

## Schlussbericht (öffentlich)

ZE: <b>Forschungszentrum Jülich GmbH</b>	Förderkennzeichen: <b>03ET2030F</b>
Vorhabenbezeichnung: <b>Robuste Bipolarplatten für HT-PEFC (RoBiPo)</b>	
Projektleiter: <b>Prof. Dr. Werner Lehnert</b>	
Laufzeit des Vorhabens: <b>01.07.2011 – 31.03.2015</b>	
Berichtszeitraum: <b>01.07.2011 – 31.03.2015</b>	

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

**Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor**

## **I. Kurzdarstellungen**

### **1. Aufgabenstellung**

Für das Forschungszentrum Jülich (FZJ) haben sich die Aufgaben im Verlaufe des Projektes erweitert. Neben den ursprünglich geplanten grundlegenden Arbeiten zur Aufklärung der elektrochemischen Korrosionsvorgänge in metallischen Bipolarplatten wurden durch den Ausstieg der Fa. Enymotion aus dem Projekt einige Arbeitspakete zur technischen Entwicklung von Bipolarplatte und Stack übernommen.

Zunächst werden die Lebensdaueranforderungen an das metallische Bipolarplattenmaterial für die verschiedenen Anwendungen spezifiziert und die typischen Betriebsbedingungen festgelegt. Der wissenschaftliche Teil der Korrosionsuntersuchungen beinhaltet notwendigerweise eine themenbezogene Recherche in der einschlägigen Literatur. Für die elektrochemischen Untersuchungen sind im nächsten Schritt die erforderlichen Versuchsaapparaturen aufzubauen. Die experimentellen Studien erfolgen in separaten Arbeitspaketen mit den Überschriften: Ex-situ-Messungen, Post-mortem-Analysen, Prüfung, Versagensanalyse und In-situ-Messungen.

Die von Enymotion übernommenen Aufgaben umfassen die mechanischen und verfahrenstechnischen Arbeiten (strömungstechnische und wärmetechnische Auslegung, Dichtungskontrolle) rund um die metallische Bipolarplatte im Stackverbund. Mit dem experimentellen Nachweis eines Stackbetriebs mit simuliertem Reformat wird das Projekt abgeschlossen.

### **2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

Das Projekt umfasst nicht nur die isolierte Entwicklung der Kernkomponente metallische Bipolarplatte. Darüber hinaus wird auch betrachtet, wie sich die Bipolarplatte im Stackverbund verhält. Erst wenn der Gesamtaufbau erfolgreich getestet ist, kann man von einer robusten Bipolarplatte sprechen. Deshalb ist eine zwingende Voraussetzung für das Projekt, dass das Projektkonsortium alle Kompetenzen vereinigt, die dazu notwendig sind. Das FZJ besitzt Expertise in den Bereichen Elektrochemie, chemische und elektrochemische Analytik, Zell- und Stacktest sowie Auslegung und Design von Stacks und Stackkomponenten. Gekoppelt mit den Möglichkeiten zur Herstellung von metallischen Bipolarplatten (Gräbener), Herstellung von Metallfolien (Wickeder Westfalenstahl), Beschichtung von Metalloberflächen (Diaccon) und Applikation von Dichtungen (Polyprocess) besteht im Projektkonsortium ein fundiertes Knowhow.

### **3. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Die Fa. Enymotion war ursprünglich ein zentraler Partner im Projekt RoBiPo. Sie hatte die Dreifachfunktion des Anwenders, des Projektführers und des zentralen Technologieentwicklers. Das Projekt war zunächst auf die Erforschung eines alternativen Stacks für das Enymotion-HT-PEFC-System ausgerichtet. Der Ausstieg der Fa. Enymotion hat den ursprünglichen Teil der FZJ-Arbeiten (Korrosionsuntersuchungen) nicht beeinflusst.

Teile der Enymotion-Arbeitspakete (AP 1.3 bis AP 1.7) wurden etwa zur Projektmitte nach Bewilligung eines Aufstockungsantrages vom FZJ übernommen.

#### **4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde**

Im Bereich der Stackentwicklung für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen sind Bipolarplatten aus Graphit-Kompositmaterialien Stand der Technik. Sie zeichnen sich aus durch eine hohe chemische Robustheit bei ausreichend guten Werten für die thermische und elektrische Leitfähigkeit. Insbesondere bei der Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC) ist durch die Verwendung von hochkonzentrierter Phosphorsäure als Elektrolyt mit einem starken korrosiven Angriff auf die Bipolarplatte zu rechnen. Die Standardmaterialien zeigen hier (abgesehen von einer massiven Einlagerung von Phosphorsäure) ein ausreichend gutes Verhalten.

Problematisch bei der Verwendung von graphitischen Bipolarplatten sind deren hohes Gewicht und deren großes Bauvolumen. Dies resultiert in geringen gravimetrischen und volumetrischen Leistungsdichten der Stacks. Für die vorgesehenen Anwendungen ist dies sehr nachteilig bzw. lässt im schlimmsten Fall eine Systemintegration in den verfügbaren Bauraum nicht zu.

Bipolarplatten auf der Basis von dünnen Metallfolien versprechen nach eigenen Vorab-Abschätzungen eine Erhöhung der Stackleistungsdichte um den Faktor 3 bis 5. Wesentliche zu lösende Herausforderungen für metallische Bipolarplatten von HT-PEFC-Stacks sind:

- Korrosionsbedingungen im Zellbetrieb (hohe Temperatur von 160 bis 180 °C, Kontakt mit 85%-iger Phosphorsäure, elektrisches Potential 0,5 bis 1 V)
- Ausbildung nicht leitender Deckschichten (Metall-Phosphate,...)
- Aufgrund des geringen Materialeinsatzes für die Bipolarplatten (Metallfolien) besteht die Gefahr des Ausbildens von „Hotspots“ bei der Wärmeübertragung (Heizen/Kühlen). Materialschädigungen (insbesondere der MEA) sind nicht auszuschließen.
- Bipolarplatten aus Metallfolien sind duktiler als Graphitplatten, die Stackabdichtung ist aber wegen der stärkeren Verformbarkeit schwieriger.

#### **5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Die Änderung des geplanten Projektablaufes hat die weitere Zusammenarbeit und den Erfolg des Projektes nicht maßgeblich negativ beeinflusst. Das Konsortium hat sehr gut kooperiert. Absprachen wurden durch enge persönliche Kontakte und nach Bedarf sehr unbürokratisch getroffen. Durch regelmäßige und auch bedarfsorientierte Arbeitstreffen wurden Zwischenergebnisse präsentiert und diskutiert sowie die weitere Vorgehensweise abgestimmt. Die Lieferwege zwischen den Partnern für die Testplatten funktionierten vorbildlich.

