

Effekten av karbonbelegg på tinnbelagte og varmpressede
bipolare plater for PEM-brenselceller

The Effect of Carbon Coating on Tin Coated and Hot Pressed
Bipolar Plates for PEM Fuel Cells

Bacheloroppgave

Prosjektnummer: IMA-B-08-2019

Innleveringsdato: 20.05.19

Gradering: Åpen

Forfattere:

Amrinder Pal Singh Dhillon

Chido Nnoli

Ruben Gran Nykaas

Interne veiledere:

Katie McCay

Frode Seland

Ekstern veileder:

Sigrid Lædre

Oppdragsgiver: Institutt for materialteknologi, NTNU



Institutt for materialteknologi

Oppgavens tittel: Effekten av karbonbelegg på tinnbelagte og varmpressede bipolare plater for PEM-brenselceller	Dato: 20.05.19		
	Antall sider: 66		
	Antall vedlegg: 14		
	Masteroppgave	Bacheloroppgave	X
Navn: Amrinder Pal Singh Dhillon, Chido Nnoli og Ruben Gran Nykaas			
Veiledere: Katie McCay og Frode Seland			
Ekstern veileder: Sigrid Lædre			

Sammen drag:

Formålet med arbeidet har vært å utvikle et nytt, lavkost og varig overflatebelegg for bipolare plater av rustfritt stål til PEM-brenselceller. Hensikten med arbeidet var å oppnå økt stabilitet av tinnbelegg og minke kontaktmotstand mellom bipolar plate og gassdiffusjonslag. Minimering av kontaktmotstand vil øke celledensiteten og effekten til brenselcellen.

Fabrikasjon av prøver ble utført ved å elektroplettere bipolare plater med tinn og spraye gassdiffusjonslag med karbonbelegg for deretter å varmpresse dem sammen. Kontaktmotstand ble målt mot trykk før og etter kronoamperometri og syklisk voltammetri. Gassdiffusjonslag sprayet med flervegget karbon-nanorør med massefordeling $0.23 \pm 0.03 \text{ mg cm}^{-2}$ resulterte i lavest kontaktmotstand før og etter kronoamperometri. Før elektrokjemiske tester målte prøve med flervegget karbon-nanorør kontaktmotstand på $4.6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ sammenlignet med $6.4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ uten karbonbelegg ved 140 N cm^{-2} . Etter kronoamperometri målte tilsvarende prøver henholdsvis $15.3 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ og $20.8 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ som tilsvarer en prosentvis økning på 230 % for begge prøvene. Etter syklisk voltammetri målte prøven uten karbonbelegg $12.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, en økning på 90 % mens flervegget karbon-nanorør målte $12.0 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ som tilsvarer 180 % økning.

In situ testing ble gjennomført med prøver av gull, rustfritt stål, tinnbelagt og varmpresset bipolar plate og varmpresset prøve med belegg av flervegget karbon-nanorør. Prøve med flervegget karbon-nanorør hadde lavest kontaktmotstand før test på $7.6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, men hadde størst prosentvis økning til $15.6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Cellen hadde høyere celledensiteter enn varmpresset prøve under polarisasjon de første 250 syklene, men hadde lavere ved etterfølgende sykler. Cellen degraderte mer ved forløp av sykler grunnet dårlig massetransport gjennom spraylaget.

Stikkord:

PEM-brenselceller
Bipolare plater
Gassdiffusjonslag
Kontaktmotstand
Karbonbelegg



Amrinder Pal Singh Dhillon



Chido Nnoli



Ruben Gran Nykaas

Title of thesis: The Effect of Carbon Coating on Tin Coated and Hot Pressed Bipolar Plates for PEM Fuel Cells	Date: 20.05.19		
	Number of pages: 66		
	Number of appendices: 14		
	Master thesis		Bachelor thesis
			X
Names: Amrinder Pal Singh Dhillon, Chido Nnoli and Ruben Gran Nykaas			
Supervisors: Katie McCay and Frode Seland			
External supervisor: Sigrid Lædre			

Summary:

The purpose of this work is to develop a new low cost and sustainable surface coating for stainless steel bipolar plates for PEM fuel cells. The aim of this work is to obtain increased stability of the tin layer and decreased interfacial contact resistance between the bipolar plate and gas diffusion layer. Decreased interfacial contact resistance leads to increased cell voltage and power output from the fuel cell.

Samples were fabricated by electroplating the bipolar plates with tin, spray the gas diffusion layer with carbon coating and hot press the components together. The interfacial contact resistance was measured against pressure before and after chronoamperometry and cyclic voltammetry. The sample with multi-walled carbon nano tubes at a loading of $0.23 \pm 0.03 \text{ mg cm}^{-2}$ obtained the lowest interfacial contact resistance before and after chronoamperometry. Ex situ measurement at 140 N cm^{-2} with and without the carbon coating resulted in $4.6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ and $6.4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, respectively. After chronoamperometry the samples recorded $15.3 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ and $20.8 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, respectively, which equals a 230% increase for both samples. After cyclic voltammetry the coated sample obtained $12.0 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, a 180% increase, while the uncoated sample obtained $12.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, a 90% increase.

In situ testing was performed with bipolar plates of gold, stainless steel, tinplated and hot pressed, and hot pressed with multi-walled carbon nano tubes coating. The carbon coated sample recorded the lowest interfacial contact resistance before in situ at $7.6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ but had the highest percentage increase to $15.6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. From polarization the coated sample had higher cell voltages than the uncoated sample for the first 250 cycles. However, after the first shutdown the uncoated sample regenerated more and improved over the coated sample for the remaining cycles of the test. The coated sample struggled with degradation at increasing cycles due to bad mass transport through the coating.

Keywords:

PEM Fuel Cells
Bipolar plates
Gas diffusion layer
Interfacial contact resistance
Carbon coating



Amrinder Pal Singh Dhillon



Chido Nnoli



Ruben Gran Nykaas

Forord

Dette arbeidet er gjennomført i henhold til TMAK3001 Bacheloroppgave i materialteknologi ved studiet Materialteknologi på Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NTNU) i Trondheim. Bacheloroppgaven bygger på arbeidet til Ph.D stipendiat Katie McCay som forsker på tinnbelagte og varmepressede bipolare plater for PEM-brenselceller. McCay foreslo belegging med karbon for å stabilisere prinsippet hun forsker på som er fokuset i dette arbeidet. Det eksperimentelle arbeidet har vært utført på Gløshaugen ved Institutt for materialteknologi (IMA) i Kjemiblokk 2.

Vi vil rette en stor takk til veiledere Katie McCay og professor Frode Seland ved IMA som har vært til stor hjelp gjennom arbeidet. Vi vil også takke ekstern veileder, forsker Sigrid Lædre fra SINTEF Industri som har gitt gode tips og bidratt til diskusjon ved ukentlige møter. Gjennom det eksperimentelle arbeidet med sprayløsninger har ingeniører Stig Yngve Martinsen og Tom-Andre Enebakk Eide ved SINTEF Industri vært til stor hjelp. Avdelingsingeniør Andrey Kosinkiy assisterte med prøvepreparering for økt kvalitet på SEM-bildene i arbeidet.

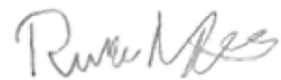
Trondheim, 20. mai 2019



Amrinder Pal Singh Dhillon



Chido Nnoli



Ruben Gran Nykaas

Sammendrag

Formålet med arbeidet har vært å utvikle et nytt, lavkost og varig overflatebelegg for bipolare plater av rustfritt stål til PEM-brenselceller. Hensikten med arbeidet var å oppnå økt stabilitet av tinnbelegg og minke kontaktmotstand mellom bipolar plate og gassdiffusjonslag. Minimering av kontaktmotstand vil øke celledspenningen og effekten til brenselcellen.

Fabrikasjon av prøver ble utført ved å elektroplettere bipolare plater med tinn og spraye gassdiffusjonslag med karbonbelegg for deretter å varmpresse dem sammen. Kontaktmotstand ble målt mot trykk før og etter kronoamperometri og syklisk voltammetri. Gassdiffusjonslag sprayet med flerveget karbon-nanorør med massefordeling $0.23 \pm 0.03 \text{ mg cm}^{-2}$ resulterte i lavest kontaktmotstand før og etter kronoamperometri. Før elektrokjemiske tester målte prøve med flerveget karbon-nanorør kontaktmotstand på $4.6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ sammenlignet med $6.4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ uten karbonbelegg ved 140 N cm^{-2} . Etter kronoamperometri målte tilsvarende prøver henholdsvis $15.3 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ og $20.8 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ som tilsvarer en prosentvis økning på 230 % for begge prøvene. Etter syklisk voltammetri målte prøven uten karbonbelegg $12.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, en økning på 90 % mens flerveget karbon-nanorør målte $12.0 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ som tilsvarer 180 % økning.

In situ testing ble gjennomført med prøver av gull, rustfritt stål, tinnbelagt og varmpresset bipolar plate og varmpresset prøve med belegg av flerveget karbon-nanorør. Prøve med flerveget karbon-nanorør hadde lavest kontaktmotstand før test på $7.6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, men hadde størst prosentvis økning til $15.6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Cellen hadde høyere celledspenninger enn varmpresset prøve under polarisasjon de første 250 syklene, men hadde lavere ved etterfølgende sykler. Cellen degraderte mer ved forløp av sykler grunnet dårlig massetransport gjennom spraylaget.

Innhold

Oppgavebeskrivelse	I
Forord	V
Sammendrag	VII
Figurer	XI
Tabeller	XV
Forkortelser	XVII
1 Innledning	1
1.1 Bakgrunn	2
1.2 Problemstilling	3
1.3 Avgrensning	3
1.4 Rapportens oppbygning	3
2 Teori	5
2.1 Protonutvekslende membran brenselcelle	6
2.1.1 Oppbygning	6
2.1.2 Virkemåte	7
2.1.3 Gassdiffusjonslag	9
2.1.4 Membran elektrode enhet	10
2.2 Bipolare plater	11
2.2.1 Hensikt	11
2.2.2 Strømningsfelt	11
2.2.3 Materialvalg	13
2.2.4 Materialvalg for arbeidet	15
2.3 Prosesser	17
2.3.1 Elektroplettering	17
2.3.2 Spraying	18
2.3.3 Varmepressing	18
2.4 Målemetoder	19
2.4.1 Elektrisk kontaktmotstand	19
2.4.2 Elektrokjemiske tester	20
2.4.3 Brenselcelletester	21
2.4.4 Overflatestudier	21
3 Eksperimentelt	23
3.1 Utstyr og kjemikalier	24
3.2 Fabrikasjon av BPP	25
3.2.1 Elektroplettering	25
3.2.2 Spraying av karbon	26
3.2.3 Varmepressing	26
3.3 Testing av bipolare plater	26
3.3.1 Måling av elektrisk kontaktmotstand	26
3.3.2 Elektrokjemiske tester	26
3.3.3 Overflatestudier	27
3.3.4 Brenselcelletester	27
4 Resultater	29
4.1 Ex situ prøver uten karbon	30
4.1.1 Før elektrokjemiske tester	30
4.1.2 Etter kronoamperometri	33
4.1.3 Etter syklisk voltammetri	35
4.2 Ex situ prøver med karbon	37

4.2.1	Før elektrokjemiske tester	38
4.2.2	Etter kronoamperometri	40
4.2.3	Etter syklisk voltammetri	42
4.3	In situ brenselcelletester	44
5	Diskusjon	49
5.1	Ex situ	50
5.1.1	Prøver uten karbon	50
5.1.2	Prøver med karbon	51
5.2	In situ	53
5.2.1	Polarisasjon og impedanse	53
5.2.2	Kontaktmotstand	55
5.3	Parametre for fabrikasjon og ex situ testing av prøver	56
5.4	Miljø og økonomi	58
6	Konklusjon	59
7	Videre arbeid	61
8	Referanser	63
9	Vedlegg	67

Figurer

1.1	Utvikling og estimering av kostnad (\$US) for stack og hydrogenbil med PEMFC fra 2006 til 2050, og fordeling av stackkostnader ved produksjon av 500,000 systemer [1].	2
2.1	Prinsippskisse for PEMFC [16].	6
2.2	Oppbygning av PEM-stack [12].	6
2.3	Teoretisk polariseringskurve for PEMFC [2].	8
2.4	SEM-bilder av GDL, (venstre) Toray 060 karbon papir og (høyre) E-Tek karbonduk [20].	9
2.5	Trippelsjikt og kjemisk struktur til karbonstøttet katalysator, (a) trippelsjikt, (b) kjemisk struktur til katalysator [6].	10
2.6	Strukturformler, (a) PE og (b) PTFE.	10
2.7	Strukturformel for sulfonert PTFE (Nafion [®]) [6].	11
2.8	Geometriske utforminger for strømningsfelt på BPP, (a) parallell, (b) serpentin, (c) parallell serpentin, (d) gitter og (e) lang parallell [6].	12
2.9	Illustrasjon av BPP brukt i dette arbeidet ved ex situ testing.	13
2.10	Oversikt over aktuelle materialer og materialgrupper for BPP [10].	13
2.11	Pourbaix-diagram for tinn ved 25 °C [30].	15
2.12	Kontaktflate mellom BPP og GDL etter korrosjon, (a) BPP av rustfritt stål og (b) tinnbelagt og varmpresset BPP av rustfritt stål.	15
2.13	Skjematisk oppsett for elektroplettering med tinn på BPP.	17
2.14	(I) gullbelagte kobberplater, (II) GDL, (III) BPP, (IV) trykk fra stempel og (V) gullpinne.	19
2.15	(I) $R_{topplate/GDL}$, (II) $R_{GDL/BPP}$ og (III) $R_{BPP/gullpinne}$	19
2.16	Oppsett for elektrokjemiske tester, (I) prøve hengt med platinatråd, (II) referanseelektrode, (III) motelektrode og (IV) gasstilførsel.	20
2.17	Eksempel på lastsykler fra EU sin testprotokoll ved test av PEMFC for kjøretøy [44].	21
2.18	Dannelse av sekundærelektroner [46].	21
3.1	Skjematisk oppsett av elektroplettering med to anoder.	25
3.2	Komponenter for in situ brenselcellestest, (I) cellehus, (II) gullbelagt BPP med GDL, (III) tinnbelagt BPP med varmpresset GDL, (IV) pakninger og (V) MEA.	27
3.3	To genererte drivsykler ved in situ testing.	28
4.1	SEM-bilder av grensesjikt, (a) 304L (b) Tinn og (c) Varmepresset.	30
4.2	SEM-bilder av Varmepresset, (a) tversnitt med markerte områder for linje- (rød) og punktanalyse (blå), (b) grensesjikt for linjeanalyse og (c) kantområde for punktanalyse.	31
4.3	Kontaktmotstand for prøver uten karbon før elektrokjemiske tester, (a) kontaktmotstand mot trykk og (b) kontaktmotstand ved in situ trykk med kontaktmotstand for GDL subtrahert.	32
4.4	CA ved 1.2 V _{RHE} , (a) 304L, (b) Tinn og (c) Varmepresset.	33
4.5	Kontaktmotstand for prøver uten karbon etter CA, (a) kontaktmotstand mot trykk og (b) kontaktmotstand ved in situ trykk med kontaktmotstand for GDL subtrahert.	34
4.6	CV fra -0.4 til 1.4 V _{RHE} , (a) 304L, (b) Tinn og (c) Varmepresset. Piler viser forløp av sveip opp i potensial (sort) og ned i potensial (grå).	35
4.7	Kontaktmotstand for prøver uten karbon etter CV, (a) kontaktmotstand mot trykk og (b) kontaktmotstand ved in situ trykk med kontaktmotstand for GDL subtrahert.	36
4.8	Kontaktmotstand mot massefordeling av svart karbon på GDL.	37
4.9	Lysmikroskopbilder av GDL, (a) uten karbonbelegg, (b) med svart karbon, (c) med MWCNT og (d) med grafitt.	37
4.10	SEM-bilder av MWCNT, (a) tversnitt med markerte områder for linje- (rød) og punktanalyse (blå), (b) grensesjikt for linjeanalyse og (c) kantområde for punktanalyse.	38
4.11	Kontaktmotstand for Varmepresset og prøver med karbon før elektrokjemiske tester, (a) kontaktmotstand mot trykk og (b) kontaktmotstand ved in situ trykk med kontaktmotstand for GDL subtrahert.	39
4.12	CA ved 1.2 V _{RHE} , (a) Svart karbon, (b) MWCNT og (c) Grafitt.	40
4.13	Kontaktmotstand for Varmepresset og prøver med karbon etter CA, (a) kontaktmotstand mot trykk og (b) kontaktmotstand ved in situ trykk med kontaktmotstand for GDL subtrahert.	41
4.14	CV fra -0.4 til 1.4 V _{RHE} , (a) Svart karbon, (b) MWCNT og (c) Grafitt. Piler viser forløp av sveip opp i potensial (sort) og ned i potensial (grå).	42
4.15	Kontaktmotstand for Varmepresset og prøver med karbon etter CV, (a) kontaktmotstand mot trykk og (b) kontaktmotstand ved in situ trykk med kontaktmotstand for GDL subtrahert.	43

4.16	Polarisasjonskurve for 316L ved oppstart.	44
4.17	Impedanskurver fra oppstart til og med 200 sykler, (a) brukbare kurver for 316L og (b) ikke-brukbare kurver for MWCNT.	45
4.18	Cellespenning som funksjon av sykler ved strømtetthet, (a) 0.2 A cm ⁻² og (b) 1.0 A cm ⁻²	45
4.19	Estimert motstand fra polarisasjonskurvene.	46
4.20	Kontaktmotstand mot trykk før og etter in situ testing for anode/katode, (a) Au/Gull (b) Au/316L (c) Au/Varmepresset og (d) Au/MWCNT.	47
4.21	Kontaktmotstand ved 140 N cm ⁻² før og etter in situ test, (a) anoder og (b) katoder.	48
5.1	SEM-bilder av grensesjikt for Varmepresset, (a) før CA og (b) etter CA.	50
5.2	SEM-bilder av tverrsnitt etter CA, (a) Varmepresset, (b) Svart karbon, (c) MWCNT og (d) Grafit.	52
5.3	SEM-bilder av GDL, (a) uten karbonbelegg og (b) med MWCNT.	54
5.4	Bilder av MEA fra tidligere Varmepresset celle som feilet etter 500 sykler, (a) anode og (b) katode.	54
5.5	Virkningsgrad for celler ved 0.2 A cm ⁻² , (a) ved oppstart og (b) etter 600 sykler.	55
5.6	Linjeanalyser av Tinn, i (a) grensesjiktet og i (b) kantområdet.	56
5.7	SEM-bilder av varmpresset ex situ 316L BPP med dårlig trykkregulering, (a) GDL i strømningsfelt grunnet for høyt trykk og (b) lokalt manglende heft fra ujevn trykkfordeling.	57
V1	Illustrasjon av dimensjoner brukt for areal ved måling av kontaktmotstand.	78
V2	Illustrasjon av dimensjoner brukt for areal ved elektrokjemiske tester.	79
V3	EDS-analyse for 304L før CA, (a) tverrsnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.	86
V4	EDS-analyse for 304L etter CA, (a) tverrsnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.	87
V5	EDS-analyse for tinn før CA, (a) tverrsnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.	88
V6	EDS-analyse for tinn etter CA, (a) tverrsnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.	89
V7	EDS-analyse for varmpresset før CA, (a) tverrsnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.	90
V8	EDS-analyse for varmpresset etter CA, (a) tverrsnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.	91
V9	EDS-analyse for svart karbon før CA, (a) tverrsnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.	92
V10	EDS-analyse for svart karbon etter CA, (a) tverrsnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.	93
V11	EDS-analyse for MWCNT før CA, (a) tverrsnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.	94
V12	EDS-analyse for MWCNT etter CA, (a) tverrsnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.	95
V13	EDS-analyse for grafit før CA, (a) tverrsnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.	96
V14	EDS-analyse for grafit etter CA, (a) tverrsnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.	97
V15	98

V16	Polarisasjonskurver for in situ Brenselcelle med gull på katode og anode, (a) 0-200 sykler, (b) 250-400 sykler og (c) 450-600 sykler.	98
V17	Polarisasjonskurver for in situ Brenselcelle med 316L katode og gullanode, (a) 0-200 sykler, (b) 250-400 sykler og (c) 450-600 sykler.	99
V18	Polarisasjonskurver for in situ Brenselcelle med varmpresset katode og gullanode, (a) 0-200 sykler, (b) 250-400 sykler og (c) 450-600 sykler.	100
V19	Polarisasjonskurver for in situ Brenselcelle med MWCNT katode og gullanode, (a) 0-200 sykler, (b) 250-400 sykler og (c) 450-600 sykler.	101
V20	Impedanskurver for in situ Brenselcelle med gull på katode og anode, (a) 0-200 sykler, (b) 250-400 sykler og (c) 450-600 sykler.	102
V21	Impedanskurver for in situ Brenselcelle med 316L katode og gullanode, (a) 0-200 sykler, (b) 250-400 sykler og (c) 450-600 sykler.	103
V22	Impedanskurver for in situ Brenselcelle med varmpresset katode og gullanode, (a) 0-200 sykler, (b) 250-400 sykler og (c) 450-600 sykler.	104
V23	Impedanskurver for in situ Brenselcelle med MWCNT katode og gullanode, (a) 0-200 sykler, (b) 250-400 sykler og (c) 450-600 sykler.	105

Tabeller

2.1	Oppsummering av ønskede egenskaper for BPP [6].	14
2.2	Karakteristikker til aktuelle materialer for BPP [27].	14
3.1	Fabrikkerte prøver for ex situ testing.	25
3.2	Oversikt over sprayløsninger.	26
4.1	Elementfordeling i kantområdet før og etter CA for prøver uten karbon.	33
4.2	Oppsummering av CV for prøver uten karbon.	36
4.3	Elementfordeling i kantområdet før og etter CA for prøver med karbon.	40
4.4	Oppsummering av CV for prøver med karbon.	43
4.5	Oppsummering av kontaktmotstand for ex situ prøver ved 140 N cm^{-2}	44
4.6	Kontaktmotstand ved 140 N cm^{-2} til anoder og katoder før og etter in situ test.	48
V1	Standardavvik til kontaktmotstand for ex situ.	82
V2	Kontaktmotstand for vanlig og varmpresset GDL komprimert én gang og to ganger.	83
V3	Masseforskjell før og etter elektroplettering med tinn for prøvene hvor A, B og C er henholdsvis uten elektrokjemisk test, CA og CV.	85

Forkortelser

BPP	Bipolar plate
CA	Chronoamperometry, nor. Kronoamperometri
CV	Cyclic Voltammetry, nor. Syklisk voltammetri
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy, nor. Energidispersiv spektroskopi
GDL	Gas Diffusion Layer, nor. Gassdiffusjonslag
MEA	Membrane Electrode Assembly, nor. Membran elektrode enhet
MPL	Micro Porous Layer, nor. Mikroporøst lag
MWCNT	Multi-Walled Carbon Nanotubes, Flervegget karbon-nanorør
PEM	Proton Exchange Membrane, nor. Protonutvekslende membran
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell, nor. Protonutvekslende membran brenselcelle
RHE	Reversible Hydrogen Electrode, nor. Reversibel hydrogenelektrode
SEM	Scanning Electron Microscopy, nor. Sveipelektronmikroskop
SHE	Standard Hydrogen Electrode, nor. Standard hydrogenelektrode
vol%	Volume percent, nor. Volumprosent
wt%	Weight percent, nor. Vektprosent

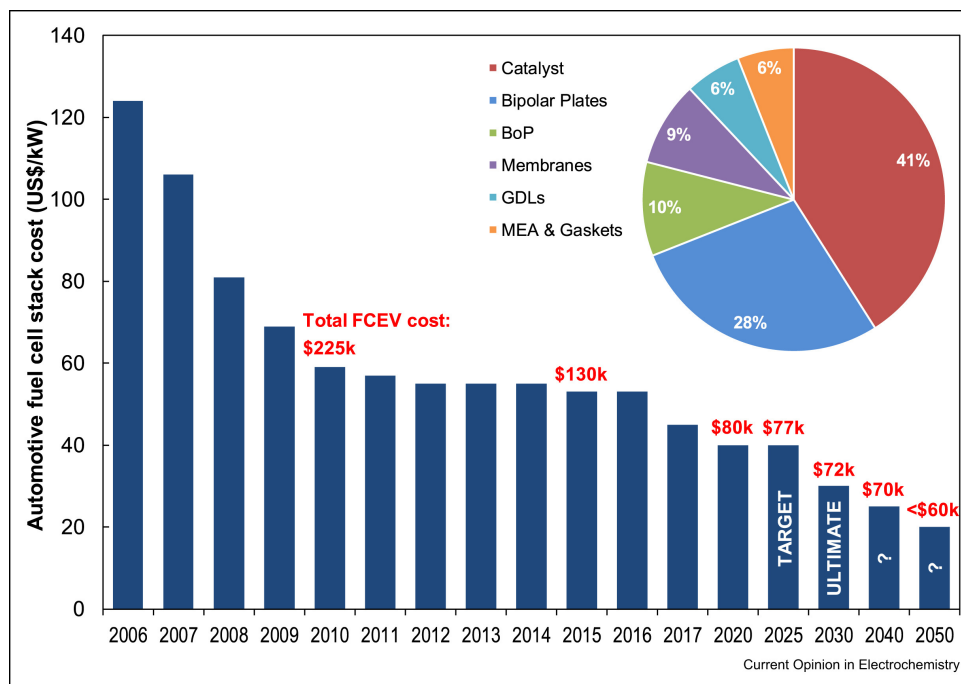
1 Innledning

I dette kapitlet beskrives bakrunnen og målet med arbeidet, avgrensinger som er gjort og rapportens struktur.

1.1 Bakgrunn

Stadig økende fokus på et bærekraftig samfunn har økt forskning og utvikling av karbonnøytrale energiomformere. Et lovende alternativ til dagens forbrenningsmotorer er protonutvekslende membran brenselceller (PEMFC). Brenselcellen konverterer kjemisk energi fra hydrogen som energikilde til elektrisk energi med kun vann som biprodukt. Generelt benyttes PEMFC i fremkomstmidler, men også stasjonære og bærbar applikasjoner. Sentrale fordeler med PEMFC er lav brukstemperatur, rask oppstartstid, lav vekt, kompakt oppbygning og potensielt høy effekt. Teknologien er høyaktuell og flere store aktører tar i bruk PEMFC som alternativ til forbrenningsmotorer og batterier inkludert Ballard, Ford og Toyota [1, 2, 3]. Teknologiske utfordringer jobbes med for å forbedre tilgjengelighet, kostnad, miljøpåvirkning og aksept. Kritisk for oppnåelse av global tilgjengelighet er metode for produksjon, transport og lagring av hydrogen. PEMFC er mer effektiv enn forbrenningsmotorer og vil lokalt gi mindre utslipp av miljøgasser [4]. Globalt utslipp avhenger av metode for produksjon av hydrogen. Ved bruk av hydrogen produsert fra fornybare energikilder vil PEMFC representere en karbonnøytral energiomformer. Hydrogen er tilgjengelig naturlig i mange kjemiske forbindelser som vann og hydrokarboner. Elementet har høy energitetthet på vektbasis, men lav energitetthet på volumbasis hvor sistnevnte byr på utfordringer for transport og lagring [5].

Tidligere har PEMFC vært utkonkurrert av andre brenselceller grunnet utfordringer med levetid og kostnader til komponenter. Dette har blitt forbedret gjennom forskning og utvikling hvor eksempelvis mengden katalysator av kostbar platina har blitt redusert fra 28 mg cm^{-2} til 0.2 mg cm^{-2} [6]. Et PEMFC-system består av en stack med flere komprimerte enkeltceller for å oppnå ønsket spenning og effekt. Cellene er oppbygd av to bipolare plater (BPP), to gassdiffusjonslag (GDL) og én membran elektrode enhet (MEA). Kostnad for PEMFC-system var 440 NOK kW^{-1} i 2017 og estimeres til 410 NOK kW^{-1} innen 2020 hvor 43 % er stackkostnad ved produksjon av 500,000 systemer [7]. Forbedringer av komponenter brukt i PEMFC har senket estimert stackkostnad fra 740 NOK kW^{-1} i 2001 til 190 NOK kW^{-1} i 2017 [8]. BPP står for mer enn 60 % av stackvekt og estimert 28 % av stackkostnad [7, 9]. Fordeling av stackkostnad samt utvikling og estimering av kostnad for stack og hydrogenbil med PEMFC er vist i Figur 1.1.



Figur 1.1: Utvikling og estimering av kostnad (\$US) for stack og hydrogenbil med PEMFC fra 2006 til 2050, og fordeling av stackkostnader ved produksjon av 500,000 systemer [1].

BPP kobler enkeltceller i serie, avleder varme, sørger for distribusjon av reaktanter og produkter henholdsvis inn og ut av cellen og er mekanisk støtte for stack og MEA. Sentrale krav for materialvalg til BPP er lav vekt med høy mekanisk styrke grunnet kompresjon av stack. Videre kreves høy elektrisk konduktivitet med lav kontaktmotstand i grensesjiktet mellom BPP og GDL for å minke ohmsk tap. Materialet må være

termisk konduktivt for å fjerne varmeoverskudd, ha høy korrosjonsmotstand for lang levetid og ha lav gasspermeabilitet for å forhindre blanding av reaktanter. Grafitt er ofte brukt, men er krevende å maskinere, har lav bruddseighet og BPP må være tykk for å oppnå lav gasspermeabilitet som øker volum og begrenser designmuligheter [6, 10]. BPP av metall kan redusere stackvekt og volum med 40-50 %, men å oppnå nødvendig ytelses- og kostnadskrav er utfordrende [11]. Rustfritt stål har lav fabrikkasjonskostnad, høy mekanisk styrke, høy elektrisk og termisk konduktivitet og lav gasspermeabilitet [10]. En utfordring med rustfritt stål er dannelsen av isolerende oksidsjikt i det korrosive PEMFC-miljøet som øker kontaktmotstand og følgelig reduserer cellespenning [12, 13].

1.2 Problemstilling

BPP av rustfritt stål vil minke kostnad og vekt samt har potensiale for høy effekt og lang levetid. En sentral utfordring er økt kontaktmotstand i grensesjiktet mellom BPP og GDL grunnet dannelse av isolerende oksidsjikt som minker cellespenning. McCay et al. [14] fant at kontaktmotstand sank før og etter elektrokjemiske tester ved sammenpressing av tinnbelagt BPP og GDL. Dannet tinnoksid var ustabil og delaminerte fra underliggende tinnbelegg som medførende kontinuerlig minkende beleggtykkelse. Dette arbeidet ser på å forbedre prinsippet ved å belegge GDL med ulike typer karbon. Karbon ble sprayet på makroporøs side av GDL i forsøk på å stabilisere tinnbelegget. Kontaktmotstand ble målt før og etter kronoamperometri (CA), syklisk voltametri (CV) og simulerte brenselcelletester for å se effekten av karbonbelegget. Økonomiske og miljømessige perspektiver for fabrikasjon av BPP ble undersøkt og diskutert.

1.3 Avgrensning

Oppgaven begrenses til teori for PEMFC nødvendig for en helhetlig forståelse av teknologien og spisses inn mot BPP for å forstå problemstillingen. Arbeidet benytter eksisterende prosesser for fabrikasjon og tester av BPP bestemt fra litteratur. Parametre for å finne en god løsning på problemstillingen utforskes eksperimentelt gjennom ulike karbonbelegg. Akselererte ex situ tester utføres for å karakterisere prøver på en billig og tidseffektiv måte. Disse testene har et begrenset omfang av parametre, men gir en indikasjon på hvordan prøvene presterer i en reell celle. Følgelig ble in situ test forbeholdt den best presterende ex situ prøven.

1.4 Rapportens oppbygning

Arbeidet innleder med teoretisk grunnlag for PEMFC, prosesser og målemetoder benyttet til fabrikasjon og testing av BPP. Diskusjon av resultater og erfaringer knyttes opp mot teori for å komme frem til en konklusjon på problemstillingen. Forkortelser og sentrale begreper forklares for å gi leser nødvendig forståelse av innholdet. Rapporten inndeles i kapitler (K), delkapitler (K.DK) og underkapittel (K.DK.UK). Nummerering av figurer (K.F), tabeller (K.T) og likninger (K.L) følger struktur for kapitteinndeling. Figurer og tabeller i vedlegg markeres med vedlegg (A-Z.F/T), mens likninger er unummererte. Risikovurdering for prosjektet finnes i Vedlegg N og populærvitenskapelig artikkel skrevet i samråd med arbeidet følger i Vedlegg M.

Kapittel 1 Innledning beskriver bakgrunnen og målet med arbeidet, avgrensinger som er gjort og rapportens struktur.

Kapittel 2 Teori legger teoretisk grunnlag for PEMFC, komponentene i brenselcellen og viktigheten til BPP. Prinsipper for prosesser brukt ved fabrikasjon av prøver i dette arbeidet forklares, samt målemetodene for testing.

Kapittel 3 Eksperimentelt dekker utstyr, kjemikalier og prosesser for fabrikasjon av prøver. I tillegg presenteres målemetoder, fremgangsmåter og parametre for ex situ og in situ testing.

Kapittel 4 Resultater oppsummerer resultatene fra målemetodene utført på prøver. Kapitlet er delt opp i ex situ prøver med karbon, ex situ prøver uten karbon og in situ brenselcelletester.

Kapittel 5 Diskusjon diskuterer parametre for fabrikasjon av prøver, utførelse av testmetoder, drøfting av prøveresultater og knyttes opp mot etablert teori fra tidligere i arbeidet. I tillegg beskrives bærekraftige og økonomiske ringvirkninger ved produksjon av BPP-ene brukt i dette arbeidet.

Kapittel 6 Konklusjon oppsummerer arbeidet utført, diskuterte resultater og presenterer løsningen på problemstillingen.

Kapittel 7 Videre arbeid nevner forslag for å videreutvikle BPP-ene fra dette arbeidet.

Kapittel 8 Referanser presenterer referanser brukt gjennom arbeidet for teoretisk grunnlag og figurer.

Kapittel 9 Vedlegg inneholder utregninger, figurer og tabeller som benyttes for øvrige forklaringer i arbeidet. I tillegg er risikovurderingen for det eksperimentelle arbeidet vedlagt og en populærvitenskapelig artikkel skrevet i samsvar med bacheloroppgaven.

2 Teori

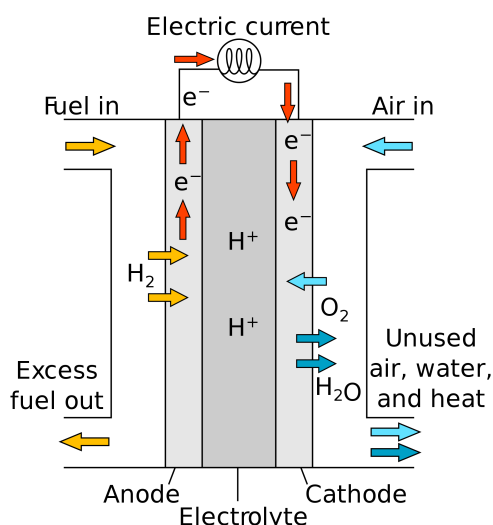
Dette kapitlet legger teoretisk grunnlag for protonutvekslende membran brenselceller, komponentene i brenselcellen og viktigheten til BPP. Prinsipper for prosesser brukt ved fabrikasjon av prøver i dette arbeidet forklares, samt målemetodene for testing.

2.1 Protonutvekslende membran brenselcelle

PEMFC benytter den elektrokjemiske reaksjonen mellom hydrogen og oksygen til å produsere elektrisk energi og biproduktet vann. Brenselcellen har fått navnet fra den protonutvekslende membranen fungerende som elektrolytt. Membranen er elektrisk isolerende og selektiv permeabel for hydrogenioner [2, 15]. PEMFC er en lavtemperaturcelle oppbygd av faste komponenter med rask oppstartstid samt høy strømtetthet og fleksibelt design. Dette har gjort brenselcellen attraktiv for transport, stasjonære og bærbare produkter med variabel last [6].

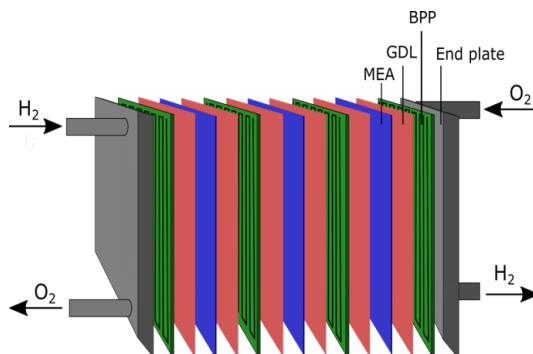
2.1.1 Oppbygning

PEMFC er bygd opp av en katode, en anode og en membran, Figur 2.1. Elektrodene består av ulike lag med ulike funksjoner, men som alle er av elektrisk ledende materialer. Elektrolytten er en fast polymermembran som er selektiv permeabel for protoner og transporterer protoner fra anoden hvor oksidasjon av hydrogen foregår, til katoden hvor oksygen reduseres og vann produseres. Elektroner tvinges dermed ut i en ytre krets hvor de kan drive en last.



Figur 2.1: Prinsippkisse for PEMFC [16].

I praksis bygges brenselcellen i stacks av flere enkeltceller koblet i serie med BPP for å oppnå høy utgangsspenning, Figur 2.2. Enkeltcellene består av MEA i midten, etterfulgt av GDL på begge sider og BPP ytterst [12]. MEA har en anodeside og en katodeside hvor henholdsvis oksidasjons- og reduksjonsreaksjonen for PEMFC foregår. GDL og BPP sørger for å frakte produkter og reaktanter inn og ut av enkeltcellene. Hver stack har endeplater som sørger for sirkulasjon av gass og mekanisk kompresjon av stacken for å minke kontaktmotstander og gasslekkasjer [2].



Figur 2.2: Oppbygning av PEM-stack [12].

2.1.2 Virkemåte

Hydrogengass fødes inn til BPP på anoden som transporteres gjennom GDL og oksideres på platinakatalysatorene i det katalytiske sjiktet i kontakt med membranen i MEA, Figur 2.5 [17]. Gassen spaltes til hydrogenioner og elektroner, Likning 2.1. Hydrogenionene ledes gjennom membranen og til katoden [2]. Membranen er elektrisk isolerende og tvinger elektroner til å bevege seg gjennom GDL, til BPP og videre i en ytre krets. Oksyngengass fødes inn til BPP på katoden, diffunderer gjennom GDL og reduseres elektrokjemisk på katalysatorene i MEA av elektronene, Likning 2.2. Elektronene benyttes i en ytre krets til å utføre arbeid. Den totale reaksjonen har kun vann som produkt, Likning 2.3 [15]. Følgende reaksjoner er beskrevet i PEMFC:

Anodisk oksidasjon:



Katodisk reduksjon:



Totalreaksjon:



Fra spenningsrekken har anodereaksjonen og katodereaksjonen henholdsvis elektrodepotensialer på 0 V og 1.23 V, som gir en teoretisk cellespenning på 1.23 V ved standard betingelser og 25 °C [18].

Entropi- og entalpiendringene er negative i en PEMFC som medfører lavere reversibel cellespenning ved økning i temperatur, Likning 2.4 [6].

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{nF} \quad (2.4)$$

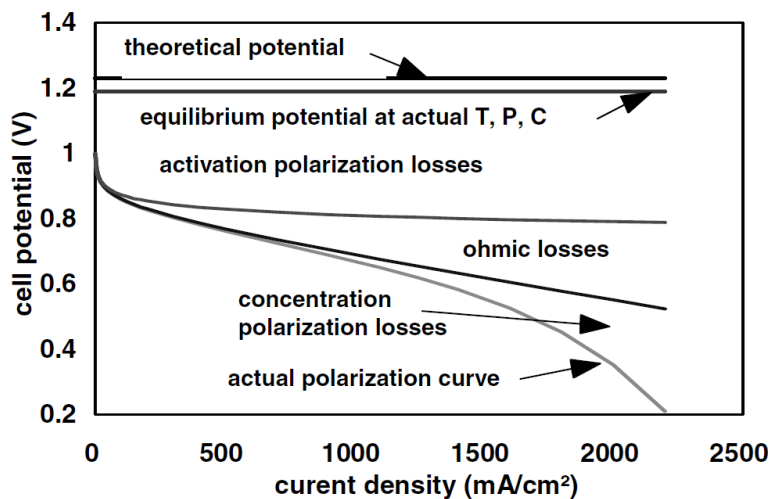
Der E (V) er reversibel cellespenning, ΔG er Gibbs energi (J mol^{-1}), n er antall elektroner overført i reaksjonen, F er Faradays konstant (C mol^{-1}), ΔH er entalpiendring (J mol^{-1}), T er temperatur (K) og ΔS er entropiendring (J (K mol)^{-1}).

For en PEMFC som opererer ved 80 °C vil den reversible cellespenningen være 1.18 V når totalreaksjonen baseres på vann i væskeform, Vedlegg A. Maksimal teoretisk virkningsgrad baseres på energibalansen i systemet og betegnes termodynamisk virkningsgrad, Likning 2.5 [6].

$$\eta_{TD} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot 100\% = \frac{U_{\text{Celle}}}{1.48 \text{ V}} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

Der η_{TD} er termodynamisk virkningsgrad, U_{Celle} er målt cellespenning (V) og 1.48 V er standard termodynamisk cellespenning ved 25 °C.

Termodynamisk virkningsgrad for en celle ved 80 °C blir derav 80 %, Vedlegg A. I praksis er det flere tap i cellen som gjør termodynamisk virkningsgrad og cellespenning umulig å oppnå, Figur 2.3.



Figur 2.3: Teoretisk polariseringskurve for PEMFC [2].

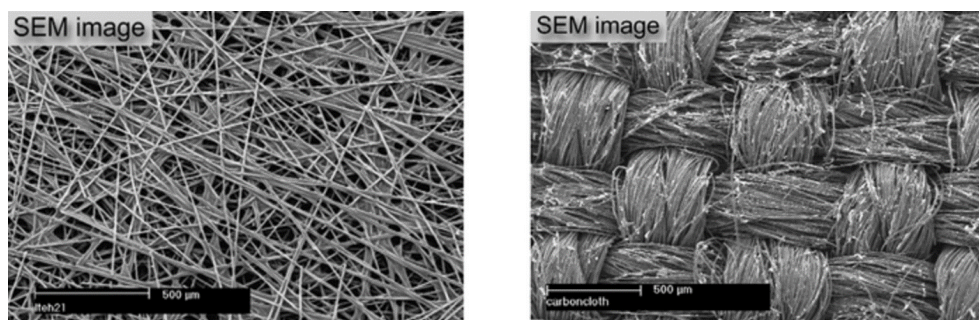
Reelle cellespenninger er lavere enn teoretisk maksimum grunnet tap i cellen. Ved lave strømtettheter kan aktiveringspolarisasjon undersøkes og ved høye strømtettheter dominerer ohmsk tap og eventuelt konsentrasjonspolarisasjon. Aktiveringspolarisasjon kommer av en treghet i elektrodereaksjonene. Tapet er størst for katoden i PEMFC grunnet mer komplisert reaksjon og dårligere kinetikk enn anodereaksjonen. Ohmsk tap kommer av motstand mot elektronbevegelse i grenseflater, gjennom materialer i cellen, ytre krets og motstand mot transport av ioner gjennom den protonledende membranen. Membranen er avhengig av tilstrekkelig fukting for å ha høy protonkonduktivitet. Drift ved høy strømtetthet og dårlig fukting kan medføre uttørking som øker ohmsk motstand gjennom membranen. Konsentrasjonspolarisasjon er relatert til massetransport og oppstår ved høye strømtettheter når forbruket av reaktanter overskrider tilførsel. Det kan observeres at strømmen går mot en grenseverdi som tilsvarer maksimal strøm hvor konsentrasjonen av reaktanter ved overflaten er null. Tilsvarende effekt kan oppstå dersom det ikke transporteres vann ut fort nok som medfører kondens i elektrodestrukturen og oversvømmelse [2, 6].

Andre tap i cellen kan være reaktanter og produkter som transporteres gjennom elektrolytten eller gjennom BPP. I begge tilfeller vil de reagere med den andre reaktanten uten å produsere elektroner som kan nyttiggjøres [6]. Tap kan også oppstå som følge av degraderingsprosesser av elektrodematerialer som for eksempel oksidasjon av katalysatorbærer og katalysatorpartikler. Sammen med transport gjennom membran og/eller BPP vil dette gi opphav til små interne strømmer som er synlig ved lave cellespenninger. Dette er grunnen til at cellespenninger over 1.0 V ikke observeres i en operativ brenselcelle. Ved lavere cellespenninger vil dette bidraget være neglisjerbart i forhold til de andre tapsleddene [6].

Tapene hindrer cellen å nå teoretisk reversibel cellespenning og vil under typiske driftsforhold bli omtrent 0.70 V [6]. Den lave cellespenningen for hver enkeltcelle er hovedgrunnen til at PEMFC bygges i stacks.

2.1.3 Gassdiffusjonslag

GDL er lokalisert mellom BPP og MEA, Figur 2.2. Hovedfunksjonene til GDL er diffusjon av reaktanter, massetransport av vann, strømsamler, fysisk støtte for cellen og beskyttelse av katalysatoroverflatene mot erosjonskorrosjon [6, 19]. GDL består oftest av et makroporøst substrat av karbonfiber som er vevd eller ikke-vevd, for eksempel karbonduk eller karbonpapir, Figur 2.4. Karbonpapir (f.eks. Sigracet, Freudenberg og Toray) og karbonduk (f.eks. LATTM og GDL-CT) er begge kommersielt tilgjengelig.



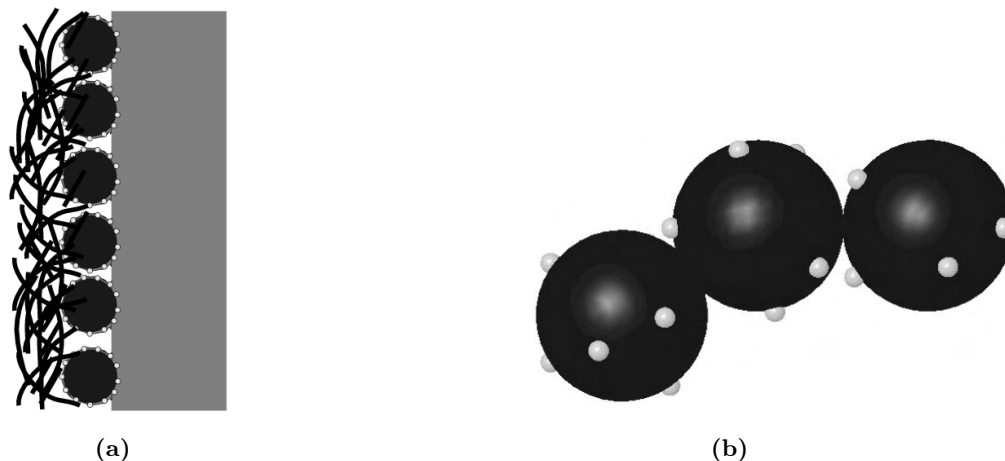
Figur 2.4: SEM-bilder av GDL, (venstre) Toray 060 karbon papir og (høyre) E-Tek karbonduk [20].

Viktige variabler som påvirker egenskapene til GDL er tykkelse, stivhet, kompressibilitet, porøsitet, gasspermeabilitet, hydrofobisitet, elektrisk konduktivitet i og gjennom plan og eventuell behandling [2, 21]. Karbonduk er ofte tykkere og kan absorbere mer vann, men dette kan resultere i ekspansjon av GDL inn i strømningsfeltet i BPP som vil gi en reduksjon av strømningsstverrsnitt [6]. Karbonduk har lavere kompressibilitetsmodul og vil deformeres mot BPP som vil medføre redusert kontaktmotstand i grensesjiktet mellom GDL og BPP [2]. Porøsiteten til GDL påvirker to konkurrerende transportmekanismer; diffusjon av reaktanter og elektrisk konduktivitet. Økende porøsitet gir økt diffusjonsrate av reaktanter til katalysatoroverflate, men øker kontaktmotstanden mellom GDL og BPP [2]. Berning et al. [22] antok en lineær sammenheng mellom kontaktmotstand og porøsitet. Det ble funnet at volumetrisk effektivitet kan minke med økende porøsitet grunnet økende kontaktmotstand i grensesjiktet mellom GDL og BPP.

GDL er ofte behandlet med et mikroporøst lag (MPL) av svart karbon. MPL forbedrer massetransport av vann og reduserer elektrisk motstand mellom katalysatoroverflate i MEA og makroporøst substrat [21]. Behandling med polytetrafluoroethylene (PTFE) eller Teflon[®] benyttes for å gjøre GDL hydrofobisk som gir dedikerte kanaler for massetransport av vann og reaktanter [2]. Dette påvirker elektro-osmose og protonkonduktivitet gjennom GDL som er proporsjonale med hverandre [6]. Ved endring av relativ fuktighet påvirkes protonkonduktiviteten gjennom GDL som vil endre maksimal cellespenning. Wang et al. [19] fant at karbonpapir har høy protonkonduktivitet ved lav relativ fuktighet, mens karbonduk har høy protonkonduktivitet ved høy relativ fuktighet.

