



Montanuniversität Leoben - University of Leoben

Department Metallurgie - Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy



MASTERARBEIT

Thema:

Alkalische Elektrolyse für mobile Anwendungen



Ersteller:

Josef Michael Fasching

Betreuer:

Dipl.-Ing.Dr.mont. Holger Schnideritsch

Univ.-Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Helmut Antrekowitsch

Leoben, Juni 2014

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	AUFGABENSTELLUNG	3
3	ALKALISCHE ELEKTROLYSE VON WASSER	5
3.1	Grundlagen der AEL	5
3.1.1	Elektrischer Widerstand	6
3.1.2	Transportbezogene Widerstände	7
3.1.3	Elektrochemische Widerstände	7
3.1.4	Faraday-Gesetz	7
3.1.5	Leitfähigkeit und Elektrolyte	8
3.2	Thermodynamische Betrachtung	11
3.2.1	Zellspannung	11
3.2.2	Zellwirkungsgrad	13
3.3	Kinetische Betrachtung - Überspannung	14
3.3.1	Wasserstoffelektrode	17
3.3.2	Sauerstoffelektrode	19
3.3.3	Zellüberspannung	20
3.4	Blasenbildung	21
3.4.1	Benetzbarkeit	21
3.4.2	Keimbildung	23
4	KORROSION	24
4.1	Grundlagen der elektrochemischen Korrosion	24
4.1.1	Elektrochemisches Potenzial	24
4.1.2	Gleichgewichts-pH-Diagramme	26
4.1.3	Stromdichte-Potenzial-Kurven	28
4.1.4	Deckschichtbildung und Passivität	31
4.2	Korrosionsarten	34
4.2.1	Gleichförmige Korrosion	35
4.2.2	Galvanische Korrosion	35
4.2.3	Lochkorrosion	36
4.2.4	Spaltkorrosion	38
4.2.5	Interkristalline Korrosion	38
4.2.6	Wasserstoffkorrosion	39
5	STAND DER TECHNIK BEI ELEKTROLYSESYSTEMEN	41
5.1	Feststoffmembran-Elektrolyse	41
5.2	Hochtemperatur-Dampfelektrolyse	43
5.3	Alkalische Elektrolyse	44

6	VARIATION DER ELEKTROLYSEPARAMETER	50
6.1	Entstehung des Messsystems	50
6.2	Experimenteller Ablauf.....	54
6.3	Ergebnisse der Messungen	55
6.3.1	Tastversuch	55
6.3.2	Durchflussmessung	55
6.3.3	Variation des Elektrodenabstandes	57
6.3.4	Variation der Temperatur	60
6.3.5	Änderung der Elektrodenoberfläche	62
6.3.6	REM-Untersuchungen an den Elektroden der Durchflussmessung.....	63
7	LANGZEITKORROSIONSUNTERSUCHUNGEN AN VERSCHIEDENEN ELEKTRODENPAARUNGEN	71
7.1	Experimenteller Aufbau	71
7.2	Ergebnisse der Untersuchungen.....	72
7.2.1	Kombination Stahl/Stahl.....	73
7.2.2	Kombination Mg/ULC-Stahl	79
7.2.3	Kombination ULC-Stahl/ULC-Stahl	83
7.2.4	Kombination Ni/Ni:.....	86
7.2.5	Kombination Ti/Ti.....	89
7.2.6	Bestimmung der Massenänderung	92
8	DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	94
9	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	96
10	LITERATUR	98
11	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS VON A-Z	101
12	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	103
13	TABELLENVERZEICHNIS.....	107
14	ANHANG.....	48

1 Einleitung

Mobilität spielt in der heutigen Gesellschaft eine sehr wichtige Rolle. Im Waren- und Personentransport steigt weltweit die Anzahl der konventionell motorisierten Kraftfahrzeuge stetig an. Die bei der Verbrennung freigesetzten Emissionen wie Feinstaub, Treibhausgas und unverbrannte Kohlenwasserstoffe wirken sich hierbei auf den Menschen und seine Umwelt negativ aus. Des Weiteren werden in Zukunft die Treibstoffpreise mit Sicherheit weiter ansteigen, wodurch die Transportkosten zunehmen.

Aus diesen Gründen existieren Bestrebungen, den Kraftstoffverbrauch bei jeglichen Verbrennungsmotoren zu senken. Eine Möglichkeit hierfür stellt eine geringfügige Zugabe von Wasserstoffgas zur angesaugten Luft dar, welches auf den Verbrennungsprozess katalytisch wirkt. Daraus ergeben sich folgende Vorteile für die Umwelt und den Verbrennungsmotor sowie der Nachteil erhöhter NO_x Emissionen: [1, 2]

- Treibstoffersparnis
- höhere Verbrennungstemperaturen
- vollständigere und schnellere Verbrennung des Kraftstoffs
- weniger unverbrannte Kohlenwasserstoffe
- geringerer Feinstaubausstoß
- geringere Kohlenmonoxidbildung
- weniger Kohlendioxidbildung
- mehr NO_x -Emissionen
- weniger Ölverbrauch
- längere Motorlebensdauer

Diese Technologie nutzt einen Teil der von der Lichtmaschine zur Verfügung gestellten elektrischen Energie und setzt diese in Wasser- und Sauerstoff um. Hierfür dient aus Kostengründen eine möglichst einfach konstruierte Elektrolysezelle, welche mit einem alkalischen Elektrolyten arbeitet. Dieser Apparat befindet sich an einem geeigneten Ort im Kraftfahrzeug, der einen sicheren Betrieb gewährleistet. Das so gewonnene Elektrolysegas von Anode und Kathode gelangt im ungetrennten Zustand in den Ansaugtrakt des Motors, wo es sich mit der Verbrennungsluft vermischt und schließlich in die Brennräume gelangt. [1]

Laut Förderern dieser Technologie zur der Senkung des Energieverbrauchs liegt das Einsparungspotenzial bei bis zu 50 %, dies gilt für Diesel-, Benzin- und Gasmotoren. Dem gegenüber behaupten Kritiker, dass ein derartiges System keine Gesamtenergieeinsparung mit sich bringt. Einige wissenschaftliche Studien und Forschungsarbeiten bestätigen zwar die

positive Wirkung des Gasgemisches auf die Verbrennung, allerdings nicht in einem so hohen Maß wie es die Anhänger postulieren. [1]

Um den Gesamtwirkungsgrad von Motoren zu steigern, muss die katalytische Verbrennung mindestens soviel Energie einsparen wie zur Produktion der benötigten Gasmenge erforderlich ist. Für eine Gesamtenergiebilanz über die Lebensdauer einer Kraftmaschine ist eine Miteinberechnung der notwendigen Energie zur Herstellung des Elektrolysesystems unerlässlich. In der Realität liegt die Wahrheit irgendwo zwischen den Kritikern und den Befürwortern dieses Ansatzes.

S. Bari und E. Mohammed [2] erzielen beispielsweise mit einem Dieselmotor kombiniert mit einem derartigen System beachtliche Ergebnisse, welche in Tabelle 1.1 gegenübergestellt sind. Die Werte gelten für eine Gaszugabe von 6 % Dieseläquivalent und eine Motorleistung von 19 kW. [2]

Tabelle 1.1: Auswirkungen der Gasgemischzugabe auf einen Dieselmotor [2]

KenngroÙe	Ausgangswert	Endwert
Spezifischer Treibstoffverbrauch [g/kWh]	263	245
Treibstoffeinsparung [%]	-	15
CO ₂ Gehalt [ppm]	7	3
CO Gehalt [%]	0,26	0,01
Unverbrannte Kohlenwasserstoffe [ppm]	190	90
NO _x -Gehalt [ppm]	220	280

Derartige Elektrolysezellen existieren und werden für Sonderanwendungen bereits eingesetzt, diese bestehen meist aus glatten, nicht rostenden Stahlelektroden. Bei der Verwendung starker alkalischer Elektrolyte treten beim Großteil der Zellen entsprechende Korrosionserscheinungen auf, die binnen weniger Betriebsstunden zur Verschlammung führen. Für einen konstanten störungsfreien Betrieb über längere Zeit erfordert es Elektrodenmaterialien, die in ihrer Oberflächenbeschaffenheit und Materialzusammensetzung beständig sind. Weiters besteht ein Optimierungsbedarf in Bezug auf den Elektrolysewirkungsgrad, der dem betrachteten Gesamtsystem erst zu einem ökonomischen und ökologischen Vorsprung verhilft. [3]

Aufgrund der oben genannten Motive beschäftigt sich diese Masterarbeit mit der Optimierung solcher Elektrolysezellen im Bezug auf Design, Materialauswahl und der Steigerung der Energieausbeute.

2 Aufgabenstellung

Aufgrund des Potenzials der Treibstoffeinsparung durch einfache Elektrolysezellen liegt das Ziel dieser Arbeit darin, mögliche Metalle für eine dauerhaft, effizient arbeitende Zelle zu eruieren und womöglich folgende Fragen zu klären:

- Welche grundlegenden Einflussfaktoren beeinträchtigen den Wirkungsgrad?
- Existieren Alternativen zur alkalischen Elektrolyse?
- Welche Elektrolytlösung weist die besten Eigenschaften auf?
 - Welche Zusammensetzung erzielt die besten Ergebnisse?
 - Wie lässt sich eine Frostsicherheit bis -20 °C realisieren?
 - Kann Mineralwasser anstelle deionisiertem eingesetzt werden?
 - Können materialschädigende Elektrolytbestandteile in den Motor gelangen?
- Welches Massenmetall eignet sich als Elektrodenwerkstoff?
 - Welchen Einfluss hat das Material auf den Wirkungsgrad?
 - Wie soll die Oberfläche beschaffen sein?
 - Existieren Katalysatormaterialien?
 - Welches Metall eignet sich am Besten in Bezug auf den elektrochemischen Angriff?
- Wie wirkt sich die Blasenbildung aus?
 - Welche Strömungsbedingungen kommen zustande?
 - Hat der Elektrodenabstand Auswirkungen auf die Gasblasen?
 - Beeinflusst die Elektrodenrauheit die Blasenmorphologie?
 - Sind Elektroden im Hoch- oder Querformat zu bevorzugen?
- Wie sollen die Zellen verschalten werden?

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit einer Literaturrecherche, welche den Aufbau, die Funktion und die unterschiedlichsten Einflussfaktoren auf die Wirkungsweise elektrochemischer Zellen klarlegt. Die Informationen sollen einige Fragen im Bezug auf das Elektrodenmaterial, den Elektrolyten und die Blasenbildung bereits vorab klären.

Ein weiterer Punkt behandelt die Korrosionserscheinungen unter Elektrolysebedingungen, wobei mögliche Korrosionsmechanismen und essentielle Methoden zur Materialcharakterisierung betrachtet werden. Des Weiteren zeigt dieses Kapitel theoretische Überlegungen auf, welche eine Abschätzung der Eignung von Elektrodenmaterialien zulassen.

Die Evaluierung des Stands der Technik bildet einen weiteren Abschnitt, der verschiedene elektrolytische Technologien beleuchtet, die jetzt und in Zukunft für die Zerlegung von Wasser zur Anwendung kommen. Aktuelle Forschungsbemühungen hinsichtlich Elektrodenmaterial, Elektrokatalysatoren und Verfahren werden ebenfalls betrachtet. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf der alkalischen Elektrolyse, welche schließlich den Hauptteil dieser Arbeit darstellt.

Den Anfang der experimentellen Arbeiten bildet die Entwicklung eines geeigneten Messaufbaus zur Feststellung des Elektrolysewirkungsgrades. Diese Anordnung soll eine Variation von Elektrolyttemperatur, Spannung, Stromstärke, Elektrodenmaterial und Oberflächenrauigkeit ermöglichen. Die somit ermittelten Werte bilden die Grundlage in Hinblick auf die Identifikation der wichtigsten Einflussfaktoren, welche wiederum Aussagen bezüglich der Konstruktion und Materialauswahl für die Elektrolysezelle zulassen. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Elektrodenoberflächen vervollständigen die Versuchsreihen.

In weiteren Experimenten wird das Korrosionsverhalten verschiedener Massenmetalle gegenübergestellt. Zur Beurteilung der Ergebnisse dienen ein Rasterelektronenmikroskop mit EDX-Sonde sowie gravimetrische Messungen. Die aufgenommenen Bilder liefern wichtige Erkenntnisse hinsichtlich der Werkstoffauswahl sowie dessen Reinheit und ermöglichen das Erkennen von schädlichen Elektrolytbestandteilen.

3 Alkalische Elektrolyse von Wasser

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Grundlagen der alkalischen Elektrolyse, der Thermodynamik und Kinetik sowie den Widerständen beim Stofftransport. [4]

Bei der alkalischen Elektrolyse handelt es sich um ein elektrochemisches Verfahren zur Aufspaltung von Wasser in Sauer- und Wasserstoff bei hohen pH-Werten. Abbildung 3.1 zeigt den vereinfachten Aufbau einer Elektrolysezelle, bestehend aus Anode, Kathode, Gleichspannungsquelle und dem Elektrolyten. Bei Anwendungen, die eine Trennung der Gase erfordern, dient eine zwischen den Elektroden befindliche semipermeable Membran (Diaphragma) als Trenneinheit, die Ionen durchlässt aber keine Durchmischung der gasförmigen Reaktionsprodukte erlaubt.

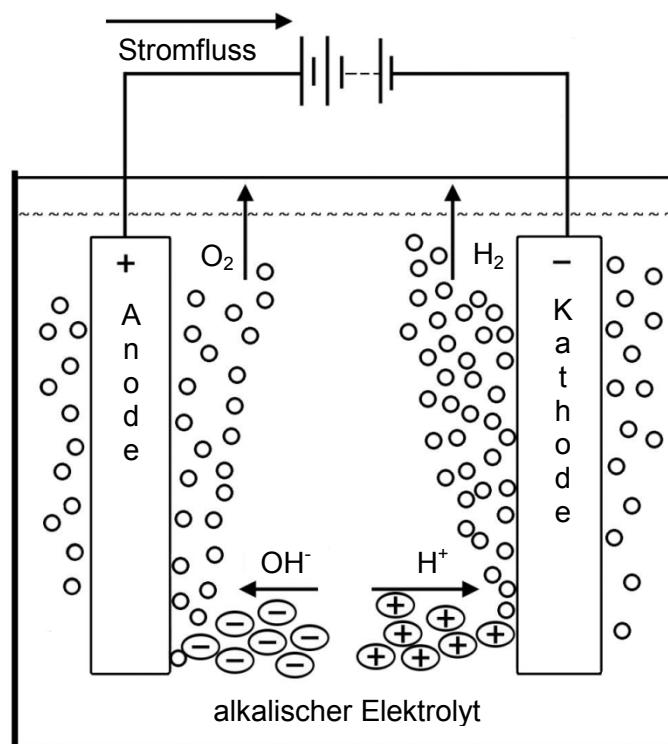
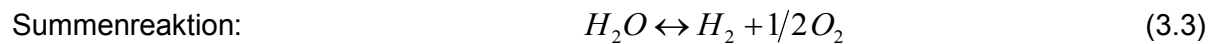
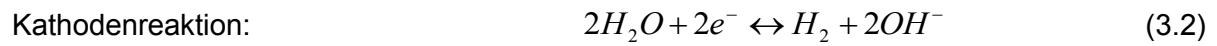


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer alkalischen Elektrolysezelle [5]

3.1 Grundlagen der AEL

Die von außen an die Elektroden angelegte Spannung bewirkt eine Änderung des elektrischen Potentials, wodurch chemische Reaktionen ablaufen können. An der Anode kommt es zur Oxidation der Hydroxidionen zu Sauerstoff nach Reaktion 3.1, welche mit dem Freiwerden elektrischer Ladung einhergeht. Gegenüberliegend an der Kathode läuft die

Reduktion der Wassermoleküle zu Hydroxidionen und Wasserstoff ab. Die Reaktion 3.2 benötigt genau die gleiche Menge an Ladung wie an der anderen Elektrode frei werden. Die Leitung des daraus resultierenden Stromes erfolgt über den externen Stromkreis. [4]



Dieser elektrochemische Kreis weist eine Vielzahl von Widerständen auf, welche eine Erhöhung der notwendigen Zersetzungsspannung bewirken. In Abbildung 3.2 findet sich eine Darstellung als Stromkreis samt aller Widerstände, wobei in den nachfolgenden Kapiteln näher darauf eingegangen wird.

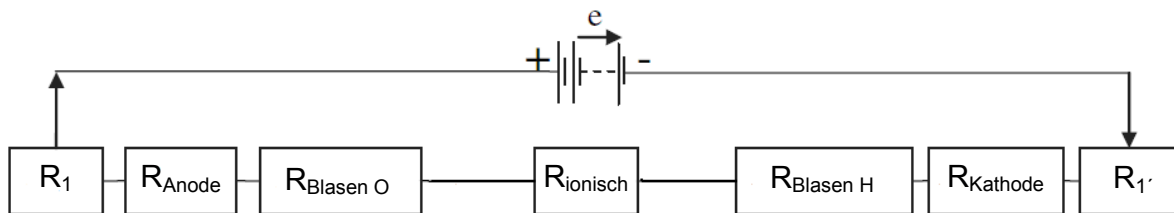


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Stromkreises einer alkalischen Elektrolyse [4]

3.1.1 Elektrischer Widerstand

Der elektrische Widerstand lässt sich mit dem Ohm'schen Gesetz (Gleichung 3.1) sowie nach der physikalischen Gleichung 3.2 berechnen. Bei einer physikalischen Betrachtung ist zu erkennen, dass der Widerstand mit steigender Leitungslänge und abnehmender spezifischer Leitfähigkeit sowie Fläche zunimmt. Diese Leitungswiderstände sind in Abbildung 3.2 als R_1 bzw. R_1' bezeichnet. [4, 5]

$$R = \frac{U}{I} \quad (3.1)$$

$$R = \frac{L}{\kappa \cdot A} \quad (3.2)$$

3.1.2 Transportbezogene Widerstände

Diese Widerstände entstehen vor allem durch physikalische Phänomene wie anhaftende Blasen an den Elektrodenoberflächen ($R_{\text{Blasen O}}$ und $R_{\text{Blasen H}}$) als auch durch den Ionen transfer in der Elektrolytlösung (R_{ionisch}). Die Blasenbildung hängt von vielen Einflussfaktoren ab, welche wiederum gegenseitig aufeinander wirken. Die bis dato genannten Widerstände bewirken eine Erwärmung der Zelle und somit energetische Einbußen, welche im Allgemeinen als Ohm'sche Verluste bezeichnet werden. [4, 6]

3.1.3 Elektrochemische Widerstände

Darunter fallen die als Sauer- bzw. Wasserstoffüberspannung bekannten kinetischen Hemmungen, welche im Wesentlichen von der Oberflächenaktivität des Elektrodenmaterials abhängig sind. Diese Spannungen sind notwendig, um die Aktivierungsenergie der jeweiligen Reaktion an Anode bzw. Kathode zu überwinden, welche als R_{Anode} und R_{Kathode} in der Grafik (siehe Abbildung 3.2) eingezeichnet sind. Zusätzlich enthalten die Überspannungen noch die Verluste durch lokale Konzentrationsunterschiede im Elektrolyten sowie jene der Blasenbildung. Die Entstehung von Blasen hängt wiederum mit der heterogenen Keimbildung zusammen, welche hauptsächlich von der Oberflächenrauheit des Elektrodenmaterials und der Stromdichte abhängt. Die Gesamtüberspannung setzt sich aus allen Überpotenzialen nach Gleichung 3.3 zusammen. [4, 7]

$$\sum \eta = \eta_{\text{Anode}}(i) + \eta_{\text{Kathode}}(i) \quad (3.3)$$

3.1.4 Faraday-Gesetz

Das Faraday'sche Gesetz stellt einen Zusammenhang zwischen dem Massenumsatz der elektrochemischen Reaktion und dem Stromfluss her. Die Ladung Q (Gleichung 3.4) setzt sich aus der umgesetzten Stoffmenge n [mol], der dafür notwendigen Elektronenzahl z und der Faradaykonstante F zusammen, welche dem Produkt der Elementarladung mit der Avogadrozahl gleichkommt. [8, 9]

$$Q = n \cdot z \cdot F \quad (3.4)$$

Der elektrische Strom entspricht definitionsgemäß der Änderung der Ladung über die Zeit, wodurch sich Gleichung 3.5 ergibt. [8, 9]

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (3.5)$$

3.1.5 Leitfähigkeit und Elektrolyte

Im Gegensatz zu metallischen Leitern läuft bei wässrigen Lösungen der Ladungstransport über die Bewegung von Ionen in einem elektrischen Feld zwischen zwei Elektroden ab. Die Leitfähigkeit wächst mit der Abnahme des Ionenradius und der Viskosität der Lösung. Mit höherer Temperatur steigt die Leitfähigkeit, da sich die Beweglichkeit der Ionen verbessert. Wie aus Abbildung 3.3 hervorgeht, hängt die Fähigkeit für den Ionentransport auch sehr stark von der Konzentration der Lösung ab. Bei hohen Konzentrationen gehorcht die Änderung der Leitfähigkeit nicht dem Quadratwurzelgesetz nach Kohlrausch. Bis zu einem gewissen Punkt erfolgt eine Zunahme, da mit steigendem Gehalt mehr Ladungsträger gelöst sind. Ab dem Maximum kommt es zu Assoziationen und zur Bildung von Ionenpaaren, was zur Folge hat, dass Elektrolyte bei hohen Konzentrationen nicht mehr vollständig dissoziieren. Die Assoziate verhalten sich dabei nach außen hin neutral. Grundsätzlich sind für die Elektrolyse von Wasser Lösungen mit niedriger Viskosität und hoher Leitfähigkeit wünschenswert. [8, 9]

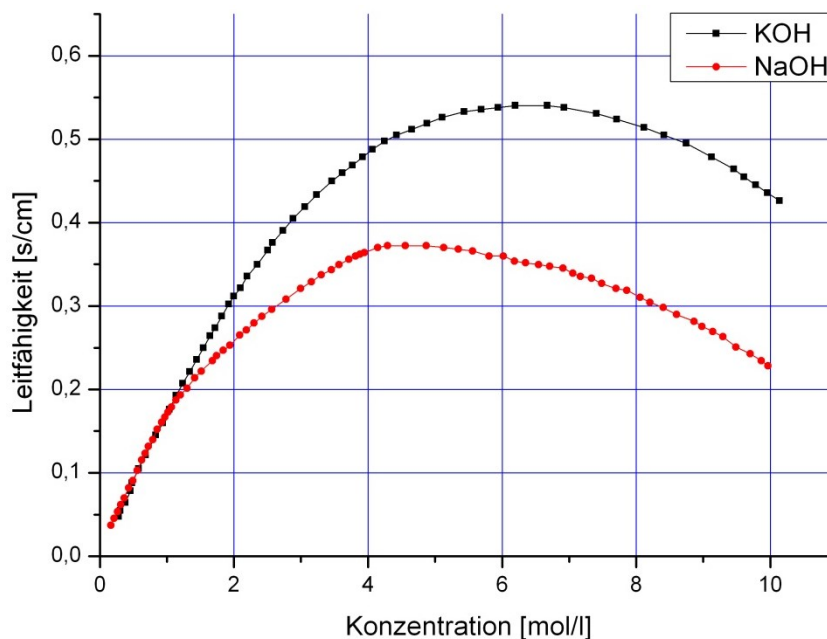


Abbildung 3.3: Darstellung der Leitfähigkeit eines wässrigen KOH-Elektrolyten bei 18 °C und eines wässrigen NaOH-Elektrolyten bei 22 °C [8, 9]

Durch die Entstehung von Gasblasen während der Elektrolyse sinkt die ionische Transportfähigkeit der Lösung in Bezug auf das Volumen, da Blasen nicht leitende Elemente darstellen. Die Abnahme der relativen Leitfähigkeit drückt die Bruggemann-Gleichung (3.6) aus. Abbildung 3.4 stellt diesen mathematischen Ausdruck grafisch dar. Im Allgemeinen sollen gebildete Gasbläschen bei Elektrolysen so schnell als möglich entweichen. Dies gelingt durch die Verwendung einer niedrigviskosen Lösung und durch die optimalen Strömungsbedingungen. Weiters lässt sich die Größe der Blasen durch einen geeigneten Oberflächenzustand der Elektroden beeinflussen. [9]

$$\kappa = \kappa_0 \cdot (1 - \varepsilon)^2 \quad (3.6)$$

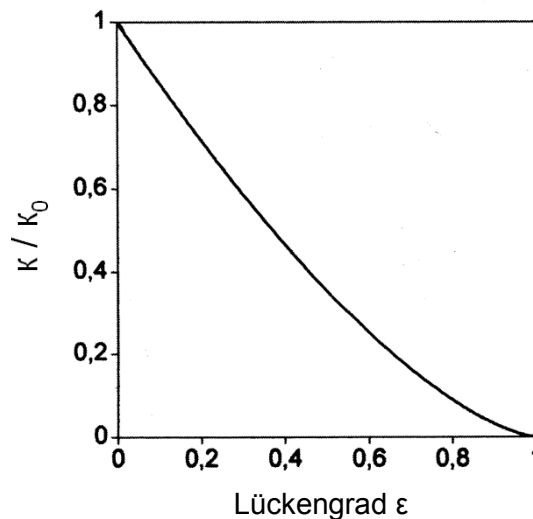


Abbildung 3.4: Darstellung der spezifischen Leitfähigkeit wässriger Lösungen über den Lückengrad [9]

Bezüglich des Einsatzes von Elektrolytlösungen in Kraftfahrzeugen ergibt sich die Notwendigkeit, dass bei Temperaturen von bis zu -30 °C keine festen Phasen entstehen. Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6 zeigen die Liquidustemperaturen der Gemische Natriumhydroxid bzw. Kaliumhydroxid mit Wasser. Aus diesen Kurven geht hervor, dass NaOH-Lösungen bei derart niedrigen Temperaturen lediglich in einem kleinen Konzentrationsfenster vollständig flüssig sind. Bei KOH ist ein wesentlich größerer Konzentrationsbereich möglich.

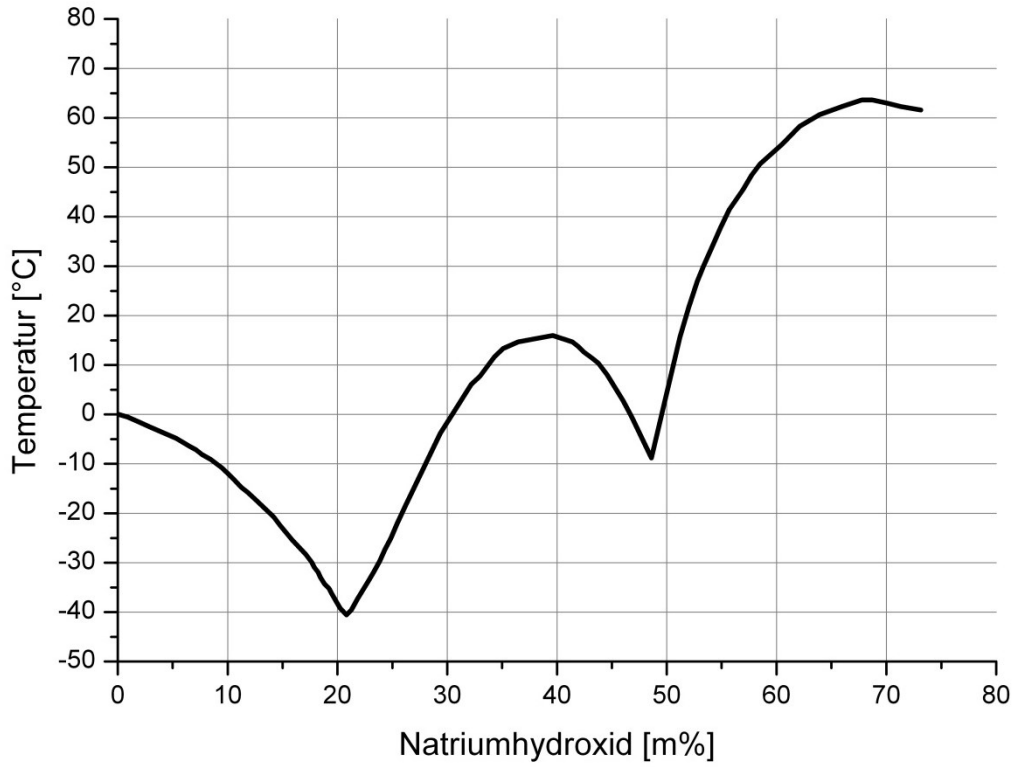


Abbildung 3.5: Liquidustemperatur des Systems Natriumhydroxid-Wasser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung [50]

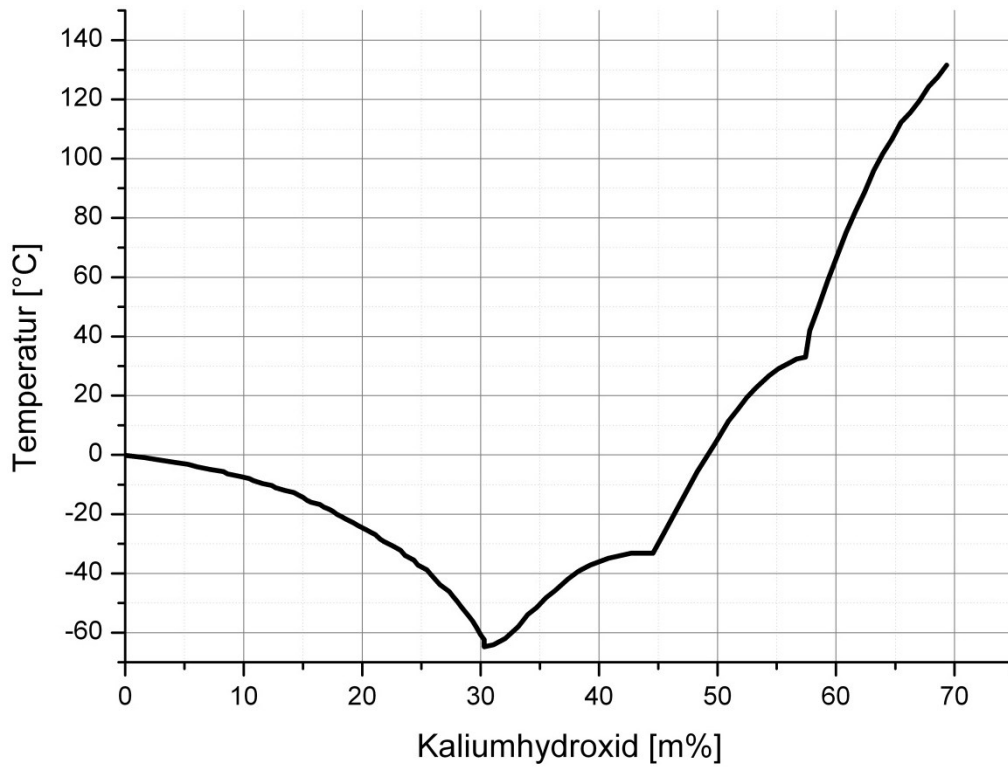


Abbildung 3.6: Liquidustemperatur des Systems Kaliumhydroxid-Wasser als Funktion der Zusammensetzung [10]

3.2 Thermodynamische Betrachtung

Dieser Teil befasst sich mit den theoretischen sowie den realen Spannungen zur Wasserzerersetzung und mit dem Wirkungsgrad.

3.2.1 Zellspannung

Bei Wasser handelt es sich um eine der stabilsten Verbindungen in der Natur und es bedarf großer Energiemengen, damit es in seine Elemente aufzuspalten wird. Soll dies mittels einer Elektrolyse gelingen, so ist zumindest die Gleichgewichtsspannung E^0 , die auch als elektromotorische Kraft bekannt ist, zu überwinden (Kapitel 4.1.1). Dieses Gleichgewichtspotenzial (Gleichung 3.7) beläuft sich auf +1,23 V bei 25 °C, wobei definitionsgemäß im Gleichgewicht kein Zellstrom fließt. [4, 11]

$$E^0 = E^0_{Anode} - E^0_{Kathode} \quad (3.7)$$

Die Änderung der freien Gibbs-Energie aus Gleichung 3.8 beträgt +237,2 kJ/mol, dieser Wert stellt die minimal erforderliche elektrische Energie für die Wasserstoffproduktion dar. [13]

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E^0 \quad (3.8)$$

Die Elektrolyse von Wasser liegt bei Raumtemperatur thermodynamisch ungünstig und kann nur ablaufen wenn genügend elektrische Energie zur Verfügung steht. Die thermoneutrale Spannung (+1,48 V bei 25 °C) bezeichnet jenes Potenzial, bei dem die Reaktion weder exotherm noch endotherm abläuft und sich aus den thermodynamischen Daten errechnet. Abbildung 3.7 zeigt, dass die Gleichgewichtsspannung bei Erhöhung der Temperatur sinkt obwohl die thermoneutrale Spannung annähernd konstant bleibt. Aus diesem Grund ist es in der Praxis möglich, eine Elektrolyse ohne Wärmeumsatz oder sogar endotherm zu betreiben, Hochtemperaturelektrolysen nutzen diesen Effekt sogar, um elektrische Leistung einzusparen. [4, 13, 14]

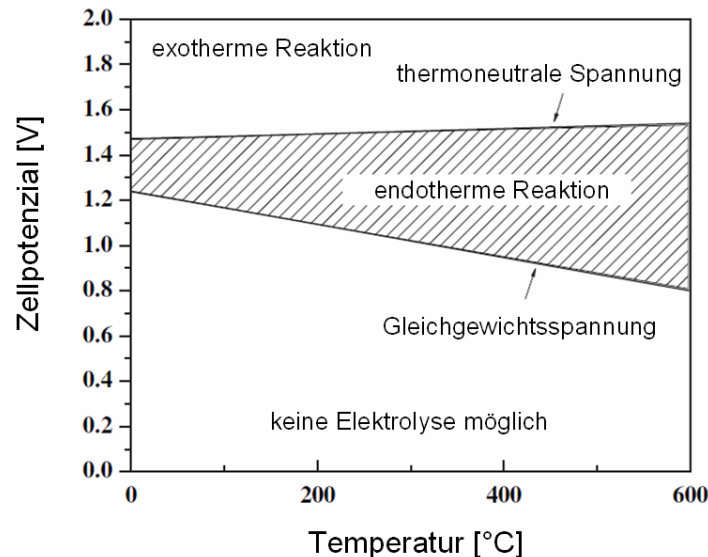


Abbildung 3.7: Darstellung der theoretischen Spannungen in Abhängigkeit der Zelltemperatur bei der Aufspaltung von Wasser [4]

In der Praxis liegt die Zellspannung zwischen +1,8 und 2,0 V bei Stromdichten von bis zu 3.000 A/m², da zusätzlich zur Gleichgewichtsspannung noch Überspannungen und der Ohm'sche Widerstand zu überwinden sind. Gleichung 3.9 zeigt die allgemeine Formel für die Zellspannung. [4, 7]

$$E_{Zelle} = E_{Anode} - E_{Kathode} + \sum \eta + i \cdot R_{Zelle} \quad (3.9)$$

Abbildung 3.8 stellt den Verlauf der Gesamtzellspannung als Summe der einzelnen Spannungsverluste in Abhängigkeit der Stromdichte dar. Das Zellpotenzial lässt sich im Wesentlichen durch die Änderung der Wasserstoff- bzw. Sauerstoffüberspannung und der Ohm'schen Verluste im Elektrolyten senken. Die Überpotenziale lassen sich durch geeignete Materialauswahl und Materialmorphologie beeinflussen. Bei den Verlusten der elektrolytischen Leitung besteht die Möglichkeit, auf die Blasenentstehung und Strömungsbedingungen günstig einzuwirken. Dies gelingt durch eine Anpassung des Elektrodenabstandes, einer Oberflächenbehandlung der Elektroden und durch die Wahl eines geeigneten Elektrolyten. [4]

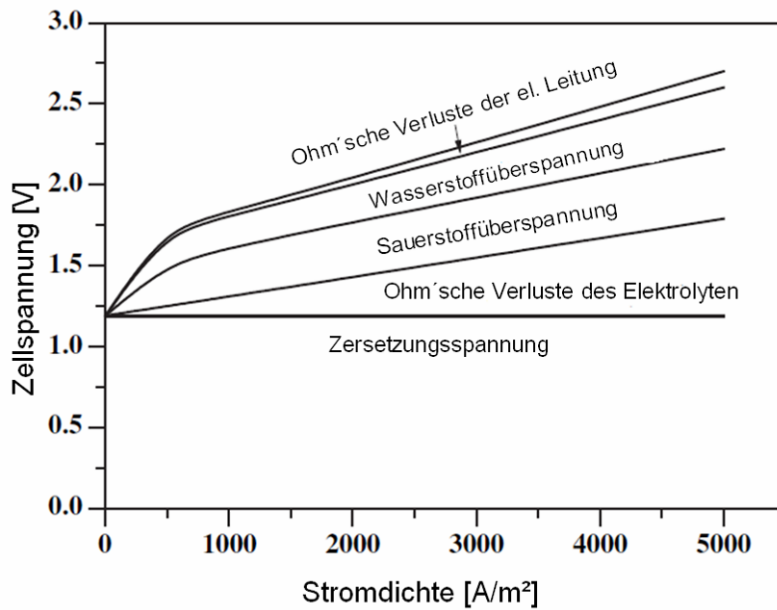


Abbildung 3.8: Verlauf der Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei alkalischen Elektrolysen [4]

3.2.2 Zellwirkungsgrad

Der Wirkungsgrad ist grundsätzlich definiert als Prozentsatz der zugeführten Energie, welche als Nutzenergie wieder erhalten wird. Bei alkalischen Elektrolysen existieren mehrere Kennzahlen für die Leistungsfähigkeit von Zellen, die je nach Anwendung und Zugänglichkeit von Daten einsetzbar sind. [4]

Der Faraday'sche Wirkungsgrad (Gleichung 3.10) gibt an, wie viel weniger Zellspannung theoretisch nötig wäre, um Wasser aufzuspalten. Diese Kennzahl kann in der Praxis niemals größer oder gleich 1 werden. [4]

$$\eta_{Faraday} = \frac{\Delta G}{\Delta G + \text{Verluste}} = \frac{E_{\Delta G}}{E_{Zelle}} \quad \longrightarrow \quad \text{bei } 25 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \eta_{Faraday} = \frac{1,23 \text{ V}}{E_{Zelle}} \quad (3.10)$$

Der thermische Wirkungsgrad (Gleichung 3.11) ist ein Maß für die Neigung eines Systems Wärme zu generieren bzw. zu absorbieren. Diese Wirkungszahl kann bei 25 °C zwischen 0 und 1,2 liegen. Werte kleiner 1 signalisieren eine exotherme Arbeitsweise der Zelle, liegt diese Kennzahl aber bei Werten größer 1, so nimmt die Elektrolyse Wärme auf. Dies ist praktisch nur bei hohen Temperaturen und Drücken möglich, da die Spannungsverluste bei Raumtemperatur meist größer sind als 0,25 V. Manche Grozelektrolysen machen sich diesen Effekt zu Nutze um eine teure Kühlung der Zellen zu vermeiden. [4]

$$\eta_{thermisch} = \frac{\Delta H}{\Delta G + Verluste} = \frac{E_{\Delta H}}{E_{Zelle}} \longrightarrow \text{bei } 25 \text{ } ^\circ\text{C } \eta_{thermisch} = \frac{1,48 \text{ V}}{E_{Zelle}} \quad (3.11)$$

Eine weitere technisch sehr anschauliche Kennzahl ist die Gasproduktionsrate, welche den Durchfluss ins Verhältnis mit der eingebrachten elektrischen Leistung setzt (Gleichung 3.12). Diese wird häufig für den Vergleich verschiedener Elektrolysen eingesetzt, weil auf einen Blick klar ersichtlich ist wie viel Gas pro Watt generiert wird. [4]

$$\eta_{Gas} = \frac{\dot{V}}{U \cdot I} \quad (3.12)$$

Der Gesamtwirkungsgrad der Anlage ergibt sich durch die Multiplikation der Gasproduktionsrate mit dem Heizwert von Wasserstoff nach Gleichung 3.13. [26]

$$\eta_{Ges} = \eta_{Ges} \cdot H_{H_2} \quad (3.13)$$

3.3 Kinetische Betrachtung - Überspannung

Für den Umsatz in einer elektrochemischen Zelle ist vor allem der An- und Abtransport vom bzw. zum Reaktionsort der beteiligten Spezies ausschlaggebend. Aufgrund der Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht an der Phasengrenzfläche, ergibt sich eine wesentlich höhere Badspannung, die neben der Zersetzungsspannung zusätzlich die Sauer- bzw. Wasserstoffüberspannung beinhaltet. [9]

Die für unterschiedliche Stromdichten charakteristische Reaktionsgeschwindigkeit hängt zum einen von der Vorbehandlung der Elektroden und zum anderen von der Elektrolytzusammensetzung in der Grenzschicht ab. Die Bestandteile der Lösung bilden an der Grenzfläche die so genannte elektrolytische Doppelschicht (Abbildung 3.9) aus. Die innen liegende Schicht (innere Helmholtzfläche) besteht in starken Elektrolyten aus Wassermolekülen, welche bekanntlich einen Dipolcharakter aufweisen. An diese Schicht koppelt die äußere Helmholtzfläche, bestehend aus Ionen, die der Elektrode entgegengesetzt geladen sind, an. Aus elektrotechnischer Sicht stellt dieser Aufbau zwei in Serie geschaltete Kondensatoren dar. Die elektrochemische Reaktion findet in dieser Doppelschicht statt. [4, 6, 8]

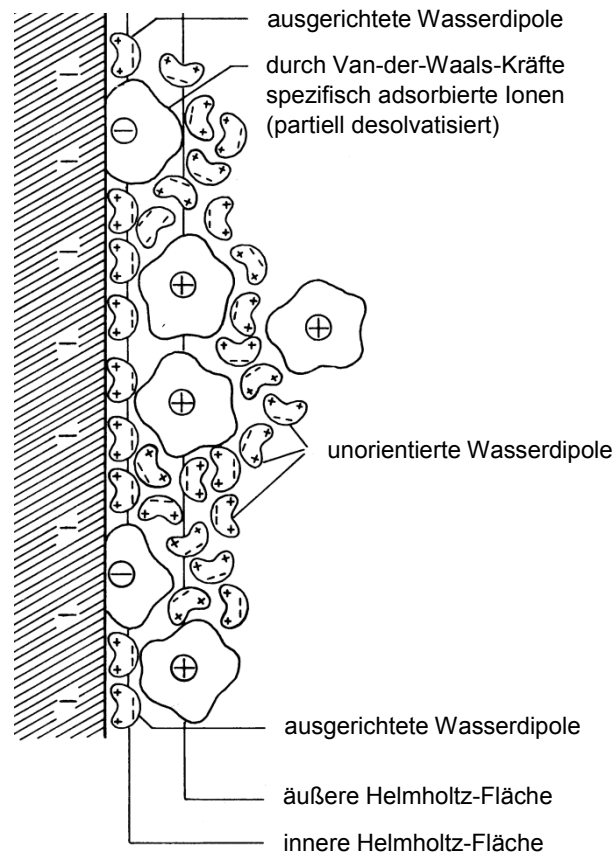


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht an der Kathode einer Elektrolyse [8]

Einen technischen Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Überspannung stellt die Tafel-Gleichung her, welche in zwei verschiedenen Darstellungen gebräuchlich ist (Gleichung 3.14 und 3.15). Die theoretische Herleitung zu dieser Gleichung nach Butler und Volmer bedient sich eines Arrhenius-Ansatzes. [8, 9]

$$\eta = b \cdot \log \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (3.14)$$

$$\eta = a + b \cdot \log i \quad (3.15)$$

Die Formelzeichen a , b (Tafelsteigung) und i_0 (Austauschstromdichte) lassen sich experimentell bestimmen, diese sind konstant bei exakt gleichen Systembedingungen, oft treten aber während der Elektrolyse Systemänderungen auf, die sich somit auf die Überspannung auswirken. Die Tafelgerade (Abbildung 3.10) ist von der Temperatur, der Elektrolytzusammensetzung und dem Elektrodenmaterial als auch dessen Beschaffenheit abhängig. Materialien mit niedriger Austauschstromdichte und niedriger Tafelsteigung weisen eine hohe Aktivität auf. [4, 8, 9]

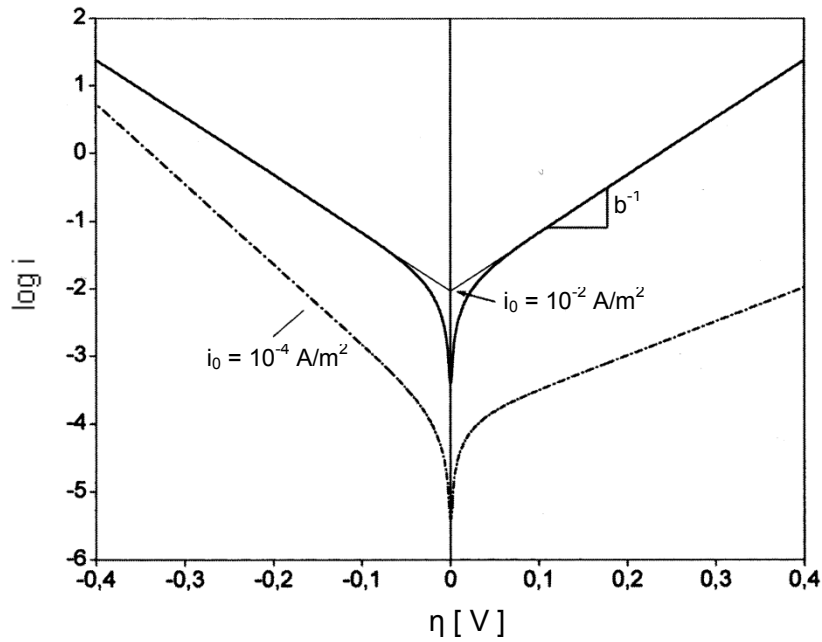


Abbildung 3.10: Darstellung der Tafelgeraden bei unterschiedlichen Parametern in wässrigen Lösungen [9]

Abbildung 3.11 zeigt schematisch die möglichen physikalisch-chemischen Abläufe während einer elektrochemischen Reaktion, wobei der langsamste Vorgang dieser Kette den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Nachfolgende Kapitel beschreiben die Verhältnisse für die Wasser- bzw. Sauerstoffelektrode. [9]

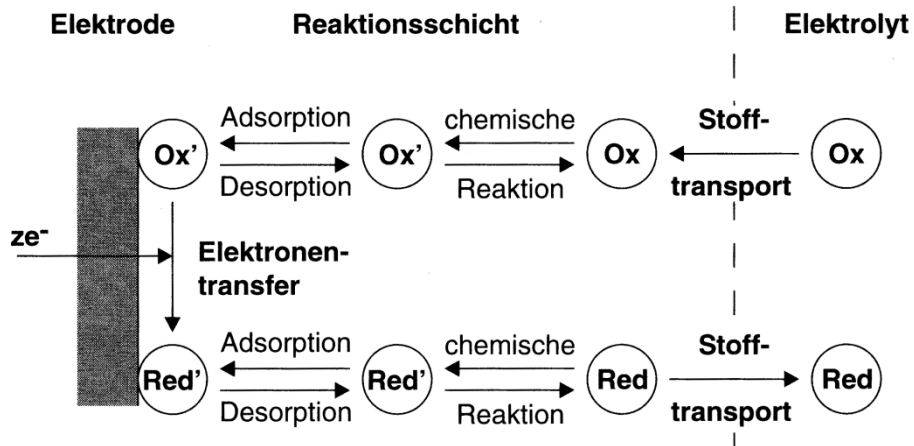


Abbildung 3.11: Darstellung der Reaktionsmechanismen während einer elektrochemischen Reaktion (das Apostroph kennzeichnet Reaktionsteilnehmer der elektrischen Reaktion) [9]

3.3.1 Wasserstoffelektrode

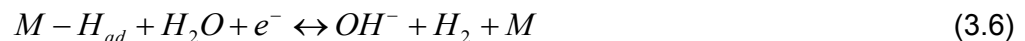
Die Gesamtreaktion der Wasserstoffentstehung wurde bereits in Kapitel 3.1 angeführt, wobei sich diese aus mehreren Teilvorgängen zusammensetzt. Der Ablauf der Wasserstoffbildung nach dem in Abbildung 3.11 gezeigten Modell mit den jeweiligen Reaktionen erfolgt nach folgenden Punkten: [9]

1. Antransport der H_2O -Moleküle aus dem Elektrolytinneren an die Elektrodenoberfläche durch Migration, Diffusion und Konvektion. Dieser Schritt stellt sich bei der alkalischen Elektrolyse nicht als geschwindigkeitsbestimmend heraus, da sich eine starre elektrochemische Doppelschicht ausbildet (dünn aufgrund der hohen Elektrolytkonzentration). Zusätzlich wirkt die Konvektion durch entstehende Gasblasen ebenfalls förderlich.