## **II. Eingehende Darstellung**

### **Wissenschaftlich-technische Ergebnisse**

Im Rahmen des Forschungsprojektes RoBiPo wurde am Forschungszentrum Jülich im Zeitraum 01.07.2011 – 31.03.2015 zunächst das Arbeitspaket 5 mit den Subarbeitspaketen 5.1 bis 5.9 bearbeitet. Nach dem Ausstieg der Fa. Enymotion aus dem Projekt hat das Forschungszentrum Jülich neben den Korrosionsthemen zusätzlich einen Teil des Arbeitspaketes 1, konkret die Subarbeitspakete 1.3 bis 1.7, zur Auslegung und Konstruktion der metallischen Bipolarplatte sowie zum Test der Bipolarplatte in einer realen Stackumgebung bearbeitet (s. Aufstockungsantrag).

#### **AP 1.3: Auslegung des Stacks mit metallischen Bipolarplatten**

Bei einem HT-PEFC-Stack mit metallischen Bipolarplatten ist die angestrebte Leistungsklasse ein zentraler Aspekt der Auslegung. In Absprache mit den Projektpartnern wird eine konzeptionelle Entwicklung eines Stacks der kleineren kW-Klasse (1 bis 10 kW) angestrebt, der beispielsweise zur mobilen Bordstromerzeugung Anwendung findet. Um die Anzahl der Zellen im Stack zu begrenzen, ist es notwendig eine möglichst große aktive MEA-Fläche zu verwenden. Diese kann jedoch nicht beliebig vergrößert werden, da aus der Entwicklung von Stacks mit graphitischen Bipolarplatten bekannt ist, dass große aktive Flächen zu Medienabdichtungsproblemen führen können, da die Dichtungsfläche / -länge ebenfalls ansteigt. Als Kompromiss wird daher eine aktive MEA-Fläche von etwa 100 cm<sup>2</sup> angestrebt.

Die Ausführung der Bipolarplatte wird einerseits durch die Strömungsverteilung der Brenngase beeinflusst, andererseits durch die Wahl des Kühlkonzeptes. Beide Faktoren bestimmen, ob eine metallische Bipolarplatteneinheit aus einer Schale, zweischalig oder sogar dreischalig aufgebaut werden sollte. Bei einem einschaligen Aufbau kann eine Kühlung nur über einen erhöhten Kathodenluftvolumenstrom erfolgen. Zweischalige oder dreischalige Aufbauten ermöglichen eine aktive Kühlung mit einem Kühlmedium, welches durch den Freibereich auf der Rückseite der Brenngasflowfields strömen kann, oder durch einen dreiteiligen Aufbau durch einen dementsprechend definierten Strömungskanal geleitet wird. Aufgrund der mit dem dreischaligen Design verbundenen erhöhten Kosten wird dieses Konzept nicht weiter verfolgt. Ebenfalls kann für die HT-PEFC der kW-Klasse eine Kathodenluftkühlung nicht energieeffizient umgesetzt werden.

Ziel des Projektes ist es, am Ende einen funktionierenden Stackbetrieb nachzuweisen. Wesentliche Merkmale sollen die Robustheit bezüglich der Leistungsfähigkeit und der Medienabdichtung sein. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die geplanten Randbedingungen für die Stackauslegung zusammengefasst.

Tabelle 1: Randbedingungen für die Stackauslegung

Aktive Zellfläche	100 cm <sup>2</sup>
Zellenzahl	5...10
Brenngase	Wasserstoff, Reformat
Anodenstöchiometrie	2
Kathodenstöchiometrie	2
Stromdichte	0...500 mA/cm <sup>2</sup>

Damit ergeben sich pro Zelle die folgenden maximalen Normvolumenströme (bezogen auf 0°C und 1013,25 bar) für ein Reformat (50 % H<sub>2</sub>) und Luft:

- Max. Normvolumenstrom Reformat: 1,39 I<sub>n</sub>/min
- Max. Normvolumenstrom Luft: 1,66 I<sub>n</sub>/min

Damit liegen die Volumenströme auf Anoden- und Kathodenseite in der gleichen Größenordnung. Dies bringt bezüglich der Bipolarplattengestaltung entscheidende Vorteile. Die Flowfieldstrukturen der zwei Seiten können identisch ausgeführt werden. Damit ist ein einschaliges Konzept möglich. Selbst bei einem Bipolarplattenkonzept bestehend aus 2 Schalen mit innerer Kühlmediendurchströmung bräuchte für die Herstellung der Halbschalen nur ein Werkzeug verwendet werden.

In AP 1.6 wird dargelegt, dass das ursprünglich geplante Bipolarplattenkonzept mit einer Abwärmeabfuhr über Umgebungsluft zu extremen Temperaturgradienten im Bereich der aktiven Zellfläche führt. Die Gefahr der Zerstörung durch Hotspots (oder zumindest starker Alterung) von Zellbereichen ist sehr groß. Nach projektinternen Diskussionen mit den Partnern wurde entschieden, die Temperierung (Kühlung und Aufheizung) mittels eines Wärmeträgermediums zu realisieren, welches im gesamten Betriebsbereich flüssig ist. Das FZJ hat hier mit technischem Polyglykol (z. B. Fragoltherm<sup>®</sup> der Fa. Fragol) sehr gute Erfahrungen gemacht.

#### **AP 1.4: Simulation des Druckverlustes und der Leistung der Brennstoffzelle mit metallischen Bipolarplatten**

Der Druckverlust und damit verbunden die Zelleistung kann bei metallischen und graphitischen Bipolarplatten signifikant unterschiedlich sein. Bedingt durch den Herstellungsprozess sind die Flowfieldkanten bei metallischen Bipolarplatten deutlich stärker abgerundet als bei graphitischen. In Verbindung mit größeren Kanalbreiten besteht bei metallischen Bipolarplatten eine erhöhte Gefahr des Eindringens der Gasdiffusionslage der MEA in die Kanäle hinein. Dies würde zu einem erhöhten Druckverlust und zu einer verringerten Zelleistung führen. Um dies im Vorfeld zu untersuchen, wurde abweichend von der geplanten Simulation ein experimentelles Versuchsprogramm durchgeführt. In Abbildung 1 ist der Testbaubau zu sehen.