2.1.4 Membran elektrode enhet

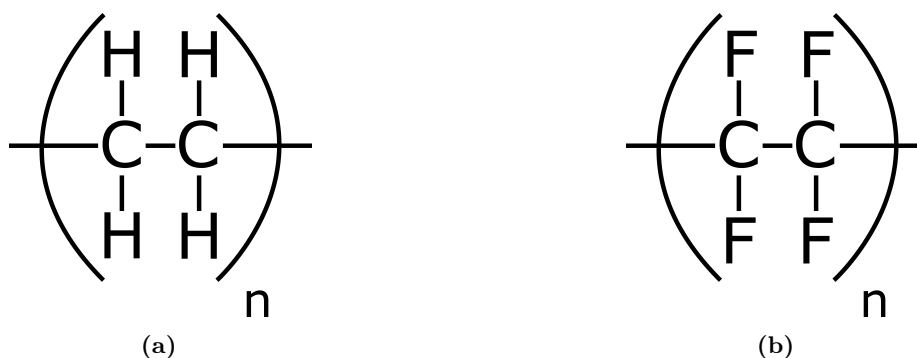
MEA består av en protonledende membran som er flankert av anoden og katoden hvor henholdvis hydrogenoksidasjonen og oksygenreduksjonen finner sted på hver sin side i et trippelsjikt. Sjiktet består av en porøs elektrodeoverflate belagt med katalysator og polymermembran. Membranen leder protoner fra anoden til katoden og fungerer som et fysisk fast skille mellom disse. Elektrodene i brenselcellen består av karbon-nanopartikler med overflate belagt med en jevn fordeling av mindre katalysatorpartikler typisk av platina i størrelsesorden 2-5 nm, Figur 2.5. Det er kun et fåtall materialer som tåler langvarig eksponering i det sure PEMFC-miljøet og samtidig bidrar til en høy katalytisk aktivitet. Platina tilfredsstiller disse kriteriene og er det mest brukte katalysatormaterialet i dagens PEMFC [1].



Figur 2.5: Trippelsjikt og kjemisk struktur til karbonstøttet katalysator, (a) trippelsjikt, (b) kjemisk struktur til katalysator [6].

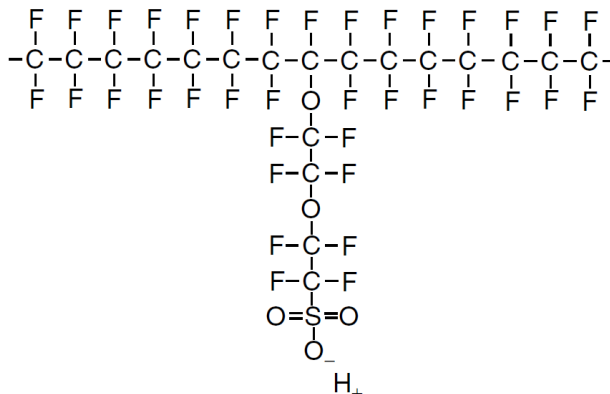
Platina spalter hydrogenmolekylene til H^+ -ioner etter diffusjon gjennom GDL. God elektrisk konduktivitet og evne til å øke reaksjonskinetikk med lavt energiforbruk gjør platina til en godt egnet katalysator. En utfordring med platina er begrenset utvalg av brensel for cellen. Elektrodene tåler ikke gasser som CO eller forurenset hydrogengass ettersom de kan deaktivere katalysator. Dette påvirker celledspenning ved å blokkere for påfølgende adsorpsjon og oksidasjon av hydrogen [6].

Den mest brukte membranen i PEMFC per i dag er Nafion[®] [6]. Denne består av en PTFE-kjede som bærende del med aktive sidegreiner av sulfonsyregrupper, som med rett fukting gir høy protonledning. PTFE er et resultat av prosessen perfluorering hvor H-atomer substitueres med F-atomer. Utviklingen av PTFE starter med manipulasjon av Polyetylen (PE), Figur 2.6.



Figur 2.6: Strukturformler, (a) PE og (b) PTFE.

Det vil imidlertid være nødvendig med en ytterligere modifisering av PTFE for at denne type polymer skal fungere som en elektrolytt. Dersom sulfonsyregrupper HSO_3 legges til strukturformelen vil PTFE bli ioneledende, Figur 2.7 [6].



Figur 2.7: Strukturformel for sulfonert PTFE (Nafion®) [6].

Endringene i strukturformelen har en effekt på hvordan membranen oppfører seg i forhold til vannet som dannes i cellen og som elektrolytt. De sterke bindingene mellom fluor- og karbonatomene i Nafion® gir hydrofobiske områder, mens sulfonsyregruppene gir hydrofile faser i membranen. Den kjemiske sammensetningen øker den mekaniske styrken og protonledningen hos Nafion® som membran. Bindingene bidrar til høy kjemisk stabilitet for membranen og forbedrer motstand mot kjemiske angrep. De hydrofobiske områdene bidrar til å drive vannet som dannes ut av elektroden slik at oversvømmelse unngås, mens de hydrofile faser av membranen tiltrekker vann. Ved uttørkning kan sprekkdannelse gjennom membran i MEA forekomme og resultere i en blanding av anode- og katodereaktanter som er ødeleggende for cellen [6].

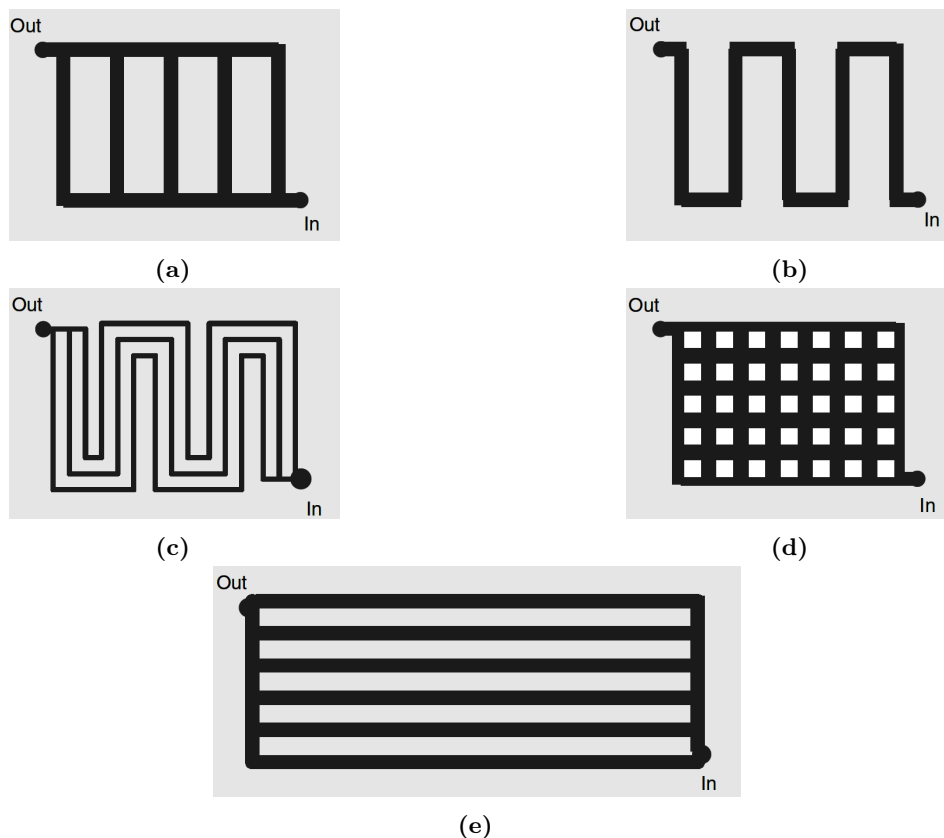
2.2 Bipolare plater

2.2.1 Hensikt

PEMFC-stacks bygges opp av flere enkeltceller seriekoblet ved hjelp av BPP [6]. Det er flere måter å designe en BPP og mange forskjellige materialer å velge mellom. BPP er viktig for effektiviteten, vekten, volumet, kostnaden og levetiden til en PEMFC [6]. Komponenten har i oppgave å skille enkeltceller, gi mekanisk støtte for stacken, være termisk og elektrisk konduktive, transportere reaktanter og fjerne produkter fra cellen [12, 23].

2.2.2 Strømningsfelt

Utforming på strømningsfeltet til BPP er ønskelig for jevn fordeling av reaktanter og optimal transport av vann ut fra elektroden [2, 14]. Ujevn distribusjon av reaktanter gir ujevn aktivitet av reaksjoner på elektroden resulterende i samling av vann som kan skade membranen. Dette gir opphav til flere utforminger som har ulike karakteristikk [6]. Det er ikke noen bestemt utforming som har vist seg å være best, men eksempler for ofte brukte og omdiskuterte utforminger er vist i Figur 2.8.



Figur 2.8: Geometriske utforminger for strømningsfelt på BPP, (a) parallell, (b) serpentin, (c) parallell serpentin, (d) gitter og (e) lang parallell [6].

En ulempe med parallellutformingen som vist i Figur 2.8a, er at det over tid kan samles væske eller urenheter fra gass i kanalene. Dette blokkerer gasstrømmen og hindrer jevn fordeling av reaktanter til det aktive katalysatorsjiktet. Katodesiden av BPP er spesielt utsatt ettersom vannet som produseres på elektroden samles opp i kanalene [6]. Utformingen har høyt Reynoldstall som er ønskelig, Likning 2.6.

$$Re = \frac{\rho u L}{\mu} \tag{2.6}$$

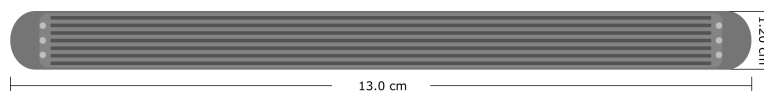
Hvor Re er det dimensjonsløse Reynoldstallet, ρ er tettheten (kg m^{-3}) til fluidet, u er strømningshastighet (m s^{-1}), L er strømningslengde (m) og μ er viskositeten (Pa s) til fluidet [24].

Ulempene med parallellutformingen unngås med serpentinutformingen vist i Figur 2.8b. Denne utformingen har kun én kanal og fører strømmen på tvers av de aktive områdene til elektroden samtidig som strømmingen må endre retning grunnet bøyer. Serpentinutformingen har stort trykkfall og gjør det lettere å kvitte seg med vann som kondenserer i kanalen. Dette resulterer i at oppsamlinger løses opp før de bygger seg store [25]. Serpentinutformingen gir høyest Reynoldstall av utformingene i Figur 2.8. Ulempen med denne utformingen er at lengden på kanalene og antall bøyer øker det nødvendige arbeidet som trengs for å bevege gasstrømmen gjennom BPP [6]. Dersom kanalen blokkeres vil det ikke være noen gasstrøm da det kun er én kanal. I tillegg kan høye strømtettheter basert på reaksjoner i cellen oversvømme kanalen.

Parallell serpentin i Figur 2.8c benyttes på in situ platene i dette arbeidet. Utformingen er en kombinasjon av parallell og serpentin og blir et kompromiss hvor egenskaper fra begge innhentes. Fra serpentin får utformingen lange kanaler med flere bøyer og ved å øke antall parallelle kanaler vil det være en redundans dersom en av kanalene tettes. Ved å øke antall kanaler vil Reynoldstallet for parallell serpentin synke i forhold til serpentin [26].

Gitterutformingen i Figur 2.8d gir mange baner for strømmen. Det vil derfor være strømning i flere retninger som gjør at oppsamlinger fjernes før de blir store [6]. Ulempen med denne utformingen er at strømningen har lav hastighet og trykk på grunn av de mange banene den kan følge. Dette fører til det laveste Reynoldstallet av de nevnte utformingene. Konsekvensen av dette er dårligere blanding og ujevn strømfordeling [25].

Figur 2.8e viser utformingen lang parallell som er benyttet på platene for ex situ i dette arbeidet, Figur 2.9. Utformingen er en forlenget rektangulær variant av parallellutformingen med lange og rette kanaler. Som konsekvens av Likning 2.6 gir dette et høyere Reynoldstall enn vanlig parallellutforming, som bidrar til å sirkulere og utjevne konsentrasjon av reaktant på platen [24, 25].

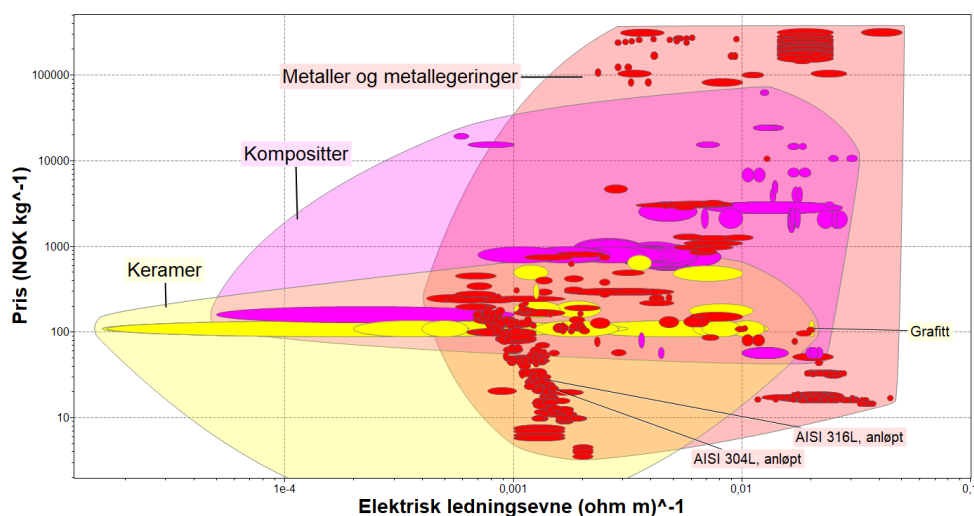


Figur 2.9: Illustrasjon av BPP brukt i dette arbeidet ved ex situ testing.

2.2.3 Materialvalg

Som nevnt i 2.2.1 har BPP mange oppgaver og en rekke egenskaper som ønskes optimalisert. Gjennom disse egenskapene vil det være mulig å finne frem til aktuelle materialer som kan oppfylle kravene til komponenten, Tabell 2.1.

Høy termisk og elektrisk konduktivitet er nødvendig for å transportere varme og elektroner. Dette utelukker flere polymerer, keramer, noen kompositter og noen metaller ettersom de er isolatorer eller halvledere. For å hindre at gass beveger seg gjennom BPP fra en celle til en annen må materialet ha lav gasspermeabilitet [6, 14]. Lav gasspermeabilitet og lav porøsitet er egenskaper som begrenser materialvalget til metaller, metallegeringer, kompositter og noen keramer, Figur 2.10.



Figur 2.10: Oversikt over aktuelle materialer og materialgrupper for BPP [10].

I Figur 2.10 er det filtrert for høy korrosjonsmotstand i sterke syrer, høy elektrisk og termisk konduktivitet og bulkmaterialer.

Korrosjonsmotstand er en viktig materialeegenskap for BPP fordi miljøet som skapes i en PEMFC kan bli korrosivt for en rekke materialer, pH 3-4 ved 80 °C [2, 27]. Materialet må i tillegg ha høy mekanisk styrke uten å være for stivt og sprøtt. Dette er nødvendig fordi BPP skal formes, komprimeres, strukturelt støtte enkeltcellene og benyttes i blant annet fremkomstmidler [2]. Vekten og kostnaden på BPP ønskes minimert for å gjøre cellen billigere og lettere. Metaller og metallegeringer er aktuelle fordi de kan produseres tynne for å minke stackvolum samtidig som de beholder lav gasspermeabilitet [6]. Mange kompositter blir uaktuelle når kostnad og fabrikasjon tas i betraktning.

Tabell 2.1: Oppsummering av ønskede egenskaper for BPP [6].

Egenskap	Grad
Vekt	Lav
Tykkelse	Lav
Mekanisk styrke	Høy
Elektrisk konduktivitet	Høy
Termisk konduktivitet	Høy
Korrosjonsmotstand	Høy
Gasspermeabilitet	Lav
Fabrikasjon	Enkel
Kostnad	Lav

BPP har ofte vært laget av grafitt grunnet plasseringen i Figur 2.10 og egenskapene i Tabell 2.1 [27, 28]. Materialet er kjemisk stabilt i PEMFC-miljøet og har høy elektrisk og termisk konduktivitet. Ulempen med grafitt er kostnader og vanskeligheter knyttet til maskinering av strømningsfeltet og platevis kutting [6, 27]. Maskinering gir svinn og er tidkrevende grunnet materialets sprøhet. I tillegg er grafitt porøst som gjør at tykkelsen på BPP må være større enn for metallbaserte for å oppnå tilfredsstillende gasspermeabilitet [27].

I følge Figur 2.10 fremstår kompositter som godt egnet for BPP og har til fordel høy korrosjonsmotstand og lav kontaktmotstand [27]. Den store ulempen med kompositter er kostnader knyttet til materialer, fabrikasjon og utforming [23]. Komposittene som har kommet langt i forskning for BPP har vært grafittbaserte. Dette for å ta i bruk egenskapene til grafitt og samtidig takle ulempene materialet byr på [27].

Metaller og metallegeringer kommer godt ut i sammenligningen mellom elektrisk konduktivitet og pris i Figur 2.10. Materialgruppen oppfyller flere ønskede egenskaper og har ofte god tilgjengelighet. Metaller og metallegeringer med god korrosjonsmotstand danner passive oksidsjikt med lav elektrisk ledningevne for å hindre videre korrosjon [29]. Denne forsvarsmekanismen vil øke kontaktmotstanden over tid og er en ulempe for denne materialgruppen ettersom det medfører økt ohmsk motstand og følgelig avtagende cellospenning. Dette kan kompenseres for ved å overflatebehandle materialet med et tynt elektrisk ledende lag som fremdeles har tilfredsstillende korrosjonsmotstand [23, 27]. Karakteristikkene til de mest aktuelle materialene er oppsummert i Tabell 2.2.

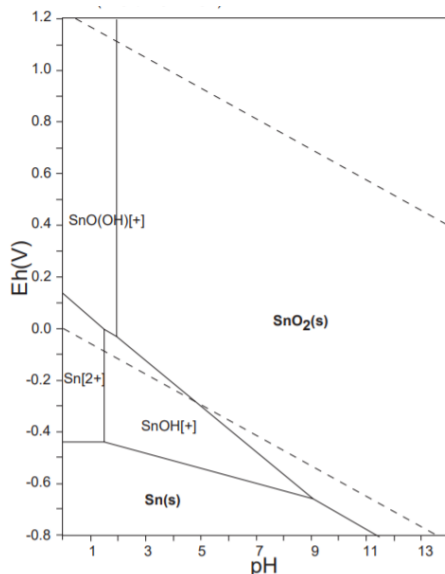
Tabell 2.2: Karakteristikkene til aktuelle materialer for BPP [27].

Grafit	Metaller og metallegeringer	Grafitkompositter
<i>Fordeler</i>		
Kjemisk stabilitet	Høy bulk termisk konduktivitet	Lav kontaktmotstand
Lav tetthet	Resirkulerbart	Høy korrosjonsmotstand
Lav kontaktmotstand	Enkel fabrikasjon	
Høy korrosjonsmotstand	Høy korrosjonsmotstand	
Høy bulk elektrisk konduktivitet	Høy bulk elektrisk konduktivitet	
	Høy mekanisk styrke	
	Lav kontaktmotstand	
<i>Ulemper</i>		
Dyr maskinering	Må overflatebehandles	Lav bulk elektrisk konduktivitet
Sprøtt	Kan skades av lekkende membran	Høy pris
Høy gasspermeabilitet	Dannelse av isolerende oksidsjikt	

2.2.4 Materialvalg for arbeidet

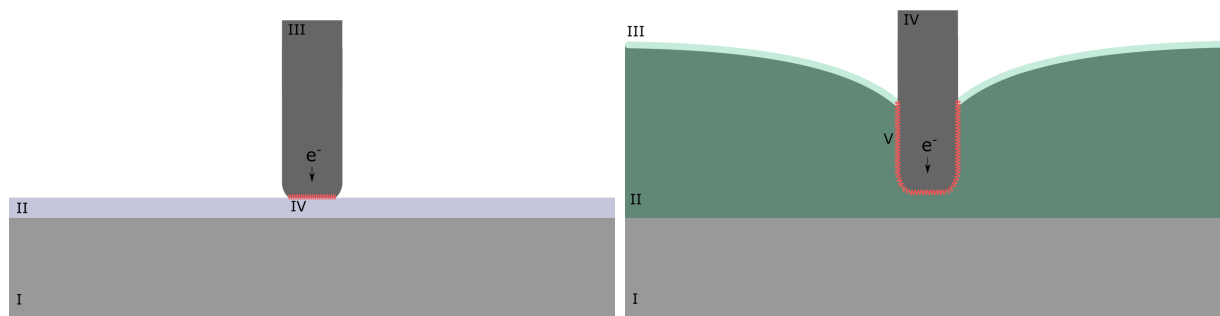
AISI 304L rustfritt stål (304L) og AISI 316L rustfritt stål (316L) benyttes i henholdsvis ex situ og in situ i dette arbeidet grunnet tilgjengelighet. Fra Figur 2.10 er 304L og 316L aktuelle materialene for BPP. Rustfritt stål har vært brukt til BPP grunnet egenskaper som høy korrosjonsmotstand, høy mekanisk styrke og høy termisk og elektrisk konduktivitet [23, 9]. Fabrikasjon er enkelt, BPP kan lages tynne og strømningsfelt kan stemples [6, 12].

McCay et al. [14] varmpresset tinnbelagt BPP sammen med GDL for å redusere kontaktmotstanden i grensesjiktet. Tinn har høy elektrisk konduktivitet, termisk konduktivitet og duktilitet [10]. Tinn danner passivt oksidsjikt (SnO_2) i PEMFC-miljøet, pH 3-4 og 0-1.23 V, Figur 2.11 [14].



Figur 2.11: Pourbaix-diagram for tinn ved 25 °C [30].

Tinn har smeltepunkt på 232 °C, 304L/316L og karbon har sine respektive smeltepunkter over 1,000 °C og 3,000 °C [10]. Ved oppvarming til smeltepunktet vil tinn kunne presses inn i fibre fra GDL. Dette gir økt kontaktflate mellom GDL og BPP som bedrer elektronledning og følgelig senker kontaktmotstand, Figur 2.12 [14].



(a) I: BPP, II: Passivt kromoksidjikt, III: Fiber fra GDL, IV: Kontaktflate mellom BPP og GDL.

(b) I: BPP, II: Tinn, III: Passivt tinnoksidjikt, IV: Fiber fra GDL, V: Kontaktflate mellom BPP og GDL.

Figur 2.12: Kontaktflate mellom BPP og GDL etter korrosjon, (a) BPP av rustfritt stål og (b) tinnbelagt og varmpresset BPP av rustfritt stål.

McCay et al. [14] fant at BPP elektroplottet med tinn og varmpresset med GDL bedret korrosjonsmotstand og ga lavere kontaktmotstand selv etter in situ brenselcelletester for 200 timer. Resultatet begrunnes økt kontaktflate mellom tinnlag og GDL-fibre før korrosjon som opprettholdes etter dannelse av tinnoksid grunnet sammenpressing. Show og Takahashi [31] utførte en studie på karbonbelagte BPP-er av 304 rustfritt stål hvor korrosjonsmotstand og kontaktmotstand mellom BPP og MEA ble undersøkt. Belegget bestod av karbon-nanorør og PTFE i varierende fraksjoner. Det ble funnet at belegget økte korrosjonsmotstanden og sank kontaktmotstanden med økende fraksjon karbon-nanorør. Husby et al. [32] undersøkte effekten av karbonbelegg sprayet på 316L BPP gjennom elektrokjemiske tester. Det ble funnet at belegg av grafitt (45 vol%), svart karbon (5 vol%) og epoksy (50 vol%) hadde lavere økning av kontaktmotstand enn BPP uten karbonbelegg. Dette ble observert under polarisasjon på 0.0191 og 0.6191 V_{SHE} . Ved 1.0 V_{SHE} hadde prøvene med og uten karbonbelegg lik økning.

Ved å elektroplottet BPP med tinn og påføre karbonbelegg i grensesjiktet før varmpressing kan kontaktmotstand senkes ytterligere og korrosjonsmotstand opprettholdes. Dette kan muligjgjøres dersom karbonpartiklene fra belegget kan etterligne samhandlingen observert av McCay [14]. Karbonpartiklene og GDL-fibrene som presses med tinnlaget vil gi økt kontaktflate, minke det eksponerte overflatearealet til BPP og medfører færre overflater for korrosjon. Ved oksidasjon har tinnoksid en volumekspansjon som resulterer i dårlig adhesjon og medfører at tinnoksid delaminerer fra tinnlaget. Oppløst tinnoksid beveges rundt i strømningsfelt og kan føre til opphopninger og skader på komponenter. Karbonpartiklene og GDL-fibre kan potensielt øke mekanisk spenning i grensesjiktet og forhindre delaminering av tinnoksid samt øke cellelytelse og levetiden for cellen.

Flervegget karbon-nanorør (MWCNT), svart karbon og grafitt har spesifikt Brunauer–Emmett–Teller (BET) overflateareal på henholdsvis 272 $m^2 g^{-1}$, 56.9 $m^2 g^{-1}$ og 3.08 $m^2 g^{-1}$ [33]. Høyt spesifikt BET overflateareal for MWCNT gir større kontaktflate for nanomaterialet sammenlignet med mikropartiklene til svart karbon og grafitt ved lik masse per areal (massefordeling). Den strukturelle kvaliteten til MWCNT med de elektriske egenskapene til grafén gjør MWCNT til en god leder ved at elektronene kan bevege seg uten motstand i materialet. Den eneste motstanden i et enkelt MWCNT ved lav spenning er i kontaktflaten til kontaktmaterialet [34]. Økende trykk gir bedre konduktivitet i og gjennom plan for de tre karbontypene [33].

2.3 Prosesser

Ved utvikling av et lavkost og varig overflatebelegg for lavere kontaktmotstand og økt levetid har prosessene elektroplettering, varmpressing og spraying med ulike karbonpartikler blitt benyttet.

2.3.1 Elektroplettering

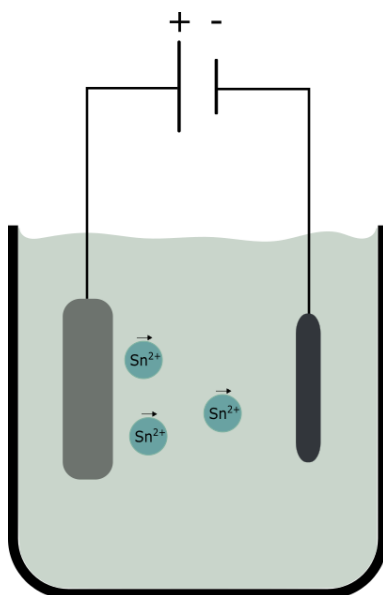
Elektroplettering er en overflatebehandlingsprosess hvor elektrokjemiske utfellinger av et metallbelegg skjer på et substrat. Prosessen kan være stegvis enklere og billigere sammenlignet med andre overflatebehandlingsprosesser. Ved elektroplettering kan det benyttes ulike kombinasjoner av substrat og beleggmateriale avhengig av hvilke egenskaper som er ønskelig på overflaten til substratet. I dette arbeidet har BPP av 304L og 316L vært substrat og tinn brukt som beleggmateriale [35].

Elektroplettering utføres ved at to elektroder med motsatt elektrisk ladning plasseres i en elektrolytt. Elektrodene er koblet opp mot en ekstern strømkilde som sender strøm gjennom elektrolytten og igangsetter elektrokjemiske reaksjoner, Figur 2.13. Elektrolytten bidrar til å frakte metallionene fra anoden til katoden hvor disse reduseres som et belegg på substratet. Ionene blir løst ut i elektrolytten grunnet oksidasjon, Likning 2.7 [18]. Strømkilden frakter elektronene fra anode til katode og gjør reduksjonsreaksjonen mulig på katodeoverflaten. Når metallionene fanger opp elektronene dannes nøytrale atomer og legger seg som et belegg, Likning 2.8 [18]. For å oppnå jevn beleggdistribusjon og økt beleggkvalitet kan det benyttes flere elektroder og/eller tilsats av organiske stoffer [35].

Oksidasjon av beleggmateriale:



Reduksjon på substrat:



Figur 2.13: Skjematisk oppsett for elektroplettering med tinn på BPP.

Mengde belegg som pletteres vil avhenge av strøm og tid, mens de andre parameterne avhenger av anodematerialet, Likning 2.9.

$$m = \frac{MI t}{nF} \quad (2.9)$$

Der m er mengde belegg som pletteres på substratet (g), I er strøm (A), t er tid (s), M er molar masse (g mol⁻¹), n er antall elektroner i redoksreaksjonen og F er Faradays konstant (C mol⁻¹).

Variierende strømtetthet grunnet geometrisk form forårsaker ulikheter i mengde belegg som pletteres på overflaten og betegnes kanteffekt. Dette er et resultat av en høyere strømtetthet i kanter og spisse deler på substratet. For å motvirke kanteffekten og oppnå et jevnere belegg kan det benyttes flere elektroder [36]. Beleggtykkelse har en innvirkning på dannelse av kontaktflate mellom GDL og BPP. McCay et al. [14] fant optimal beleggtykkelse på 30 µm for lavest kontaktmotstand før og etter elektrokjemiske tester. Beleggtykkelser over eller under optimum påvirker kontaktmotstanden og adhesjonen mellom GDL og BPP på ulikt vis.

2.3.2 Spraying

Løsning av isopropanol (IPA), destillert vann og ulike typer karbon kan sprayes med spraypistol på makroporøst lag lokalisert på motsatt side av MPL til GDL. Dette kan gi forsterket effekt av sammenpressing i grensesjiktet samtidig som egenskapene til GDL kan ivaretas. Massefordeling påvirker kontaktflate i grensesjiktet og har innvirkning på korrosjons- og kontaktmotstand. Viskositet og partikkelstørrelse til løsning samt trykk ved spraying er parametre som påvirker massefordeling. Løsemidler vil fordampe fra makroporøst lag etter spraying ved temperaturer over normalkeokepunktet som for destillert vann og IPA er henholdsvis 100 °C og 82 °C [18].

2.3.3 Varmepressing

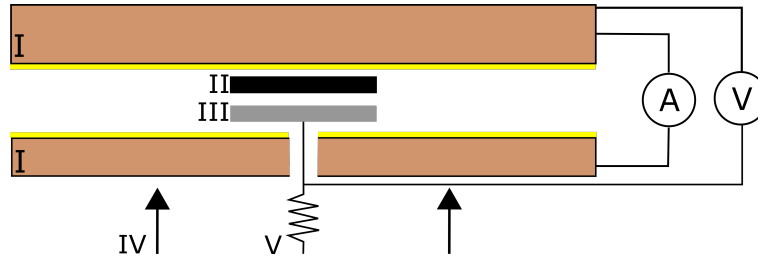
Varmepressing er en prosess som kan benyttes til å påføre høyt trykk ved høy temperatur. Prosessen benyttes i dette arbeidet til å sammenpresse tinnlaget med GDL-fibrene som gir økt kontaktflate og lavere kontaktmotstand. Parametre som påvirker varmpressing er temperatur, trykk og nedkjølingsmetode [14].

Tinn har smeltepunkt på 232 °C og varmpressing ved 230 °C fører til at tinn mykner og kan presses inn i GDL-fibrene. Dersom temperaturen overstiger smeltepunktet kan tinnbelegget renne og blokkere kanalene i strømningsfeltet. Dette vil ha en innvirkning på fordelingen til tinnlaget og følgelig påvirke dannelsen av kontaktflate. Ved for lav temperatur vil ikke tinn mykne tilstrekkelig for sammenpressing. For stort trykk kan forårsake skader på strømningsfeltet som påvirker massetransport. Ved for lavt trykk eller ujevn trykkfordeling presses ikke tinn tilstrekkelig inn i GDL-fibrene som svekker adhesjon. Svak eller manglende adhesjon resulterer i forlenget eller ikke-eksisterende ledningsbane for elektroner, resulterende i økt kontaktmotstand. Nedkjølingsmetode har en innvirkning på adhesjon mellom GDL og BPP. McCay et al. [14] viste at treg nedkjøling under konstant trykk og avtagende temperatur var optimalt. Ved disse betingelsene vil kornstørrelsene øke og antall korngrenser minke i tinnlaget. En kombinasjon som gir færre aktive korrosjonsområder og minker kontaktmotstand etter korrosjon [14].

2.4 Målemetoder

2.4.1 Elektrisk kontaktmotstand

Kontaktmotstand er den elektriske motstanden som oppstår i en grenseflate mellom to ledere. For mål av kontaktmotstand mellom GDL og BPP benyttes lignende oppsett som Wang et al. [37] og likt som Orsi et al. [38], Figur 2.14.



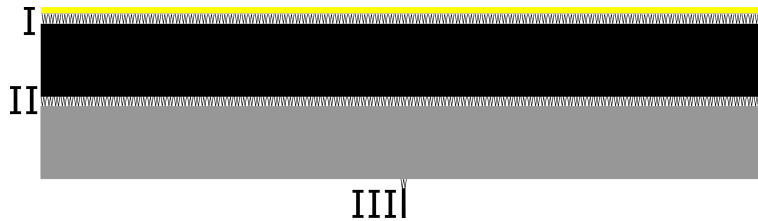
Figur 2.14: (I) gullbelagte kobberplater, (II) GDL, (III) BPP, (IV) trykk fra stempel og (V) gullpinne.

For total motstand ved konstant temperatur benyttes Ohms lov, Likning 2.10. Ved konstant strøm er spenning proporsjonal med motstand.

$$U = R_T \cdot I \quad (2.10)$$

Der U er elektrisk spenning (V), R_T er total elektrisk motstand (Ω) og I er strøm (A).

R_T består av flere elektriske motstander vist i Figur 2.15.



Figur 2.15: (I) $R_{topplate/GDL}$, (II) $R_{GDL/BPP}$ og (III) $R_{BPP/gullpinne}$.

For total kontaktmotstand benyttes Likning 2.11. Den høye motstanden gjennom voltmeteret koblet til gullpinnen hindrer strømgjennomføring gjennom gullpinnen og $R_{BPP/gullpinne}$ kan derav neglisjeres, Likning 2.12. Elektrisk motstand i bulk for BPP, GDL, gull- og kobberplater anses som neglisjerbart [38]. $R_{topplate/GDL}$ fremkommer ved å måle kontaktmotstand med kun GDL i systemet.

$$R_T = R_{topplate/GDL} + R_{GDL/BPP} + R_{BPP/gullpinne} \quad (2.11)$$

$$R_{GDL/BPP} = R_T - R_{topplate/GDL} \quad (2.12)$$

Der R_T er total kontaktmotstand gjennom prøve (Ω), $R_{topplate/GDL}$ er kontaktmotstand mellom topplate og GDL (Ω), $R_{GDL/BPP}$ er kontaktmotstand mellom GDL og BPP (Ω) og $R_{BPP/gullpinne}$ er kontaktmotstand mellom BPP og gullpinne (Ω).

For kontaktmotstand i grensesjiktet mellom GDL og BPP med hensyn til areal av prøve benyttes Likning 2.13. For kontaktmotstand i grensesjiktet mellom GDL og BPP med hensyn til areal av prøve uten kontaktmotstand mellom topplate og GDL benyttes Likning 2.14.

$$R''_{m/GDL} = R_T \cdot A_{prøve} \quad (2.13)$$

$$R''_{u/GDL} = R_{GDL/BPP} \cdot A_{prøve} \quad (2.14)$$

Der $R''_{m/GDL}$ er kontaktmotstand i grensesjiktet mellom BPP og GDL samt GDL og topplate ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$). $R''_{u/GDL}$ er kontaktmotstand i grensesjiktet mellom BPP og GDL ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$). $A_{prøve}$ er areal av prøve (cm^2).

In-situ trykk i stack for en brenselcelle er 140 N cm^{-2} [37]. Trykk på stempel for in-situ trykk på prøve utregnes med Likning 2.15.

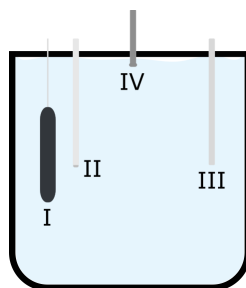
$$P = \frac{F}{A} \quad (2.15)$$

Der P er trykk (N m^{-2}), F er kraft (N) og A er areal (m^2).

2.4.2 Elektrokjemiske tester

Potensiostat

Potensiostat er et instrument som benyttes i elektrokjemiske målinger for å kontrollere potensial mellom en arbeidselektrode og en referanseelektrode ved å justere strøm i krets [39]. Arbeidselektrode er prøve som undersøkes hvor de relevante reaksjonene tar sted. Motelektrode tilfører nødvendig strøm for å igangsette reaksjonene. Referanseelektrode har et stabilt og kjent elektrodepotensial og benyttes for å bestemme elektrodepotensial som reaksjoner observeres på. Standard hydrogenelektrode (SHE) har elektrodepotensial 0 V , mens andre referanseelektroder har andre elektrodepotensialer, men kan regnes om til SHE [40]. System med tre elektroder er vist i Figur 2.16.



Figur 2.16: Oppsett for elektrokjemiske tester, (I) prøve hengt med platinatråd, (II) referanseelektrode, (III) motelektrode og (IV) gasstilførsel.

Potensiostater kan utføre polarisering ved å øke eller senke potensial i celle fra utgangspotensial, ofte åpen-krets potensial [41]. Sammen med en datamaskin kan en potensiostat lage polariseringsskurver som viser forløp av potensial, strøm og tid ved polarisering av arbeidselektrode. Ved registrering av data bestemmes motstand i system som korrigerer elektrodepotensial underveis.

Syklisk voltammetri

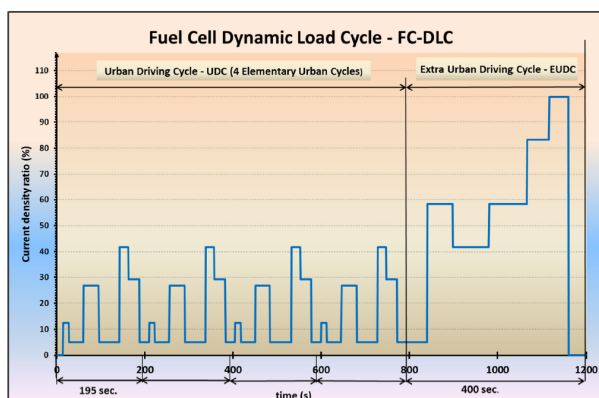
Ved å øke eller senke potensial i en løsning fra likevekt vil elektrokjemiske reaksjoner oppstå. Når potensial økes polariseres det i anodisk retning og prøve oksideres. Dersom potensial senkes polariseres det i katodisk retning og prøve kan reduseres. Sveip i en retning kalles lineær sveip. Dersom sveip i en retning direkte følges av reverserende sveip i motsatt retning kalles teknikken CV [42]. Ved CV vil potensial først sveipes i en retning til reverseringspotensial nås. Deretter sveipes potensial i motsatt retning til det andre reverseringspotensialet nås. CV kan benyttes for å utforske påvirkningen av tid og potensial på reaksjoner når det sveipes gjennom for å observere strømtettheten. [43].

Kronoamperometri

Observasjon av strøm som funksjon av tid ved konstant potensial betegnes CA og kan benyttes for å utforske levetid og tidsavhengige prosesser [39].

2.4.3 Brenselcelletester

Brenselceller har ikke tre elektroder men to, dette vil gi en innvirkning av begge elektrodene og membranmotstand på målt celledspenning. For å sammenligne resultater på tvers av studier og institusjoner utføres det akselererte tester med enkeltceller. Testene utføres i henhold til protokoller og varierer på grunnlag av geografi og bruksområde. Blant annet EU og det amerikanske energidepartementet (DOE) har egne testprotokoller for brenselceller i kjøretøy [44, 45]. Protokollene dekker testmiljø for cellen, kjøresyklus, levetidanalyse og karakterisering av cellen. Testene benytter syklisk variasjon av påført last for å simulere adferd ved bilkjøring, Figur 2.17. Fra testene kan produsert effekt, celledstabilitet, polarisasjonskurver og impedansspektroskopi undersøkes.

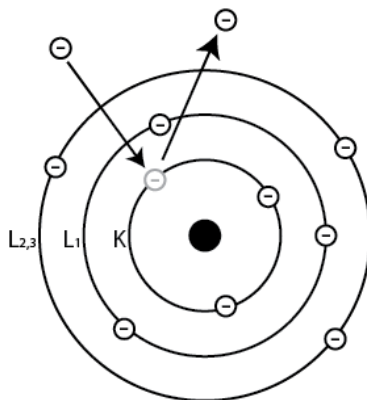


Figur 2.17: Eksempel på lastsykler fra EU sin testprotokoll ved test av PEMFC for kjøretøy [44].

2.4.4 Overflatestudier

Sveipelektronmikroskop

Sveipelektronmikroskop (SEM) er et instrument hvor det benyttes en intens elektronstrøm for digital avbildning av en prøve. Elektronene blir akselerert fra et filament koblet til en strålekilde med spenning opp til 50 kV [46]. Når energirike elektroner treffer prøve vil de slå ut elektroner fra atomskall og opptar de tomme plassene, Figur 2.18. De utslåtte elektronene kalles for sekundærelektroner (SE) og blir plukket opp av SE-detektor. Ulike signaler som plukkes opp gir ulik informasjon om prøve.



Figur 2.18: Dannelse av sekundærelektroner [46].

SEM benyttes til undersøkelse på mikroskopisk nivå og gir detaljert bilde av topografi til prøve. En av fordelene med SEM er dybdeskarphet som kan oppnås i bilder med øvre forstørrelses- og oppløsningsgrense på henholdsvis 200,000x og 1 nm [47]. Prøve for undersøkelse i SEM må være elektrisk konduktivt som kan oppnås med for eksempel maskering eller belegging med elektrisk konduktivt material.

Energidispersiv spektroskopi

Energidispersiv spektroskopi (EDS) er en analyseteknikk som benyttes til å bestemme kjemisk sammensetning til prøve. Prøve som utsettes for intens elektronstrøm sender ut karakteristisk røntgenstråling som avgir informasjon om kjemisk sammensetning. Karakterisering gjennomføres av en røntgendetektor i SEM. EDS kan gjennomføres på punkter, linjeintervaller og områder med større areal [48, 49, 50].

Lysmikroskop

Lysmikroskop benytter synlig lys og linsesystemer for undersøkelse av prøve. Mikroskopet har en øvre forstørrelses- og oppløsningsgrense på henholdsvis 1,250x og 0.2 μm [51].

3 Eksperimentelt

Dette kapitlet dekker utstyr, kjemikalier og prosesser for fabrikasjon av prøver. I tillegg presenteres målemetoder, fremgangsmåter og parametre for ex situ og in situ testing.

3.1 Utstyr og kjemikalier

Kjemikalier og materialer

- BPP av AISI 304L rustfritt stål fra Elring Klinger
- BPP av AISI 316L rustfritt stål fra Elring Klinger
- GDL H23C6 fra Freudenberg FFCT
- Tinn 99% renhet
- Tinn(II)sulfat fra Sigma-Aldrich
- Svovelsyre 98% fra Sigma-Aldrich
- Saltsyre 37% fra Merck KGaA
- Slototin 71 og Slototin 72 fra Schlötter
- Svart karbon, acetylen 99% renhet, 50% komprimert fra Alfa Aesar
- Karbon-nanorør, flervegget fra Sigma-Aldrich
- Grafitt 99.6% karbon fra Zavalivsky
- MICCRO XP-2000 lakk fra Tolber
- Natriumsulfat fra Sigma-Aldrich
- Gore[®] Primea[®] MEA fra Gore[®]
- Argongass fra AGA
- Nitrogengass fra AGA
- Syntetisk luft fra AGA
- Hydrogengass fra AGA
- EpoFix Resin fra Struers
- EpoFix Hardener fra Struers

Utstyr og maskiner

- Milli-Q Integral vannrensingssystem
- TTI EL302R strømkilde
- IKA RCT classic varme- og røreplate
- Spraypistol fra Cocraft
- Digital sonikator fra Branson
- VWR ultralydbad
- Fluke 76 multimeter
- Xantrex XDL 56-4P DC strømkilde
- Keithley 2000 multimeter
- Gamry Reference 600 potensiostat
- Gamry Reference 3000 potensiostat
- Cellehus fra Elring Klinger
- G60 enkeltcelle teststasjon fra Greenlight Innovation
- InfiniteFocusSL lysmikroskop fra Alicona
- Tegramin-30 slipe- og poleringsmaskin fra Struers
- CitoVac vakuumbøper fra Struers
- LABOTOM-5 sag fra Struers
- Hitachi S-3400N SEM

3.2 Fabrikasjon av BPP

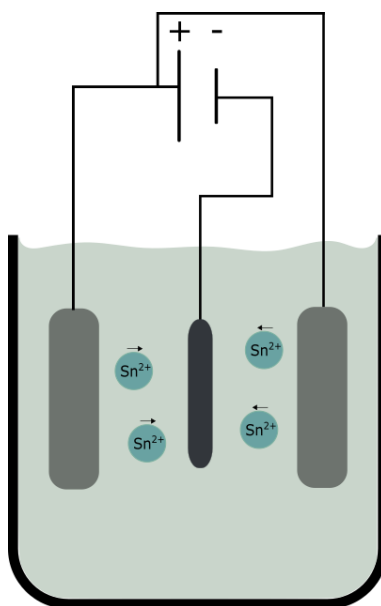
Fabrikkerte prøver er oppsummert i testmatrisen, Tabell 3.1. Alle prøvene for ex situ testing ble laget med 304L som substrat.

Tabell 3.1: Fabrikkerte prøver for ex situ testing.

Prøvenavn	Elektroplettert	Varmepresset	Karbon
304L	Nei	Nei	Nei
Tinn	Ja	Nei	Nei
Varmepresset	Ja	Ja	Nei
Svart karbon	Ja	Ja	Svart karbon
MWCNT	Ja	Ja	MWCNT
Grafitt	Ja	Ja	Grafitt

3.2.1 Elektroplettering

Instruks fra Schlötter ble fulgt for å lage elektrolytten, Vedlegg B. Elektrolytten ble forberedt i et begerglass (1,000 mL) og ble tilsatt Milli-Q destillert vann (700 mL) og H_2SO_4 (98 %, 100 mL). Løsningen ble videre tilsatt Slototin 71 (20 mL), Slototin 72 (3 mL) og tinn(II)sulfat (36.17 g) for å løse opp tinn (20 g) i elektrolytten. Begerglasset ble fylt opp med destillert vann for å dekke substrat og elektroder i elektrolytt. To tinnanoder ble slipt for å fjerne oppbygd tinnoksidslag og deretter plassert i elektrolytten. BPP ble etset i HCl (12.5 %, 15 min) og veid med platinatråd. Deretter ble BPP hengt med platinatråd i elektrolytt og konstant strøm (15 mA cm^{-2}) ble påsatt frem til fullført elektroplettering (39.5 min). Spenningen ble regulert automatisk av strømkilden basert på motstanden i systemet. Oppsett for elektroplettering er vist i Figur 3.1.



Figur 3.1: Skjematisk oppsett av elektroplettering med to anoder.

3.2.2 Spraying av karbon

Sprayløsninger av ulike typer karbon og massefordelinger ble benyttet under spraying, Tabell 3.2. Alle løsninger ble laget med IPA (80 wt%) og destillert vann (20 wt%) som løsningsmiddel.

Tabell 3.2: Oversikt over sprayløsninger.

Type karbon	Massefordeling (mg cm^{-2})
Svart karbon	0.05, 0.19, 0.21, 0.24, 0.26, 0.28, 0.30, 0.32, 0.33, 0.39, 0.44, 0.54, 0.76
MWCNT	0.23, 0.24
Grafit	0.23

Masse av karbon tilsatt løsningene var beregnet gjennom teoretisk massefordeling basert på arealet til GDL (13.5 cm^2), inkludert et tilleggsareal (0.5 cm^2) og en spillfaktor (0.5), Vedlegg D. Reell massefordeling ble bestemt ved veiing av GDL før og etter spraying.

Karbon ble veid opp i prøveglass og tilsatt løsningsmiddel. Løsningene ble plassert i ultralydbad (10 min) for å oppnå en jevn dispersjon. Ytterligere finfordeling ble utført med sonisk probe (5 min, 40 % amplitude). GDL ble plassert på varmeplate (200°C) hvor det makroporøse laget ble påført dispersjonen ved hjelp av spraypistol tilkoblet argongass.

3.2.3 Varmepressing

GDL ble plassert på BPP med MPL vendt vekk fra strømningsfeltet. Prøvene ble deretter pakket inn i Teflon[®] og plassert i varmepresse med GDL orientert mot bunnplate til varmepresse. BPP og GDL ble varmepresset sammen (1.0 bar, 230°C , 20 min) og nedkjølt i varmepresse med varmeplater skrudd av. Nedkjølingen foregikk uten justering av trykk ved avtagende temperatur (1.0 bar, 60 min).

3.3 Testing av bipolare plater

3.3.1 Måling av elektrisk kontaktmotstand

Måling av elektrisk kontaktmotstand ble gjennomført før og etter elektrokjemiske tester. Papir med hull lik dimensjonene til prøvene ble lagt mellom plater i apparatur for å unngå kortslutning. BPP ble plassert i papirhull på en fjæret gullpinne med GDL mot topplate. De to platene ble trykket sammen (0 bar) og konstant strøm (2.0 A) ble påført. Spenning mellom gullpinnen og topplaten ble målt med økende trykk i tolv intervaller mellom 77 og 653 N cm^{-2} .