2. Adsorption des atomaren Wasserstoffs an der Metalloberfläche nach dem Volmer-Mechanismus (3.4):



3. Rekombination zu molekularem Wasserstoff nach Tafel (3.5) bzw. Heyrovsky (3.6):



4. Abtransport des Wasserstoffgases aus der Reaktionsschicht in den Elektrolyten und weiter in den Gasraum. Dieser Schritt ist bei Elektrolysen mit Gasbildung nicht geschwindigkeitsbestimmend.

Adsorption (Punkt 2) und Desorption (Punkt 3) bestimmen je nach Elektrodenmaterial die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Welcher Mechanismus zu tragen kommt, hängt von der Adsorptionsenthalpie des atomaren Wasserstoffs in Kombination mit dem jeweiligen Material ab. Abbildung 3.12 zeigt den Zusammenhang zwischen der Bindungsstärke von Wasserstoff an den Elektrodenwerkstoff und der Austauschstromdichte i_0 . Die Materialien auf der linken Seite weisen sehr niedrige Bindungsstärken auf, wodurch die Volmer-Reaktion gehemmt wird – die Adsorption des Wasserstoffs erfolgt daher langsam. Auf der rechten Seite sind die Bindungskräfte sehr hoch, wodurch die Desorption erschwert wird und sich die Kinetik der Tafel- bzw. Heyrovsky-Reaktion verlangsamt. Ein Optimum der Überspannung tritt bei mittleren Bindungsstärken auf. [4, 9]

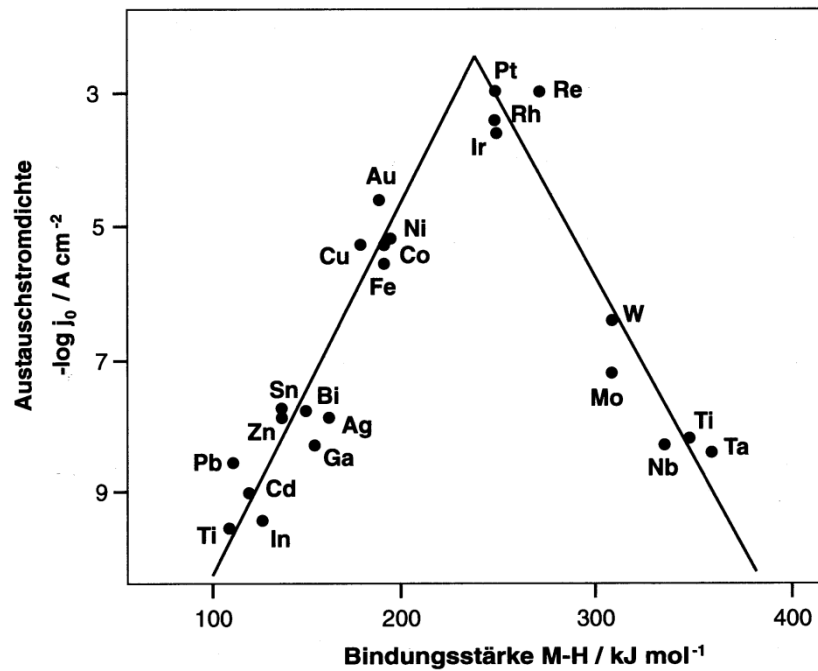


Abbildung 3.12: Darstellung der Austauschstromdichte und der Adsorptionsenthalpie verschiedener Elemente in wässrigen Lösungen [9]

Tabelle 3.1 stellt einige Materialien in Bezug auf deren Wasserstoffüberspannung gegenüber.

Tabelle 3.1: Austauschstromdichte i_0 und Tafel-Steigung b der Wasserstoffentwicklung für verschiedene Systembedingungen in wässrigen Lösungen [4, 9]

Material	Temperatur [°C]	Konzentration	i_0 [A/cm ²]	b [mV/Dek]
Ag	25	1 mol(OH ⁻)/l	$3,2 \times 10^{-7}$	120
Cu	25	0,1 mol(OH ⁻)/l	10^{-7}	120
Cr	25	6 mol(OH ⁻)/l	10^{-7}	120
Fe	25	0,1 mol(OH ⁻)/l	$1,6 \times 10^{-6}$	120
Fe	20	2 mol/l NaOH	$9,1 \times 10^{-2}$	133
Hg	25	0,1 mol(OH ⁻)/l	3×10^{-15}	120
Ni	25	0,5 mol(OH ⁻)/l	$7,9 \times 10^{-7}$	96
Ni	20	1 mol/l NaOH	$1,1 \times 10^{-2}$	121
Ni	70	30 % NaOH	$5,5 \times 10^{-5}$	99
Ni ₆₀ Mo ₄₀	70	30 % KOH	$1,7 \times 10^{-2}$	50
Pb	25	0,5 mol(OH ⁻)/l	$3,2 \times 10^{-7}$	130
Pt	25	0,1 mol(OH ⁻)/l	$6,7 \times 10^{-5}$	114
Ir	25	0,1 mol(OH ⁻)/l	$5,5 \times 10^{-4}$	125
Ti	25	6 mol(OH ⁻)/l	10^{-6}	140

3.3.2 Sauerstoffelektrode

Der Mechanismus für die Sauerstoffentstehung stellt sich als äußerst komplex und noch wenig erforscht dar. Die Reaktion unterliegt einer stärkeren kinetischen Hemmung als jene der Wasserstoffproduktion, was vor allem an der niedrigen Austauschstromdichte liegt. Der Mechanismus läuft im Wesentlichen gleich ab wie bei der H_2 -Elektrode. Lediglich die Reaktionen an der Phasengrenzfläche unterscheiden sich, da eine Chemisorption anstelle der Physisorption stattfindet. [4][9]

Nach dem Antransport bildet sich über die Reaktionen 3.7 und 3.8 zuerst atomarer Sauerstoff, der durch Desorption und Rekombination (3.9) zu molekularem Sauerstoff reagiert und dann schlussendlich als Gasblase aufsteigt.



In Abbildung 3.13 ist der Zusammenhang zwischen der Überspannung und der Übergangsenthalpie einiger Metalloxide vom niedrigwertigen zum höherwertigen Oxid dargestellt. Hier lässt sich wiederum ein Optimum der Überspannung erkennen, wobei elektrisch gut leitende Metalloxide hohe Aktivitäten aufweisen. Die Oberflächenschichten der Metalle nahe am Maximum beinhalten meist eine hohe Anzahl an Fehlstellen in ihrem Aufbau. [9]

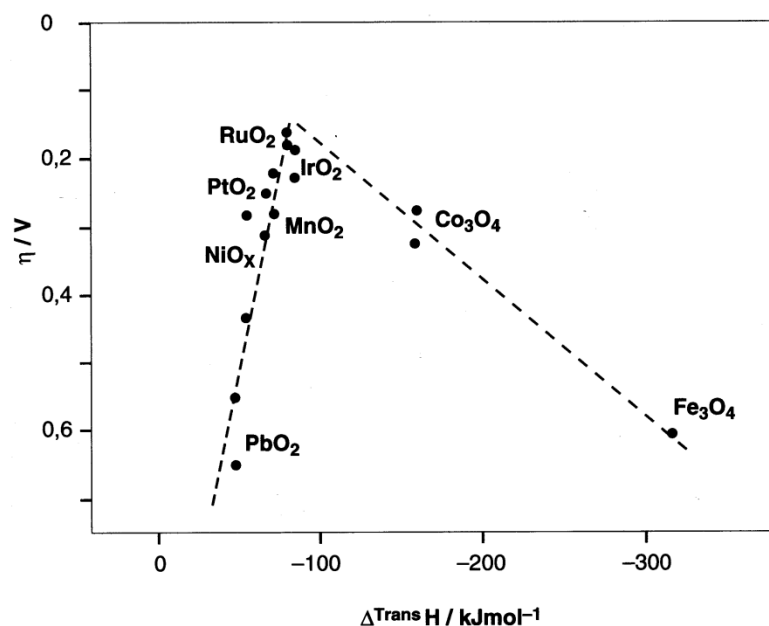


Abbildung 3.13: Darstellung der Übergangsenthalpien einiger Metalloxide in wässrigen Lösungen [9]

Folgende Tabelle 3.2 stellt einige Materialien in Bezug auf deren Sauerstoffüberspannung gegenüber, wobei die Werte erwartungsgemäß (Abbildung 3.13) bei Pt und Ni am niedrigsten liegen.

Tabelle 3.2: Austauschstromdichte i_0 und Tafel-Steigung b der Wasserstoffentwicklung in wässrigen Lösungen für verschiedene Systembedingungen [4, 9, 16]

Material	Temperatur [°C]	Konzentration	i_0 [A/cm ²]	b [mV/Dek]
Pt	80	30 % KOH	$1,2 \times 10^{-5}$	46
Ni	80	50 % KOH	$4,2 \times 10^{-2}$	95
Co	80	30 % KOH	$3,3 \times 10^{-2}$	121
Fe	80	30 % KOH	$1,7 \times 10^{-1}$	191

3.3.3 Zellüberspannung

Bei einer Elektrolyse setzt sich die Gesamtüberspannung aus dem anodischen und kathodischen Überpotenzial zusammen. Abbildung 3.14 stellt deren Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur qualitativ dar.

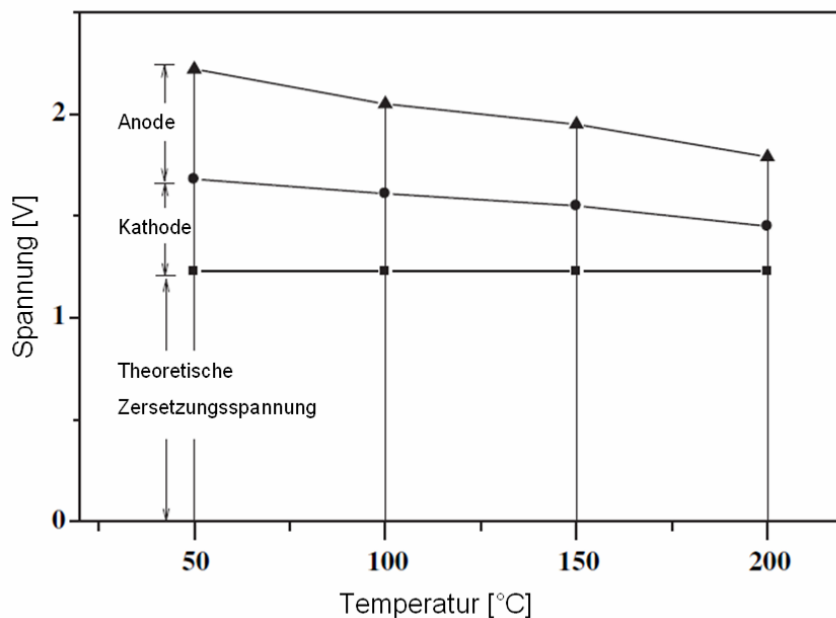


Abbildung 3.14: Darstellung der Überspannungsanteile für alkalische Elektrolysen bei gleicher Stromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur [4]

3.4 Blasenbildung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Benetzung als auch der Keimbildung, da deren Mechanismen die Blasenmorphologie und den Widerstand beeinflussen können.

Die Blasenbildung verursacht bei Elektrolysen zwei gegenläufige Effekte in Bezug auf den Wirkungsgrad. Zum einen verdrängen Blasen den Elektrolyten von der Phasengrenzfläche und die benetzte Fläche verringert sich, wodurch ein zusätzlicher Elektrolytwiderstand auftritt. Zum anderen entsteht eine natürliche Konvektion, welche die Baddurchmischung begünstigt und den Stofftransport erleichtert.

In Abbildung 3.15 ist der schematische Aufbau der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt und die sich ausbildenden Zonen ersichtlich. Zuerst entstehen direkt auf der Elektrodenfläche sitzende kleine Bläschen, welche koaleszieren und sich ablösen. Diese bewegen sich durch die Auftriebskräfte leicht bogenförmig nach oben und erzwingen dadurch eine Strömung in Richtung Elektrolytoberfläche. Vorteilhaft wirkt an dieser Stelle eine Lösung mit niedriger Viskosität, da weniger Scherkräfte übertragen werden müssen und daher ein schneller Aufstieg der Gase möglich ist. [9]

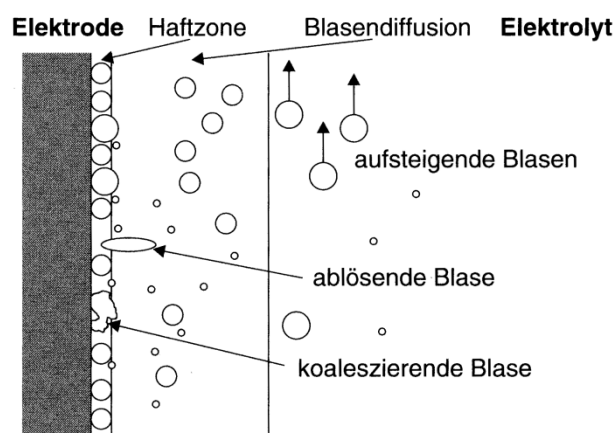


Abbildung 3.15: Darstellung der Blasenbildung in der Grenzschicht einer Elektrolyse [9]

3.4.1 Benetzbarkeit

Die Umhüllung der Elektroden mit Gasblasen wirkt sich auf den Gesamtwiderstand des Systems am stärksten aus. Je nach Benetzungswinkel lösen sich die Blasen erst ab einer gewissen Größe von der Elektrodenoberfläche ab und belegen bis dahin aktive Zentren an der Elektrodenoberfläche. Grundsätzlich ist das baldige Aufsteigen der Blasen erwünscht, da sich meist an derselben Stelle neue bilden. Der Bedeckungsgrad Θ gibt an wie viel Elektrodenfläche direkt mit Gasblasen bedeckt und somit unwirksam ist, wodurch sich die

theoretische Stromdichte ändert (Gleichung 3.16). Dies hat wiederum Auswirkungen auf die Überspannung. [4, 17, 18]

$$i = \frac{i_0}{1 - \Theta} \quad (3.16)$$

Abbildung 3.16 zeigt das Verhalten des Bedeckungsgrades in Abhängigkeit von der Temperatur und Stromdichte. Eine Temperaturerhöhung wirkt sich auf den Elektrolyten in vielfältiger Art und Weise aus, so dass die Viskosität allerdings sinkt, das entstehende Gas aber mehr Volumen einnimmt. [17]

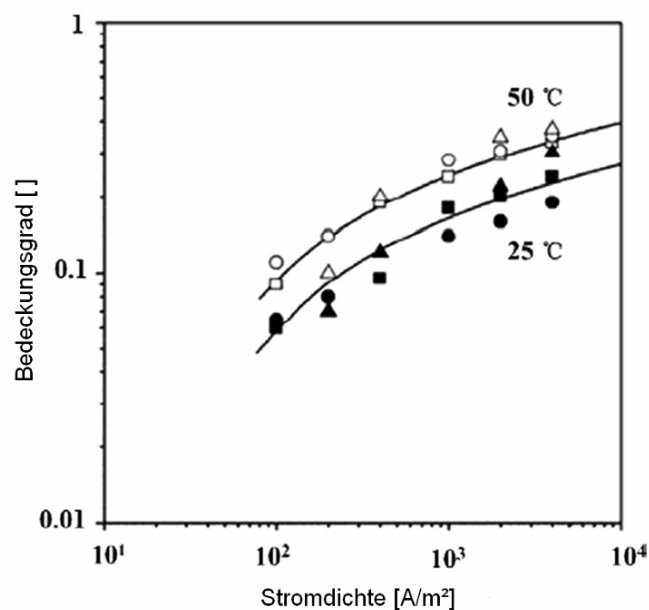


Abbildung 3.16: Darstellung des Bedeckungsgrades bei alkalischen Elektrolysen in Abhängigkeit von der Temperatur und Stromdichte [17]

Der Benetzungswinkel zwischen Gasblase und Elektrode spielt eine maßgebende Rolle in Bezug auf die Blasengröße und somit auf den Zeitpunkt des Ablösens von der Grenzfläche. An den Phasengrenzflächen tritt immer eine paarungsspezifische mechanische Spannung auf, welche auch als Grenzflächenenergie bekannt ist. Je nach Größe dieser Spannungen stellt sich der Benetzungswinkel ein, der sich nach der Young'schen Gleichung (3.17) errechnet. Eine Darstellung der Spannungsverhältnisse findet sich in Abbildung 3.17. [4]

$$\cos \alpha = \frac{\gamma_{GF} - \gamma_{FE}}{\gamma_{GE}} \quad (3.17)$$

Materialkombinationen mit niedrigem Benetzungswinkel gelten als hydrophil und jene mit großem Winkel als hydrophob. Eine gute Benetzung bewirkt, dass sich eher kleinere

Bläschen von der Oberfläche ablösen. Bei Elektrolysen gibt dieser Sachverhalt Möglichkeiten zur Senkung des Badwiderstandes vor. Durch geeignete Oberflächenbehandlung oder Elektrolytzusätze, welche die Grenzflächenenergie beeinflussen, lässt sich der Wirkungsgrad einer alkalischen Elektrolyse erheblich verbessern. Bei Additiven ist zwingend auf die chemische Beständigkeit zu achten. [4, 19, 20]

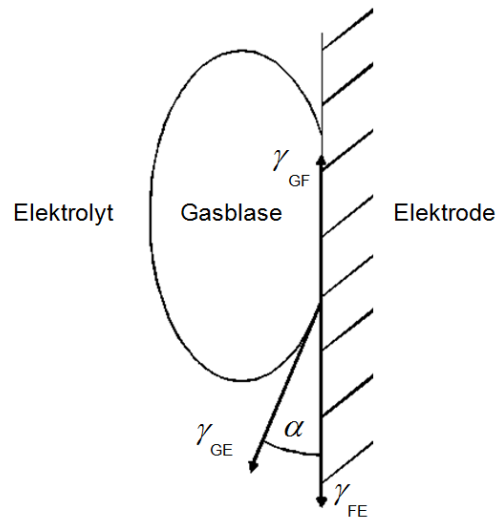


Abbildung 3.17: Darstellung der Oberflächenspannungen an der Kontaktzone der drei Phasen [17]

3.4.2 Keimbildung

Die Entstehung von Gasblasen bedeutet, dass im System zusätzliche Phasengrenzflächen und Volumsenthalpien auftreten, wodurch die Gesamtenergie steigt. Um diese aufwenden zu können, ist eine Spannungsüberhöhung notwendig, die sich je nach Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden anders einstellt. An rauen, zerklüfteten Oberflächen muss daher bedeutend weniger Grenzfläche neu gebildet werden als an aufpolierten. Wegen der erleichterten Keimbildung sind Elektroden, die Kavitäten zwischen 8 μm und 75 μm aufweisen, für Elektrolysen besonders gut geeignet. [21]

4 Korrosion

Der Begriff Korrosion leitet sich vom lateinischen Wort „corrodere“, welches übersetzt zerfressen bzw. zernagen bedeutet, her. Jede Reaktion eines Werkstoffs mit dessen Umgebung, die eine Veränderung mit messbarer Schädigung hervorruft, fällt unter den Begriff korrodieren. [22]

4.1 Grundlagen der elektrochemischen Korrosion

Da während einer alkalischen Elektrolyse extreme Umgebungsbedingungen herrschen, beschäftigt sich dieses Kapitel mit den elektrochemischen Grundlagen, den in Frage kommenden Reaktionsmechanismen sowie der Charakterisierungsmöglichkeiten unterschiedlicher Massenmetalle im Bezug auf deren Eignung als Elektrodenmaterial. [22]

4.1.1 Elektrochemisches Potenzial

Eine elektrochemische Reaktion befindet sich im Gleichgewicht, wenn die Änderung der freien Energie (ΔG) aus Gleichung 4.1 den Wert null trägt. In diesem Fall läuft die Hin- bzw. Rückreaktion gleich schnell ab. Bei negativen Werten liegt das Gleichgewicht auf Seiten der Produkte, im Fall positiver Gibbs-Energie läuft die Rückreaktion bevorzugt ab. [22]

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4.1)$$

Unter Standardbedingungen gilt weiters Gleichung 4.2. Bei einem Reaktionsgleichgewicht ($K = 1$) ergibt sich wiederum der Wert null für die freie Energie. [22]

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (4.2)$$

Unter Zuhilfenahme von Gleichung 3.8, 4.1 und 4.2 folgt Gleichung 4.3, dieser Term entspricht dem Standardelektrodenpotenzial. [22]

$$E^0 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln K \quad (4.3)$$

Die elektrochemische Spannungsreihe listet die Standardpotenziale verschiedener Elemente auf (siehe Tabelle 4.1). Diese Spannungen stellen ein Maß für die Neigung eines Elementes in Lösung zu gehen dar und sind auch als Lösungsdrücke bekannt. Im weiteren Sinn bietet diese tabellarische Auflistung einen Überblick bezüglich der Gleichgewichtslage von elektrochemischen Reaktionen. Elemente mit positiven Standardpotenzialen haben eine geringe Neigung in Lösung zu gehen als jene mit unedlem Charakter, welche ein negatives Vorzeichen aufweisen. Als Bezugselektrode dient bei dieser Reihung die Standardwasserstoffelektrode, die definitionsgemäß ein Potenzial von null aufweist. [22][23]

Tabelle 4.1: Elektrochemische Spannungsreihe bei Standardbedingungen [23]

Element	Standardpotenzial [V]	Element	Standardpotenzial [V]
Au/Au³⁺	+ 1,42	H²/2H⁺	0,00
2H₂O/O₂+4H⁺	+1,23	Pb/Pb²⁺	- 0,126
Ag/Ag⁺	+ 0,799	Sn/Sn²⁺	- 0,14
Ti/Ti³⁺	+ 0,71	Ni/Ni²⁺	- 0,23
Cu/Cu⁺	+ 0,52	Co/Co²⁺	- 0,27
Cu/Cu²⁺	+ 0,34	Fe/Fe²⁺	- 0,44
As/As³⁺	+ 0,3	Zn/Zn²⁺	- 0,763
Sb/Sb³⁺	+ 0,24	Al/Al³⁺	- 1,66

Liegen keine Standardbedingungen vor, so erweitert sich die Gibbs-Energie um einen Term der den Aktivitätsquotienten Q beinhaltet, woraus sich Gleichung 4.4 ergibt. [22]

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K + R \cdot T \cdot \ln Q \quad (4.4)$$

Bei gleicher Verknüpfung dieses Ausdrucks wie zuvor, entwickelt sich die Nernst'sche Gleichung (Gleichung 4.5). Dieser Ausdruck hängt bei konstantem Druck und gleicher Konzentration lediglich vom pH-Wert und dem Ladungsumsatz ab. Es finden sich dann Geraden der Art 4.6 und 4.7. [22]

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln Q \quad (4.5)$$

$$E_{(z=1)} = E^0 - 0,0591 \cdot pH \quad (4.6)$$

$$E_{(z=2)} = E^0 - 0,0295 \cdot pH \quad (4.7)$$

4.1.2 Gleichgewichts-pH-Diagramme

Zur Darstellung der Stabilitätsbereiche verschiedener Spezies in wässrigen Lösungen finden die nach M. Pourbaix benannten Diagramme Anwendung [32]. Als Beispiele dienen Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 für reines Wasser und Eisen in wässriger Lösung. Die Abgrenzungslinien der Stabilitätsbereiche errechnen sich aus den Nernst'schen Gleichungen. Die Existenz von Wasser beschränkt sich durch die Bildung von Wasser- bzw. Sauerstoff anhand der Reaktionsgleichungen 3.1 und 3.2. Hierfür geben Gleichung 4.8 und 4.9 die Begrenzungslinien an. [22, 24]

$$E_{(H)} = 0 - 0,0591 \cdot pH \quad (4.8)$$

$$E_{(O)} = 1,23 - 0,0591 \cdot pH \quad (4.9)$$

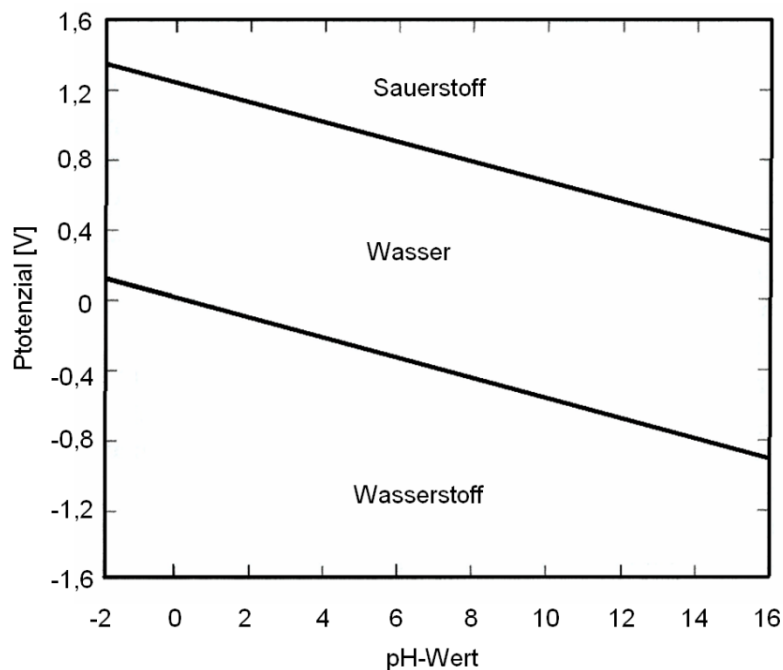


Abbildung 4.1: Pourbaixdiagramm für Wasser [24]

Für das System Eisen in wässrigen Lösungen (siehe Abbildung 4.2) existieren beträchtlich mehr mögliche Zustandsformen. Dieses Diagramm zeigt weiters die Auswirkung der Aktivitäten auf die Gleichgewichtslage. Bei niedrigeren Ionenaktivitäten (~Konzentrationen) erweitern sich die Existenzbereiche der gelösten Spezies. Die Reaktionsgleichungen 4.1 bis 4.9 repräsentieren die unterschiedlichen Linien im Diagramm. Bei waagrechten Geraden kommt es zu keinem Umsatz von Hydronium- bzw. Hydroxidione, Reaktionen senkrechter Linien weisen keinen Ladungsumsatz auf. [22, 24]

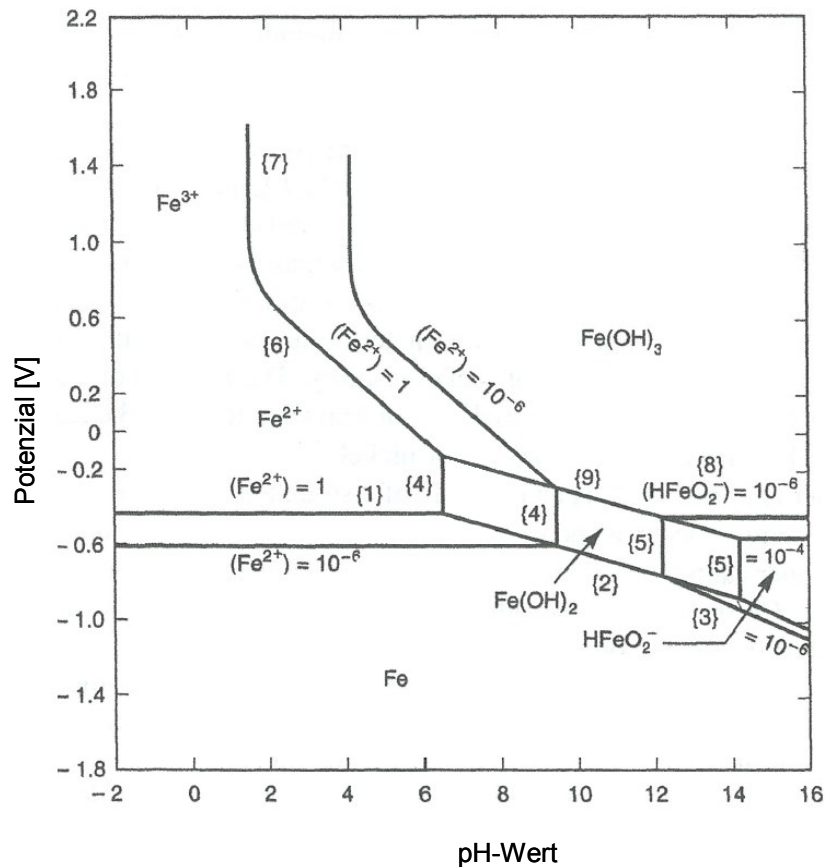
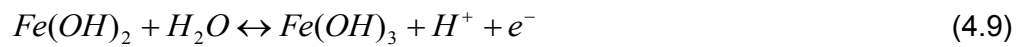
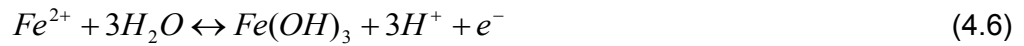


Abbildung 4.2: Pourbaixdiagramm für Eisen [24]

Solche Darstellungen existieren von sämtlichen Elementen. Diese geben einen hervorragenden Überblick, bei welchen Bedingungen Korrosionserscheinungen zu erwarten sind.

In Feldern der Ionenstabilität ist Korrosion mit Sicherheit unvermeidbar. Hierbei sei allerdings erwähnt, dass immer Linien mit entsprechender Aktivität zu betrachten sind. Bei niedrigen Aktivitäten sind sehr geringe Ionenkonzentrationen in der Lösung vorhanden, so dass sich nur geringe Mengen an Material auflösen, die sich bei technischen Anwendungen oft nicht als relevant herausstellen. Bei Metallen, die beispielsweise in Kontakt mit Lebensmitteln stehen, ist dabei besonderes Augenmerk gefordert, da Gesundheitsbeeinflussungen oder Geschmacks-veränderungen möglich sind. [22, 24]

Im Bereich der Eisenstabilität findet keine Korrosion statt, dazu sind reduzierende Bedingungen notwendig. [22]

In Bereichen mit Hydroxid- bzw. Oxidbildung besteht die Möglichkeit der Korrosion bzw. der Passivierung, je nach dem ob die sich bildende Schicht eine dichte Packung und gute Hafteigenschaften aufweist. Sollte dies nicht der Fall sein, findet Korrosion statt. Liegt mechanische Beanspruchung vor, die eine Entfernung der Passivschicht bewirkt, löst sich das Metall ebenfalls auf. Wasser mit gelöstem Sauerstoff befindet sich im Bereich der $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Schichtbildung, welche zu einer Passivierung führt, obwohl die Schichtdicke wenige Nanometer beträgt. [22]

Potenzial-pH-Diagramme lassen keinen Schluss auf die Kinetik von Korrosionsreaktionen zu. Es besteht die Möglichkeit, einen Werkstoff trotz metallischer Instabilität einzusetzen, wenn die diesbezügliche Korrosionsgeschwindigkeit niedrig liegt. In Gegenwart bestimmter Ionen (z. B. Cl^- , Br^- , J^-) sind Passivschichten selbst bei geringer Konzentration angreifbar. [22, 24]

4.1.3 Stromdichte-Potenzial-Kurven

Stromdichte-Potenzial-Kurven ermöglichen über den Verlauf der Stromdichte Rückschlüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu und tragen zum Verständnis von Korrosionsprozessen bei. Dieser Abschnitt behandelt die Darstellungsmöglichkeiten und Einflussfaktoren auf die Korrosion.

Die zwei gebräuchlichsten Darstellungsformen unterscheiden sich durch die Anordnung von Ordinate und Abszisse und durch die Logarithmierung der Stromdichte. Abbildung 4.3 zeigt die in der deutschen Literatur gebräuchliche Darstellung, welche die anodische und kathodische Teilstromdichte addiert. Am Ruhepotenzial sind beide Teilströme gleich groß, nach außen tritt kein Ladungstransport auf. Da an der Elektrodenoberfläche sowohl Bereiche der Reduktion als auch Oxidation vorliegen, treten interne Ströme auf und somit findet Korrosion statt. Experimente ermöglichen die Bestimmung der Summenstromkurve, welche sich in die anderen Verläufe separieren lässt.

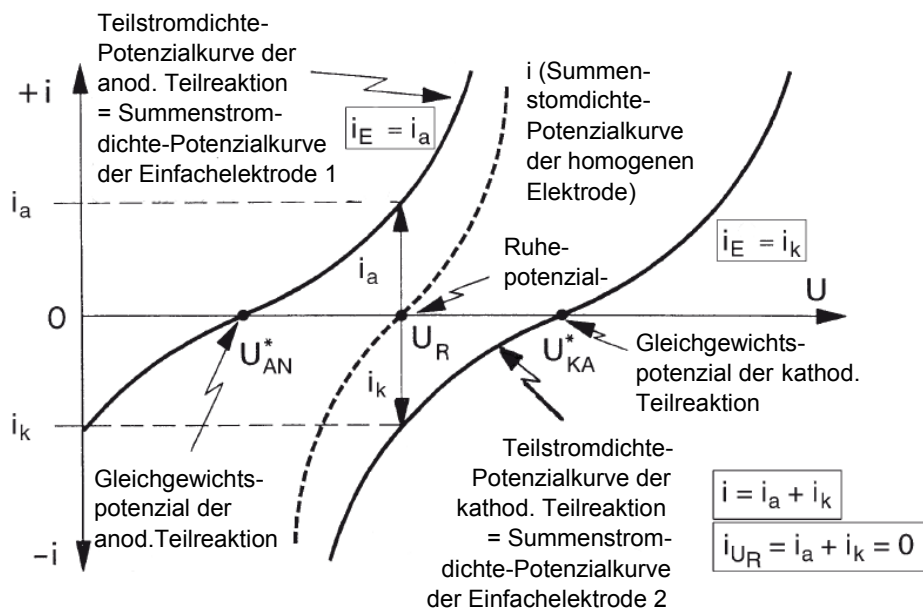


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung einer Stromdichte-Potenzial-Kurve [25]

Eine zweite Möglichkeit der Darstellung bietet das Auftragen des Potentials über der logarithmierten Stromdichte, Abbildung 4.7 zeigt ein derartiges Diagramm. Auf den ersten Blick erscheinen die beiden Graphen stark unterschiedlich, es liegen den jeweiligen Teilstromkurven aber die gleichen mathematischen Ausdrücke (Gleichung 4.10) zugrunde.

$$E = \beta \cdot \log \frac{i}{i_0} \quad (4.10)$$

Auch in dieser Darstellung sind die beiden Teilstromdichten im Ruhepotential gleich groß. Einzig die Auswirkung der Austauschstromdichte i_0 geht in Abbildung 4.3 scheinbar verloren, welche allerdings die Kurvenform beeinflusst.

Damit Korrosion stattfinden kann, muss die Gleichgewichtsspannung der kathodischen Teilreaktion bei höheren Spannungen liegen als die der anodischen. Sonst besteht keine Möglichkeit, dass sich ein Ruhepotential (Korrosionspotential) einstellt. [25]

Eine Verschiebung der Teilstromkurven zu anderen Spannungen lässt sich durch eine Abwandlung des pH-Wertes bzw. der Ionenkonzentration bewerkstelligen. Bei der Reduktion von Wasserstoff verschiebt sich beispielsweise die Linie mit steigendem Hydroniumionengehalt zu geringeren Spannungen. Die Nernst'sche Gleichung als auch das Pourbaixdiagramm veranschaulichen diesen Sachverhalt. [22, 24]

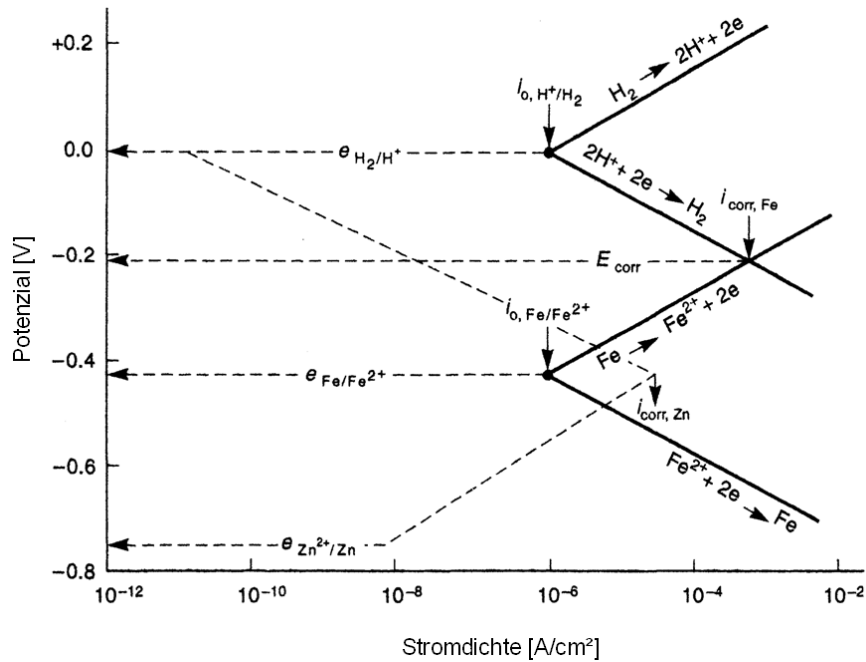


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung eines Stromdichte-Potenzial-Diagramms [24]

Eine andere Austauschstromdichte der beteiligten Teilstromkurven führt zu deren Parallelverschiebung in Abbildung 4.4, was folglich die Lage des Ruhepotenzials und die Höhe der Korrosionsstromdichten beeinflusst. Die Größe der Austauschstromdichte hängt vom Elektrodenmaterial, der Oberflächenbeschaffenheit und der Elektrolytkonzentration ab. [24]

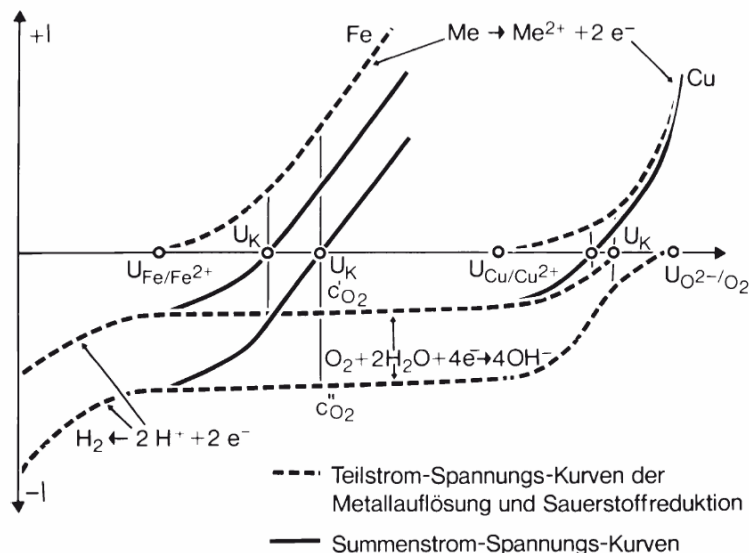


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung einer Stromdichte-Potenzial-Kurve unter Korrosion mit Sauerstoffverbrauch bei unterschiedlichen Konzentrationen [25]

Der korrosive Angriff in wässrigen Medien läuft meist über die Reduktion von Wasserstoff oder den Verbrauch von Sauerstoff ab, wodurch sich ein Diffusionsprofil der kathodischen Teilstromkurve ausbildet. Diesen Verlauf legen Abbildung 4.5 und Abbildung 4.9 dar, wobei

jeweils unterschiedliche Sauerstoffaktivitäten im Vergleich vorliegen. Höhere Konzentrationen bewirken hierbei größere Korrosionsströme. [22, 24]

4.1.4 Deckschichtbildung und Passivität

Passivität bedeutet, dass sich ein Metall durch sein eigenes Korrosionsprodukt vor weiterem Angriff schützt. Derartige Schichten weisen meist eine geringe Dicke, aber gute Haftigenschaften auf und die Elektrode ist dadurch stabiler gegenüber dem Elektrolyten. Es existiert eine Vielzahl von Metallen, die zur Deckschichtbildung fähig sind, darunter fallen beispielsweise Fe, Ni, Al, Ti, Nb und einige mehr. [22, 24]

Die Bildung einer Passivschicht kann durch Anlegen äußerer Spannung oder durch ein geeignetes Medium erfolgen. Abbildung 4.6 zeigt den Verlauf einer typischen Strom-Spannungs-Kurve bei der Passivierung. Hierbei stellt die Stromdichte ein Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit dar. [22, 24]

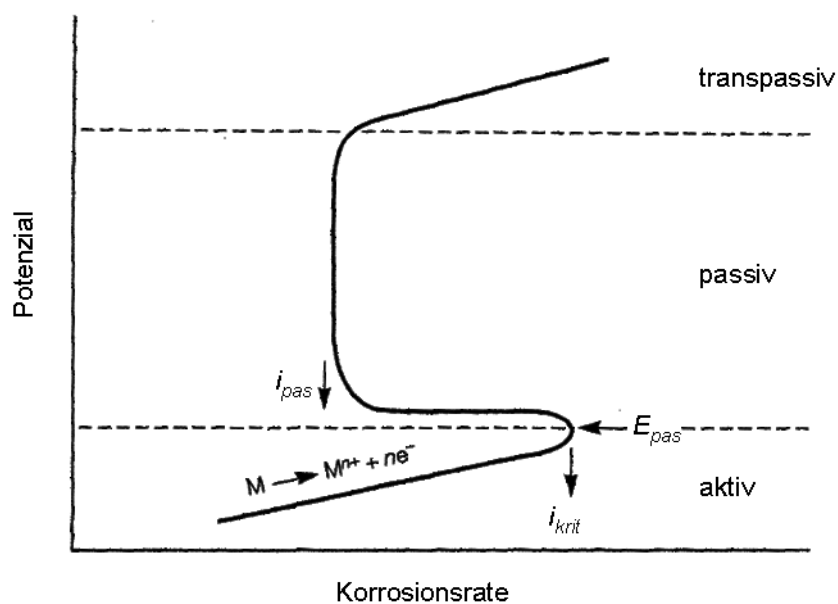


Abbildung 4.6: Allgemeine schematische Darstellung einer Passivierungskurve [24]

Im Aktivbereich einer Passivierungskurve wächst die Stromstärke mit zunehmender anodischer Polarisation an, in diesem Abschnitt bilden sich die Korrosionsprodukte, welche zum Schutz des Materials führen. Am Passivierungspotenzial i_{krit} oder auch Flade-Potenzial beginnt der Passivbereich, weshalb hier die Stromdichte bei steigender Spannung auf ein Minimum abfällt. Der an dieser Stelle fließende Strom ist ca. um den Faktor 10^6 geringer als am Ende des Aktivbereichs. Liegt die Spannung am Durchbruchpotential, so steigt die

Korrosionsgeschwindigkeit rapide an, da die Stabilität der Schicht aufgrund hoher Triebkräfte verloren geht. [24]

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung von Passivschichten stellt das Beifügen eines starken Oxidationsmittels zum Elektrolyten dar. Abbildung 4.7 zeigt die schrittweise Zugabe eines derartigen Reagenzes. Bei Konzentrationen der Kurven 1 bis 3 liegt das Potenzial der Redox-Halbreaktion zu niedrig, somit kann sich keine stabile Schicht ausbilden. Bei weiterer Steigerung nimmt die Spannung zu, wodurch sich die Korrosionsrate verringert (Passivität bei 4, 5 und 6). Bei Konzentrationen die zu einer Überschreitung des Durchbruchpotenzials führen steigt die Stromdichte an.