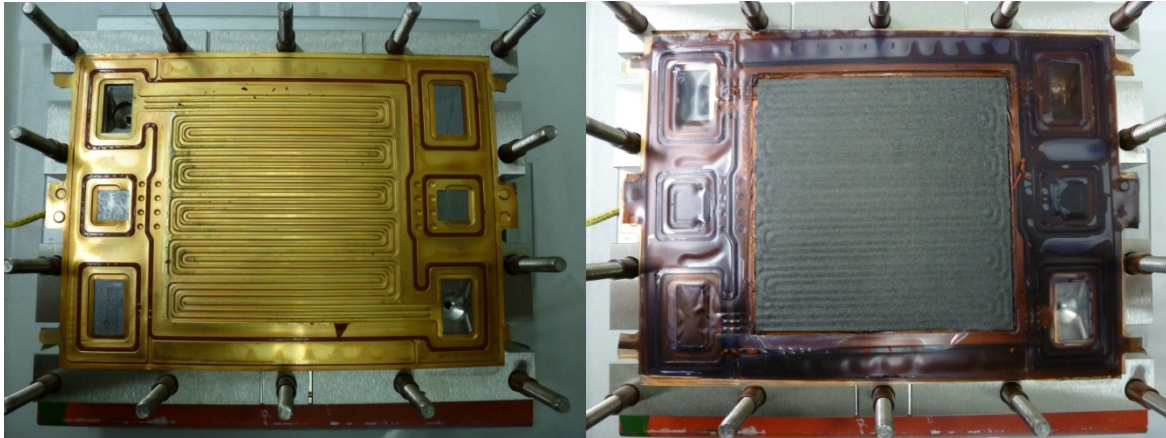


Abbildung 1: Testaufbau zur Ermittlung von Brennstoffzellenleistung und Druckverlust; metallische BPP aus MIFULAS II-Projekt (vergoldet), MEA: in-House-Fertigung, aktive Fläche 90,25 cm<sup>2</sup>, Membran: AB-PBI (Fumatech), GDL: Vlies (Freudenberg), Pt-Beladung: 1,16 mg/cm<sup>2</sup> (Anode), 1,16 mg/cm<sup>2</sup> (Kathode)

Als Testobjekt diente eine metallische Bipolarplatte, die im Rahmen des Projektes MIFULAS II für eine Direktmethanolbrennstoffzelle entwickelt wurde. Obwohl nicht für eine HT-PEFC ausgelegt (insbesondere die Flowfieldstruktur), können doch bzgl. Druckverlust in Abhängigkeit von Material- und Betriebsparametern erste Erkenntnisse gewonnen werden. Abbildung 2 zeigt Polarisationskurven mit dem in Abbildung 1 vorgestellten Versuchsaufbau.

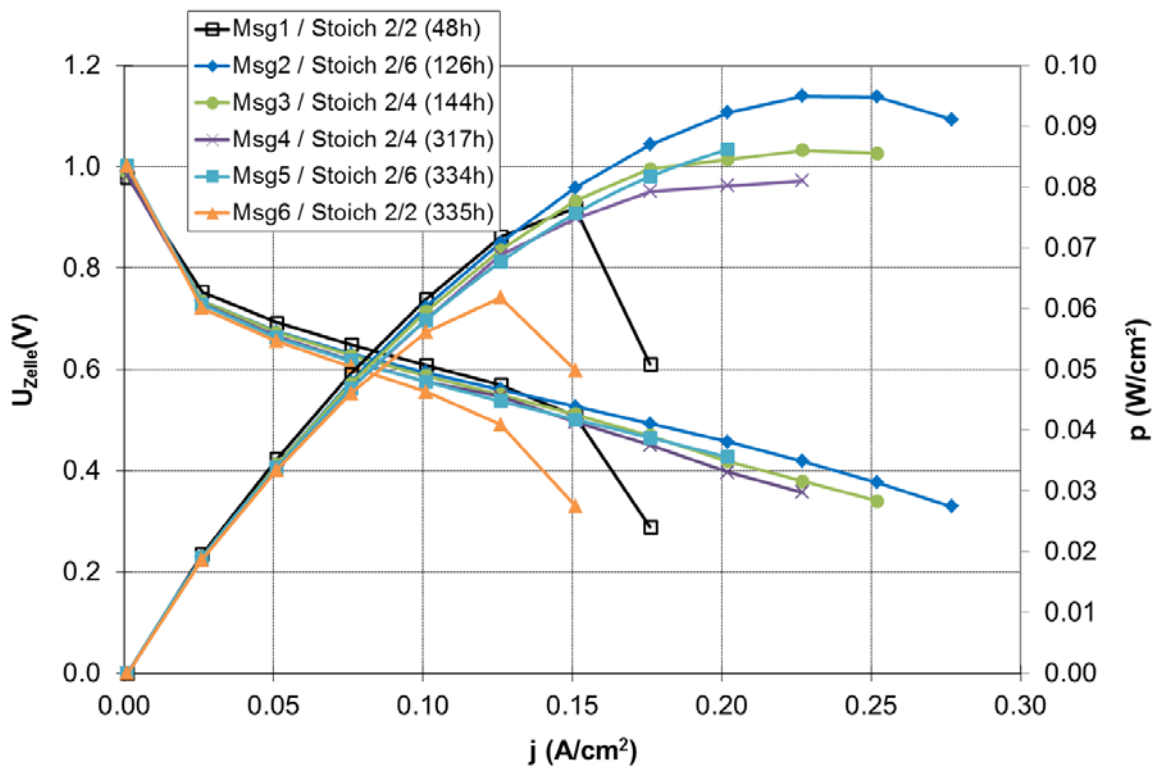


Abbildung 2: Polarisationskurven bei verschiedenen Stöchiometrien (Anode/Kathode) und nach unterschiedlichen Betriebsstunden, H<sub>2</sub>/Luft-Betrieb, T=160 °C

Deutlich erkennbar ist, dass die Zelle insgesamt eine schlechte Performance zeigt. Die maximale Leistungsdichte beträgt weniger als  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Dies lässt sich vermutlich insbesondere auf das HT-PEFC-ungeeignete Flowfield zurückführen. Eine wichtigere Erkenntnis ist aber, dass die Zelleistung bei einer Kathodenstöchiometrie von 2 und Stromdichten über  $150 \text{ mA/cm}^2$  „abstürzt“. Bei gealterter MEA erfolgt dies bereits früher. Die Erhöhung des Luftüberschusses auf Werte von 4 bzw. 6 verbessert die Zellperformance deutlich. Das Verhalten deutet darauf hin, dass neben dem nichtoptimalen Flowfield das Eindringen von GDL-Material in die Kanäle für die geringe Leistungsfähigkeit verantwortlich ist.