3.3.2 Elektrokjemiske tester

Ex situ potensiostatisk målinger ble utført i simulert PEMFC-miljø (80°C , pH 3) med en Gamry Reference 600 potensiostat. Løsning av Na_2SO_4 (0.1 M) ble laget og justert pH med dråpevis tilsats av H_2SO_4 (1.8 M). Elektrodeoppsettet var reversibel hydrogenelektrode (RHE) som referanselektrode, prøvene var arbeidselektroder og motelektrode av platina. Nitrogen ble tilført systemet som fortrenger løst oksygen for å gjøre elektrolytten fri for oksygen. Prøvene ble hengt med platinatråd i elektrolytten hvor siden uten GDL ble lakkert. Elektrolytt ble sprøytet inn i kanalene for prøver med varmepresset GDL for å sikre god kontakt med elektrolytten.

Ved måling av prøver ble åpen-krets potensial undersøkt for å observere systemets stabilitet. Elektrokjemisk impedansspektroskopi ble utført for å bestemme motstanden i systemet. Ved korrigerings av målinger ble 85 % av reell motstand brukt. Maksimal strømgrense i potensiostaten ble satt på testene basert på prøvenes antatte korrosjonsmotstand for å bestemme oppløsning på målingene.

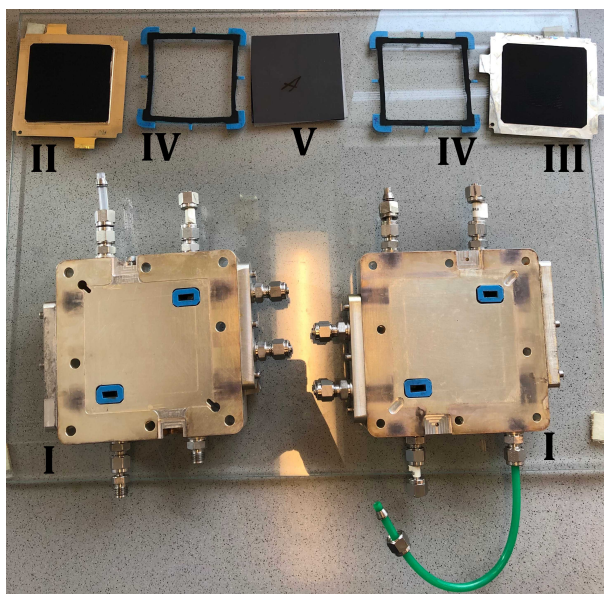
CA ble gjennomført på prøver ved $1.2 V_{\text{RHE}}$ (60 min). CV ble gjennomført fra $-0.40 V_{\text{RHE}}$ til $1.4 V_{\text{RHE}}$ (1.0 mV s^{-1}) for to sykluser hvor potensialet startet og sluttet på $-0.40 V_{\text{RHE}}$.

3.3.3 Overflatestudier

Hitachi S-3400N SEM og InfiniteFocusSL lysmikroskop fra Alicona ble benyttet for å undersøke GDL og prøver. GDL ble undersøkt i lysmikroskop og i SEM med makroporøst lag vendt mot detektor. Prøver ble preparert for økt kvalitet av tversnitt undersøkt i SEM. Støpemasse av EpoFix Resin (100 g) og EpoFix Hardener (12 g) ble tilsatt beholdere med prøver. Vakuumbstøper ble benyttet for å sikre støpemasse i strømningsfeltene til prøvene og ble lagt til størkning (12 h, 25 °C). Prøvene ble kuttet i tversnittet av epoksy med vannkjølt sag og plassert i slipe- og poleringsmaskin. Prøver ble slipt med gradvis finere sandpapir (46 μm -1 μm) for fjerning av riper. Under avbildning med SEM ble det benyttet ulik elektronstyrke (35-65 A) og konstant spenning (15 kV). EDS-analyse av kjemisk sammensetning i tversnitt ble utført med punkt- og linjeanalyse hvor dødtid (60%) ble oppnådd ved ulik elektronstyrke (50-60 A).

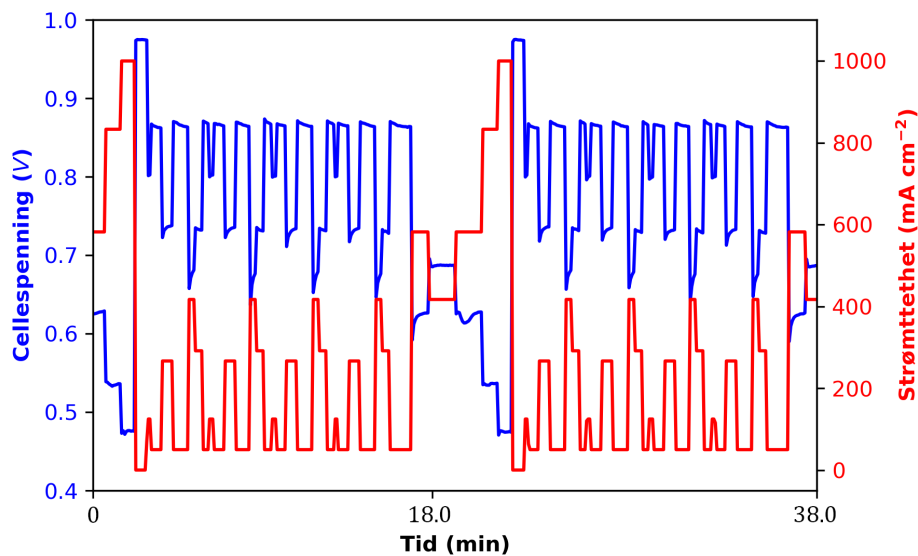
3.3.4 Brenselcelletester

In situ tester ble utført i henhold til EU sin protokoll for kjøretøyeignede brenselceller i en Greenlight Innovation G60 teststasjon. Cellene ble konstruert med gullbelagt BPP av 316L på anodesiden og prøver av 316L som substrat på katodesiden i et cellehus. MEA (50 cm^2) med katalysator på anode (0.1 mg Pt cm^{-2}) og katode (0.4 mg Pt cm^{-2}) ble plassert i cellehuset med BPP (50 cm^2) og GDL (50 cm^2) på begge sider av MEA. Etter konstruksjon ble cellehuset komprimert (140 N cm^{-2}). Oversikt over cellekomponenter er vist i Figur 3.2.



Figur 3.2: Komponenter for in situ brenselcelletest, (I) cellehus, (II) gullbelagt BPP med GDL, (III) tinnbelagt BPP med varmepresst GDL, (IV) pakninger og (V) MEA.

Syntetisk luft (støkiometri-2.5, 100 kPa) og hydrogengass (støkiometri-2.0, 100 kPa) ble tilført på henholdsvis katoden og anoden. Cellene var tilkoblet varmesystem som holdt testcellene ved konstant temperatur (80 °C). Testen varte 600 sykler hvor nedstengning (12 timer) og gjenoppstart ble gjort ved hver fullførte 250 sykler. Impedansmålinger og polarisasjon ble utført med en Gamry Reference 3000 potensiostat ved oppstart og intervaller på 50 sykler. Eksempel på drivsykler er vist i Figur 3.3.



Figur 3.3: To genererte drivsykler ved in situ testing.

Én drivsykel varer 18 minutter og starter med høy last som gir utslag i høy strømtetthet og lav cellespenning, etterfulgt av lav last med høy cellespenning og lav strømtetthet. Deretter varierer lasten etter simulert kjøreadferd.

4 Resultater

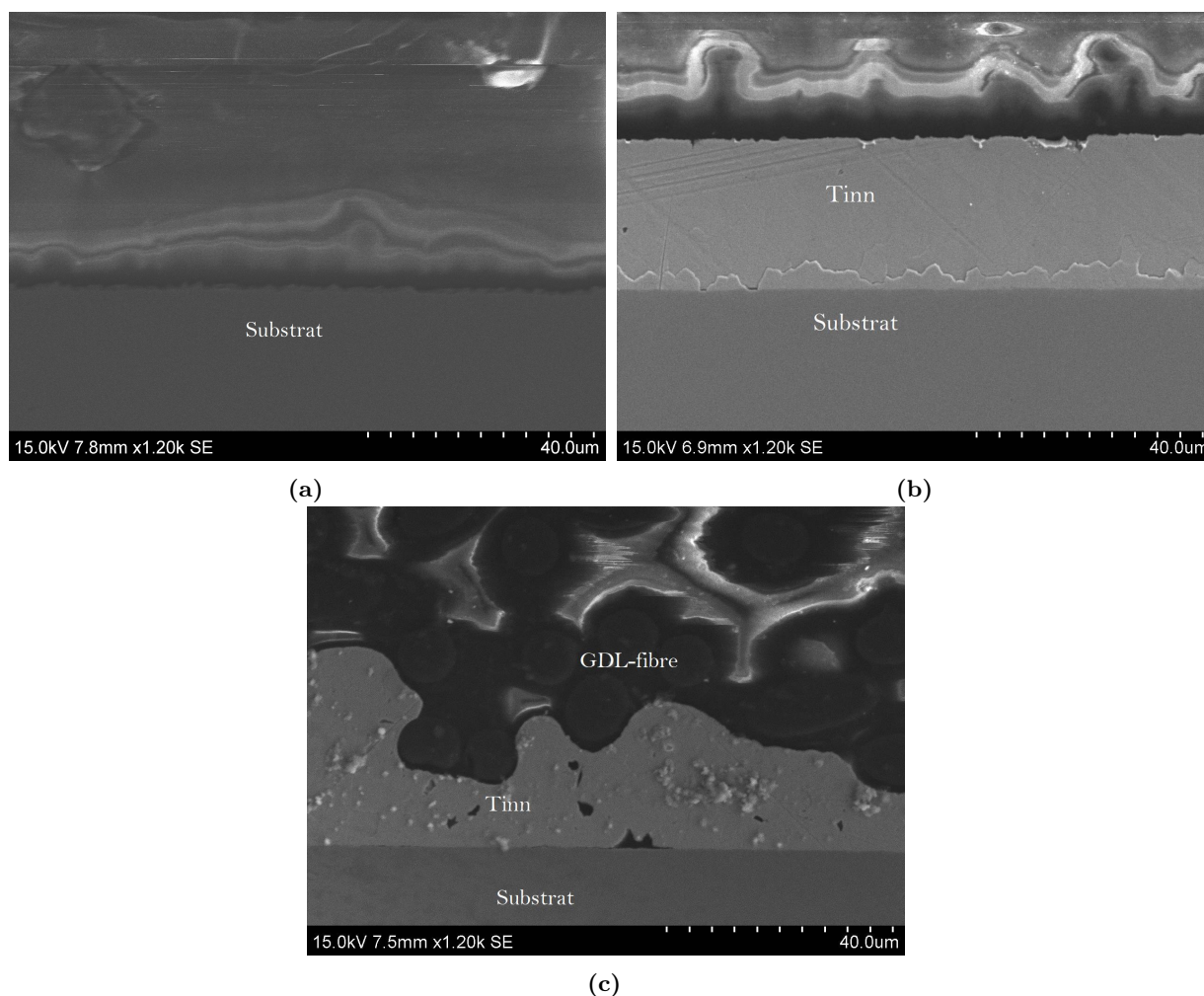
Dette kapitlet oppsummerer resultatene fra måle metodene utført på prøver. Kapitlet er delt opp i ex situ prøver med karbon, ex situ prøver uten karbon og in situ brenselcelletester.

Areal av prøve for måling av kontaktmotstand ble utregnet til $5.07 \pm 0.03 \text{ cm}^2$, Vedlegg C. Arealer for elektrokjemiske tester ble utregnet til $7.30 \pm 0.56 \text{ cm}^2$ og $12.37 \pm 0.59 \text{ cm}^2$ for henholdsvis prøver med og uten varmpresset GDL, Vedlegg C. Areal av in situ prøver for brenselcelletest og måling av kontaktmotstand ble henholdsvis 50 cm^2 og 25 cm^2 . Standardavvik til apparatur for måling av kontaktmotstand ble utregnet i Vedlegg F. Kontaktmotstand i linjeplott og barplott ble utregnet med henholdsvis Likning 2.13 og 2.14. Kontaktmotstand mellom GDL og topplate som subtraheres fra Likning 2.14 ble utregnet i Vedlegg G. Nødvendig trykk fra måleapparatur for 140 N cm^{-2} på ex situ prøver har neglisjerbar usikkerhet, Vedlegg E. Potensialer ved ex situ testing angis ved RHE og kan omregnes til SHE, Vedlegg H.

4.1 Ex situ prøver uten karbon

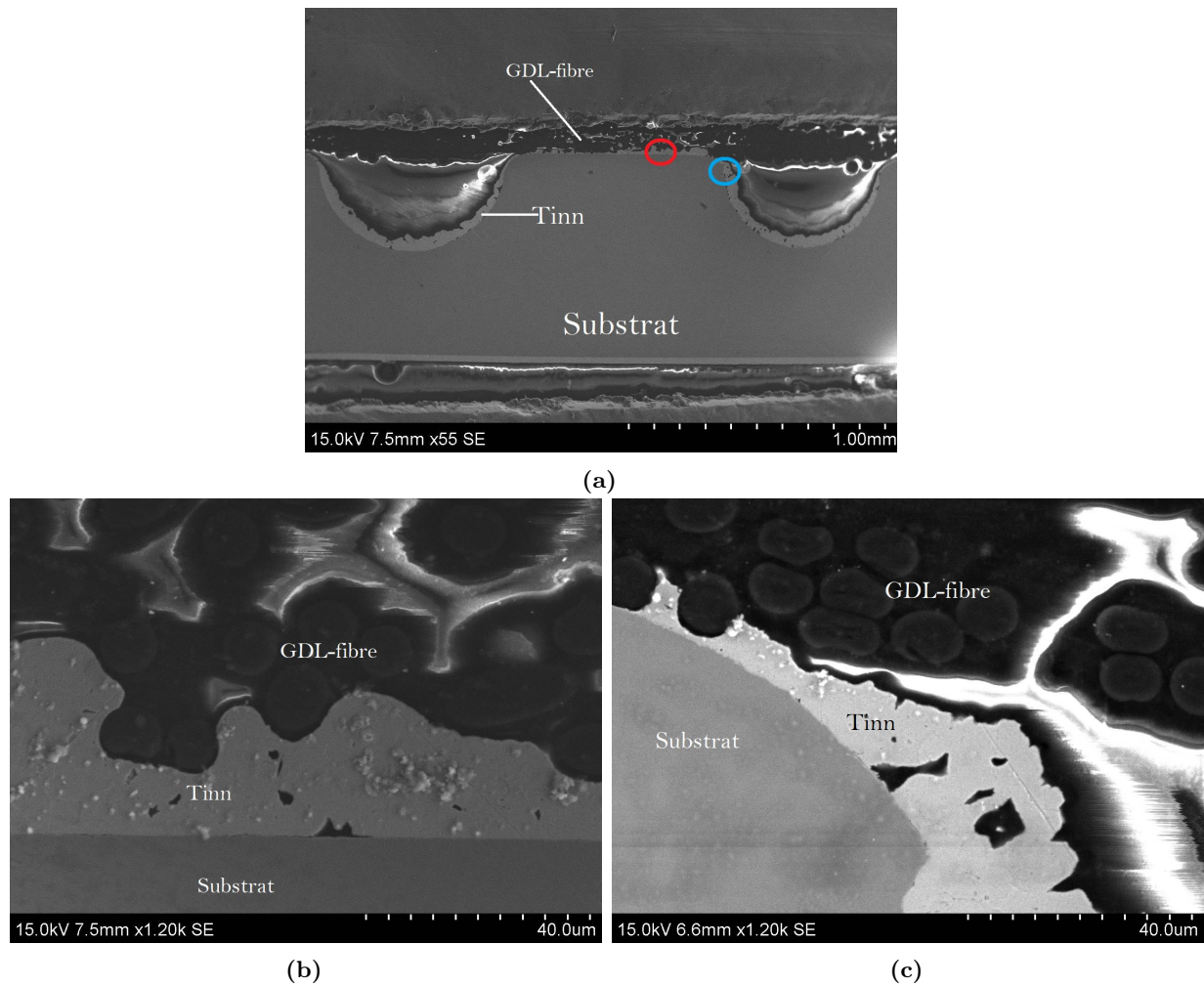
4.1.1 Før elektrokjemiske tester

Gjennomsnittsmasse tinn belagt på BPP ble utregnet til 0.27 g som tilsvarer beleggetykkelse på $29.90 \pm 1.54 \text{ }\mu\text{m}$, Vedlegg I. Tinnbelegg på BPP og effekt av varmpressing er vist i Figur 4.1.



Figur 4.1: SEM-bilder av grensesjikt, (a) 304L (b) Tinn og (c) Varmepresset.

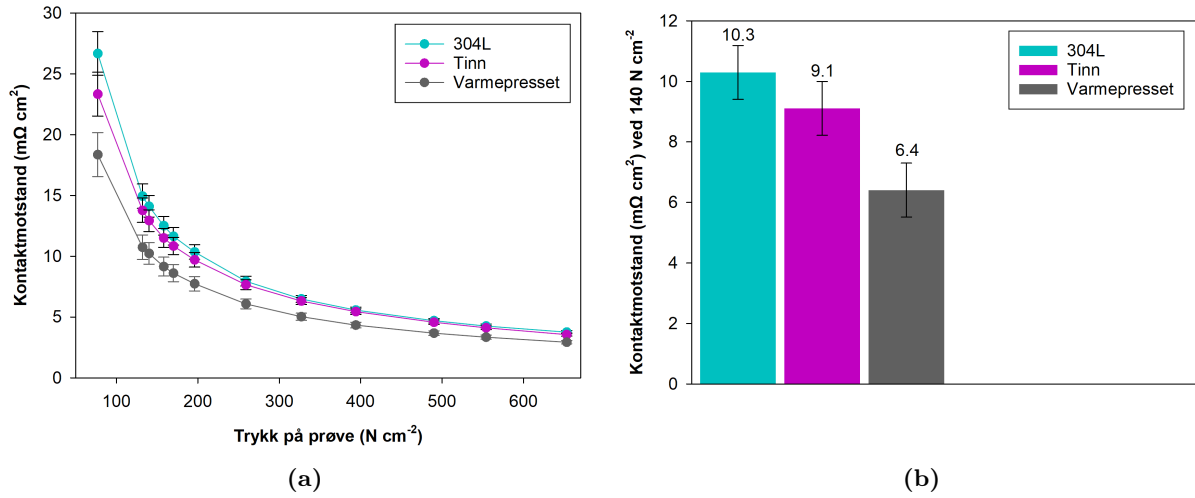
SEM-bilder for EDS-analyse av Varmepresset er vist i Figur 4.2. SEM-bilder av 304L og Tinn er i Vedlegg J.



Figur 4.2: SEM-bilder av Varmepresset, (a) tversnitt med markerte områder for linje- (rød) og punkt-analyse (blå), (b) grensesjikt for linjeanalyse og (c) kantområde for punktanalyse.

GDL-fibre over tinnlaget i Figur 4.2b og Figur 4.2c er tversnittet av karbonfibre. Tinn presset inn i GDL-fibre ga økt kontaktflate samt sprekker i tinnlaget grunnet forflytning.

Kontaktmotstand før elektrokjemiske tester for prøver uten karbon er vist i Figur 4.3.

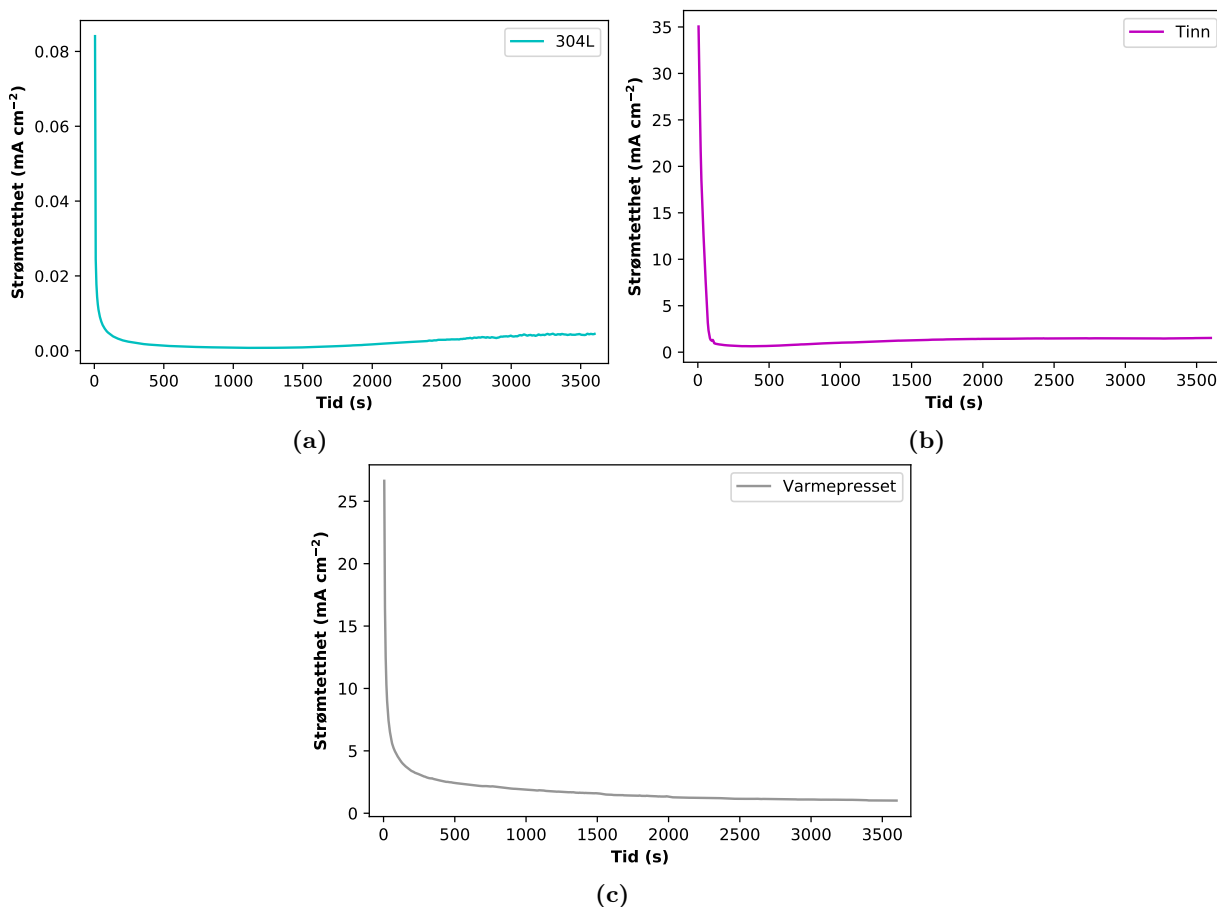


Figur 4.3: Kontaktmotstand for prøver uten karbon før elektrokjemiske tester, (a) kontaktmotstand mot trykk og (b) kontaktmotstand ved in situ trykk med kontaktmotstand for GDL subtrahert.

Det fremkommer fra Figur 4.3a lavest kontaktmotstand for Varmepresset etterfulgt av henholdsvis Tinn og 304L ved alle trykkintervaller. Ved in situ trykk hadde 304L kontaktmotstand på $10.3 \pm 0.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, Tinn $9.1 \pm 0.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ og Varmepresset $6.4 \pm 0.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, Figur 4.3b.

4.1.2 Etter kronoamperometri

CA viste utvikling av passiverende oksidsjikt for prøver uten karbon ved $1.2 V_{RHE}$, Figur 4.4. Oksidsjiktet vokste mye initielt som senket strømtettheten med høy rate etterfulgt av tregere vekst ved forløp av test.



Figur 4.4: CA ved $1.2 V_{RHE}$, (a) 304L, (b) Tinn og (c) Varmepresset.

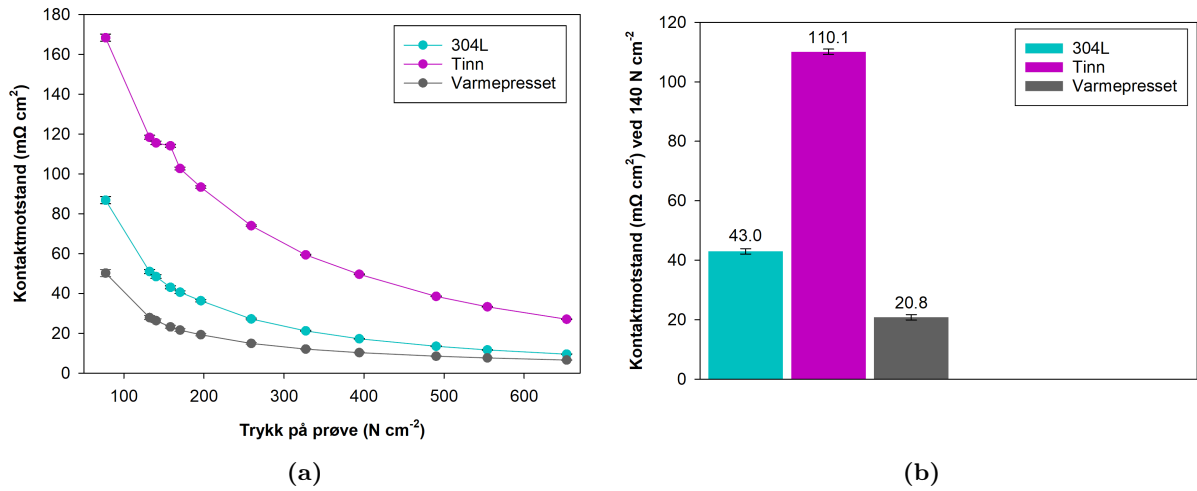
Strømtetthet ved endt test for 304L, Tinn og Varmepresset var henholdsvis $4.44 \cdot 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$, 1.53 mA cm^{-2} og 1.02 mA cm^{-2} . I Tabell 4.1 fremkommer elementfordeling til 304L, Tinn og Varmepresset før og etter CA fra punktanalyser, Vedlegg J.

Tabell 4.1: Elementfordeling i kantområdet før og etter CA for prøver uten karbon.

Element (wt%)	304L		Tinn		Varmepresset	
	Før	Etter	Før	Etter	Før	Etter
Fe	69	68	0	0	0	0
Cr	5	7	0	0	0	0
Ni	26	25	0	0	0	0
Sn	0	0	100	78	91	77
O	0	0	0	22	0	16
C	0	0	0	0	9	7

Tinn og Varmepresset fikk økt O i grensesjiktet etter CA med henholdsvis 22 og 16 wt%.

Kontaktmotstand etter CA for prøver uten karbon er vist i Figur 4.5.

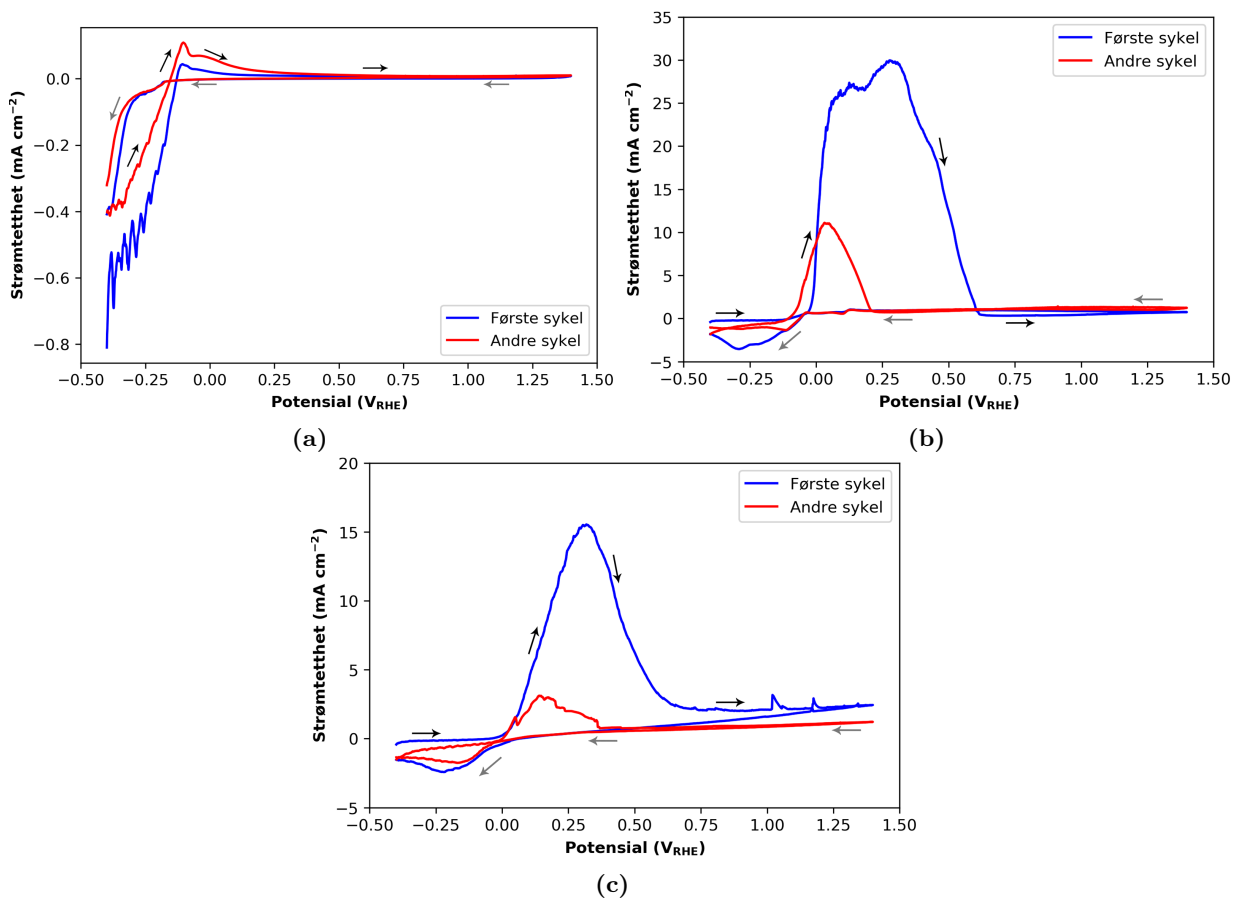


Figur 4.5: Kontaktmotstand for prøver uten karbon etter CA, (a) kontaktmotstand mot trykk og (b) kontaktmotstand ved in situ trykk med kontaktmotstand for GDL subtrahert.

Det fremkommer fra Figur 4.5a lavest kontaktmotstand for Varmepresset etterfulgt av henholdsvis 304L og Tin ved alle trykkintervaller. Ved in situ trykk hadde 304L kontaktmotstand på $43.0 \pm 0.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, Tin $110.1 \pm 0.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ og Varmepresset $20.8 \pm 0.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, Figur 4.5b. Videre hadde alle prøvene større kontaktmotstand etter CA enn før.

4.1.3 Etter syklisk voltammetri

CV ble utført på prøver uten karbon og viser potensialer og strømtettheter for redoksreaksjoner i tillegg til virkningen av etterfulgt sykel, Figur 4.6.



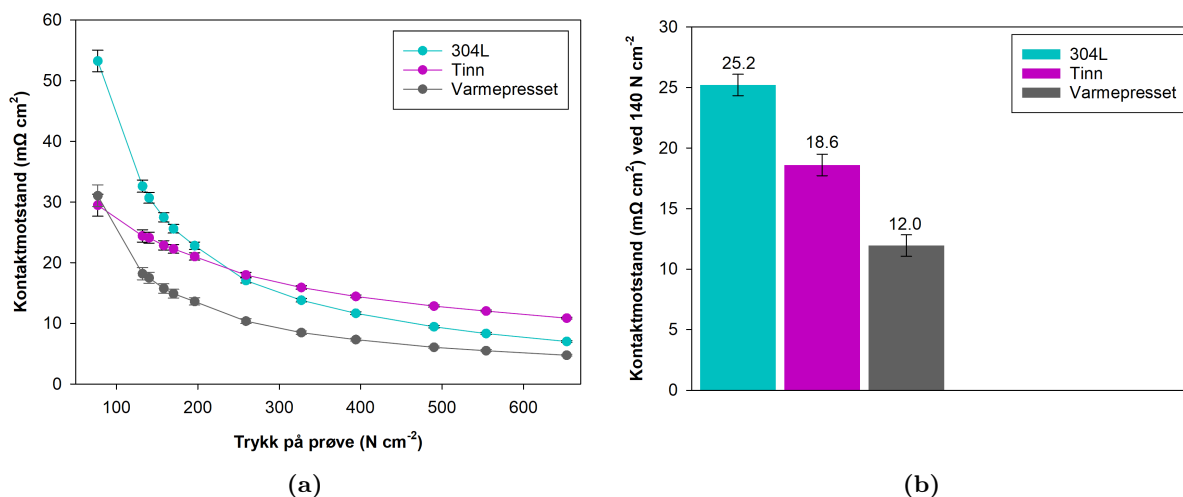
Figur 4.6: CV fra -0.4 til 1.4 V_{RHE}, (a) 304L, (b) Tinn og (c) Varmepresset. Piler viser forløp av sveip opp i potensial (sort) og ned i potensial (grå).

Prøvene oksiderte i positivt-gående sveiperetning, nådde en oksidasjonstopp og passiverte med vekst av oksidsjikt, Tabell 4.2. Sjiktet var stabilt i et passivtområde og reduserte når området ble passert i negativt-gående sveiperetning. Reduksjonen hadde en absoluttverdi hvor høyeste strømtetthet for reaksjonen ble observert. Forløpet ble gjentatt ved andre sykel, men reaksjonspotensialer har blitt forskjøvet og absoluttverdier på toppen endret.

Tabell 4.2: Oppsummering av CV for prøver uten karbon.

Prøvenavn	Oksidasjon (V_{RHE})	Oksidasjonstopp (V_{RHE}) (mA cm ⁻²)	Passivtområde (V_{RHE})	Reduksjonstopp (V_{RHE}) (mA cm ⁻²)
<i>Første sykel</i>				
304L	-0.40	-0.11 0.04	0.12 til 1.40 til -0.16	Ingen
Tinn	-0.10	0.31 29.74	0.63 til 1.40 til -0.04	-0.29 3.55
Varmepresset	-0.25	0.32 15.53	0.75 til 1.40 til 0.03	-0.23 2.42
<i>Andre sykel</i>				
304L	-0.40	0.10 0.11	0.60 til 1.40 til -0.16	Ingen
Tinn	-0.11	0.05 11.04	0.24 til 1.40 til -0.04	-0.12 1.35
Varmepresset	-0.15	0.05 1.53 og 0.15 3.05	0.40 til 1.40 til -0.03	-0.17 1.74

Kontaktmotstand etter CV for prøver uten karbon er vist i Figur 4.7.

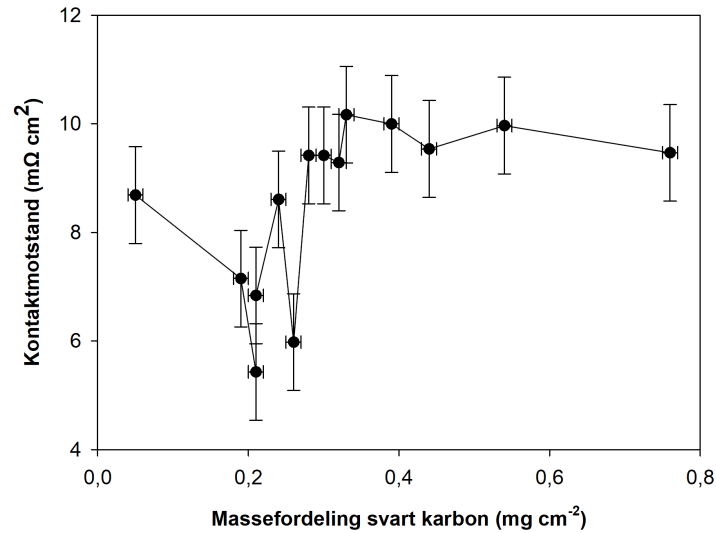


Figur 4.7: Kontaktmotstand for prøver uten karbon etter CV, (a) kontaktmotstand mot trykk og (b) kontaktmotstand ved in situ trykk med kontaktmotstand for GDL subtrahert.

Det fremkommer fra Figur 4.7a lavest kontaktmotstand for Tinn i første datapunkt ved 77 N cm⁻² mens Varmepresset hadde lavest kontaktmotstand ved alle etterfulgte trykkintervaller. 304L hadde størst kontaktmotstand frem til 259 N cm⁻² og Tinn hadde størst kontaktmotstand av de tre prøvene etter dette trykket. Ved in situ trykk hadde 304L kontaktmotstand på 25.2 ± 0.9 mΩ cm², Tinn 18.6 ± 0.9 mΩ cm² og Varmepresset 12.0 ± 0.9 mΩ cm², Figur 4.7b

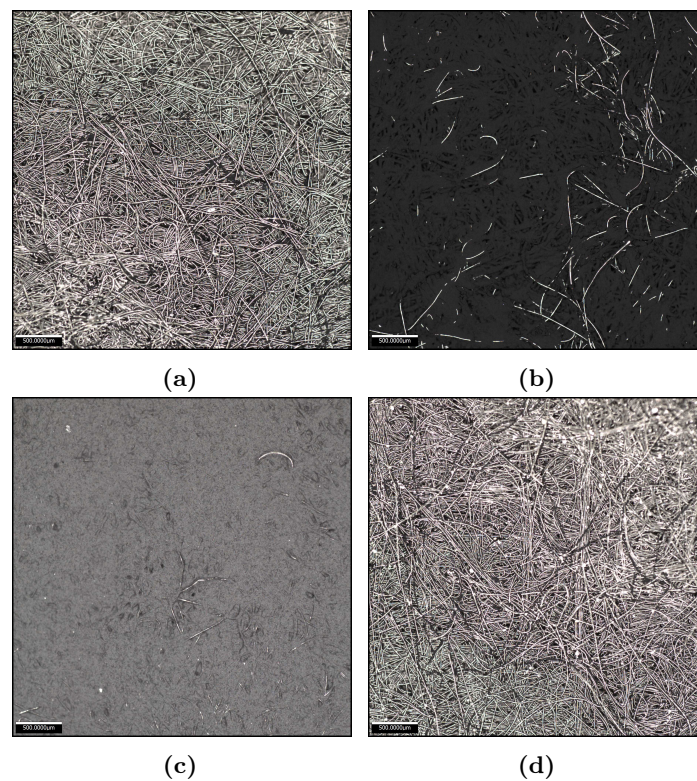
4.2 Ex situ prøver med karbon

Kontaktmotstand for ulike massefordelinger av svart karbon på prøve ved in situ trykk er vist i Figur 4.8. Standardavvik langs x-aksen og y-aksen var fra henholdsvis oppløsning til veieinstrument på ± 0.01 mg og kontaktmotstand ved in situ trykk på ± 0.9 m Ω cm².



Figur 4.8: Kontaktmotstand mot massefordeling av svart karbon på GDL.

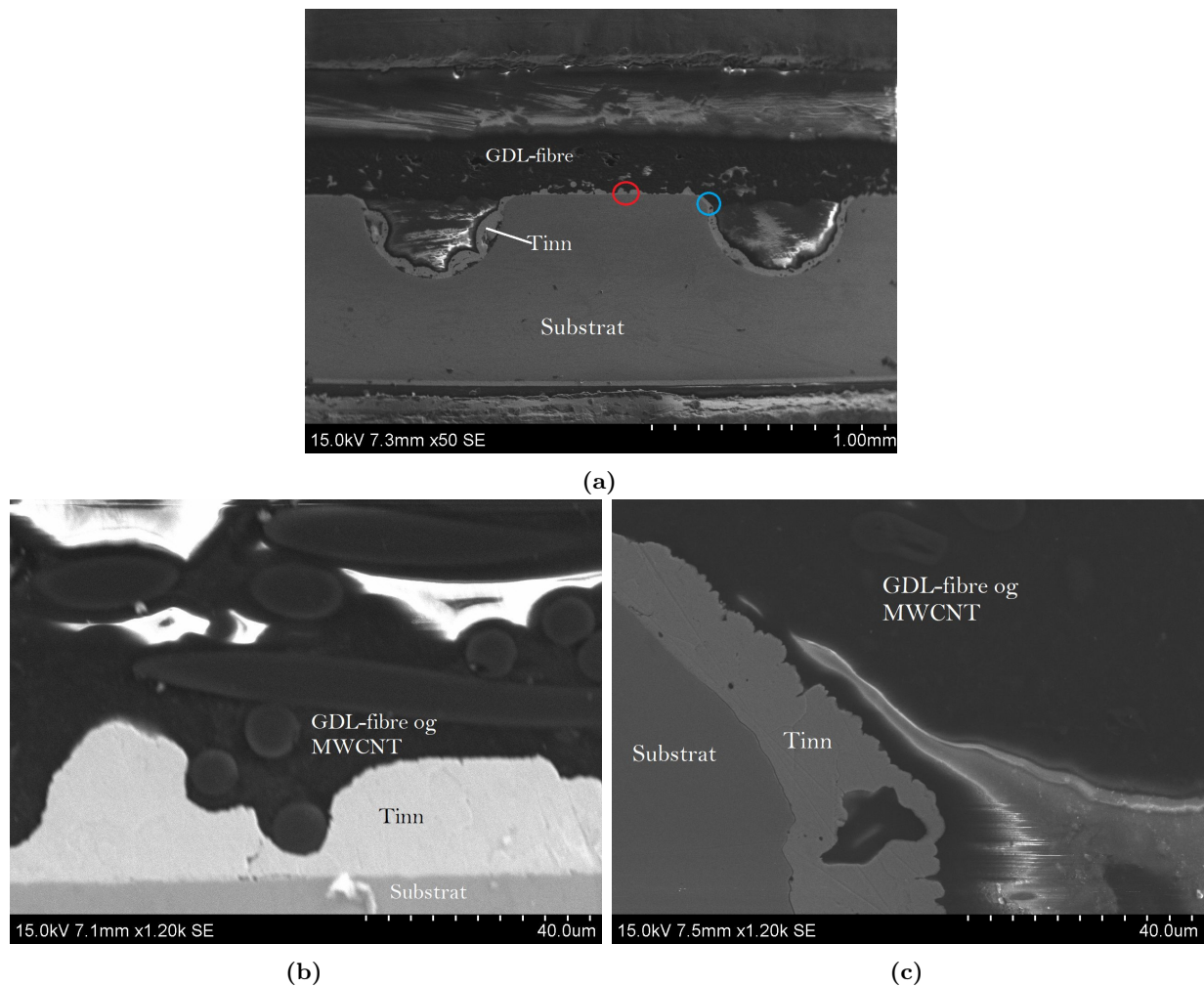
Det fremkommer av Figur 4.8 lavest kontaktmotstand med massefordeling svart karbon i området 0.23 ± 0.03 mg cm⁻². Massefordeling av ulike typer karbon sprayet på GDL innenfor dette området er vist i Figur 4.9.



Figur 4.9: Lysmikroskopbilder av GDL, (a) uten karbonbelegg, (b) med svart karbon, (c) med MWCNT og (d) med grafit.

4.2.1 Før elektrokjemiske tester

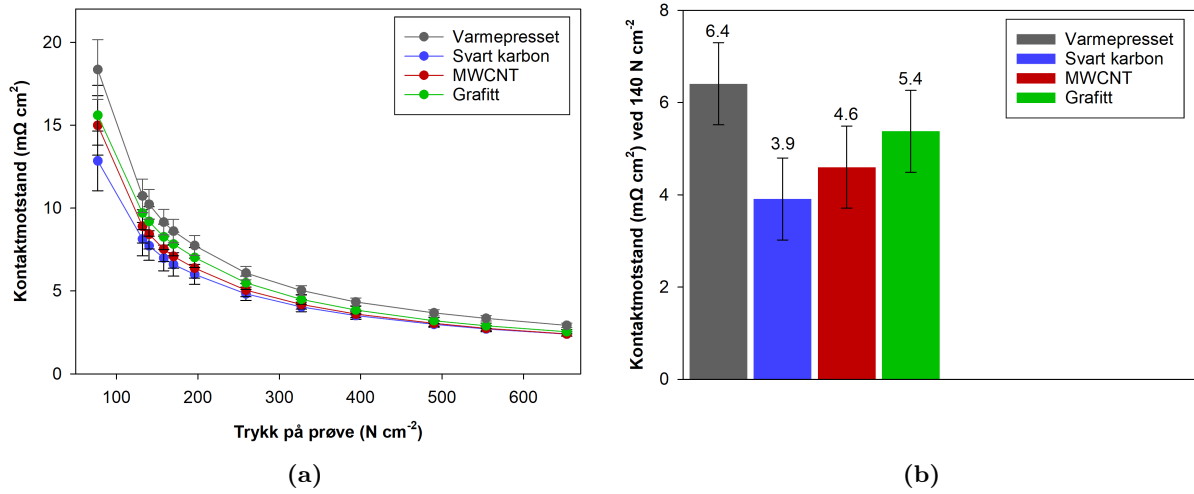
SEM-bilder for analyse av MWCNT er vist i Figur 4.10. SEM-bilder av Svart karbon og Grafitt er i Vedlegg J.



Figur 4.10: SEM-bilder av MWCNT, (a) tversnitt med markerte områder for linje- (rød) og punktanalyse (blå), (b) grensesjikt for linjeanalyse og (c) kantområde for punktanalyse.

I Figur 4.10b og 4.10c fremkommer sammenpressing av tinnlaget og GDL-fibre belagt med MWCNT i henholdsvis grensesjiktet og kantområde.

Kontaktmotstand før elektrokjemiske tester for Varmepresset og prøver med karbon er vist i Figur 4.11.

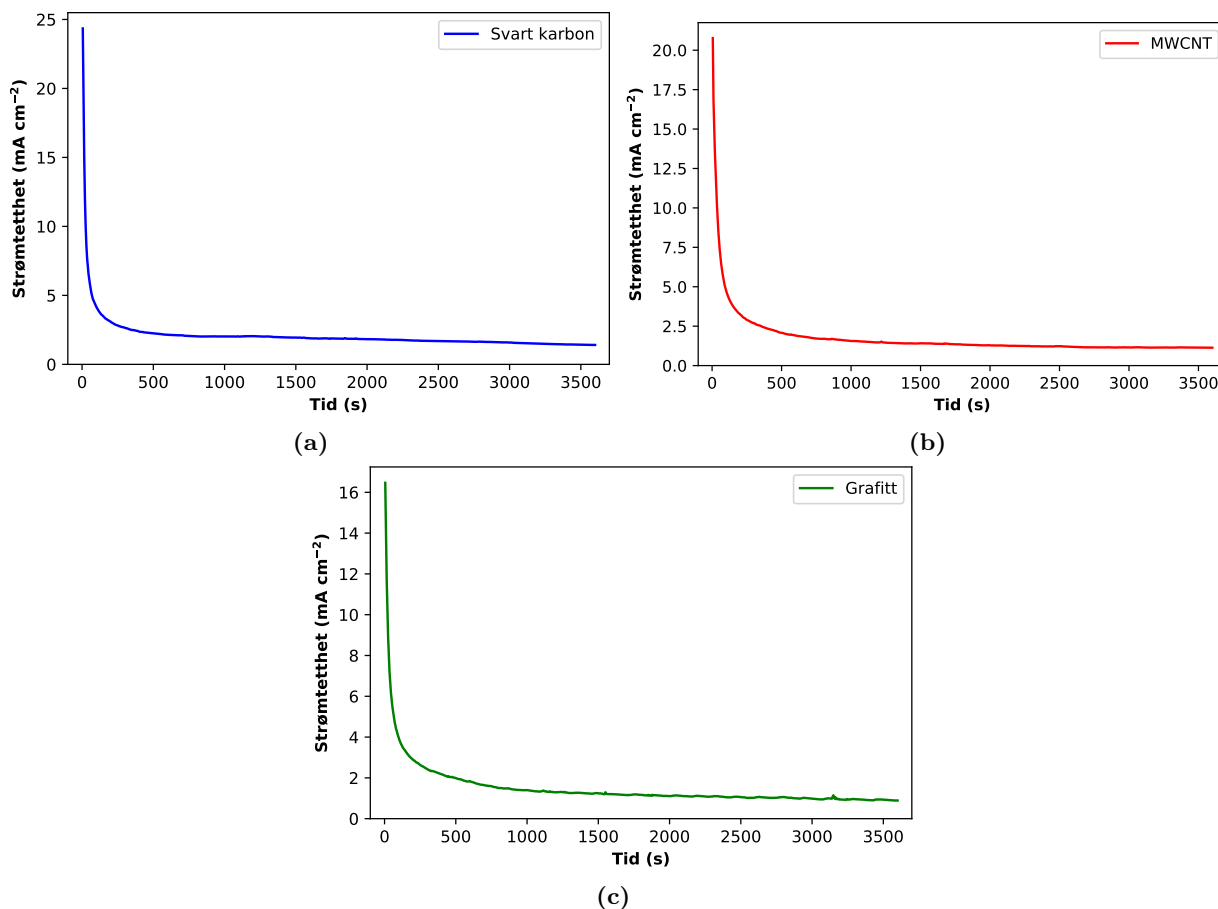


Figur 4.11: Kontaktmotstand for Varmepresset og prøver med karbon før elektrokjemiske tester, (a) kontaktmotstand mot trykk og (b) kontaktmotstand ved in situ trykk med kontaktmotstand for GDL subtrahert.

Det fremkommer fra Figur 4.11 lavest kontaktmotstand for Svart karbon etterfulgt av henholdsvis MWCNT, Grafitt og Varmepresset ved alle trykkintervaller. Ved in situ trykk hadde Varmepresset kontaktmotstand på 6.4 ± 0.9 mΩ cm², Svart karbon 3.9 ± 0.9 mΩ cm², MWCNT 4.6 ± 0.9 mΩ cm² og Grafitt 5.4 ± 0.9 mΩ cm², Figur 4.11b

4.2.2 Etter kronoamperometri

CA for prøver med karbon viser utvikling av passiverende oksidsjikt, Figur 4.12.