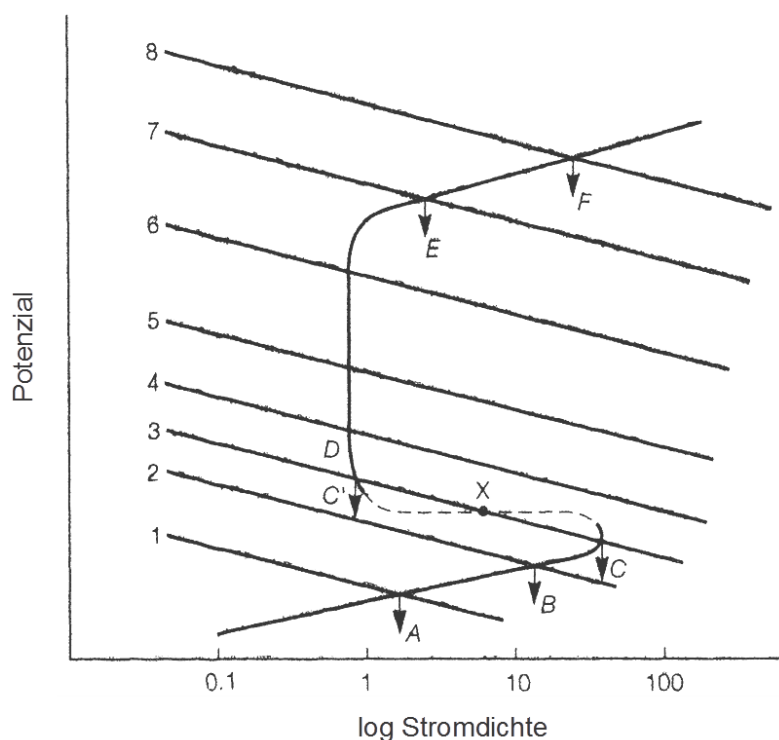


Abbildung 4.7: Passivierung durch Zugabe eines Oxidationsmittels; 1-3: Metallauflösung; 4-6: Passivität; 7,8 Korrosion; die Buchstaben betreffen Abbildung 4.7 [24]

Abbildung 4.8 stellt eine Erhöhung und anschließende Verringerung des Gehalts an Oxidationsmittel dar, die hier mit Buchstaben bezeichneten Punkte stimmen mit jenen aus Abbildung 4.7 überein. Die Hystereseschleife resultiert aus der kritischen Stromdichte, die bei Steigerung der Konzentration zwingend passiert werden muss, bei Verdünnung steigt der Strom auf ein geringeres Maß an. Kommt es zu einer mechanischen Beschädigung im Bereich der Hysterese, so passiviert das freigelegte Metall nicht selbstständig. Zwischen den Punkten D und E tritt Repassivierung auf. [24]

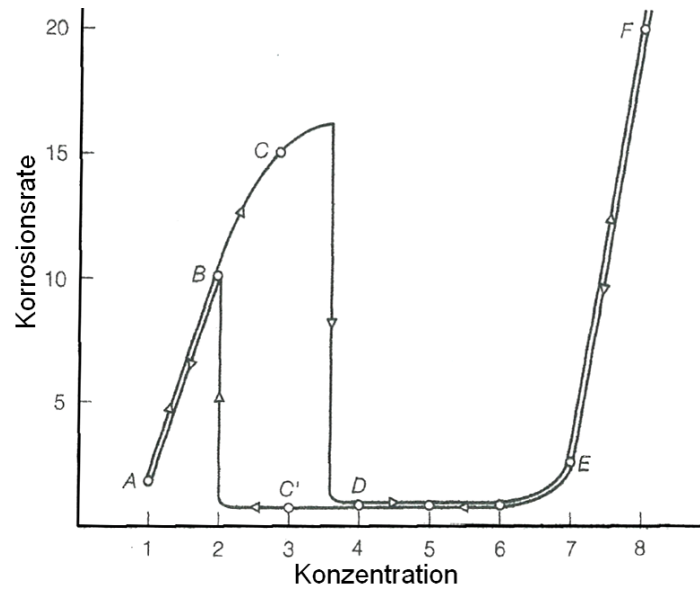


Abbildung 4.8: Hystereseschleife der Korrosionsrate bei Variation des Oxidationsmittelgehaltes; A-D: Passivschichtbildung; D-E: Passivität mit Repassivierung; E-F: Korrosion; C': Passivität ohne Repassivierung; B-A: Materialauflösung [24]

In belüfteten Lösungen wirkt der enthaltene Sauerstoff als Oxidationsmittel, bei nicht passivierbaren Metallen und Legierungen, als auch im Aktivbereich, besteht die Möglichkeit eines korrosiven Angriffs. Wie Abbildung 4.9 zeigt, sind für eine Passivierung hohe Sauerstoffaktivitäten notwendig. Die Kurven eins bis drei führen zu Korrosion, vier bis sechs bewirken eine stabile Deckschicht. [22]

Im Bezug auf die alkalische Elektrolyse, bei der an der Anode eine Oxidation des Sauerstoffs stattfindet, kann dieser Mechanismus ablaufen, da die Rückreaktion (Reduktion) Elektronen aufnimmt.

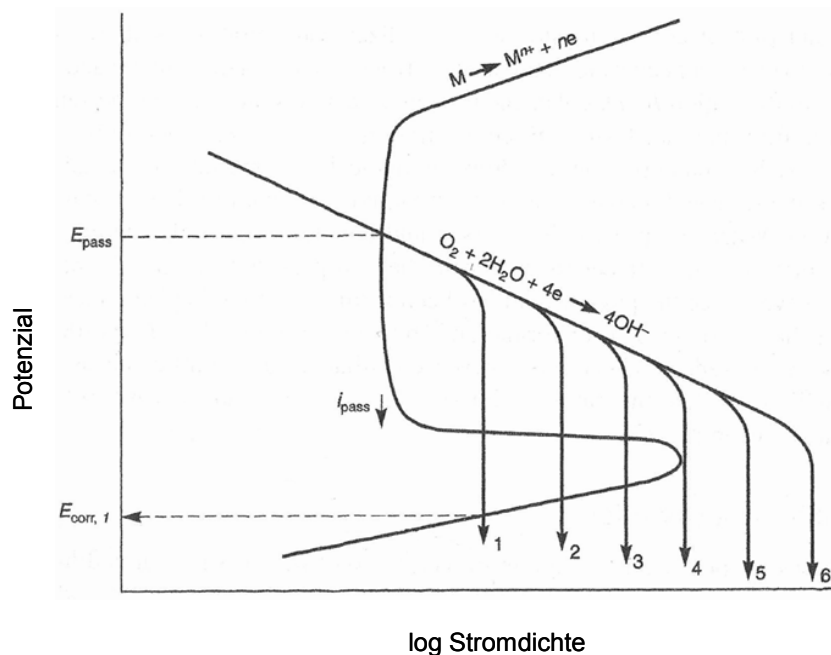


Abbildung 4.9: Passivierung in Folge hoher Sauerstoffaktivität an der Materialoberfläche [24]

Temperaturerhöhung und pH-Wert-Senkung wirken sich auf die Beständigkeit von Passivschichten negativ aus. Dies zeigt Abbildung 4.10 durch eine Verschiebung der Stromdichte-Potenzial-Kurve zu höheren Korrosionsraten und einer gleichzeitigen Einengung des Passivbereiches. [24]

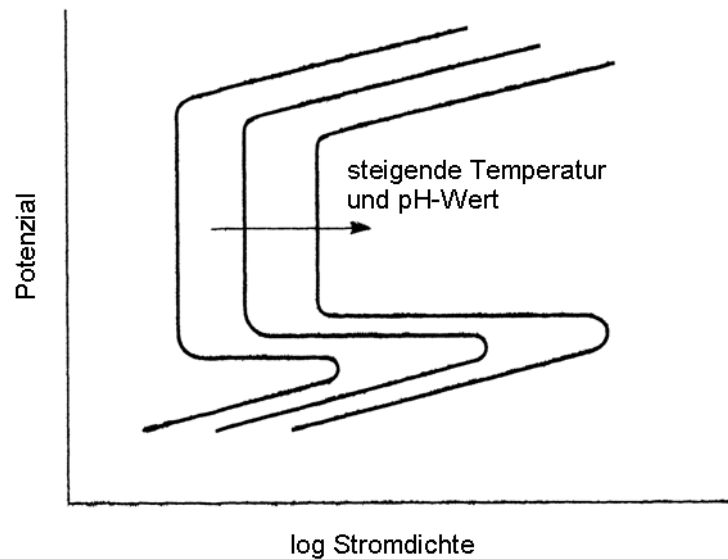


Abbildung 4.10: Darstellung der Verschiebung der Passivierungskurve bei Erhöhung der Temperatur und des pH-Wertes [24]

4.2 Korrosionsarten

In der Praxis existieren viele verschiedene Korrosionsmechanismen, manche beinhalten neben der chemischen Beanspruchung auch mechanische Belastungen. Da bei Kleinelektrolysen keine großen mechanischen Spannungen, erosive Strömungen oder Kavitation auftreten, beschränkt sich dieses Kapitel auf die elektrochemischen Korrosionstypen mit Ausnahme der Schädigung durch Wasserstoff:

- gleichförmige Korrosion
- galvanische Korrosion
- Lochkorrosion
- Spaltkorrosion
- interkristalline Korrosion
- Wasserstoffkorrosion

4.2.1 Gleichförmige Korrosion

Für eine gleichförmige Auflösung eines Metalls muss das korrosive Medium an allen Stellen die gleiche Zugänglichkeit zur Materialoberfläche aufweisen. Dieser Mechanismus kann nur bei unbeschichteten Materialien oder bei sehr schlechten Haft- und Dichtigkeitseigenschaften der Korrosionsproduktschicht auftreten. Die Auflösung von Eisen in Schwefelsäure erfolgt beispielsweise gleichförmig, da das System im Bereich der Ionenstabilität des Pourbaixdiagramm liegt. [24]

Eine weitere Bedingung für das Auftreten dieser Korrosionsform ist die metallurgische und chemische Homogenität, sodass keine großen Potenzialunterschiede im Gefüge auftreten. Wenn unedlere Bereiche im Material existieren, besteht die Möglichkeit der Bildung eines Lokalelementes, was zu einem vermehrten Angriff der unedlen Bestandteile führt. Seigerungen oder Elementverarmung an Korngrenzen sowie Unterschiede in der Phasenzusammensetzung führen zu einem ungleichmäßigeren Angriff. [22, 24]

4.2.2 Galvanische Korrosion

Befinden sich zwei unterschiedliche Metalle oder Legierungen im elektrisch- und ionisch-leitfähigen Kontakt ohne äußere Polarisierung, so korrodiert bei geeigneten Bedingungen das eine Metall zu Gunsten des anderen. Das Material mit dem geringsten Korrosionspotenzial wirkt als Anode nach Reaktion 4.10, wobei Elektronen frei werden, die dem edleren Element zur Verfügung stehen und dessen Schädigung verlangsamen bzw. unterdrücken. [22, 24]



Das Flächenverhältnis zwischen den Materialien mit unterschiedlichem Gleichgewichtspotenzial spielt eine große Rolle. Die Korrosion schreitet schneller voran, je kleiner die dem Elektrolyt zugängliche Areale am unedlen Bestandteil der Paarung ist. So können Schutzüberzüge an den Flächen keinen wirksamen Schutz vor Kontaktkorrosion bieten, da an stets vorhandenen Fehlern oder Beschädigungen verstärkte Materialbeeinflussung auftritt. [22, 24]

Für Elektrolysen sollen an einer Elektrode nicht zwei Metallarten oder stark inhomogene Legierungen verbaut sein, da dieser Mechanismus sonst zur Schädigung führen könnte. Bei Immunität der Materialien ist deren Kontakt sehr wohl möglich. Die Gegenelektrode kann aufgrund der Polarisierung aus einem anderen Metall gefertigt sein, in diesem Fall darf aber im Stillstand keine elektrisch leitende Verbindung zwischen den beiden Metallen bestehen.

4.2.3 Lochkorrosion

Bei dieser Form der Korrosion (Pitting) handelt es sich um einen lokalisierten Angriff auf Oberflächen, die im Übrigen sehr langsam oder gar nicht korrodieren. [24]

Der als Lochfraß bezeichnete Schaden nimmt in vielen Fällen Ausgang von nichtmetallischen Einschlüssen an der Werkstoffoberfläche. Derartige Partikel können zu Spaltbildung durch ungleichmäßige Wärmeausdehnung führen, was zur Initiierung dieser Schädigungsform führt. Weiters existiert die Möglichkeit, dass der Einschluss sich auflöst oder Elemente beinhaltet, welche Korrosion fördern. Im Allgemeinen besteht bei der Lochkorrosion die Notwendigkeit einer Beschädigung der Passivschicht, wobei dies auch durch sehr reaktive Bestandteile im Elektrolyten wie Chlor, Brom und Jod zustande kommen kann. [22, 24]

Abbildung 4.11 präsentiert Passivierungskurven desselben Materials in An- und Abwesenheit von Chlorionen. Die durchgezogene Linie zeigt schematisch die Wirkung von Chlor. Ab dem Durchbruchpotenzial kommt es zu einer Schädigung der Passivschicht und die Stromdichte steigt an. Bei folgender Verringerung der Polarisation befinden sich die entstandenen Löcher in einem aktiven Zustand, solange die Passivstromdichte nicht erreicht wird. Unterhalb dieses Kreuzungspunktes (E_{Prot}) liegt vollständige Passivität vor. Im Bereich der Hysterese bilden sich zwar keine neuen Löcher, bestehende können aber weiter wachsen. [22, 24]

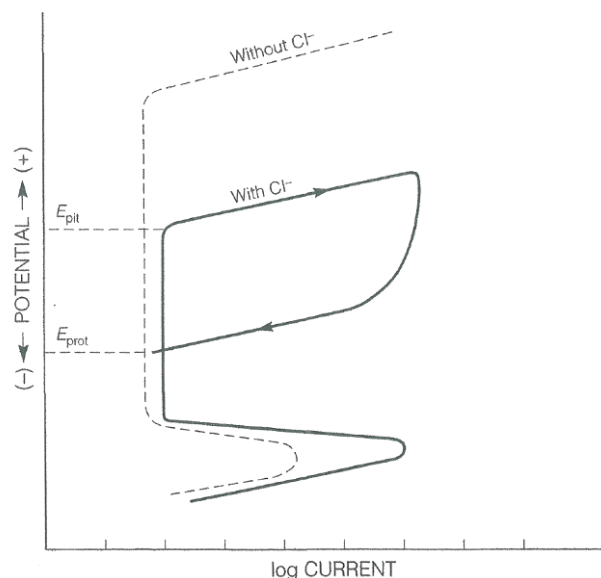


Abbildung 4.11: Darstellung der Auswirkung auf die Passivierungskurve unter An- und Abwesenheit von Chlorionen [24]

Reaktionsgleichung 4.11 legt die Salzbildung an der hydratisierten Passivschicht dar, wobei $FeOOH$ nur einen möglichen Bestandteil der Passivschicht verkörpert. Eine Auflösung des Salzes nach Reaktion 4.12 ermöglicht den weiteren Angriff der Passivschicht. [24]



An ungeschützten Stellen laufen weitere Reaktionen (z. B. 4.3) ab, die zu einer Veränderung des pH-Werts der Elektrolytlösung führen. Der Stofftransport erschwert sich in solch engen strömungsgeschützten Lücken und es kann kein vollständiger Ausgleich der Elektrolytzusammensetzung stattfinden. Die Lösung in den Löchern säuert sich mit fortschreitendem Wachstum immer stärker an. Abbildung 4.12 veranschaulicht das Vorgehen der Materialschädigung. Die Eisenionen bilden eine poröse Hydroxidschicht aus, die einen weiteren Transport an gelöstem Eisen nach außen hemmt. Kleinere Chlorionen passieren diese „Schutzkappe“ problemlos und es kommt nach Reaktion 4.13 zur Bildung von Salzsäure. [22, 24]

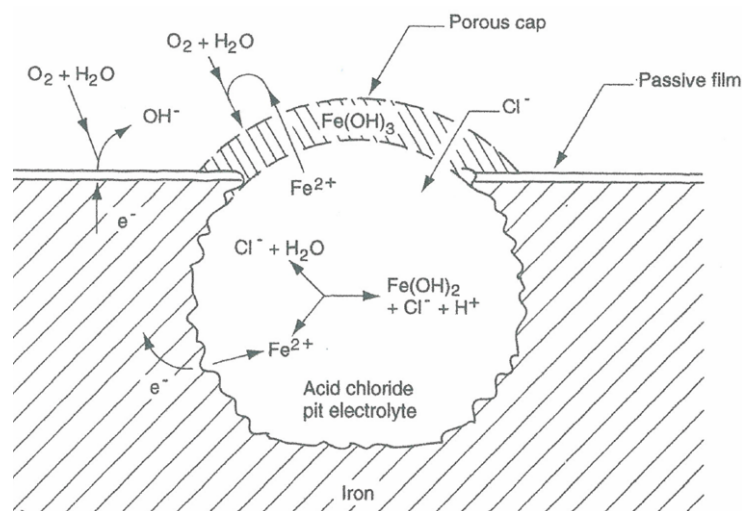


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Vorgänge beim Lochwachstum während der Lochkorrosion [24]

Damit die Oxidation im Korrosionsloch funktionieren kann, muss eine Reduktion die frei werdenden Elektronen aufnehmen, welche meist die Reaktion des gelösten Sauerstoffs darstellt. [22]

Diese Schädigungsform kann bei alkalischen Elektrolysen an der Anode auftreten, da aufgrund der starken Polarisation und des hohen Sauerstoffgehalts optimale Bedingungen herrschen. Dieser Zusammenhang verdeutlicht die Anwendung möglichst reiner chlorarmer Elektrolytlösungen.

4.2.4 Spaltkorrosion

Diese Schädigungsform ähnelt der Lochkorrosion sehr stark, mit dem Unterschied, dass für einen mangelnden Elektrolytaustausch nicht zuerst die Passivschicht bzw. Werkstoffoberfläche Schaden nehmen muss. Spalte ergeben sich aufgrund der Konstruktion und Fertigung an Dichtungen, Kontaktstellen oder ähnlichen Bereichen. Weiters lassen sich Korrosionserscheinungen unter gebildeten Krusten und inerten Beschichtungen diesem Mechanismus zuschreiben. [22, 24]

In engen Kavitäten tritt eine Verarmung an gelöstem Sauerstoff durch Korrosions- bzw. Passivierungsreaktionen auf. Damit geht ein Freiwerden von Metallionen einher, welche entgegengesetzt geladene Ionen z. B. Chlor anziehen. Auf diese Weise können bei der Spaltkorrosion ähnliche Krusten wie beim Mechanismus der Lochkorrosion wachsen. [22, 24]

4.2.5 Interkristalline Korrosion

Dieser Begriff beschreibt den korrosiven Angriff an den Korngrenzen zwischen den einheitlichen Kristalliten. Für dessen Auftreten sind je nach Material und Fertigung unterschiedliche Auslöser bekannt. Abbildung 4.13 stellt die Verhältnisse an den Korngrenzen schematisch dar. [24]

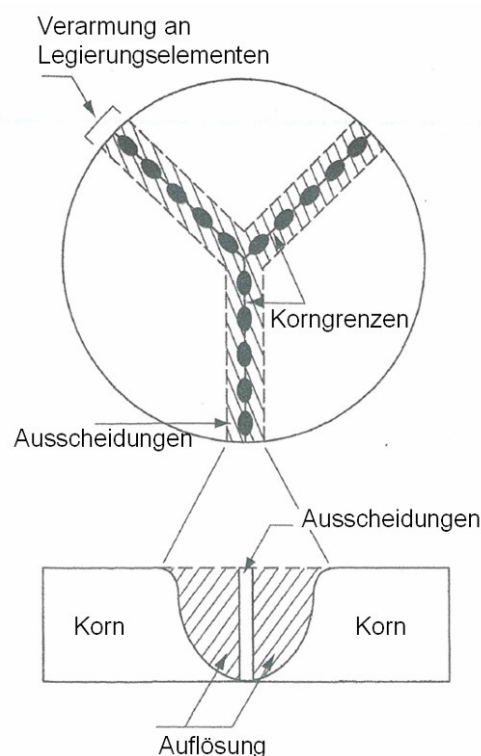


Abbildung 4.13: Darstellung von ausscheidungsgesäumten Korngrenzen [24]

Legierungselemente, die für die Korrosionsbeständigkeit ausschlaggebend sind, können an den Korngrenzen bei falscher Wärmebehandlung oder durch Wärmebeeinflussung wie z. B. beim Schweißen verarmen. Infolge dessen kommt es zu einer Vergrößerung der Ausscheidungen an den Phasengrenzen, da dort die Diffusion leichter abläuft. Weiters besteht die Möglichkeit eines chemischen Angriffs der an den Kristallen gesäumten Partikel. [22]

Elemente wie beispielsweise Phosphor und Silizium reichern sich bevorzugt an Korngrenzen an und können dort die anodische Metallauflösung anregen. Aber auch unedle Elemente, die in der Matrix schlecht lösbar sind, finden sich am Rande der Körner. Diese bilden gemeinsam mit dem Hauptmetall ein Redox-System, welches sich auch als Lokalelement bezeichnet. [22]

Einer weiteren Theorie liegt zugrunde, dass an den Phasengrenzen durch das Aneinanderstoßen verschiedener Gitterorientierungen große Eigenspannungen existieren, welche eine Verringerung der Reaktionshemmung der anodischen Metallauflösung bewirkt. Diese Theorie war bislang noch nicht zu bewiesen. Obwohl die Spannungen definitiv vorhanden sind, konnte die Reduktion der Reaktionshemmung nicht explizit veranschaulicht werden. [22]

4.2.6 Wasserstoffkorrosion

Wasserstoff stellt mit nur einem Proton das kleinste Element im Periodensystem dar, wodurch sich eine rasche Diffusion durch bzw. in diverse Materialien ermöglicht. Metalle weisen im festen Zustand eine gewisse Löslichkeit für Wasserstoff auf, was in weiterer Folge eine Beeinflussung des Werkstoffs mit sich bringt. Dadurch können sich die mechanischen Eigenschaften verändern und Wasserstoffblasen sowie Metallhydride entstehen. [22]

Die atomare Form, welche ein Zwischenprodukt bei der Bildung des molekularen Zustands darstellt, befindet sich während kathodischer Prozesse adsorbiert an der Oberfläche. Durch Diffusion gelangen die kleinen Atome ins Materialinnere und bewirken dort eine Versprödung. Bevorzugte Aufenthaltsorte sind Defekte und andere Wasserstofffallen im Metallgitter, dazu gehören gelöste Atome, Versetzungen, Einschlüsse, Korngrenzen, Blasen und Risse. Fallen können je nach Bindungsstärke den Wasserstoff reversibel oder irreversibel aufnehmen. Werkstoffe mit hoher Beständigkeit gegen Versprödung weisen einen hohen Anteil an irreversiblen Bestandteilen auf. [22, 24]

Abbildung 4.14 zeigt den Mechanismus der Gasaufnahme und Blasenbildung. An genügend großen Defekten wie Einschlüssen, Blasen und Mikrorissen kann das gelöste Gas

rekombinieren und einen entsprechend hohen Druck im Materialinneren erzeugen. Dieser bewirkt die Induktion und Vergrößerung von Rissen sowie das Entstehen von blasenförmigen Ausbeulungen an der Materialoberfläche (Blister). [22, 24]

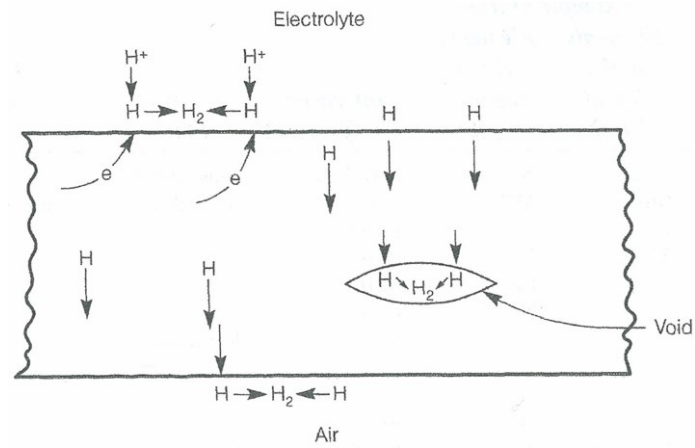


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung des Ablaufes der Wasserstoffkorrosion [24]

5 Stand der Technik bei Elektrolysesystemen

Für die Aufspaltung von Wasser existieren unterschiedliche Elektrolysevarianten, wobei sich die Systeme durch die Art des Elektrolyten, die physikalischen Bedingungen und den Aggregatzustand unterscheiden. Grundsätzlich existieren folgende Varianten: [26]

- saure Elektrolyse
- alkalische Elektrolyse (AEL)
- Feststoffmembran-Elektrolyse (PEM)
- Hochtemperatur-Dampfelektrolyse (HTEL)

In diesem Kapitel erfolgt eine Beschreibung der derzeitig technisch verwendeten Arten, wie z. B. Feststoffmembran-, Hochtemperatur-Dampf- und im Speziellen der alkalischen Elektrolyse. Wässrige saure Aufspaltungsmethoden kommen heutzutage nicht zur Anwendung, da ein zu geringer Wirkungsgrad bei hohen Materialkosten erzielt wird. In stark konzentrierten Säuren weisen nur sehr edle meist teure Werkstoffe eine vernünftige Korrosionsbeständigkeit auf. Tabelle 5.1 stellt Betriebsparameter sowie Kennzahlen der Elektrolysesysteme gegenüber. [38]

Tabelle 5.1: Kenngrößen verschiedener Elektrolysen zur Wasserzerlegung [26, 27, 29]

System/Kenngröße	PEM	HTEL	AEL
Betriebstemperatur [°C]	50–80	700–1.000	RT–160
Betriebsdruck [bar]	30	1	1–120
Zellspannung [V]	1,6–1,8	< 1,3	~ 2,2
Stromdichte [kA/m²]	5–15	0,4–2	< 900
Wirkungsgrad [%]	< 85	< 95	< 72
Spez. Energieverbrauch [kWh/Nm³H₂]	3,9–5,1	~ 3,2	~ 4,5
Maximalleistung [kW]	50	18	156.000

5.1 Feststoffmembran-Elektrolyse

Die Membranzellenelektrolyse nach Abbildung 5.1 verwendet einen sauren protonenleitenden Feststoffelektrolyt (proton exchange membrane - PEM), auf dem direkt ein Elektrokatalysator mit den jeweiligen Elektroden sitzt. Der Katalysator ist elektrolytseitig niedrigen pH-Werten ausgesetzt und soll die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffüberspannung verringern, weshalb dafür

nur Edelmetalle in Frage kommen. Die nächste Schicht besteht aus einem porösen Stromverteiler, der zugleich für Gase und Flüssigkeiten durchlässig ist. Durch dieses Material erfolgt der Transport der Produkte und Edukte der elektrochemischen Reaktion. Die außen liegenden bipolaren Platten sind mit Schlitzfenstern versehen, um eine bessere Lösungsverteilung zu ermöglichen. [26, 27, 28]

Im Gegensatz zu alkalischen Zellen schließt sich der Stromkreis durch die Leitung von Kationen, dementsprechend müssen die Elektrodenreaktionen 5.1 und 5.2 diese verbrauchen bzw. generieren. [30]

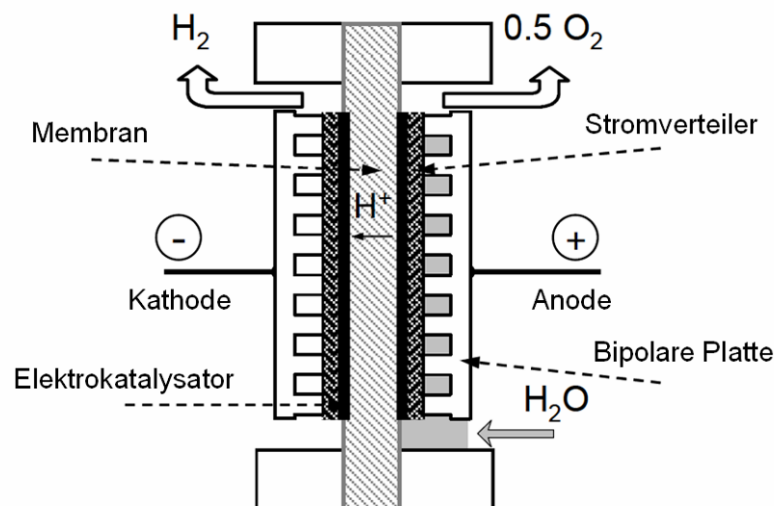
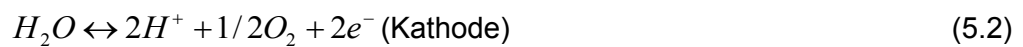


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung einer PEM-Elektrolysezelle im Querschnitt [27]

Im Vergleich zur alkalischen Elektrolyse sind die Kosten aufgrund der aufwändigen Konstruktion höher, obwohl die PEM-Technologie verfahrenstechnische Vorteile wie den Entfall von Elektrolytzirkulation sowie Phasentrennung aufweist. Die Kosten dieser Methode sinken durch aktuelle Forschungsbemühungen, sodass in einigen Jahren die Gesamtkosten (verglichen mit der AEL) gleich sein werden. Allerdings lassen sich bessere Wirkungsgrade erzielen, weshalb für die gleiche Menge Gas weniger Energieaufwand nötig ist. [28]

Großanlagen mit bis zu 30 Nm³H₂/h sind bereits Realität, ein weiteres „Upscaling“ scheidet derzeit noch an der einheitlichen Produktion von größeren Feststoffmembranen. Gegenwärtige Forschungsansätze zielen auf eine Senkung der Produktionskosten sowie auf eine Steigerung der maximalen Anlagengröße. [26, 28]

5.2 Hochtemperatur-Dampfelektrolyse

Die Hochtemperatur-Dampfelektrolyse (HTEL) stellt dank des möglichen Wirkungsgrades eine der zukunftssträchigsten Technologien im Bereich der Wasserauftrennung dar.

Ca- oder Y-stabilisiertes Zirkonoxid bildet als sauerstoffionenleitender Feststoffelektrolyt das Herzstück dieser Variante. In gegenwärtigen Ausführungen ist diese Keramik meist als Röhren gefertigt, in dessen Mitte die Kathode, welche aus leitendem Schaum (nicht näher behandelt) besteht, liegt. An dieser Elektrode findet Reaktion 5.3 statt, deren Ionen über den Elektrolytzylinder nach außen gelangen, wo eine Oxidation zu molekularem Sauerstoff nach Reaktion 5.4 abläuft. Die Anode besteht ebenfalls aus einem nicht näher erläuterten, geschäumten, leitfähigen Material. In Abbildung 5.2 ist dieses Funktionsprinzip schematisch dargestellt. [26]

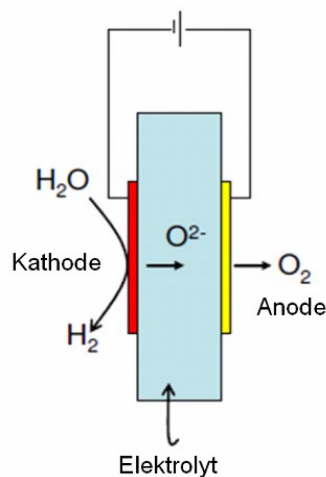


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung einer HTEL-Zelle in starker Vereinfachung [37]

Diese Methode basiert auf dem Sinken der Gleichgewichtsspannung und annäherndes Gleichbleiben der Thermoneutralspannung bei steigender Temperatur (Vergleich Kapitel 3.2.1). Es kann ein hoher Anteil der zur Spaltung notwendigen Energie als Wärme eingebracht werden, sodass sich die Zelle im endothermen Modus befindet. [28]

Abbildung 5.3 präsentiert den Verfahrensablauf bei der Hochtemperaturzerlegung von Wasser. Wärmetauscher und Rückführung eines Teils des Wasserstoffproduktstroms sind unerlässlich für einen Wirkungsgrad von bis zu 95 %. Vor der Elektrolyse beträgt das Wasser zu Gas Verhältnis 90/10, danach liegt die Produktkonzentration bei 10/90. [30]

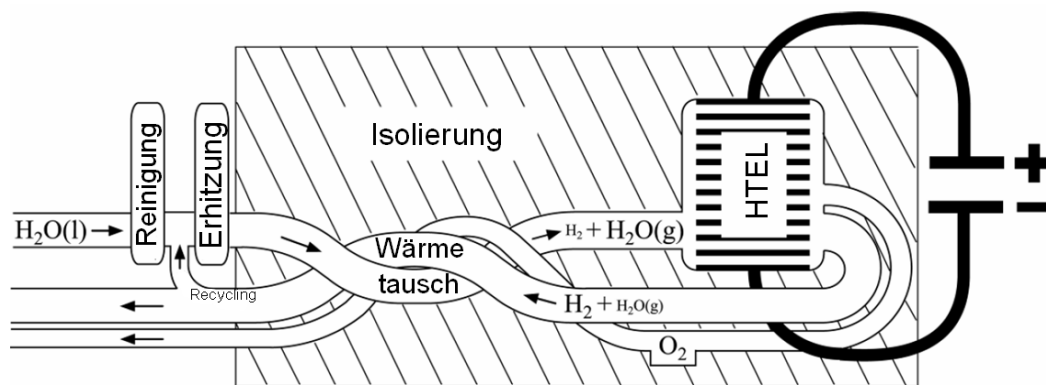


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung eines HTEL-Systems [30]

Diese Technologie findet aufgrund einiger Probleme derzeit noch keine Anwendung in der großtechnischen Wasserstoffproduktion. Pilotanlagen mit Produktionsraten von bis zu $5,7 \text{ Nm}^3\text{H}_2/\text{h}$ laufen aber bereits. Die Deaktivierung der Elektroden durch Verunreinigungen und Veränderungen am Feststoffelektrolyten bei Langzeitbetrieb beschäftigen momentan diverse Forschungsgruppen. Ein weiteres Entwicklungsziel ist der Übergang von der Röhrenanordnung zur Plattenanordnung, da somit geringe Produktionskosten und hohe Durchsätze erreichbar sind. [26, 27, 28]

Für die Anwendung im Kraftfahrzeug könnte ein derartiges System die Abwärme des Motors nutzen, da in der Motorenentwicklung aufgrund der Steigerung des thermischen Wirkungsgrades abgasseitig hohe Temperaturen zustande kommen.

5.3 Alkalische Elektrolyse

Die Grundlagen zur alkalischen Elektrolyse finden sich im Kapitel 3.1, dieser Abschnitt soll einen Überblick bezüglich verwendeter Materialien und Technologien als auch aktuellen Forschungsbemühungen geben.

Abbildung 5.4 stellt die elektrischen Anschlussmöglichkeiten für Elektrolyseeinheiten mit mehreren Elektroden dar. Bei der monopolaren Anordnung wird jede Elektrode separat kontaktiert, weshalb eine Ausgangsspannung von ca. 2,2 V notwendig ist. Für die bipolare Ausführung sind weitaus weniger Kontaktstellen notwendig, da nur die äußeren Elektroden mit einer Spannungsquelle in Verbindung stehen. Für den Betrieb muss pro Elektrodenpaar eine Potenzialdifferenz von 2,2 V anliegen, in Summe $(n-1)$ mal ca. 2,2 V. In dieser Anordnung findet die Sauer- und Wasserproduktion je auf einer Elektrodenseite statt, weshalb sich der elektrische Ladungsaustausch über das Metall vollzieht. Bei der

monopolaren Ausführung treten sehr hohe Ströme auf, weshalb Kabel mit großem Leitungsquerschnitt erforderlich sind, wobei im Allgemeinen die Ohm'schen Verluste in einem derartigen System höher liegen. In der bipolaren Version ergibt es sich zwangsläufig, dass für alle Elektroden dasselbe Material zu wählen ist, um Kontaktkorrosion zu vermeiden. [4]

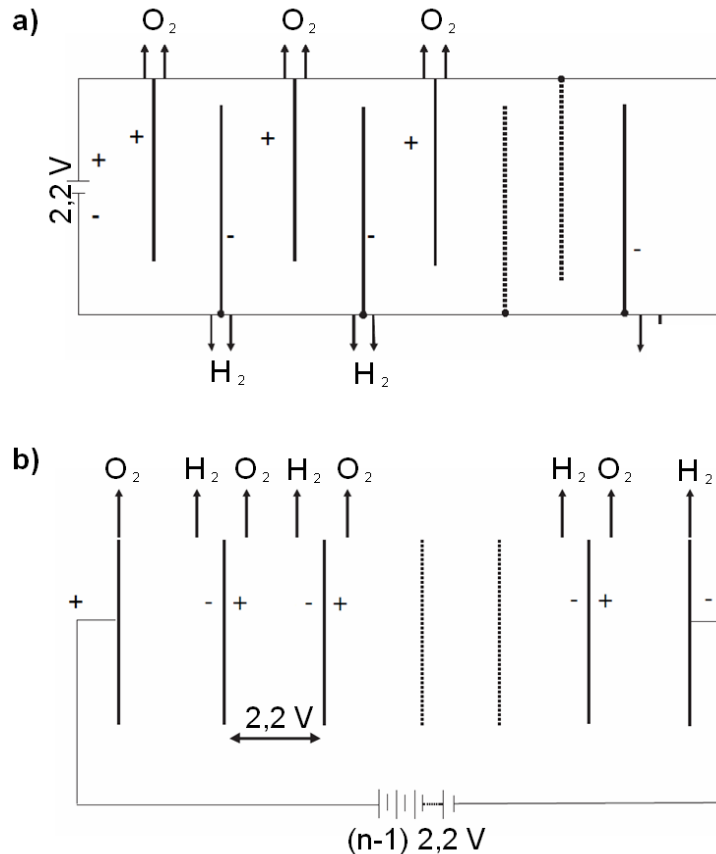


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Zellenbauform mit mehreren Elektroden, a) monopolare Bauform, b) bipolare Ausführung [4]

Alkalische Elektrolysen arbeiten in einem weit gestreuten Betriebsparameterbereich, die höchsten Wirkungsgrade von bis zu 72 % erreichen atmosphärisch betriebene Anlagen bei ca. 80 °C Betriebstemperatur. Um die Energiedichte zu steigern und die Investitionskosten zu verringern, werden hohe Drücke und Temperaturen benötigt. Mit diesen Maßnahmen lässt sich die Stromdichte von 5.000 A/m² auf 9.000 A/m² erhöhen. Wie Abbildung 5.5 zeigt, steigt damit allerdings der spezifische Energieverbrauch. Großelektrolysen mit bis zu 33.000 Nm³ H₂/h lässt der Stand der Technik momentan zu. [26, 27, 28]

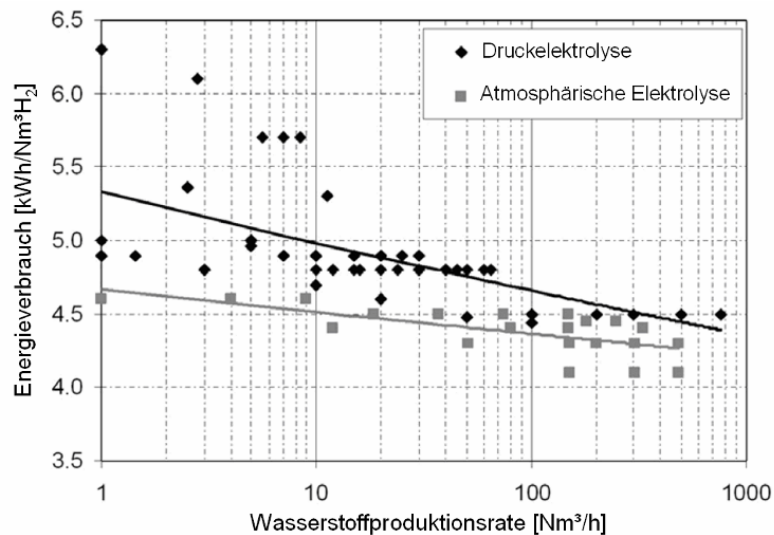


Abbildung 5.5: Vergleich des Energiebedarfs der Druck- mit der atmosphärischen Elektrolyse [26]

Ein Großteil der alkalischen Elektrolyseure verwendet Kaliumhydroxidlösungen mit Konzentrationen zwischen 20 und 40 m%, wobei hohe Gehalte zwar die Leitfähigkeit verbessern, aber die Haltbarkeit der Elektroden negativ beeinflusst. Im Vergleich zu anderen Elektrolyten weist KOH die besten Eigenschaften im Bezug auf Leitfähigkeit und Viskosität auf. Weiters verhält sich Kalilauge inert, wird nicht verbraucht und nimmt nicht an elektrochemischen Reaktionen teil. Der Zusatz von ionischen Flüssigkeiten kann die kinetische Hemmung der Anoden- bzw. Kathodenreaktion senken aber auch die Korrosion von Metallen vorantreiben. [26, 28, 31]

Als Kathodenmaterialien kommen viele Metalle und Legierungen in Frage, da aufgrund der Polarisation meist eine Stabilität des Werkstoffs (Pourbaixdiagramm) vorliegt. Eisen weist beispielsweise eine Wasserstoffüberspannung von ca. 0,4 V auf, der Wert verändert sich allerdings mit der Oberflächenbeschaffenheit und Elektrolytzusammensetzung. Mit Elektroden bestehend aus Geweben, Schäumen oder anderen porösen Stoffen, in Verbindung mit Elektrokatalysatoren lassen sich weitaus geringere Werte der kinetischen Hemmung messen. So gelingt es mit Ni-, Ir-, Pt-, Rh-, Ru-, Fe- und Mo-(Misch)schichten das Überpotenzial auf bis zu 0,1 V zu drücken. [32, 33, 34, 35, 36, 37]

Kohlenstoffnanoröhrchen und amorphe Legierungen als Kathoden liegen momentan im Fokus aktueller Forschungsarbeiten, wobei deren Applikation ebenfalls eine Senkung der Wasserstoffüberspannung bewirkt. [38, 39]