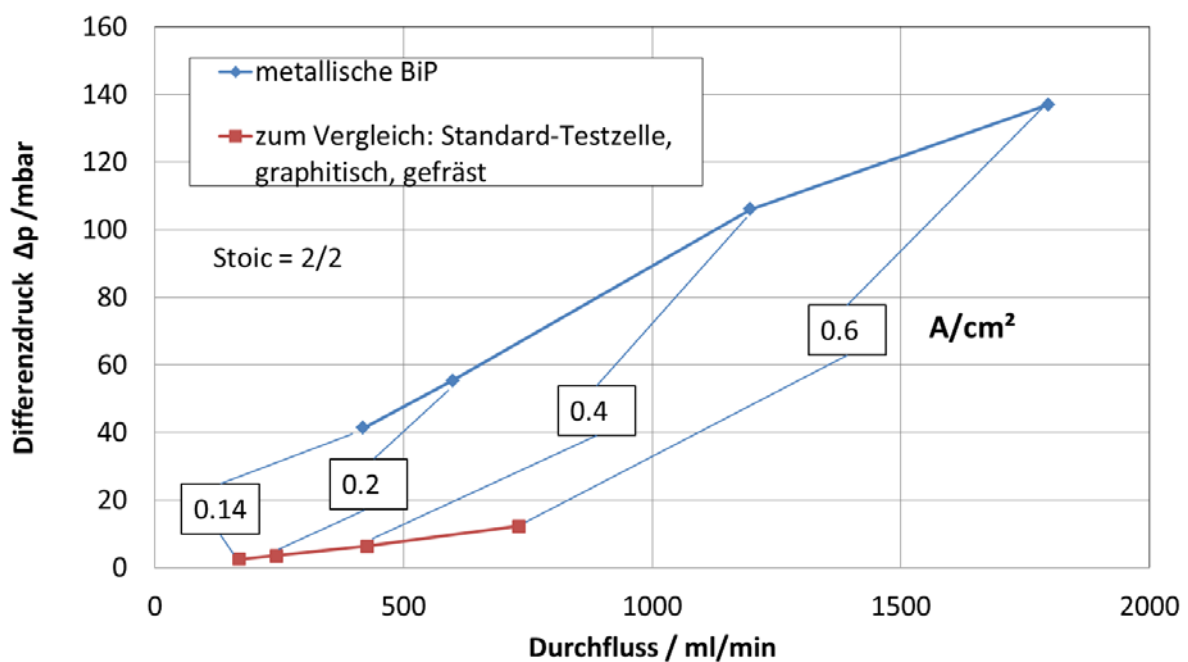


Abbildung 3: Differenzdruck zwischen Kathodenein- und auslass für unterschiedliche Luftdurchflüsse,  $\text{H}_2/\text{Luft}$ -Betrieb,  $T=160 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{Anode/Kathode}}=2/2$

In Abbildung 3 ist der kathodenseitige Druckverlust der metallischen Testzelle für unterschiedliche Luftmengenströme dargestellt. Zur Orientierung sind für einen Luftüberschuss von 2 noch die zugehörigen Stromdichten angegeben, obwohl diese Testreihe ohne Stromerzeugung durchgeführt wurde. Weiterhin sind für einen Vergleich Druckverlustwerte für eine (kleinere) graphitische Testzelle angegeben. Dass der Druckverlust mit steigendem Luftmengenstrom ansteigt ist plausibel. Dass dieser im metallischen Design allerdings für  $0,6 \text{ A/cm}^2$  knapp  $140 \text{ mbar}$  beträgt (graphitisch  $12 \text{ mbar}$ ), untermauert den zuvor geäußerten Verdacht der Kanaleinschnürung.

Nach Deassemblierung der Testzelle wurde das Eindringen des GDL-Materials in die Kanäle der Bipolarplatte deutlich sichtbar (s. Abbildung 4).

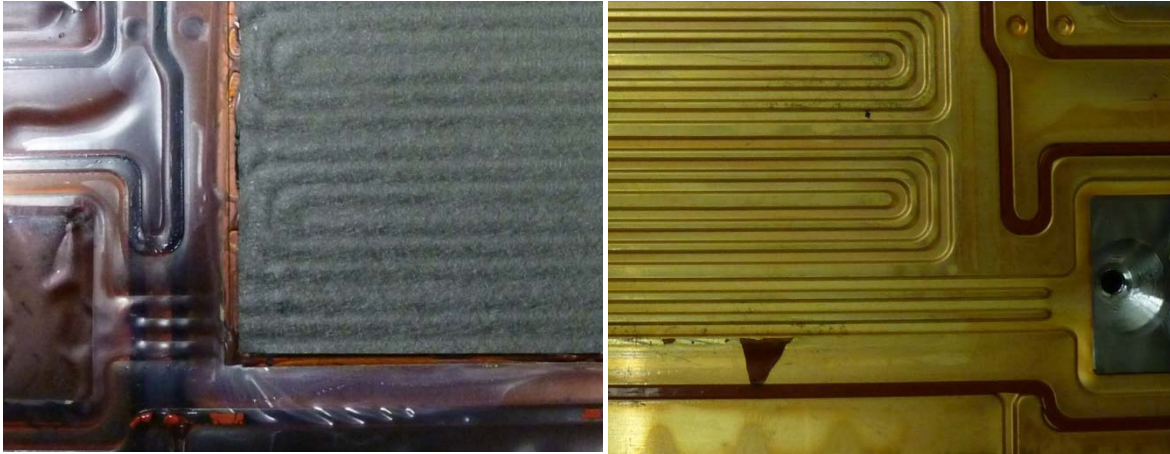


Abbildung 4: Kanal/Steg-Abdrücke in der GDL nach Zelleassemblierung (links), entsprechender Ausschnitt in der Bipolarplatte (rechts)

In einer anschließenden Messreihe mit Dummy-Zelle (kein Brennstoffzellenbetrieb, MEA ersetzt durch PFA-Folie mit aufgelegten Gasdiffusionslagen) wurde das Druckverlustverhalten der metallischen Bipolarplatte auf der Kathodenseite weiter systematisch untersucht. Weitere Parameter neben dem Luftdurchfluss waren die Wahl des GDL-Materials und das Anzugsmoment der insgesamt 14 Muttern bei der Verspannung der Endplatten mittels Zugankern.