Figur 4.12: CA ved 1.2 V_{RHE}, (a) Svart karbon, (b) MWCNT og (c) Grafitt.

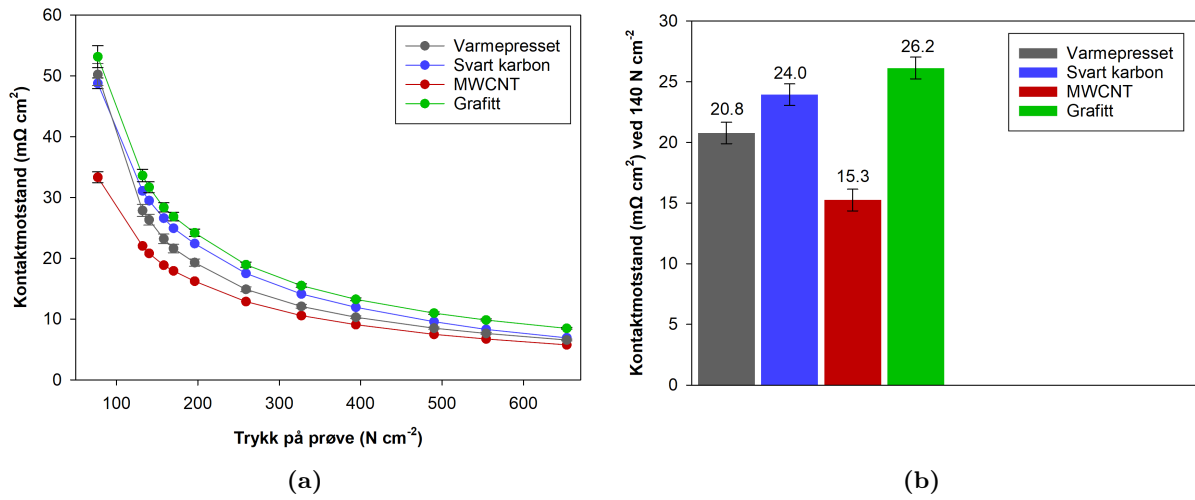
Strømtetthet ved endt test for Svart karbon, MWCNT og Grafitt var henholdsvis 1.41 mA cm⁻², 1.13 mA cm⁻² og 0.89 mA cm⁻². I Tabell 4.3 vises elementfordelingen etter CA for prøver med karbon ved bruk av punktanalyser, Vedlegg J.

Tabell 4.3: Elementfordeling i kantområdet før og etter CA for prøver med karbon.

Element (wt%)	Svart karbon		MWCNT		Grafitt	
	Før	Etter	Før	Etter	Før	Etter
Fe	0	0	0	0	0	0
Cr	0	0	0	0	0	0
Ni	0	0	0	0	0	0
Sn	93	90	97	100	100	100
O	0	7	0	0	0	0
C	7	3	3	0	0	0

For Svart karbon minket Sn fra 93 wt% til 90 wt% og C fra 7 wt% til 3 wt% med økt O fra 0 wt% til 7 wt%. MWCNT økte Sn fra 97 wt% til 100 wt% og minket C fra 3 wt% til 0 wt%. Grafitt var uendret.

Kontaktmotstand etter CA for Varmepresset og prøver med karbon er vist i Figur 4.13.

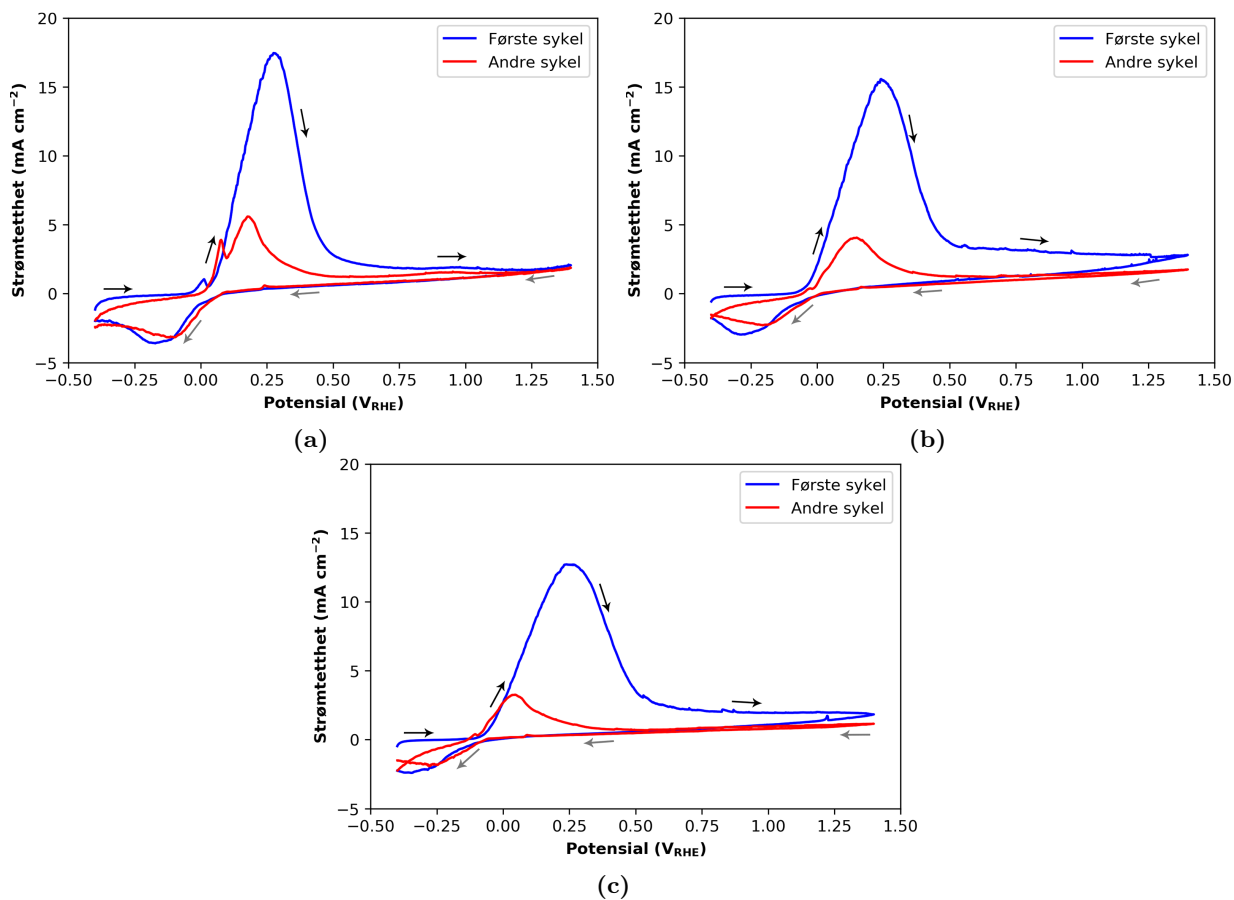


Figur 4.13: Kontaktmotstand for Varmepresset og prøver med karbon etter CA, (a) kontaktmotstand mot trykk og (b) kontaktmotstand ved in situ trykk med kontaktmotstand for GDL subtrahert.

Det fremkommer fra Figur 4.13 at MWCNT hadde lavest kontaktmotstand etterfulgt av henholdsvis Varmepresset, Svart karbon og Grafitt ved alle trykkintervaller. Ved in situ trykk hadde Varmepresset kontaktmotstand på $20.8 \pm 0.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, Svart karbon $24.0 \pm 0.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, MWCNT $15.3 \pm 0.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ og Grafitt $26.2 \pm 0.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, Figur 4.13b.

4.2.3 Etter syklisk voltammetri

CV for prøver med karbon er vist i Figur 4.14.



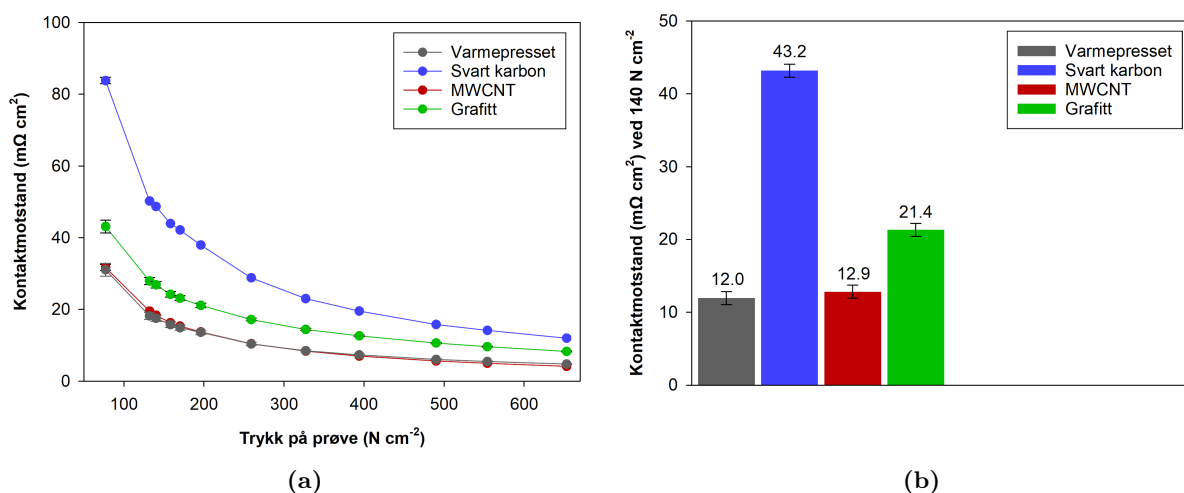
Figur 4.14: CV fra -0.4 til 1.4 V_{RHE}, (a) Svart karbon, (b) MWCNT og (c) Grafitt. Piler viser forløp av sveip opp i potensial (sort) og ned i potensial (grå).

Reaksjonsforløpene for prøvene med karbon hadde likhetstrekk med Varmepresset, Figur 4.6c. Prøvene oksiderte, nådde oksidasjonstopper, passiverte og ble redusert, Tabell 4.4. Forskyvning av potensialer og demping av absoluttverdier ved andre sykel ble også observert for prøver med karbon.

Tabell 4.4: Oppsummering av CV for prøver med karbon.

Prøvenavn	Oksidasjon (V_{RHE})	Oksidasjonstopp (V_{RHE})(mA cm ⁻²)	Passivtområde (V_{RHE})	Reduksjonstopp (V_{RHE})(mA cm ⁻²)
<i>Første sykel</i>				
Svart karbon	-0.03 og 0.04	0.02 1.00 og 0.28 17.45	0.60 til 1.40 til 0.08	0.24 0.60 og -0.19 3.56
MWCNT	-0.08	0.24 15.56	0.55 til 1.40 til -0.02	-0.29 2.97
Grafitt	-0.10	0.27 12.70	0.70 til 1.40 til -0.09	-0.34 2.41
<i>Andre sykel</i>				
Svart karbon	-0.02 og 0.10	0.08 3.90 og 0.18 5.59	0.50 til 1.40 til -0.09	0.24 0.60 og 0.11 3.14
MWCNT	-0.07 og -0.01	-0.02 0.36 og 0.15 4.06	0.52 til 1.40 til 0.02	0.16 0.46 og -0.21 2.30
Grafitt	-0.14 og -0.09	-0.10 0.38 og 0.05 3.26	0.43 til 1.40 til -0.05	0.09 0.31 og -0.28 1.92

Kontaktmotstand etter CV for Varmepresset og prøver med karbon er vist i Figur 4.15.



Figur 4.15: Kontaktmotstand for Varmepresset og prøver med karbon etter CV, (a) kontaktmotstand mot trykk og (b) kontaktmotstand ved in situ trykk med kontaktmotstand for GDL subtrahert.

Det fremkommer fra Figur 4.15a at Varmepresset hadde lavest kontaktmotstand frem til og med 259 N cm⁻² mens MWCNT hadde lavest kontaktmotstand ved alle etterfulgte trykkintervaller. Grafitt hadde lavere kontaktmotstand enn Svart karbon som begge hadde større kontaktmotstand enn Varmepresset og MWCNT. Ved in situ trykk hadde Varmepresset kontaktmotstand på 12.0 ± 0.9 mΩ cm², Svart karbon 43.2 ± 0.9 mΩ cm², MWCNT 12.9 ± 0.9 mΩ cm² og Grafitt 21.4 ± 0.9 mΩ cm², Figur 4.15b

Oppsummering av kontaktmotstand fra Figur 4.3, 4.5, 4.7, 4.11, 4.13 og 4.15 med prosentvis endring er oppsummert i Tabell 4.5.

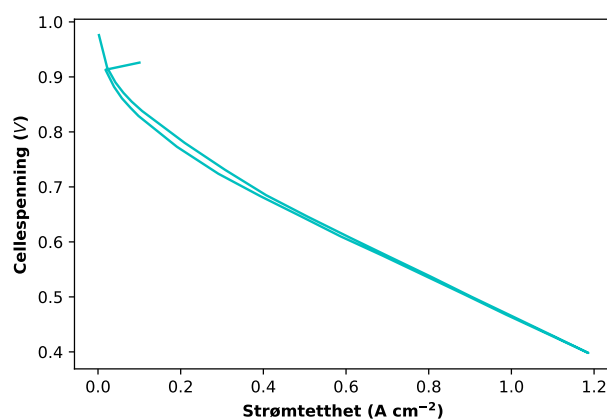
Tabell 4.5: Oppsummering av kontaktmotstand for ex situ prøver ved 140 N cm^{-2} .

Prøvenavn	Kontaktmotstand ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$)			Prosentvis endring (%)	
	Før	CA	CV	Før \rightarrow CA	Før \rightarrow CV
304L	10.3	43.0	25.2	320	150
Tinn	9.1	110.1	18.6	1100	100
Varmepresset	6.4	20.8	12.0	230	90
Svart karbon	3.9	24.0	43.2	510	1000
MWCNT	4.6	15.3	12.9	230	180
Grafitt	5.4	26.2	21.4	390	300

4.3 In situ brenselcelletester

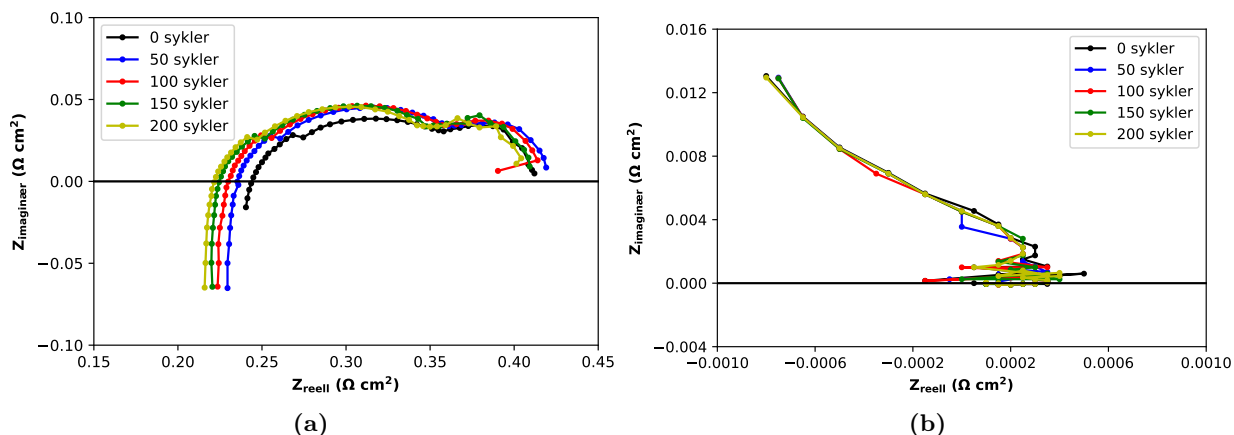
Fabrikkerte katoder for in situ testing var gullbelagt 316L (Gull), som mottatt 316L (316L), tinnbelagt 316L (Varmepresset) og tinnbelagt 316L med MWCNT (MWCNT). Tinnbelagte katoder ble varmpresset sammen med GDL og alle anoder var av gullbelagt 316L (Au).

Ved oppstart og intervaller på 50 sykler ble det utført polarisasjon og impedansmålinger på cellene. Polarisasjonskurven ble benyttet for å bestemme celletilstand etter utførte sykler, Figur 4.16. Polarisasjonskurver og impedanskurver for cellene finnes i Vedlegg K.



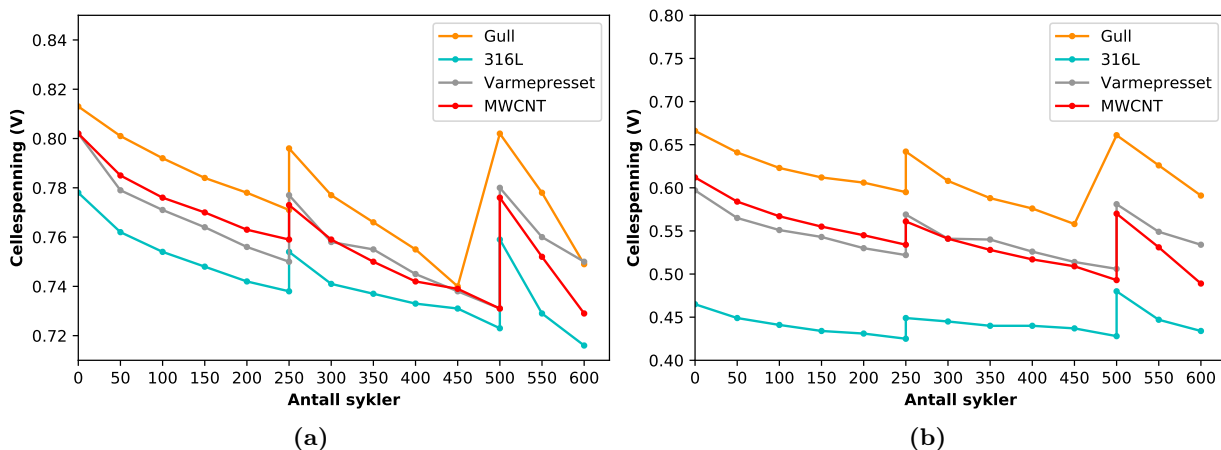
Figur 4.16: Polarisasjonskurve for 316L ved oppstart.

Impedanskurver ble ikke benyttet i arbeidet da det oppsto feil med kurvene for MWCNT som ga dårlig data, Figur 4.17.



Figur 4.17: Impedanskurver fra oppstart til og med 200 sykler, (a) brukbare kurver for 316L og (b) ikke-brukbare kurver for MWCNT.

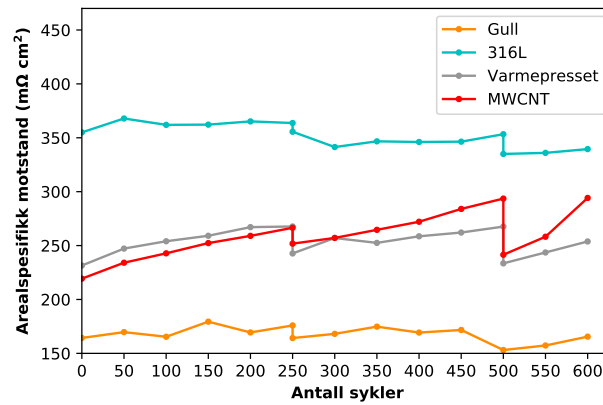
Ved å utforske celledensningene ved lav og høy strømtetthet kan celledensningen basert på tap bestemmes, Figur 4.18.



Figur 4.18: Cellespenning som funksjon av sykler ved strømtetthet, (a) 0.2 A cm^{-2} og (b) 1.0 A cm^{-2} .

Polarisasjonen viser avtagende celledensninger med utførte sykler. Cellespenningene regenereres ved gjenoppstart etter nedstenging og avtar igjen. Gull hadde høyest celledensning ved både lav og høy strømtetthet. MWCNT hadde høyere celledensning enn Varmepresset for de første 250 syklene for lav og høy strømtetthet, deretter regenererer Varmepresset over MWCNT og fortsetter med høyere celledensninger. 316L hadde lavest celledensning for alle sykler ved begge strømtettheter.

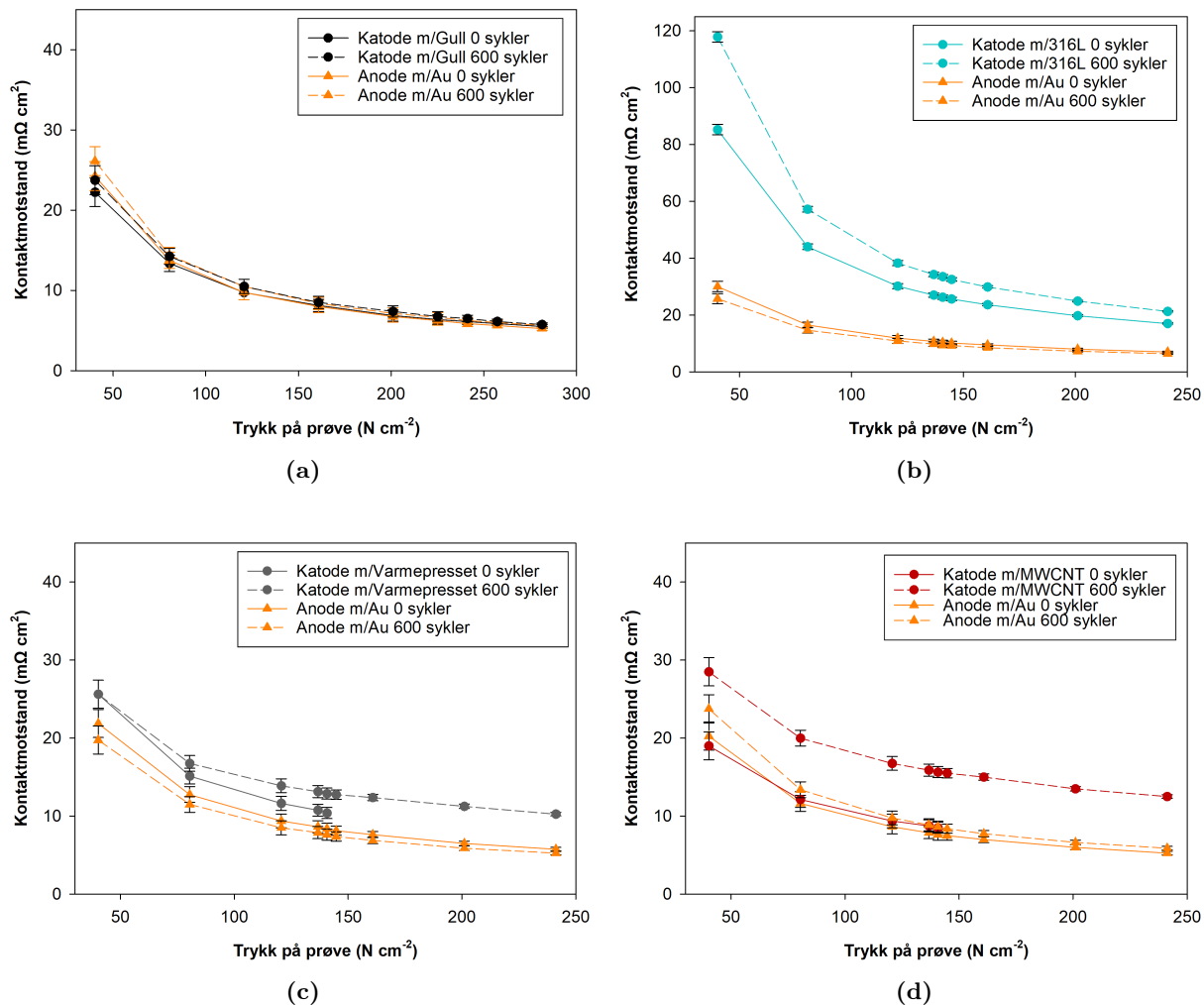
Areal spesifikk motstand er gitt i Figur 4.19, estimert ved lineær regresjon av polarisasjonskurvene i området $0.6 - 1.2 \text{ A cm}^{-2}$ hvor det forventes at ohmske tap dominerer.



Figur 4.19: Estimert motstand fra polarisasjonskurvene.

Estimert motstand vokste for hver sykel og minket ved gjenoppstart. Gull hadde lavest estimert motstand og 316L hadde høyest. MWCNT hadde lavere motstand enn Varmepresset før første gjenoppstart, men ble tatt igjen ved regenerering.

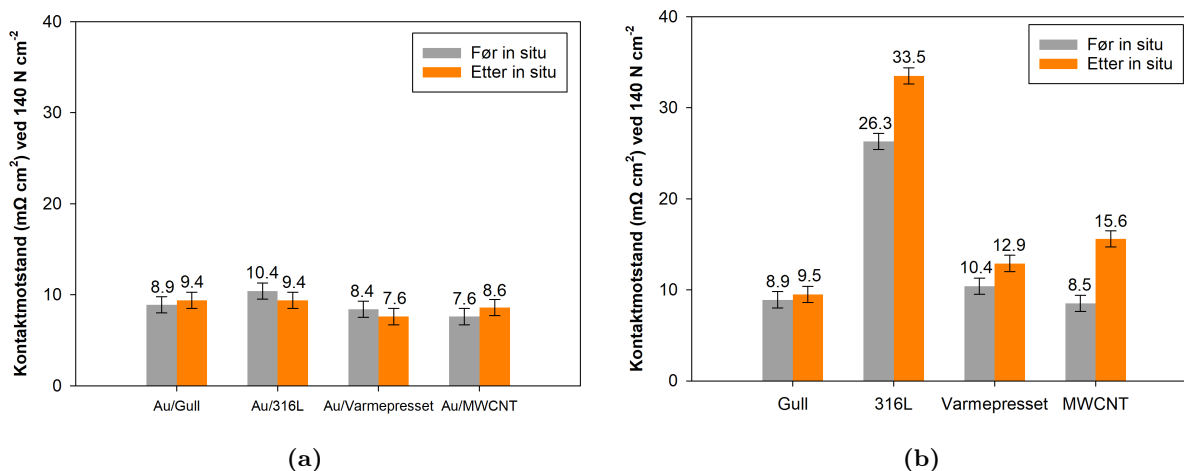
Kontaktmotstand på anode- og katodeside før og etter in situ testing er vist i Figur 4.20.



Figur 4.20: Kontaktmotstand mot trykk før og etter in situ testing for anode/katode, (a) Au/Gull (b) Au/316L (c) Au/Varmepresset og (d) Au/MWCNT.

Kontaktmotstand økte for alle katoder og gullanoder eksklusivt gullanoder for 316L og Varmepresset ved alle trykkintervaller.

Kontaktmotstand for anoder og katoder ved in situ trykk før og etter in situ testing er vist i Figur 4.21.



Figur 4.21: Kontaktmotstand ved 140 N cm⁻² før og etter in situ test, (a) anoder og (b) katoder.

Det fremkommer fra Figur 4.21a økning av kontaktmotstand for gullanoder med katoder av Gull og MWCNT og reduksjon for gullanoder med katoder av 316L og Varmepresset. Fra Figur 4.21b hadde MWCNT lavest kontaktmotstand før test etterfulgt av henholdsvis Gull, Varmepresset og 316L. Gull hadde lavest kontaktmotstand etter test etterfulgt av henholdsvis Varmepresset, MWCNT og 316L. Kontaktmotstand fra Figur 4.21 med prosentvis endring er oppsummert i Tabell 4.6.

Tabell 4.6: Kontaktmotstand ved 140 N cm⁻² til anoder og katoder før og etter in situ test.

Anode/katode	Kontaktmotstand (mΩ cm ²)		Prosentvis endring (%)	
	Anode før/etter	Katode før/etter	Anode	Katode
Au/Gull	8.9/9.4	8.9/9.5	6	6
Au/316L	10.4/9.4	26.3/33.5	-10	28
Au/Varmepresset	8.4/7.6	10.4/12.9	-10	24
Au/MWCNT	7.6/8.6	8.5/15.6	13	84

5 Diskusjon

I kapitlet diskuteres parametre ved fabrikasjon av prøver, utførelse ved testmetoder, drøfting av prøveresultater og knyttes opp mot etablert teori fra tidligere i arbeidet. I tillegg beskrives bærekraftige og økonomiske ringvirkninger ved produksjon av BPP-ene brukt i dette arbeidet.

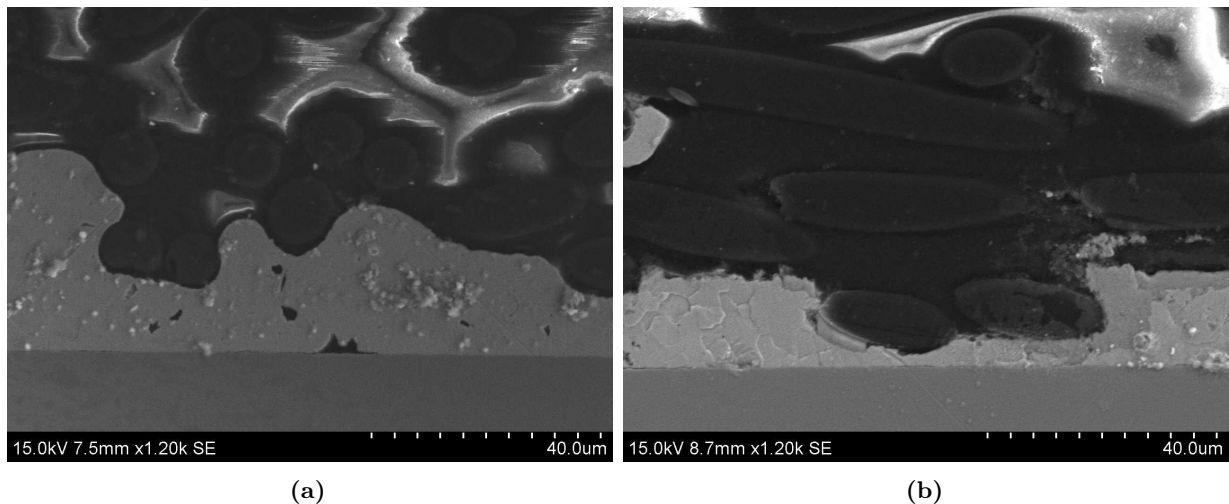
5.1 Ex situ

5.1.1 Prøver uten karbon

Før elektrokjemiske tester har Varmepresset lavest kontaktmotstand av prøver uten karbon. Lavere kontaktmotstand til Varmepresset er grunnet sammenpressing av tinnbelegget og GDL. Dette gir kortere distanse for elektronoverføring og større kontaktflate som minker kontaktmotstand [14], Figur 4.1c. Høyere kontaktmotstand for 304L og Tinn er grunnet mangel på sammenpressing, Figur 4.1a og 4.1b. Tinn har lavere kontaktmotstand enn 304L grunnet at tinnbelegget i grensesjiktet har en høyere elektrisk konduktivitet enn rustfritt stål [10].

Etter CA har kontaktmotstand økt for alle prøver grunnet dannelse av oksidsjikt med lav elektrisk konduktivitet. Det fremkommer i Tabell 4.1 at økning i antall wt% O er større for Tinn enn Varmepresset, som indikerer en større utvikling av tinnoksid hos Tinn. 304L danner kromoksid med passiverende effekt, men har i følge tabellen ingen økning i antall wt% O. Dette kan skyldes at oksidlaget er såpass tynt at det ikke har blitt registrert under EDS og dermed har kommet best ut etter CA-test. Dette kan også underbygges i følge strømtetthetene som fremkommer i Figur 4.4 hvor 304L har lavest strømtetthet av alle prøver på $4.44 \cdot 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ ved endt test.

Ulikhetene i kontaktmotstand kan være grunnet mer eksponering til elektrolytt for 304L og Tinn ettersom de ikke blir skjermet av GDL som Varmepresset blir. Prosentvis økning av kontaktmotstand for 304L (320%) og Tinn (1100%) tyder på bedre korrosjonsmotstand og tynnere oksidsjikt for 304L. Det tynne kromoksidjiktet detekteres ikke i SEM brukt i dette arbeidet fordi det er tynnere enn oppløsningen til instrumentet [52, 53]. Lavere endring for Varmepresset (230%) er grunnet beskyttende effekt fra GDL-fibre på tinnbelegget som minker eksponert overflateareal for oksidasjon. Den lavere prosentvise økningen kan også skyldes at GDL-fibre reduserer avskalling av oksidlag. Den beskyttende effekten kan tydes fra lavere strømtetthet ved endt CA for Varmepresset enn Tinn grunnet mindre korrosjon. Dannelse av tinnoksid vil ikke ha like stor innvirkning på kontaktmotstand for Varmepresset sammenlignet med Tinn. Dette er grunnet sammenpressingen som gir elektrisk ledningsbane dypt ned i tinnlaget før og etter korrosjon, Figur 5.1.



Figur 5.1: SEM-bilder av grensesjikt for Varmepresset, (a) før CA og (b) etter CA.

Etter CV er kontaktmotstand lavere enn etter CA, men høyere enn før elektrokjemiske tester. Dette er grunnet reduksjon av passiveoksidet ved syklisk test, Figur 4.6. 304L, Tinn og Varmepresset får økt kontaktmotstand med henholdsvis 150%, 100% og 90% sammenlignet med før elektrokjemiske tester, Tabell 4.5. Varmepresset har lavest økning grunnet liten mengde passivt oksid som dannes ved sveip opp i potensial. Varighet og intensitet på oksidasjonen bestemmer mengden oksid som dannes. Ved sveip ned i potensial vil oksidlaget reduseres i ulik grad avhengig av prøve. Oksidsjiktet til 304L forskyver oksidasjon opp i potensial ved andre sykel som gir høyere strømtetthet ved denne syklen. Reduksjon av oksidsjiktet til 304L når ingen topp så sjiktet reduseres ikke like mye som for Tinn og viser et mer stabilt oksidsjikt.

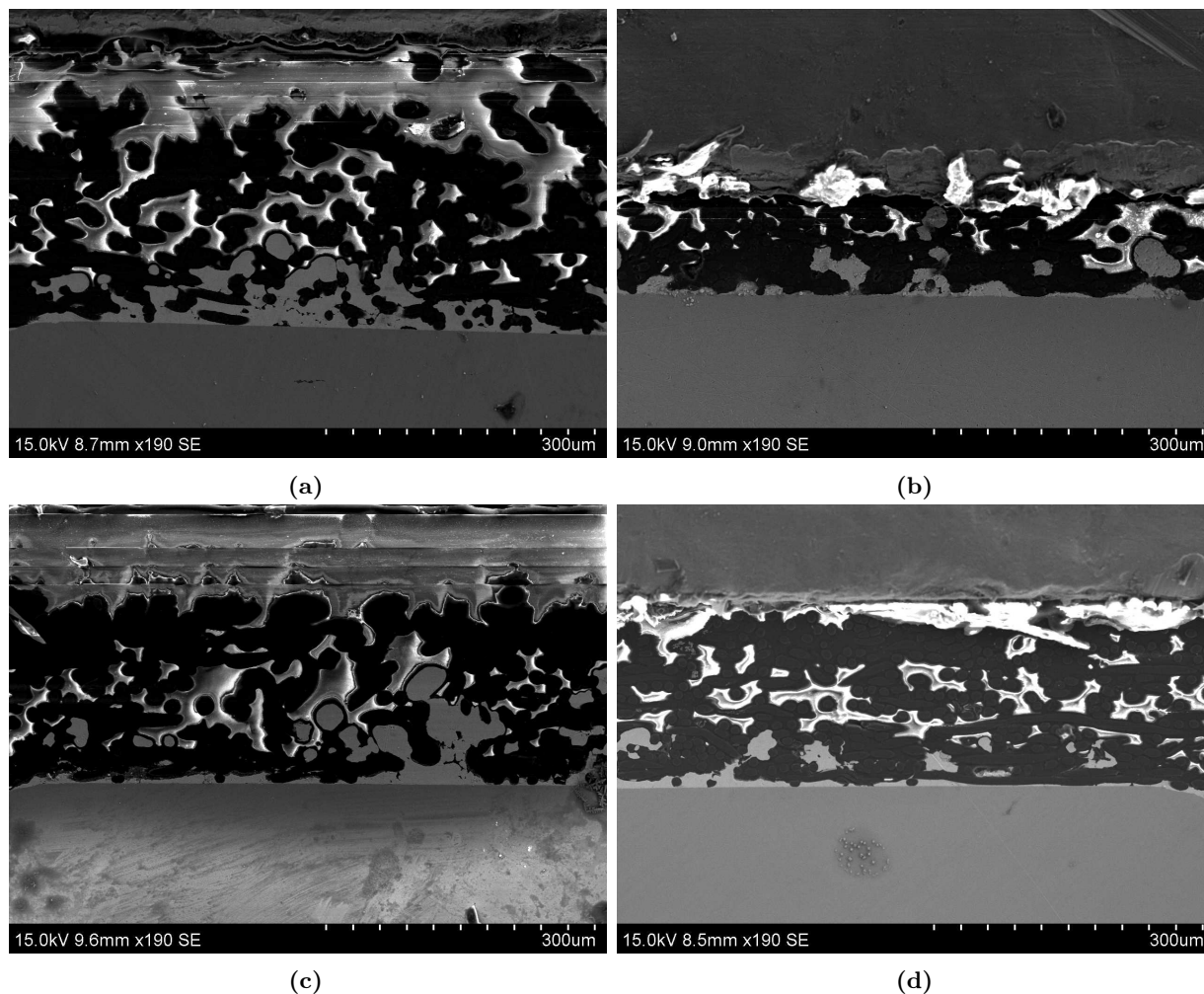
Dette er positivt for korrosjonsmotstand, men fører til høyest økning av kontaktmotstand etter CV for prøver uten karbon.

Varmepresset endrer seg minst grunnet mindre dannelse av tinnoksid. Oksidasjon for Tinn varer lenger og med høyere intensitet enn Varmepresset. I tillegg har strømtettheten for oksidasjonstoppen ved påfølgende sykel sunket mer for Varmepresset enn for Tinn. Dette viser ustabiliteten til tinnoksid ettersom det har større volum enn tinn og sannsynligvis faller av som følge av dårlig adhesjon og avskalling [18]. Når tinnoksidet faller av vil det eksponere nytt tinn for oksidasjon. Strømtettheten ved reduksjonen under andre sykel er større for Varmepresset enn Tinn, dette tyder på at mindre tinnoksid eksisterer på prøven etter test. Økning av kontaktmotstand etter CV er dermed avhengig av mengde oksid som reduseres etter fullført test. Tinn får redusert deler av tinnoksid ved CV og har størst endring i kontaktmotstand mellom CA og CV. Dette er grunnet de aggressive forholdene under CA og reduksjonen av passivt oksid ved CV. Varmepresset har minst endring etter CA og CV som følge av GDL-fibre dypt ned i tinnlaget.

5.1.2 Prøver med karbon

Prøvene med karbon hadde lavere kontaktmotstand enn Varmepresset før elektrokjemiske tester, men var like innenfor standardavvik til apparatur. Karbon øker antall kontaktflater for elektronoverføring i grensesjiktet og spesifikt BET overflateareal vil være en faktor for forskjellen i kontaktmotstand. Høyt spesifikt BET overflateareal for MWCNT samt høy konduktivitet er grunnlag for lavest kontaktmotstand [32, 34]. Den større kontaktmotstanden til Grafitt gjenspeiler dette, men Svart karbon har mindre kontaktmotstand enn MWCNT før elektrokjemiske tester. Lavest kontaktmotstand for Svart karbon kan være grunnet at optimal massefordeling ble funnet for svart karbon og antatt til å være tilsvarende for MWCNT og grafitt uten eksperimentelt datagrunnlag.

Lav og lik prosentvis endring av kontaktmotstand etter CA for Varmepresset og MWCNT (230 %) antyder bedre stabilitet for MWCNT ved potensiale på $1.2 V_{RHE}$ enn Svart karbon og Grafitt. Husby et al. [32] fant også høy økning i kontaktmotstand for karbonbelegg av svart karbon og grafitt ved likt potensiale brukt i dette arbeidet. Minket tinnbelegg medfører lavere elektrisk konduktivitet i grensesjiktet for alle prøvene. Varmepresset og MWCNT har tykkere belegg enn Svart karbon og Grafitt i grensesjiktet, Figur 5.2.



Figur 5.2: SEM-bilder av tverrsnitt etter CA, (a) Varmepresset, (b) Svart karbon, (c) MWCNT og (d) Grafitt.

For Svart karbon kan høy kontaktmotstand skyldes mer oksidasjon av prøven, både tinn og spraymaterialet. For Grafitt kan høy kontaktmotstand komme av ujevnt belegg ved spraying grunnet lavt BET overflateareal. Følgelig beskyttes ikke tinnlaget i lik grad som for MWCNT og vil korrodere mer. Det fremkommer derimot i Tabell 4.3 at Grafitt har 100 wt% Sn i kantområdet både før og etter CA. Grafitt hadde lavest strømtetthet ved endt CA på 0.89 mA cm^{-2} og kan tolkes som at tinnlaget er bedre beskyttet av Grafitt sammenlignet med Svart karbon og MWCNT. En observasjon som kolliderer med målt kontaktmotstand etter CA, Figur 4.13b. Dette skyldes at tinnoksid faller av overflaten kontinuerlig under test og kan etterlate prøven uten tinnlag eller med et tynt oksidlag som ikke kan måles i SEM. Svart karbon får en økning i wt% O mens MWCNT og Grafitt forblir uendret.

Varmepresset og MWCNT har lik og lavest kontaktmotstand innenfor standardavviket etter CV, men prosentvis økning er henholdsvis 90 % og 180 %. Større endring for karbonmaterialene kan antyde at materialene oksiderer og ekspanderer som øker distansen for elektrisk ledning. Svart karbon fremstår som det minst stabile spraymaterialet da det potensielt oksiderer mest. Oksidasjon av tinn og spraymaterialet kan forårsake delaminering grunnet dårlig adhesjon gjenværende tinnlag og GDL-fibre uten spraymaterial. Første oksidasjonstopp som observeres på Varmepresset, Figur 4.6c, og prøvene med karbon, Figur 4.14, kan stamme fra effekter av GDL og massetransport gjennom den. GDL er varmpresset sammen med BPP og begrenser eksponering av BPP-overflate. Elektrolytt sprøytes derav inn i kanalene for Varmepresset og prøver med karbon for å få god elektrolytisk kontakt. Elektrolytt i kanal og mangel på massetransport gjennom GDL kan bidra til lavere lokal pH i kanalene enn i bulk elektrolytt.

5.2 In situ

Ex situ tester ble utført for å finne best egnet karbonmateriale for in situ testing. Kontaktmotstand for elektrokjemiske tester var lavest for Svart karbon etterfulgt av henholdsvis MWCNT og Grafitt som var like innenfor standardavvik. Grunnet det korroderende miljøet i PEMFC ble beste karbonmateriale valgt fra CA- og CV-resultater. MWCNT hadde minst kontaktmotstand av karbonprøvene etter elektrokjemiske tester og viste mest stabilitet. Strømtetthet ved endt CA for MWCNT var i område med Varmepresset og viste at korrosjonsmotstanden var ivaretatt. I tillegg hadde MWCNT mest gjenværende tinnlag på kanaltoppene etter CA som tilsier god stabilitet ex situ, Figur 5.2c.

5.2.1 Polarisasjon og impedanse

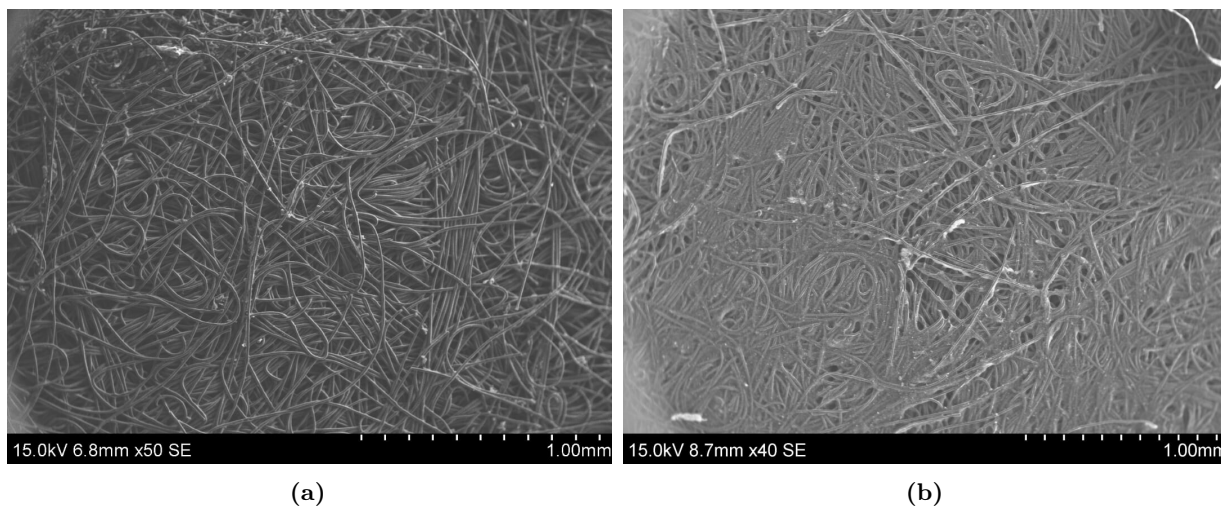
Impedansekurver benyttes til å bestemme reelle og imaginære motstander i system og ville blitt brukt i arbeidet for å bestemme ohmsk celletap. Grunnet dårlige impedansekurver for MWCNT ble motstand i celle estimert ut fra polarisasjonskurvene. Denne metoden ble brukt på alle cellene for sammenligning.

Cellen av gull hadde høyest cellespenning ved 0.2 og 1.0 A cm⁻² for alle sykler. Dette er som forventet da gull har høy konduktivitet og er et edelt metall. Cellen er derav stabil i PEMFC-miljøet og hadde lavest estimert motstand med liten forskjell mellom 0 og 600 sykler. Observert endring av cellespenninger og motstander kommer derav fra degradasjon av MEA ettersom gullplatene endres lite gjennom testene. Gull var konstruert i ulikt cellehus som kan ha innvirkning på resultatene fordi motstanden i cellehuset basert på materialer og tykkelser kan være annerledes. Cellen av gull mangler punktet på 500 sykler før gjenoppstart da strømmen for testapparatet gikk og førte til at polarisasjonskurven ble tatt når cellen opererte under feil temperatur, dette punktet er ekskludert fra resultatene.

MWCNT og Varmepresset hadde høyere cellespenninger enn 316L under polarisasjon ved lav og høy strømtetthet. De regenererte mer etter gjenoppstart, hadde lavere estimert motstand, men hadde større økning med forløp av sykler. Dette viser at varmpressing har positivt utslag på cellelytelse, men dannelse av tinnoksid svekker ytelsen i det lange løp. MWCNT presterte bedre enn Varmepresset de første 250 syklene, men ble tatt igjen etter regenerasjon. Det tydes at MWCNT kan forbedre cellelytelse ytterligere enn ved kun varmpressing, men levetid og degradering er et problem.

Fra Figur 4.18 er degradering av cellespenninger høyere ved 1.0 A cm⁻² enn ved 0.2 A cm⁻² som tyder på at cellene lider mer av ohmsk motstand gjennom livsløpet enn aktiveringspolarisasjon. Dette kan komme av blant annet passivsjikt som vokser, minket beleggtykkelse som eksponerer 316L-substrat eller oksidert spraymateriale som fører til delaminering. I tillegg øker motstand i MEA grunnet forurensning av ioner og uttørkning over tid som minker antall konduktive ledere og ionemobilitet. Ved uttørkning påvirkes elektro-osmose og protonkonduktiviteten gjennom MEA og GDL som vil redusere cellelytelse. Basert på at MWCNT er en god leder skulle det forventes en cellespenning høyere enn Varmepresset og i nærheten av Gull ved 0.2 A cm⁻². Den lavere cellespenningen kan skyldes massetransport grunnet valgt prosess for å belegge karbon og etterfølgende varmpressing med tinnbelagt BPP. Ved å spraye makroporøs side av GDL med nanopartikler vil porøsitet synke som forverrer transport av reaktanter og produkter fra katoden. Færre reaksjoner vil foregå per tidsenhet og kompenseres med at mer elektrisk potensial må til for å oppnå samme strømtetthet. Dette fører til at for en gitt cellespenning er strømtettheten lavere for MWCNT enn Gull.