Als Anodenwerkstoff kommen nur wenige Materialien in Betracht, bedingt durch die positive Polarisation befindet sich bei derartigen Bedingungen kein Metall im Immunbereich des Pourbaixdiagramms. Für einen Einsatz am Pluspol der Elektrolyse muss das Material einen Passivbereich bei ca. pH 15 und 1 V aufweisen. Zur Senkung der Sauerstoffüberspannung bedient man sich wiederum Elektrokatalysatoren wie beispielsweise LaNiO_3 , Co_3O_4 , NiCo_2O_4

und Legierungen mit Ni, Ti, Ir, Ru, Mo, Fe und Pt. Derartige Katalysatoren befinden sich teilweise noch in der Erprobung, weitere Forschungsschwerpunkte liegen bei amorphen Materialien und porösen C/Pt Elektroden. [35, 39, 40, 41]

Bei Raney-Nickel handelt es sich um einen Schichtwerkstoff, der in kommerziellen alkalischen Elektrolysen sowohl anoden- als auch kathodenseitig Anwendung findet. Durch Vakuumplasmaspritzen (VPS) wird eine Legierung aus Nickel und Aluminium auf das Trägerblech (Anode: Ni, Kathode: Ni, Cu oder Stahl) appliziert. Die unedlen aluminiumreichen Phasen sind durch Ätzen entfernbar, wodurch eine hochporöse Schicht mit hoher Aktivität entsteht. Abbildung 5.6 zeigt die Sekundärelektronenbilder von Raney-Nickel-Blech in der Draufsicht und im Querschnitt. Durch dieses Produktionsverfahren lassen sich auch andere katalytische Schichten aufbringen, die zum Teil auch Lithium als unedlen Phasenanteil verwenden. [26, 42]

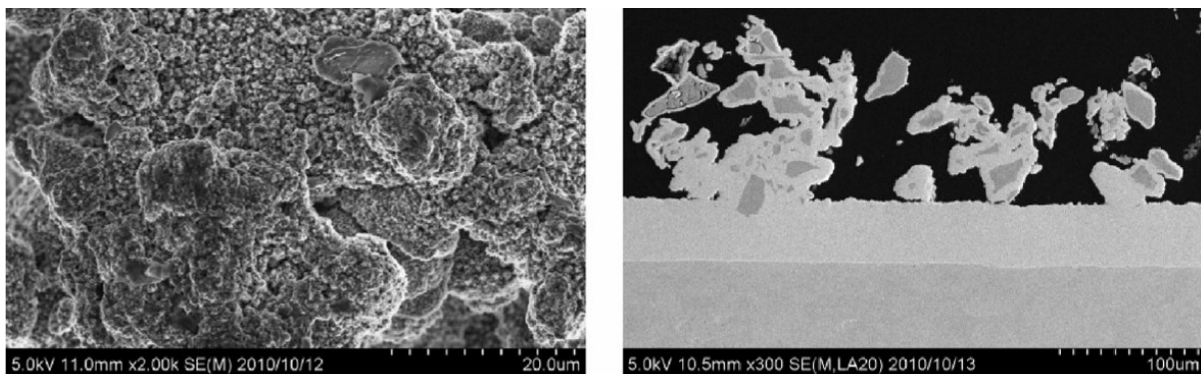


Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen eines Raney-Nickel-Blechs, links: Draufsicht, rechts: Querschnitt [42]

Abbildung 5.7 stellt die mögliche Energieeinsparung durch die Verwendung von VPS-Schichten dar. Diese Technologie erlaubt ein Absenken der kathodischen Überspannung auf 50 mV, die der anodischen Reaktion lässt sich lediglich auf 250 mV herabsetzen. Im Vergleich zu konventionellen planen Elektroden gestattet die Anwendung der VPS-Technologie eine Senkung der notwendigen Energie um bis zu 0,8 kWh/Nm³H₂. [28, 43]

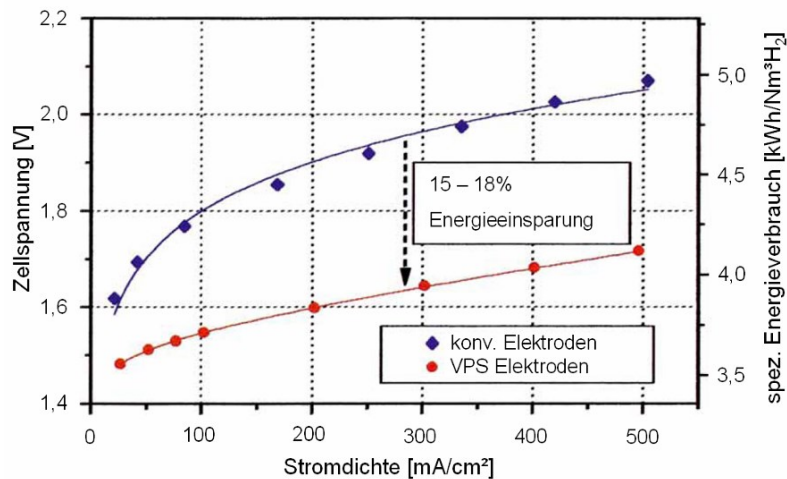


Abbildung 5.7: Vergleich der Zellspannung und des spez. Energiebedarfs zwischen konventionellen planen Elektroden und VPS-beschichteten [28]

In konventionellen alkalischen Elektrolysen dient eine semipermeable Membran als Trennwand zwischen den Gasen, wobei die Ionen durch diese Abtrennung hindurchwandern können, Gase allerdings nicht. Die Membrane setzen sich in technischen Anwendungen meist aus Zirkonoxid auf Polymeren oder Nickeloxid auf Nickelgerüsten zusammen. Aktuelle Forschungsbemühungen zielen auf eine Senkung des Diaphragmawiderstandes mittels Substitution mit anderen stabilen Metalloxiden ab. [26, 28, 30]

Im gesamten Bereich der alkalischen Elektrolyse existieren umfangreiche Patentschriften in denen Elektroden, Herstellungsverfahren, Additive, Zellenbauformen und Ähnliches festgehalten sind. Ein besonders innovatives Verfahren stellt die Fallfilmelektrolyse nach Patent DE 3401636 A1 dar. Ein Schema dieser Methode findet sich in Abbildung 5.8. Die von oben nach unten laufende Elektrolytlösung tränkt die hochporösen Elektroden, welche sich im Abstand von 0,7 mm befinden. Die Gasblasen entstehen dabei in der porösen Struktur und gelangen durch den nachfließenden Elektrolyten nach außen, sodass sich zwischen den Platten kein Gas befindet. Der Erfinder verspricht sich von dieser Methode einen sehr hohen Wirkungsgrad, da die Leitfähigkeit des Elektrolyten durch Gasblasen nicht beeinflusst wird und kein Widerstand durch eine Membran entsteht. Die Anwendung von Elektrokatalysatoren trägt ebenfalls zur hohen Energieausbeute bei. [46]

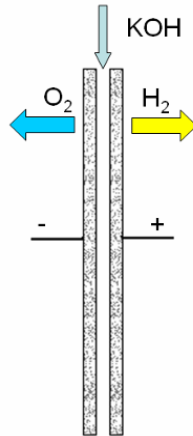


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Fallfilmelektrolyse [44]

Bezüglich Kleinelektrolysezellen existieren einige kleine Unternehmen, die ihre Konstruktionen über das Internet anbieten. Untersuchungen der Firma „Hydro Hybrid Motorsystems“, welche unterschiedlichste Zellentypen verschiedener Hersteller versuchsweise in Betrieb hatte, zeigen, dass großtechnische Wirkungsgrade nicht erzielbar sind und weiters die Materialbeständigkeit nicht gegeben ist. Die meisten Hersteller verwenden rostfreie glatte Stahlplatten als Elektroden, welche für die Elektrolytzufuhr mit Löchern versehen sind. Abbildung 5.8 zeigt einen üblichen Aufbau für Kleinelektrolysen als Trockenzelle, in der die Bleche über Druckplatten mit Dichtungen als Distanzhalter verschraubt sind.

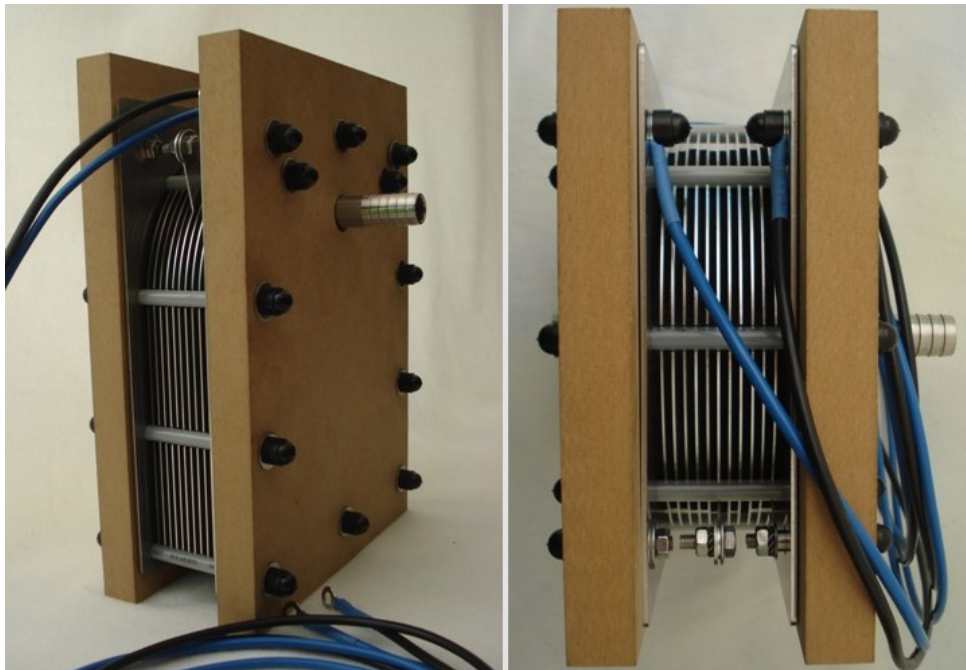


Abbildung 5.9: Bilder einer Kleinelektrolysezelle [45]

6 Variation der Elektrolyseparameter

Der praktische Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen der Durchflussmessung zur Bestimmung des Wirkungsgrades und den Korrosionstests unter realitätsnahen Bedingungen. Strom-Spannungs-Messungen sowie rasterelektronenmikroskopische Analysen ergänzen diese Experimente.

Wie in den vorherigen Kapiteln bereits erwähnt, wirken sich sehr viele Einflussgrößen auf die Energieeffizienz von alkalischen Elektrolysen aus. Experimentell generierte Daten liefern einen Vergleich hinsichtlich der Auswirkung von Elektrodenabstand, -Rauigkeit, -Material, Stromdichte, Potenzial und Temperatur. Dieses Kapitel handelt von der Entwicklung einer Messapparatur, der Versuchsdurchführung und den daraus gewonnenen Ergebnissen sowie deren Vergleich.

6.1 Entstehung des Messsystems

Für die Findung eines geeigneten Messaufbaus in dem die entstehende Gasmenge, der Strom und die Spannung für Messungen zugänglich sind, um den Wirkungsgrad zu berechnen, muss eine Abtrennung des Gassammelraumes von der Umgebung gelingen. Dieses abgegrenzte Volumen benötigt allerdings diverse Zuführungen, welche aber leicht zu Undichtigkeiten führen. Einen weiteren wichtigen Punkt stellt die Explosionssicherheit dar, denn schließlich entsteht ein stöchiometrisches, hochentzündliches Verbrennungsgemisch. Elektrische Kontaktierungen, bei denen Funken entstehen können, müssen sich in einem ungefährlichen Bereich befinden.

Abbildung 6.1 stellt den Aufbau zu den Tastversuchen dar, in welchen ein auf dem Kopf stehender Glastrichter das Gasgemisch auffängt und der Durchflussmessung zuführt. Der Elektrolyt, welcher aus einer technisch reinen 30 %-igen KOH-Lösung besteht, bildet die Abdichtung zur Atmosphäre und isolierte Kabel werden einfach durch die Lösung geführt. Nach kurzer Experimentdauer erwies sich diese Variante aber als wenig zielführend. Obwohl nur wenige Milliliter Gas pro Minute entstehen, führt die durch das Aufsteigen der Blasen gebildete Pumpwirkung zu einer starken Konvektion. Diese Strömung läuft an den Trichterwänden nach unten und reißt feinste Bläschen mit sich, die am unteren Ende austreten und in weiterer Folge im beruhigten Raum zwischen Trichter und Becherglas aufsteigen. Somit würde eine undefinierte Gasmenge bei der Messung nicht erfasst werden.

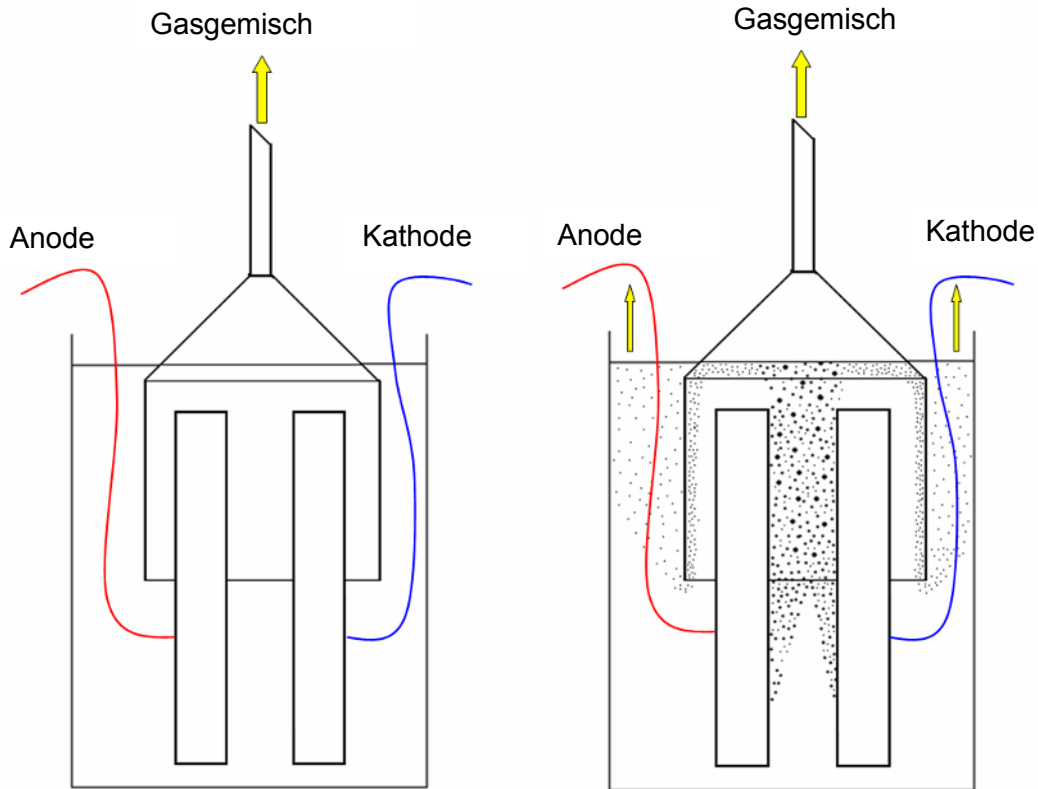


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Tastexperiments; links: vor Versuchsbeginn; rechts: nach einigen wenigen Minuten Versuchsdauer

Um eine korrekte Durchflussmessung gewährleisten zu können, kommt ein Doppelwandgefäß mit dicht abschließendem Deckel zum Einsatz, welcher mit zwei Kabeldurchführungen samt Klemmdichtung und einem konisch dichtenden Gasauslass versehen ist.

Abbildung 6.2 zeigt den Messaufbau schematisch. Das aus Glas gefertigte Gefäß weist eine entsprechende Beständigkeit gegen alkalische Elektrolyte auf und ermöglicht gleichzeitig einen Einblick in das Zelleninnere zur Überwachung. Mit einem Nennfassungsvolumen von vier Litern und einem Durchmesser von 150 mm erlaubt die Zelle den Einbau von Elektroden in verschiedensten Größen und Lagen. Die Durchströmung der Doppelwand mit thermostatisiertem Wasser gewährleistet eine gleichmäßige Temperaturführung.

Um den Elektrolytverbrauch bei einem Elektrodentausch gering zu halten und trotzdem ein entsprechendes Gasvolumen im Behältnis zu garantieren, verdrängt ein Kunststoffblock mit hoher Dichte die Lösung nach oben. Bei großen Totvolumina würde es eine lange Zeit dauern, bis sich an der Durchflussmeseinheit ein konstanter Gasstrom einstellt, da dieses Instrument für höhere Wasserstoffanteile konzipiert ist und sich die Reaktionsprodukte ideal mit der eingeschlossenen Luft vermischen.

Die Durchflussmessung erfolgt mittels digitalem Rotameter, welches über eine thermische Methode den Massenfluss bestimmt. Aufgrund des Messprinzips sind die Werte unabhängig

von Druck und Temperatur. Die Möglichkeit der Datenaufzeichnung mittels PC stellt einen weiteren Vorteil dieses Messsystems dar. [47]

Um an der Gasleitung die Verluste durch Diffusion so gering wie möglich zu halten, ist der Großteil des Systems aus Edelstahlrohren mit konisch dichtenden Klemmverschraubungen gefertigt. Lediglich der Übergang auf den Deckel und die Filterelemente bestehen aus Kunststoff. Die Gasreinigung hat die Aufgabe Wasserdampf abzuscheiden, da dieser die Messergebnisse stark beeinflusst und das Rotameter beschädigen könnte. Ein porös gesintertes PTFE-Element soll bei starker Dampfbildung die heterogene Keimbildung für Wassertröpfchen erleichtern, welche über die Leitung zurück in das Gefäß laufen. Das restliche Wasser entzieht ein mit Silicagel befüllter Zylinder durch Adsorption, welcher durch Farbverlust auf die Sättigung hinweist.

Ein analoger Potentiostat gewährleistet die Energieversorgung, an dem ein Multimeter im Gleichstrommodus für die genaue Einstellung des Stroms nachgeschaltet ist. Das digitale Voltmeter mit Schnittstelle zeichnet die Spannungsdifferenz während des Elektrolysebetriebs auf.

Ein Laptop mit entsprechender Software ermöglicht die Visualisierung und Aufzeichnung der Messsignale, aus welchen sich folglich der Wirkungsgrad errechnet.

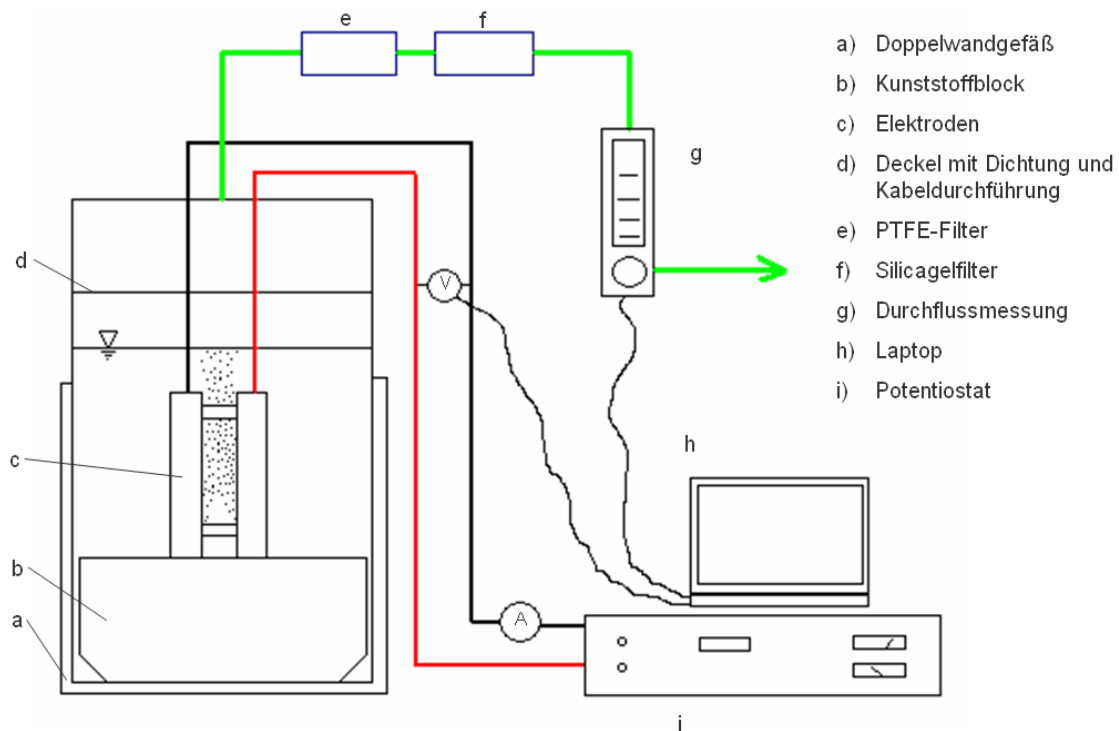


Abbildung 6.2: Darstellung der Messanordnung zur Durchflussmessung

Die Elektrodenpakete müssen in den Experimenten mit unterschiedlicher Rauigkeit und Distanz einsetzbar sein. Weiters ist eine Isolation der Kontaktstelle zwischen Leitungs- und

Elektrodenmaterial erforderlich, da unedle Verbindungselemente sich auflösen könnten, was durch das Eingießen der Werkstoffe in Zweikomponentenharz gewährleistet wird. Die elektrochemische Reaktion kann somit nur an den gegenüberliegenden Flächen der Elektroden stattfinden, wodurch die Stromdichte konstant über die Oberfläche bleibt.

Abbildung 6.3 zeigt einige Zwischenschritte bei der Produktion des Elektrodenpakets. Die zur Elektrolyse größtmögliche Elektrodenfläche richtet sich nach dem maximal übertragbaren Strom der Laborkabel, um annähernd die gleiche Stromdichte wie in realen Zellen zu erhalten. Daher lassen sich 14 Ampere über einen kurzen Zeitraum ohne Beeinträchtigung der Isolierung leiten. Die Abmessungen der Roh Elektroden von 10 cm x 7 cm erlauben somit Stromdichten von 2000 A/m^2 bei 14 A Anschlussstromstärke.

Die Einstellung von verschiedenen Rauigkeiten erfolgt mittels Tellerschleifmaschine im eingegossenen Zustand mit Papieren diverser Körnung. Die Elektrodenpakete entstehen durch Verschrauben mit inerten Teflonbolzen und PTFE-Ringe halten die Elektrodenplatten auf definiertem Abstand.

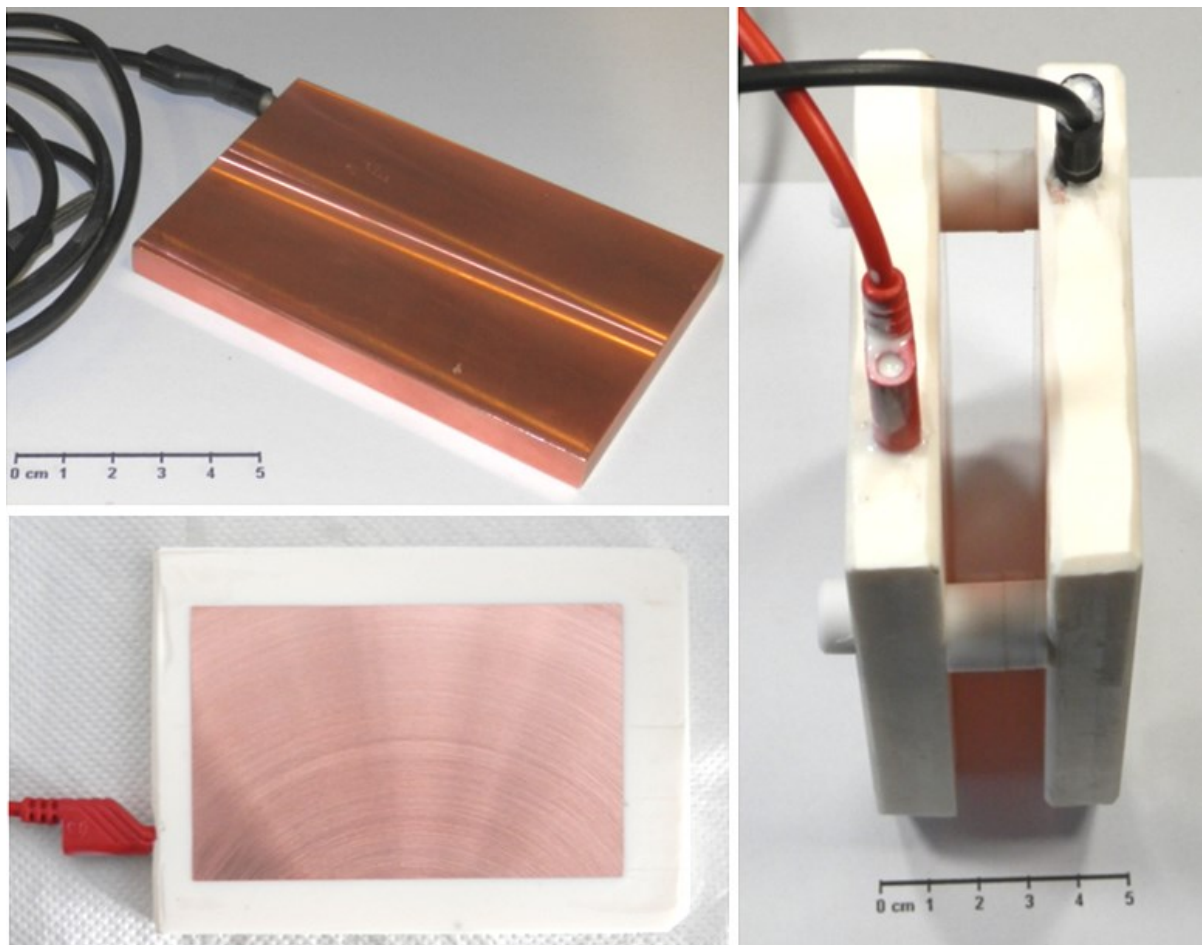


Abbildung 6.3: Schritte der Elektrodenherstellung; links oben: Roh-Elektrode; links unten: eingegossene Elektrode; rechts: fertiges Paket

6.2 Experimenteller Ablauf

Die Messungen finden an den Materialpaarungen Cu/Cu, Ni/Ni und Cu als Kathode mit Edelstahlanode statt. Cu liegt in 99,99 %-iger Reinheit vor, Ni enthält in Summe maximal 1 % Verunreinigungen an Fe, Mn, Si, Cu, O und S. Die Zusammensetzung des Edelstahlblechs laut funkenspektrometrischer Untersuchung findet sich in Tabelle 6.1.

Tabelle 6.1: Gehalte der Hauptelemente des Edelstahlblechs

Element	Gehalt [m%]	Element	Gehalt [m%]
Fe	67,52	Mo	2,25
Cr	16,46	Mn	1,30
Ni	11,52	Si	0,43

Aufgrund der guten mechanischen Bearbeitbarkeit von Kupfer wird dieses Elektrodenpaar in einem Tastversuch verwendet. Im System Cu/Stahl erfolgt eine Variation der Temperatur sowie des Elektrodenabstandes. Beim Aufbau mit der Kombination Ni/Ni läuft die Elektrolyse bei 25 °C und 1 mm Abstand und es findet lediglich eine Variation der Rauigkeit statt. Die Elektrodenabstände liegen bei den Experimenten abgestuft bei 10, 5, 3, 2 sowie 1 mm, die Temperaturen bei 25 bzw. 50 °C und die Oberflächen ändern sich vom Schliff mit P120 auf P1200.

Zu Beginn eines Experimentes wird jeweils die eingeschlossene Luft im Gasraum verdünnt, welcher ein Volumen von ca. 1 dm³ aufweist. Die Einstellung der Spannungsquelle erfolgt so, dass 0,1 l Gas pro Minute entstehen, welche sich mit der im Gasraum verbleibenden Luft mischen und über die Filter sowie das Rotameter in den Abzug gelangen. Nach etwa einer Stunde stellt sich am Messgerät ein konstanter Wert des Durchflusses ein, was eine geringe Luftkonzentration signalisiert. Dieser Vorgang wiederholt sich bei jedem Umbau an den Elektrodenpaketen.

Nach dieser Einlaufphase beginnt die eigentliche Messung mit dem Einstellen verschiedenster Stromniveaus, woraus sich folglich die unterschiedlichen Potenziale ergeben. Die Messeinrichtungen erlauben die Aufzeichnung des Durchflusses und der Spannung, wodurch der Wirkungsgrad rechnerisch zugänglich wird.

6.3 Ergebnisse der Messungen

Folgendes Kapitel stellt die Ergebnisse der Parametervariation mit Diagrammen, rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und EDX-Analysen dar, wobei auch eine kurze Diskussion der Ergebnisse erfolgt.

6.3.1 Tastversuch

Der Tastversuch dient zur Feststellung der Funktionalität des Messsystems und zeigt die Auswirkungen von Ionenstabilität (Pourbaixdiagramm) im Anodenbereich auf. Dieser erste Versuch bestätigt die Systemdichtigkeit, das Funktionieren der Stromeinstellung und Spannungsmessung, weiters liegen die Durchflusswerte nahe an den errechneten. Abbildung 6.4 veranschaulicht die Auswirkung einer Kupferaktivität von 10^{-3} unter anodischen Bedingungen. Binnen 24 Stunden läuft parallel zur Wasserzerlegung eine „Raffinationselektrolyse“, wodurch sich an der Kathode ein schwammartiger Kupferschlamm abscheidet. Die darunter liegende Elektrode weist keinerlei Anzeichen von Korrosion auf.

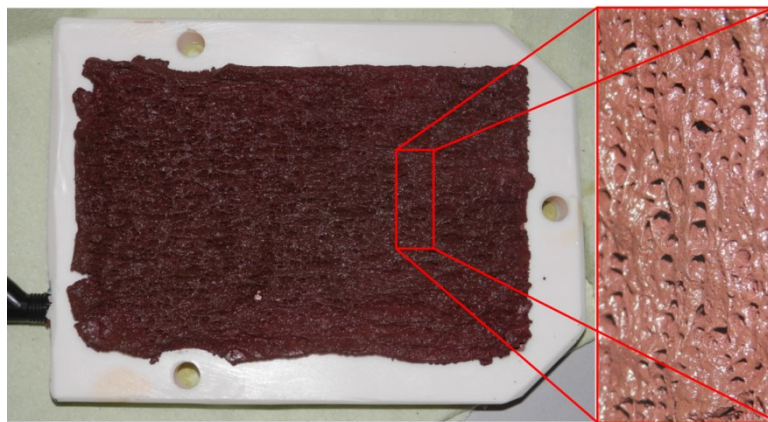


Abbildung 6.4: Darstellung der Kupferkathode nach 24-stündigem Tastversuch, links: Gesamtansicht, rechts: Vergrößerung

6.3.2 Durchflussmessung

Die Ergebnisse der Durchflussmessung liegen laut Abbildung 6.5 sehr nahe an den nach dem Faraday'schen Gesetz berechneten Werten, welche durch die roten sternförmigen Markierungen im Diagramm repräsentiert sind. Abbildung 6.6 zeigt die Abweichung der Messungen als Prozentsatz, wobei im Allgemeinen die Werte gut übereinstimmen, nur im unteren Abschnitt des Messbereichs liegen große Abweichungen vor, da das Rotameter laut

Hersteller bei geringen Durchflüssen nicht mehr exakt funktioniert. Aufgrund dieser Tatsache sind alle Diagramme bei 2,1 A Stromstärke leicht verfälscht. Wegen einer Abweichung der thermischen Eigenschaften des Gasgemisches gegenüber reinem Wasserstoff sollte das Messgerät immer um ca. 3 % mehr Durchfluss anzeigen als errechnet.

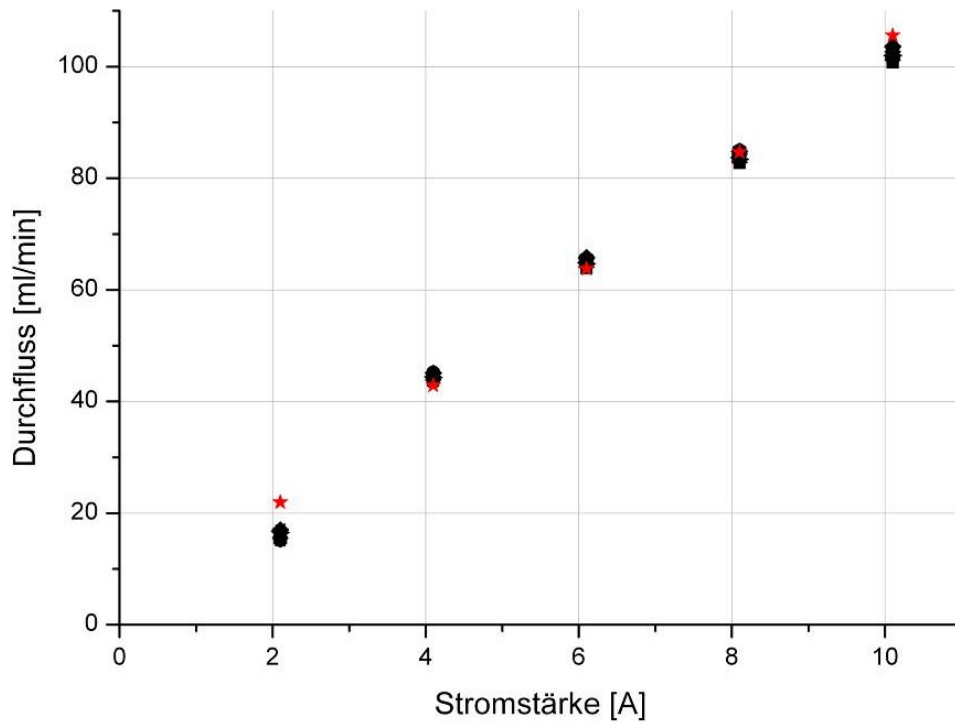


Abbildung 6.5: Durchfluss des Gasgemisches in Abhängigkeit der Stromstärke, schwarz: gemessene Werte, rot: errechnete Werte

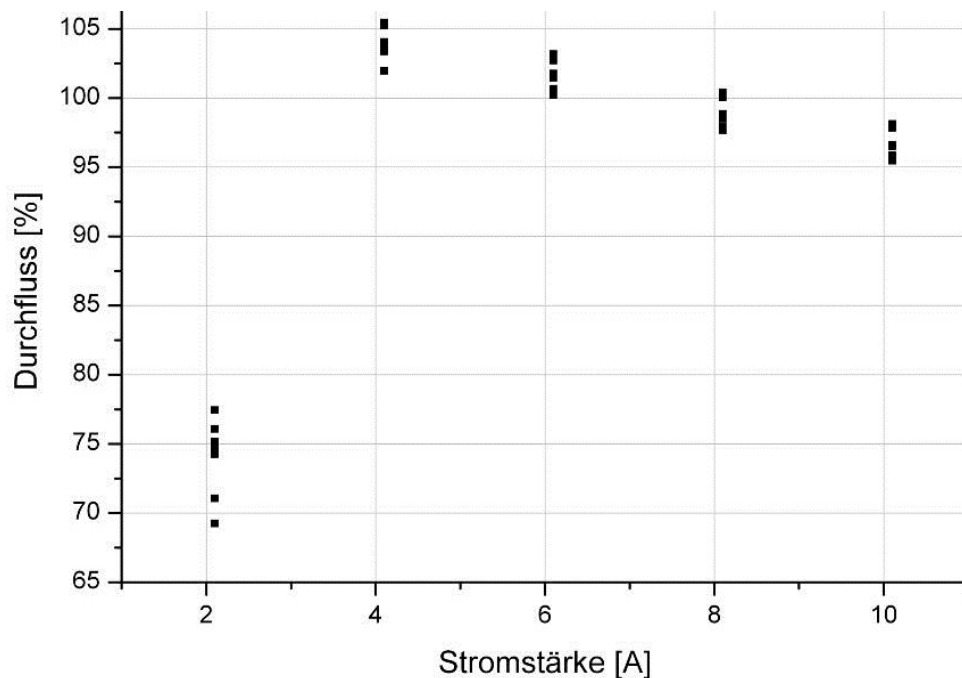


Abbildung 6.6: Darstellung der Durchflussmesswerte des Gasgemisches als Funktion der Stromstärke bezogen auf die errechneten Werte

6.3.3 Variation des Elektrodenabstandes

Abbildung 6.7 zeigt den Verlauf des spezifischen Energiebedarfs des Systems Stahl/Cu. Wie schon im Kapitel 3 erläutert sinken die Spannungsverluste mit kleiner werdender Stromdichte. Bei 2,1 Ampere müssten die Werte tendenziell um die 3,5 kWh/Nm³ liegen. Eine andere Darstellungsform der Wirkungsweise findet sich in Abbildung 6.8, diese Punkte entsprechen einer Invertierung des spezifischen Energieaufwandes.

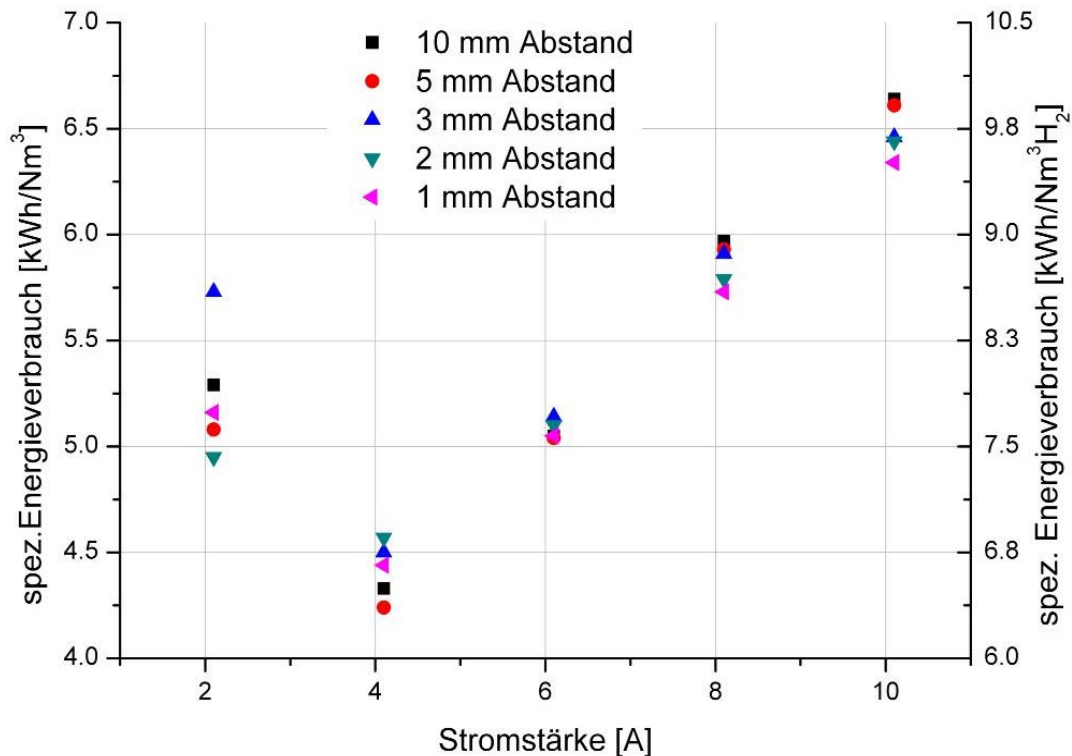


Abbildung 6.7: Darstellung des spezifischen Energiebedarfs des Systems Stahl/Cu bei unterschiedlichen Elektrodenabständen und Stromstärken

In diesen Graphen ändern sich die Werte scheinbar regellos, es fällt allerdings auf, dass bei großen Strömen und Distanzen geringere Wirkungsgrade auftreten als bei engen Abständen. Hingegen kehrt sich bei zu geringeren Stromstärken dieser Sachverhalt aber um. Die Ungenauigkeit der Durchflussmessung lässt sich bei einer Darstellung der Spannung über der Stromstärke (siehe Abbildung 6.9) reduzieren, da diese Größen den Input darstellen. Die Veränderung des Abstands bewirkt eine Verschiebung der Spannung, welche ein Maß für den Systemwiderstand bildet.

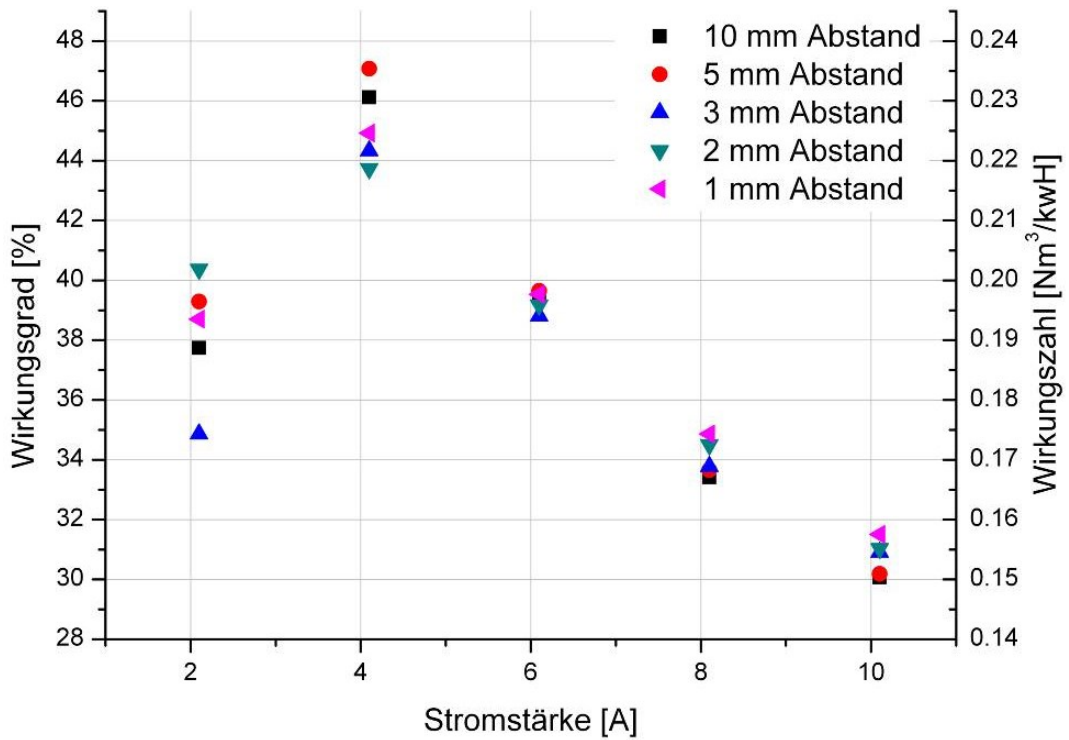


Abbildung 6.8: Darstellung des Wirkungsgrades der Kombination Stahl/Cu bei unterschiedlichen Elektrodenabständen und Stromstärken

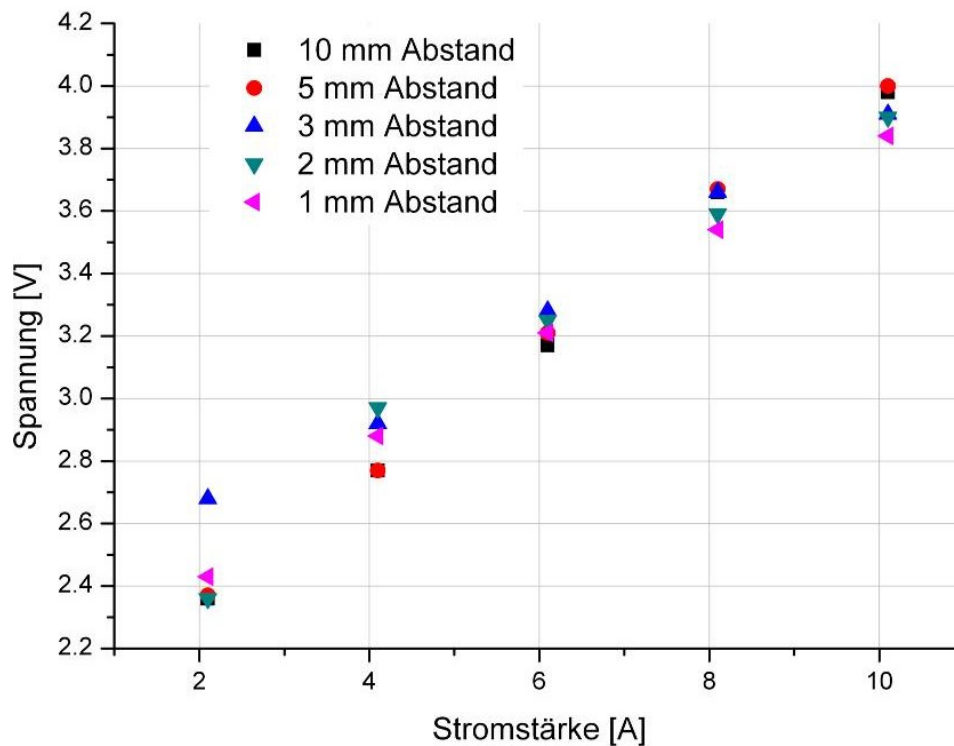


Abbildung 6.9: Darstellung der Spannungsänderung in Abhängigkeit von der Stromstärke und dem Elektrodenabstand im System Stahl/Cu

Die Auswirkungen des Elektrodenabstandes und der Stromstärke auf den Wirkungsgrad bzw. Widerstand (Spannung) erklärt die Ausbildung des beobachteten Kamineffektes. Bei großen Elektrodenabständen und Stromstärken bilden die Gasblasen eine Emulsion nach Abbildung 6.10 aus, wodurch die Leitfähigkeit des Elektrolyten sinkt, hierbei haben die vielen kleinen Gaskügelchen wenig Möglichkeit zu koaleszieren, weshalb geringe Auftriebskräfte auftreten. Jene die sich vereinigen, steigen schneller auf und führen zu einer Konvektion, welche an den Behälterwänden nach unten führt und die fein verteilten Gase mit sich nimmt. Diese geraten durch die Pumpwirkung wieder zwischen die Elektroden, weshalb in diesem Raum mehr Gas vorliegt.