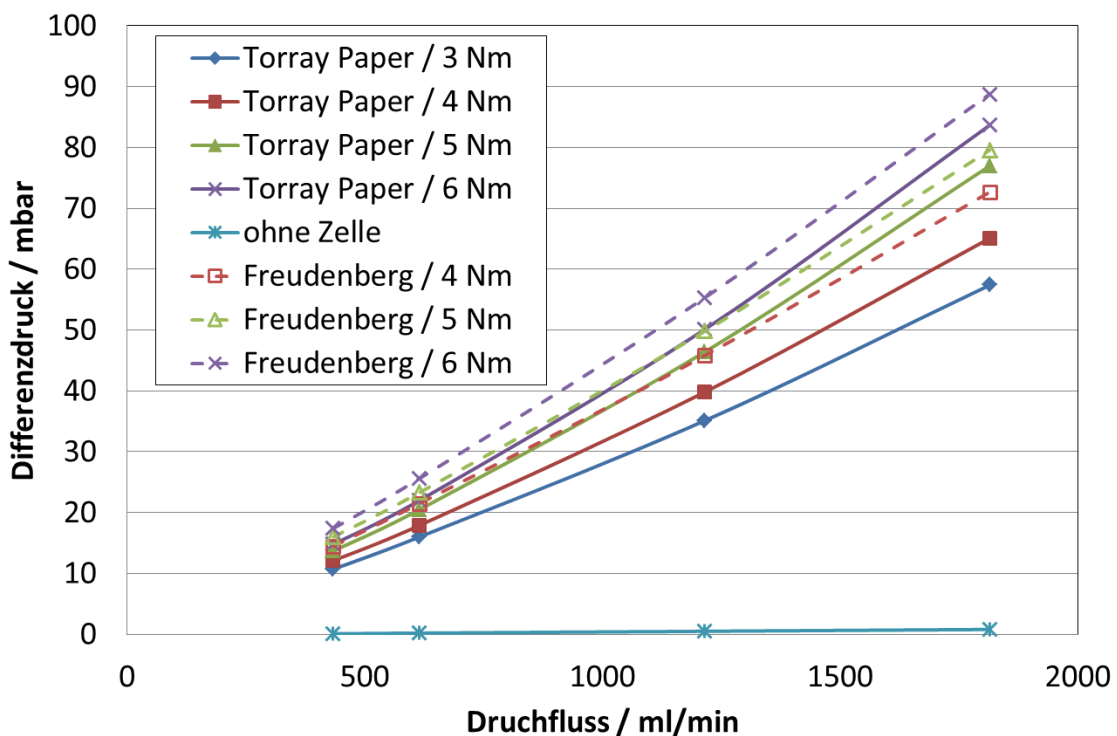


Abbildung 5: Differenzdruck zwischen Kathodenein- und -ausgang in Abhängigkeit von Luftmengenstrom, dem gewählten GDL-Material sowie dem Anzugsmoment der Zugankermuttern



In Abbildung 5 sind die Ergebnisse dargestellt. Bei allen Konfigurationen wurde eine Gasdichtheit erreicht. Folgende Erkenntnisse konnten gewonnen werden:

- Bei Verwendung von Torray Paper als GDL-Material ist der Druckverlust etwa 10 % geringer. Der Grund dafür ist, dass Torray Paper deutlich steifer ist als das Vliesmaterial der Fa. Freudenberg und damit eine geringere Neigung zum Eindringen in den Flowfieldkanal hat.
- Das Erhöhen des Anzugsmomentes der Zugankermuttern um 1 Nm führt bei beiden Materialien zu einer Erhöhung des Druckverlustes um ebenfalls ca. 10 %. Die Erhöhung des Anpressdruckes über die Endplatten führt neben dem verstärkten Eindringen des Materials in die Kanäle auch zu einer erhöhten Verdichtung des GDL-Materials. Beides resultiert in einer Zunahme des Druckverlustes bei der Durchströmung des Kathodenraumes.

Es kann also zusammenfassend festgestellt werden, dass bei metallischen Bipolarplatten auf eine geeignete Paarung von Kanalgeometrie und GDL-Material geachtet werden muss. Darüber hinaus ist das Dichtkonzept so auszulegen, dass die MEA-Verpressung nur so gering wie für einen guten elektrischen Kontakt nötig ausgeführt wird.

#### **AP 1.5: Funktionskontrolle Dichtungskonzept**

Durch die Neuausrichtung des Projektes konnte dieses Arbeitspaket bisher nicht in der geplanten Form bearbeitet werden. Da das von Enymotion bis zum Ausstieg entwickelte Bipolarplatten-Design nicht zur Verfügung steht, musste an der Stelle neu begonnen werden. Darüber hinaus ist das Kühlkonzept von der ursprünglich geplanten Luftkühlung auf eine Flüssigkühlung geändert worden.

Im Rahmen des Projektes RoBiPo sind von der Fa. Polyprocess Materialien entwickelt worden, welche die chemischen und thermischen Anforderungen des HT-PEFC-Betriebes erfüllen. Allerdings wurde im zeitlichen Projektrahmen das Auftragsverfahren der FKM-Materialien nicht so weit entwickelt, dass eine in situ Funktionskontrolle des Dichtungskonzeptes durchgeführt werden konnte. Es ist geplant, dieses im Rahmen eines Nachfolgeprojektes gemeinsam mit der Fa. Polyprocess zu tun.

#### **AP 1.6: Simulation des Wärmetransportes für die wärmetechnisch optimierte plattierte metallische Bipolarplatte**

Für die aktive Kühlung stehen als Kühlmedium Luft und Wärmeträgerflüssigkeit zur Auswahl. Im Rahmen dieses Arbeitspaketes sollen detaillierte CFD-Simulationen bezüglich der Kühlmedienauswahl unterstützen. Eine erste Abschätzung zeigte bereits, dass die Luftkühlung, insbesondere bei hohen Stromdichten, zu sehr hohen Temperaturgradienten auf der MEA führen wird. Dabei wurde die Brennstoffzelle wie in **Abbildung 6** gezeigt modelliert:

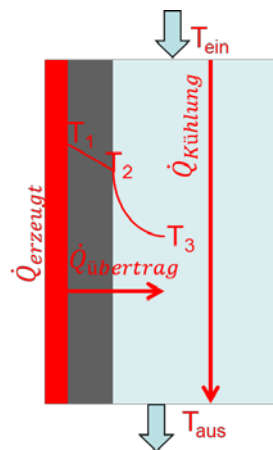


Parameter		Wert
Materialstärke der Bipolarplatte	s	0,2 mm
Aktive Fläche (quadratisch)	A	100 cm <sup>2</sup>
Max. abzuführender Wärmestrom pro BPP	$\dot{Q}$	75 W
Spalthöhe	h	1 mm