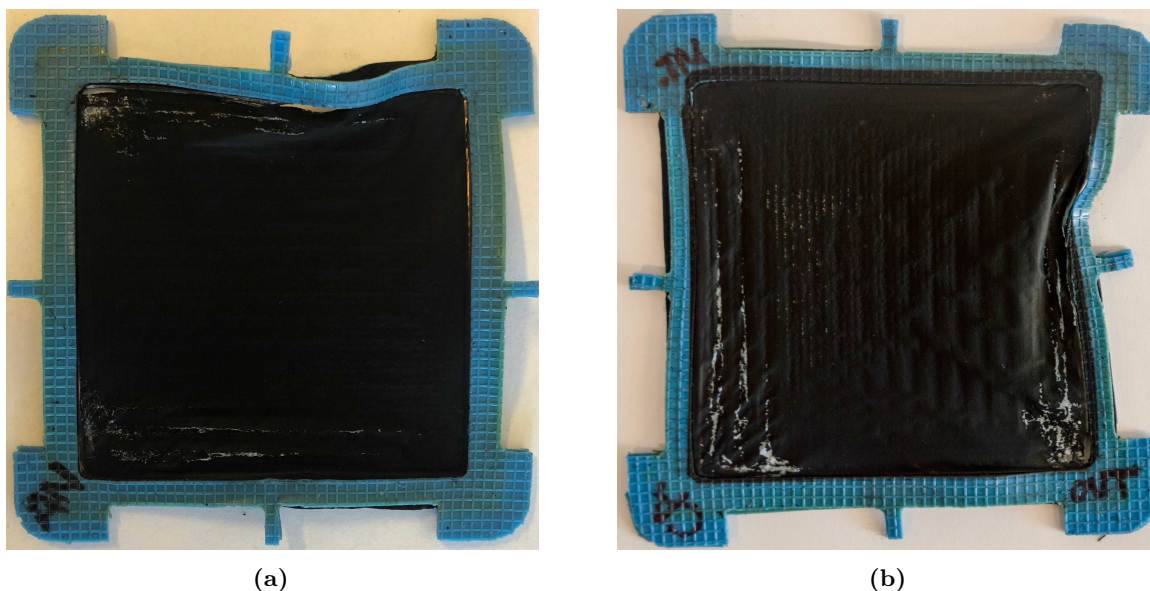
Figur V15 viser at Gull gir høyere strømtetthet enn de andre cellene. MWCNT og Varmepresset følger etter med mindre strømtetthet ved likt potensial. 316L er lavest fordi den har lavest konduktivitet av alle cellene, men er stabil med lav degradering. Stabiliteten for cellen skyldes evnen stålet har til dannelse av passivt oksidsjikt som hindrer videre korrosjon. Varmepresset har høyere strømtetthet enn 316L og går høyere enn MWCNT etter første gjenoppstart. Cellen viser god stabilitet til tross for dannelse av tinnoksid på overflaten. Denne stabiliteten ble forklart gjennom ex situ å være grunnet god elektrisk kontakt mellom GDL-fibre og tinnlag på kanaltoppene grunnet sammenpressing. MWCNT øker strømtettheten ytterligere, men degraderer mer og regenererer mindre. Dette kan forårsakes av hindret massetransport ved forløp av sykler som følge av redusert porøsitet. Spray av MWCNT på en GDL er vist i Figur 5.3.



Figur 5.3: SEM-bilder av GDL, (a) uten karbonbelegg og (b) med MWCNT.

MWCNT legger seg rundt GDL-fibre, reduserer separasjon av fibre og blokkerer porer. Når MWCNT-belagt GDL i tillegg varmpresses til BPP blir massetransport dårligere. Dårlig transport av vann ut fra cellen fører til lokal oppsamling på katoden og degradering av MEA.

Arealspesifikk motstand betegner ohmsk motstand i cellene og var lavest for gull etterfulgt av MWCNT, Varmepresset og 316L, Figur 4.19. Gullcellen hadde stabile verdier med omtrent lik motstand ved 0 og 600 sykler. Gull danner ikke noe oksidsjikt i PEMFC-miljøet da det er immunt og opprettholder lav motstand. 316L har også stabile verdier med små endringer fra 0 til 600 sykler grunnet stabilt oksidsjikt. Varmepresset ble bedre enn MWCNT etter første gjenoppstart grunnet bedre regenerering. MWCNT og Varmepresset har lavere motstand enn 316L grunnet økt kontaktflate for elektronledning. Økende motstand for MWCNT og Varmepresset skyldes ustabiliteten til oksidsjiktet. For BPP vil dette gi minket belegtykkelse og etter tid dårligere heft med GDL. For cellen vil oppløst oksid kunne skape opphopninger i strømningsfelt, blokkere massetransport gjennom GDL eller ta opp plass i MEA som senker celleytelse, Figur 5.4. Oksidert karbonmaterial kan danne kjemiske forbindelser som kan være skadelig for katalysatoren i MEA.

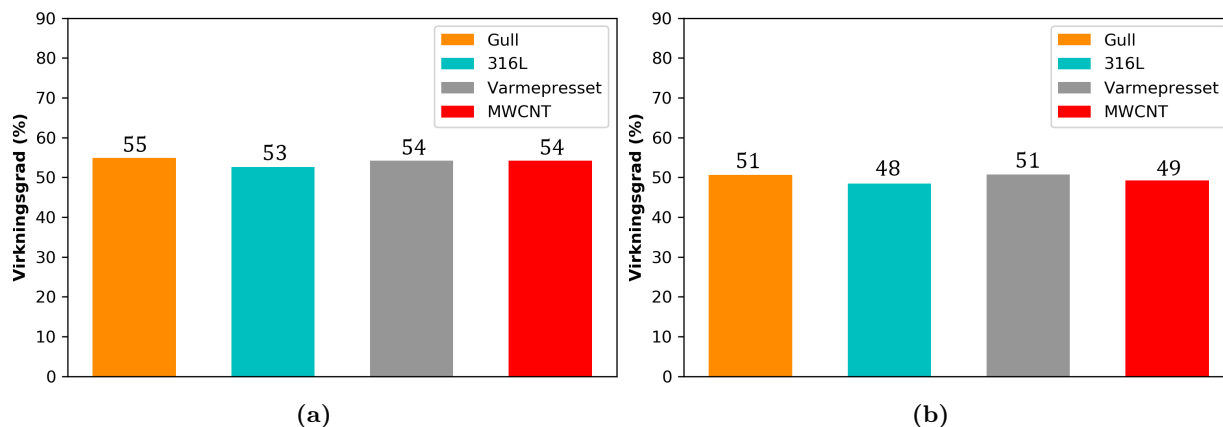


Figur 5.4: Bilder av MEA fra tidligere Varmepresset celle som feilet etter 500 sykler, (a) anode og (b) katode.

For den tidligere cellen med Varmepresset prøve var gullanoden brukt flere ganger og belegget var slitt ned. Det medførte eksponert 316L og oppløste metallioner som migrerte til MEA og brukte opp katalysatorene. MEA tørket ut som medførte sprekkdannelse i membran resulterende i blanding av anode- og katodereaktanter og brøt ned cellen.

MWCNT hadde lavere motstand enn Varmepresset før gjenoppstart, men viste mer økning med forløp av sykler. Økningen kan komme fra begrenset massetransport gjennom GDL og gir opphav for stor grad av regenerasjon. Regenerasjonen skyldes hovedsaklig fukting av MEA etter uttørring som følge av reaksjoner underveis i sykler. Utskylling av produkter og reaktanter fra cellen kan gi et bedre grunnlag for massetransport ved gjenoppstart.

Ved å se på utviklingen av virkningsgraden til cellene i Figur 5.5 merkes det at virkningsgrad synker.



Figur 5.5: Virkningsgrad for celler ved 0.2 A cm^{-2} , (a) ved oppstart og (b) etter 600 sykler.

Det bør påpekes at cellene har forholdsvis lik virkningsgrad mellom seg. Dette kan beskrives ved at alle cellene er konstruert med lik MEA og har lik protonkonduktivitet for alle cellene.

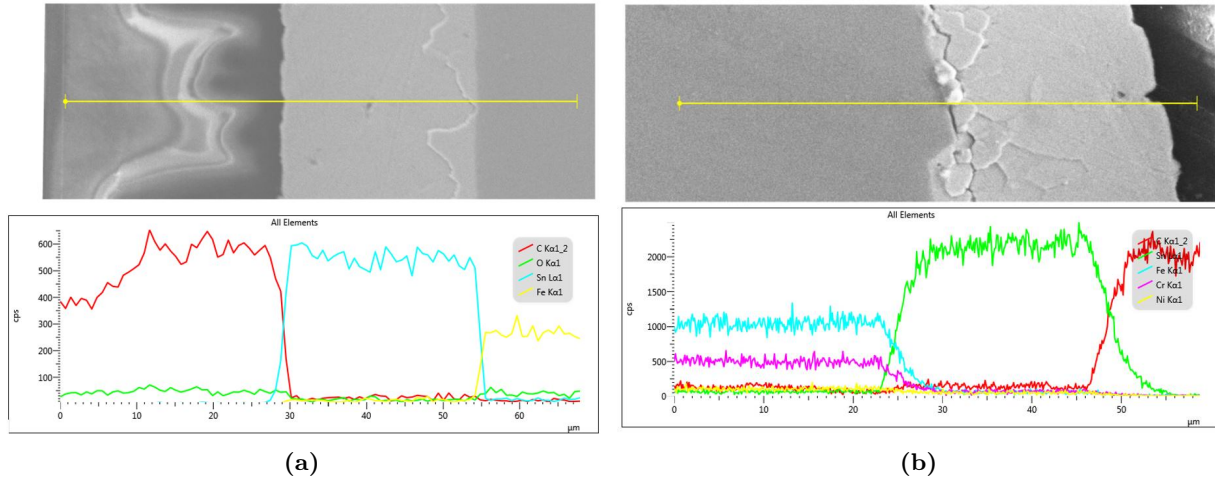
5.2.2 Kontaktmotstand

Kontaktmotstand for in situ katoder er målt fra 40 N cm^{-2} opp til 140 N cm^{-2} før test for å unngå høyere trykk enn cellehus påfører. Kontaktmotstand øker etter in situ test for alle katoder og anoder eksklusivt gullanoder med 316L og Varmepresset som katode. Nedgang i kontaktmotstand for gullanoder kan være grunnet økt ruhet på overflaten grunnet frafall av gull som gir økt kontakt på mikronivå. Økt kontaktmotstand er grunnet det korrosive miljøet prøvene er utsatt for. Katoder av 316L, Varmepresset og MWCNT passiveres i grensesjiktet med oksider som reduserer elektrisk konduktivitet. Ex situ kontaktmotstand før elektrokjemiske tester kan sammenlignes med kontaktmotstand før in situ.

Fra oppsummering av kontaktmotstand in situ og ex situ fremkommer det at MWCNT har lavest initiell kontaktmotstand etterfulgt av henholdsvis Varmepresset og 304L/316L for begge testene, Tabell 4.5 og 4.6. Ved in situ test har MWCNT lavest initiell kontaktmotstand, men størst prosentvis økning på 84%. Varmepresset har høyere initiell kontaktmotstand enn MWCNT, men minst økning av alle prøvene eksklusivt Gull på 24%. 316L har størst initiell kontaktmotstand med endring på 28%. Den prosentvise endringen tilsier at stabiliteten er best for Gull etterfulgt av henholdsvis Varmepresset, 316L og MWCNT.

5.3 Parametre for fabrikasjon og ex situ testing av prøver

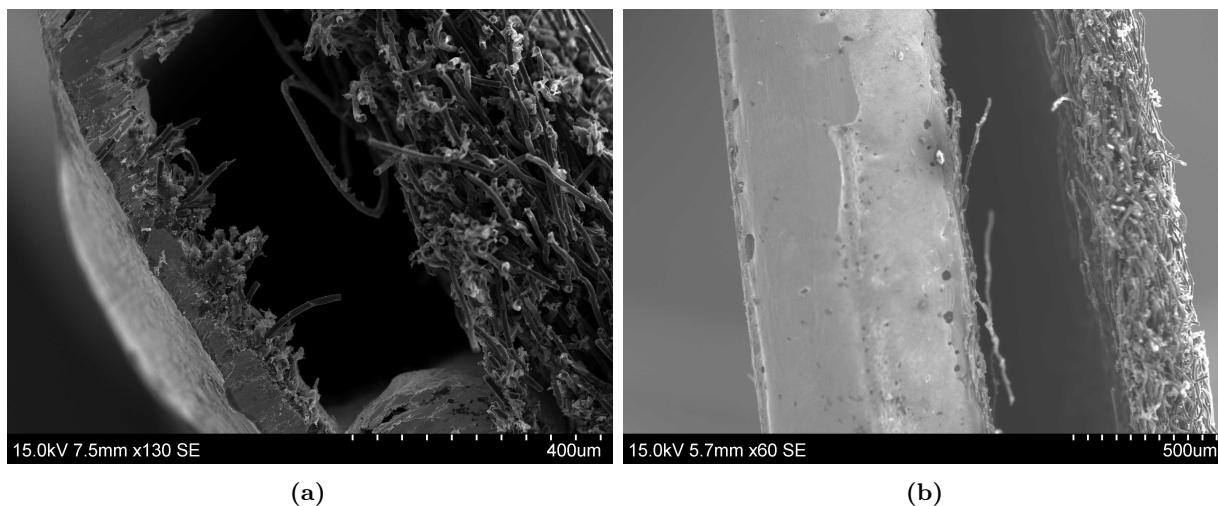
Prøver i dette arbeidet har en gjennomsnittlig tykkelse av tinnbelegg på $29.90 \pm 1.54 \mu\text{m}$ oppnådd ved elektroplettering, Vedlegg I. Optimal beleggetykkelse ble bestemt til $30 \mu\text{m}$ som er innenfor standardavviket til den gjennomsnittlige tykkelsen oppnådd i dette arbeidet. Ujevn beleggfordeling av tinn under elektroplettering grunnet kanteffekten motvirkes ved bruk av to elektroder og har fungert på prøver i dette arbeidet ifølge EDS-analyse, Figur 5.6. Det fremkommer omtrentlige tykkelser på $29 \mu\text{m}$ i grensesjiktet og $32 \mu\text{m}$ i kantområdet som indikerer inge kanteffekt.



Figur 5.6: Linjeanalyser av Tinn, i (a) grensesjiktet og i (b) kantområdet.

Spraying av karbonmateriale hvor trykk og munning til spraypistol kan reguleres ble benyttet for å oppnå jevn massefordeling. Overflaten til rustfritt stål har lav ruhet og spraying på overflaten til BPP resulterte i mangel på adhesjon mellom spraymateriale og BPP. Makroporøst lag på GDL med nødvendig ruhet for adhesjon ble derav valgt som sprayoverflate. Spray på GDL gir dekning av karbonbelegg på tinnlaget i grensesjiktet etter varmpressing, men ikke i kanalene. Mengde massefordeling med spray på GDL kan gjøre at porer dekkes slik at porøsiteten til GDL reduseres. Videre kan for stor massefordeling gi dårlig adhesjon mellom GDL og BPP fordi karbonet hindrer sammenpressing av GDL-fibre med tinnlaget. Større massefordeling enn $0.23 \pm 0.03 \text{ mg cm}^{-2}$ har vist å gi økt kontaktmotstand for Svart Karbon, Figur 4.8. Fra Figur 4.9 fremkommer det at MWCNT og Svart Karbon dekker mye av fibreene, mens Grafit er kun små korn på overflaten. Figuren tyder på større dekning for MWCNT enn Svart Karbon. Dette kan være grunnet ulik massefordeling innenfor standardavviket eller større spesifikt overflateareal for MWCNT som gir større dekning.

McCay et al. [14] fant at trykk som parameter under varmpressing har en innvirkning på dannelsen av kontaktflater i grensesjiktet. I studien ble det benyttet 0.5 bar for stemplede ex situ plater av 316L med strømningsfelter på begge sider. Tilsvarende trykk ga av ukjente grunner dårlig adhesjon for varmpresede prøver av 304L i dette arbeidet med strømningsfelt lasergravert på én side. Det blir i dette arbeidet benyttet trykk på 1.0 bar. Denne justeringen har resultert i god adhesjon med lav kontaktmotstand før og etter elektrokjemisk testing uten å deformere BPP eller presse GDL ned i strømningsfeltet, Figur 4.10a og 4.2a. Figur 4.10b og 4.2b viser økt kontaktflate ved at tinnlaget har lagt seg rundt GDL-fibrene under varmpressing ved 1 bar med god adhesjon og lav kontaktmotstand. Høyere trykk kan resultere i mekanisk deformasjon av strømningsfeltet og/eller at GDL presses ned i kanalene, Figur 5.7a. To tilfeller som begge vil forstyrre massetransport inn og ut av cellen og redusere ytelsen. Ved lavere trykk eller ujevn trykkfordeling vil ikke tinn bli utsatt for sterke nok krefter til å bli presset langt nok inn i GDL-fibrene. Dette medfører svekket adhesjon eller manglende kontaktflater mellom tinnlaget og GDL som vil medføre lenger ledningsbane for elektroner som øker kontaktmotstand, Figur 5.7b. Presstemperatur og nedkjølingsmetode fra McCay et al. [14] har blitt benyttet i dette arbeidet uten utfordringer.



Figur 5.7: SEM-bilder av varmpresset ex situ 316L BPP med dårlig trykkregulering, (a) GDL i strømningsfelt grunnet for høyt trykk og (b) lokalt manglende heft fra ujevn trykkfordeling.

Ved elektrokjemiske tester har arealer vært sentrale ved utregning av strømtettheter. Arealer for prøvene har standardavvik som gjør at utregnede strømtettheter også innehar en viss usikkerhet. Det bør påpekes at strømtettheter ved prøver for karbon er beregnet med samme areal som Varmepresset. Det eksponerte arealet når prøven er sprayet med karbon vil være mindre fordi karbonmaterialet kan skjerme områder som GDL ikke gjør. Dette vil føre til en lavere strømtetthet enn hva som er reellt. Ujevnheter i grafer som hakker kan skyldes midlertidige arealendringer på prøven. Endringen kan skyldes bobledannelse som minker prøvens faktiske areal fordi elektrolytten ikke er i kontakt med overflaten der boblen vokser og øker strømtettheten. Når boblen forsvinner fra prøven vil faktisk areal øke og strømtettheten minke, denne prosessen oppfattes som et hakk på grafen. Ujevnheter kan også skyldes oppløst metall. Tinnoksid er ustabil og har dårlig heft med tinnlaget under. Når tinnoksid faller av vil arealet minke samtidig som eksponert metall vil korrodere, dette gir økt strømtetthet. I tillegg vil overflaten på prøvene utvikle ruhet som følge av oksidasjon. Dette kan merkes på CA hvor prøvene utsettes for oksidasjon under hele testen. Denne ruheten byr på små endringer i areal og kan også ha effekt på strømtettheten.

Korrigerende motstand benyttet har vært 85 % av målt motstand i systemet. Denne motstanden er bestemt ved elektrokjemisk impedansspektroskopi og korrigerer for ohmske motstander i systemet. Pourbaix-diagram for tinn som er vist i dette arbeidet er gitt ved 25 °C mens testene er utført ved 80 °C. Reaksjoner forskyves i liten grad og temperaturendringen for diagrammet anses som neglisjerbart.

Ved måling av kontaktmotstand brukes areal av prøve med en usikkerhet for omgjøring til trykk på satt stempel. Usikkerhet til trykk på ex situ plater er neglisjerbart og antas likt for in situ plater. Apparaturløst i dette arbeidet har usikkerhet utregnet fra standardavvik til 16 forsøk som gir en indikasjon på usikkerheten til målemetoden. Ulik plassering av samme prøve på gullpinne i apparatur har vist å gi ulik kontaktmotstand som videre indikerer usikkerhet. Apparaturløst har etter noen målinger hatt små deler av GDL sittende fast i topplate resulterende i avvikende kontaktmotstand for etterfølgende prøver ved flere repetisjoner. Rester fra GDL har blitt tørket bort med lutfri papir ved opphopping av større mengder. Kontaktmotstand for GDL som mottatt var høyere ved to kompresjoner enn én med ukjent årsak, Vedlegg G. Det var forventet en reduksjon av kontaktmotstand ved økt kompresjon og flere tester ble gjennomført for verifisering.

Grunnet prøvepreparering med epoksy inneholdende karbon har wt% C ved EDS-analyser vært upålitelige. For eksempel utslag av karbon grunnet epoksy for prøve uten GDL og karbonspray, Figur 5.6a. Det har derav vært utfordrende å undersøke karbonbelegg før og etter CA. Ved EDS-analyse og avbildning i SEM ble varierende elektronstyrke benyttet grunnet forstyrrelser forårsaket av epoksy. Ved linje- og punktanalyse har forstyrrelser forårsaket unøyaktige målinger til tider. For eksempel utslag av tinn i område for substrat og høy wt% C i kantområdet til Varmepresset etter CA, Figur 5.6b og V7d.

5.4 Miljø og økonomi

Fabrikasjon med prosesser som elektrolettering, spraying og varmpressing ved relativ lav temperatur resulterer i plater med lav produksjonskostnad. Effektiv masseproduksjon hvor prøver fabrikkeres i kontrollerte omgivelser for regulering av parametre vil gi lite avvikende egenskaper. Estimert materialkostnad for én ex situ BPP med MWCNT beregnes til 1.63 NOK, Vedlegg L. Denne materialkostnaden er 170 % høyere enn DOE sitt estimat for BPP av rustfritt stål i 2017 [7]. Ved benyttning av billigere substrat kan kostnader kuttes ytterligere ettersom overflatebehandlingen med MWCNT opprettholder god korrosjonsmotstand. Ved bruk av fabrikkert BPP fra dette arbeidet kan stackvolum minke og effekt per volum øke sammenlignet med dagens BPP av grafitt. Ulempen med platene produsert i dette arbeidet er at resirkulering blir vanskeligere ettersom BPP og GDL er sammenpresset og ikke kan separeres enkelt. GDL kan rives av, men etterlater seg fibre og spraymaterial på BPP som unnlater øyeblikkelig gjenbruk.

6 Konklusjon

Dette kapitlet oppsummerer arbeidet utført, diskuterte resultater og presenterer en løsning på problemstillingen.

Ulike typer karbon ble belagt på GDL før varmpressing med tinnbelagt BPP for å undersøke effekten av karbon på korrosjons- og kontaktmotstand. GDL sprayet med svart karbon, MWCNT og grafitt ble sammenlignet mot prøve med GDL uten karbonbelegg. Kontaktmotstand ble målt før elektrokjemiske tester hvor alle karbontypene hadde lavere kontaktmotstand enn Varmepresset. Observerte lavest kontaktmotstand for karbontypene var innenfor standardavvik og viser at karbonbelegg har en positiv effekt på kontaktmotstand.

Kontaktmotstand for prøvene ble målt etter elektrokjemiske tester, CA og CV. Etter CA ble kontaktmotstand målt lavest for MWCNT etterfulgt av Varmepresset, Svart karbon og Grafitt. Etter CV målte Varmepresset og MWCNT lavest innenfor standardavvik etterfulgt av Grafitt og Svart karbon. MWCNT viste best stabilitet og lavest kontaktmotstand etter elektrokjemiske tester av karbontypene og ble derav benyttet til in situ test.

Brenselceller med katoder av Gull, 316L, Varmepresset og MWCNT ble konstruert sammen med gullanoder for in situ tester. Cellene kjørte 600 sykler med nedstengning og gjenoppstart i intervaller på 250 sykler. Cellene ble sammenlignet gjennom polarisasjon og måling av kontaktmotstand før og etter 600 sykler. MWCNT og Gull hadde lavest kontaktmotstand innenfor standardavvik før in situ test, etterfulgt av Varmepresset og 316L. Etter test hadde Gull lavest kontaktmotstand etterfulgt av Varmepresset, MWCNT og 316L. Sammenligning av MWCNT og Varmepresset gjennom in situ test viste at MWCNT hadde lavere estimert motstand og høyere celledensiteter og strømtettheter enn Varmepresset celle før første gjenoppstart. Varmepresset regenererte mer og ble bedre enn MWCNT ettersom cellen degraderte mer mot slutten. MWCNT registrerte lavere kontaktmotstand enn Varmepresset før og etter in situ test, men hadde størst endring. Gull hadde lavest prosentvis endring av kontaktmotstand før og etter in situ test, etterfulgt av Varmepresset, 316L og MWCNT. Karbonspray minker kontaktmotstand som øker cellytelse for brenselcellen, men er utsatt for degradasjon over tid. Degradering skyldtes hindret massetransport gjennom GDL som følge av redusert porøsitet etter karbonspray.

7 Videre arbeid

I dette kapitlet nevnes forslag til videre arbeid for å videreutvikle BPP-ene fra dette arbeidet.

Prinsippet kan forbedres ved å kun ha tinn i ribbene. Dette gir den positive effekten av lav kontaktmotstand i grensesjiktet som følge av sammenpressing og kontakt med spraymaterialet. I kanalene vil kromoksid dannes som er mer stabilt enn tinnoksid og har mindre sannsynlighet for å falle av og skade andre deler av cellen. Denne kombinasjonen gir lav kontaktmotstand i grensesjiktet og høy korrosjonsmotstand med stabilt passivtsjikt i kanalene. Dersom karbonmaterialet i tillegg kan isoleres til kun tinnlaget på kanaltoppene vil komponenten være godt egnet for god kontaktmotstand og massetransport. Det bør undersøkes om oppløst tinnoksid er farligere for cellen enn oppløst kromoksid for å begrunne denne metoden.

Optimal massefordeling ble ikke funnet for MWCNT og Grafitt grunnet mangel på ressurser og tid. For å forbedre kontaktmotstand vil det være gunstig å utforske dette for MWCNT og Grafitt grunnet ulikt BET overflateareal som gir ulik dekning på GDL. I tillegg må massefordeling basert på celleytelse ved in situ undersøkes. Dersom dette arbeidet skulle fortsette ville videre in situ testing vært sentralt.

Massetransport gjennom spraylaget kan bedres ved å tilsette PTFE i sprayløsningen for å skape hydrofobiske kanaler i spraylaget for massetransport eller ved å legge karbonmaterialet på BPP. Metode for å beleggere tinnbelagt BPP med karbon må undersøkes videre ettersom ren karbonspray ikke gir adhesjon på den glatte metalloverflaten. Ved å benytte en annen teknikk eller tilsette sprayløsningen bindelementer for å oppnå heft kan dette være en aktuell metode. Det vil også være viktig å finne ut om spraymaterialet eller GDL oksideres, og om produktene fra oksidasjonen er skadelige for MEA.

8 Referanser

Her presenteres referanser brukt gjennom arbeidet for teoretisk grunnlag og figurer.

- [1] Pollet BG, Kocha SS og Staffell I. «Current Status of Automotive Fuel Cells for Sustainable Transport». I: *Current Opinion in Electrochemistry* (mai 2019). <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.04.021>, s. 17.
- [2] Sammes N. «Fuel Cell Technology - Reaching Towards Commercialization». I: Første utgave. <https://doi.org/10.1007/1-84628-207-1>. Springer-Verlag London, 2006. Kap. 2.
- [3] Hirano S. *R&D for Automotive PEM Fuel Cell System – Bipolar Plates*. https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/fcto_bipolar_plates_wkshp_hirano.pdf?fbclid=IwAR3uGXbWFtYhNAy83hQGZ3EEfRoKCndYa. Feb. 2017.
- [4] Braga LB, Silveira JL, Silva ME, Machin EB, Pedroso DT og Tuna CE. «Comparative analysis between a PEM fuel cell and an internal combustion engine driving an electricity generator: Technical, economical and ecological aspects». I: *Applied Thermal Engineering* 63.1 (feb. 2014). <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.10.053>, s. 354–361.
- [5] Edwards PP, Kuznetsov VL, David WIF og Brandon NP. «Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future». I: *Energy Policy* 36.12 (des. 2008). <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.036>, s. 4356–4362.
- [6] Larminie J og Dicks A. «Fuel Cell Systems Explained». I: Andre utgave. <https://doi.org/10.1002/9781118878330>. John Wiley & Sons, 2003. Kap. 4.
- [7] Wilson A, Kleen G og Papageorgopoulos D. «Fuel Cell System Cost - 2017». I: *DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record* 17007 (sep. 2017). https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/17007_fuel_cell_system_cost_2017.pdf, s. 1–12.
- [8] Moreno NG, Molina MC, Gervasio D, Francisco J og Robles P. «Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost». I: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 52 (des. 2015). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.157>, s. 897–906.
- [9] Tawfik H, Hung Y og Mahajan D. «Bipolar Plate Durability and Challenges». I: *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386936-4.10005-3>. Elsevier, 2012. Kap. 5, s. 249–291.
- [10] Granta Design. *CES EduPack 2018*. Database. Skrivebordsprogram med omfattende materialdatabase. 2018.
- [11] Wang CCH. *V.H.1 Low-Cost PEM Fuel Cell Metal Bipolar Plates*. https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress12/v_h_1_wang_2012.pdf. Okt. 2012.
- [12] Lædre S. «Bipolar Plates for PEM Systems». <http://hdl.handle.net/11250/2417913>. Ph.d.-avh. Norwegian University of Science Technology, sep. 2016.
- [13] Chunga C, Chen S, Chin T, Ko T, Lin S, Chang W og Hsiao S. «Catalyst layer-free carbon-coated steel—An easy route to bipolar plates of polymer electrolyte membrane fuel cells: Characterization on structure and electrochemistry». I: *Journal of Power Sources* 186.2 (jan. 2009). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.047>, s. 393–398.
- [14] McCay K, Kongstein OE, Oedegaard A, Barnett AO og Seland F. «Soldering a gas diffusion layer to a stainless steel bipolar plate using metallic tin». I: *International Journal of Hydrogen Energy* 43.18 (apr. 2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.188>, s. 9006–9014.
- [15] Barbir F og Yazici S. «Status and development of PEM fuel cell technology». I: *International Journal of Energy Research* 32.5 (apr. 2008). <https://doi.org/10.1002/er.1371>, s. 369–378.
- [16] *File:Proton Exchange Fuel Cell Diagram.svg*. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Proton_Exchange_Fuel_Cell_Diagram.svg. Des. 2015.
- [17] Lee WK, Ho CH, Zee JWV og Murthy M. «The effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell». I: *Journal of Power Sources* 84.1 (nov. 1999). [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00298-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00298-0), s. 45–51.
- [18] Blackman A og Gahan LR. «Aylward and Findlay's SI Chemical Data». I: Syvende utgave. John Wiley & Sons, okt. 2013. Kap. 8.
- [19] Wang Y, Wang C og Chen KS. «Elucidating differences between carbon paper and carbon cloth in polymer electrolyte fuel cells». I: *Electrochimica Acta* 52.12 (mar. 2007). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.11.012>, s. 3965–3975.
- [20] *Water Transport in the Gas Diffusion Layer of a Polymer Electrolyte Fuel Cell: Dynamic Pore-Network Modeling*. <http://jes.ecsdl.org/content/162/9/F1036/F1.expansion.html>. Jul. 2019.
- [21] Park S og Popov NB. «Effect of a GDL based on carbon paper or carbon cloth on PEM fuel cell performance». I: *Fuel* 90.1 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.003>, s. 436–440.

- [22] Berning T og Djilali N. «Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell—a parametric study». I: *Journal of Power Sources* 124.2 (nov. 2003). [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00816-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00816-4), s. 440–452.
- [23] Taherian R. «A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection». I: *Journal of Power Sources* 265 (nov. 2014). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.081>, s. 370–390.
- [24] Incropera F, Dewitt D, Bergman T og Lavine A. «Fundamentals of Heat and Mass Transfer». I: Sjette utgave. John Wiley & Sons, 2007. Kap. 6.
- [25] Li X og Sabir I. «Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs». I: *International Journal of Hydrogen Energy* 30.4 (mar. 2005). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.09.019>, s. 359–371.
- [26] Boddu R, Marupakula UK, Summers B og Majumdar P. «Development of bipolar plates with different flow channel configurations for fuel cells». I: *Journal of Power Sources* 189.2 (apr. 2009). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.156>, s. 1083–1092.
- [27] Hermann A, Chaudhuri T og Spagnol P. «Bipolar plates for PEM fuel cells: A review». I: *International Journal of Hydrogen Energy* 30.12 (sep. 2005). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.016>, s. 1297–1302.
- [28] Woodman AS, Anderson EB, Jayne KD og Kimble MC. «Development of Corrosion-Resistant Coating for Fuel Cell Bipolar Plates». I: *AESF SUR/FIN* (1999). <https://pdfs.semanticscholar.org/d0a4/73ee.pdf>.
- [29] Feng K, Cai X, Sun H, Li Z og Chu PK. «Carbon coated stainless steel bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells». I: *Diamond and Related Materials* 19.11 (nov. 2010). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.07.003>, s. 1354–1361.
- [30] Takeno N. *Atlas of Eh-pH diagrams - Intercomparison of thermodynamic databases*. Geological Survey of Japan Open File Report 419. http://www.eosremediation.com/download/Chemistry/Chemical%20Properties/Eh_pH_Diagrams.pdf. National Institute of Advanced Industrial Science og Technology, mai 2005.
- [31] Show Y og Takahashi K. «Stainless steel bipolar plate coated with carbon nanotube (CNT) / polytetrafluoroethylene (PTFE) composite film for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)». I: *Journal of Power Sources* 190.2 (mai 2009). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.027>, s. 322–325.
- [32] Husby H, Kongstein OE, Oedegaard A og Seland F. «Carbon-polymer composite coatings for PEM fuel cell bipolar plates». I: *International Journal of Hydrogen Energy* 39.2 (jan. 2014). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.115>, s. 951–957.
- [33] Marinho B, Ghislandi M, Tkalya E, Koning CE og With GD. «Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder». I: *Powder Technology* 221 (mai 2012). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.01.024>, s. 351–358.
- [34] Kreupl F, Graham AP, Duesberg GS, Steinhogel W, Liebau M, Unger E og Honlein W. «Carbon nanotubes in interconnect applications». I: *Microelectronic Engineering* 64.1-4 (okt. 2002). [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(02\)00814-6](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(02)00814-6), s. 399–408.
- [35] Woodford C. *Electroplating*. <https://www.explainthatstuff.com/electroplating.html>. Apr. 2018.
- [36] Park CW og Park KY. «An effect of dummy cathode on thickness uniformity in electroforming process». I: *Results in Physics* 4 (jul. 2014). <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2014.07.004>, s. 107–112.
- [37] Wang H, Sweikart MA og Turner JA. «Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells». I: *Journal of Power Sources* 115.2 (apr. 2003). [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00023-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00023-5), s. 243–251.
- [38] Orsi A, Kongstein OE, Hamilton PJ, Oedegaard A, Svenum IH og Cooke K. «An investigation of the typical corrosion parameters used to test polymer electrolyte fuel cell bipolar plate coatings, with titanium nitride coated stainless steel as a case study». I: *Journal of Power Sources* 285 (jul. 2015). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.111>, s. 530–537.
- [39] Bard AJ og Faulkner LR. «Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications». I: Andre utgave. John Wiley & Sons, des. 2000. Kap. 5.
- [40] Wikipedia. *Reference electrode*. https://en.wikipedia.org/wiki/Reference_electrode. Mar. 2019.
- [41] Bardal E. «Korrosjon og korrosjonsvern». I: Andre utgave. https://urn.nb.no/URN:NBN:no-nb_digibok_2008010300047. Tapir Akademisk Forlag, jul. 1994. Kap. 4.
- [42] Bard AJ og Faulkner LR. «Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications». I: Andre utgave. John Wiley & Sons, des. 2000. Kap. 6.

- [43] Bard AJ og Faulkner LR. «Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications». I: Andre utgave. John Wiley & Sons, des. 2000. Kap. 12.
- [44] Tsotridis G, Pilenga A, De Marco G og Malkow T. *EU harmonised test protocols for PEMFC MEA testing in single cell configurations for automotive applications*. Protocol. <https://doi.org/10.2790/342959>. Joint Research Centre (European Commission), 2015.
- [45] Fuel Cell Technologies Office. *Fuel Cell Tech Team Accelerated Stress Test and Polarization Curve Protocols for PEM Fuel Cells*. Protocol. https://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/08/f25/fcto_dwg_usdrive_fctt_accelerated_stress_tests_jan2013.pdf. U.S Department of Energy, jan. 2013.
- [46] Ludwig R. *Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*. Andre utgave. Bd. 45. Springer Series in Optical Sciences book (SSOS). <https://doi.org/10.1007/978-3-540-38967-5>. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [47] Fjellvåg H. *Elektronmikroskop*. <https://snl.no/elektronmikroskop>. Des. 2017.
- [48] Friel J. «X-Ray and Image analysis in electron microscopy». I: Andre utgave. https://cmrf.research.uiowa.edu/sites/cmrf.research.uiowa.edu/files/X-ray_Book.pdf. Princeton Gamma-Tech, Inc, 2003. Kap. 3.
- [49] Friel J. «X-Ray and Image analysis in electron microscopy». I: Andre utgave. https://cmrf.research.uiowa.edu/sites/cmrf.research.uiowa.edu/files/X-ray_Book.pdf. Princeton Gamma-Tech, Inc, 2003. Kap. 2.
- [50] Friel J. «X-Ray and Image analysis in electron microscopy». I: Andre utgave. https://cmrf.research.uiowa.edu/sites/cmrf.research.uiowa.edu/files/X-ray_Book.pdf. Princeton Gamma-Tech, Inc, 2003. Kap. 9.
- [51] Holtebekk T og Holtsmark T. *Mikroskop*. <https://snl.no/mikroskop>. Feb. 2018.
- [52] Hitachi. *Hitachi Model S-3400N PC-Based Variable Pressure Scanning Electron Microscope*. <https://www.ntnu.edu/documents/140082/1269041159/S-3400NSpecifications.pdf/6b94c26f-a9d4-4f36-82b3-7e9eb3603922>. 2009.
- [53] Lee SJ, Lai JJ og Huang CH. «Stainless steel bipolar plates». I: *Journal of Power Sources* 2.145 (aug. 2005). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.082>, s. 362–368.
- [54] Sigma-Aldrich. *Carbon nanotube, multi-walled*. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/901019?lang=en®ion=NO>. Mai 2019.

9 Vedlegg

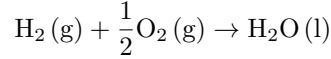
I vedlegg finnes utregninger, figurer og tabeller som benyttes for øvrige forklaringer i arbeidet. I tillegg er risikovurderingen for det eksperimentelle arbeidet vedlagt og en populærvitenskapelig artikkel skrevet i samsvar med bacheloroppgaven.

Vedlegg A: Åpen-krets potensial og virkningsgrad for PEMFC	69
Vedlegg B: Instruks fra Schlötter for elektroplettering med tinn	70
Vedlegg C: Arealer av prøve for ex situ	78
Vedlegg D: Kalkulasjon av karbon for optimal massefordeling	80
Vedlegg E: Trykk på BPP for ex situ	81
Vedlegg F: Utregning av standardavvik for kontaktmotstand	82
Vedlegg G: Kontaktmotstand GDL	83
Vedlegg H: Omregning fra RHE til SHE	84
Vedlegg I: Masse elektroplettert på BPP for ex situ	85
Vedlegg J: SEM bilder og EDS-analyser	86
Vedlegg K: Polarisasjon og impedanse for in situ testceller	98
Vedlegg L: Estimert kostnad for ex situ BPP	106
Vedlegg M: Populærvitenskapelig artikkel	107
Vedlegg N: Risikovurdering	109

Åpen-krets potensial og virkningsgrad for PEMFC

Utrekninger er basert på totalreaksjonen til PEMFC, Likning 2.3, Gibbs energi, Likning 2.4, entalpi- og entropiendringer for reaktanter og produkter [18]. Det antas at temperatur er konstant og at entalpi- og entropiendringer er uavhengig av temperatur.

Standard termodynamisk cellespenning og termodynamisk virkningsgrad ved 80 °C basert på HHV:



$$\Delta H_{298\text{K}}^0 = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_{\text{H}_2}^0 - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{O}_2}^0 = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

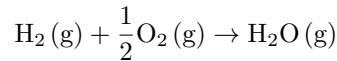
$$\Delta S_{298\text{K}}^0 = \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta S_{\text{H}_2}^0 - \frac{1}{2} \Delta S_{\text{O}_2}^0 = \left(70 - 131 - \frac{205}{2}\right) \text{ J (K mol)}^{-1} = -164 \text{ J (K mol)}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{353\text{K}}^0 &= \Delta H_{298\text{K}}^0 - T \Delta S_{298\text{K}}^0 = -286 \text{ kJ mol}^{-1} - 353 \text{ K} \cdot (-164 \text{ J (K mol)}^{-1}) \\ &= -286,000 \text{ J mol}^{-1} + 57,892 \text{ J mol}^{-1} = -228,108 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$E_{353\text{K}}^0 = -\frac{\Delta G_{353\text{K}}^0}{zF} = -\frac{(-228,108 \text{ J mol}^{-1})}{2 \cdot 96,485 \text{ C mol}^{-1}} = 1.18 \text{ V}$$

$$\eta_{\text{TD}} = \frac{\Delta G_{353\text{K}}^0}{\Delta H_{298\text{K}}^0} \cdot 100\% = \frac{-228,108 \text{ J mol}^{-1}}{-286,000 \text{ J mol}^{-1}} \cdot 100\% = 80\%$$

Dersom vann oppføres som gass i totalreaksjonen vil cellespenningen og virkningsgraden endres. Standard termodynamisk cellespenning og termodynamisk virkningsgrad ved 80 °C basert på LHV:



$$\Delta H_{298\text{K}}^0 = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_{\text{H}_2}^0 - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{O}_2}^0 = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{298\text{K}}^0 = \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta S_{\text{H}_2}^0 - \frac{1}{2} \Delta S_{\text{O}_2}^0 = \left(189 - 131 - \frac{205}{2}\right) \text{ J (K mol)}^{-1} = -45 \text{ J (K mol)}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{353\text{K}}^0 &= \Delta H_{298\text{K}}^0 - T \Delta S_{298\text{K}}^0 = -242 \text{ kJ mol}^{-1} - 353 \text{ K} \cdot (-45 \text{ J (K mol)}^{-1}) \\ &= -242,000 \text{ J mol}^{-1} + 15,750 \text{ J mol}^{-1} = -226,250 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$E_{353\text{K}}^0 = -\frac{\Delta G_{353\text{K}}^0}{zF} = -\frac{(-226,250 \text{ J mol}^{-1})}{2 \cdot 96,485 \text{ C mol}^{-1}} = 1.17 \text{ V}$$

$$\eta_{\text{TD}} = \frac{\Delta G_{353\text{K}}^0}{\Delta H_{298\text{K}}^0} \cdot 100\% = \frac{-226,250 \text{ J mol}^{-1}}{-242,000 \text{ J mol}^{-1}} \cdot 100\% = 94\%$$

Instruks fra Schlötter for elektroplatering med tinn



Glanstinnbad SLOTOTIN 70

Glanstinnbad SLOTOTIN 70 er et svovelsurt bad for utfelling av glansfulle tinnsjikt. Tinnsjiktet fremtrer med god glans, også i vanskelige områder med lav strømtetthet, som for eksempel i ugunstige geometriske områder, hvor man også får et fint lyst tinnsjikt.

Loddbarheten til tinnsjikt felt ut med Glanstinnbad SLOTOTIN 70, er utmerket, og beholder sin gode loddbarhet også etter aldringstest (f. eks. 16 timer ved 155 °C). For å oppnå dette er det imidlertid svært viktig at badet arbeider i den nedre delen av anbefalt område for driftstemperatur.

Den sedvanlige tilgrumsingen av svovelsure tinnbad, gjennom dannelse av firverdige tinn forbindelser, er i Glanstinnbad SLOTOTIN 70 vesentlig redusert.

Glanstinnbad SLOTOTIN 70 kan benyttes til belegning av både henggods og trommelvarer med samme gode resultat.

Badet inneholder kun tilsatser med svakt skumdannende egenskaper. Ved å benytte Glanstinnbad SLOTOTIN 70 unngår man derfor uønsket og forstyrrende skumdannelse. Dette ser man særlig i applikasjoner med kjøring av trommelgods, hvor det hittil har vært vanlig å benytte sterkt skummende fuktemidler som genererer mye skum, særlig under utløftingen av trommelen.

Viktig informasjon !:

Vi ber Dem lese denne bruksanvisningen nøye før produktet tas i bruk, samt gjøre Dem kjent med alle aktuelle parametre for optimal drift av badet. Vi forbeholder oss retten til å gjøre endringer i de tekniske spesifikasjonene. For Deres egen sikkerhet, ber vi Dem legge merke til alle R – og S – setninger på emballasjen. Alle opplysninger, tekniske informasjonen og anbefalinger som gis i denne bruksanvisningen, er basert på forsøk og undersøkelser som vi anser for pålitelige og korrekte. Leverandøren eller hans ombud kan dog ikke holdes ansvarlig for noe tap, forringelse eller skade som kan inntreffe under tilpasning av eller tilpasning til disse opplysningene. Tilsatsenes holdbarhet er minst 18 måneder. Produksjonsdato fremgår av de tre første sifrene i chargenummeret på etiketten. Siffer 1 = år, siffer 2 – 3 = måned. Siffer 4-7 chargenummer. Ved lagring av kjemiske produkter, er det merkingen med produktets fareklasse som er avgjørende. Merking av produkter etter bestemmelsene i ADR-forskriften gjelder kun for transport, og skal ikke gjøres gjeldende ved lagring.

Dr. Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG	TEL: (07331) 205-0	Zertifiziert vom TÜV
Galvanotechnik	FAX: (07331) 205-123	Süddeutschland nach
Talgraben 30		DIN EN ISO 9001:2000
D – 73312 Geislingen	Internet: www.schloetter.com	
NOVATEK A.S		Side 1 av 8
Postboks 6866 Rodeløkka, 0504 OSLO		Glanstinnbad SLOTOTIN 70
Brobekkveien 104 G, 0582 OSLO		Bad nummer : 10033/21.01.2003-G/PA
Tlf: 22 72 35 40		
Fax: 22 64 82 77		
e-mail: firmapost@novatek.no		Opprettet: 12. september 2003
Org.nr. NO 951065706 MVA		Utskriftsdato: 26.09.2003

Instruks fra Schlötter for elektroplatering med tinn

 NOVATEK A.S 

Schlötter
 Galvanotechnik

1.0 ANLEGG

Tanker:	Stålkår med syrebestandig belegg, eller egnet kunststofftank i f.eks. PP eller PVC
Avsug:	Anbefales
Vare - /Elektrolytt- agitasjon: Kretskort	Bevegelse til og fra anoden: Hastighet ca. 0,5 – 0,8 m/min, med utslag på ca. 30 mm
Hengegods:	Parallelt med anoden, hastighet ca. 3 – 4 m/min med utslag på ca. 50 – 70 mm
Trommelgods:	Rotasjonshastighet ca. 4 – 6 °/ min
Filtrering:	Kontinuerlig med 2 – 3 badustskiftninger pr. time
Anoder:	Tinn, minst 99,90 %
Kjøling:	Kunststoffbelagt stålrør eller tynnvegget rør i kunststoff. Syrefast DIN 1.4571 (Se Pkt. 4.5)

**Titan er uegnet som materiale i kjølesløyfer og anodekroker.
Vi anbefaler kunststoffbelagte anodekroker, spesielt utviklet for Tinnbad.**

2.0 OVERSIKT DRIFT OG TILBANDING

Nødvendige produkter for å benytte Glanstinnbad SLOTOTIN 70		
Produktnavn	Artikel-Nr. (AN)	Tetthet
Svovelsyre, kjemisk ren	Holdes av bruker	d = 1,84
Tinnsalt SU	100000	--
Grunntilsats SLOTOTIN 71	110108	d = 1,10
Glanstilsats SLOTOTIN 72	110109	d = 0,99

2.1 Nødvendige mengder for 100 l bad

	AN	Tetthet	Heng	Trommel	
Svovelsyre, kjemisk ren	--	d = 1,84	10	10	l
Tinnsalt SU	100000	d = 1,40	4	3	kg
Grunntilsats SLOTOTIN 71	100108	d = 1,10	2	2	l
Glanstilsats SLOTOTIN 72	100109	d = 0,99	0,3	0,3	l

NOVATEK A.S 
 Postboks 6866 Rodeløkka, 0504 OSLO
 Brøbekkveien 104 G, 0582 OSLO
 Tlf: 22 72 35 40
 Fax: 22 64 82 77
 e-mail: firmapost@novatek.no
 Org.nr. NO 951065706 MVA

Side 2 av 8
 Glanstinnbad SLOTOTIN 70
 Bad nummer : 10033/21.01.2003-G/PA

Opprettet: 12. september 2003
 Utskriftsdato: 26.09.2003

Instruks fra Schlötter for elektroplatering med tinn

NOVATEK A.S 

 **Schlötter**
Galvanotechnik

2.2 Tilblanding av 100 liter bad

Både nye og brukte tanker må rengjøres nøye før tilblanding av Glanstinnbad SLOTOTIN 70. Les HMS – Databladene til de inngående kjemikaliene før blandingen settes i gang.

- 70 l demineralisert vann tilsettes i tanken
- 10 l Svovelsyre, kjemisk ren tilsettes, under stadig omrøring.
- 3 kg hhv. 4 kg Tinnsalt SU tilsettes etter hvilken driftsmåte man skal benytte. Tinnsalt SU løses under kraftig omrøring.
- La badet avkjøles til driftstemperatur.
- Tilsett 2 liter Grunntilsats SLOTOTIN 71.
- Bland badet godt.
- Tilsett Glanstilsats SLOTOTIN 72. Avhengig av delene som skal forfinnes (fyllmengde, geometrisk form) kan det ved trommelkjøring i noen tilfeller være nødvendig å drive badet med en høyere konsentrasjon av Glanstilsats SLOTOTIN 72. I slike tilfeller høynes konsentrasjonen av Glanstilsats SLOTOTIN 72 i intervaller på 1 ml/l, om nødvendig inntil man har nådd en konsentrasjon på maks. 5 ml/l.
- Bland badet godt.
- Fyll opp til arbeidsnivået med demineralisert vann. Etter en god gjennomblanding er badet nå driftsklart.