Bei großen Abständen und kleinen elektrischen Strömen tritt nur eine schwache Strömung auf, wodurch nur an der Oberfläche eine Emulsion entsteht, die feine Blasen in den Gasraum abgibt. Mittlere Distanzen und kleine Amperezahlen bewirken wiederum die Ausbildung stärkerer Konvektion.

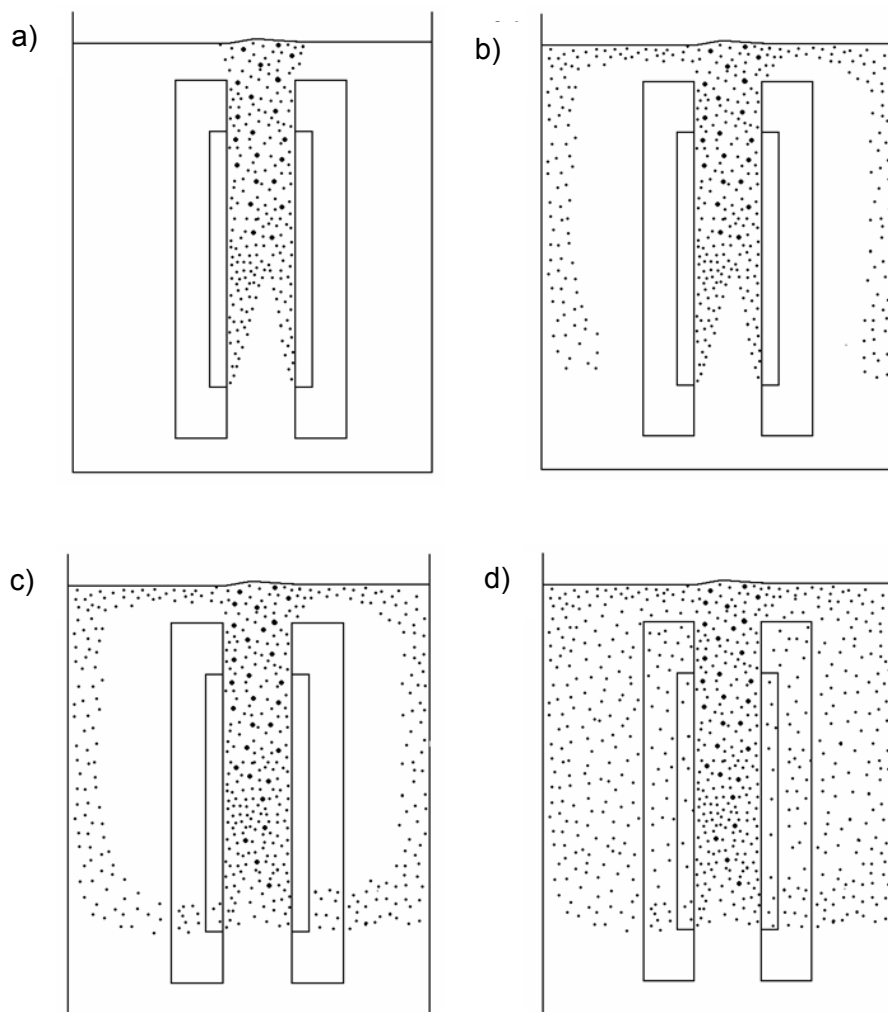


Abbildung 6.10: Schematische Darstellung der Ausbildung des Blasenregimes bei hohen Plattenabständen nach a) wenigen Sekunden; b) mehreren Sekunden; c) einigen Minuten und d) Stunden

Abbildung 6.11 zeigt die Blasenverhältnisse in der Lösung bei engen Spaltgeometrien. Die einfache Überlegung, dass in einem kleineren Volumen bei gleicher Gasbildung mehr Blasen vorliegen, stellt sich als falsch heraus, da es auf deren Größe ankommt. Aufgrund des geringeren Plattenabstandes vereinigen sich die kleine Bläschen eher und vergrößern dadurch ihren Durchmesser, was nach dem Stokes'schen Gesetz zu einem schnellen Aufsteigen führt, da doppelt so große Kugeln bei gleicher Dichte die vierfache Geschwindigkeit erreichen (dieses Gesetz gilt jedoch nur in bestimmten Bereichen der Strömungsverhältnisse). Dieser verstärkte Kamineffekt verursacht eine derartige Oberflächenturbulenz, wodurch eine nach unten gerichtete Konvektion an den Behälterwänden verhindert wird. Verbliebene kleine Gaskügelchen treten ebenfalls am Lösungsspiegel aus. Aufgrund dieser Tatsachen führen geringere Spaltabstände zu höchsten Wirkungsgraden im Experiment

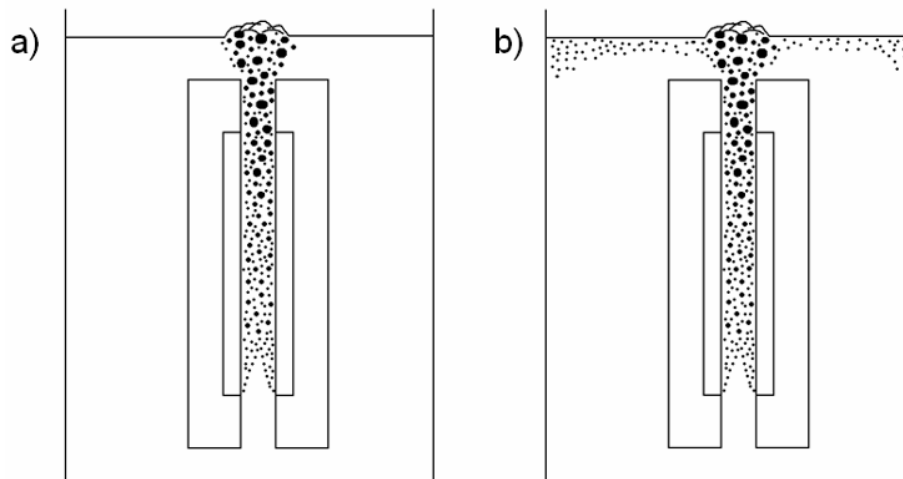


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung der Ausbildung des Blasenregimes bei engem Spalt nach
a) einigen Sekunden und b) mehreren Minuten

6.3.4 Variation der Temperatur

Eine Temperaturerhöhung steigert den Wirkungsgrad von alkalischen Elektrolysen, da die Viskosität sinkt, die Überspannungen abnehmen und die Kinetik der elektrochemischen Reaktionen zunimmt. Abbildung 6.13 verbildlicht die experimentellen Ergebnisse der Paarung Cu und Stahl bei Temperaturerhöhung. Wie zu erwarten, steigt die Wirkungszahl mit der Temperatur.

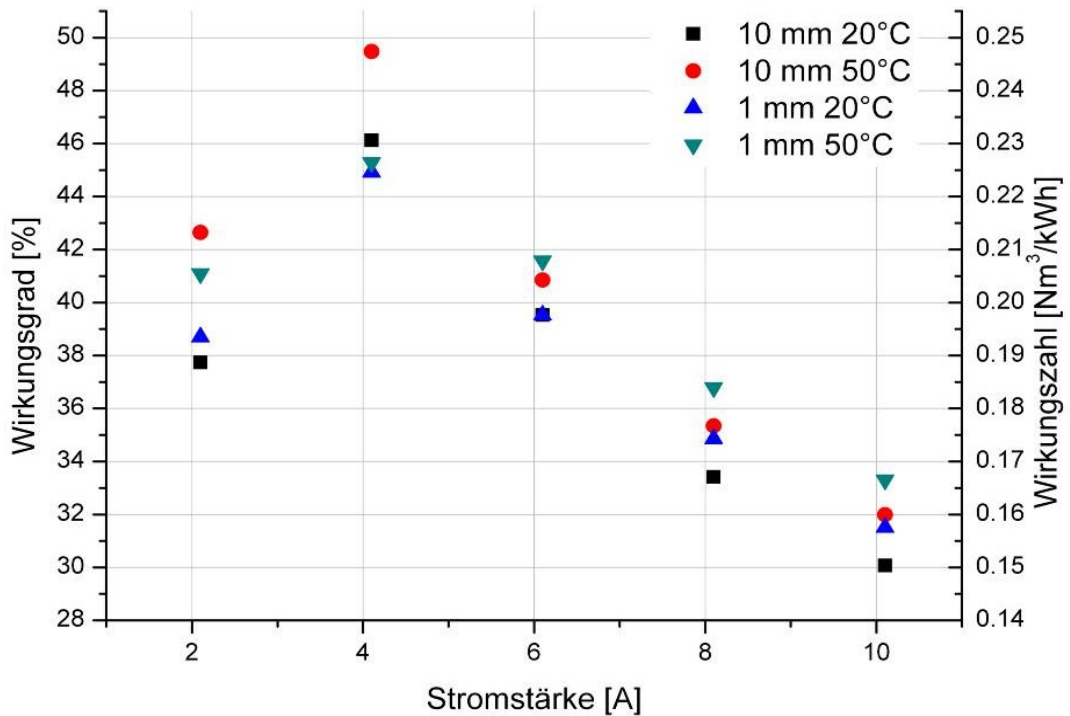


Abbildung 6.12: Darstellung des experimentell bestimmten Wirkungsgrades in Abhängigkeit von der Stromstärke bei Temperaturerhöhung im System Stahl/Cu

Abbildung 6.13 zeigt wiederum die Strom-Spannungs-Verhältnisse der Elektrolyse, welche sich im Wesentlichen analog zum Wirkungsgrad verhalten. Aus beiden Abbildungen und Beobachtungen geht hervor, dass der Kamineffekt hier ebenfalls zutrifft.

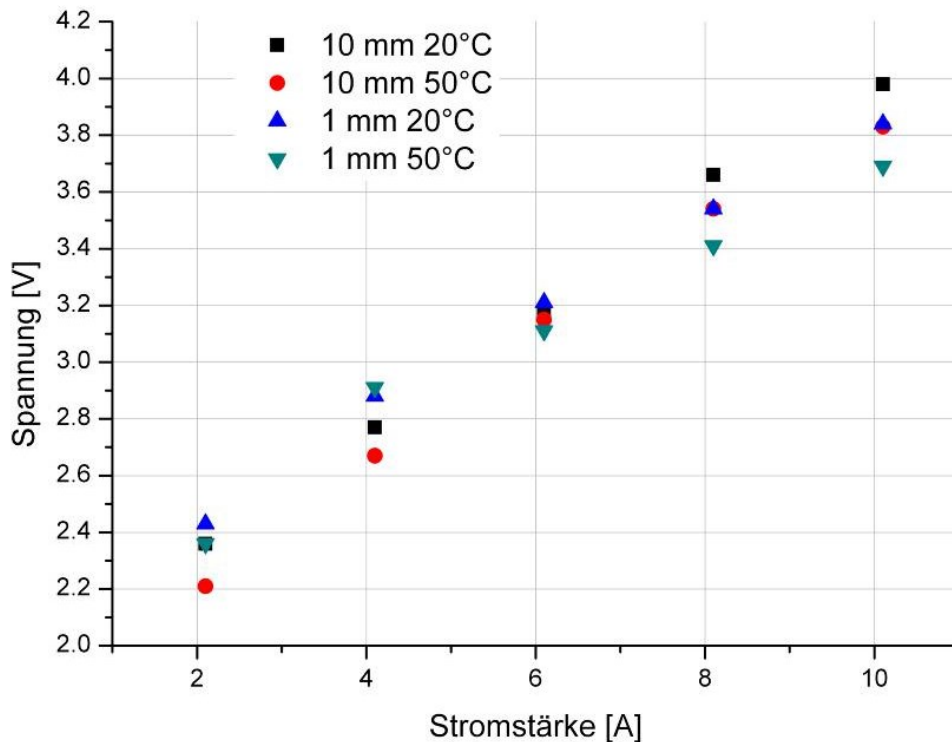


Abbildung 6.13: Darstellung der zugeführten Energie über der Stromstärke bei unterschiedlichen Temperaturen im System Stahl/Cu

6.3.5 Änderung der Elektrodenoberfläche

Die Oberflächenrauigkeit beeinflusst den Wirkungsgrad von alkalischen Elektrolysen sehr stark. Abbildung 6.15 vergleicht die Kurven der Paarungen Stahl/Cu und Ni/Ni mit unterschiedlich geschliffener Oberfläche bei 1 mm Elektrodenabstand, wobei ebenfalls festzustellen ist, dass feinere Schleifriefen die Energieausbeute erheblich verringern.

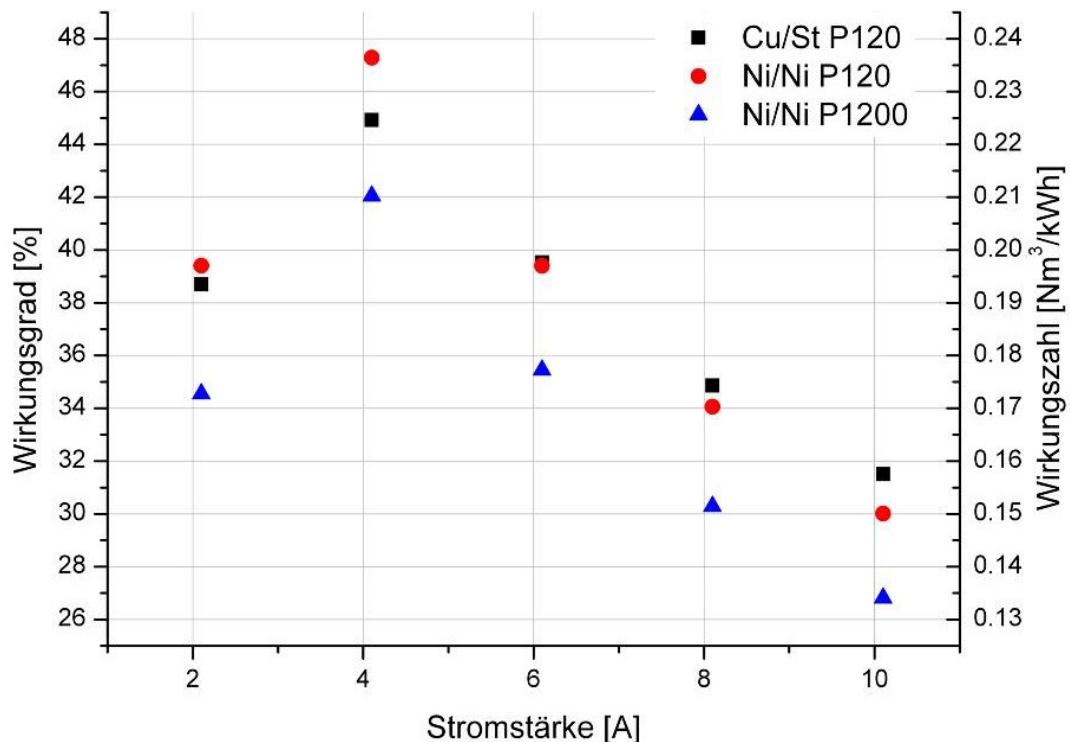


Abbildung 6.14: Darstellung des Einflusses der Oberflächenrauigkeit und des Elektrodenmaterials auf den Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Stromstärke

Abbildung 6.15 zeigt die nahezu linearen Strom-Spannungskurven für unterschiedliche Elektrodenmaterialien und Rauigkeiten bei einem Millimeter Plattenabstand. Der Vergleich verschiedener Materialien lässt erkennen, dass die Regressionsgeraden unterschiedliche Steigungen und Achsenabschnitte aufweisen. Die Art der Oberflächenbearbeitung verschiebt die Linien daher parallel. Deswegen eignet sich VPS-Ni mit Katalysator besonders gut, da es geringe Steigungen (materialbezogen) mit kleinen Ordinatenabschnitten aufgrund der porösen Oberfläche vereint. Eine Extrapolation der linearen Verläufe gegen null Ampere liefert näherungsweise die Gasbildungsüberspannung.

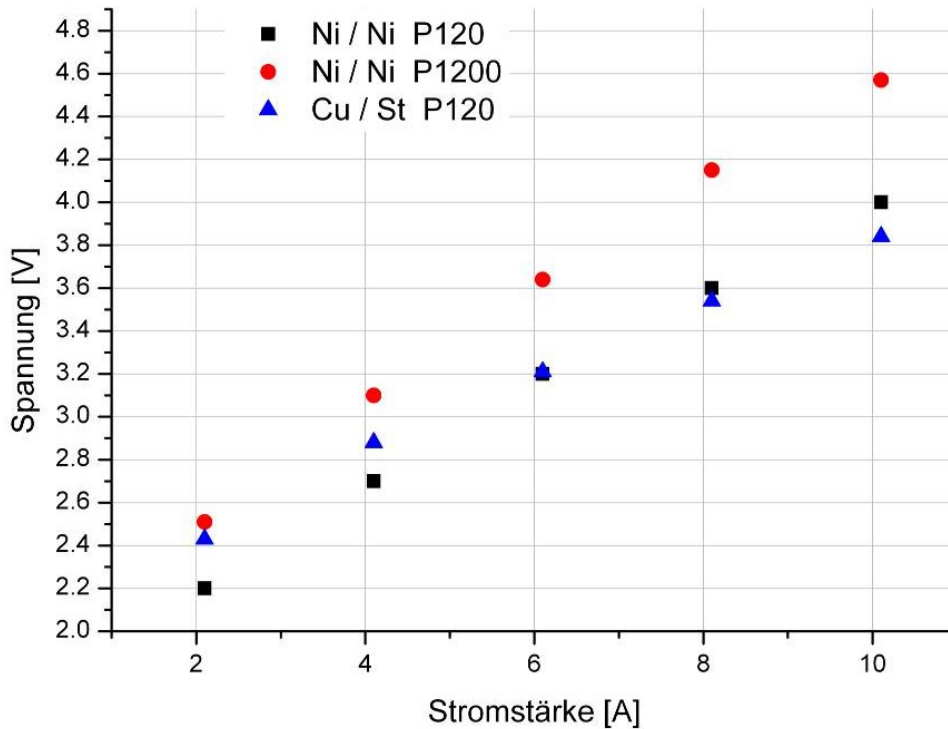


Abbildung 6.15: Zusammenhang zwischen Spannung und Stromstärke bei Material- bzw. Rauigkeitsänderung

6.3.6 REM-Untersuchungen an den Elektroden der Durchflussmessung

Untersuchungen der Elektrodenoberflächen mit dem Rasterelektronenmikroskop lassen Rückschlüsse auf korrosive und elektrolytische Vorgänge zu. Gebildete Abscheidungen verändern die Oberfläche und Korrosion kann die Werkstoffzusammensetzung verschieben, was zu inkonstanten Betriebsparametern führt, und deshalb in dauerhaft arbeitenden Elektrolysen unerwünscht sind.

Bedingt durch die Tiefeninformation des Elektronenstrahls und teilweise geringer Schichtdicken, weisen die energiedispersiv bestimmten Spektren und Zusammensetzungen nach der Elektrolyse lediglich eine Tendenz der Zusammensetzungsänderung.

Kombination Stahl/Cu:

Abbildung 6.16 veranschaulicht die Elektroden der Kombination Stahl/Cu nach den Versuchsreihen. An der Anode lässt sich mit freiem Auge keine Korrosion erkennen, da der metallische Glanz und die Schleifriefen deutlich in Erscheinung treten. Kathodenseitig ist das Kupfer durch eine schwarze Schicht ein wenig bedeckt, die Spuren von der mechanischen Bearbeitung lassen sich allerdings ebenfalls erkennen. Die kleinen Oberflächenbereiche, welche durch die Teflondistanzscheiben bedeckt waren, zeigen den typischen farbigen

Glanz von Kupfer. Dies lässt vermuten, dass der schwarze Belag nicht durch Korrosion der Kathode entstand, sondern eine elektrolytische Abscheidung geringer Metallmengen dafür in Betracht kommt.



Abbildung 6.16: Fotos der Elektroden nach 220 Stunden Einsatz; links: Kupferkathode; rechts: Stahlanode

Bei Betrachtung der Anode im Rasterelektronenmikroskop lassen dunkle Bereiche, welche die Umrisse von Kristallkörnern zeigen, auf einen korrosiven Angriff schließen. In Abbildung 6.17 ist die Sekundärelektronendarstellung ersichtlich. Diese Bezirke weisen einen höheren Gehalt an O, Si und Ni auf als die umgebende Fläche, wobei der Fe-, Mo- und Cr-Anteil niedriger liegt. Das Summenspektrum des hellen Bereichs (siehe Abbildung 6.18) beinhaltet die Elemente der Legierung sowie Kalium als Elektrolytrückstand und Magnesium, welches vom Füllstoff des 2-Komponenten-Harz stammen könnte. Tabelle 6.2 stellt die mittels EDX bestimmten Elementgehalte der Bereiche gegenüber, wobei das Verhalten der Inhaltsstoffe im Wesentlichen den Pourbaixdiagrammen aus Kapitel 7.2 folgt.

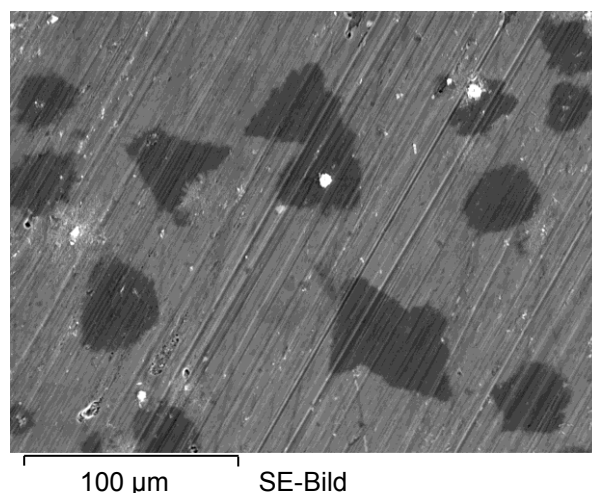


Abbildung 6.17: Sekundärelektronenbild des Reaktionsbereichs der Stahlanode

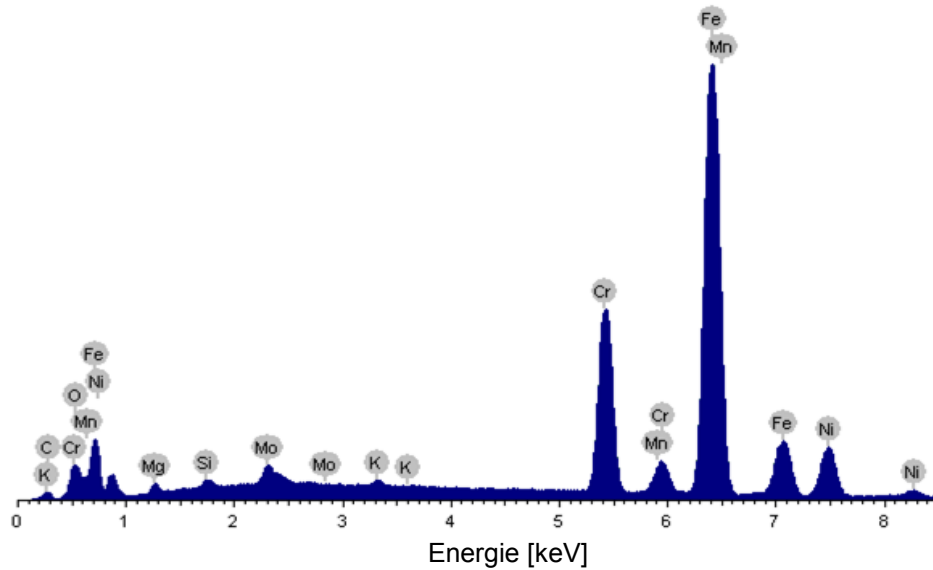


Abbildung 6.18: Spektrum der im Sekundärelektronenbild (Abbildung 6.17) hell dargestellten Flächen der Stahlanode

Tabelle 6.2: Gegenüberstellung der Elementgehalte zwischen den hellen und dunklen Zonen der Stahlanode

Bereich	Fe [m%]	Cr [m%]	Ni [m%]	K [m%]	Mn [m%]	Mo [m%]	Mg [m%]	O [m%]	Si [m%]
hell	62,17	16,77	11,24	0,28	1,25	2,15	0,82	3,07	0,39
dunkel	60,80	16,37	11,58	1,46	1,26	1,25	0,83	5,43	0,46

Abbildung 6.21 veranschaulicht die kathodisch abgelagerte schwarze Schicht im Rasterelektronenmikroskop, die aus feinen metallischen Kristallen besteht. Im Anhang, Abbildung 14.1, finden sich weitere Sekundärelektronenbilder derartiger Abscheidungen, welche sehr ähnliche Zusammensetzungen aufweisen.

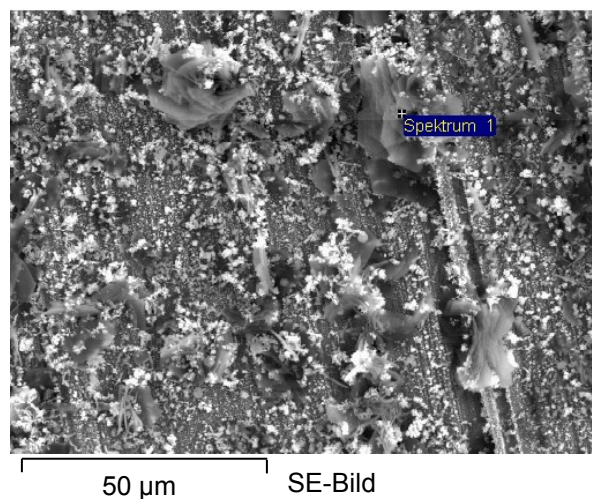


Abbildung 6.19: Sekundärelektronenbild des Reaktionsbereichs der Kupferkathode

Wie das zum Elektronenbild gehörende Spektrum in Abbildung 6.20 zeigt, liegt an der Kathode eine Vielzahl von Fremdelementen auf der Oberfläche des ursprünglichen Elektrodenkupfers vor. Chrom und Eisen gelangen durch Auflösung und Abscheidung von der Anode zur Kathode. Ca rührt höchstwahrscheinlich von einem Angriff des Einbettmittels her, dieses Element liegt bei kathodischen Bedingungen als Hydrid vor. Obwohl Zink in sehr geringen Mengen im Stahl vorkommt, gelangt dieses Metall vermutlich aufgrund der Anlösung des Kabelkontaktes in den Elektrolyten, da das Harz mit der Zeit Spalte ausbildet. Zusätzlich lassen sich K und Mo identifizieren.

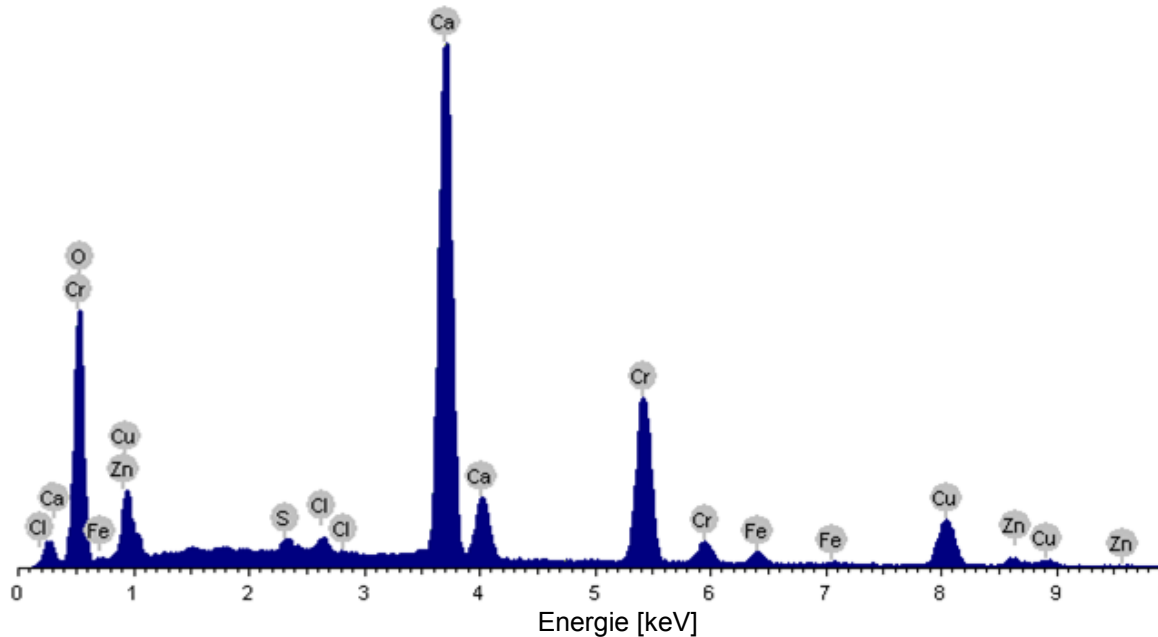


Abbildung 6.20: Spektrum des im SE-Bild in Abbildung 6.19 gekennzeichneten Punktes der Kupferkathode

Kombination Ni/Ni:

Folgende Tabelle 6.3 gibt die Quantifizierung der Elemente aus dem vorherigen Spektrum wieder, die Höhe des Sauerstoffgehalts korreliert mit der Kalziummenge. Ähnliche Zusammensetzungen konnten auch in anderen Arealen der Elektrodenoberfläche bestimmt werden.

Tabelle 6.3: Elementgehalt der im Sekundärelektronenbild (Abbildung 6.19) markierten Abscheidung

Element	Fe	Cr	Ca	Cu	Zn	Cl	O
Gehalt [m%]	1,14	14,49	21,81	10,61	2,06	0,57	44,28

Die Anode aus Abbildung 6.21 erscheint nahezu metallisch blank, weist jedoch vereinzelte Flecken von Elektrolytrückständen auf. Die Abscheidungen an der Nickelkathode besitzen

keine guten Hafteigenschaften, ein gründliches Abspülen würde diesen braun-schwarzen Überzug entfernen. Wie im linken Bild zu erkennen, verwischen die Abscheidungen selbst bei leichtem Fingerkontakt im Zuge des Ausbaus. An beiden Elektroden lassen sich die Schleifriefen noch sehr gut zu sehen. In diesem Fall sind die Bleche mit einem neuartigen, chemisch stabileren Einbettmittel umgossen.

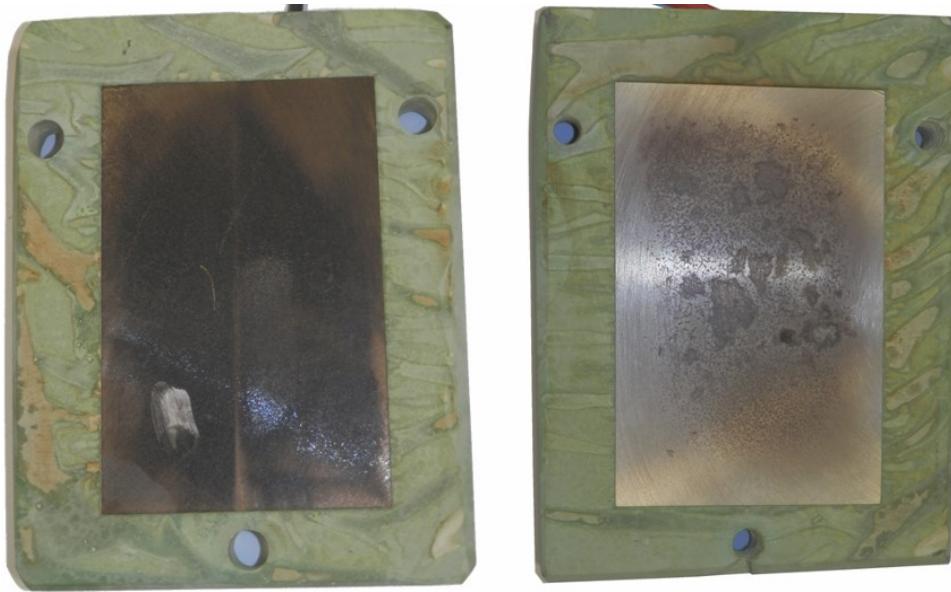


Abbildung 6.21: Fotos der Nickelelektroden nach 200 Stunden Einsatz; links: Kathode; rechts: Anode

Das Rasterelektronenmikroskop detektiert, wie in Abbildung 6.23 ersichtlich, an der Anode nur die Elemente Ni, K und O, manche Spektren weisen zudem Titan in sehr geringen Spuren auf. Alle in Abbildung 6.22 hell dargestellten Strukturen bestehen aus Kaliumhydroxid, welches bei der Trocknung auskristallisiert. In dieser sowie weiteren Abbildungen im Anhang (Abbildung 14.2) sind keine offensichtlichen Korrosionsschäden festzustellen.

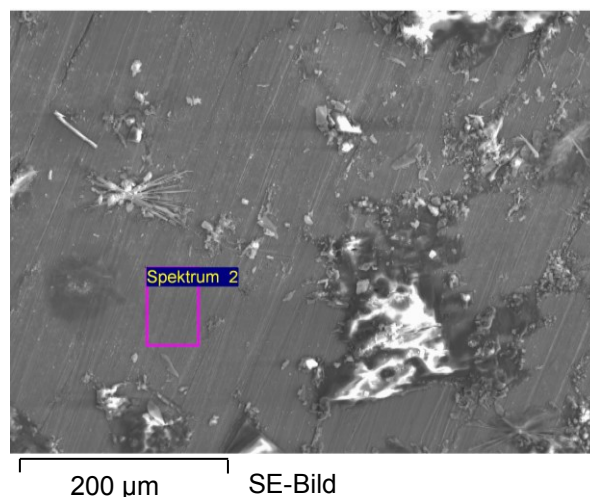


Abbildung 6.22: Sekundärelektronenbild des Reaktionsbereichs der Nickelanode

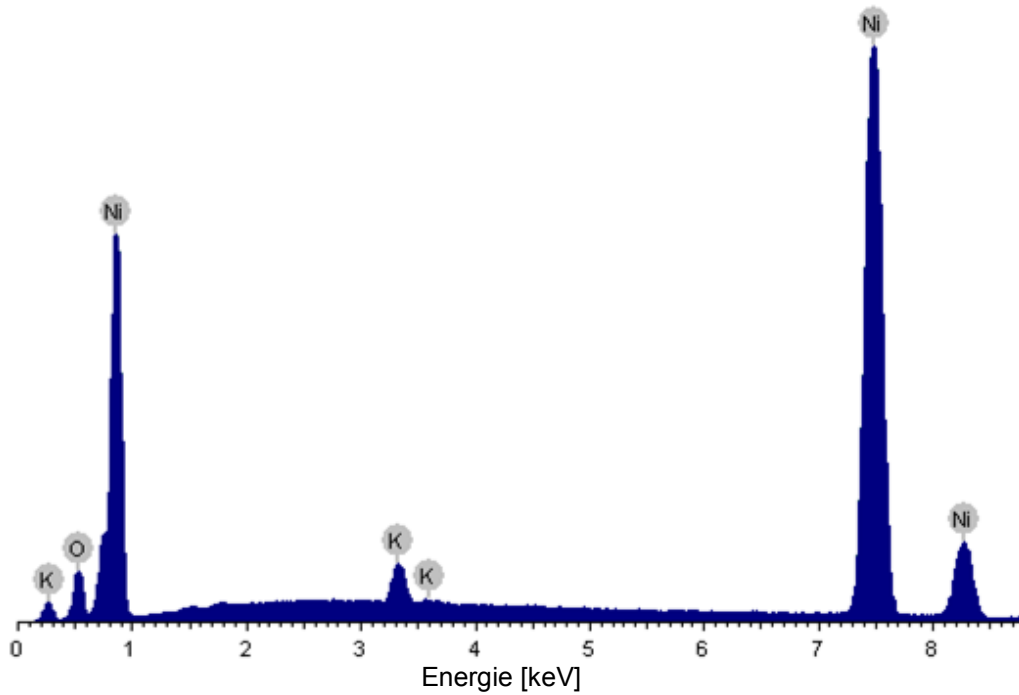


Abbildung 6.23: Spektrum des im Sekundärelektronenbild (Abbildung 6.22) gekennzeichneten Bereichs der Nickelanode

Die in Tabelle 6.4 angeführten Elementkonzentrationen lassen auf Kaliumhydroxidrückstände schließen. Der stöchiometrische Überschuss an Sauerstoff ist auf den Anteil der Nickelpassivschicht sowie auf die Detektionsungenauigkeit rückzuführen.

Tabelle 6.4: Elementgehalt des im Elektronenbild (Abbildung 6.22) eingerahmten Areals der Nickelanode

Element	Ni	O	K
Gehalt [m%]	92,95	4,77	2,22

Die mit freiem Auge sichtbare schwarz-braune Schicht besteht laut EDX-Analyse im Rasterelektronenmikroskop aus Eisen und Zink, da wiederum keine vollständige Isolierung der elektrischen Kontaktstelle zum Elektrolyten vorlag und diese Elemente daher elektrolytisch an die Kathode gelangt. Dies stellt die einzige Möglichkeit dar, denn lediglich die Klemmschrauben bestehen aus verzinktem Stahl. Abbildung 6.24 zeigt die Oberfläche der Kathode unter verschiedenen Vergrößerungen, wobei das linke Sekundärelektronenbild den Fokus auf einen Riss in der Abscheidungsschicht legt. Das Grundmaterial weist keine Anzeichen von Korrosion auf, dies bekräftigen EDX-Messungen, welche in ihrem Spektrum verschwindend kleine K-, Fe- und Zn-Peaks aufweisen.

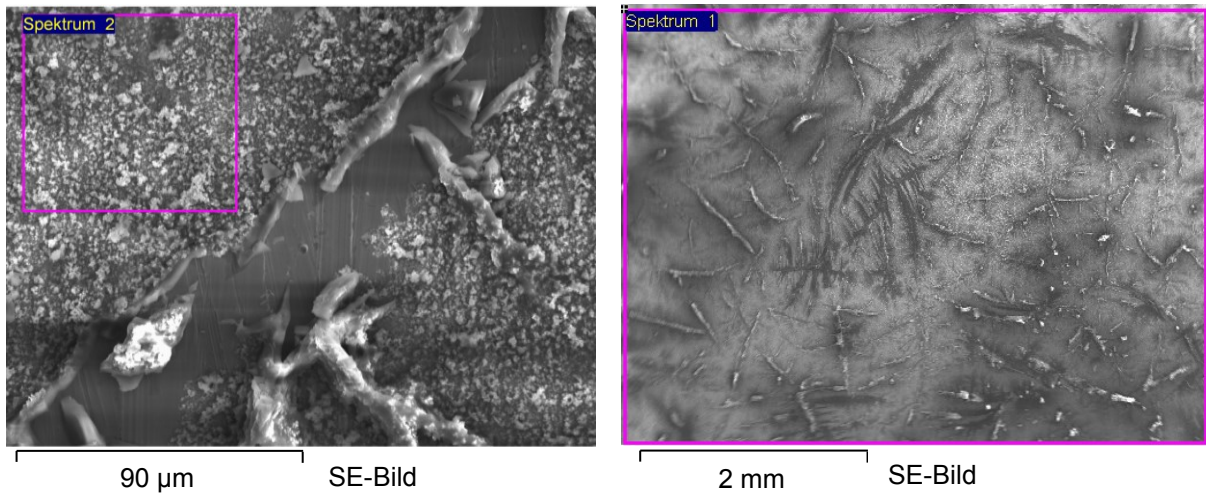


Abbildung 6.24: Sekundärelektronenbilder der Nickelkathode in unterschiedlichen Vergrößerungen

Abbildung 6.25 zeigt das Summenspektrum des im linken Sekundärelektronenbild gekennzeichneten Bereichs, der zugehörige Sauerstoffgehalt (siehe Tabelle 6.5) liegt höher als die Stöchiometrie von KOH zulässt, weshalb man auf eine Oxidation anderer Elemente sowie eine Messungenauigkeit schließen kann.

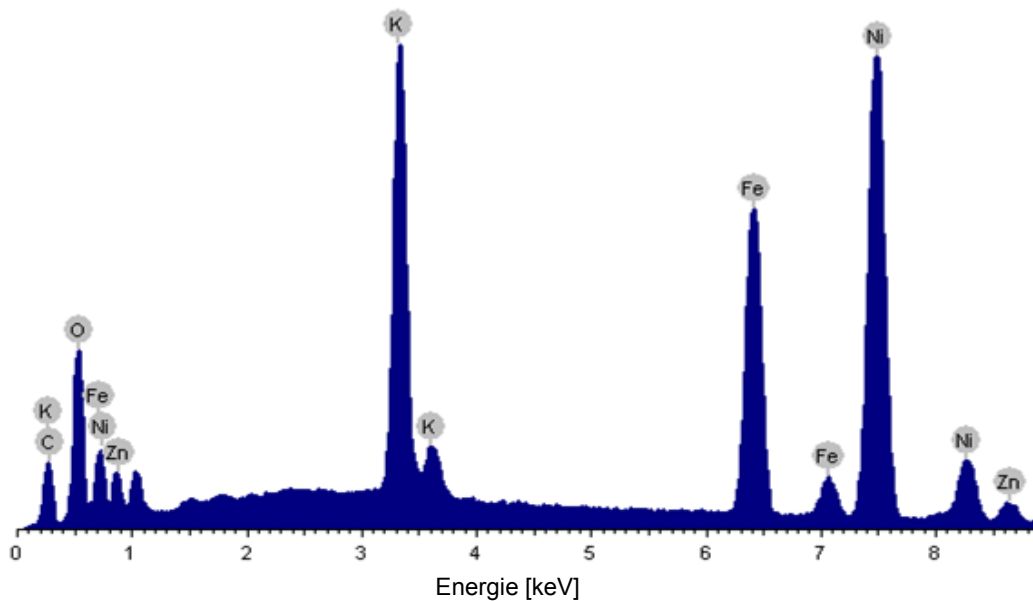


Abbildung 6.25: Typisches Summenspektrum der Abscheidungen an der Nickelkathode

Tabelle 6.5: Exemplarischer Elementgehalt des kathodischen Elektrodenbelags der Nickelkathode

Element	Fe	Ni	Zn	K	O
Gehalt [m%]	18,48	46,04	3,34	10,21	14,55

EDX-Analysen an den eingedampften Elektrolytlösungen zeigen keine Verunreinigungen, da durch die hohe Polarisation anodisch gelöste Elemente an der Kathode wieder zur Abscheidung kommen.

In Kraftfahrzeugmotoren eingesetzte Werkstoffe wie beispielsweise Aluminiumlegierungen weisen oft keine Beständigkeit gegen alkalische Medien auf, wodurch sich die Frage ergibt, ob im Betrieb der Zelle bei Temperaturen bis 50 °C eine erhebliche Menge Kaliumhydroxid in die Dampfphase übergeht und somit in den Motor gelangen könnte. Dies klären EDX-Messungen an gesättigten Silicagel-Partikeln aus dem Filter (f) in Abbildung 6.2, diese deuten auf keine Kaliumkontamination hin, was Abbildung 6.26 mit einem der gemessenen Summenspektren und dem zugehörigen Sekundärelektronenbild zeigt.