Abbildung 6: Randbedingungen für vereinfachte wärmetechnische Simulation

Zur Abschätzung der Kühlung (**Abbildung 7**) muss folgendes beachtet werden:

$$\dot{Q}_{\text{erzeugt}} \leq \dot{Q}_{\text{übertrag}} \leq \dot{Q}_{\text{Kühlung}}$$



Mit:

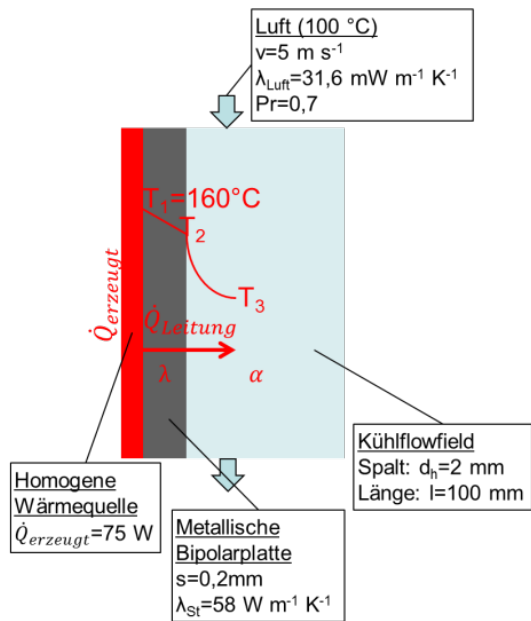
$$\dot{Q}_{\text{erzeugt}} = 75 \text{ W}$$

$$\dot{Q}_{\text{übertrag}} = \frac{A \cdot (T_1 - T_3)}{\frac{1}{\alpha} + \frac{s}{\lambda}}$$

$$\dot{Q}_{\text{Kühlung}} = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_{\text{aus}} - T_{\text{ein}})$$

Abbildung 7: Wärmeströme in der simulierten Zelle

Damit ergibt sich für die Berechnung der Wärmeübertragung (**Abbildung 8**):



$$\dot{Q}_{\text{Übertragung}} = 75 \text{ W} = \frac{A \cdot (T_1 - T_3)}{\frac{1}{\alpha} + \frac{s}{\lambda}}$$

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_{\text{Luft}}}{d_h} = 118,5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

$$Re = \frac{v \cdot d_h}{\nu} = 426,3 \text{ (Laminar)}$$

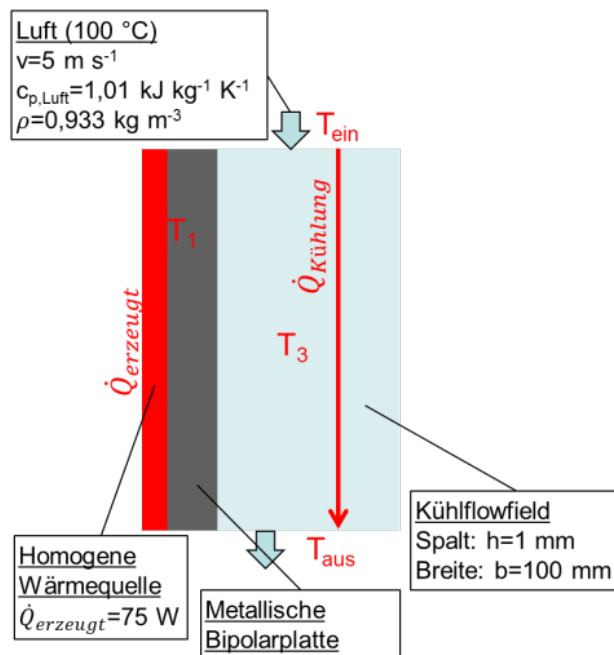
$$Nu = 7,5$$

ebener Spalt und hydrodynamisch ausgebildete Strömung

$$\rightarrow T_3 = 96,7 \text{ °C (für } T_1 = 160 \text{ °C)}$$

Abbildung 8: Berechnung der Wärmeübertragung an das Kühlmedium (Luft)

Für die Berechnung des Wärmeaustrags gilt (**Abbildung 9**):



$$\dot{Q}_{\text{Kühlung}} = 75 \text{ W} = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_{\text{aus}} - T_{\text{ein}})$$

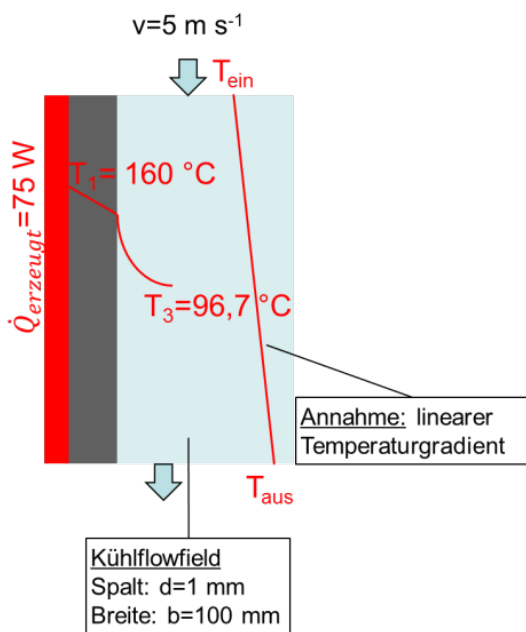
$$\dot{m} = \rho \cdot v \cdot A_{\text{Spalt}} = 0,466 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$$

$$\rightarrow T_{\text{aus}} - T_{\text{ein}} = 158,9 \text{ K}$$

$$[\rightarrow T_{\text{aus}} - T_{\text{ein}} = 81,3 \text{ K (wenn } v = 10 \text{ m s}^{-1})]$$

Abbildung 9: Berechnung des Wärmeaustrags durch das Kühlmedium (Luft)

Somit gilt als Voraussetzung für eine ausreichende Kühlung (**Abbildung 10**):



$$T_{aus} \leq T_1 = 160 \text{ °C}$$

$$T_3 = \frac{T_{aus} + T_{ein}}{2} = 96,7 \text{ °C}$$

$$T_{aus} - T_{ein} = 158,9 \text{ K}$$

$$\rightarrow T_{aus} = 176,15 \text{ °C} \geq 160 \text{ °C}$$

$$[\rightarrow T_{aus} = 137,5 \text{ °C (wenn } v = 10 \text{ m s}^{-1}\text{)}]$$