*32 cm²
0.32 dm²
13.5 cm²
0.135 dm²
20.2005
A*

2.3 Konsentrasjoner og driftsparameter (optimale verdier i parentes)

*36.17g Tr
Sulfok*

	Heng	Trommel	
Tinn (II)	15 – 25 (20)	10 – 20 (15)	g/l
Svovelsyre	85 – 110 (100)	85 – 110 (100)	ml/l
henholdsvis	160 – 200 (180)	160 – 200 (180)	g/l
Grunntilsats SLOTOTIN 71	15 – 25 (20)	15 – 25 (20)	ml/l
Glanstilsats SLOTOTIN 72	2 – 5 (3)	3 – 5 (3)	ml/l
Temperatur	10 – 30 (20)	10 – 30 (20)	°C
Katodisk strømtetthet	1 – 2,5 (1,5)	> 0,4	A/dm ²
Anodisk strømtetthet	< 2,5	< 2,5	A/dm ²
Utfellingshastighet ved 1,5 A/dm ²	0,7	0,7	µm/min

1.5 A/dm²

2.4 Tilsats forbruk

Grunntilsats SLOTOTIN 71 ca. 1 – 2 ml/m² behandlet overflate
Glanstilsats SLOTOTIN 72 ca. 1,5 – 2,5 l/10 kWh

Tilsatsene er blandbare i forbruksmessige forhold som beskrevet ovenfor.

NOVATEK A.S 
Postboks 6866 Rodeløkka, 0504 OSLO
Brobekkveien 104 G, 0582 OSLO
Tlf: 22 72 35 40
Fax: 22 64 82 77
e-mail: firmapost@novatek.no
Org.nr. NO 951065706 MVA

Side 3 av 8
Glanstinnbad SLOTOTIN 70
Bad nummer : 10033/21.01.2003-G/PA

Opprettet: 12. september 2003
Utskriftsdato: 28.09.2003

Instruks fra Schlötter for elektroplatering med tinn



3.0 FORBEHANDLING

Delene som skal overflatebehandles, må som vanlig forbehandles, og vi ber om at det benyttes svovelsyre og ikke saltsyre i dekaperingen. Forurensing av badet med klorid-ioner, reduserer badets dekkevne, som ikke lar seg korrigere eller reparere.

3.1 Prosessforløp

Basismetall Stål	Basismetall Kobber:
<ul style="list-style-type: none"> • Dyppavfetting • Skylling • Beising i HCl, fortynnet 1:1 • Skylling • Elektrolytisk avfetting – Anodisk • Skylling • Dekapering, 10 % Svovelsyre • Skylling • Fortinning i Glanstinnbad SLOTTIN 70 • Skylling • Tørking 	<ul style="list-style-type: none"> • Dyppavfetting • Skylling • Elektrolytisk avfetting – Anodisk • Skylling • Dekapering, 10 % Svovelsyre • Skylling • Fortinning i Glanstinnbad SLOTTIN 70 • Skylling • Tørking

4.0 BAD VEDLIKEHOLD, De enkelte tilsatsenes funksjon

4.1 Tinn

Tinnkonsentrasjonen ligger avhengig av bruksmetode i området mellom 10 og 25 g/l. For trommelgods ligger den optimale konsentrasjonen på ca. 15 g/l, mens for hengegods ligger den optimale konsentrasjonen på ca. 20 g/l Tinn. Tinnkonsentrasjonen kan vedlikeholdes gjennom tilsats av Tinnsalt SU (50 % Sn).

4.2 Svovelsyre

Svovelsyrekonsentrasjonen må ikke bli lavere enn 85 ml/l (160 g/l). Optimal konsentrasjon er 100 ml/l (180 g/l) og som maksimumsverdi 110 ml/l (200 g/l). Det må kun benyttes kjemisk ren svovelsyre til badvedlikehold. For lav svovelsyrekonsentrasjon fører til dårligere glansspredning i badet. For høy svovelsyrekonsentrasjon medfører dårlig tinnsjikt, som skyldes anodepassivitet.

NOVATEK A.S
 Postboks 6866 Rodeløkka, 0504 OSLO
 Brobekkveien 104 G, 0582 OSLO
 Tlf: 22 72 35 40
 Fax: 22 64 82 77
 e-mail: firmapost@novatek.no
 Org.nr. NO 951065706 MVA

Side 4 av 8
 Glanstinnbad SLOTTIN 70
 Bad nummer : 10033/21.01.2003-G/PA

Opprettet: 12. september 2003
 Utskriftsdato: 26.09.2003

Instruks fra Schlötter for elektroplettering med tinn



4.3 Grunntilsats SLOTOTIN 71

Grunntilsats SLOTOTIN 71 er en vannbasert tilsats og bidrar indirekte til glansdannelsen på produktene. Konsentrasjonen bør ligge mellom 15 og 25 ml/l, med optimal konsentrasjon på ca. 20 ml/l. Forbruket kan variere mye, avhengig av baduttrekk. Som hovedregel kan man si at forbruket av Grunntilsats SLOTOTIN gjennom baduttrekk ligger på ca. 1 – 2 ml per m² behandlet overflate.

4.4 Glanstilsats SLOTOTIN 72

Glanstilsats SLOTOTIN 72 er en vannbasert tilsats. Forbruket av Glanstilsats SLOTOTIN 72 er relatert til badbelastningen. Ved en badbelastning på 10 kAh, får vi et forbruk på ca. 1,5 – 2,5 l Glanstilsats SLOTOTIN 72. Ved utilfredsstillende glans på de behandlede produktene, tilsettes Glanstilsats SLOTOTIN 72, i intervaller på 0,1 – 0,2 l per 100 liter bad inntil ønsket glans oppnås. Avhengig av typen gods som pletteres (fullmengde, geometri) kan det ved trommelkjøring i noen tilfeller være nødvendig å øke tilsatsen av Glanstilsats noe. Det kan da være aktuelt å tilsette Glanstilsats SLOTOTIN 72 i intervaller på 1 ml/l inntil man har en maks. konsentrasjon på 6 ml/l.

Glanstilsats SLOTOTIN 72 bidrar til badets gode glans. Mangel på Glanstilsats SLOTOTIN 72 vises først og fremst ved at det blir dårligere glans i områder med lav strømtetthet. Overdosering av Glanstilsats SLOTOTIN 72 gir merkbart dårligere tinnsjikt. Mindre overdosering gir matte, delvis avgrensede tinnsjikt, spesielt ved gjennomslag. Dersom man har store overdoseringen av Glanstilsats SLOTOTIN 72, vil utfelling av tinn bli hindret gjennom inhibering. Ved tilsetning av Grunntilsats SLOTOTIN 71, vil man kunne korrigere en slik tilstand.

4.5 Temperatur

Temperaturområdet for Glanstinnbad SLOTOTIN 70 ligger mellom 10 – 30 °C. Jo høyere temperatur, jo dårligere glans får man, spesielt i områder med lav strømtetthet. Forbruket av Glanstilsats SLOTOTIN 72 kan reduseres vesentlig ved å la badet arbeide i det lave temperaturområdet, som igjen medfører at man over tid får dannet mindre nedbrytningsprodukter i badet og man får et mer leddrevet bad. Den moderate økningen i nedbrytningsprodukter medfører spesielt av at man får et tinnsjikt med en meget god loddbarhet. Den gode loddbarheten vil man da også få over tid. For å oppnå dette kan det derfor være fordelaktig å installere en kjølemaskin med tilstrekkelig kapasitet. Vi kan være behjelpelige med dette.

Det kan til kjøling av badet benyttes kjøleslanger, eller kjølerør av edelstål DIN 1.4571. Det er meget viktig ved en slik applikasjon at kjølerørene aldri må komme i kontakt med anoden eller tilførselskabler/skinner til anoden og gjennom dette bli polarisert. Ved en spenning over 2 V, blir edelstål angrepet og løses anodisk. Forøvrig er ikke edelstål fullstendig bestandig i Glanstinnbad SLOTOTIN 70 ved temperaturer over 50 °C.

Dette nevnes selv om det normalt ikke er relevant med temperaturer i dette området under drift av Glanstinnbad SLOTOTIN 70. På den annen side er det ikke uvanlig med slike temperaturer ved nyblanding av badet. Blandingen av nytt bad bør derfor gjøres i en separat beholder. Dersom dette ikke er mulig, må kjølesløyfer i badet fjernes under nyblanding.

NOVATEK A.S
 Postboks 6866 Rodeløkka, 0504 OSLO
 Brobekkveien 104 G, 0582 OSLO
 Tlf: 22 72 36 40
 Fax: 22 64 82 77
 e-mail: firmapost@novatek.no
 Org.nr. NO 951065706 MVA

Side 5 av 8
 Glanstinnbad SLOTOTIN 70
 Bad nummer : 10033/21.01.2003-G/PA

Opprettet: 12. september 2003
 Utskriftsdato: 26.09.2003

Instruks fra Schlötter for elektroplatering med tinn


4.6 Anoder

Det bør benyttes anoder av rent Tinn (min. 99,99 % Sn), samt anodeposer av syrebestandig materiale (for eksempel Polypropylen).

5.0 FEILSØKING

Feil	Mulig årsak	Tiltak
<ul style="list-style-type: none"> • Ujevnt tinnbelegg • Mørke ringer rundt hull • Fullstendig inhibering av tinnsjiktet, ingen utfelling rundt hull (store bare flekker) • Utfellingen ligner iskrystaller rundt hull • Kraftig hydrogenutvikling ved katoden 	<ul style="list-style-type: none"> • Meget høy konsentrasjon av Glanstilsats SLOTTOTIN 72 	<ul style="list-style-type: none"> • Trinnvis tilsats av Grunntilsats SLOTTOTIN 71, i intervaller på 5 ml/l. Stans doseringen av Glanstilsats SLOTTOTIN 72. Belast badet i 1 – 2 timer med en strømtetthet på 1,5 A/dm²
	<ul style="list-style-type: none"> • Manglende Grunntilsats SLOTTOTIN 71 	<ul style="list-style-type: none"> • Trinnvis tilsats av Grunntilsats SLOTTOTIN 71, i intervaller på 5 ml/l.
<ul style="list-style-type: none"> • Porer, særlig i områder med høy strømtetthet 	<ul style="list-style-type: none"> • Noe overdosering av Glanstilsats SLOTTOTIN 72 	<ul style="list-style-type: none"> • Tilsett 2 – 5 ml/l Grunntilsats SLOTTOTIN 71
<ul style="list-style-type: none"> • Matt sjikt, særlig i områder med lav strømtetthet 	<ul style="list-style-type: none"> • Mangel på Glanstilsats SLOTTOTIN 72 	<ul style="list-style-type: none"> • Trinnvis tilsats av Glanstilsats SLOTTOTIN 72, i intervaller på 1 ml/l.
	<ul style="list-style-type: none"> • For høy badtemperatur 	<ul style="list-style-type: none"> • Senk badtemperaturen til ca. 15 °C
	<ul style="list-style-type: none"> • For høy tinnkonsentrasjon 	<ul style="list-style-type: none"> • Fortynn badet til riktig konsentrasjon
<ul style="list-style-type: none"> • Dårlig eller melkeaktig utfelling i hele strømtetthetsområdet 	<ul style="list-style-type: none"> • Kloridforurensing 	<ul style="list-style-type: none"> • Kloridforurensinger på inntil ca. 300 mg/l, kan forsøkes rettet opp gjennom tilsats av Glanstilsats SLOTTOTIN 72 i intervaller på 1 ml/l. Ved kloridforurensinger på > 300 mg/l, er det ikke mulig å korrigere, og man må sette nytt bad.
	<ul style="list-style-type: none"> • Mangel på Glanstilsats SLOTTOTIN 72 	<ul style="list-style-type: none"> • Trinnvis tilsats av Glanstilsats SLOTTOTIN 72, i intervaller på 1 ml/l.

NOVATEK A.S 
 Postboks 6866 Rodeløkka, 0504 OSLO
 Brobekkveien 104 G, 0582 OSLO
 Tlf: 22 72 35 40
 Fax: 22 64 82 77
 e-mail: firmapost@novatek.no
 Org.nr. NO 951065706 MVA

Side 6 av 8
 Glanstinnbad SLOTTOTIN 70
 Bad nummer : 10033/21.01.2003-G/PA

Opprettet: 12. september 2003
 Utskriftsdato: 26.09.2003

Instruks fra Schlötter for elektroplatering med tinn

NOVATEK A.S 

 **Schlötter**
Galvanotechnik

Feil	Mulig årsak	Tiltak
<ul style="list-style-type: none"> Hvitt-grått belegg på anoden. Anoden er passivert 	<ul style="list-style-type: none"> For høy anodisk strømtetthet (> 2,5 A/dm²) 	<ul style="list-style-type: none"> Sørg for større anodeoverflate
<ul style="list-style-type: none"> Groper, og tegn på ujevn belastning på anodene 	<ul style="list-style-type: none"> For høy svovelsyre - konsentrasjon 	<ul style="list-style-type: none"> Analyser badet og juster konsentrasjonen til anbefalt verdi Belastningen på anodene kan forbedres for eksempel gjennom rengjøring av anodeposene

6.0 RENSING AVLØPSVANN

Badet inneholder ingen kompleksdannere. Tungmetallene kan derfor fjernes gjennom en enkel nøytralisering, og felles ut ved å høyne pH til 7 – 8.

7.0 SIKKERHETSHENVISNINGER

Glanstinnbad SLOTOTIN 70 er en sterkt sur elektrolytt. Ved tilblending og arbeid med badet må derfor Vernebriller, Verneklær og syrebestandige Vernehansker benyttes.

7.1 Toksikologiske og økologiske forhold, badet og dets komponenter

Produkt	AOX	Fare Symbol	Fare Klasse	Tysk WGK	Kreft Kat.	Rep. Kat.	Mut. Kat.	R-Setn.	S-Setn.
Tinnsalt SU	--	Xi	Irriterende	1	--	--	--	R 36/37/38	S 7/8 S26
Grunstilsats SLOTOTIN 71	--	Xn	Helseskadelig	2	--	--	--	R 22	S 26 S 36/37/39
Glanstilsats SLOTOTIN 72	--	Xn	Helseskadelig	2	--	--	--	R 20/21 R 36 R 43	S 24/25 S 26 S 37/39

R - Setninger:	
R 20/21	Farlig ved innånding og hudkontakt.
R 22	Farlig ved svelging
R 36	Irriterer øynene.
R 36/37/38	Irriterer øynene, luftveiene og huden.
R 43	Kan gi allergi ved innånding og hudkontakt

NOVATEK A.S 
Postboks 6866 Rodelokka, 0504 OSLO
Brobekkveien 104 G, 0582 OSLO
Tlf: 22 72 35 40
Fax: 22 64 82 77
e-mail: firmapost@novatek.no
Org.nr. NO 951065706 MVA

Side 7 av 8
Glanstinnbad SLOTOTIN 70
Bad nummer : 10033/21.01.2003-G/PA

Opprettet: 12. september 2003
Utskriftsdato: 26.09.2003

Instruks fra Schlötter for elektrolettering med tinn



S - Setninger:	
S 7/8	Emballasjen skal holdes tett lukket og oppbevares tørt.
S 24/25	Unngå kontakt med huden og øynene
S 26	Får man stoffet i øynene; skylk straks grundig med store mengder vann og kontakt lege.
S 36/37/39	Bruk egnede verneklær og vernehansker og vernebriller/ansiktsskjerm.
S 37/39	Bruk egnede vernehansker og vernebriller/ansiktsskjerm.
S 45	Ved uhell eller illebefinnende er omgående legebehandling nødvendig; vis etiketten om mulig

Glanstinnbad SLOTOIN 70, har følgende merking:									
AOX	Fare Symbol	Fare Klasse	Tysk WGK	Avfallsgruppe	Kreft Kat.	Rep. Kat.	Mut. Kat.	R-Setn.	S-Setn.
--	C	Etsende	1	060313 Salt og saltløsninger som inneholder tungmetaller	--	--	--	R 35	S 26 S 36/37/39 S 45

R - Setninger:	
R 35	Sterkt Etsende
S - Setninger:	
S 26	Får man stoffet i øynene; skylk straks grundig med store mengder vann og kontakt lege.
S 36/37/39	Bruk egnede verneklær og vernehansker og vernebriller/ansiktsskjerm.
S 45	Ved uhell eller illebefinnende er omgående legebehandling nødvendig; vis etiketten om mulig

UN – Nummer: (Gjelder for sending av badprøver)
UN 3264 ETSENDE VÆSKE, SUR, UORGANISK, 8, II, ADR

Vi ber om at kunden selv forsikrer seg om at badet er egnet til oppgaven som ønsket løst. Erfaringsmessig er ikke alle overflater like godt egnet til metallbelegging.

Den forestående informasjon er gitt i beste mening. For å oppnå en tilfredsstillende funksjon på badet over tid, kreves et visst vedlikehold. Glanstinnbad SLOTOIN 70, er utviklet av Firma Dr. Ing. Max Schlötter. Det kan kun benyttes med her foreskrevne schlötterprodukter. Ved en eventuell (også delvis) anvendelse av andre produkter, bortfaller vårt serviceansvar samt vår kvalitetsgaranti.

Vi ber Dem om også lese HMS-Databladene på de inngående produkter nøye og omsorgsfullt, og spesielt legge merke til eventuelle farer, førstehjelp ved eventuelle uhell, håndtering - og lagrings - anvisningene, samt toksikologiske og økologiske forhold og eventuelle yrkeshygieneiske grenseverdier.

NOVATEK A.S 
 Postboks 6866 Rodeløkka, 0504 OSLO
 Brobekkveien 104 G, 0582 OSLO
 Tlf: 22 72 35 40
 Fax: 22 64 82 77
 e-mail: firmapost@novatek.no
 Org.nr. NO 951065706 MVA

Side 8 av 8
 Glanstinnbad SLOTOIN 70
 Bad nummer : 10033/21.01.2003-G/PA

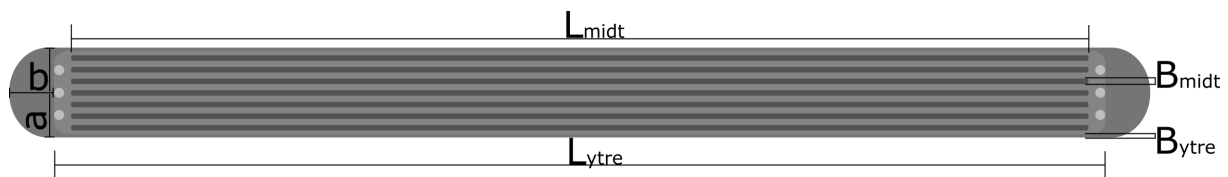
Opprettet: 12. september 2003
 Utskriftsdato: 26.09.2003

Arealer av prøve for ex situ

Oppløsning til digitalt skyvelær brukt til alle dimensjonsmålinger er fra manual 0.01 mm. Hel BPP fra leverandør kuttes vertikalt på midten av lengden etter elektroplettering og areal av prøve deles derav på to, Figur 2.9.

Areal ved måling av elektrisk kontaktmotstand

Ved måling av kontaktmotstand benyttes areal av flater som har kontakt med apparatet. Disse flatene vises i Figur V1.



Figur V1: Illustrasjon av dimensjoner brukt for areal ved måling av kontaktmotstand.

Areal og absolutt usikkerhet for midtkanal:

$$A_{midt} = L_{midt} \cdot B_{midt} = 113 \text{ mm} \cdot 0.805 \text{ mm} = 90.5 \text{ mm}^2$$

$$\Delta A_{midt} = \left(\frac{\Delta L_{midt}}{L_{midt}} + \frac{\Delta B_{midt}}{B_{midt}} \right) \cdot A_{midt} = \left(\frac{0.01 \text{ mm}}{113 \text{ mm}} + \frac{0.01 \text{ mm}}{0.805 \text{ mm}} \right) \cdot 90.5 \text{ mm}^2 = \pm 1.13 \text{ mm}^2$$

Areal og absolutt usikkerhet for ytre kant:

$$A_{ytre} = L_{ytre} \cdot B_{ytre} = 118 \text{ mm} \cdot 0.657 \text{ mm} = 77.2 \text{ mm}^2$$

$$\Delta A_{ytre} = \left(\frac{\Delta L_{ytre}}{L_{ytre}} + \frac{\Delta B_{ytre}}{B_{ytre}} \right) \cdot A_{ytre} = \left(\frac{0.01 \text{ mm}}{118 \text{ mm}} + \frac{0.01 \text{ mm}}{0.657 \text{ mm}} \right) \cdot 77.2 \text{ mm}^2 = \pm 1.18 \text{ mm}^2$$

Areal og absolutt usikkerhet for ellipse:

$$A_{ellipse} = a \cdot b \cdot \pi = (11.9 \text{ mm} \cdot 6.04 \text{ mm} \cdot \pi) = 226 \text{ mm}^2$$

$$\Delta A_{ellipse} = \left(\frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \right) \cdot A_{ellipse} = \left(\frac{0.01 \text{ mm}}{11.9 \text{ mm}} + \frac{0.01 \text{ mm}}{6.04 \text{ mm}} \right) \cdot 226 \text{ mm}^2 = \pm 0.563 \text{ mm}^2$$

Areal for kontaktmotstand og absolutt usikkerhet hvor antall av hvert areal fremkommer av Figur V1:

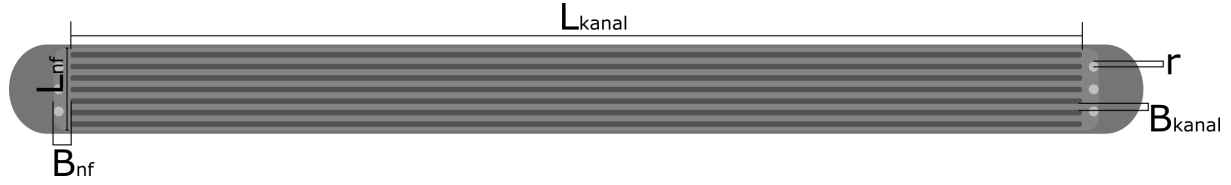
$$A_{kontaktmotstand} = \frac{A_{midt} \cdot 7 + A_{ytre} \cdot 2 + A_{ellipse}}{2} = \frac{(90.5 \cdot 7 + 77.2 \cdot 2 + 226) \text{ mm}^2}{2} = 5.07 \text{ cm}^2$$

$$\Delta A_{kontaktmotstand} = \Delta A_{midt} + \Delta A_{ytre} + \Delta A_{ellipse} = (1.13 + 1.18 + 0.563) \text{ mm}^2 = \pm 0.03 \text{ cm}^2$$

$$A_{kontaktmostand} = 5.07 \pm 0.03 \text{ cm}^2$$

Arealer ved elektrokjemiske tester

Ved elektrokjemiske tester er det kun eksponerte flater som inkluderes i arealet. Dersom GDL er varmpresset på BPP vil kun nedbygde områder eksponeres, Figur V2. Dersom BPP ikke har varmpresset GDL vil de eksponerte flatene være de nedbygde områdene og flatene som stikker opp, Figur V1.



Figur V2: Illustrasjon av dimensjoner brukt for areal ved elektrokjemiske tester.

Areal og absolutt usikkerhet for hull:

$$A_{hull} = 6 \cdot \pi \cdot r^2 = 6 \cdot \pi \cdot (0.42 \text{ mm})^2 = 3.40 \text{ mm}^2$$

$$\Delta A_{hull} = \frac{\Delta r}{r} \cdot A_{hull} = \frac{0.01 \text{ mm}}{0.42 \text{ mm}} \cdot 3.40 \text{ mm}^2 = \pm 0.081 \text{ mm}^2$$

Areal og absolutt usikkerhet for nedbygde flater inkludert sideflater (nf):

$$A_{nf} = 2 \cdot ((L_{nf} \cdot B_{nf}) + (H_{nf} \cdot L_{nf}) + (2 \cdot H_{nf} \cdot B_{nf}))$$

$$= 2 \cdot ((10.95 \text{ mm} \cdot 2.49 \text{ mm}) + (0.52 \text{ mm} \cdot 10.95 \text{ mm}) + (2 \cdot 0.52 \text{ mm} \cdot 2.49 \text{ mm})) = 71.10 \text{ mm}^2$$

$$\Delta A_{nf} = \left(\frac{\Delta L_{nf}}{L_{nf}} + \frac{\Delta B_{nf}}{B_{nf}} + \frac{\Delta H_{nf}}{H_{nf}} \right) \cdot A_{nf} = \left(\frac{0.01 \text{ mm}}{10.95 \text{ mm}} + \frac{0.01 \text{ mm}}{2.49 \text{ mm}} + \frac{0.01 \text{ mm}}{0.52 \text{ mm}} \right) \cdot 71.10 \text{ mm}^2 = \pm 1.72 \text{ mm}^2$$

Areal og absolutt usikkerhet for sideflater og bunn av kanaler:

$$A_{kanal} = 8 \cdot ((L_{kanal} \cdot B_{kanal}) + (2 \cdot H_{kanal} \cdot L_{kanal}))$$

$$= 8 \cdot ((112.20 \text{ mm} \cdot 0.51 \text{ mm}) + (2 \cdot 0.52 \text{ mm} \cdot 112.20 \text{ mm})) = 1391.28 \text{ mm}^2$$

$$\Delta A_{kanal} = \left(\frac{\Delta L_{kanal}}{L_{kanal}} + \frac{\Delta B_{kanal}}{B_{kanal}} + \frac{\Delta H_{kanal}}{H_{kanal}} \right) \cdot A_{kanal}$$

$$= \left(\frac{0.01 \text{ mm}}{112.20 \text{ mm}} + \frac{0.01 \text{ mm}}{0.51 \text{ mm}} + \frac{0.01 \text{ mm}}{0.52 \text{ mm}} \right) \cdot 1391.28 \text{ mm}^2 = \pm 54.16 \text{ mm}^2$$

Absolutt usikkerhet for areal:

$$\Delta A_{GDL} = \Delta A_{hull} + \Delta A_{nf} + \Delta A_{kanal} = (0.081 + 1.72 + 54.16) \text{ mm}^2 = \pm 55.96 \text{ mm}^2$$

Areal for prøver med varmpresset GDL:

$$A_{m/GDL} = \frac{A_{nf} + A_{kanal} - A_{hull}}{2} = \frac{(71.10 + 1391.28 - 3.40) \text{ mm}^2}{2} = 7.30 \pm 0.56 \text{ cm}^2$$

Arealet for prøver uten varmpresset GDL består av alle eksponerte flater. Dette inkluderer flater hvor GDL er varmpresset samt flater ved måling av kontaktmotstand.

Absolutt usikkerhet for areal:

$$\Delta A_{u/GDL} = \Delta A_{m/GDL} + \Delta A_{kontaktmotstand} = (55.96 + 2.88) \text{ mm}^2 = \pm 58.84 \text{ mm}^2$$

Areal for prøver uten varmpresset GDL:

$$A_{u/GDL} = A_{m/GDL} + A_{kontaktmotstand} = (7.30 + 5.07) \text{ cm}^2 = 12.37 \pm 0.59 \text{ cm}^2$$

Vedlegg D

Kalkulasjon av karbon for optimal massefordeling

Kalkulasjon av karbon for optimal massefordeling med tilleggsareal for spill, $A'=0.5 \text{ cm}^2$, spillfaktor $K = 0.5$, areal av GDL = 13.5 cm^2 .

$$m_C = \frac{\text{Massefordeling} \cdot (A_{\text{GDL}} + A')}{K} = \frac{0.23 \text{ mg cm}^{-2} \cdot (13.5 + 0.5) \text{ cm}^2}{0.5} = 6.44 \text{ mg}$$

Vedlegg E

Trykk på BPP for ex situ

Trykk på stempel utregnet fra Likning 2.15. Areal av prøve er utregnet i Vedlegg C til $5.07 \pm 0.03 \text{ cm}^2$. In situ trykk er ikke en målt verdi og relativ usikker antas derav lik null. Oppløsning til digitalt skyvelær brukt til alle dimensjonsmålinger er fra manual 0.01 mm .

Kraft på stempel og absolutt usikkerhet:

$$P_{prøve} = \frac{F_{prøve}}{A_{prøve}}$$

$$F_{prøve} = P_{prøve} \cdot A_{prøve} = 140 \text{ N cm}^{-2} \cdot 5.05 \text{ cm}^2 = 707 \text{ N}$$

$$\Delta F_{prøve} = \left(\frac{\Delta P_{prøve}}{P_{prøve}} + \frac{\Delta A_{prøve}}{A_{prøve}} \right) \cdot F_{prøve} = \left(0 + \frac{0.03 \text{ cm}^2}{5.07 \text{ cm}^2} \right) \cdot 707 \text{ N} = \pm 4.2 \text{ N}$$

$$F_{prøve} = 707 \pm 4.2 \text{ N}$$

$$F_{prøve} = F_{stempel}$$

Areal av stempel og absolutt usikkerhet:

$$A_{stempel} = L \cdot B = (142 \text{ mm} \cdot 142 \text{ mm}) = 201 \text{ cm}^2$$

$$\Delta A_{stempel} = \left(\frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta B}{B} \right) \cdot A_{stempel} = \left(\frac{0.01 \text{ mm}}{142 \text{ mm}} + \frac{0.01 \text{ mm}}{142 \text{ mm}} \right) \cdot 201 \text{ cm}^2 = \pm 0.03 \text{ cm}^2$$

$$A_{stempel} = 201 \pm 0.03 \text{ cm}^2$$

Trykk på stempel og absolutt usikkerhet. Anses som neglisjerbart:

$$P_{stempel} = \frac{F_{stempel}}{A_{stempel}}$$

$$P_{stempel} = \frac{707 \text{ N}}{201 \text{ cm}^2} = 3.52 \text{ N cm}^{-2} \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ m}^{-2} = 3.52 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 3.52 \cdot 10^4 \text{ Pa} \cdot 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ bar Pa}^{-1}$$

$$P_{stempel} = 0.35 \text{ bar}$$

$$\Delta P_{stempel} = \left(\frac{\Delta F_{stempel}}{F_{stempel}} + \frac{\Delta A_{stempel}}{A_{stempel}} \right) \cdot P_{stempel} = \left(\frac{4.2 \text{ N}}{707 \text{ N}} + \frac{0.03 \text{ cm}^2}{201 \text{ cm}^2} \right) \cdot 0.35 \text{ bar} = \pm 0.003 \text{ bar}$$

$$P_{stempel} = 0.35 \text{ bar}$$

Trykk på prøve og absolutt usikkerhet. Anses som neglisjerbart.

$$\Delta P_{prøve} = \left(\frac{\Delta F_{prøve}}{F_{prøve}} + \frac{\Delta A_{prøve}}{A_{prøve}} \right) \cdot P_{prøve} = \left(\frac{4.2 \text{ N}}{707 \text{ N}} + \frac{0.03 \text{ cm}^2}{5.07 \text{ cm}^2} \right) \cdot 140 \text{ N cm}^{-2} = \pm 1.83 \text{ N cm}^{-2}$$

$$P_{prøve} = 140 \pm 1.83 \text{ N cm}^{-2}$$

Utregning av standardavvik for kontaktmotstand

Standardavvik til måleapparat for kontaktmotstand ble utregnet med datagrunnlag fra 16 forsøk som gir en god indikasjon på usikkerhet. Samlet standardavvik er vektet etter antall målinger. Prøvene 304L, tinn, varmpresset og MWCNT har tre målinger. Prøvene svart karbon og grafitt har to målinger.

Eksempel utregning av standardavvik for varmpresset ved 77 N cm⁻²:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^m (x_n - \bar{x})^2}{m}}$$

$$SD = \left(\sqrt{\frac{(17.0 - 18.4)^2 + (19.3 - 18.4)^2 + (18.8 - 18.4)^2}{3}} \right) \text{ m}\Omega \text{ cm}^2 = \pm 0.99 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$$

Der SD er standardavvik for prøver (mΩ cm²), n er prøvenummer, m er antall prøver, x_n er kontaktmotstand for en måling (mΩ cm²) og \bar{x} er gjennomsnittet av kontaktmotstand for antall prøver (m).

Eksempel utregning av vektet standardavvik ved 77 N cm⁻²:

$$SD_{totalt} = \sqrt{\sigma_{totalt}^2} = \sqrt{\sum_{n=1}^m SD_n^2 \cdot \frac{i_n}{\sum_{n=1}^m i_n}}$$

$$SD_{totalt} = \left(\sqrt{\frac{2.81^2 \cdot 3 + 1.11^2 \cdot 3 + 0.99^2 \cdot 3 + 2.10^2 \cdot 2 + 0.95^2 \cdot 3 + 2.22^2 \cdot 2}{16}} \right) \text{ m}\Omega \text{ cm}^2 = \pm 1.80 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$$

Der SD_{totalt} er vektet standardavvik for alle prøver (mΩ cm²), σ_{totalt} er total varians for alle prøver (mΩ cm²), n er prøvenummer, m er maksimalt antall prøver, i er antall målinger, SD_n er standardavvik for prøvenummer (mΩ cm²) og i_n er antall målinger utført med hensyn til prøvenummer.

Tabell V1: Standardavvik til kontaktmotstand for ex situ.

Trykk (N cm ⁻²)	Standardavvik for prøver (mΩ cm ²)						Vektet
	304L	Tinn	Varmpresset	Svart karbon	MWCNT	Grafitt	
77	± 2.81	± 1.11	± 0.99	± 2.10	± 0.95	± 2.22	± 1.80
132	± 1.73	± 0.39	± 0.49	± 1.01	± 0.89	± 0.96	± 1.01
140	± 1.46	± 0.25	± 0.52	± 0.88	± 0.84	± 0.93	± 0.89
158	± 1.25	± 0.22	± 0.48	± 0.72	± 0.75	± 0.78	± 0.77
170	± 1.16	± 0.21	± 0.46	± 0.62	± 0.71	± 0.68	± 0.71
196	± 0.98	± 0.13	± 0.40	± 0.49	± 0.61	± 0.56	± 0.60
259	± 0.61	± 0.05	± 0.30	± 0.29	± 0.47	± 0.39	± 0.40
327	± 0.44	± 0.07	± 0.24	± 0.15	± 0.34	± 0.33	± 0.29
394	± 0.33	± 0.04	± 0.22	± 0.09	± 0.26	± 0.27	± 0.23
490	± 0.26	± 0.05	± 0.18	± 0.04	± 0.18	± 0.23	± 0.18
554	± 0.23	± 0.05	± 0.15	± 0.01	± 0.15	± 0.20	± 0.16
653	± 0.19	± 0.07	± 0.14	± 0.00	± 0.12	± 0.16	± 0.13

Kontaktmotstand GDL

Kontaktmotstand for vanlig og varmpresset GDL ved én og to kompresjoner er vist i Tabell V2. Varmepresset GDL har blitt komprimert opp til 394 N cm^{-2} ved varmpressing og verdier for vanlig GDL benyttes derav ved lavere trykk enn 394 N cm^{-2} for første kompresjon av varmpresset GDL.

Tabell V2: Kontaktmotstand for vanlig og varmpresset GDL komprimert én gang og to ganger.

Trykk (N cm^{-2})	Kontaktmotstand GDL ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$)			
	Første kompresjon		Andre kompresjon	
	Vanlig	Varmpresset	Vanlig	Varmpresset
77	8.79	8.79	11.94	12.22
132	4.22	4.22	5.98	5.71
140	3.81	3.81	5.50	5.55
158	3.26	3.26	4.49	4.85
170	3.00	3.00	4.04	4.44
196	2.58	2.58	3.41	3.86
259	1.94	1.94	2.52	2.88
327	1.59	1.59	1.97	2.32
394	1.36	1.36	1.64	1.94
490	1.14	1.79	1.36	1.62
554	1.04	1.59	1.24	1.44
653	0.91	1.39	1.06	1.24

Vedlegg H

Omregning fra RHE til SHE

Potensialer ved CV (pH=3):

Nedre

$$E_{SHE} = E_{RHE} - 0.059 \text{ V} \cdot pH = -0.4 \text{ V}_{RHE} - 0.059 \text{ V} \cdot 3 = -0.577 \text{ V}_{SHE} \approx -0.6 \text{ V}_{SHE}$$

Øvre

$$E_{SHE} = E_{RHE} - 0.059 \text{ V} \cdot pH = 1.4 \text{ V}_{RHE} - 0.059 \text{ V} \cdot 3 = 1.223 \text{ V}_{SHE} \approx 1.2 \text{ V}_{SHE}$$

Potensial ved CA (pH=3):

$$E_{SHE} = E_{RHE} - 0.059 \text{ V} \cdot pH = 1.2 \text{ V}_{RHE} - 0.059 \text{ V} \cdot 3 = 1.023 \text{ V}_{SHE} \approx 1.0 \text{ V}_{SHE}$$

Masse tinn elektroplettert på BPP for ex situ

Tid for elektroplettering for beleggtykkelse på 30 μm med tetthet av tin lik 7.30 g cm⁻³ [18] og uavhengig areal til prøve, Likning 2.9:

$$m = \frac{M I t}{n F}$$

$$t = \frac{m z F}{I M} = \frac{\rho A h z F}{i A M} = \frac{\rho h z F}{i M} = \frac{7.30 \text{ g cm}^{-3} \cdot 30 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot 2 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1}}{15 \cdot 10^{-3} \text{ A cm}^{-2} \cdot 118.7 \text{ g mol}^{-1}} = 39.5 \text{ min}$$

Tabell V3: Masseforskjell før og etter elektroplettering med tinn for prøvene hvor A, B og C er henholdsvis uten elektrokjemisk test, CA og CV.

Prøvenavn	Δm _A (g)	Δm _B (g)	Δm _C (g)	m̄(g)
304L	0	0	0	0
Tinn	0.289	0.290	0.288	0.289
Varmepresset	0.291	0.296	0.290	0.292
Svart karbon	0.221	0.221	0.294	0.245
MWCNT	0.300	0.224	0.290	0.271
Grafitt	0.220	0.294	0.220	0.245

Gjennomsnittstykkelse av tinnbelegg med areal av prøve fra Vedlegg C.

$$\bar{m}_{totalt} = \frac{\bar{m}_{tinn} + \bar{m}_{varmepresset} + \bar{m}_{svart\ karbon} + \bar{m}_{MWCNT} + \bar{m}_{grafitt}}{5} = 0.27 \text{ g}$$

$$\bar{t} = \frac{\bar{m}_{totalt}}{\rho \cdot A_{prøve}} = \frac{0.27 \text{ g}}{7.30 \text{ g cm}^{-3} \cdot 12.37 \text{ cm}^2} = 29.90 \text{ μm}$$

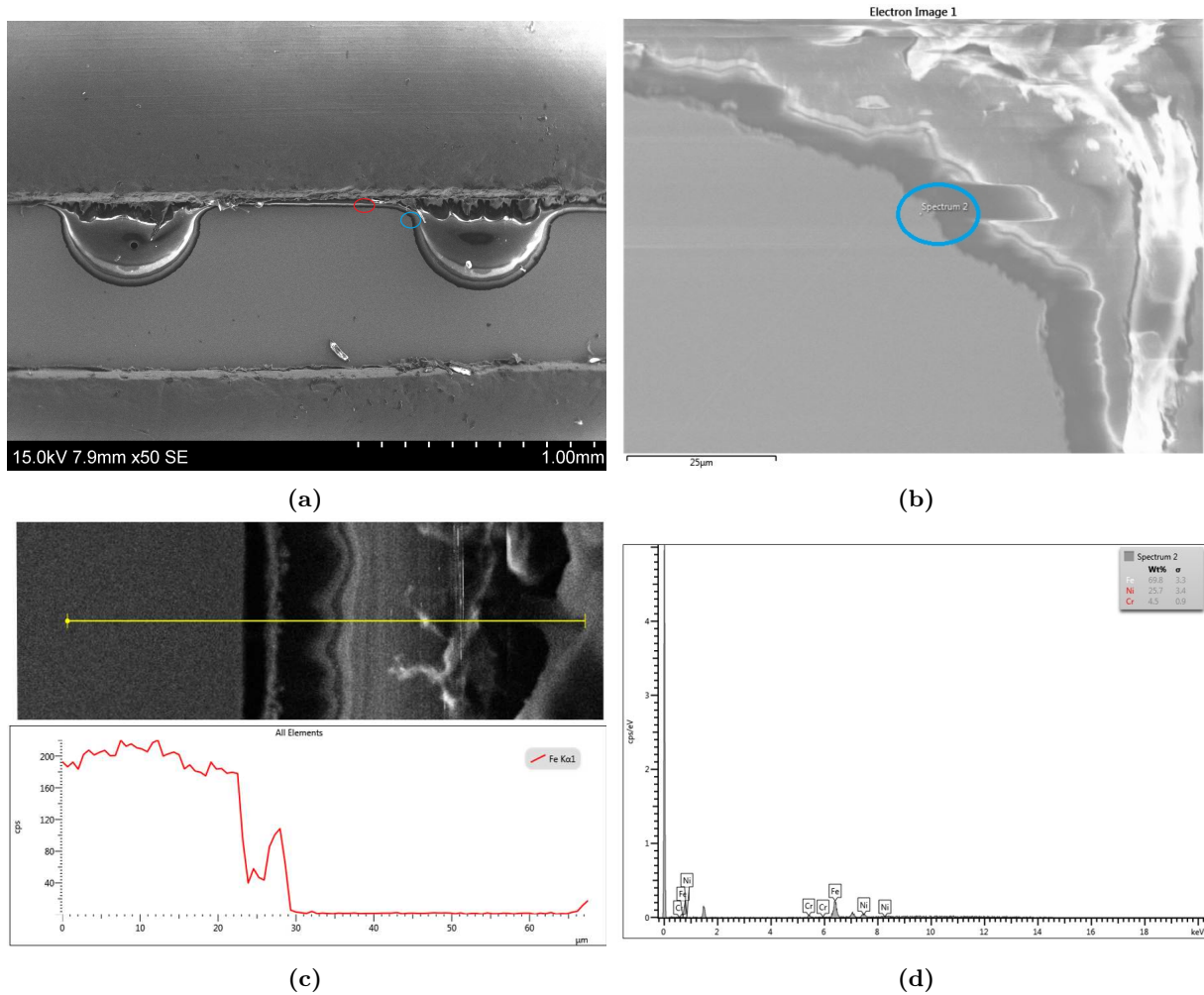
$$\Delta \bar{t} = \left(\frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta A_{prøve}}{A_{prøve}} \right) \cdot \bar{t} = \left(\frac{0.001 \text{ g}}{0.27 \text{ g}} + \frac{0.59 \text{ cm}^2}{12.37 \text{ cm}^2} \right) \cdot 29.90 \text{ μm} = \pm 1.54 \text{ μm}$$

$$\bar{t} = 29.90 \pm 1.54 \text{ μm}$$

SEM bilder og EDS-analyser

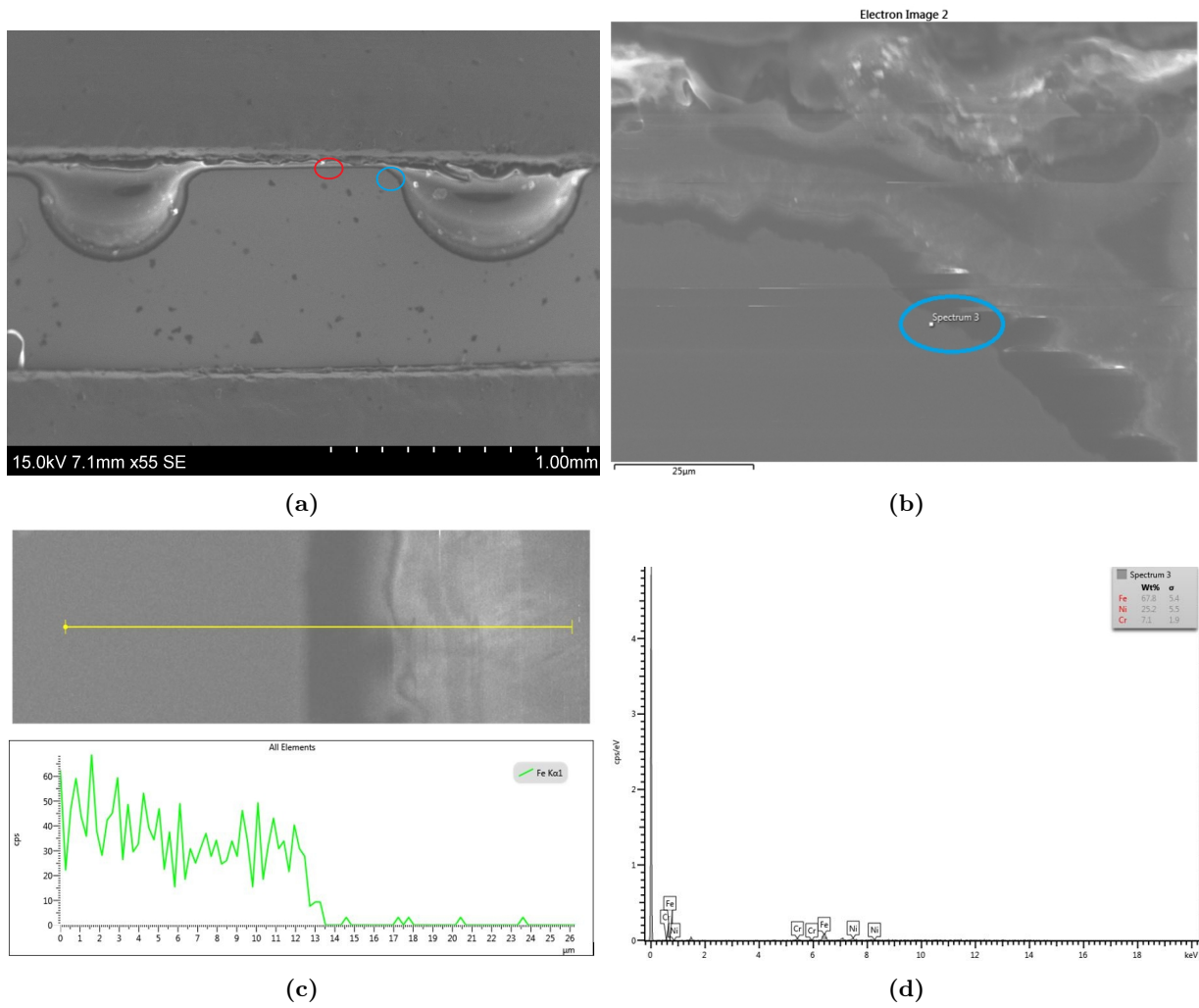
Linje- og punktanalyse er utført i flate- og kantområde, Figur 4.2.

304L før CA



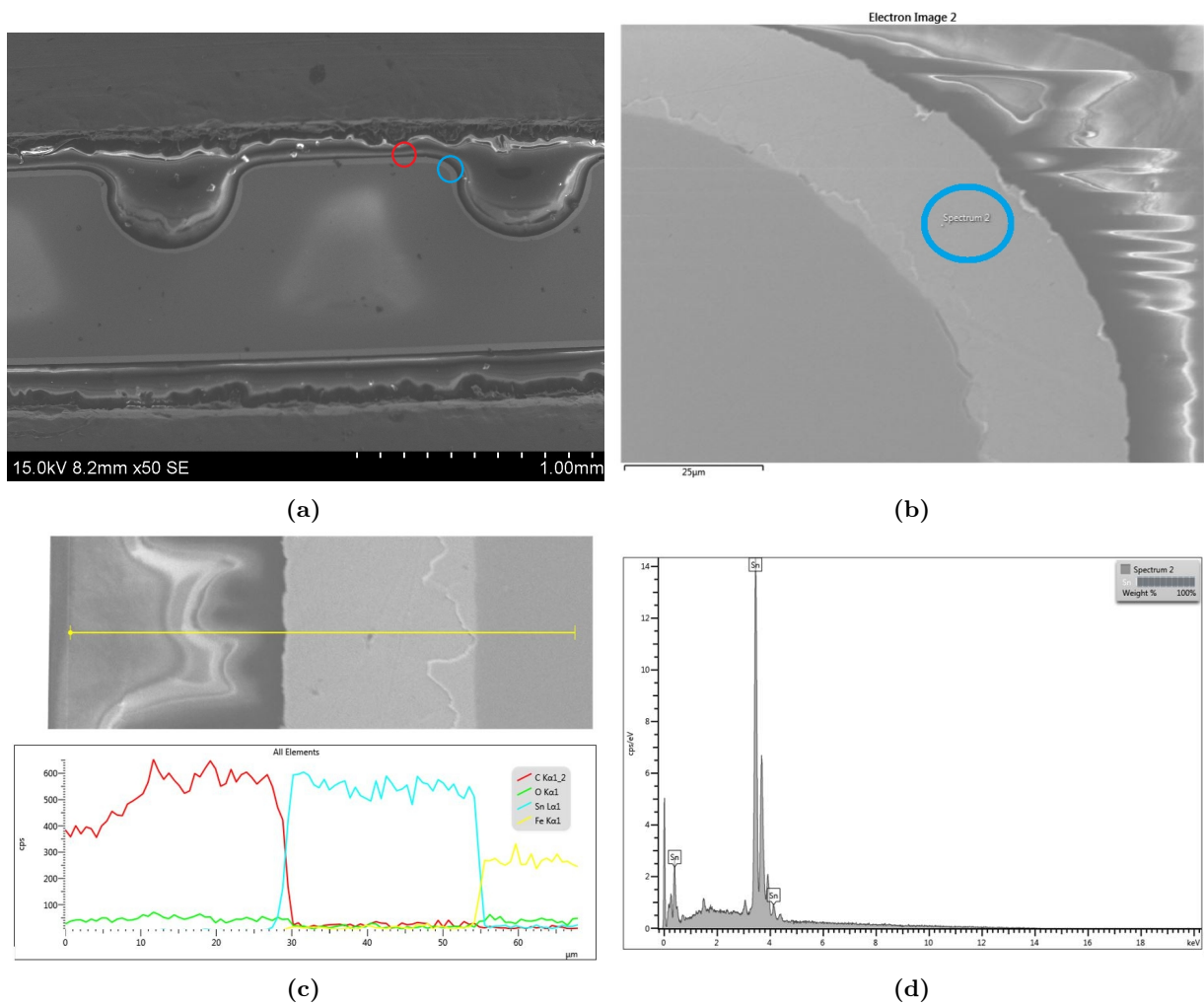
Figur V3: EDS-analyse for 304L før CA, (a) tversnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.