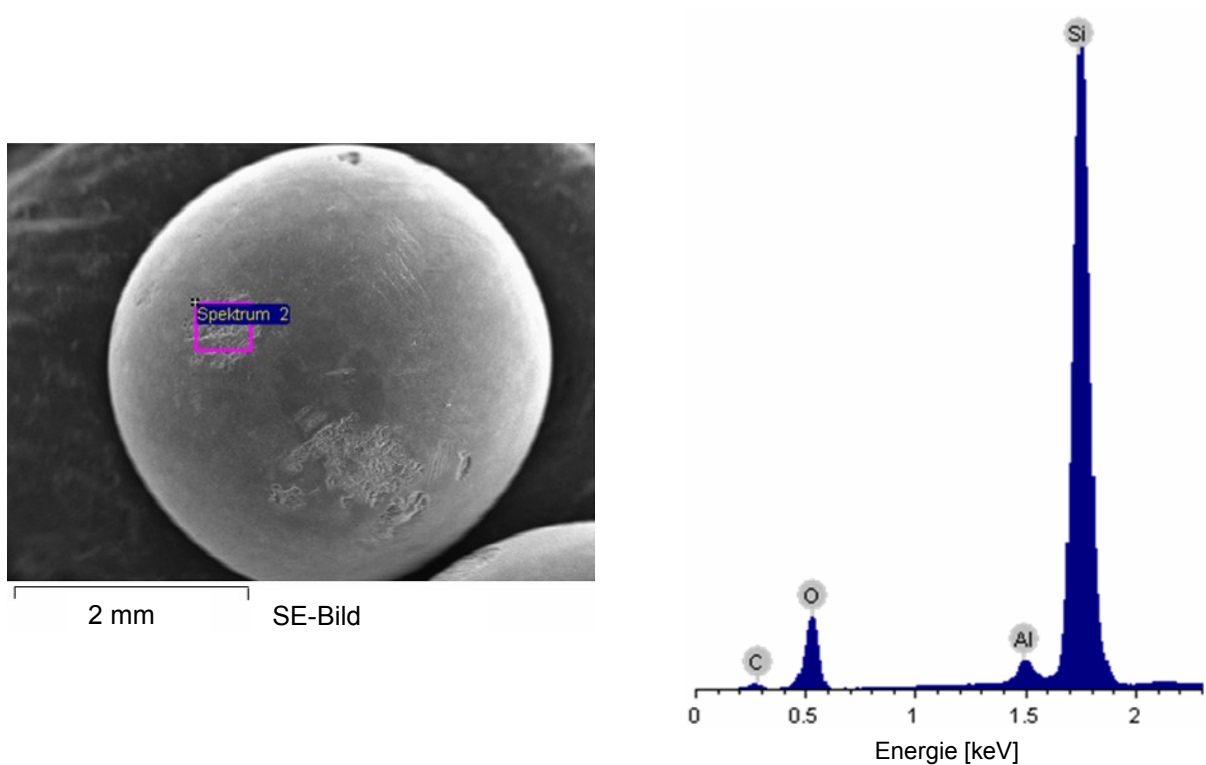


Abbildung 6.26: Links: Sekundärelektronenbild eines bei 50 °C verwendeten Silicagel-Kügelchens aus dem Filter (f) in Abbildung 6.2; rechts: Summenspektrum des im SE-Bild ausgewiesenen Areals

7 Langzeitkorrosionsuntersuchungen an verschiedenen Elektrodenpaarungen

Alkalische Elektrolysen können nur dann mit konstantem Wirkungsgrad funktionieren, wenn im chemischen und geometrischen Sinn keine Veränderungen an den Elektroden auftreten.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Untersuchungen von jenen Elektrodenmaterialien, welche aus korrosionstechnischer als auch ökonomischer Sicht von Interesse sind. Experimentell erfolgen Langzeitkorrosionstests, deren Analyse mittels Differenzwägung und Rasterelektronenmikroskopie stattfindet. Weiters wird eine Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den bekannten Pourbaixdiagrammen durchgeführt.

7.1 Experimenteller Aufbau

Bei der experimentellen Anordnung aus Abbildung 7.1 befinden sich lediglich die Elektroden mit der Lösung in Kontakt, womit eine Kontamination der Proben verhindert wird.

Die Einstellung praxisnaher Stromstärken führt zu derart hohen Spannungen, welche technisch bei weitem nicht erreicht werden, weshalb während des gesamten Langzeitkorrosionstest ein konstantes Potenzial von drei Volt bei fünf parallel geschalteten Elektrodenpaaren anliegt. Die polierten Elektroden bestehen aus Ti (Grade 2), Mg (Guss 99,8 %), ULC-Stahl sowie denselben Legierungen wie bei der Parametervariation (Kapitel 6), und finden je nach erwarteter Beständigkeit als Anode bzw. Kathode Anwendung.

Die Elektrolytkonzentration beläuft sich während des Experiments analog zu technischen Anwendungen auf 20-40 m% KOH, wobei die Konzentration volumetrisch (das heißt eine definierte KOH-Menge auf ein bestimmtes Messbechervolumen) eingestellt und überwacht wird. Das Experiment läuft über 90 Tage ohne Thermostatisierung bei durchschnittlich 26 °C. Regelmäßige Kontrollen garantieren den richtigen KOH-Anteil und visuelle Beobachtungen erlauben einen qualitativen Vergleich der produzierten Gasmenge. Als Energieversorgungseinheit dient ein analoger Potentiostat, wobei ein nachgeschaltetes digitales Multimeter die genaue Einstellung der Betriebsspannung ermöglicht.

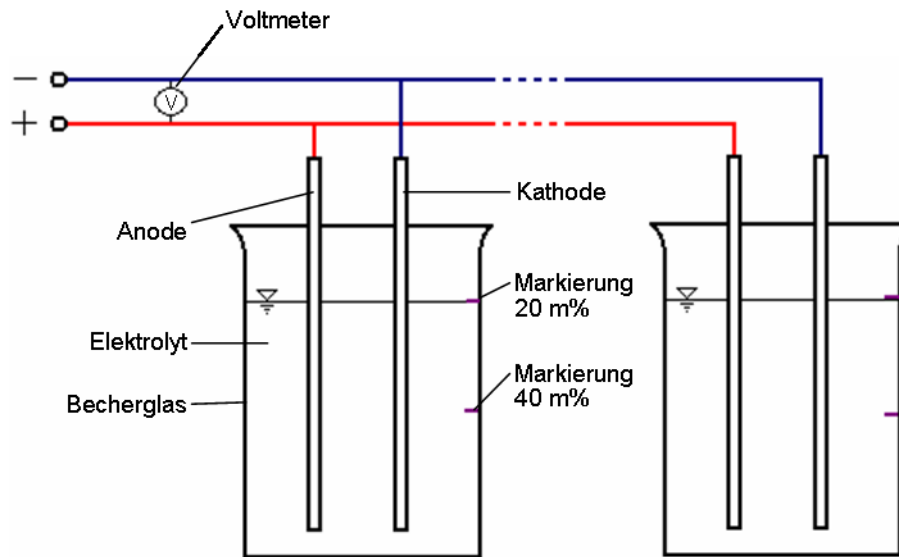


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des Aufbaus für die Langzeitkorrosionsversuche

7.2 Ergebnisse der Untersuchungen

Vor dem Experiment weisen alle Materialien einen unterschiedlich intensiven, metallischen, silbrigen Glanz auf, Abbildung 7.2 gibt einen Überblick der verwendeten Metalle nach einer Versuchsdauer von 2160 Stunden. Die obere Reihe zeigt die Anoden und die untere die Kathoden, wobei diese jeweils mit der Elektrode darüber die Kombinationen für einen Versuch darstellen. Die positiv polarisierten Metalle (obere Reihe) weisen eher Anzeichen eines elektrochemischen Angriffs auf als die Werkstoffe auf der negativen Seite (untere Reihe). Je nach Betrachtungswinkel sehen die Reaktionsprodukte unterschiedlich aus, senkrecht betrachtet lässt die Nickelanode keine farbliche Änderung erahnen, bei flachwinkliger Untersuchung scheint eine leichte Brünierung vorzuliegen. Die nun folgenden Bilder in Abbildung 7.2 zeigen daher die Elektroden aus unterschiedlichster Perspektive, um die Elektrodenoberfläche sowie Korrosionsprodukte bestmöglich darzustellen.

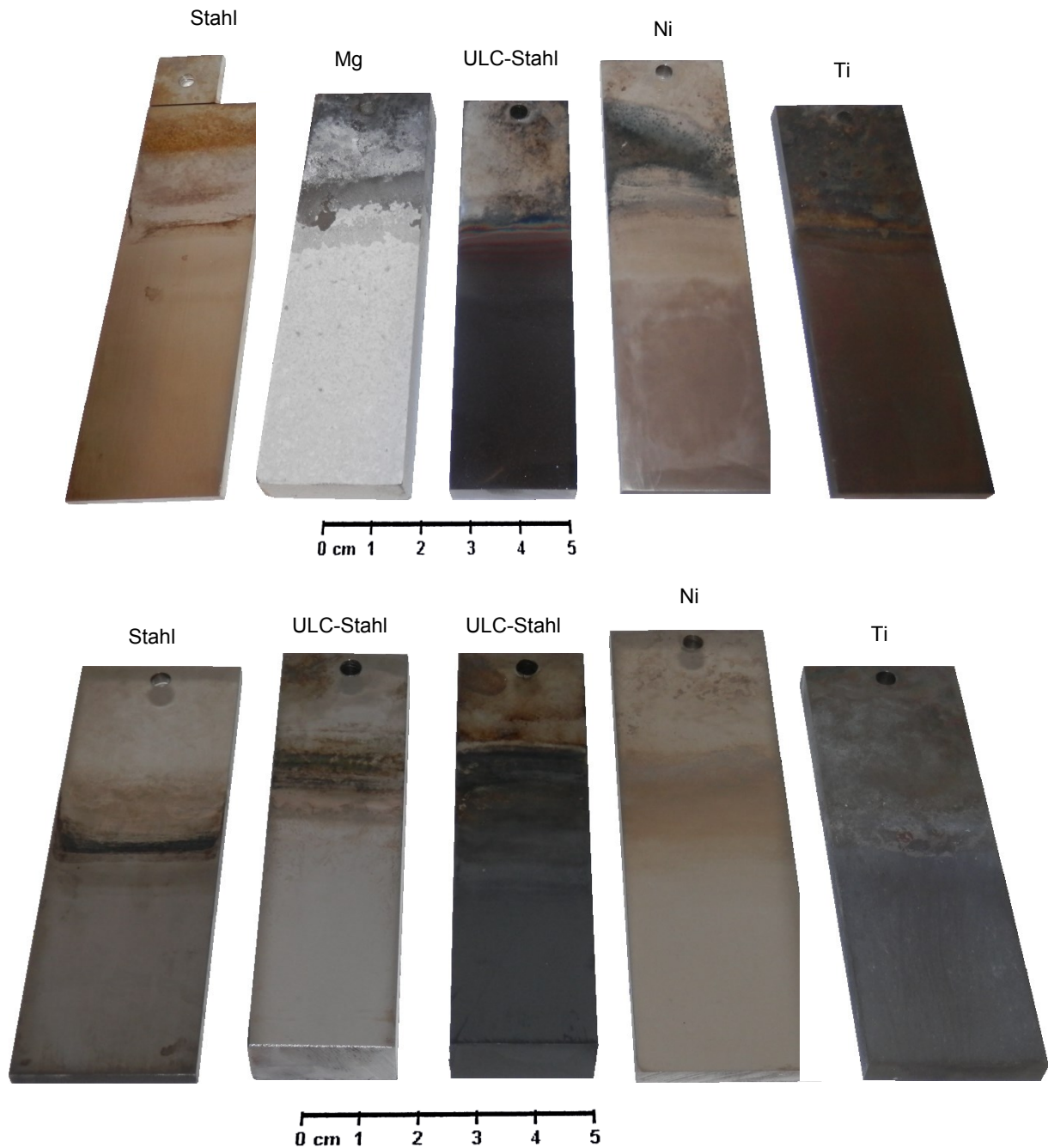


Abbildung 7.2: Darstellung der Elektroden nach dem Korrosionstest, obere Reihe: Anoden, untere Reihe: Kathoden

7.2.1 Kombination Stahl/Stahl

Fe, Cr, Mo, Mn und Ni sind die Hauptlegierungsbestandteile des verwendeten Stahlstyps. Diese Elemente weisen je nach Polarisation unterschiedliche chemische Beständigkeiten gegenüber dem Elektrolyten auf, weshalb bei unedlen Phasen die Möglichkeit der Auflösung besteht. Abbildung 7.3 zeigt die Tendenzen der vier Hauptmetalle, wobei die pH-Werte im System zwischen 14 und 15 liegen.

- Reines Cr würde sich anodenseitig aufgrund der Ionenstabilität in jedem Fall auflösen, kathodisch liegt es im Grenzbereich der Passivität, da bereits geringe Cl-Gehalte die stabile Deckschichtbildung verhindern. Erst bei sehr hoher negativer Polarisation zeigt dieses Refraktärmetall Immunität.
- Molybdän löst sich bei positiver Spannung auf, als Gegenelektrode geschaltet verhindert der Überschuss an Elektronen die Korrosion.
- Mn weist bei den gegebenen Elektrolysebedingungen nur als Kathode Beständigkeit auf.
- Fe passiviert bei positivem Potenzial, bei entgegengesetzter Polarität verschiebt sich das Material dank der Wasserstoffüberspannung in Richtung Beständigkeit.
- Ni erweist sich dem Fe chemisch sehr ähnlich, hier gelten die gleichen Aussagen wie zuvor. Beide Metalle korrodieren allerdings bei -0,8 V.

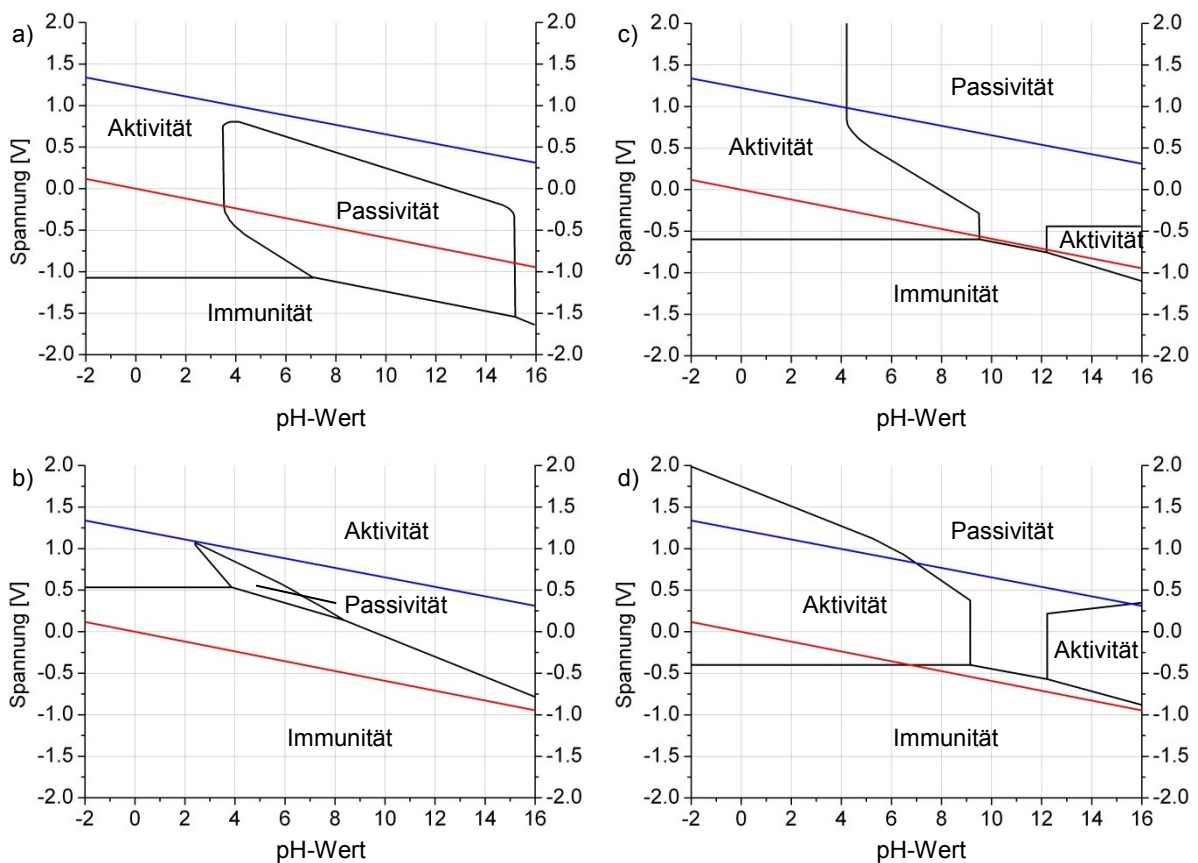


Abbildung 7.3: Vereinfachte Pourbaixdiagramme von a) Chrom; b) Molybdän; c) Eisen; d) Nickel inklusive der Stabilitätslinien von Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) unter Berücksichtigung von Hydroxidbildung [32]

Die SE-Bilder der noch ungetesteten Bleche in Abbildung 7.4 zeigen viele fein verteilte Inhomogenitäten, welche aufgrund der Tiefeninformation des Elektronenstrahls nicht vom

Basismaterial zu unterscheiden sind. Ein typisches Summenspektrum dieser Legierung findet sich in Abbildung 6.18. An den dunklen Stellen der Abbildung 7.4 liegt der Mn-, Ca-, O- und Cr-Anteil erheblich höher als im übrigen Material, laut Pourbaixdiagrammen besteht hier die Gefahr der Auflösung. [32]

Die getestete Anode erscheint leicht bräunlich mit metallischem Glanz, weshalb dieser Umstand auf nur leichte Korrosionserscheinungen bzw. Passivierung hinweist. An der Kathode tritt lediglich im Bereich des Meniskus und darüber aufgrund der Krustenbildung eine Farbänderung auf.

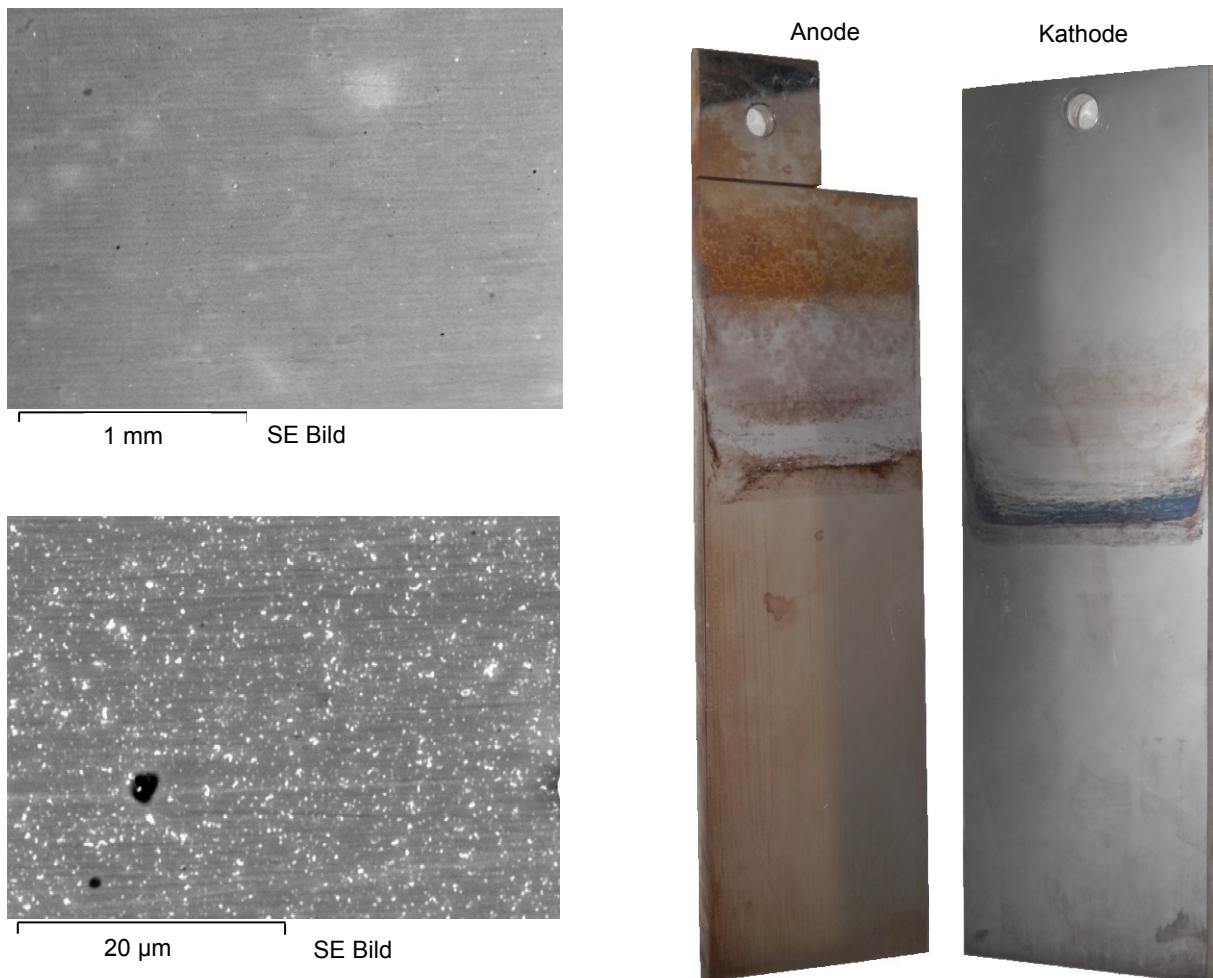


Abbildung 7.4: Links: Elektronenbilder des unerprobten Stahls in unterschiedlichen Vergrößerungen; rechts: Fotos der getesteten Stahlelektroden

Im gesamten Reaktionsbereich der Anode (siehe Abbildung 7.5) zeigt sich ein ähnliches Sekundärelektronenbild mit zahlreichen dunklen Flecken, welche bei starker Vergrößerung sphärische Ablagerungen, wie in der rechten Darstellung ersichtlich, aufweisen. Diese Kügelchen haben aufgrund der Tiefeninformation des Elektronenstrahls annähernd die gleiche Elementkomposition wie der Stahl, mit dem Unterschied, dass der Ca- und O-Gehalt leicht erhöht sind. Diesen Sachverhalt stellen Abbildung 7.6 und Tabelle 7.1 dar. Aus dem

Potenzial-pH-Diagramm ist die Stabilität von CaO und somit dessen Vorhandensein ableitbar, der Ursprung dieses Erdalkalimetalles liegt höchstwahrscheinlich im Elektrolyten, welcher laut Hersteller geringe Mengen Ca enthält. Untersuchte Einschlüsse enthalten dieses Element zwar ebenfalls, welche allerdings aufgrund der Passivität auf der Anoden- und Kathodenseite nicht in Lösung gehen sollten. [50][51]

Im Vergleich zu den Ausgangselektroden (siehe Abbildung 7.4 links unten) entfallen die vielen hellen, fein verteilten Partikel, an deren Stelle verbleiben jedoch Löcher, welche einen detektierbaren Chloranteil im Spektrum zeigen.

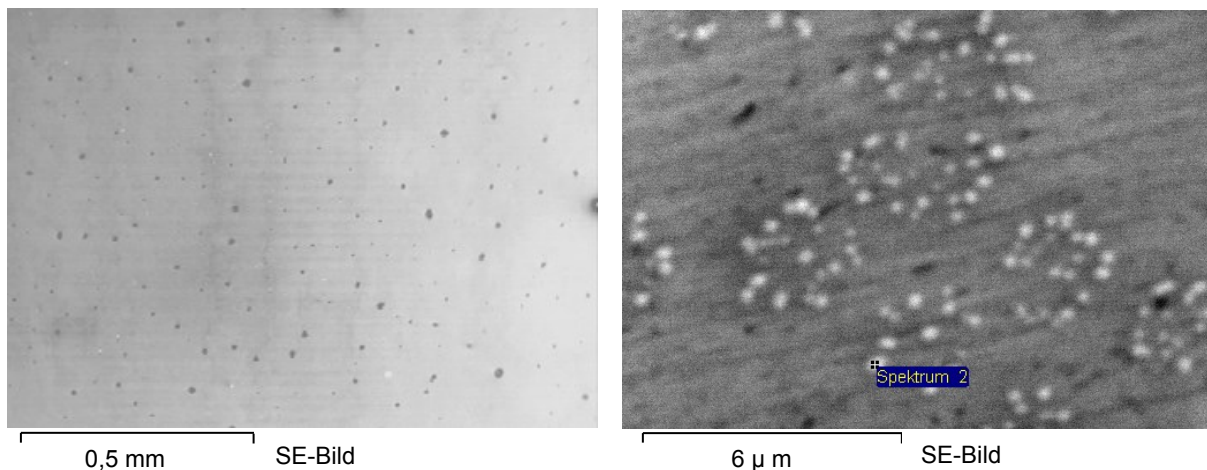


Abbildung 7.5: Sekundärelektronenbilder aus dem Reaktionsbereich der Stahlanode; links: Übersichtsbild; rechts: Vergrößerung der dunklen Flecken

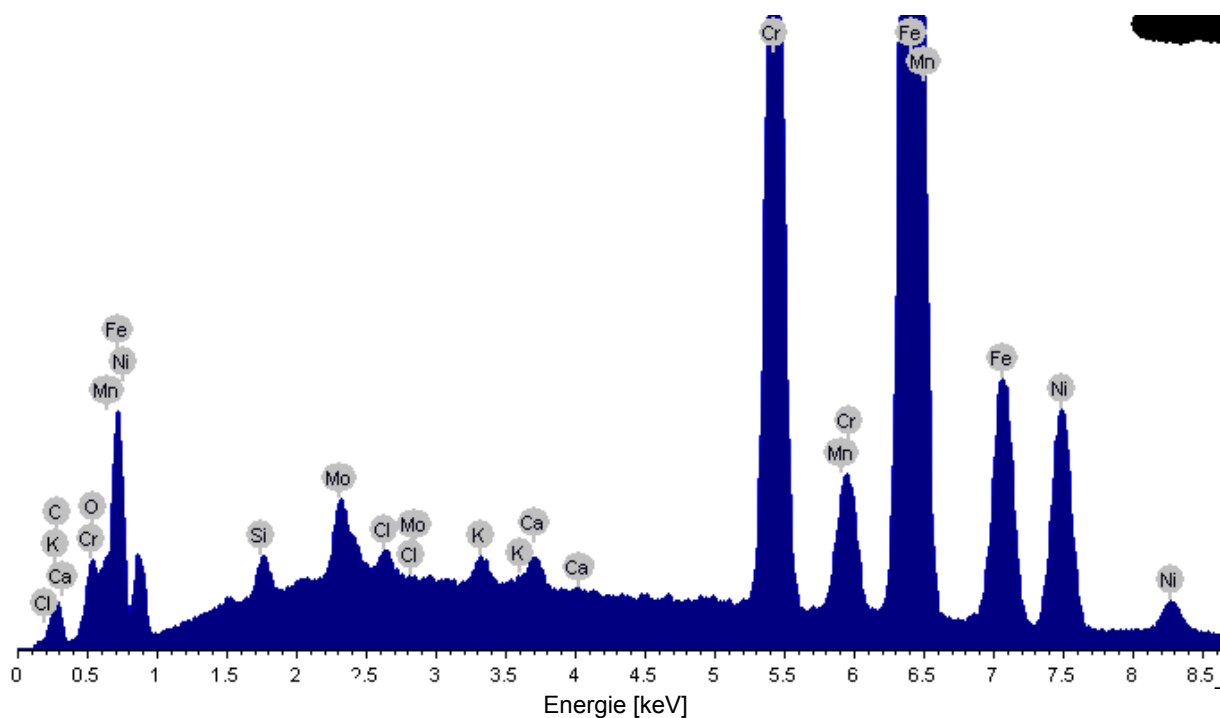


Abbildung 7.6: Spektrum des markierten Punktes in Abbildung 7.5

Tabelle 7.1: EDX-Analyse des gekennzeichneten Punktes in Abbildung 7.5

Element	Fe	Cr	Ni	K	Mn	Mo	Cl	O	Si
Gehalt [m%]	62,17	16,81	11,21	0,31	1,27	1,98	0,27	1,58	0,46

Einen weiteren Gefügebestandteil stellen die dunklen Bereiche in Abbildung 7.8 dar, welche mit fortschreitender chemischer Beanspruchung Cr und Mn verlieren. An derartigen Einschlüssen entstehen anodisch Löcher. Abbildung 7.7 zeigt beispielhaft das SE-Bild mit zugehörigen Elementverteilungsbildern. Diese belegen, dass hauptsächlich Ca sowie O zurückbleiben und zusätzlich die Cl-Konzentration steigt.

Eine weitere Verunreinigung dieser Art, welche aufgrund der Elektrolyt-Konzentrationsveränderung zeitweise an der Atmosphäre liegt, zeigt Abbildung 14.3. Bei diesem Einschluss sind Cr und Mn noch nicht aufgelöst.

Im Vergleich zur Ausgangszusammensetzung weisen alle Spektren höhere Sauerstoffanteile auf, da bei anodischen Bedingungen meist Oxide und Hydroxide stabil vorliegen (Wasserstoff lässt sich aber mittels REM-EDX nicht nachweisen).

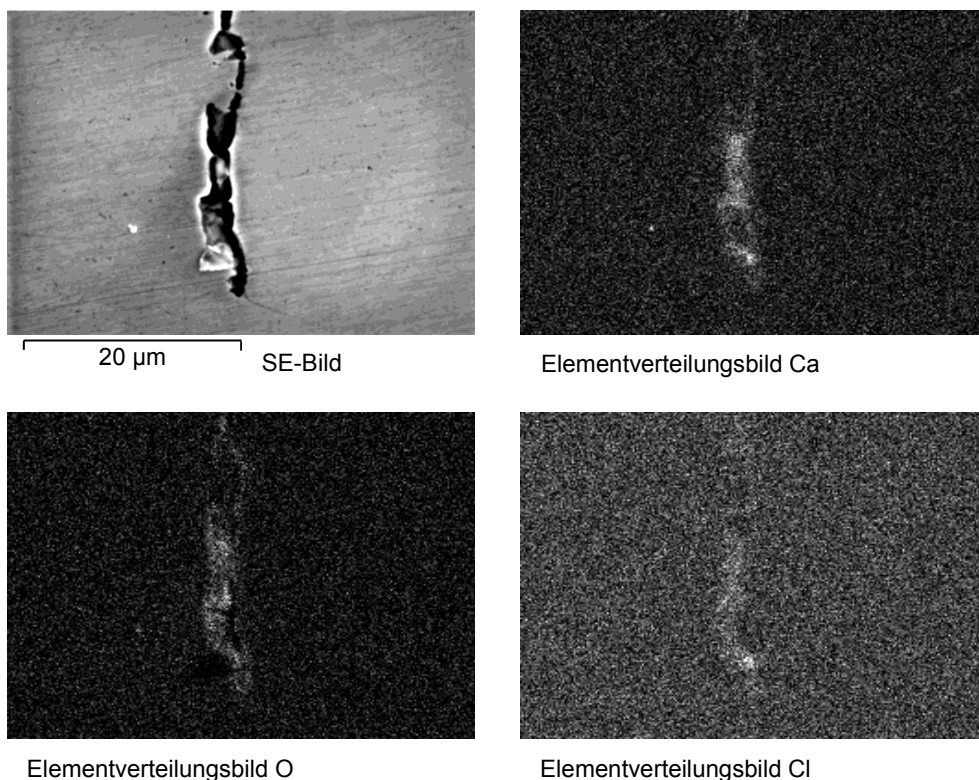


Abbildung 7.7: Sekundärelektronenbild eines typischen anodenseitigen, teilweise aufgelösten Einschlusses mit zugehörigen Elementverteilungsbildern

An der negativ polarisierten Elektrode tritt eine weitaus geringere Materialbeeinflussung auf, da die EDX-Analysen dieselben Bestandteile wie das Ausgangsmaterial enthalten. Lediglich die in Abbildung 7.8 dargestellten, angelösten Einschlüsse (schwarze Bereiche) enthalten weniger Cr und Mn als zu Beginn. Im Dreiphasenbereich liegt der Sauerstoffgehalt höher, da sich die Luft am Elektrolytspiegel löst und zur Bildung einer lokalen Anode bereitsteht.

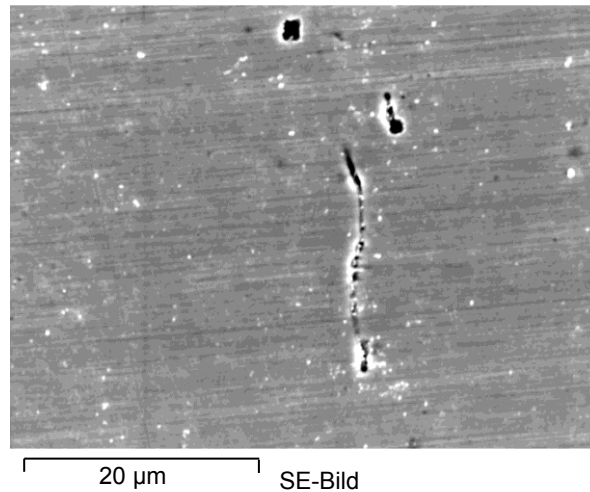


Abbildung 7.8: Sekundärelektronenbild der kathodenseitigen Einschlüsse

Bei negativer Spannung befinden sich die Elementgehalte der Ausscheidungen nahe der Konzentration vor dem Experiment, dies belegt Abbildung 7.9 sowie Tabelle 7.2 mit einem Vergleich der Elementgehalte. Anodenseitig bleiben in der Kavität nur noch Ca, Cl und O zurück.

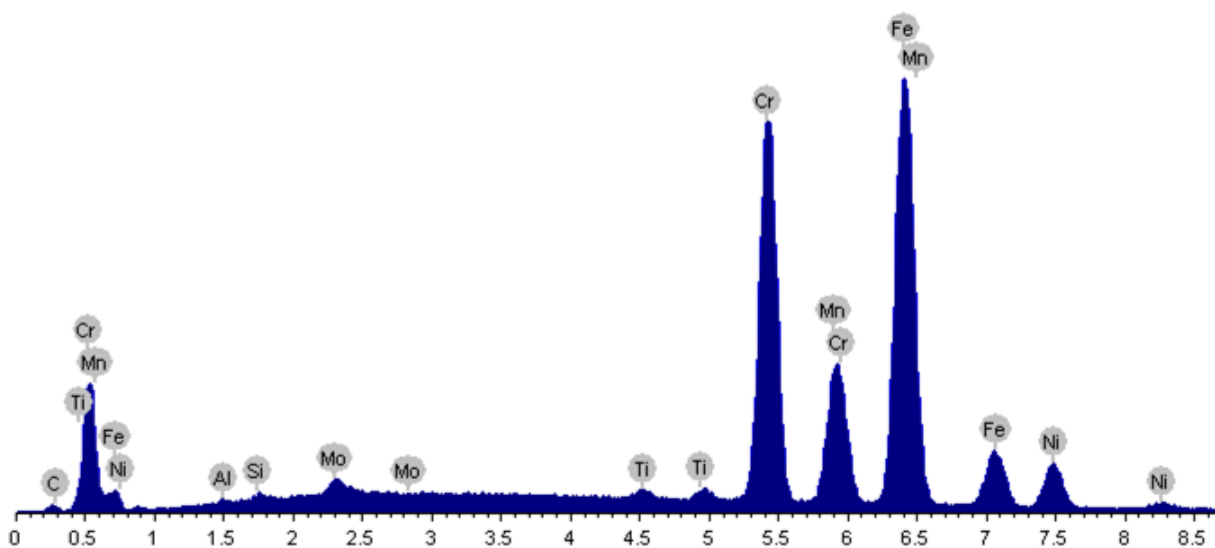


Abbildung 7.9: Darstellung des EDX-Spektrums der großen schwarzen Einschlüsse an der Stahlkathode

Tabelle 7.2: EDX-Analyse der Einschlüsse aus Abbildung 7.8 vor und nach dem Korrosionstest

Element	Fe	Cr	Ni	Ti	Mn	Mo
Gehalt [m%] davor	45,69	29,02	11,23	0,42	10,39	1,50
Gehalt [m%] danach	49,25	28,21	11,24	0,52	9,65	1,41

7.2.2 Kombination Mg/ULC-Stahl

Das folgende Gleichgewichtsschaubild in Abbildung 7.10 bestätigt die Passivität von Magnesium im gesamten relevanten pH- und Potenzialbereich der alkalischen Elektrolyse.

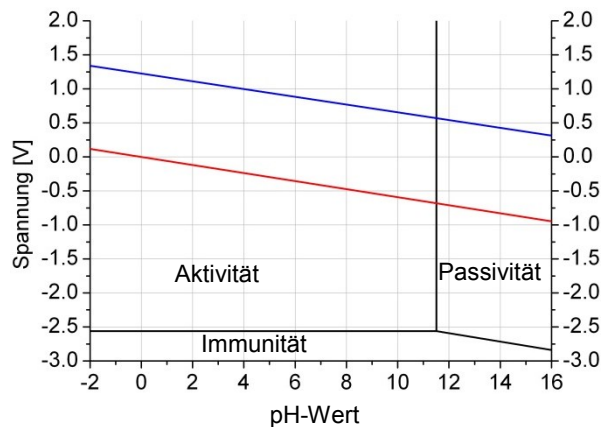


Abbildung 7.10: Vereinfachtes Pourbaixdiagramm von Magnesium sowie der Wasserstabilitätsbereich [32]

Als anodisches Ausgangsmaterial dient für diesen Korrosionstest Magnesium mit 99,8 % Reinheit, welches als Gussmaterial vorliegt und geringe Gehalte an Fe, Cu, Ca, Si, Al und O beinhaltet.

Abbildung 7.11 zeigt zwei Sekundärelektronenbilder mit unterschiedlichen Vergrößerungen, wobei die im Bild dunkel dargestellten Einschlüsse den Großteil der Verunreinigungen enthalten. Diese Stellen können sich auflösen oder zur Lokalelementbildung führen und Unregelmäßigkeiten in der Hydroxidschicht bewirken. Nach der Versuchsdauer weist die Anode einen dicken weißen Überzug auf.

Der Ausgangszustand des als Kathode verwendeten ULC-Stahls findet sich in der Beschreibung der nächsten Kombination. Die getestete Elektrode glänzt im gesamten Reaktionsareal metallisch, zum Dreiphasenbereich hin zeigen sich vermehrt Farbänderungen, welche über dem Elektrolytspiegel stärker ausfallen.

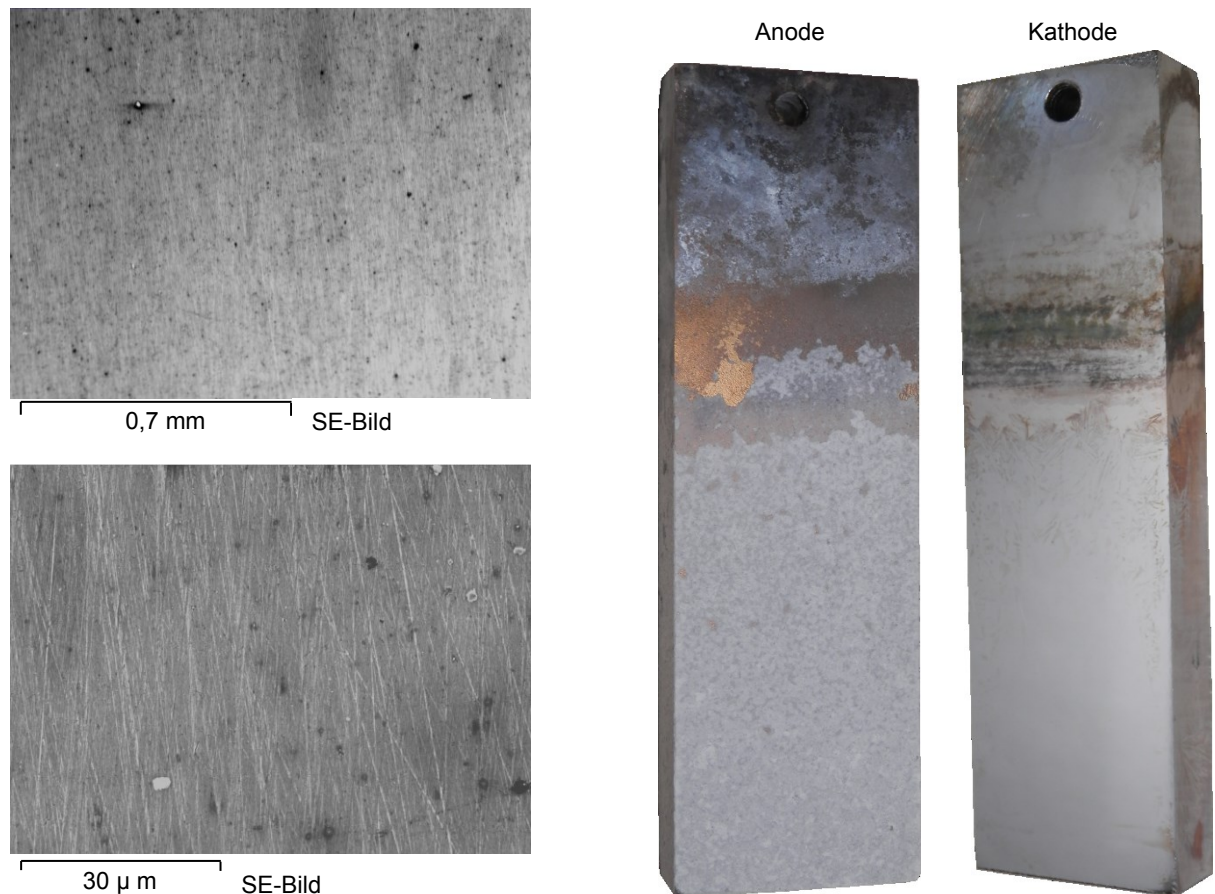


Abbildung 7.11: Links: Sekundärelektronenbilder der Anode vor der Elektrolyse; rechts: Darstellung der Elektroden nach dem Korrosionstest

Abbildung 7.12 stellt die stark zerklüftete Oberfläche als Sekundärelektronenbilder dar, die Zusammensetzung dieser Schicht entspricht ziemlich genau der stöchiometrischen Kombination von Magnesiumhydroxid (Wasserstoff nicht messbar). Zusätzlich enthält das Spektrum an vielen Stellen Kalium, das aufgrund der rauen Oberfläche beim Abreinigen nicht entfernbar ist.

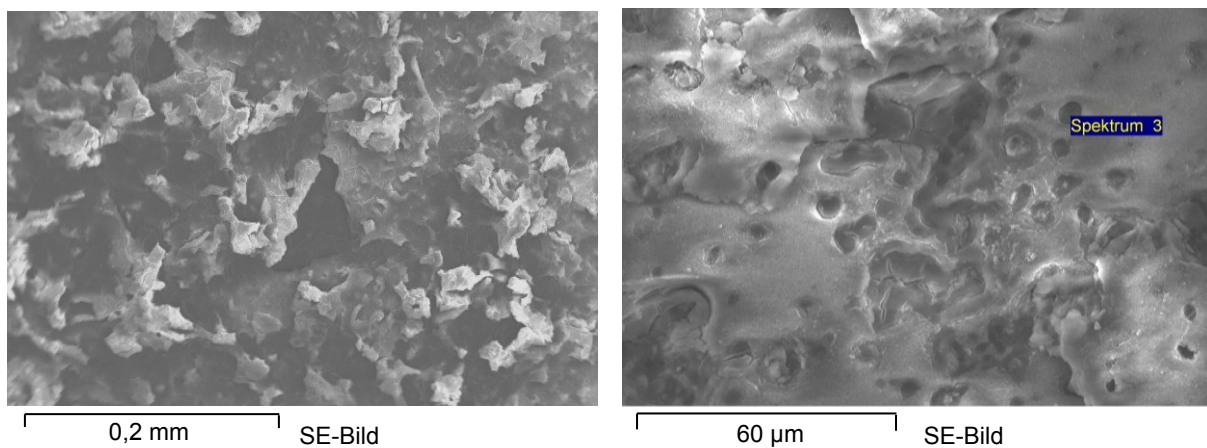


Abbildung 7.12: Sekundärelektronendarstellungen der Magnesiumoberfläche im Reaktionsbereich mit unterschiedlichen Vergrößerungen

Das Spektrum in Abbildung 7.13 bezieht sich auf die markierte Vertiefung in Abbildung 7.12 und weist geringe Kupfergehalte auf wie auch die meisten Poren in der Schicht. Cu bildet mit Mg ein Lokalelement, wodurch eine ungleichmäßig dicke Passivschicht entsteht. In Tabelle 7.3 sind die Gehalte der detektierten Elemente angeführt.