Abbildung 10: Voraussetzung für eine ausreichende Kühlung

Bei der Abschätzung zeigte sich, dass eine ausreichende Kühlung mit dem Kühlmedium Luft nur unter bestimmten Voraussetzungen erfüllt ist. Hierzu muss die Flowfieldgeometrie geändert werden. Das heißt, anstatt eines Spaltes müssen mehrere Kanäle vorgesehen werden, um eine größere Oberfläche für die Wärmeübertragung zu gewährleisten. Alternativ besteht die Möglichkeit, den abzuführenden Wärmestrom pro Zelle zu begrenzen (Wärmestrom < 75 W). Damit wird aber auch die maximale Stromdichte, bei der der Stack betrieben werden kann, beschränkt. Die dritte Möglichkeit ist, den Luftvolumenstrom zu erhöhen ( $v > 5 \text{ m s}^{-1}$ ), wodurch aber der Druckverlust steigt und damit auch die parasitäre Leistungsaufnahme durch die Lüfter. Hinzu kommt, dass die Temperaturgradienten über der aktiven MEA-Fläche hoch sind. Als Alternative bietet sich daher die Kühlung mit flüssigen Wärmeträgern an, wie folgende Abschätzung mit dem gleichen Modell zeigt:

#### Wärmeübertragung

$$\dot{Q}_{\text{Übertragung}} = 75 \text{ W} = \frac{A \cdot (T_1 - T_3)}{\frac{1}{\alpha} + \frac{s}{\lambda}}$$

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_{WT}}{d_h} = 592,5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

$$Re = \frac{v \cdot d_h}{\nu} = 5,26 \text{ (Laminar)}$$

$$Nu = 7,5$$

ebener Spalt und hydrodynamisch ausgebildete Laminarströmung

$$\rightarrow T_1 - T_3 = 12,7 \text{ °C} \rightarrow T_3 = 147,3 \text{ °C}$$

#### Wärmeabfuhr

$$\dot{Q}_{\text{Kühlung}} = 75 \text{ W} = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_{aus} - T_{ein})$$

$$\dot{m} = \rho \cdot v \cdot A_{\text{Spalt}} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$$

$$\rightarrow T_{aus} - T_{ein} = 9,25 \text{ K (wenn } v = 0,04 \text{ m s}^{-1}\text{)}$$

Wie die Abschätzung zeigt, ist eine Flüssigkeitskühlung mit der Wärmeträgerflüssigkeit Polyglykol (Fragoltherm S-15-A) möglich.

Nach den ersten rechnerischen Abschätzungen zum Wärmehaushalt und zu den sich einstellenden Temperaturen einer HT-PEFC mit metallischer Bipolarplatte wurde im nächsten Schritt eine CFD-Simulation durchgeführt. Damit sind detailliertere Aussagen insbesondere in Bezug auf die Temperaturverteilung entlang der Hauptströmungsrichtung der Bipolarplatte möglich. Physikalische Parameter bezüglich der Strömung und der Wärmeübertragung sowie Stoffgrößen sind exakter implementierbar.

Der geometrische Aufbau und die Hauptabmessungen des simulierten Systems sind in Abbildung 11 dargestellt. Simuliert wird ein gerader Abschnitt einer metallischen Bipolarplatte mit realistischen Kanalgeometrien und Werkstoffdicken. Das System wird von oben und unten durch je eine Gasdiffusionslage begrenzt. Desweiteren werden je zwei Anodengas-, Kathodengas- und Kühlkanäle abgebildet.

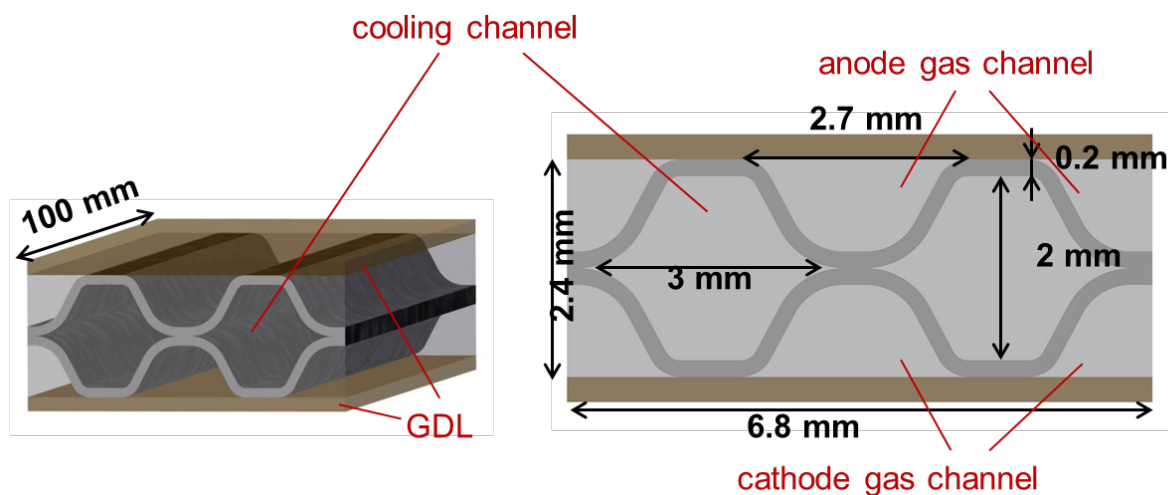


Abbildung 11: Geometrische Randbedingungen zur CFD-Simulation mit Ansys-Fluent®

Die physikalischen Parameter für die Simulation sind in **Tabelle 2** zusammengefasst. Es werden zwei Simulationen mit unterschiedlichen Kühlmedien durchgeführt. Dabei handelt es sich neben der Kühlluft um ein Wärmeträgermedium, welches im gesamten Betriebsbereich der HT-PEFC flüssig bleibt. Im konkreten Fall werden hier die Stoffwerte von Fragoltherm, einem industriellen Kühlmittel auf Polyglykolbasis, eingesetzt. Bei der Simulation werden alle Fluide im Gleichstrom durch die Kanäle geleitet.

Tabelle 2: Parameter für wärmetechnische Simulation einer metallischen BPP

Parameter	Wert
Anzahl Kühlkanäle	2
Länge Kühlkanäle	100 mm
Wärmestromdichte über GDL-Oberfläche	0,75 W cm <sup>-2</sup>
Anodengas / Kathodengas	Wasserstoff / Luft
Stöchiometrie Anode /Kathode	2 / 2
Eintrittstemperatur Anode / Kathode	160 °C / 160 °C
Kühlmedium	Luft

	Wärmeträgerflüssigkeit (Fragoltherm S-15-A)
Eintrittstemperatur Kühlluft	27 °C
Eintrittstemperatur Fragoltherm	160 °C
Werkstoff metallische BPP	Edelstahl

In der nachfolgenden Abbildung 12 ist die Temperaturverteilung über den Querschnitt in der Mitte des simulierten Kanalsystems dargestellt. Als Kühlmedium strömt durch die mittleren Kanäle Luft. Insgesamt stellen sich Temperaturen im Bereich 108 °C bis 155 °C ein. Die Temperaturen in den Bereichen der Feststoffe (GDL, Edelstahl) sind nahezu konstant und liegen im Bereich um 155 °C. Im Bereich der Kühlluftkanäle ist ein sehr hoher Temperaturgradient zu erkennen. Dies ist durch die verhältnismäßig geringe Wärmeleitfähigkeit von Luft und den geringen Wärmeübergangskoeffizienten von der Metallwand an die Kühlluft zu erklären.