304L etter CA



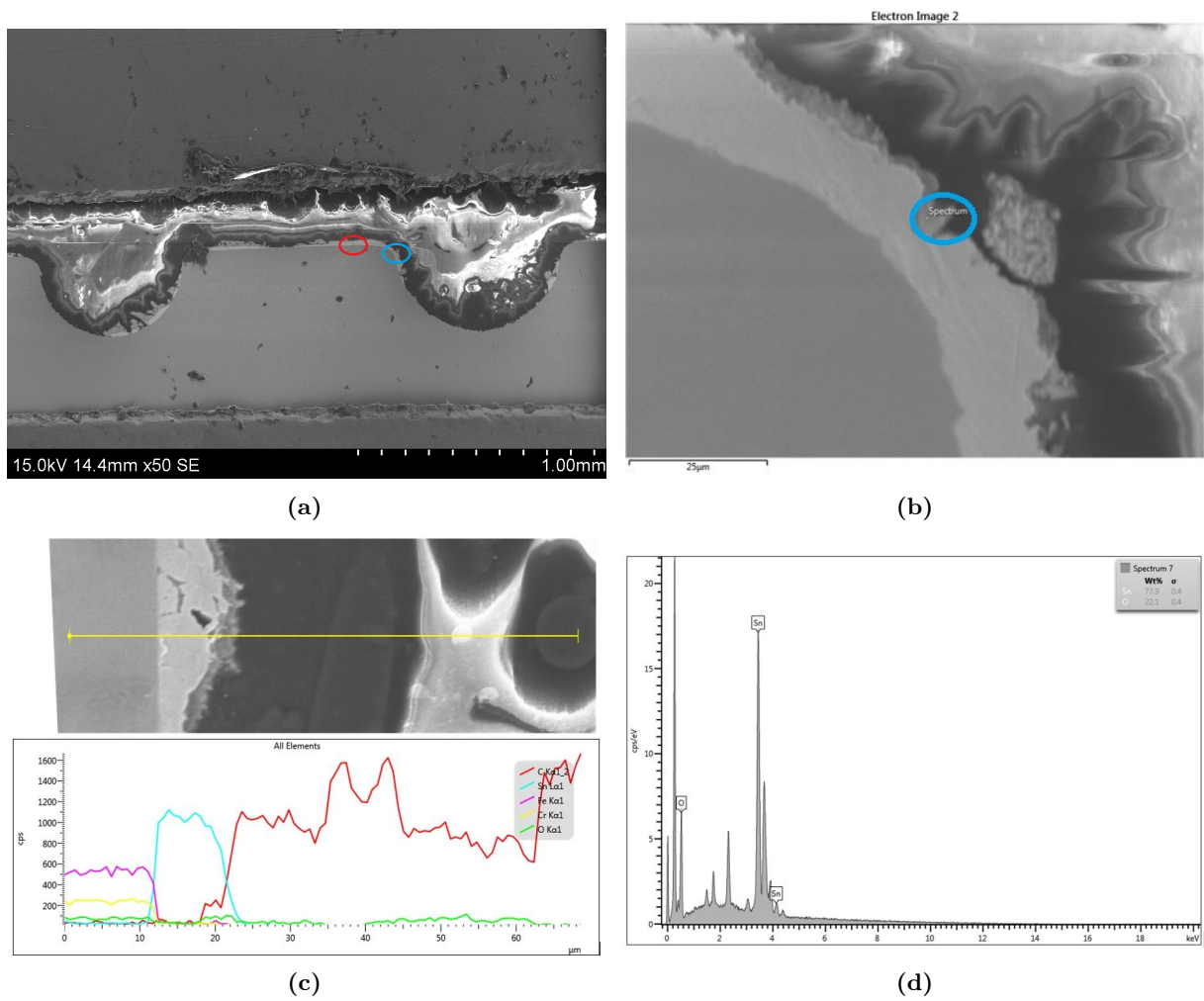
Figur V4: EDS-analyse for 304L etter CA, (a) tversnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.

Tinn før CA



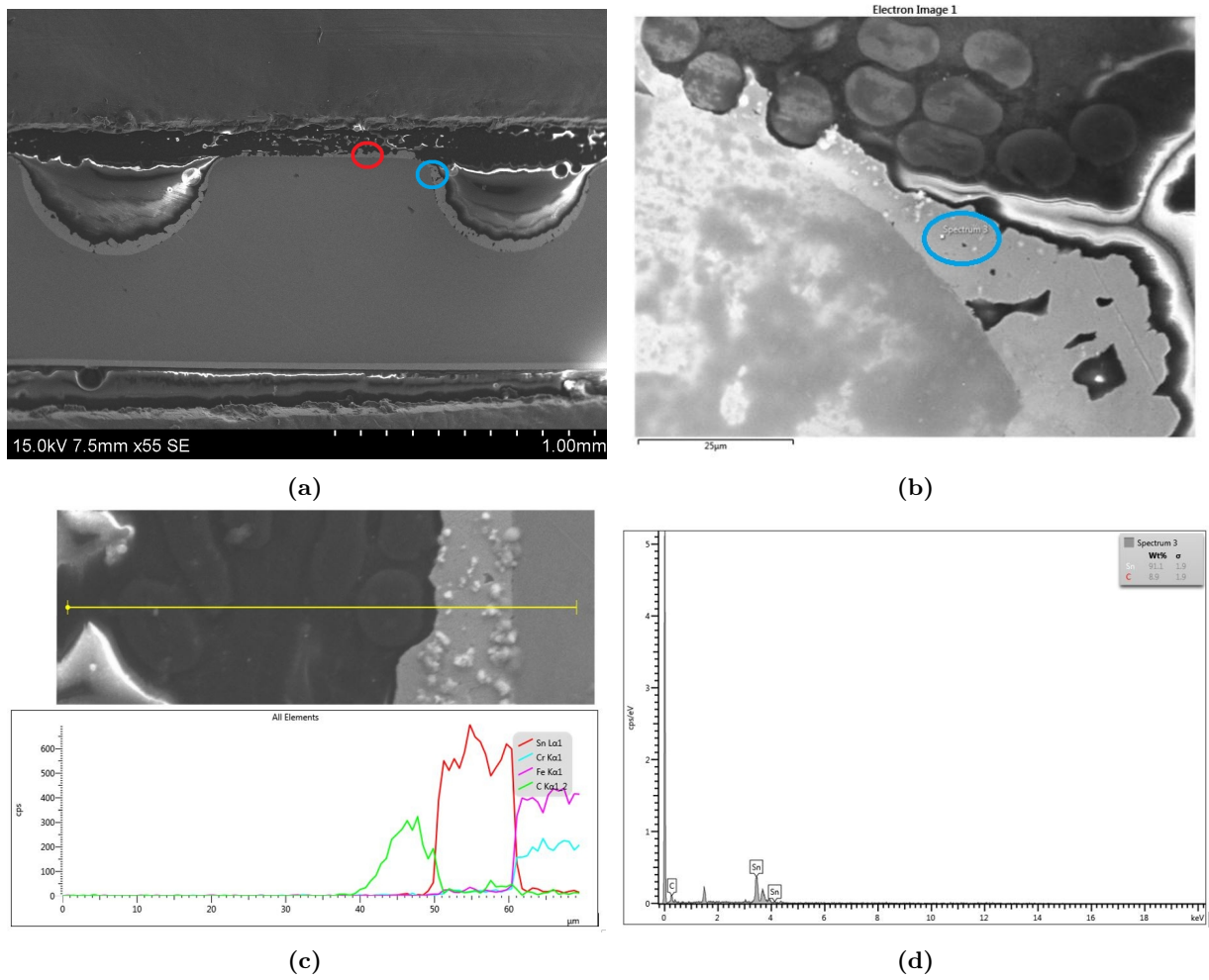
Figur V5: EDS-analyse for tinn før CA, (a) tversnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.

Tinn etter CA



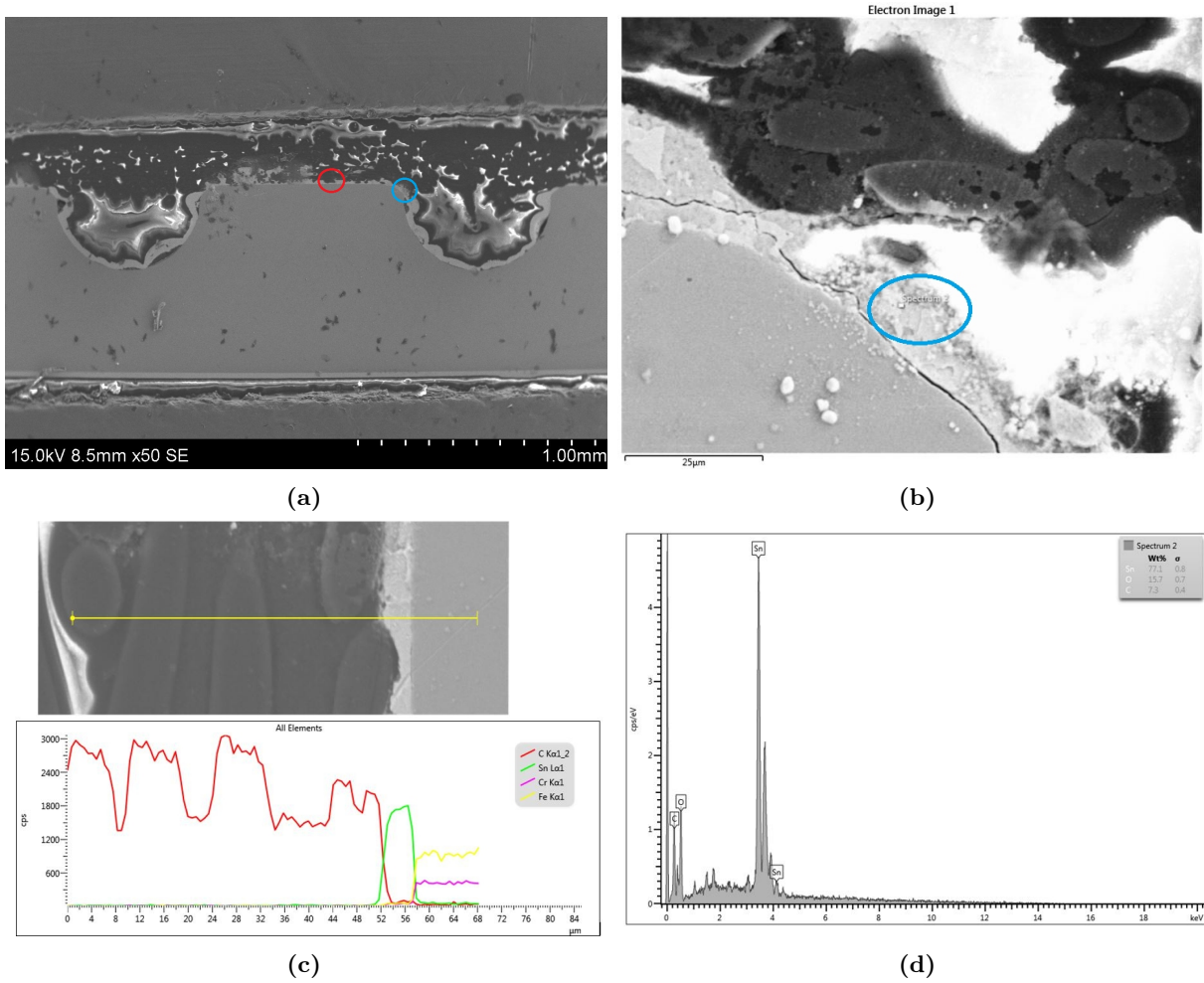
Figur V6: EDS-analyse for tinn etter CA, (a) tversnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.

Varmepresset før CA



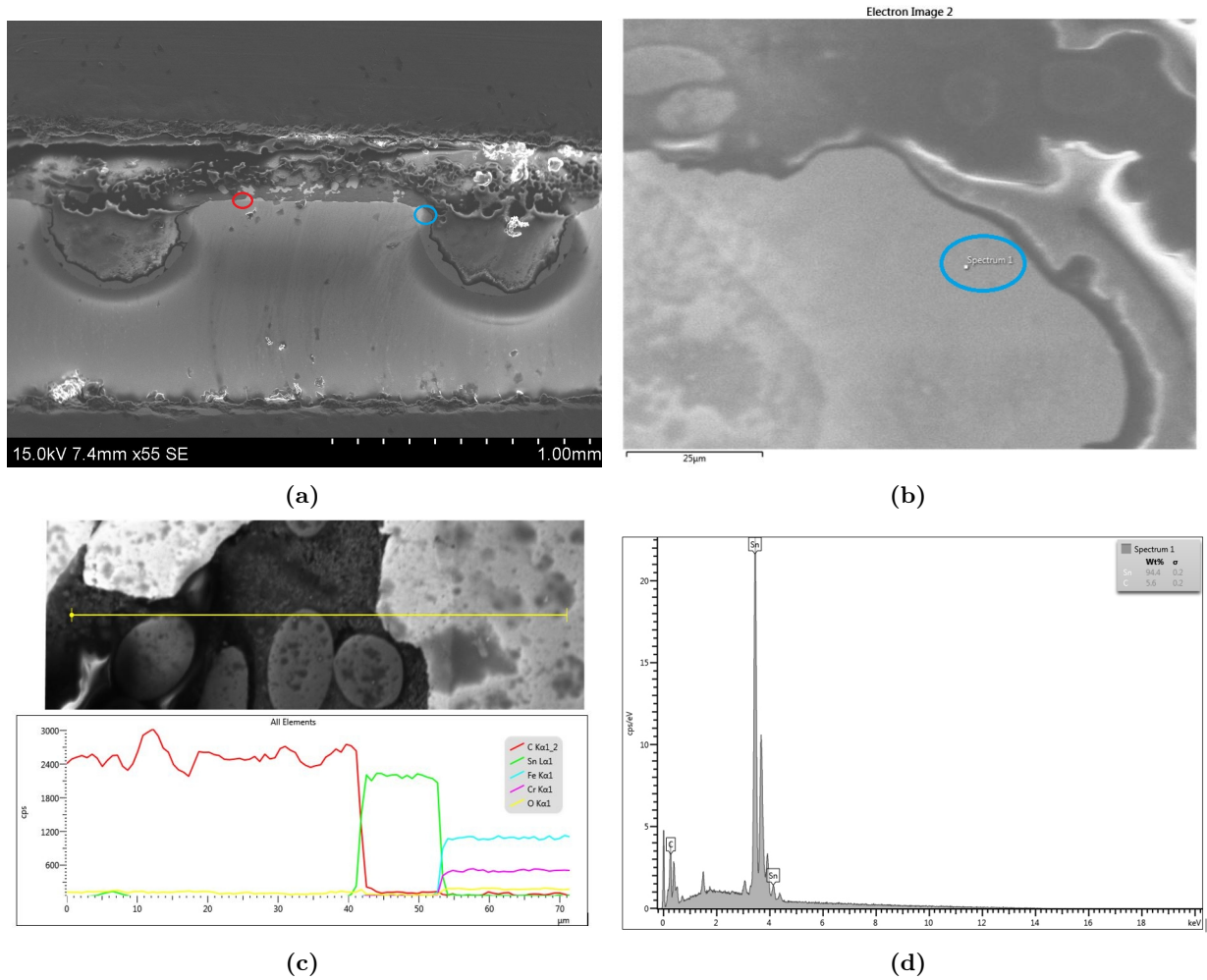
Figur V7: EDS-analyse for varmpresset før CA, (a) tversnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.

Varmepresset etter CA



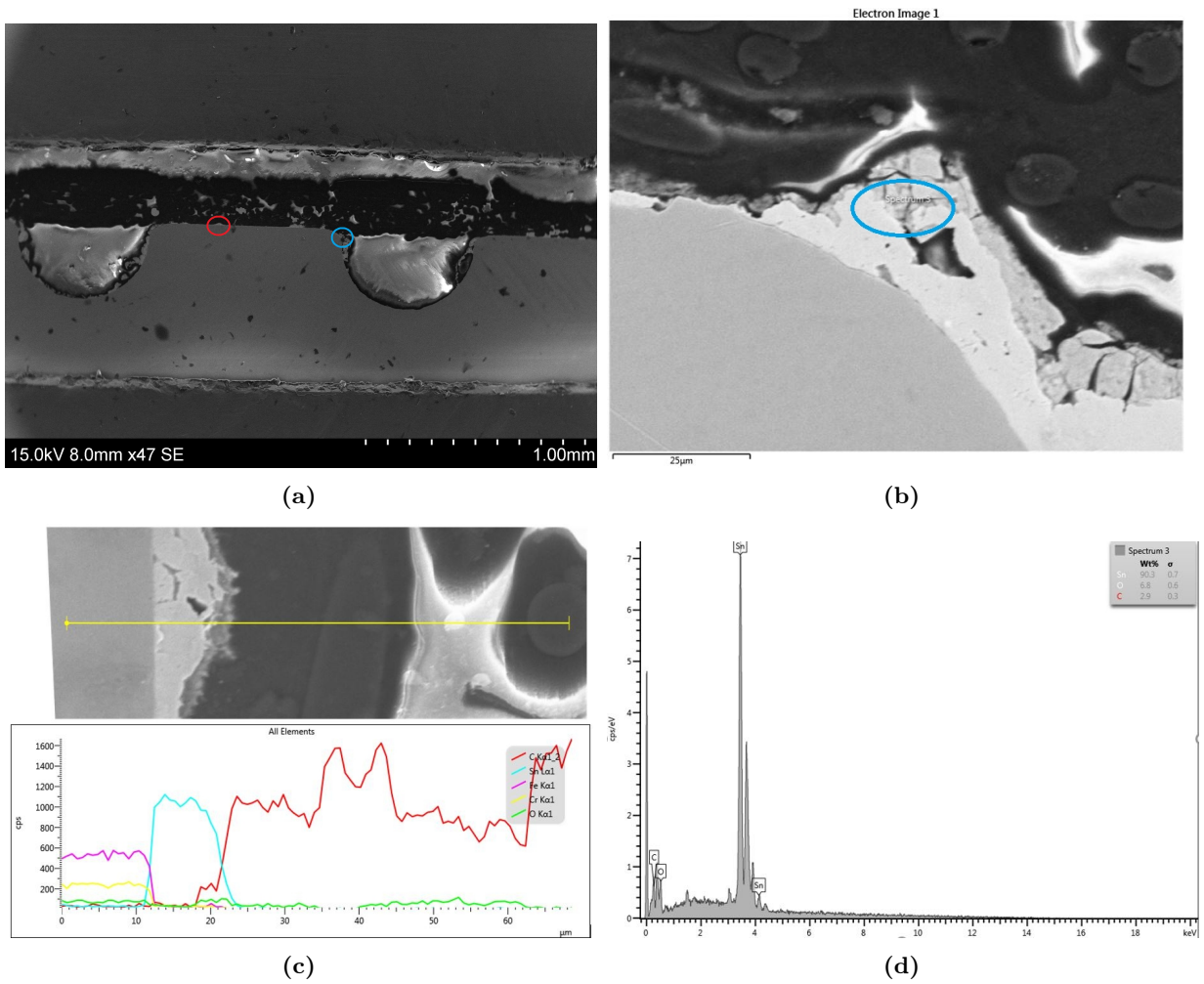
Figur V8: EDS-analyse for varmpresset etter CA, (a) tversnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.

Svart karbon før CA



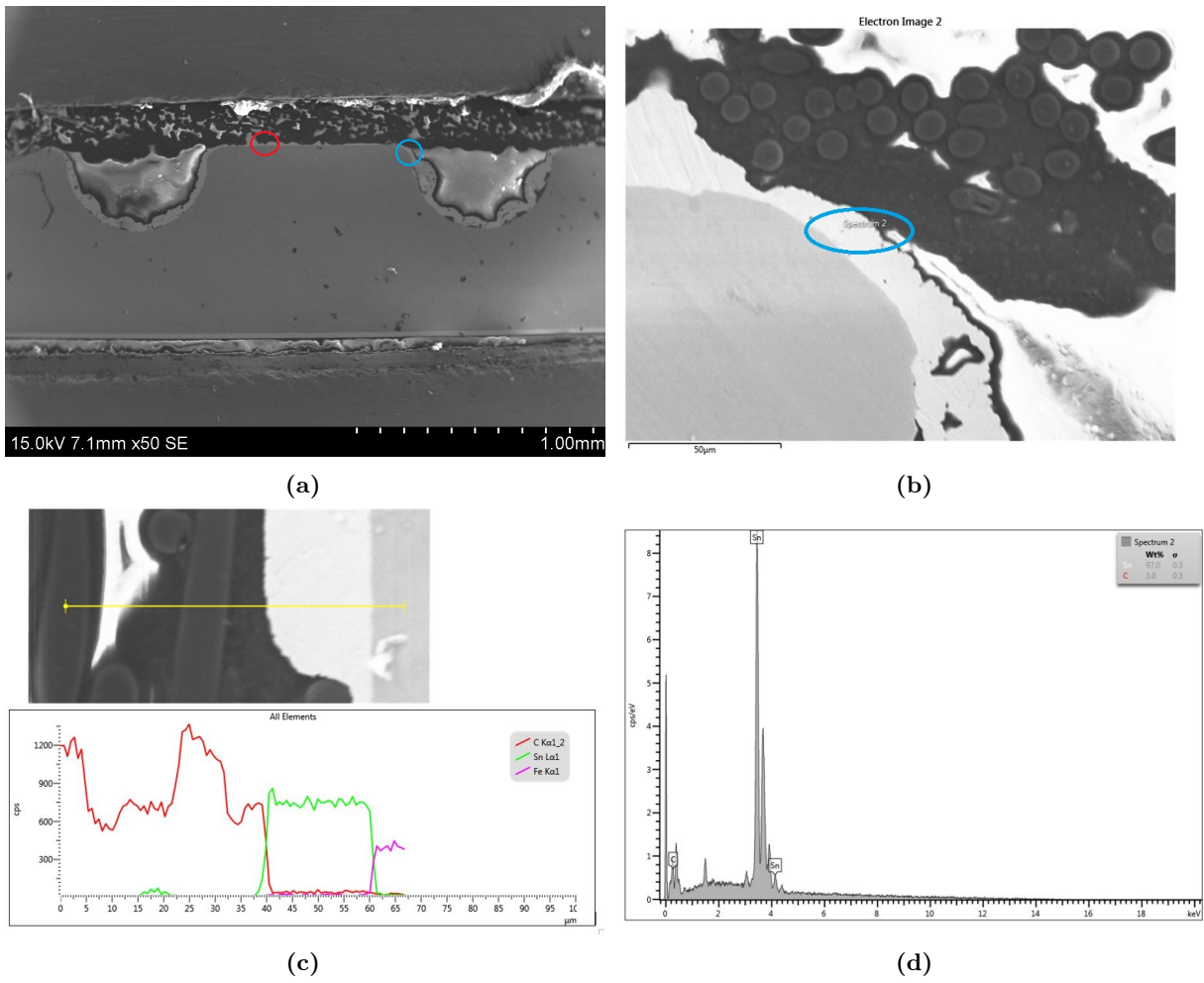
Figur V9: EDS-analyse for svart karbon før CA, (a) tversnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.

Svart karbon etter CA



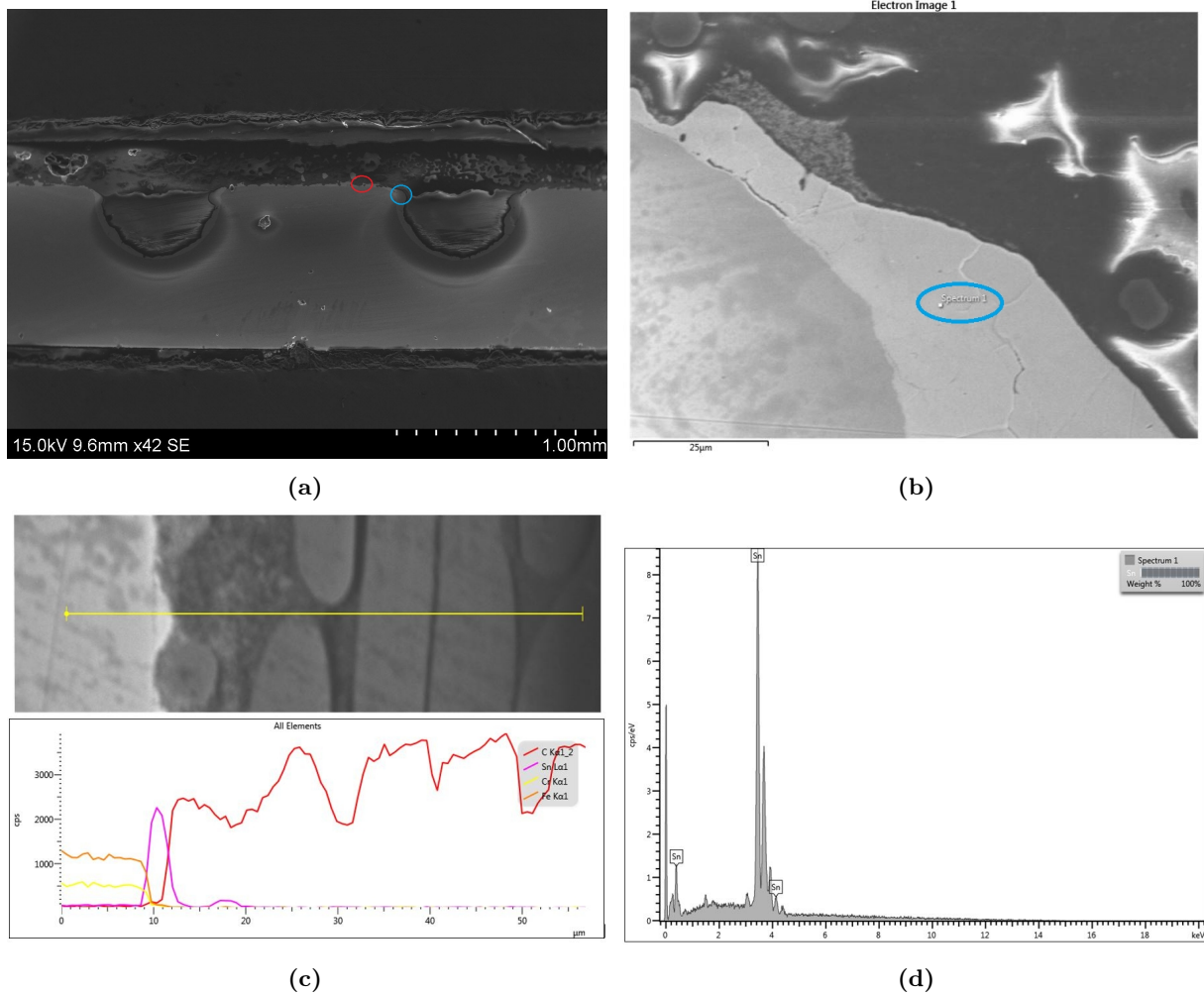
Figur V10: EDS-analyse for svart karbon etter CA, (a) tversnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.

MWCNT før CA



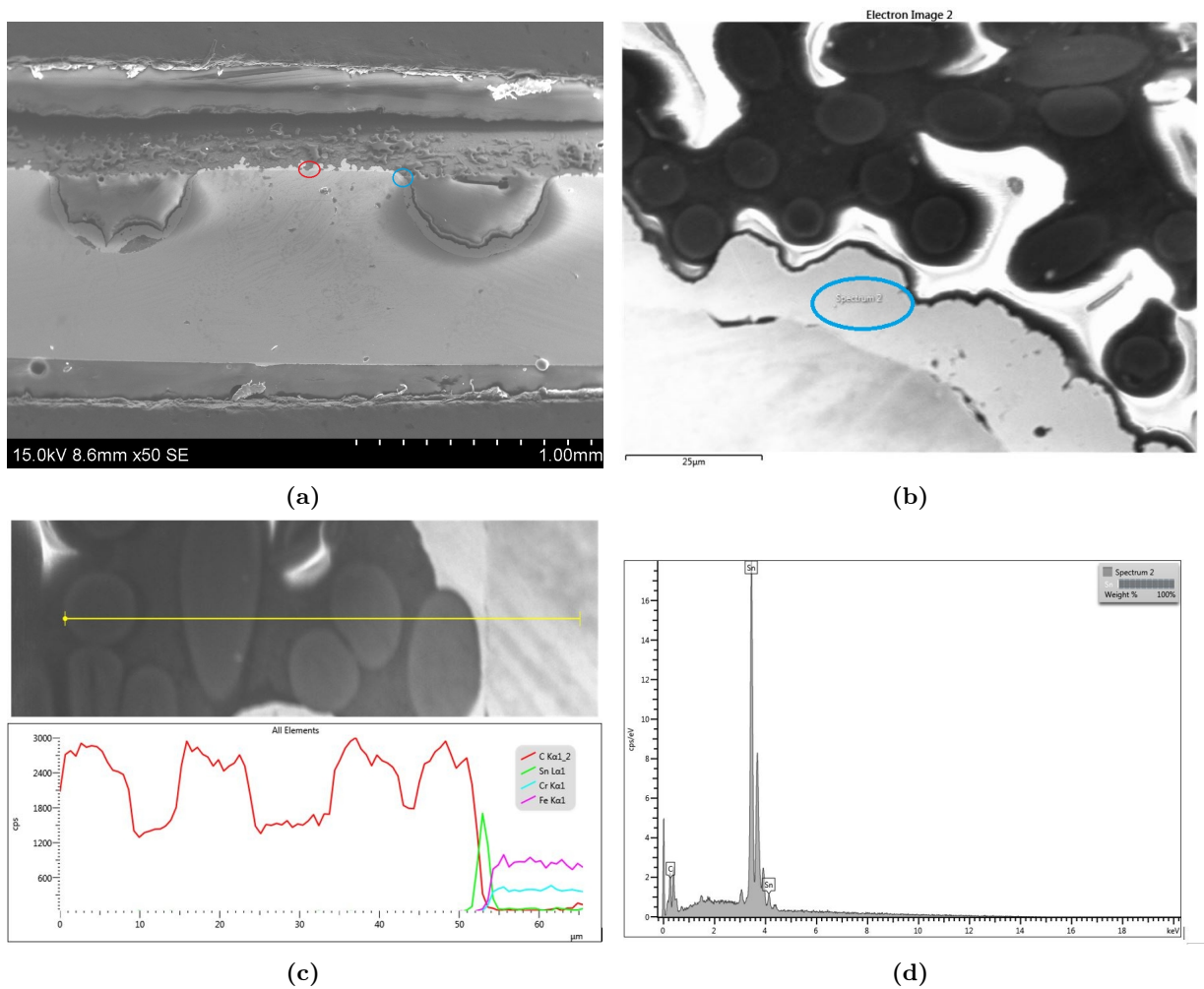
Figur V11: EDS-analyse for MWCNT før CA, (a) tversnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.

MWCNT etter CA



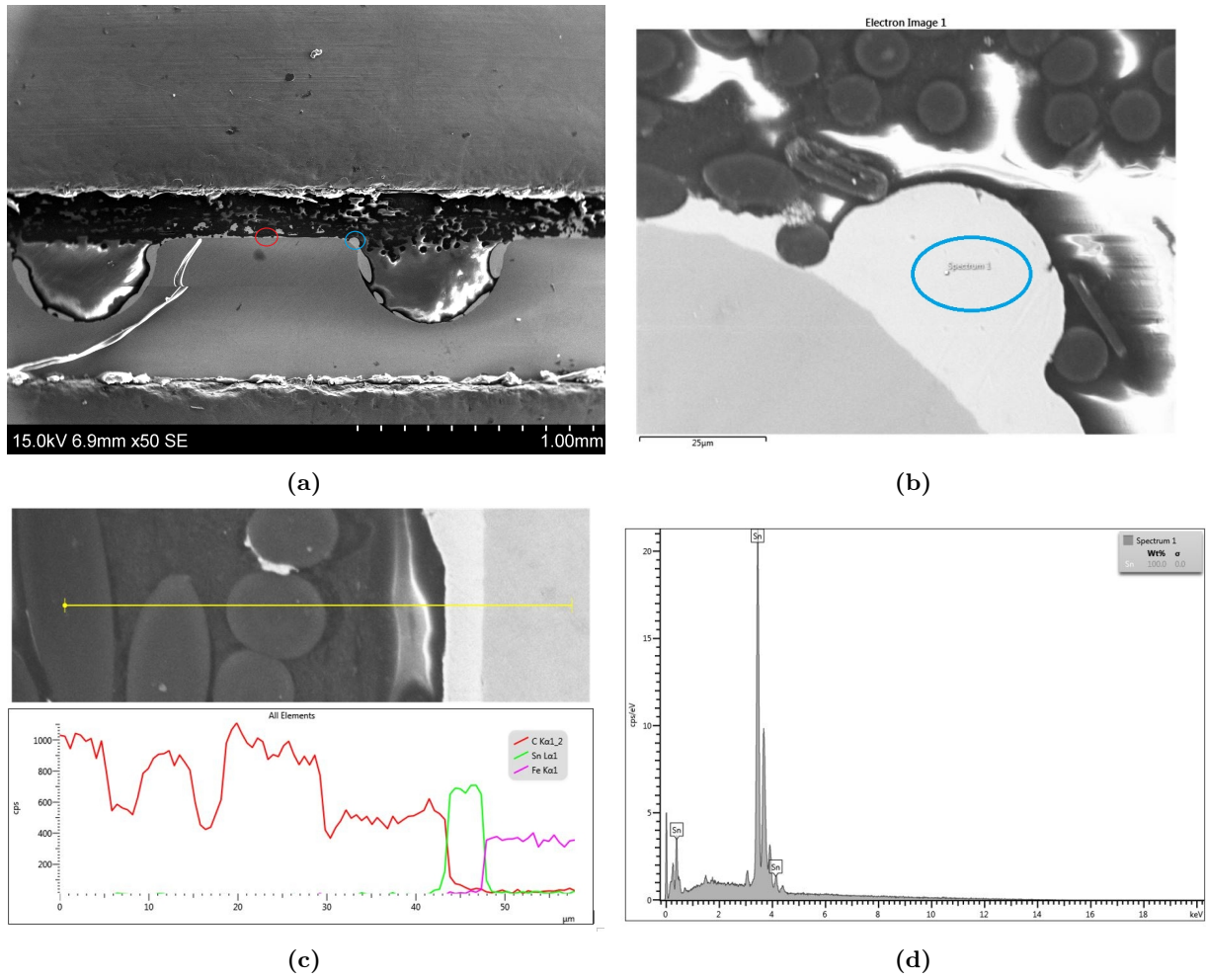
Figur V12: EDS-analyse for MWCNT etter CA, (a) tversnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.

Grafitf før CA



Figur V13: EDS-analyse for grafitf før CA, (a) tversnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.

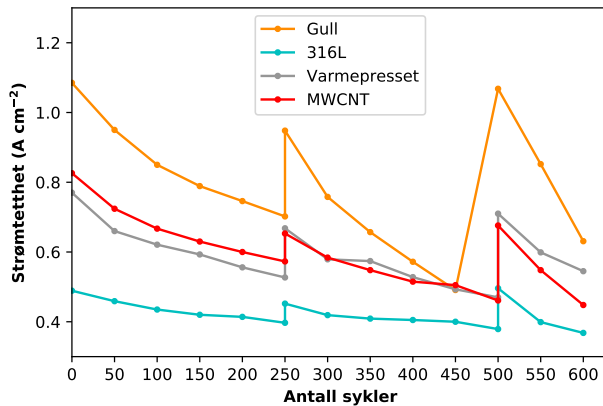
Grafit etter CA



Figur V14: EDS-analyse for grafit etter CA, (a) tversnitt med (rød) linjeanalyse og (blå) punktanalyse, (b) punktanalyse i kantområdet, (c) linjeanalyse i grensesjikt og (d) elementfordeling i kantområdet.

Polarisasjon og impedanse for in situ testceller

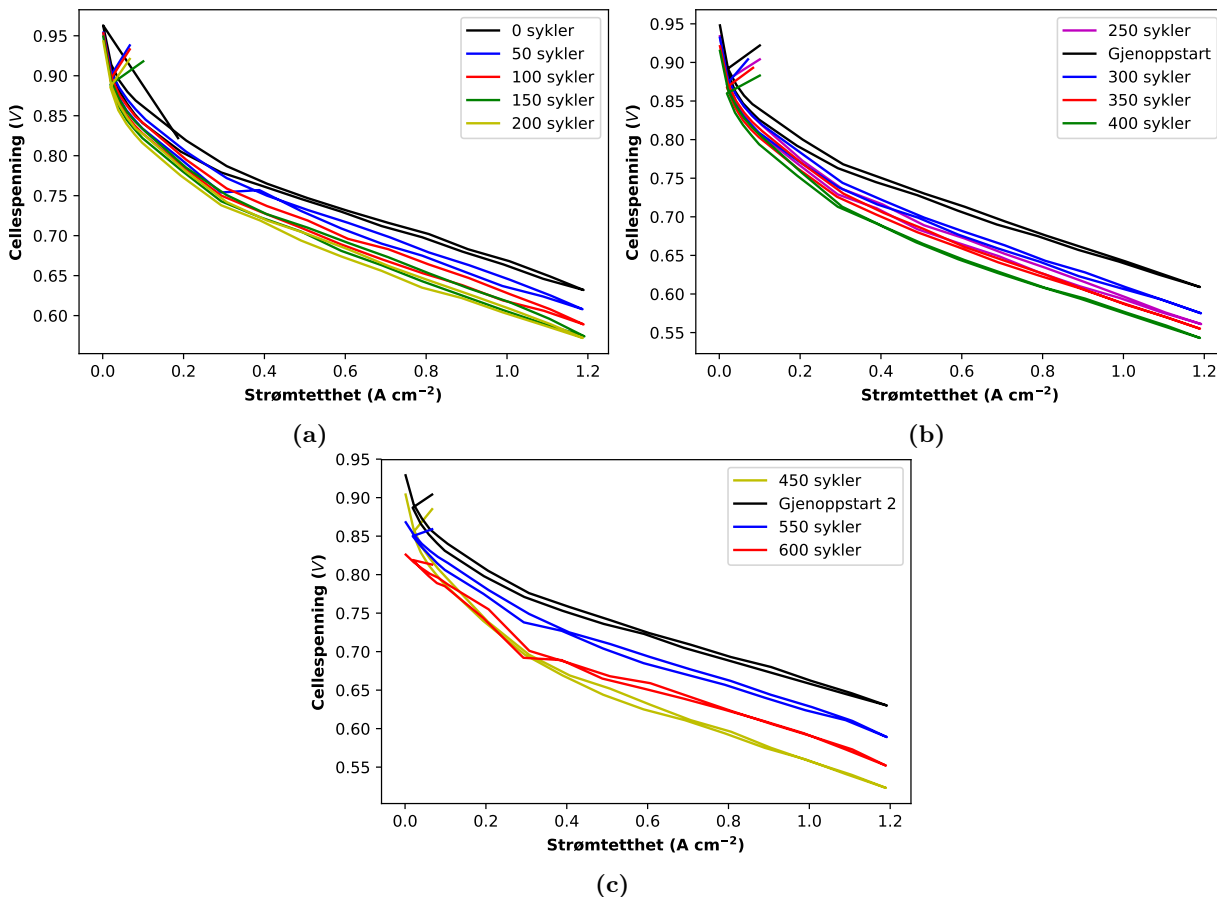
Gjennomsnittlig strømtetthet ved 0.65 V



Figur V15

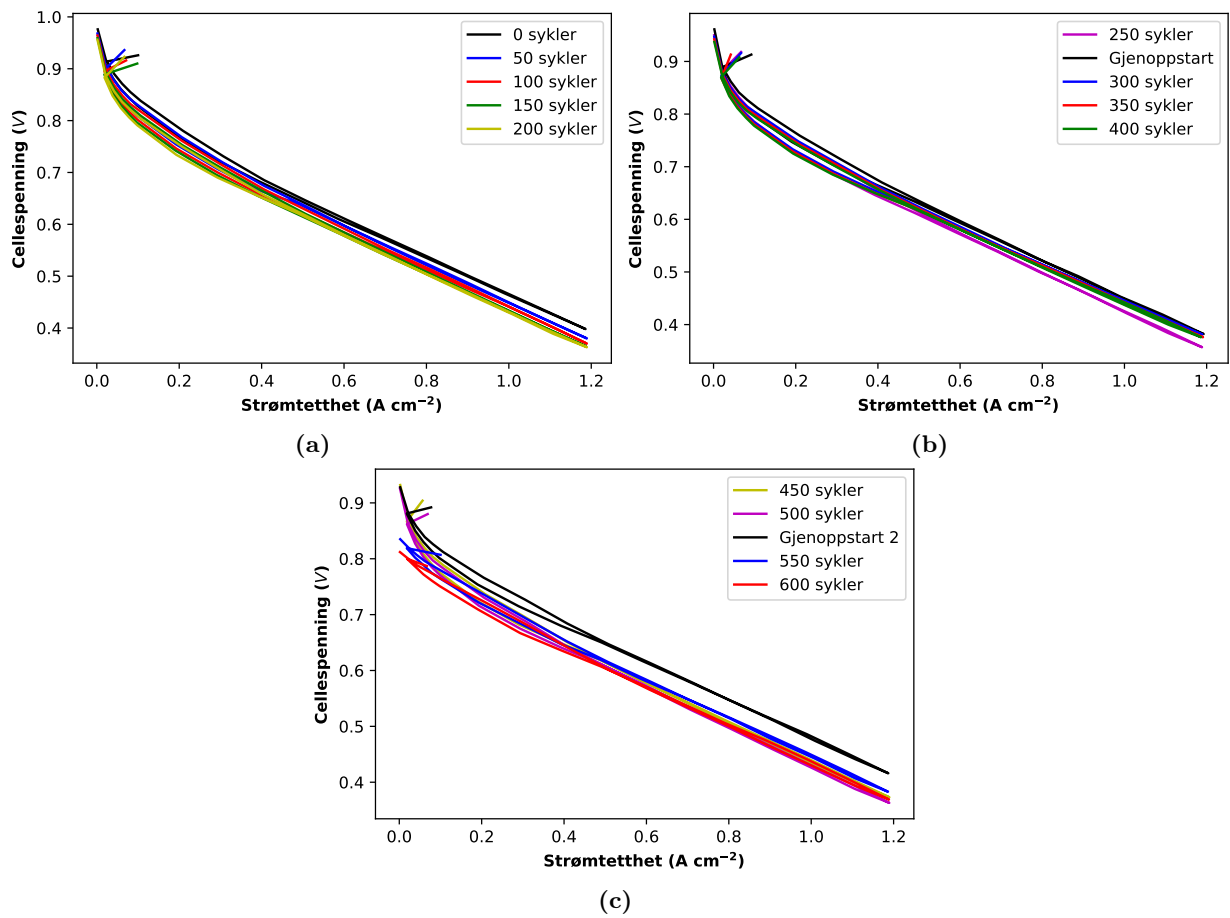
Polarisasjonskurver

Gull



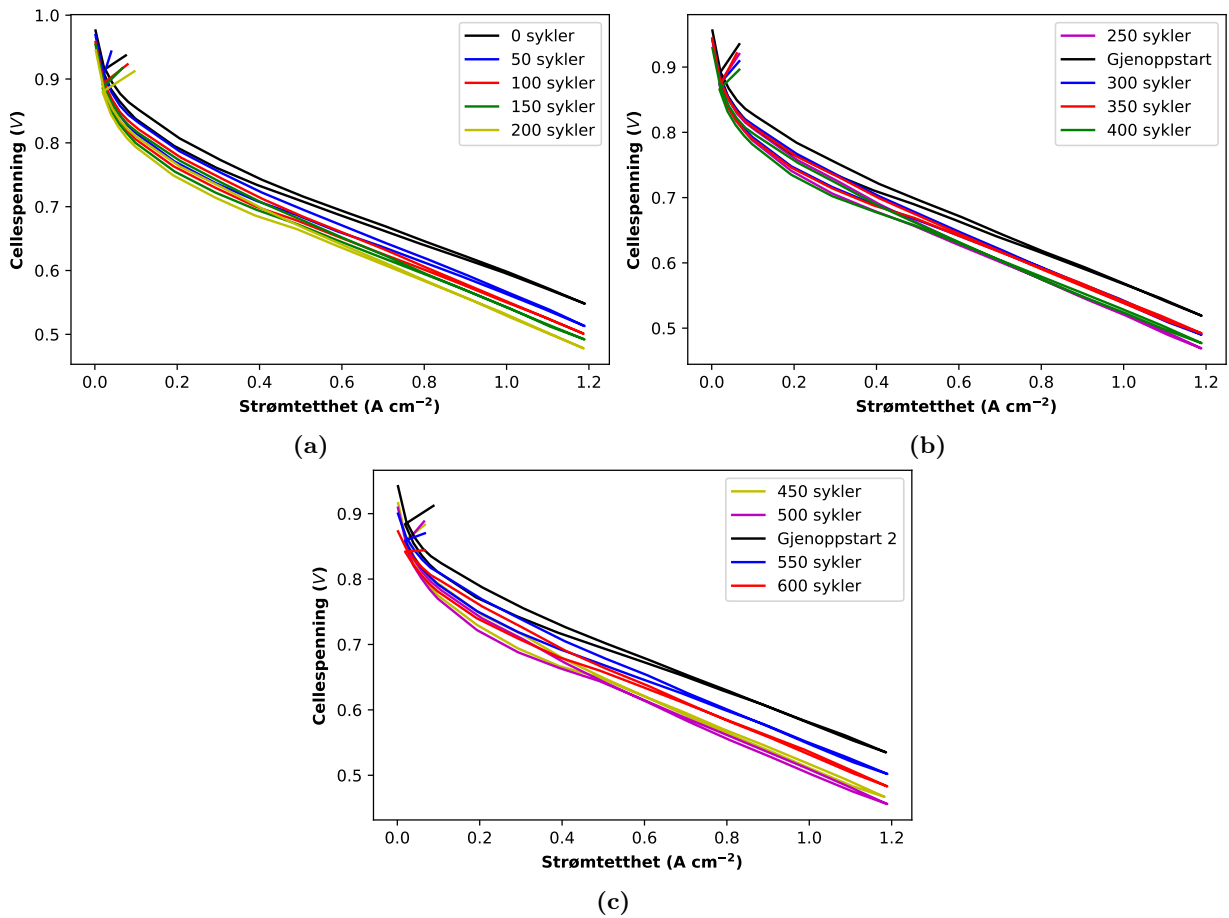
Figur V16: Polarisasjonskurver for in situ brenselcelle med gull på katode og anode, (a) 0-200 sykler, (b) 250-400 sykler og (c) 450-600 sykler.

316L



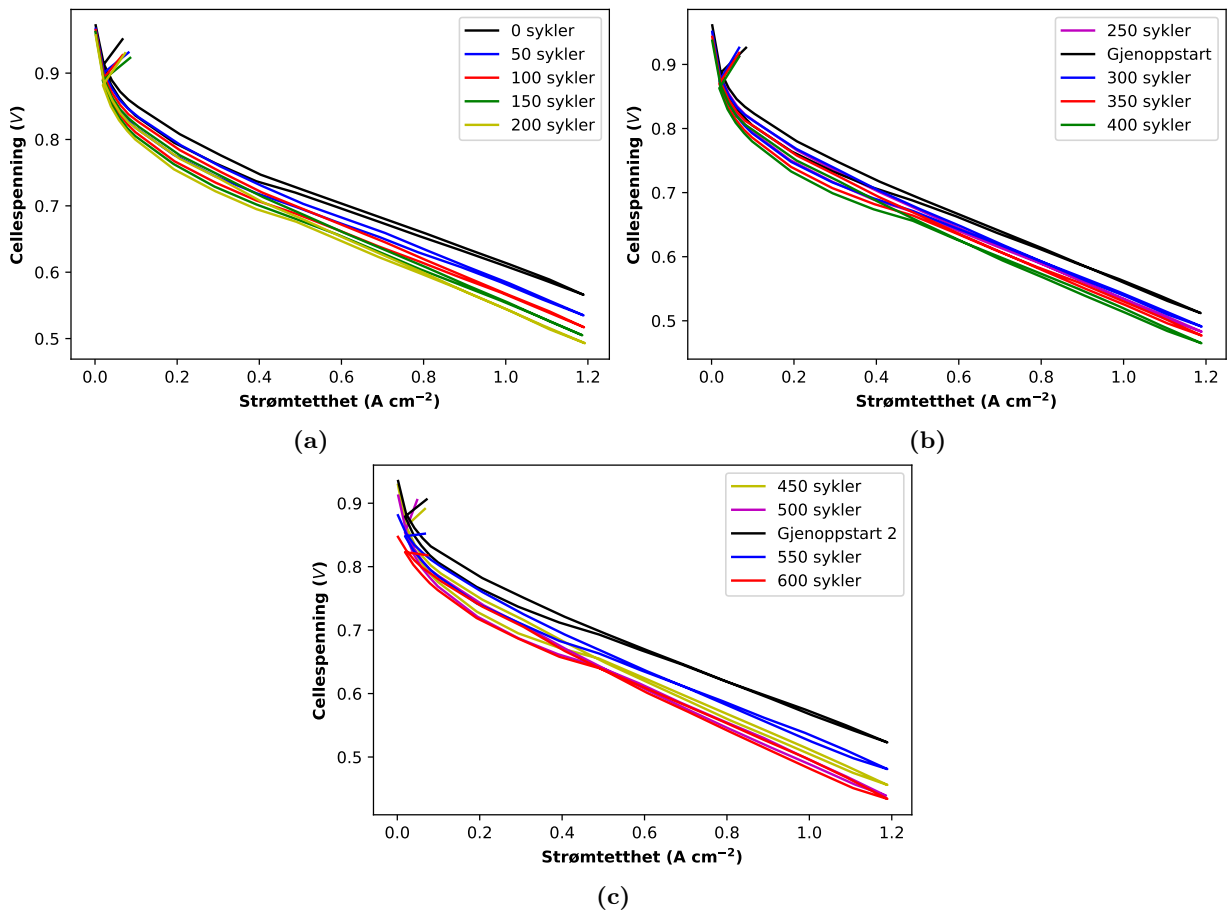
Figur V17: Polarisasjonskurver for in situ brenselcelle med 316L katode og gullanode, (a) 0-200 syklr, (b) 250-400 syklr og (c) 450-600 syklr.