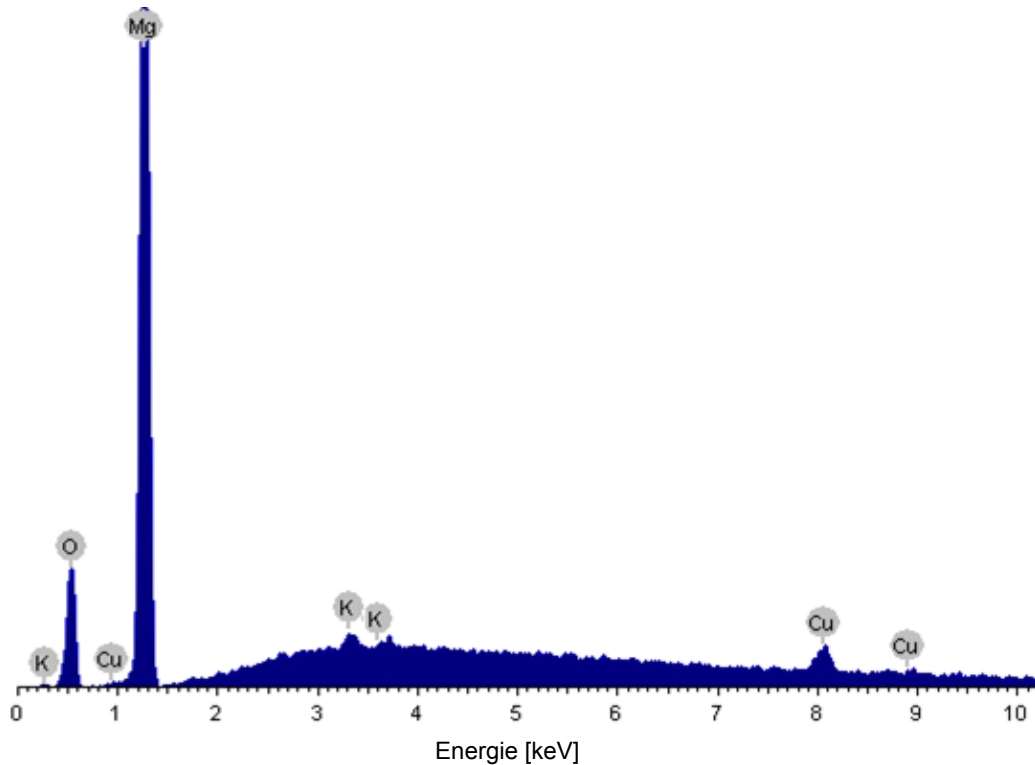


Abbildung 7.13: EDX-Spektrum einer Pore in der Magnesiumhydroxidschicht

Tabelle 7.3: Elementgehalt der in Abbildung 7.12 markierten Pore an der Magnesiumelektrode

Element	Mg	O	K	Cu
Gehalt [m%]	60,09	26,62	1,63	11,67

An den Reaktionsflächen der Kathode erscheinen einige in Abbildung 7.14 dargestellte helle Ablagerungen, welche in ihrer Zusammensetzung große Mengen an Cl und O enthalten. Dies lässt auf den Mechanismus der Lochkorrosion schließen, da in den anderen Bereichen reine Eisenspektren vorhanden sind.

Im Abschnitt des Meniskus, wo der Elektrolyt verkrustet, zeigen die Sekundärelektronenbilder (siehe Abbildung 14.4) die typische Ausbildung von Wurmkorrosion, welche als eine Sonderform der Lochkorrosion gilt.

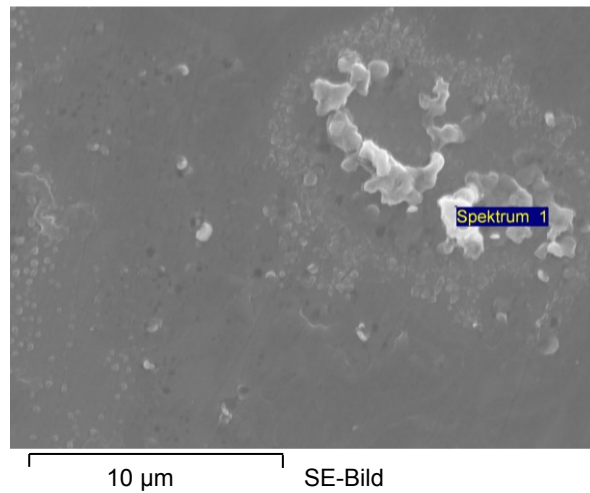


Abbildung 7.14: Darstellung der Kathodenoberfläche des ULC-Stahls

Abbildung 7.15 und Tabelle 7.4 geben den mittels REM-EDX bestimmten Elementgehalt wieder.

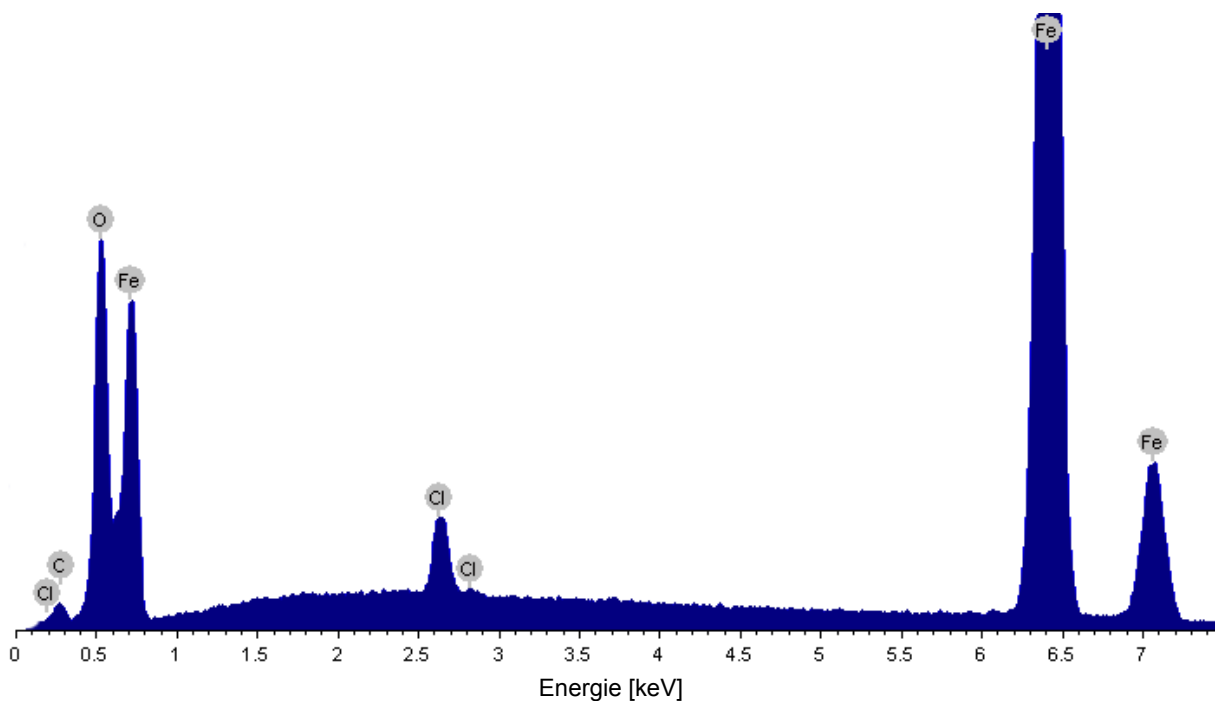


Abbildung 7.15: EDX-Spektrum des in Abbildung 7.14 markierten Punktes

Tabelle 7.4: Elementgehalt der Korrosionsprodukte an der ULC-Stahlkathode (in Abbildung 7.14 gekennzeichneten Punkt)

Element	Fe	O	Cl
Gehalt [m%]	77,94	16,90	1,71

7.2.3 Kombination ULC-Stahl/ULC-Stahl

ULC-Stahl besteht zum größten Teil aus Eisen mit geringsten Kohlenstoffanteilen (Ultra Low Carbon), Verunreinigungen wie Si, Al und Ca sowie deren Oxide liegen im ppm-Bereich. Das Pourbaixdiagramm für Eisen nach Abbildung 7.3 belegt Passivität an der Anode und Immunität bei negativer Polarisation.

Ein Schliffbild des Elektrodenmaterials (siehe Abbildung 7.16) weist an der Oberfläche wenige hell dargestellte Verunreinigungen auf, welche einen geringfügig höheren C-Gehalt aufzeigen, ansonsten erlaubt der geringe Verunreinigungsgrad keine Detektion anderer Elemente mit dem Rasterelektronenmikroskop.

Die Anode zeigt nach dem Korrosionstest im Reaktionsbereich eine deutliche Verfärbung. Je nach Blickwinkel erscheint diese Elektrode dunkelrot bis nahezu schwarz. Auf der Kathodenoberfläche findet sich eine gräuliche Schicht, die schlechte Hafteigenschaften hat, darunter glänzt metallisches Fe.

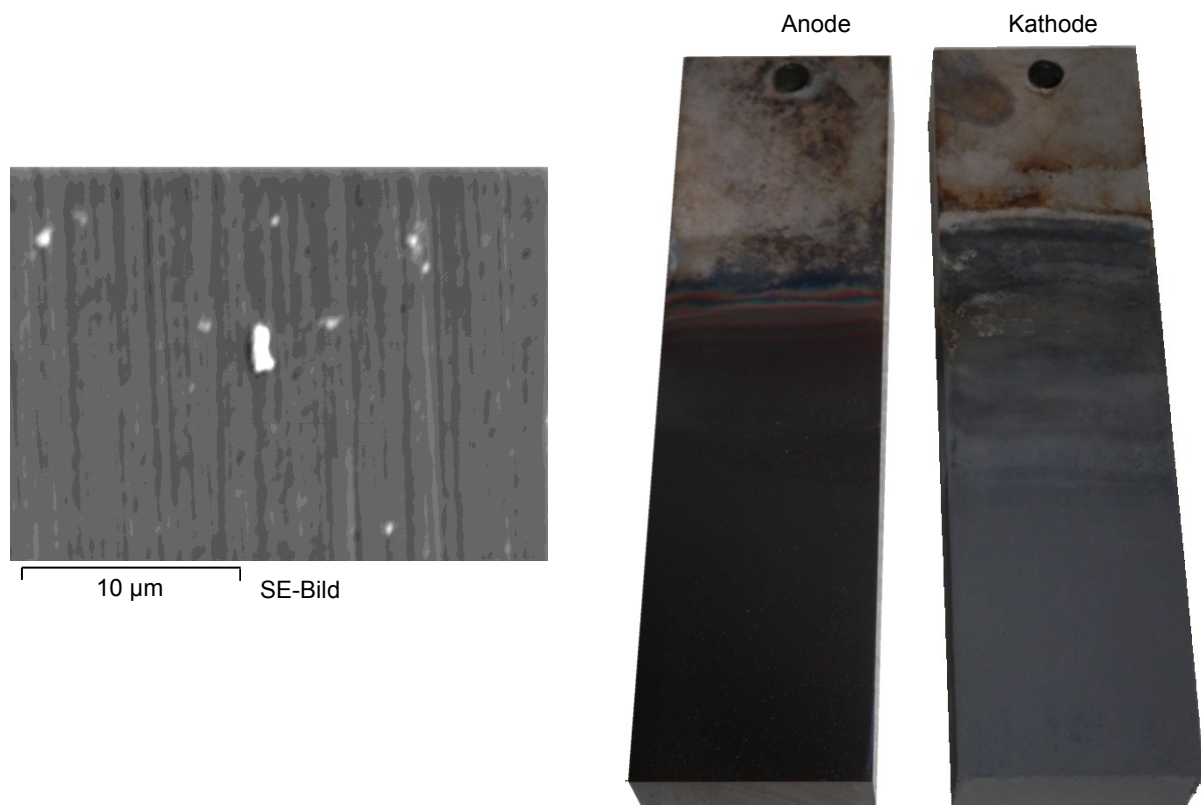


Abbildung 7.16: Links: Sekundärelektronenbild vor der Elektrolyse; rechts: Fotos der getesteten Elektroden

Die Reaktionsfläche in Abbildung 7.17 zeigt das Bild interkristalliner Korrosion, wobei der Materialangriff vermehrt von den Trippelpunkten der Körner ausgeht, an wenigen Stellen

beginnt die Materialauflösung entlang der Übergangsbereich zweier Kristalliten. Das Spektrum der angeschliffenen Körner setzt sich aus Fe, C und O zusammen, der aufgrund der Oxidation hier vorliegt.

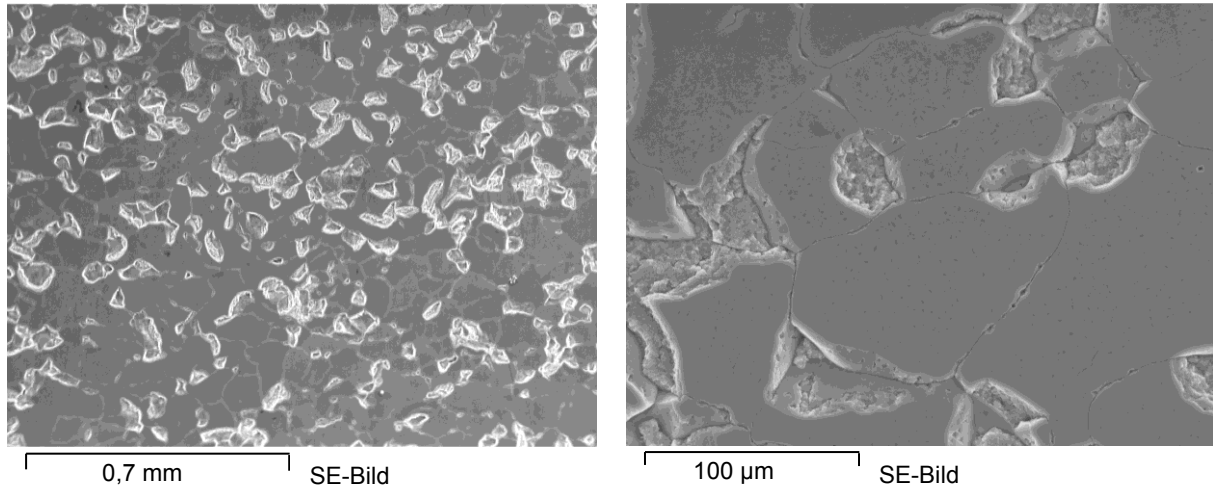


Abbildung 7.17: Sekundärelektronenbilder der ULC-Stahl-Anode in unterschiedlichen Vergrößerungen

Abbildung 7.18 legt den Fokus auf ein herausgelöstes Korn, dementsprechend sind Spalten zwischen den Kristallen, deren Grenzflächen und angegriffenes Material zu erkennen.

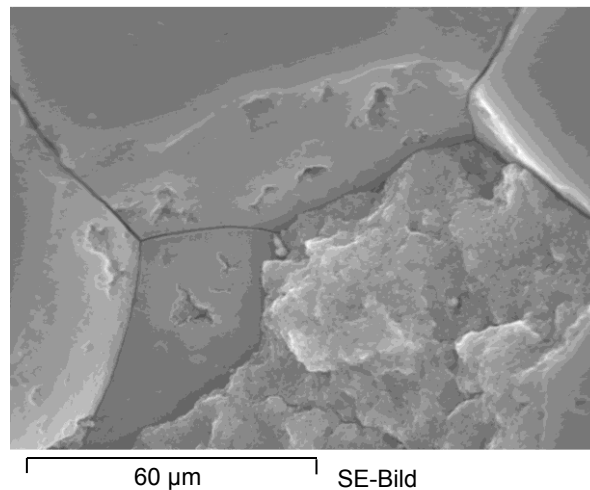


Abbildung 7.18: Sekundärelektronenbild der ULC-Stahl-Anode

Das Spektrum der Korngrenzflächen in Abbildung 7.19 beinhaltet viele Elemente, die in den Querschliffen nicht zu messen sind. An den Tripelpunkten liegt die Fremdelementkonzentration besonders hoch. Ob das Ca im Spektrum vom Stahl herrührt, ist nicht mit Sicherheit zu bestätigen, allerdings weisen keine klar ersichtlichen Abscheidungen darauf hin. Signifikante Chloranteile sind besonders in den Spalten zwischen den Körnern und an den rauen Flächen der abgelösten Kristalle messbar. Wegen der zerklüfteten

Oberfläche tritt K in vielen der gemessenen EDX-Spektren auf, da der Elektrolyt nach dem Abwaschen immer wieder aus den Spalten quillt. Die Quantität der Verunreinigungen an den Korngrenzen spiegelt Tabelle 7.5 wider.

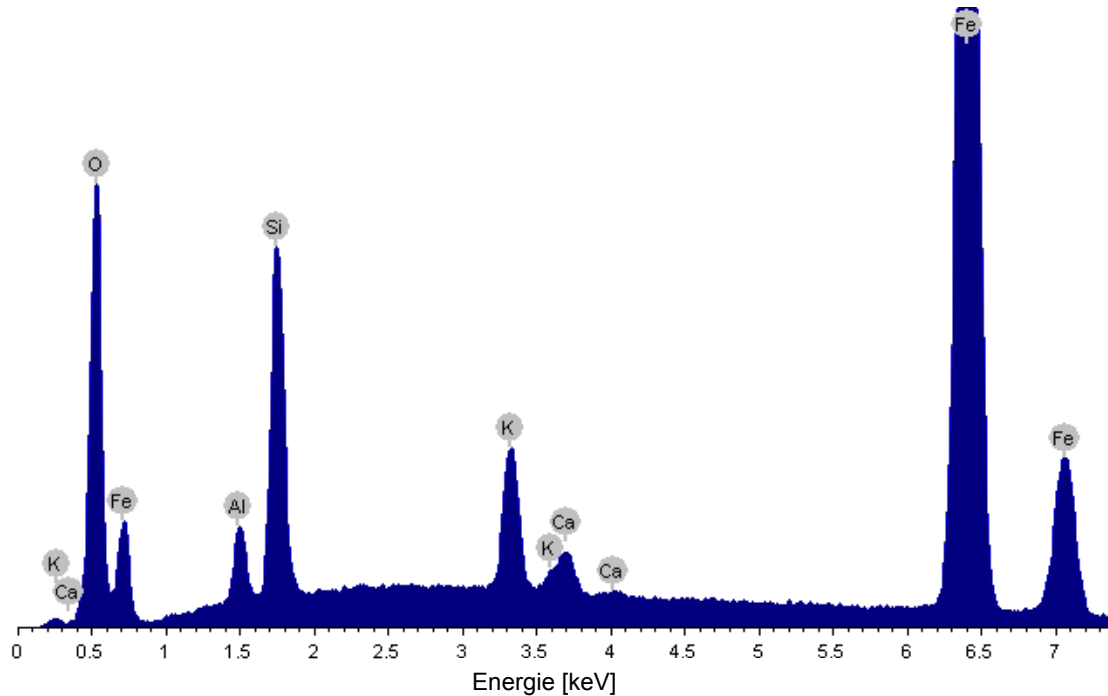


Abbildung 7.19: EDX-Spektrum einer Korngrenzfläche der ULC-Stahl-Anode

Tabelle 7.5: EDX-Analyse der ULC-Stahl-Anode an den Korngrenzflächen

Element	Fe	O	Si	K	Ca	Al
Gehalt [m%]	68,42	19,62	6,73	2,84	0,83	1,56

Die Sekundärelektronenbilder der Kathode in Abbildung 7.20 zeigen nadelige Abscheidungen von Eisen, welches vermutlich über eine Art „Raffinationselektrolyse“ an die negativ polarisierte Elektrode gelangt. Die hier an verschiedenen Stellen aufgenommenen Spektren beinhalten lediglich Fe mit sehr wenig C und O, wobei die Detektion dieser Nichtmetalle bei EDX-Messungen meist mit einem Fehler behaftet ist.

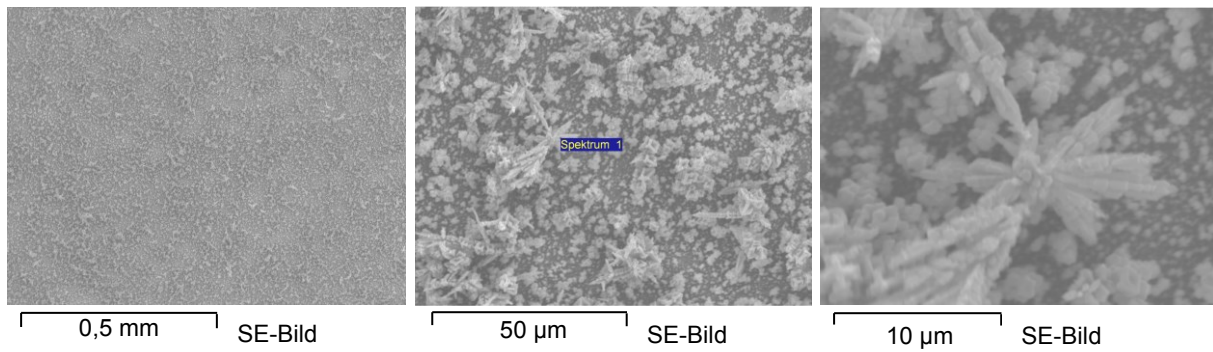


Abbildung 7.20: Sekundärelektronendarstellung der Kathodenoberfläche in verschiedenen Vergrößerungsstufen

7.2.4 Kombination Ni/Ni:

Das Pourbaixdiagramm für Ni in Abbildung 7.3 weist anodisch für den betrachteten Bereich auf eine Passivierung hin, kathodenseitig liegt Stabilität des Metalls vor. Das verwendete Blech besteht aus Nickel 200, welches als Verunreinigungen die Elemente in Tabelle 7.6 enthält.

Tabelle 7.6: Elementgehalte des Nickelblechs [48]

Element	Gehalt [m%]	Element	Gehalt [m%]
Ni	> 99	Cu	< 0,25
Fe	< 0,4	O	< 0,15
Mn	< 0,35	S	< 0,01
Si	< 0,35		

Die Fremdelemente des Blechs liegen laut EDX-Messung lokalisiert in den hellen und dunklen Arealen im Elektronenbild in Abbildung 7.21 vor, manche dieser Stellen enthalten zusätzlich Magnesium. Die getestete Anode weist bei hohen Elektrolytkonzentrationen eine deutliche Braunfärbung auf, bei niedrigem KOH-Gehalt liegt nur eine leichte Brünierung vor. Über dem Badspiegel weisen viele feine graublau Flecken auf leichte Korrosion hin, insgesamt betrachtet glänzt die Elektrode aber metallisch.

Die Kathode zeigt über die gesamte Fläche keine ausgeprägten Veränderungen, lediglich im Bereich des niedrigen Elektrolytgehalts (bei hohem Badspiegel) tritt eine leichte Braunfärbung auf.

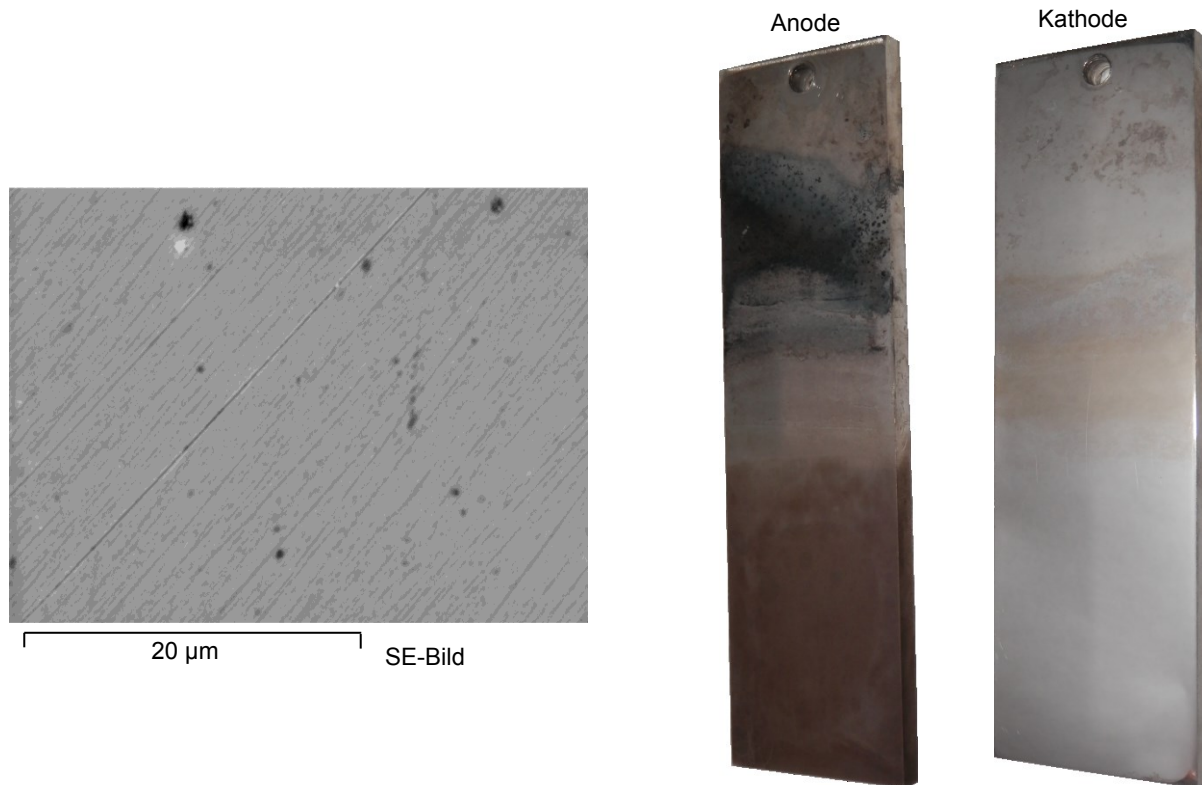


Abbildung 7.21: Links: Sekundärelektronenbild der Oberfläche vor der Elektrolyse; rechts: Fotos der getesteten Elektroden

Auf der Oberfläche der Elektrode (Abbildung 7.22) liegen im unteren Bereich viele sphärische Abscheidungen vor, die aufgrund des Spektrums auf Kalziumoxid schließen lassen, welches mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem Elektrolyt stammt. Die EDX-Spektren des Loches (dunkler Bereich in Abbildung 7.22) enthalten neben Ca auch Cl, Mg und eine große Menge O, weshalb aufgrund der beiden letztgenannten Elemente auf einen angelösten, nichtmetallischen Einschluss rückzuschließen ist

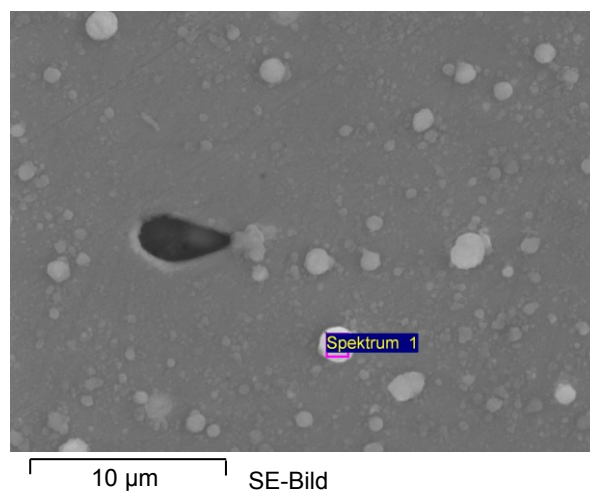


Abbildung 7.22: Sekundärelektronenbild der Nickelanodenoberfläche

Der größte Teil der Anodenoberfläche weist ein Ni-O-Spektrum auf, die anderen Bestandteile des Sekundärelektronenbildes enthalten mengenmäßig die Elemente aus Tabelle 7.7.

Tabelle 7.7: EDX-Analyse der verschiedenen Oberflächenbestandteile aus Abbildung 7.27

Element	Ni	Mg	O	Cl	Ca	Ti
Gehalt [m%] des dunklen Bereichs	38,24	37,70	21,17	0,64	2,26	0,00
Gehalt [m%] der hellen Bereiche	81,18	0,00	15,25	0,54	2,56	0,48

Im Bereich geringerer KOH-Konzentrationen (hoher Elektrolytspiegel) treten nur wenige sehr kleine kugelförmige Reaktionsprodukte auf. Abbildung 7.23 stellt das Sekundärelektronenbild im mittleren Abschnitt der Elektrode dar. Die Spektren an den dunklen Stellen beinhalten im Gegensatz zur Umgebung neben Cl mehr O. Dieses positiv polarisierte Blech weist im Vergleich zu allen anderen die geringsten Korrosionserscheinungen auf.

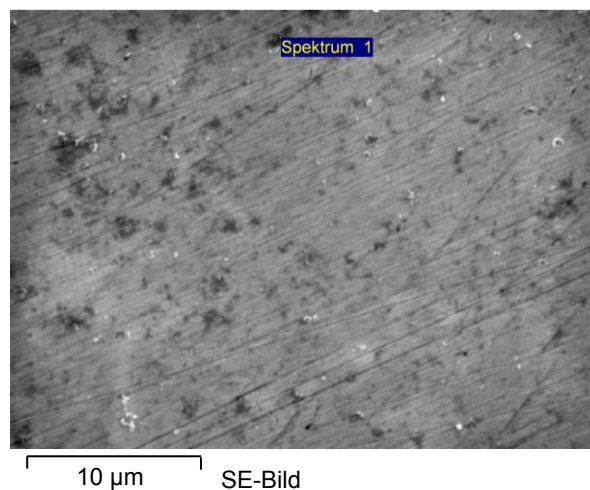


Abbildung 7.23: Sekundärelektronenbild der Nickelanode bei niedriger Elektrolytkonzentration (hoher Elektrolytspiegel)

In Abbildung 7.24, welche die SE-Bilder der Kathodenoberfläche wiedergibt, zeigt sich bei starkem Elektrolyteinfluss (niedriger Badspiegel) ein ähnliches Bild wie an der Ausgangsprobe. Zusätzlich enthält die Darstellung wenige Fe-reiche Erhebungen mit geringem Cl-Gehalt bis zu einer Größe von einem Mikrometer, die höchstwahrscheinlich auf elektrolytischen Weg hier zur Abscheidung gekommen sind. In Bereichen geringen KOH-Gehalts weisen die dunklen Areale mehr Cl und O auf als das Basismaterial. Diese Kathode zeigt von allen negativ polarisierten Elektroden die geringsten Anzeichen eines korrosiven Angriffs.

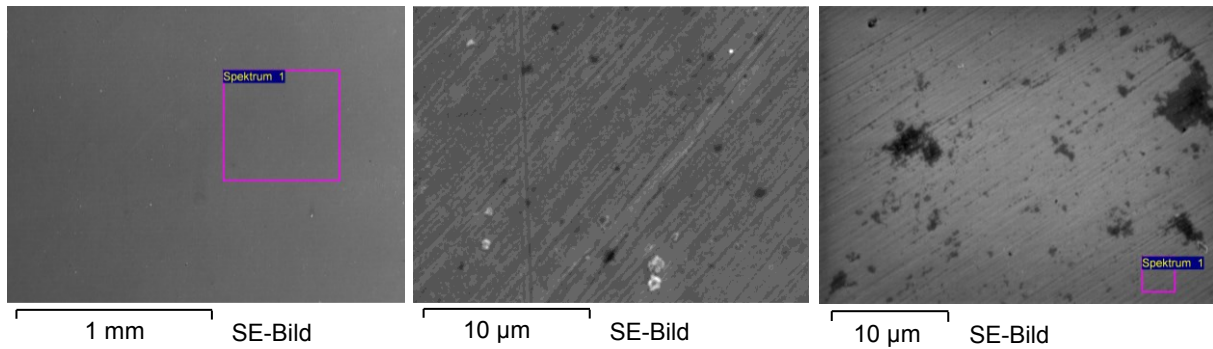


Abbildung 7.24: Sekundärelektronendarstellungen; links und mitte: hohe KOH-Konzentration; rechts geringer KOH-Gehalt

7.2.5 Kombination Ti/Ti

Reines Ti liegt bei den gegebenen Elektrolysebedingungen sowohl anodisch als auch kathodisch im Passivbereich des in Abbildung 7.25 dargestellten Potenzial-pH-Diagramms. An der Anode besteht Beständigkeit als Titanoxid und an der Kathode als Hydroxid. [51]

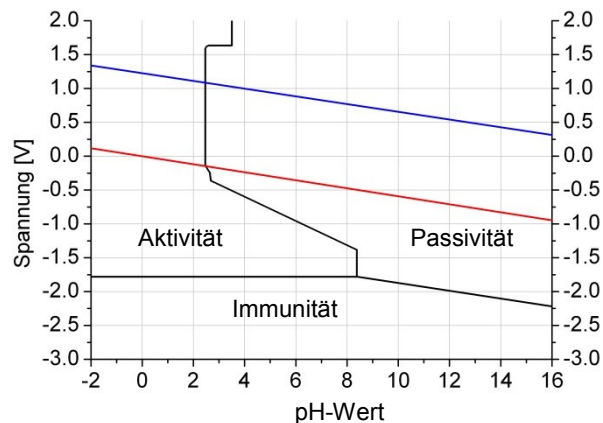


Abbildung 7.25: Vereinfachtes Pourbaixdiagramm von Titan sowie der Wasserstabilitätsbereich [32]

Das experimentell eingesetzte Titanblech liegt in der Güteklasse „Grade 2“ vor, welche einen Verunreinigungsgehalt nach Tabelle 7.8 erlaubt.

Tabelle 7.8: Elementgehalte des Titanblechs [49]

Element	Gehalt [m%]	Element	Gehalt [m%]
Fe	< 0,2	C	< 0,1
O	< 0,18	H	< 0,015
N	< 0,03		

Die Ausgangsoberfläche zeigt im Sekundärelektronenbild (siehe Abbildung 7.26) ein homogenes Gefüge und die zugehörigen Spektren weisen auf reines Ti hin.

Die Elektrode mit positiver Polarisierung glänzt im Reaktionsbereich in einem rotbraunen Farbton, welcher die Passivierung mit einer Oxidschicht bestätigt. Über dem Elektrolytspiegel erscheint ein dunkelfarbiges geflecktes Muster.

Kathodenseitig fällt eine matte Schicht auf, die bei flachem Lichteinfall weißfärbig aussieht, eine senkrechte Perspektive lässt das darunter liegende Metall durchschimmern. Mit freiem Auge sind darüber hinaus etwas größere, weiße Abscheidungen erkennbar. Die Färbung im atmosphärischen Teil schlägt nach oben hin ins Schwarze über, was wiederum auf Oxidation schließen lässt.

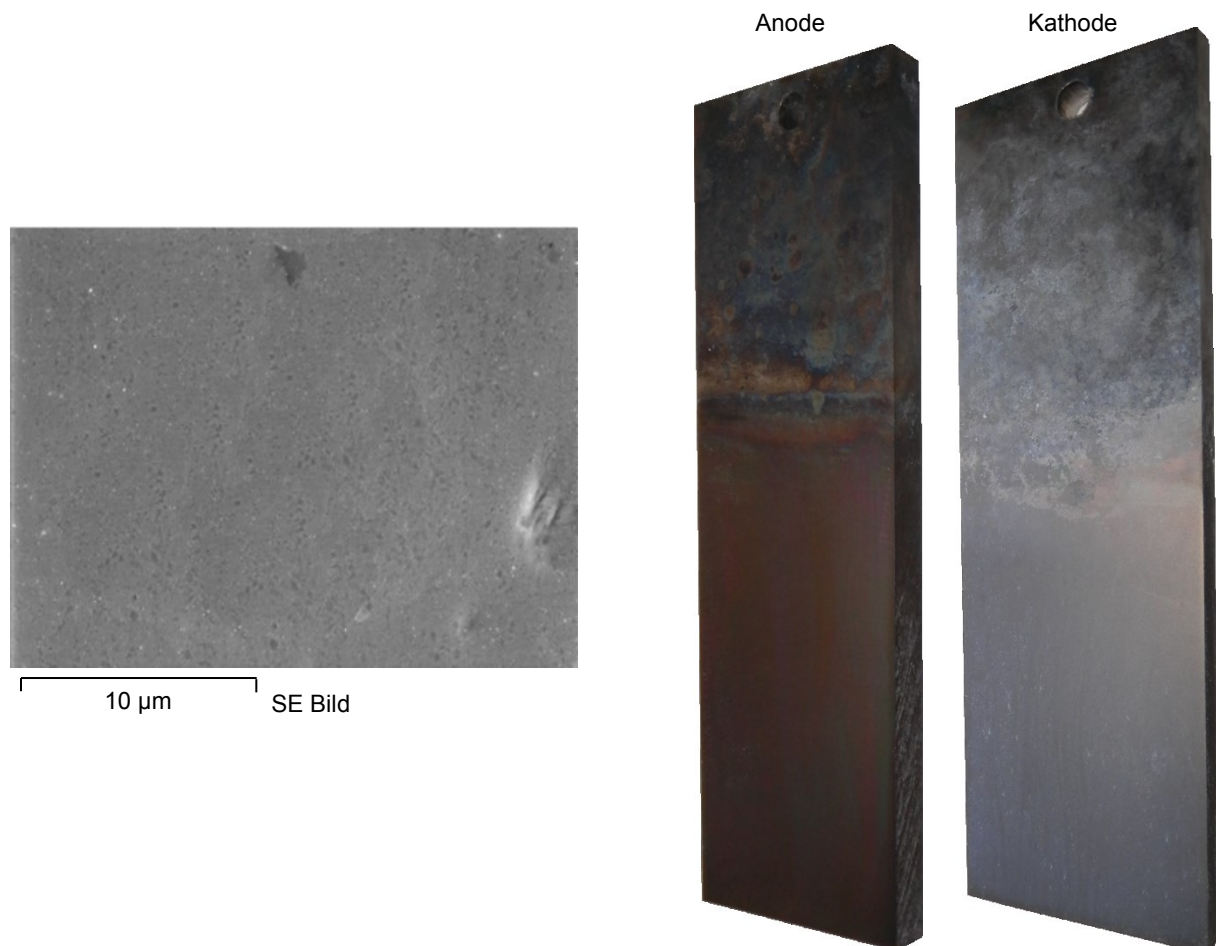


Abbildung 7.26: Links: Sekundärelektronenbild des Ausgangsblechs; rechts: Fotos der getesteten Elektroden

Die Sekundärelektronenbilder aus Abbildung 7.27 zeigen kleine kugelförmige Abscheidungen, deren Spektren neben Ti und Ca erhebliche Mengen O enthalten. Die umgebenden Flächen unterscheiden sich laut EDX-Messung nur durch das fehlende Ca-Maximum.

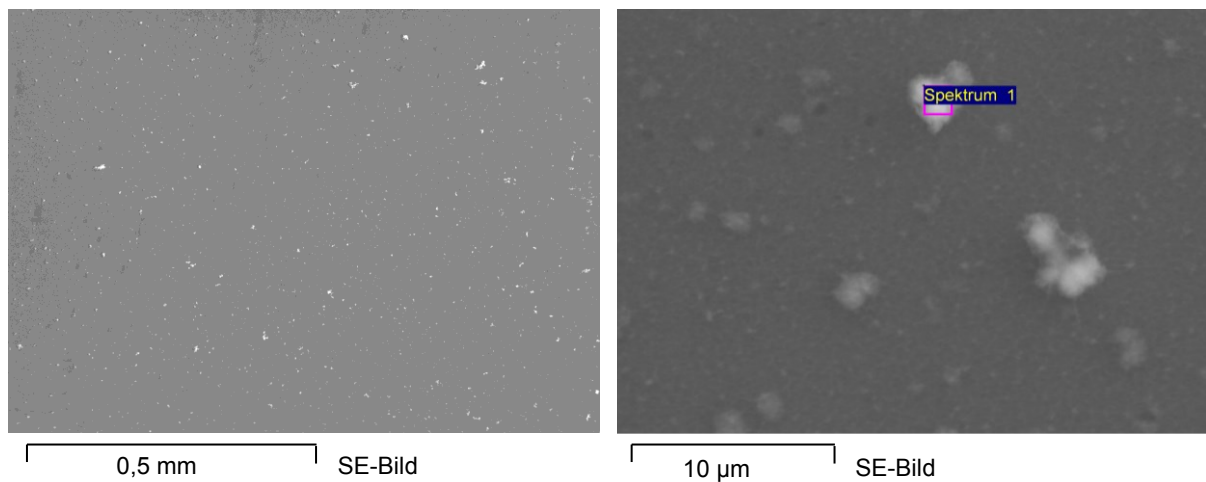


Abbildung 7.27: Sekundärelektronenbilder der Anode bei unterschiedlichen Vergrößerungen im Reaktionsbereich

Wie in Abbildung 7.28 (links und Mitte) dargestellt, weist die Kathodenoberfläche viele wattebauschartige Strukturen auf, welche in ihrem Spektrum Ca, K, Cl, O und Ti enthalten. Die Elementkonzentration deutet auf Titanhydroxid hin, welches aufgrund der Morphologie des Weiteren noch Elemente des Elektrolyten enthält. Im filzartigen Überzug (Abbildung 7.28 rechts), der die gesamte Kathodenoberfläche bedeckt, finden sich die gleichen Elemente wie in der Struktur in Abbildung 7.28 (Mitte), die durchaus ein Agglomerat abgebrochener Fasern darstellen könnte.

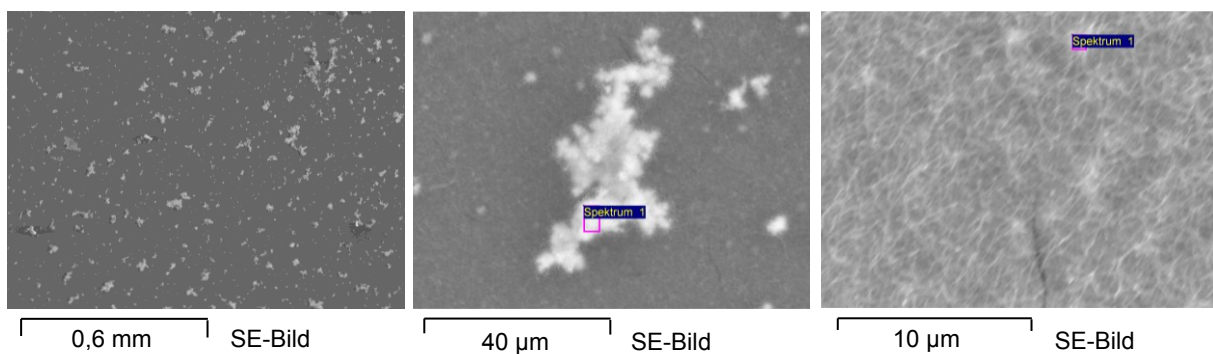


Abbildung 7.28: Sekundärelektronenbilder der Anode im Reaktionsbereich bei unterschiedlichen Vergrößerungen

7.2.6 Bestimmung der Massenänderung

Die Ergebnisse der gravimetrischen Messungen sind in Tabelle 7.9 angeführt, die Werte ergeben sich aus der Massendifferenz der Elektroden vor und nach dem Versuch. Hierbei wirken Auflösung und Abscheidung in Bezug auf die Massenänderung teilweise gegeneinander. Um vergleichbare Ergebnisse zu erreichen, wurden die benetzten Flächen der Proben gleich groß, das heißt, gleicher Umfang und Eintauchtiefe, gestaltet.

Kombination Stahl/Stahl:

Die Stahlelektroden verlieren beide an Masse, da manche Gefügebestandteile in Lösung gehen und sich nicht abscheiden. Dieser Massenabnahme wirkt die Gewichtserhöhung durch Oxidation und die elektrolytische Abscheidung von Ca entgegen.

Kombination Mg/ULC-Sahlt:

In der Materialkombination nimmt das Gewicht der Anode stark zu, dies begründet sich durch die verstärkte Passivschichtbildung aufgrund der hohen Polarisation. Dieser Anstieg wäre noch größer ausgefallen, wenn nicht ein teilweises Abplatzen der Hydroxidschicht stattgefunden hätte. Kathodenseitig ist die Bilanz wegen stellenweiser Oxidation ebenfalls positiv.

Kombination ULC-Stahl/ULC-Stahl:

Bei der Paarung der ULC-Stähle findet vermutlich eine „Raffinationselektrolyse“ statt, deren Ursache im Verunreinigungsgehalt der Korngrenzen liegt. Die dort vorliegenden Fremdelemente lösen trotz prognostizierter Passivität interkristalline Korrosion aus. Die Gewichtszunahme an der Kathode fällt nicht so stark aus wie die anodische Massenabnahme, da sich Körner aus dem Verbund lösen (interkristalline Korrosion) und zu Boden fallen.

Kombination Ni/Ni:

An beiden Nickelelektroden steigt die Masse wegen der O-Bindung und Abscheidung von Ca. Die negative Elektrode weist nahezu keine Oxidation und nur wenige, kleinste Eisenkristalle auf, die vermutlich von der Anode stammen.

Kombination Ti/Ti:

Die Elektroden bilden beide Passivschichten, weshalb die Massenbilanz positiv ausfällt, zusätzlich enthalten die Oberflächen beider Bleche Bestandteile des Elektrolyten wie Ca und Cl.

Tabelle 7.9: Massenänderung der Elektroden nach dem Korrosionstest

Kombination Anode/Kathode	Gewichtsänderung [g] Anode	Gewichtsänderung [g] Kathode
Stahl/Stahl	-0,029	-0,015
Mg/UIC-Stahl	+1,043	+0,014
ULC-Stahl/ULC-Stahl	-3,294	+1,432
Ni/Ni	+0,028	+0,009
Ti/Ti	+0,089	+0,036

8 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Durchflussmessung weichen nur geringfügig (max. 5 %) von den errechneten Werten ab, die Ausnahme stellen geringe Stromstärken dar, bei welchen zu wenig Gas für eine korrekte Messung produziert würde. Weiters zeigt das Messgerät laut Abbildung 6.6 einen linearen Verlauf der Messabweichung. Zudem lässt die analoge Regelung des Potentiostaten keine genauere Stromeinstellung als auf eine Nachkommastelle zu. Aus diesem Grund weichen die Durchflussanzeigen bei gleichen Stromstärken geringfügig voneinander ab. Die Spannungsmessung mittels Multimeter funktioniert mit hoher Genauigkeit, erhöht allerdings nicht die Präzision des Messsystems. Wegen der Mess- bzw. Einstellungsungenauigkeit lassen sich keine Schlüsse aus dem Tastversuch (Cu/Cu) bezüglich der Minderung des Wirkungsgrades aufgrund einer „Raffinationselektrolyse“ ziehen, obwohl sich binnen weniger Stunden eine beachtliche Menge an Cu kathodisch abgeschieden hat. Grundsätzlich war angedacht, mit dem Messaufbau elektrolytische Auflösungs- und Abscheidungs Vorgänge von Metallen aufzuzeigen. Da bei solchen Prozessen nicht der gesamte Strom für die Gasbildung aufgewendet wird, müsste das Rotameter weniger Durchfluss anzeigen. Für eine Bestimmung der Korrosionsrate unter elektrolytischer Gasentwicklung wären deshalb wesentlich genauere Instrumente notwendig.

In den Experimenten mit Durchflussmessung treten elektrochemische Vorgänge, wie Angriff der Anoden und der Kontaktmaterialien auf, die gelösten Elemente scheiden sich in weiterer Folge zum Teil an der Kathode ab. Diese geringfügige Veränderung der Oberflächengeometrie und -zusammensetzung beeinflusst ebenfalls die Messergebnisse.

Die Auswirkungen der elektrochemischen Ereignisse auf die Elektroden lassen sich über das Rasterelektronenmikroskop mit Sekundärelektronen- und EDX-Detektor gut darstellen. Ca ist teilweise als Abscheidung zu finden, welches aus dem Elektrolyten bzw. Einbettmittel stammt. Das Zweikomponentenharz zeigt in der stark alkalischen Umgebung merkliche Veränderungen in der Färbung sowie der Spaltausbildung im Übergang zur Elektrode. Ein komplett inerte Werkstoff mit geringer Erstarrungsschrumpfung und ähnlichen Verarbeitungseigenschaften wäre wünschenswert, dieser konnte allerdings auch nicht nach intensiven Recherchen eruiert werden.

Dennoch liefern die Messungen wichtige Erkenntnisse in Bezug auf Temperatur-, Werkstoff-, Oberflächen- und Abstandseinflüsse. Hierbei erweist sich die Anwendung eines gläsernen Behälters als besonders vorteilhaft, da die visuellen Beobachtungen wertvolle Beiträge zur Interpretation der Ergebnisse liefern. Der Kamineffekt und die Blasengröße, welche bei einer

Variation der zuvor genannten Größen zustande kommt, lassen sich somit ausgezeichnet beobachten.

Mittels Gravimetrie, Sekundärelektronenbildern und EDX-Analysen erfolgt die Beurteilung verschiedenster Elektrodenmaterialien, die alle, wenn auch nur geringste Korrosionserscheinungen zeigen. Die Untersuchungen belegen, dass trotz dem Entfall des Komponentenharzes Ca-Abscheidungen auftreten. Als Quelle für dieses Element kommt nur noch der Elektrolyt in Frage.

Die Edlestahlanode erweist sich im Unterschied zu den vorangegangenen Experimenten mit Durchflussbestimmung als besser beständig, da in diesem Versuch eine verringerte Spannung von nur 3 V anliegt, welche die großtechnischen Potenzialbedingungen besser nachstellt. Großelektrolyseure erreichen geringere Potenziale bei höheren Stromdichten, was an der Verwendung rauer Elektrodenmaterialien mit Elektrokatalysator liegt.

Die Kombination der ULC-Stähle veranschaulicht, dass Poubaixdiagramme nur für Elemente mit 100 prozentiger Reinheit gelten. Obwohl ein derartiger Stahl einen Verunreinigungsgehalt im ppm-Bereich aufweist, besteht dieser nicht den anodischen Bedingungen, bei denen Eisen eigentlich passiv sein sollte. Deswegen können derartige Diagramme nur eine Tendenz bezüglich der Korrosionsneigung vorgeben.

Die Beobachtung der Gasbildung liefert subjektive Erkenntnisse in Bezug auf die produzierte Gasmenge. An den blanken Oberflächen aller Kombinationen entsteht anfangs in etwa gleich viel Gas. Innerhalb weniger Minuten lässt die Produktionsrate bei den durch Hydroxide passivierten Metallen nach, obwohl in der kurzen Zeit keine erkennbaren optischen Veränderungen an der Oberfläche auftreten. Bei den oxidpassivierten Elektroden bleibt die Gasentwicklung über lange Zeit konstant, wie z. B. bei Ni/Ni und Stahl/Stahl. Im Verlauf der Korrosionstest steigt an den ULC-Stählen die Gasproduktion und somit der Strom an, was auf die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführen ist. An den rauen Schnittkanten scheidet sich im Vergleich zu den polierten Oberflächen wesentlich mehr Gas ab, da hier die Keimbildung besser vonstatten geht.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge der Literaturrecherche und der experimentellen Tätigkeiten lassen sich viele der anfangs gestellten Fragen hinsichtlich Systemtemperatur, Stromdichte, Elektrolytkonzentration und -zusammensetzung sowie Elektrodenwerkstoff, -rauigkeit als auch -abstand klären.

Höhere Temperaturen bewirken eine Senkung der kinetischen Hemmung bei der Gasbildungsreaktion, vergrößern gleichzeitig aber den Blasendurchmesser und führen zu einer dünnflüssigeren Elektrolytlösung. Dies bewirkt ein schnelleres Aufsteigen der Gase, wodurch die spezifische ionische Leitfähigkeit steigt. Allgemein betrachtet verbessert sich bei zunehmender Temperatur der Wirkungsgrad. In Hinblick auf die Korrosionsgeschwindigkeit gilt als allgemein bekannt, dass eine Steigerung der Temperatur den Angriff wesentlich beschleunigt. Ein Abdampfen motorschädigender Elektrolytbestandteile kann bei Temperaturen von 50 °C nicht bestätigt werden, ein Kochen der Lösung könnte je nach Siedediagramm jedoch eine Verschleppung bewirken. Für die Anwendung im Kraftfahrzeug sollte nach Möglichkeit ein Platz im Motorraum gefunden werden, bei dem die Wärme durch Ohm'sche Widerstände zu moderaten Temperaturen und nicht zum Sieden führt.

Für die Elektrolytlösung stellt sich von den großtechnisch gebräuchlichen Stoffen Kalilauge als gut geeignet im Bezug auf Leitfähigkeit, Viskosität und Frostsicherheit heraus. Konzentrationen zwischen 20 und 40 % in wässrigen Lösungen lassen einen funktionalen Betrieb zu, bei 30 % liegt in etwa das Optimum. Durch die Verwendung von technisch reinem KOH wird die Oberfläche durch Ca-Abscheidungen und hohe Cl-Konzentrationen in Spalten und Vertiefungen beeinflusst, weshalb der Einsatz von Mineralwasser (z. B. auf langen Reisen wenn kein deionisiertes Wasser zur Verfügung steht) nicht gerade förderlich wäre, da dieses große Mengen derartiger Elemente enthält. Ob die Abscheidungen einen negativen Einfluss hinsichtlich des Wirkungsgrades haben, wäre noch abzuklären, hierfür ist jedoch hoch reines KOH notwendig oder eine gebrauchte Lösung, der das Kalzium bereits entzogen wurde und welche keine anderen Elemente (die beispielsweise durch Korrosion in den Elektrolyten gelangen), enthält.

Für einen hohen Wirkungsgrad bei gleichzeitiger hoher Korrosionsbeständigkeit kommen zumindest anodisch nicht viele Metalle in Frage. Als passiv erweist sich vor allem Ni, das lediglich an inhomogenen Gefügebestandteilen einen Korrosionsbefall zeigt. Edelstahl mit hohem Nickelgehalt ist unter den richtigen Bedingungen ebenfalls beständig, wobei das enthaltene Cr bei hohen Potenzialen allem Anschein nach je nach Kornorientierung in Lösung geht, bei niedrigen Spannungen allerdings stabil bleibt. Kathodische Bedingungen erlauben darüber hinaus den Einsatz von Kupfer und ULC-Stahl, welche bei negativer

Polarisation und hohen pH-Werten eine entsprechende Stabilität aufweisen. Abzielend auf einen niedrigen Energiebedarf wäre „Raney Nickel“ sowohl anodisch als auch im Kathodenbereich am besten geeignet. Die Verwendung von Elektrokatalysatoren steigert den Wirkungsgrad weiter. Dieses Material weist die optimalen Oberflächenbedingungen (bis zu 0,15 mm breite Vertiefungen) bezüglich der Keimbildung auf und senkt durch die hohe Rauigkeit die spezifische Stromdichte. Bei Verwendung gleicher Metalle an beiden Elektroden, die Immunität bzw. Passivität zeigen, ist im Ruhezustand keinen Korrosionsschutz notwendig. Ungleiche Metalle könnten ein galvanisches Element bilden und durch den Wegfall der Polarisation korrodieren. Das Anlegen einer Schutzspannung die ca. bei 1,2 V liegt wäre für den Ruhezustand bei Nickel mit Sicherheit förderlich, da genau zwischen dem Sauer- und Wasserstoffpotenzial ionische Stabilität vorliegt. Eine derartige Spannung führt zu keinen großen Stromverlusten (im Bereich von mA), diese polarisiert die beiden Elektroden gerade so, dass Immunität bzw. Passivität vorliegt.

Bei einer bipolaren Verschaltung wäre die Schutzspannung dementsprechend höher zu wählen. Diese Anordnung der Zelle liegt aus Kostensicht wesentlich günstiger, da aufgrund der geringeren Ströme Kabel mit geringerem Querschnitt ausreichend sind.

Niedrigere Stromdichten stellen ein wirksames Mittel dar, um den Energiebedarf zu senken, dabei wirkt allerdings der Materialaufwand als Kostentreiber entgegen. Mit VPS-Elektroden lässt sich zwar Material einsparen, jedoch steigt aufgrund der teureren Herstellung der finanzielle Aufwand.

Die Blasenbildung beeinflusst den Wirkungsgrad und die Strömungsbedingungen erheblich. Grundsätzlich gilt, dass sich so wenig Gas wie möglich zwischen den Elektrodenplatten befinden sollte. Dazu eignen sich große Blasen am besten, die bevorzugt an rauen Oberflächen entstehen, wobei ein geringer Plattenabstand von ca. einem Millimeter das Koaleszieren kleinerer Bläschen begünstigt. Bei geschlossenen Anordnungen (Trockenzellen) müssen die Elektrolytzufuhr- und Gasabfuhrkanäle eine geeignete Größe aufweisen, damit die Elektroden immer mit genügend Elektrolyt bedeckt sind und kein Gasstau auftreten kann, der zu Spannungsblitzen und in weiterer Folge zu Explosionen führt. Diese Maßnahmen lassen auch keine pulsartigen Strömungen zu, welche instationäre Bedingungen verursachen.

Bezüglich alternativer Systeme zur alkalischen Elektrolyse existieren des Weiteren Zellen mit Feststoffelektrolyten, welche gegenwärtig aufgrund der aufwändigen Konstruktion noch sehr teuer sind, aber allerdings weitaus höhere Wirkungsgrade aufweisen. Die Fallfilmelektrolyse stellt hingegen eine Alternative mit hohem Energieumsatz dar, weil in dieser Ausführung die Reaktionsprodukte optimal abgeleitet werden. Technologie- und Preisentwicklung bestimmen den zukünftigen Einsatz anderer Zellentypen.

10 Literatur

- [1] Hydrohybrid Motor Systems, Homepage: <http://www.hydrohybrid.at/> (Abruf: 20.08.2013).
- [2] Bari S.; Esmail M.: Effect of H₂/O₂ addition in increasing the thermal efficiency of a diesel engine, *Fuel*; Elsevier, (2010), 378 – 383.
- [3] Erich Maier; Hydrohybrid Motor Systems; Interview.
- [4] Zeng K., Zhang D.: Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications; *Progress in Energy and Combustion Science*; Elsevier, (2010), 307 – 326.
- [5] Santos D. M. F., et al.: Hydrogen production by alkaline water electrolysis, *Quim. Nova*, (2013), 1176 – 7793.
- [6] Oldham, Keith B.: Fractional differential equations in electrochemistry, *Advances in Engineering Software*; Elsevier (2010), 9 – 12.
- [7] Bard A. J., Faulkner L. R.: *Electrochemical methods: fundamentals and applications* 2. ed., Wiley, New York (2010).
- [8] Hamman C. H., Vielstich W.: *Elektrochemie*, 4. vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, (2005).
- [9] Schmidt, Volkmar M.: *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*, Wiley-VCH, Weinheim, (2003).
- [10] Phasendiagramm KOH-H₂O, Homepage: <https://koh.olinchloralkali.com/TechnicalInformation/Phase%20Diagram%200-80.pdf> (Abruf: 20.8.2013).
- [11] Wendt H., Kreysa G.: *Electrochemical engineering*. 1st ed., Springer-Verlag, Heidelberg, (1999).
- [12] Cross M., et al: RuO₂ nanorod coated cathode for the electrolysis of water, *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier (2010), 2166 – 2172.
- [13] Merrill M. D.: *Water Electrolysis at the Thermodynamic Limit*, dissertation, Florida state university, (2006).
- [14] Rossmeisl J., Logadottir A., Nørskov J.K.: Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces, *Chemical Physics*, Elsevier (2005), 178 – 184.
- [15] Viswanath R.: A patent for generation of electrolytic hydrogen by a cost effective and cheaper route, *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier (2005), 1191 – 1194.
- [16] Krstajić N., Popović M., Grgur B., Vojnović M., Šepa D.: On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier (2001), 16 – 26.
- [17] Wang M., Wang Z, Gong X, Guo Z.: The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier; (2014), 573 – 588.
- [18] Herraiz-Cardona I., et al: Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier (2011), 9428 – 9438.
- [19] Sakuma G., Fukunaka Y., Matsushima H.: Nucleation and growth of electrolytic gas bubbles under microgravity, *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier (2014), 7638 – 7645.

-
- [20] Vogt H., Balzer R.J.: The bubble coverage of gas-evolving electrodes in stagnant electrolytes, *Electrochimica Acta*, Elsevier (2005), 2073 – 2079.
- [21] Jones S.: Bubble nucleation from gas cavities — a review, *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier (1999), 27 – 50.
- [22] Kunze E.: *Korrosion und Korrosionsschutz*, Wiley-VCH; Weinheim; (2000).
- [23] Pawlek, F.: *Metallhüttenkunde*, Walter de Gruyter, Berlin · New York, (1983).
- [24] Jones D. A.: *Principles and prevention of corrosion* 2. ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1996).
- [25] Wendler-Kalsch E., Gräfen H.: *Korrosionsschadenkunde, Grundlagen der Korrosion*; Springer Verlag, Berlin Heidelberg, (1998).
- [26] Wagner C.: *H₂ Elektrolyse, Bericht*, Montanuniversität Leoben; Leoben; (2011).
- [27] Smolinka T., et al: NOW Studie - Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien¹, (2011).
- [28] Schurnberger W.: *Methoden der Wasserstofferzeugung*, FVS Themen; (2004).
- [29] Smolinka T.: NOW Studie - Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien, Teil 2, Workshop, Berlin (2011).
- [30] Jensen J. O.: Pre-investigation of water electrolyzers; PSO-F&U 2006-1-6287.
- [31] Souza R. F., et al: Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device, *Journal of Power Sources*, Elsevier (2007), 792 – 798.
- [32] Pourbaix M.: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston Texas, (1974).
- [33] Solmaz R.: Electrochemical preparation and characterization of C/Ni–NiIr composite electrodes as novel cathode, *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier (2013), 2251 – 2256.
- [34] Solmaz R., et al: Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis, *Electrochimica Acta*, Elsevier (2009), 3726 – 3734.
- [35] Crnkovic F.: Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni–Fe–Mo–Zn alloys tailored for water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier (2004), 249 – 254.
- [36] Cruden A., Infield D., Kiaee M., et al: Development of new materials for alkaline electrolyzers and investigation of the potential electrolysis impact on the electrical grid, *Renewable Energy*, Elsevier (2013), 53 – 57.
- [37] Solmaz R., Döner A., Kardaş G.: The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of NiCu coatings with long-term electrolysis in alkaline solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier (2009), 2089 – 2094.
- [38] Dubey P.K, Sinha A.S.K, Talapatra S., Koratkar N., Ajayan P.M, Srivastava O.N.: Hydrogen generation by water electrolysis using carbon nanotube anode, *Journal of Power Sources*, Elsevier (2010), 3945 – 3950.

-
- [39] Kleinke M. U., Knobel M., Bonugli L. O., Teschke O.: Amorphous alloys as anodic and cathodic materials for alkaline water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, Pergamon, (1997), 759 – 762.
- [40] Singh S. P., Singh R. N., Poilleart G., Chartier P.: Physicochemical and electrochemical characterization of active films of LaNiO₃ for use as anode in alkaline water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, Pergamon, (1995), 203 – 210.
- [41] Hamdani M., Pereira M. I. S., Douch J., Ait Addi, A., Berghoute Y., Mendonça M. H.: Physicochemical and electrocatalytic properties of Li-Co₃O₄ anodes prepared by chemical spray pyrolysis for application in alkaline water electrolysis, *Electrochimica Acta*, Elsevier, (2004), 1555 – 1563.
- [42] Manabe A., Kashiwase M., Hashimoto T., Hayashida T., Kato A., Hirao K., Shimomura I., Nagashima I.: Basic study of alkaline water electrolysis, *Electrochimica Acta*, Elsevier, (2013), 249 – 256.
- [43] Schiller G.: Überblick über die Verfahren der Wasserelektrolyse und Forschungsergebnisse sowie Forschungsbedarf bei der alkalischen Elektrolyse, Präsentation, DLR; Stuttgart, (2012).
- [44] Tetzlaff, K.-H.: Wasser-Elektrolyse mit fluktuierendem Strom; H2 Patent GmbH; Bad Iburg.
- [45] Händler für Kleinelektrolysen, Homepage: <<http://www.hho-generator.de/>> (Abruf: 02.05.2014).
- [46] Patentrecherche, Homepage: <<http://www.espacenet.com/>> (Abruf: 03.09.2013).
- [47] Hersteller der digitalen Durchflussmessung, Homepage: <http://www.bronkhorst.com/>> (Abruf: 21.06.2013).
- [48] Metallhändler, Homepage: <<http://www.bibusmetals.ch/>> (Abruf: 13.12.2013).
- [49] Werkstoffdatenblatt, Homepage: < http://www.thyssenkrupp.ch/documents/Titan_Grade_2.pdf > (Abruf: 13.12.2013).
- [50] Phasendiagramm NaOH-H₂O, Homepage: <<http://www.phasediagram.dk/products.htm>> (Abruf: 20.08.2013).

11 Abkürzungsverzeichnis von A-Z

A	Fläche
a	Ordinatenabschnitt der Tafelgeraden (Tafelkonstante)
α	Benetzungswinkel
AEL	Alkalische Elektrolyse
b	Tafelsteigung
Θ	Bedeckungsgrad
E^0	Gleichgewichtspotenzial
E^0_{An}	Gleichgewichtspotenzial der Anodenreaktion
E^0_{Kat}	Gleichgewichtspotenzial der Kathodenreaktion
EDX	energy dispersive X-ray
E_{pas}	Passivierungspotenzial
E_{pit}	Lochkorrosionspotenzial (Pitting)
E_{prot}	Schutzpotenzial (protection)
$E_{\Delta G}$	Gleichgewichtszellpotenzial ($\Delta G = 0$)
$E_{\Delta H}$	Thermoneutralspannung ($\Delta H = 0$)
E_{Zelle}	Zellpotenzial
ε	Lückengrad
F	Faradaykonstante
ΔG	Gibbsenergie
ΔG^0	Standardgibbsenergie
ΔH	Enthalpieänderung
γ_{GF}	Grenzflächenspannung zwischen Gas und Feststoff
γ_{GE}	Grenzflächenspannung zwischen Gas und Elektrolyt
γ_{FE}	Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Elektrolyt
HTEL	Hochtemperaturelektrolyse
H	Heizwert
I	Stromstärke
i	Stromdichte
i_0	Austauschstromdichte
i_{pas}	Passivstromdichte
i_{krit}	kritische Stromdichte (Passivierungsstromdichte)
i_a	anodische Korrosionsstromdichte
i_k	kathodische Korrosionsstromdichte
K	Gleichgewichtskonstante
κ	elektrische bzw. elektrolytische Leitfähigkeit

κ_0	Blasenfreie elektrolytische Leitfähigkeit
m	Masse
M	molare Masse
n	Anzahl der Mole
η	Überspannung
η_{Anode}	anodische Überspannung (Sauerstoffüberspannung)
η_{Kathode}	kathodische Überspannung (Wasserstoffüberspannung)
η_{Faraday}	Farraday'scher Wirkungsgrad
η_{Th}	thermischer Wirkungsgrad
η_{Gas}	Gasproduktionsrate
η_{Th}	Gesamtwirkungsgrad
PEM	proton exchange membrane
PTFE	Polytetrafluorethen
Q	Ladung bzw. Aktivitätskoeffizient
R	elektrischer Widerstand
R_1	elektrischer Widerstand der Anode
$R_{1'}$	elektrischer Widerstand der Kathode
R_{Anode}	Ersatzwiderstand der Sauerstoffbildung
R_{Kathode}	Ersatzwiderstand der Wasserstoffbildung
R_{BlasenO}	Ersatzwiderstand der Sauerstoffblasen
R_{BlasenH}	Ersatzwiderstand der Wasserstoffblasen
R_{ionisch}	Ersatzwiderstand der ionischen Leitung
R_{Zelle}	elektrischer Widerstand der Zelle
SE	Sekundärelektronen
St	Stahl
t	Zeit
U	Spannung
U_R	Ruhepotenzial
U_{AN}	Gleichgewichtspotenzial der Anodenreaktion
U_{KA}	Gleichgewichtspotenzial der Kathodenreaktion
U_K	Korrosionspotenzial
ULC	ultra low carbon
\dot{V}	Durchflussrate
z	Anzahl der Mole

12 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer alkalischen Elektrolysezelle [5].....	5
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Stromkreises einer alkalischen Elektrolyse [4].....	6
Abbildung 3.3: Darstellung der Leitfähigkeit eines wässrigen KOH-Elektrolyten bei 18 °C und eines wässrigen NaOH-Elektrolyten bei 22 °C [8, 9]	8
Abbildung 3.4: Darstellung der spezifischen Leitfähigkeit wässriger Lösungen über den Lückengrad [9].....	9
Abbildung 3.5: Liquidustemperatur des Systems Natriumhydroxid-Wasser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung [50]	10
Abbildung 3.6: Liquidustemperatur des Systems Kaliumhydroxid-Wasser als Funktion der Zusammensetzung [10].....	10
Abbildung 3.7: Darstellung der theoretischen Spannungen in Abhängigkeit der Zelltemperatur bei der Aufspaltung von Wasser [4]	12
Abbildung 3.8: Verlauf der Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei alkalischen Elektrolysen [4].....	13
Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht an der Kathode einer Elektrolyse [8].....	15
Abbildung 3.10: Darstellung der Tafelgeraden bei unterschiedlichen Parametern in wässrigen Lösungen [9].....	16
Abbildung 3.11: Darstellung der Reaktionsmechanismen während einer elektrochemischen Reaktion (das Apostroph kennzeichnet Reaktionsteilnehmer der elektrischen Reaktion) [9].....	16
Abbildung 3.12: Darstellung der Austauschstromdichte und der Adsorptionsenthalpie verschiedener Elemente in wässrigen Lösungen [9].....	18
Abbildung 3.13: Darstellung der Übergangsenthalpien einiger Metalloxide in wässrigen Lösungen [9].....	19
Abbildung 3.14: Darstellung der Überspannungsanteile für alkalische Elektrolysen bei gleicher Stromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur [4]	20
Abbildung 3.15: Darstellung der Blasenbildung in der Grenzschicht einer Elektrolyse [9].....	21
Abbildung 3.16: Darstellung des Bedeckungsgrades bei alkalischen Elektrolysen in Abhängigkeit von der Temperatur und Stromdichte [17]	22
Abbildung 3.17: Darstellung der Oberflächenspannungen an der Kontaktzone der drei Phasen [17]	23
Abbildung 4.1: Pourbaixdiagramm für Wasser [24].....	26
Abbildung 4.2: Pourbaixdiagramm für Eisen [24]	27
Abbildung 4.3: Schematische Darstellung einer Stromdichte-Potenzial-Kurve [25].....	29
Abbildung 4.4: Schematische Darstellung eines Stromdichte-Potenzial-Diagramms [24]	30
Abbildung 4.5: Schematische Darstellung einer Stromdichte-Potenzial-Kurve unter Korrosion mit Sauerstoffverbrauch bei unterschiedlichen Konzentrationen [25]	30
Abbildung 4.6: Allgemeine schematische Darstellung einer Passivierungskurve [24]	31
Abbildung 4.7: Passivierung durch Zugabe eines Oxidationsmittels; 1-3: Metallauflösung; 4-6: Passivität; 7,8 Korrosion; die Buchstaben betreffen Abbildung 4.7 [24].....	32
Abbildung 4.8: Hystereseschleife der Korrosionsrate bei Variation des Oxidationsmittelgehaltes; A-D: Passivschichtbildung; D-E: Passivität mit Repassivierung; E-F: Korrosion; C': Passivität ohne Repassivierung; B-A: Metallauflösung [24]	33

Abbildung 4.9: Passivierung in Folge hoher Sauerstoffaktivität an der Materialoberfläche [24]	33
Abbildung 4.10: Darstellung der Verschiebung der Passivierungskurve bei Erhöhung der Temperatur und des pH-Wertes [24]	34
Abbildung 4.11: Darstellung der Auswirkung auf die Passivierungskurve unter An- und Abwesenheit von Chlorionen [24]	36
Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Vorgänge beim Lochwachstum während der Lochkorrosion [24]	37
Abbildung 4.13: Darstellung von ausscheidungsgesäumten Korngrenzen [24]	38
Abbildung 4.14: Schematische Darstellung des Ablaufes der Wasserstoffkorrosion [24]	40
Abbildung 5.1: Schematische Darstellung einer PEM-Elektrolysezelle im Querschnitt [27]	42
Abbildung 5.2: Schematische Darstellung einer HTEL-Zelle in starker Vereinfachung [37]	43
Abbildung 5.3: Schematische Darstellung eines HTEL-Systems [30]	44
Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Zellenbauform mit mehreren Elektroden, a) monopolare Bauform, b) bipolare Ausführung [4]	45
Abbildung 5.5: Vergleich des Energiebedarfs der Druck- mit der atmosphärischen Elektrolyse [26]	46
Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen eines Raney-Nickel-Blechs, links: Draufsicht, rechts: Querschnitt [42]	47
Abbildung 5.7: Vergleich der Zellspannung und des spez. Energiebedarfs zwischen konventionellen planen Elektroden und VPS-beschichteten [28]	48
Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Fallfilmelektrolyse [44]	49
Abbildung 5.9: Bilder einer Kleinelektrolysezelle [45]	49
Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Tastexperiments; links: vor Versuchsbeginn; rechts: nach einigen wenigen Minuten Versuchsdauer	51
Abbildung 6.2: Darstellung der Messanordnung zur Durchflussmessung	52
Abbildung 6.3: Schritte der Elektrodenherstellung; links oben: Rohelektrode; links unten: eingegossene Elektrode; rechts: fertiges Paket	53
Abbildung 6.4: Darstellung der Kupferkathode nach 24-stündigem Tastversuch, links: Gesamtansicht, rechts: Vergrößerung	55
Abbildung 6.5: Durchfluss des Gasgemisches in Abhängigkeit der Stromstärke, schwarz: gemessene Werte, rot: errechnete Werte	56
Abbildung 6.6: Darstellung der Durchflussmesswerte des Gasgemisches als Funktion der Stromstärke bezogen auf die errechneten Werte	56
Abbildung 6.7: Darstellung des spezifischen Energiebedarfs des Systems Stahl/Cu bei unterschiedlichen Elektrodenabständen und Stromstärken	57
Abbildung 6.8: Darstellung des Wirkungsgrades der Kombination Stahl/Cu bei unterschiedlichen Elektrodenabständen und Stromstärken	58
Abbildung 6.9: Darstellung der Spannungsänderung in Abhängigkeit von der Stromstärke und dem Elektrodenabstand im System Stahl/Cu	58
Abbildung 6.10: Schematische Darstellung der Ausbildung des Blasenregimes bei hohen Plattenabständen nach a) wenigen Sekunden; b) mehreren Sekunden; c) einigen Minuten und d) Stunden	59
Abbildung 6.11: Schematische Darstellung der Ausbildung des Blasenregimes bei engem Spalt nach a) einigen Sekunden und b) mehreren Minuten	60
Abbildung 6.12: Darstellung des experimentell bestimmten Wirkungsgrades in Abhängigkeit von der Stromstärke bei Temperaturerhöhung im System Stahl/Cu	61
Abbildung 6.13: Darstellung der zugeführten Energie über der Stromstärke bei unterschiedlichen Temperaturen im System Stahl/Cu	61

Abbildung 6.14: Darstellung des Einflusses der Oberflächenrauigkeit und des Elektrodenmaterials auf den Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Stromstärke.....	62
Abbildung 6.15: Zusammenhang zwischen Spannung und Stromstärke bei Material- bzw. Rauigkeitsänderung	63
Abbildung 6.16: Fotos der Elektroden nach 220 Stunden Einsatz; links: Kupferkathode; rechts: Stahlanode	64
Abbildung 6.17: Sekundärelektronenbild des Reaktionsbereichs der Stahlanode.....	64
Abbildung 6.18: Spektrum der im Sekundärelektronenbild (Abbildung 6.17) hell dargestellten Flächen der Stahlanode	65
Abbildung 6.19: Sekundärelektronenbild des Reaktionsbereichs der Kupferkathode.....	65
Abbildung 6.20: Spektrum des im SE-Bild in Abbildung 6.19 gekennzeichneten Punktes der Kupferkathode	66
Abbildung 6.21: Fotos der Nickelelektroden nach 200 Stunden Einsatz; links: Kathode; rechts: Anode.....	67
Abbildung 6.22: Sekundärelektronenbild des Reaktionsbereichs der Nickelanode	67
Abbildung 6.23: Spektrum des im Sekundärelektronenbild (Abbildung 6.22) gekennzeichneten Bereichs der Nickelanode	68
Abbildung 6.24: Sekundärelektronenbilder der Nickelkathode in unterschiedlichen Vergrößerungen	69
Abbildung 6.25: Typisches Summenspektrum der Abscheidungen an der Nickelkathode.....	69
Abbildung 6.26: Links: Sekundärelektronenbild eines bei 50 °C verwendeten Silicagel-Kügelchen aus dem Filter (f) in Abbildung 6.2; rechts: Summenspektrum des im SE-Bild ausgewiesenen Areal.....	70
Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des Aufbaus für die Langzeitkorrosionsversuche.....	72
Abbildung 7.2: Darstellung der Elektroden nach dem Korrosionstest, obere Reihe: Anoden, untere Reihe: Kathoden	73
Abbildung 7.3: Vereinfachte Pourbaixdiagramme von a) Chrom; b) Molybdän; c) Eisen; d) Nickel inklusive der Stabilitätslinien von Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) unter Berücksichtigung von Hydroxidbildung [32].....	74
Abbildung 7.4: Links: Elektronenbilder des unerprobten Stahls in unterschiedlichen Vergrößerungen; rechts: Fotos der getesteten Stahlelektroden.....	75
Abbildung 7.5: Sekundärelektronenbilder aus dem Reaktionsbereich der Stahlanode; links: Übersichtsbild; rechts: Vergrößerung der dunklen Flecken	76
Abbildung 7.6: Spektrum des markierten Punktes in Abbildung 7.5.....	76
Abbildung 7.7: Sekundärelektronenbild eines typischen anodenseitigen, teilweise aufgelösten Einschlusses mit zugehörigen Elementverteilungsbildern	77
Abbildung 7.8: Sekundärelektronenbild der kathodenseitigen Einschlüsse.....	78
Abbildung 7.9: Darstellung des EDX-Spektrums der großen schwarzen Einschlüsse an der Stahlkathode	78
Abbildung 7.10: Vereinfachtes Pourbaixdiagramm von Magnesium sowie der Wasserstabilitätsbereich [32]	79
Abbildung 7.11: Links: Sekundärelektronenbilder der Anode vor der Elektrolyse; rechts: Darstellung der Elektroden nach dem Korrosionstest.....	80
Abbildung 7.12: Sekundärelektronendarstellungen der Magnesiumoberfläche im Reaktionsbereich mit unterschiedlichen Vergrößerungen	80
Abbildung 7.13: EDX-Spektrum einer Pore in der Magnesiumhydroxidschicht	81
Abbildung 7.14: Darstellung der Kathodenoberfläche des ULC-Stahls	82
Abbildung 7.15: EDX-Spektrum des in Abbildung 7.14 markierten Punktes.....	82
Abbildung 7.16: Links: Sekundärelektronenbild vor der Elektrolyse; rechts: Fotos der getesteten Elektroden.....	83

Abbildung 7.17: Sekundärelektronenbilder der ULC-Stahl-Anode in unterschiedlichen Vergrößerungen	84
Abbildung 7.18: Sekundärelektronenbild der ULC-Stahl-Anode.....	84
Abbildung 7.19: EDX-Spektrum einer Korngrenzfläche der ULC-Stahl-Anode.....	85
Abbildung 7.20: Sekundärelektronendarstellung der Kathodenoberfläche in verschiedenen Vergrößerungsstufen	86
Abbildung 7.21: Links: Sekundärelektronenbild der Oberfläche vor der Elektrolyse; rechts: Fotos der getesteten Elektroden	87
Abbildung 7.22: Sekundärelektronenbild der Nickelanodenoberfläche	87
Abbildung 7.23: Sekundärelektronenbild der Nickelanode bei niedriger Elektrolytkonzentration (hoher Elektrolytspiegel).....	88
Abbildung 7.24: Sekundärelektronendarstellungen; links und mitte: hohe KOH-Konzentration; rechts geringer KOH-Gehalt.....	89
Abbildung 7.25: Vereinfachtes Pourbaixdiagramm von Titan sowie der Wasserstabilitätsbereich [32]	89
Abbildung 7.26: Links: Sekundärelektronenbild des Ausgangsblechs; rechts: Fotos der getesteten Elektroden.....	90
Abbildung 7.27: Sekundärelektronenbilder der Anode bei unterschiedlichen Vergrößerungen im Reaktionsbereich.....	91
Abbildung 7.28: Sekundärelektronenbilder der Anode im Reaktionsbereich bei unterschiedlichen Vergrößerungen	91
Abbildung 14.1: Sekundärelektronenbilder der Abscheidungen an der Kupferkathode	48
Abbildung 14.2: Sekundärelektronenbilder der Abscheidungen an der Kupferkathode	48
Abbildung 14.3: Elektronen- und Elementverteilungsbilder der Stahlanode im Meniskusbereich.....	49
Abbildung 14.4: Sekundärelektronendarstellung der ULC-Stahl Kathode im Meniskusbereich.....	49

13 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Auswirkungen der Gasgemischzugabe auf einen Dieselmotor [2]	2
Tabelle 3.1: Austauschstromdichte i_0 und Tafel-Steigung b der Wasserstoffentwicklung für verschiedene Systembedingungen in wässrigen Lösungen [4, 9]	18
Tabelle 3.2: Austauschstromdichte i_0 und Tafel-Steigung b der Wasserstoffentwicklung in wässrigen Lösungen für verschiedene Systembedingungen [4, 9, 16].....	20
Tabelle 4.1: Elektrochemische Spannungsreihe bei Standardbedingungen [23].....	25
Tabelle 5.1: Kenngrößen verschiedener Elektrolysen zur Wasserzerlegung [26, 27, 29].....	41
Tabelle 6.1: Gehalte der Hauptelemente des Edelstahlblechs	54
Tabelle 6.2: Gegenüberstellung der Elementgehalte zwischen den hellen und dunklen Zonen der Stahlanode	65
Tabelle 6.3: Elementgehalt der im Sekundärelektronenbild (Abbildung 6.19) markierten Abscheidung	66
Tabelle 6.4: Elementgehalt des im Elektronenbild (Abbildung 6.22) eingerahmten Arealis der Nickelanode	68
Tabelle 6.5: Exemplarischer Elementgehalt des kathodischen Elektrodenbelags der Nickelkathode	69
Tabelle 7.1: EDX-Analyse des gekennzeichneten Punktes in Abbildung 7.5	77
Tabelle 7.2: EDX-Analyse der Einschlüsse aus Abbildung 7.8 vor und nach dem Korrosionstest.....	79
Tabelle 7.3: Elementgehalt der in Abbildung 7.12 markierten Pore an der Magnesiumelektrode.....	81
Tabelle 7.4: Elementgehalt der Korrosionsprodukte an der ULC-Stahlkathode (in Abbildung 7.14 gekennzeichneten Punkt).....	82
Tabelle 7.5: EDX-Analyse der ULC-Stahl-Anode an den Korngrenzflächen	85
Tabelle 7.6: Elementgehalte des Nickelblechs [48].....	86
Tabelle 7.7: EDX-Analyse der verschiedenen Oberflächenbestandteile aus Abbildung 7.27	88
Tabelle 7.8: Elementgehalte des Titanblechs [49]	89
Tabelle 7.9: Massenänderung der Elektroden nach dem Korrosionstest	93

14Anhang

Kombination Stahl/Cu:

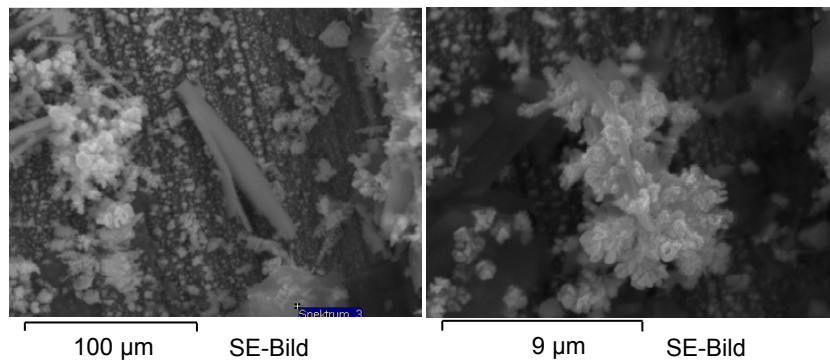


Abbildung 14.1: Sekundärelektronenbilder der Abscheidungen an der Kupferkathode

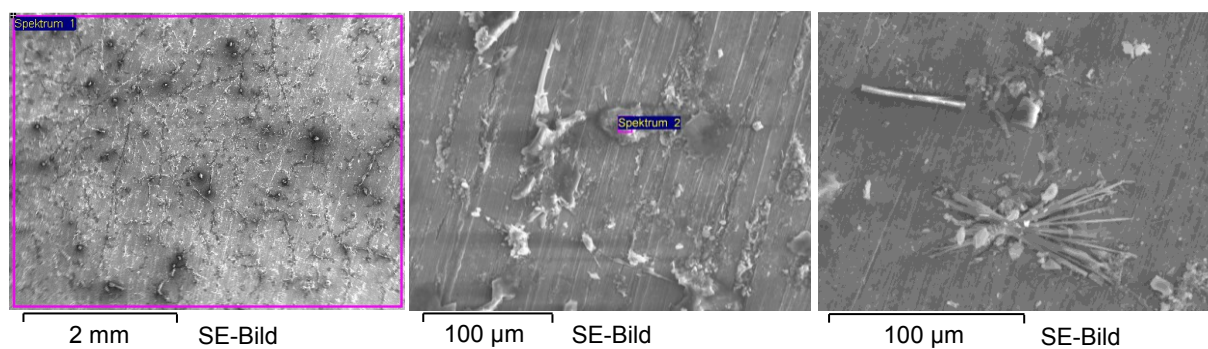


Abbildung 14.2: Sekundärelektronenbilder der Abscheidungen an der Kupferkathode

Kombination Stahl/Stahl aus dem Korrosionstest

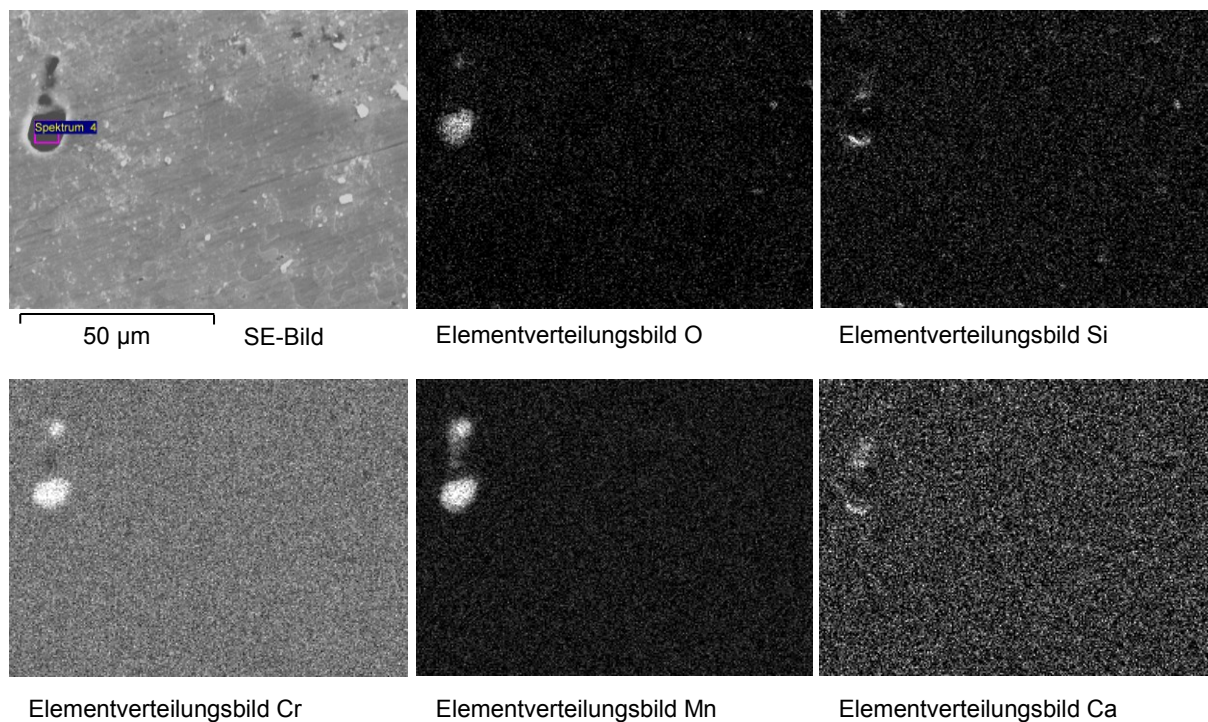


Abbildung 14.3: Elektronen- und Elementverteilungsbilder der Stahlanode im Meniskusbereich

Kombination ULC-Stahl/ULC-Stahl

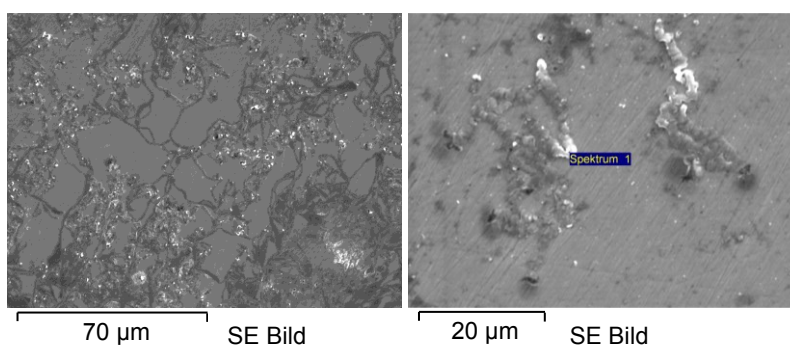


Abbildung 14.4: Sekundärelektronendarstellung der ULC-Stahl Kathode im Meniskusbereich