Varmepresset



Figur V18: Polarisasjonskurver for in situ brenselcelle med varmpresset katode og gullanode, (a) 0-200 syklere, (b) 250-400 syklere og (c) 450-600 syklere.

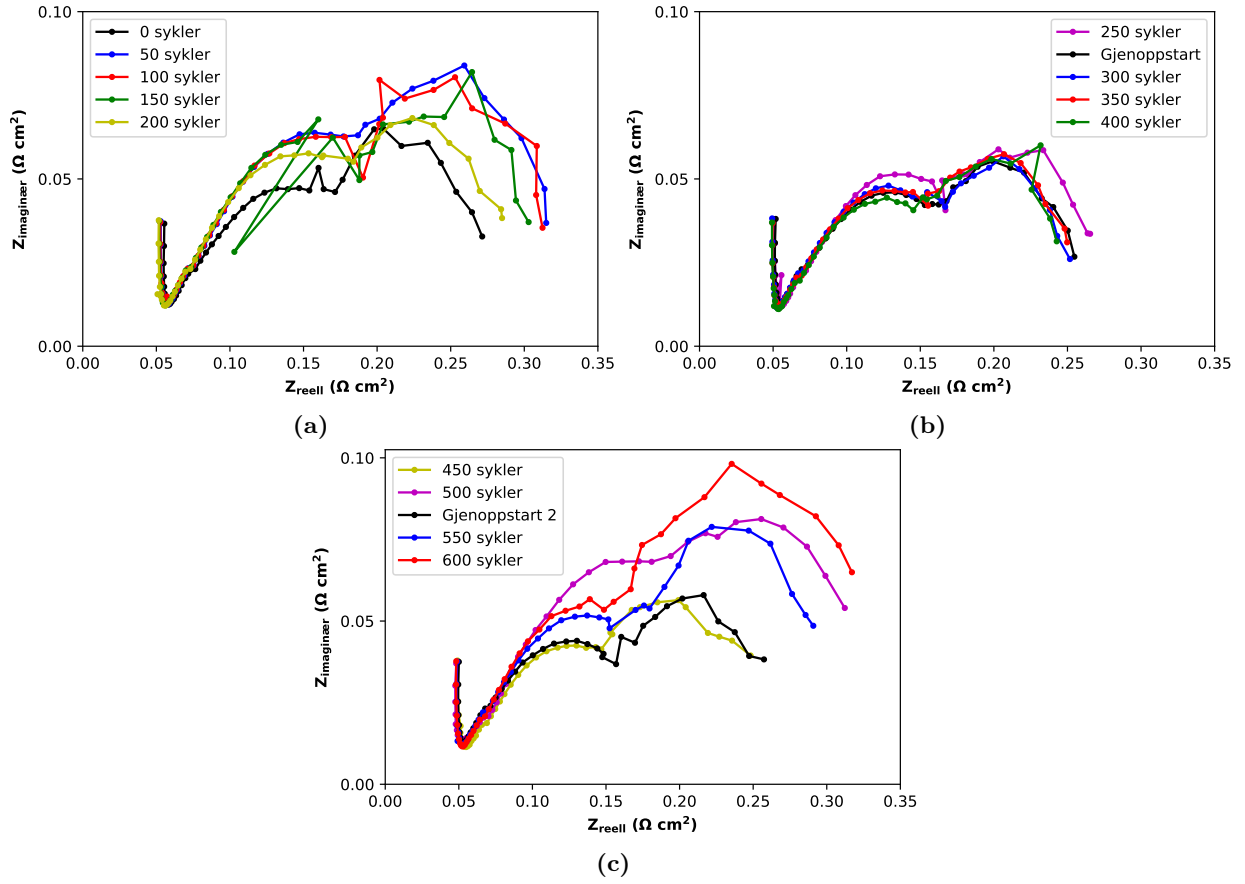
MWCNT



Figur V19: Polarisasjonskurver for in situ brenselcelle med MWCNT katode og gullanode, (a) 0-200 sykler, (b) 250-400 sykler og (c) 450-600 sykler.

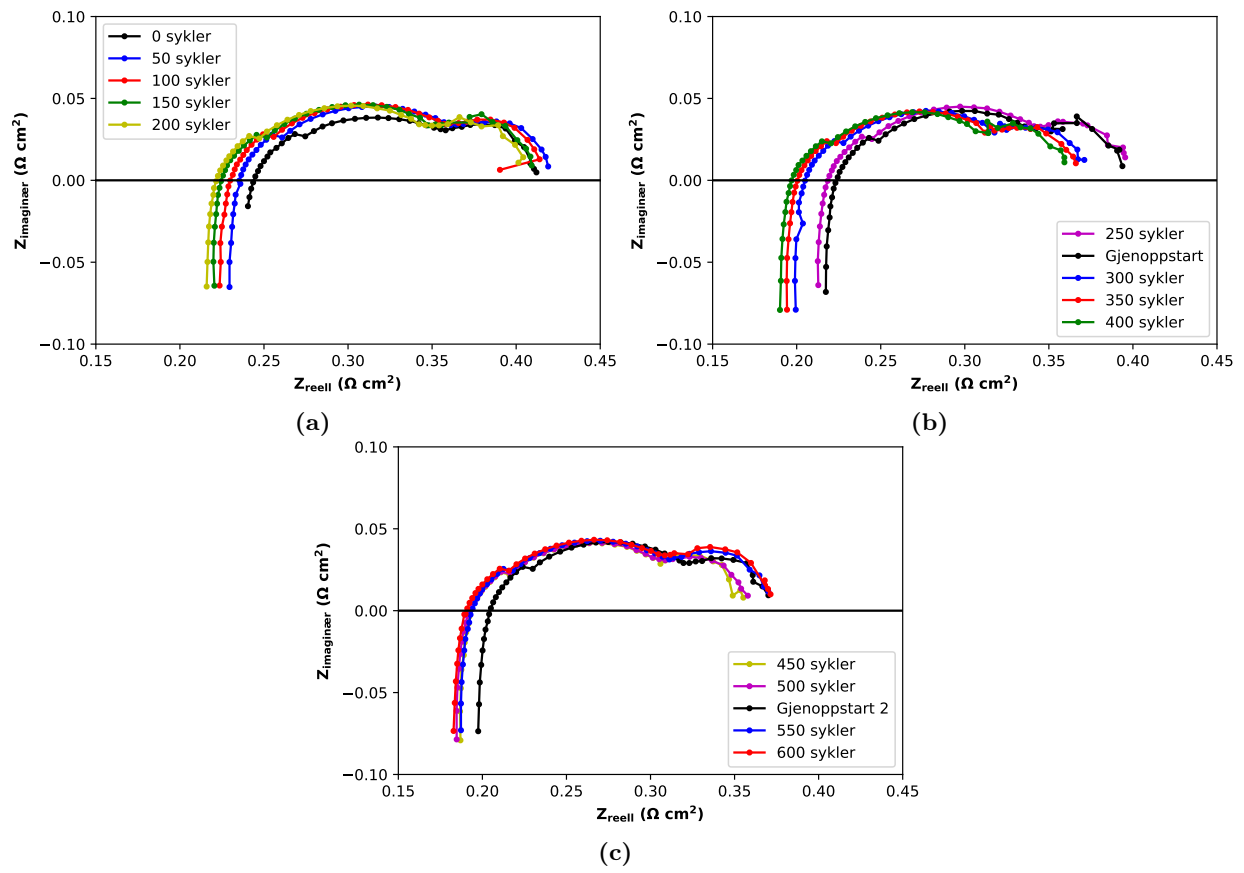
Impedansekurver

Gull



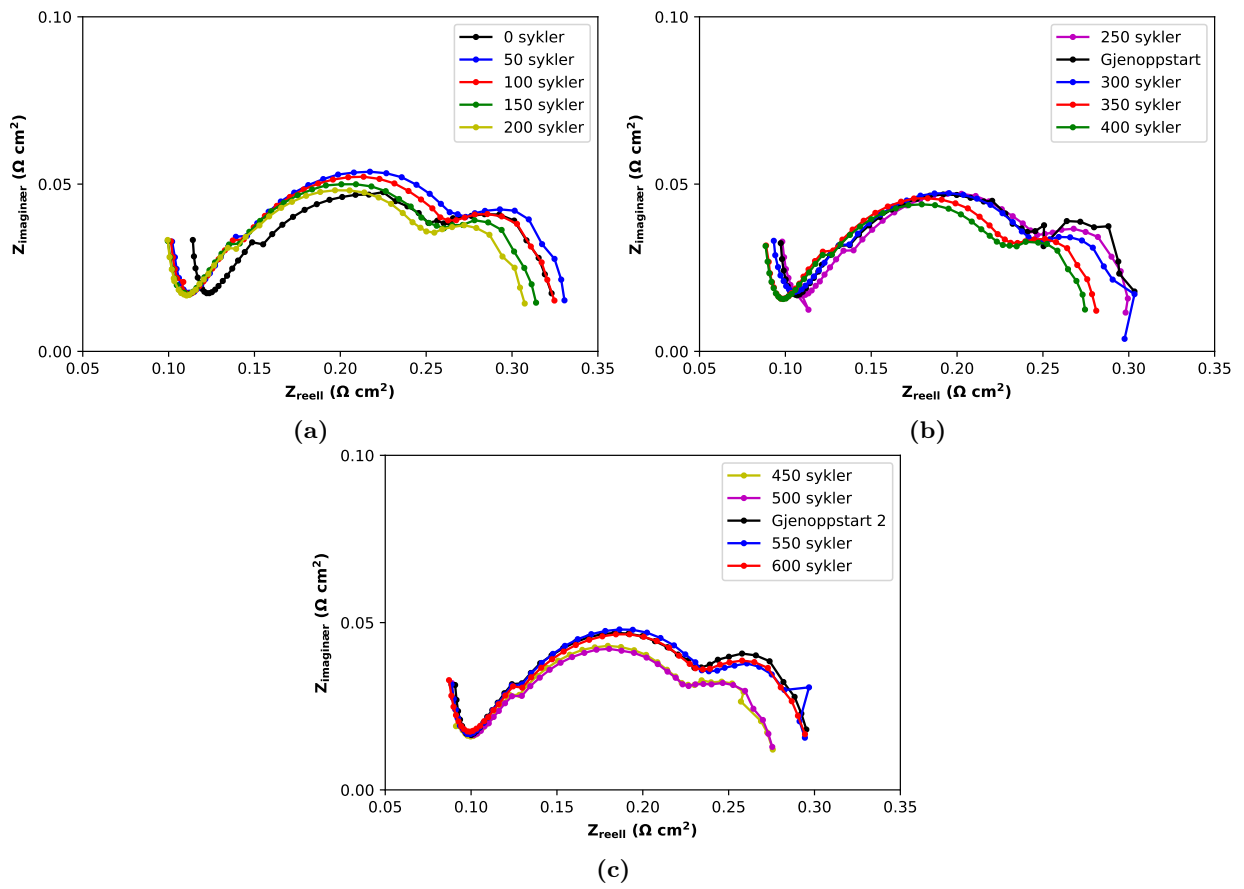
Figur V20: Impedansekurver for in situ brenselcelle med gull på katode og anode, (a) 0-200 sykler, (b) 250-400 sykler og (c) 450-600 sykler.

316L



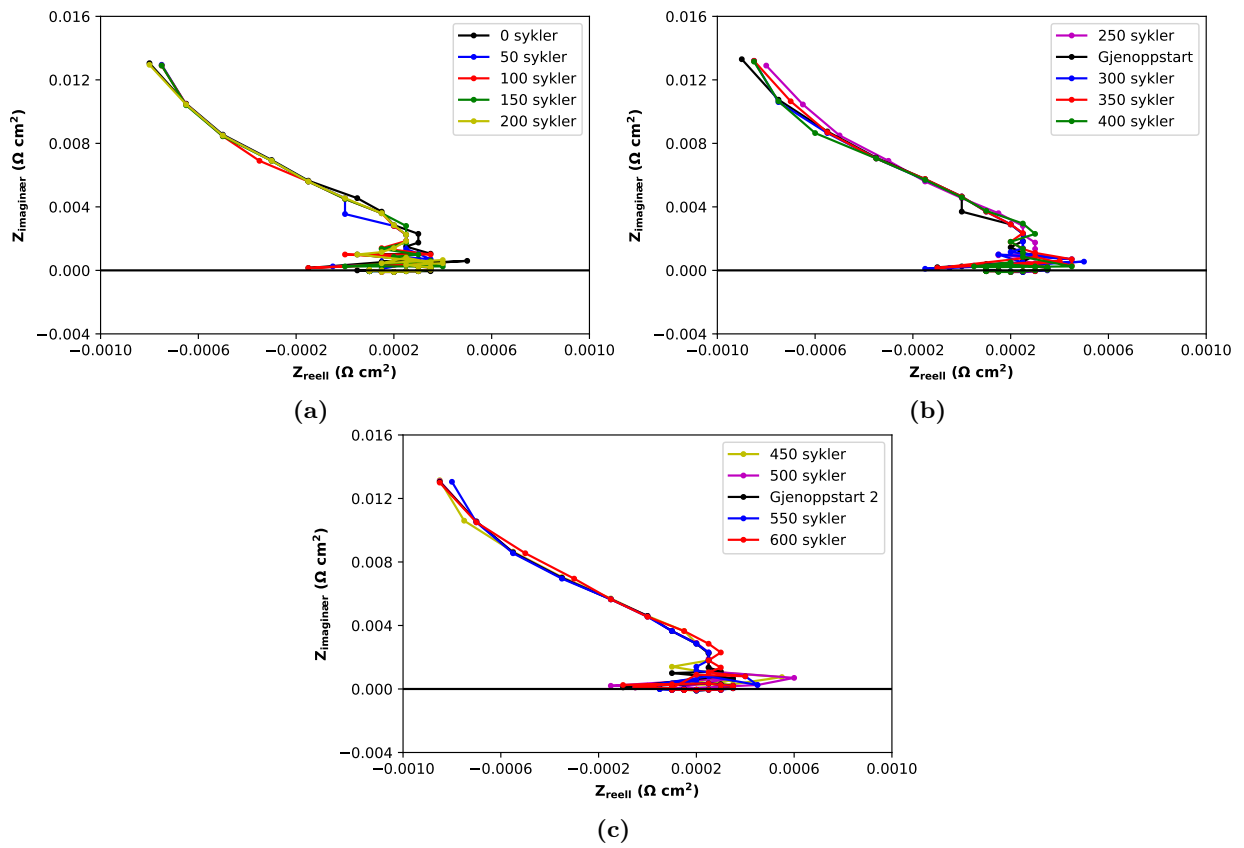
Figur V21: Impedansekurver for in situ brenselcelle med 316L katode og gullanode, (a) 0-200 sykler, (b) 250-400 sykler og (c) 450-600 sykler.

Varmepresset



Figur V22: Impedansekurver for in situ brenselcelle med varmpresset katode og gullanode, (a) 0-200 sykler, (b) 250-400 sykler og (c) 450-600 sykler.

MWCNT



Figur V23: Impedansekurver for in situ brenselcelle med MWCNT katode og gullanode, (a) 0-200 sykler, (b) 250-400 sykler og (c) 450-600 sykler.

Vedlegg L

Estimert kostnad for ex situ BPP

Estimert materialkostnad for ex situ BPP med tinn og MWCNT [10, 7, 54]:

$$C_{BPP} = C_{m, BPP} \cdot m_{BPP} = 0.12 \text{ NOK/g} \cdot 8.0 \text{ g} = 0.96 \text{ NOK}$$

$$C_{tinn} = C_{m, tinn} \cdot m_{tinn} = 0.16 \text{ NOK/g} \cdot 0.60 \text{ g} = 0.10 \text{ NOK}$$

$$C_{MWCNT} = C_{m, MWCNT} \cdot m_{MWCNT} = 88.8 \text{ NOK/g} \cdot 6.44 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 0.57 \text{ NOK}$$

$$C = C_{BPP} + C_{tinn} + C_{MWCNT} = 0.96 \text{ NOK} + 0.10 \text{ NOK} + 0.57 \text{ NOK} = 1.63 \text{ NOK}$$

Estimert materialkostand ekskluderer alle kostnader knyttet til fabrikasjon.

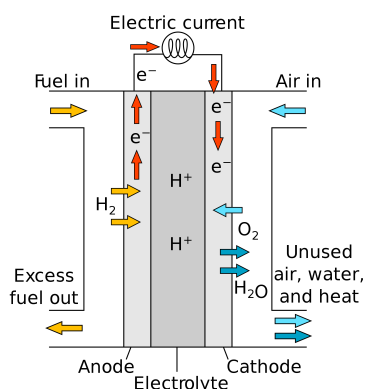
Effekten av karbonbelegg på tinnbelagte og varmpressede bipolare plater for PEM-brenselceller

Amrinder Dhillon, Chido Nnoli, Ruben Gran Nykaas

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet, Institutt for materialteknologi, Trondheim

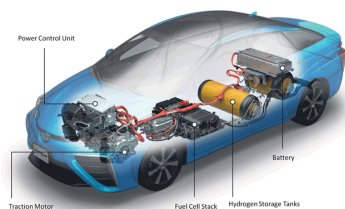
Stadig økende fokus på et bærekraftig samfunn har økt forskning og utvikling av karbonnøytrale energiomformere. Et lovende alternativ til dagens forbrenningsmotorer er protonutvekslende membran brenselceller (PEMFC). Brenselcellen konverterer kjemisk energi fra hydrogen som energikilde til elektrisk energi med kun vann som biprodukt. Generelt benyttes PEMFC i fremkomstmidler, men også stasjonære og bærbare applikasjoner. Sentrale fordeler med PEMFC er lav brukstemperatur, rask oppstartstid, lav vekt, kompakt oppbygning og potensielt høy effekt.

Et PEMFC-system består av en stack med flere komprimerte enkeltceller for å oppnå ønsket spenning og effekt. Cellene er oppbygd av to bipolare plater (BPP), to gassdiffusjonslag (GDL) og én membran elektrode enhet (MEA).

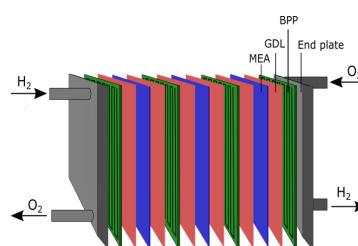


Figur 1: Prinsippkisse for PEMFC [1].

Teknologien er i vinden og flere store aktører tar i bruk PEMFC som alternativ til forbrenningsmotorer og batterier, inkludert Ballard, Samsung, Ford og Toyota. Teknologiske utfordringer jobbes med for å forbedre tilgjengelighet, kostnad, miljøpåvirkning og aksept.

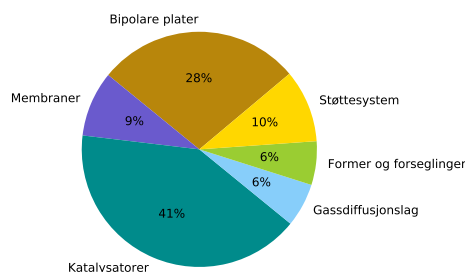


Figur 2: Toyota Mirai hydrogenbil [2].



Figur 3: Komponenter i en PEMFC-stack [3].

Forbedringer av komponenter brukt i PEMFC har senket stackkostnad fra 740 NOK/kW i 2001 til 190 NOK/kW i 2017 [4]. BPP utgjør mer enn 60 % av stackvekt og 28 % av stackkostnad [5, 6].



Figur 4: Fordeling av stackkostnader ved produksjon av 500 000 systemer [5].

BPP er en nøkkelkomponent som gir mekanisk støtte til cellen, kobler enkeltceller i serie og skaper effektiv massetransport inn og ut av cellen. Grafitt er ofte brukt, men må være tykt for å tilfredsstille krav om styrke og gasspermeabilitet. BPP av metall kan redusere stackvekt og volum med 40-50 %, men å oppnå nødvendig ytelses- og kostnadskrav er utfordrende [7]. Egenskaper som høy termisk og elektrisk ledningsevne, høy mekanisk styrke, lav vekt og god korrosjonsmotstand gjør et alternativt materialvalg utfordrende.

Et lovende material for å redusere kostnad, volum og vekt er rustfritt stål. I dette arbeidet har fokuset blitt rettet mot å utvikle et lavkost og varig overflatebelegg for BPP av dette materialet. Målet har vært å minimere kontaktmotstanden i grensesjiktet mellom BPP og GDL samt ivareta god korrosjonsmotstand. BPP av rustfritt stål har lav fabrikkasjonskostnad, høy mekanisk styrke, høy elektrisk- og termisk ledningsevne og kan produseres tynne med lav gasspermeabilitet [8].

En utfordring med rustfritt stål er dannelsen av isolerende oksidsjikt i det korrosive PEMFC-miljøet som øker kontaktmotstanden og senker cellespenningen. Dette har tidligere vært forbedret av McCay et al. [9] med tinnbelagt BPP av rustfritt stål varme-presset til GDL. Dette resulterte i lavere kontaktmotstand før og etter elektrokjemiske tester samt høyere cellespenning.

Arbeidet sikter på å forbedre prinsippet ved å introdusere karbonbelegg i grensesjiktet før varme-pressing. Det ble sprayet belegg av svart karbon, flervegget karbon-nanorør (MWCNT) og grafitt på GDL. Prøve med MWCNT i grensesjiktet hadde lavest kontaktmotstand av karbonmaterialene før og etter kronoamperometri og syklisk voltammetri, og ble derav valgt til brenselcelletester.

PEMFC med og uten karbonbelegg ble konstruert og testet for 600 kjøresyklus med nedstenging og gjenoppstart ved intervaller på 250 sykler. Cellespenningen ble målt kontinuerlig og cellenes ytelse ble kartlagt ved ulike strømtettheter. Cellen med karbonbelegg presterte bedre ved få sykler, men ble tatt igjen av cellen uten belegg etter første intervall. Cellen med karbonbelegg degraderte mer grunnet dårlig massetransport gjennom karbonbelegget. Det ble konkludert at karbonbelegg har en positiv effekt på minimering av kontaktmotstand, men metode for påføring av belegg og mengde belegg kan ha negativ innvirkning på langsiktig celleytelse og må optimaliseres.

Referanser

- [1] *File:Proton Exchange Fuel Cell Diagram.svg*. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Proton_Exchange_Fuel_Cell_Diagram.svg. Des. 2015.
- [2] Longo Toyota. *Toyota Mirai Technology*. <https://www.longtoyota.com/toyota-mirai/hydrogen-vehicle-technology.htm>. Mai 2019.
- [3] Lædre S. «Bipolar Plates for PEM Systems». <http://hdl.handle.net/11250/2417913>. Ph.d.-avh. Norwegian University of Science Technology, sep. 2016.
- [4] Moreno NG, Molina MC, Gervasio D, Francisco J og Robles P. «Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost». I: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 52 (des. 2015). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.157>, s. 897–906.
- [5] Wilson A, Kleen G og Papageorgopoulos D. «Fuel Cell System Cost - 2017». I: *DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record* 17007 (sep. 2017). https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/17007_fuel_cell_system_cost_2017.pdf, s. 1–12.
- [6] Tawfik H, Hung Y og Mahajan D. «Bipolar Plate Durability and Challenges». I: *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386936-4.10005-3>. Elsevier, 2012. Kap. 5, s. 249–291.
- [7] Wang CCH. *V.H.1 Low-Cost PEM Fuel Cell Metal Bipolar Plates*. https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress12/v_h_1_wang_2012.pdf. Okt. 2012.
- [8] Granta Design. *CES EduPack 2018*. Database. Skrivebordsprogram med omfattende materialdatabase. 2018.
- [9] McCay K, Kongstein OE, Oedegaard A, Barnett AO og Seland F. «Soldering a gas diffusion layer to a stainless steel bipolar plate using metallic tin». I: *International Journal of Hydrogen Energy* 43.18 (apr. 2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.188>, s. 9006–9014.

Vedlegg N

Risikovurdering



Detaljert Risikoreport

ID	Status	Dato
31056	Opprettet	15.01.2019
Risikoområde	Risikovurdering: Helse, miljø og sikkerhet (HMS)	Vurdering startet 15.01.2019
Opprettet av	Ruben Gran Nykaas	Tiltak besluttet
Ansvarlig	Ruben Gran Nykaas	Avsluttet

Risikovurdering:

Bacheloroppgave 2019 - En ny generasjon av bipolare plater for PEM brenselceller

Gyldig i perioden:

1/15/2019 - 5/20/2019

Sted:

Trondheim, Gløshaugen, kjemiblokk 2, rom 201, 207, 213, 215, 219, 034B, E-520, A-441 og 223.

Mål / hensikt

Hensikten med oppgaven er å utvikle et nytt, lavkost og varig overflatebelegg for stålbaserte bipolare plater til protonutvekslende-membran brenselceller (PEMFC).

Bakgrunn

Bachelorprosjekt i materialteknologi vår 2019.

Beskrivelse og avgrensninger

Bachelorprosjektet omhandler behandling og testing av bipolare plater. Dette skal utføres ved å ta i bruk elektroplettering, varmepresse, potensostat, ICR, SEM og spraying av karbonpartikler.

Forutsetninger, antakelser og forenklinger

Bipolare plater: Lage, elektroplettere, varmepresse, teste kontaktmotstand og teste i løsning med pH 3 som holder 80 grader celsius. Datablad for karbon legges ved etterhvert som hver enkelt type blir bestemt.

Vedlegg

3 - NTNU - En ny generasjon av bipolare plater for PEM brenselceller.pdf
 HSE Slotolet 53 (Bi additive).pdf
 Sodium Sulfate.pdf
 HSE Slototin 71.pdf
 Sulfuric acid H2SO4 (95%-98%).pdf
 HSE Slototin 72.pdf
 Tin (II) Sulfate.pdf
 Hydrogen.pdf
 Flytende nitrogen.pdf
 Carbon black.pdf
 Karbon nanorør, flervegget.pdf
 Grafit.pdf

Referanser

[Ingen registreringer]

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NTNU)

Unntatt offentlighet jf. Offentlighetsloven § 14

Utskriftsdato:

25.04.2019

Utskrift foretatt av:

Ruben Gran Nykaas





















Side:

1/24



Oppsummering, resultat og endelig vurdering

I oppsummeringen presenteres en oversikt over farer og uønskede hendelser, samt resultat for det enkelte konsekvensområdet.

Farekilde:	Vaske bipolar plate		
Uønsket hendelse:	Eksposering for HCL		
Konsekvensområde:	Helse	Risiko før tiltak:	 Risiko etter tiltak: 
	Ytre miljø	Risiko før tiltak:	 Risiko etter tiltak: 
Uønsket hendelse:	Ukorrekt avfallshåndtering		
Konsekvensområde:	Helse	Risiko før tiltak:	 Risiko etter tiltak: 
	Ytre miljø	Risiko før tiltak:	 Risiko etter tiltak: 
Farekilde:	Elektrolettere bipolar plate		
Uønsket hendelse:	Søl og kontakt med kjemikalier		
Konsekvensområde:	Helse	Risiko før tiltak:	 Risiko etter tiltak: 
	Ytre miljø	Risiko før tiltak:	 Risiko etter tiltak: 
Uønsket hendelse:	Hydrogenutvikling		
Konsekvensområde:	Ytre miljø	Risiko før tiltak:	 Risiko etter tiltak: 
Uønsket hendelse:	Ukorrekt avfallshåndtering		
Konsekvensområde:	Helse	Risiko før tiltak:	 Risiko etter tiltak: 
	Ytre miljø	Risiko før tiltak:	 Risiko etter tiltak: 
Farekilde:	Varmepresse bipolar plate		
Uønsket hendelse:	Varme- og klemskade		
Konsekvensområde:	Helse	Risiko før tiltak:	 Risiko etter tiltak: 



Farekilde: Måle kontaktmotstand med Interfacial Contact Resistance (ICR)

Uønsket hendelse: Klemskade

Konsekvensområde: Helse Risiko før tiltak: Risiko etter tiltak:

Uønsket hendelse: Strømgjennomgang

Konsekvensområde: Helse Risiko før tiltak: Risiko etter tiltak:

Farekilde: Korrosjonstest

Uønsket hendelse: Søl og kontakt med kjemikalier

Konsekvensområde: Helse Risiko før tiltak: Risiko etter tiltak:
Ytre miljø Risiko før tiltak: Risiko etter tiltak:

Uønsket hendelse: Varmeskade

Konsekvensområde: Helse Risiko før tiltak: Risiko etter tiltak:

Uønsket hendelse: Ukorrekt avfallshåndtering

Konsekvensområde: Helse Risiko før tiltak: Risiko etter tiltak:
Ytre miljø Risiko før tiltak: Risiko etter tiltak:

Farekilde: Scanning electron microscope (SEM)

Uønsket hendelse: Materiell skade

Konsekvensområde: Materielle verdier Risiko før tiltak: Risiko etter tiltak:

Farekilde: Spraye karbonløsningen

Uønsket hendelse: Søl og kontakt med kjemikalier

Konsekvensområde: Helse Risiko før tiltak: Risiko etter tiltak:
Ytre miljø Risiko før tiltak: Risiko etter tiltak:

Vedlegg N

Risikovurdering



Detaljert Risikorapport

Farekilde: **Spraye karbonløsningen**

Uønsket hendelse: **Ultrasonisk probe**

Konsekvensområde: Materielle verdier

Risiko før tiltak: Risiko etter tiltak:

Uønsket hendelse: **Lysmikroskop**

Konsekvensområde: Materielle verdier

Risiko før tiltak: Risiko etter tiltak:

Farekilde: **Flytende nitrogen**

Uønsket hendelse: **Kuldeskade**

Konsekvensområde: Helse

Risiko før tiltak: Risiko etter tiltak:

Farekilde: **Prøvepreparering**

Uønsket hendelse: **Inhalering av EpoFix**

Konsekvensområde: Helse

Risiko før tiltak: Risiko etter tiltak:

Uønsket hendelse: **Kuttskade**

Konsekvensområde: Helse
Materielle verdier

Risiko før tiltak: Risiko etter tiltak:
Risiko før tiltak: Risiko etter tiltak:

Endelig vurdering

Bruk av elektrisk utstyr har lav risiko til å gi elektrisk sjokk ved elektrokjemiske tester. Dette grunnet sikkerhetstiltakene som er gjort.



Involverte enheter og personer

En risikovurdering kan gjelde for en, eller flere enheter i organisasjonen. Denne oversikten presenterer involverte enheter og personell for gjeldende risikovurdering.

Enheter /-er risikovurderingen omfatter

- Institutt for materialteknologi

Deltakere

Chido Chibuzo Nnoli
Amrinder Pal Singh Dhillon
Katie McCay
Frode Seland
Ruben Gran Nykaas

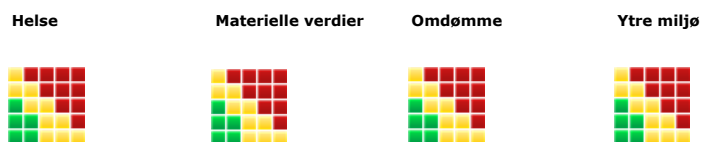
Lesere

Eva Rise
Magnus Bentzen Følstad

Andre involverte/interessenter

[Ingen registreringer]

Følgende akseptkriterier er besluttet for risikoområdet Risikovurdering: Helse, miljø og sikkerhet (HMS):





Oversikt over eksisterende, relevante tiltak som er hensyntatt i risikovurderingen

I tabellen under presenteres eksisterende tiltak som er hensyntatt ved vurdering av sannsynlighet og konsekvens for aktuelle uønskede hendelser.

Farekilde	Ønsket hendelse	Tiltak hensyntatt ved vurdering
Vaske bipolar plate	Eksposering for HCL	Hansker
	Eksposering for HCL	Sikkerhetsbriller
	Eksposering for HCL	Avtrekkskap
	Eksposering for HCL	Opplæring
	Ukorrekt avfallshåndtering	Avfallshåndtering
Elektrolettene bipolar plate	Søl og kontakt med kjemikalier	Hansker
	Søl og kontakt med kjemikalier	Sikkerhetsbriller
	Søl og kontakt med kjemikalier	Opplæring
	Søl og kontakt med kjemikalier	Avfallshåndtering
	Hydrogenutvikling	Avtrekkskap
	Hydrogenutvikling	Hydrogenalarm
	Ukorrekt avfallshåndtering	Avfallshåndtering
Varmepresse bipolar plate	Varme- og klemskade	Sikkerhetsbriller
	Varme- og klemskade	Opplæring
	Varme- og klemskade	Lukket område
Måle kontaktmotstand med Interfacial Contact Resistance (ICR)	Klemskade	Sikkerhetsbriller
	Strømgjennomgang	Opplæring
Korrosjonstest	Søl og kontakt med kjemikalier	Hansker
	Søl og kontakt med kjemikalier	Sikkerhetsbriller
	Søl og kontakt med kjemikalier	Lokalt ventilasjonspunkt
	Søl og kontakt med kjemikalier	Opplæring
	Varmeskade	Opplæring
	Ukorrekt avfallshåndtering	Avfallshåndtering
Scanning electron microscope (SEM)	Materiell skade	Opplæring
Spraye karbonløsningen	Søl og kontakt med kjemikalier	Hansker
	Søl og kontakt med kjemikalier	Sikkerhetsbriller
	Søl og kontakt med kjemikalier	Avtrekkskap
	Søl og kontakt med kjemikalier	Opplæring
	Søl og kontakt med kjemikalier	Filtermaske
	Ultrasonisk probe	Sikkerhetsbriller
	Ultrasonisk probe	Opplæring
	Ultrasonisk probe	Avfallshåndtering
	Ultrasonisk probe	Lukket område

Vedlegg N

Risikovurdering



Detaljert Risikoreport

Spraye karbonløsningen	Lysmikroskop	Sikkerhetsbriller
	Lysmikroskop	Opplæring
Flytende nitrogen	Kuldeskade	Hansker
	Kuldeskade	Sikkerhetsbriller
	Kuldeskade	Opplæring
	Kuldeskade	Visir
Prøvepreparering	Inhalering av EpoFix	Hansker
	Inhalering av EpoFix	Sikkerhetsbriller
	Inhalering av EpoFix	Avtrekksskap
	Inhalering av EpoFix	Opplæring
	Kuttskade	Sikkerhetsbriller
	Kuttskade	Avtrekksskap
	Kuttskade	Opplæring

Eksisterende og relevante tiltak med beskrivelse:

Hansker

Hansker brukes etter behov

Sikkerhetsbriller

Alltid på når anvist

Avtrekksskap

Forsøk på laboratorium utføres med avtrekksskap ved behov

Lokalt ventilasjonspunkt

Kan plasseres over arbeidsbenk

Opplæring

Utført opplæring for relevant utstyr og maskineri

Avfallshåndtering

Avfall håndteres etter vedlagt datablad

Lukket område

Varmepresse er lokalisert i lukket område

Hydrogenalarm

Det er montert hydrogenalarm på laboratoriet

Filtermaske

Brukes ved behov for å hindre inhalering av mindre partikler

Visir

Brukes ved behov



Risikoanalyse med vurdering av sannsynlighet og konsekvens

I denne delen av rapporten presenteres detaljer dokumentasjon av de farer, uønskede hendelser og årsaker som er vurdert. Innledningsvis oppsummeres farer med tilhørende uønskede hendelser som er tatt med i vurderingen.

Følgende farer og uønskede hendelser er vurdert i denne risikovurderingen:

- **Vaske bipolar plate**
 - Eksponering for HCL
 - Ukorrekt avfallshåndtering
- **Elektroplettere bipolar plate**
 - Søl og kontakt med kjemikalier
 - Hydrogenutvikling
 - Ukorrekt avfallshåndtering
- **Varmepresse bipolar plate**
 - Varme- og klemskade
- **Måle kontaktmotstand med Interfacial Contact Resistance (ICR)**
 - Klemskade
 - Strømgjennomgang
- **Korrosjonstest**
 - Søl og kontakt med kjemikalier
 - Varmeskade
 - Ukorrekt avfallshåndtering
- **Scanning electron microscope (SEM)**
 - Materiell skade
- **Spraye karbonløsningen**
 - Søl og kontakt med kjemikalier
 - Ultrasonisk probe
 - Lysmikroskop
- **Flytende nitrogen**
 - Kuldeskade
- **Prøvepreparering**
 - Inhalering av EpoFix
 - Kuttskade



Detaljert oversikt over farekilder og uønskede hendelser:

Farekilde: Vaske bipolar plate

Uønsket hendelse: Eksponering for HCL

Bipolar plate vaskes i saltsyre før den belegges

Årsak: Kontakt og søl av HCL

Beskrivelse:

HCL kan søles og det kan komme i kontakt med øyne og hud

Sannsynlighet for hendelsen (felles for alle konsekvensområder): **Svært lite sannsynlig (1)**

Kommentar:

Opplæring og korrekt håndtering av kjemikalier

Konsekvensområde: Helse

Vurdert konsekvens: **Liten (1)**

Kommentar: Lav konsentrasjon HCL benyttes, men vil være etsende mot hud og øyne

Risiko:



Konsekvensområde: Ytre miljø

Vurdert konsekvens: **Liten (1)**

Kommentar: Lav konsentrasjon HCL benyttes, men kan søles

Risiko:





Uønsket hendelse: Ukorrekt avfallshåndtering

Sannsynlighet for hendelsen (felles for alle konsekvensområder):

Svært lite sannsynlig (1)

Kommentar:

Opplæring i hvor avfall skal kastes. Datablad brukes.

Konsekvensområde: Helse

Vurdert konsekvens: **Liten (1)**

Kommentar: Kan komme i kontakt med kjemikalier

Risiko:

**Konsekvensområde: Ytre miljø**

Vurdert konsekvens: **Middels (2)**

Kommentar: HCL, kan søles eller kastes på feil sted

Risiko:





Farekilde: Elektroplettere bipolar plate

Bipolar plate plasseres i elektropletteringsbad og strøm tilføres

Uønsket hendelse: Søl og kontakt med kjemikalier

Kontakt med elektropletteringsløsning som inneholder H2SO4

Årsak: Kontakt med kjemikalier

Beskrivelse:

Kontakt med elektropletteringsløsning som inneholder H2SO4

Sannsynlighet for hendelsen (felles for alle konsekvensområder): **Svært lite sannsynlig (1)**

Kommentar:

Vi brukes hansker og sikkerhetsbriller for å unngå kontakt med løsningen.

Konsekvensområde: Helse

Vurdert konsekvens: **Middels (2)**

Kommentar: Løsningen er fortennet, men kontakt med løsningen kan fortsatt forekomme. Ved bruk av hansker og sikkerhetsbriller reduseres konsekvensen av uønsket hendelse

Risiko:



Konsekvensområde: Ytre miljø

Vurdert konsekvens: **Liten (1)**

Kommentar: Tørk opp fort, bruk vann

Risiko:





Uønsket hendelse: Hydrogenutvikling

En liten mengde hydrogenutvikling fremkommer på overflaten av bipolar plate når strøm tilføres

Årsak: Hydrogenutvikling

Sannsynlighet for hendelsen (felles for alle konsekvensområder): **Svært lite sannsynlig (1)**

Kommentar:

Det er kun en liten mengde hydrogen som produseres. Hydrogenalarmer er montert i laboratoriet

Konsekvensområde: Ytre miljø

Vurdert konsekvens: **Liten (1)**

Kommentar: Hydrogenalarm utløses

Risiko:



Uønsket hendelse: Ukorrekt avfallshåndtering

Sannsynlighet for hendelsen (felles for alle konsekvensområder): **Svært lite sannsynlig (1)**

Kommentar:

Opplæring i hvor avfall skal kastes. Datablad brukes.

Konsekvensområde: Helse

Vurdert konsekvens: **Liten (1)**

Kommentar: Kan komme i kontakt med kjemikalier

Risiko:



Konsekvensområde: Ytre miljø

Vurdert konsekvens: **Middels (2)**

Kommentar: Elektroletteringsbad (H₂SO₄, Tin(II) sulfat, Slototin 71 og Slototin 72), kan søles eller kastes på feil sted

Risiko:





Farekilde: Varmepresse bipolar plate

Uønsket hendelse: Varme- og klemskade

Årsak: Klemskade

Beskrivelse:

Hender kan bli fastklemt

Årsak: Varmeskade

Beskrivelse:

Varmeplate holder 230 grader celsius

Sannsynlighet for hendelsen (felles for alle konsekvensområder):

Lite sannsynlig (2)

Kommentar:

Varmepresse er avgrenset i lukket område

Konsekvensområde: Helse

Vurdert konsekvens: **Middels (2)**

Kommentar: Varmepressen opererer under høyt trykk og 230 grader celsius, dette er ikke livstruende varmt, men kan fortsatt forårsake skade

Risiko:



Farekilde: Måle kontaktmotstand med Interfacial Contact Resistance (ICR)

Kontaktresistans måles på alle platene før og etter korrosjonstesting

Uønsket hendelse: Klemskade

Årsak: Klemskade

Beskrivelse:

Trykk påsettes mellom to plater hvor bipolar plate skal plasseres, fingre kan havne i klem

Sannsynlighet for hendelsen (felles for alle konsekvensområder): **Svært lite sannsynlig (1)**

Kommentar:

Trykk påsettes i etterkant av bipolar plate plassering

Konsekvensområde: Helse

Vurdert konsekvens: **Liten (1)**

Kommentar: Trykk starter fra null og må økes gradvis i etterkant av bipolar plate plassering. Manuell trykkjustering som minimerer risiko for klemskader.

Risiko:



Uønsket hendelse: Strømgjennomgang

Årsak: Kontakt med strøm

Sannsynlighet for hendelsen (felles for alle konsekvensområder): **Svært lite sannsynlig (1)**

Kommentar:

ICR skrur av når bipolar plate skal flyttes

Konsekvensområde: Helse

Vurdert konsekvens: **Middels (2)**

Kommentar: Strømføring kan være høy

Risiko:





Farekilde: Korrosjonstest

De bipolare platene blir korrosjonstestet i en løsning med pH 3 som varmes opp til 80 grader celsius

Uønsket hendelse: Søl og kontakt med kjemikalier

Årsak: Kontakt med kjemikalier

Sannsynlighet for hendelsen (felles for alle konsekvensområder): **Lite sannsynlig (2)**

Kommentar:

Ved bruk av hansker, sikkerhetsbriller og lokal ventilasjon med et forsiktig tankesett vil sannsynligheten for skade være lav. Løsning fortynnet med pH 3.

Konsekvensområde: Helse

Vurdert konsekvens: **Liten (1)**

Kommentar: Varmeplatene blir ikke farlig varme og løsningen er fortynnet med pH 3

Risiko:



Konsekvensområde: Ytre miljø

Vurdert konsekvens: **Liten (1)**

Kommentar: Ved søl eller ukorrekt behandling av kjemikalier kan miljø og helse være utsatt

Risiko:





Uønsket hendelse: Varmeskade

Årsak: Varmeskade

Beskrivelse:

Plate holder 150 grader celsius

Sannsynlighet for hendelsen (felles for alle konsekvensområder):

Svært lite sannsynlig (1)

Kommentar:

Forsøket utføres med økende temperatur

Konsekvensområde: Helse

Vurdert konsekvens: **Middels (2)**

Kommentar: Ved kontakt med plate er det fare for varmeskade, ikke livstruende

Risiko:



Uønsket hendelse: Ukorrekt avfallshåndtering

Årsak: Ukorrekt avfallshåndtering

Sannsynlighet for hendelsen (felles for alle konsekvensområder):

Svært lite sannsynlig (1)

Kommentar:

Opplæring i hvor avfall skal kastes. Datablad brukes.

Konsekvensområde: Helse

Vurdert konsekvens: **Liten (1)**

Kommentar: Kan komme i kontakt med løsning

Risiko:



Konsekvensområde: Ytre miljø

Vurdert konsekvens: **Middels (2)**

Kommentar: Fortynnet H2SO4, kan søles eller kastes på feil sted

Risiko:



Vedlegg N

Risikovurdering



Detaljert Risikoreport

Farekilde: Scanning electron microscope (SEM)

Se på bipolar plate før og etter utførte laboratoriums eksperimenter

Uønsket hendelse: Materiell skade

Årsak: Ved ukorrekt eller uforsiktig bruk kan SEM bli ødelagt

Sannsynlighet for hendelsen (felles for alle konsekvensområder): **Svært lite sannsynlig (1)**

Kommentar:

Ved korrekt bruk og opplæring er sannsynligheten lav for å ødelegge SEM

Konsekvensområde: Materielle verdier

Vurdert konsekvens: **Middels (2)**

Kommentar: SEM er en dyr maskin som vil koste mye å reparere eller erstatte

Risiko:





Farekilde: Spraye karbonløsningen

Spraye karbon på BPP etter elektroplettering. Løsning opprettes med ultrasonisk bad og probe

Uønsket hendelse: Søl og kontakt med kjemikalier

Kan komme i kontakt med eller inhalere karbon

Årsak: Lage sprayløsning

Beskrivelse:

Karbon veies og blandes for å lage sprayløsning

Årsak: Spraying

Beskrivelse:

Sprayløsning sprayeres på BPP

Sannsynlighet for hendelsen (felles for alle konsekvensområder): **Svært lite sannsynlig (1)**

Kommentar:

Veiling og spraying utføres i avtrekksskap med filtermaske, hansker og sikkerhetsbriller

Konsekvensområde: Helse

Vurdert konsekvens: **Middels (2)**

Kommentar: Karbon kan være helseskadelig ved inhalering

Risiko:



Konsekvensområde: Ytre miljø

Vurdert konsekvens: **Liten (1)**

Kommentar: Karbon kan komme i kontakt med øyne og kropp ved veiling og spraying

Risiko:





Farekilde: Flytende nitrogen

Knekke bipolare plater med flytende nitrogen for å undersøke tverrsnitt

Uønsket hendelse: Kuldeskade

Kan komme i kontakt med kjemikalie

Årsak: Ukorrekt håndtering av kjemikalie

Beskrivelse:

Flytende nitrogen kan innåndes eller komme i kontakt med øyne og hud

Sannsynlighet for hendelsen (felles for alle konsekvensområder): **Svært lite sannsynlig (1)**

Kommentar:

Opplæring i bruk av flytende nitrogen. Kuldehansker, visir og sikkerhetsbriller benyttes ved håndtering

Konsekvensområde: Helse

Vurdert konsekvens: **Middels (2)**

Kommentar: Ved kontakt med flytende nitrogen kan frostskafer forekomme. Ved mindre mengder er det helseskadelig, men ikke livstruende. Høy konsentrasjon kan medføre kvelning

Risiko:





Farekilde: Prøvepreparering

Støping av prøve med EpoFix og kutting med sag

Uønsket hendelse: Inhalering av EpoFix

Årsak: Inhalering av EpoFix

Beskrivelse:

Uforsiktig bruk av EpoFix kan være helseskadelig

Sannsynlighet for hendelsen (felles for alle konsekvensområder):

Svært lite sannsynlig (1)

Kommentar:

Benytter avtrekksskap og hansker

Konsekvensområde: Helse

Vurdert konsekvens: **Liten (1)**

Kommentar: Inhalering kan gjøre deg svimmel

Risiko:



Uønsket hendelse: Kuttskade

Årsak: Kutting av prøver med sag

Beskrivelse:

Kan kutte seg eller ødelegge sagblader

Sannsynlighet for hendelsen (felles for alle konsekvensområder):

Svært lite sannsynlig (1)

Kommentar:

Kutting med sag utføres i lukket skap

Konsekvensområde: Helse

Vurdert konsekvens: **Liten (1)**

Kommentar: Sag kan kun skrues på etter skap lukkes

Risiko:



Vedlegg N

Risikovurdering



Detaljert Risikoreport

Konsekvensområde: Materielle verdier

Vurdert konsekvens: **Liten (1)**

Kommentar: Sagblad kan bli ødelagt ved kutting

Risiko:



Vedlegg N

Risikovurdering



Detaljert Risikoreport

Oversikt over besluttede risikoreducerende tiltak:

Under presenteres en oversikt over risikoreducerende tiltak som skal bidra til å reduseres sannsynlighet og/eller konsekvens for uønskede hendelser.

Detaljert oversikt over besluttede risikoreducerende tiltak med beskrivelse:

Vedlegg N

Risikovurdering



Detaljert Risikoreport

Detaljert oversikt over vurdert risiko for hver farekilde/uønsket hendelse før og etter besluttede tiltak