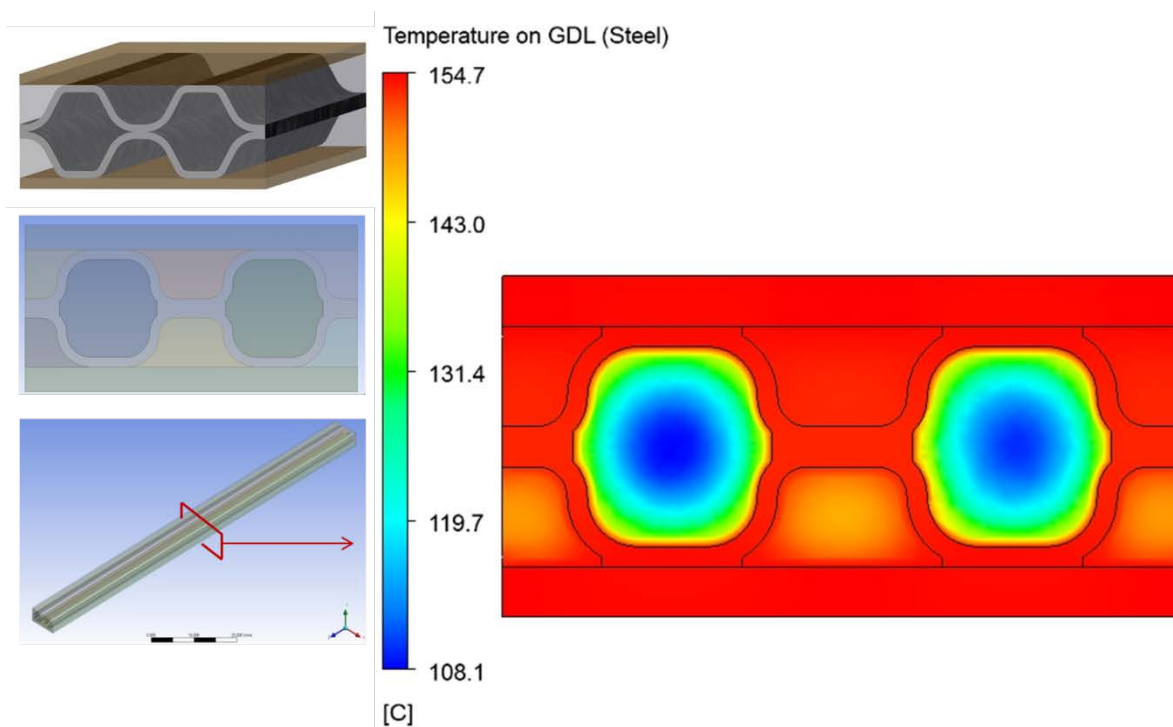


Abbildung 12: Temperaturverteilung über einen Querschnitt des simulierten Systems, Kühlmedium: Luft

Darüber hinaus ist in Abbildung 12 ein leichtes Abkühlen der Kathodenluft auf etwa 150 °C im betrachteten Querschnitt zu erkennen.

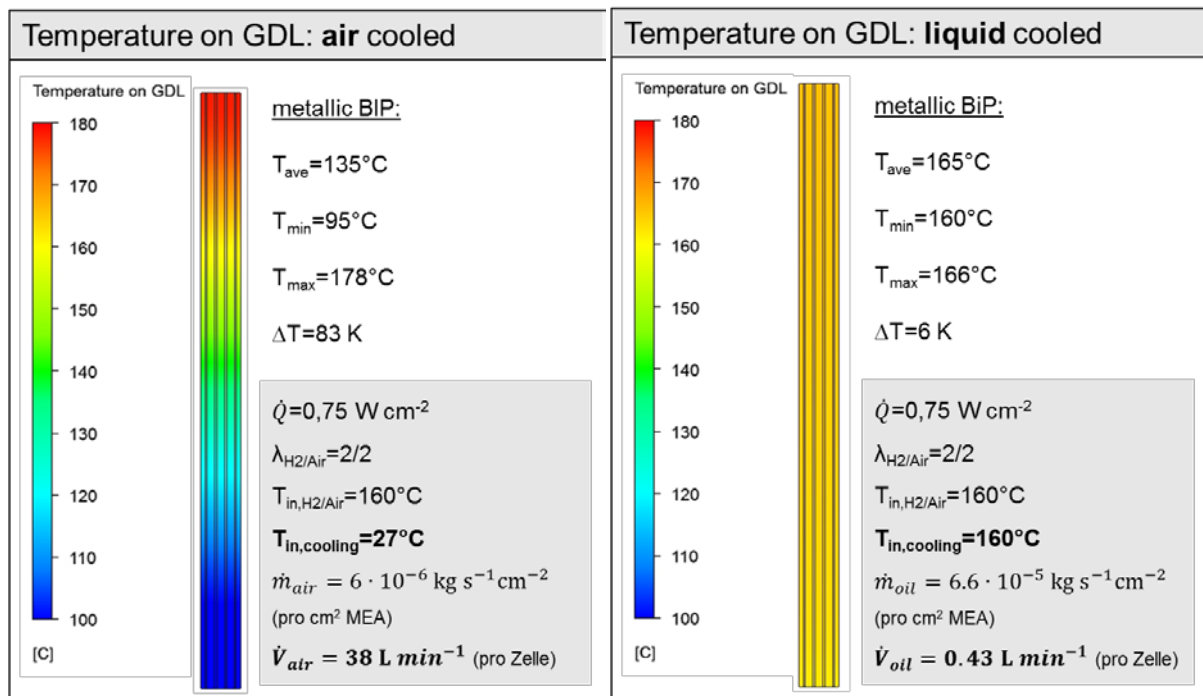


Abbildung 13: Temperaturverteilung entlang der Kanäle, Kühlmedium: Luft (links), Fragoltherm (rechts)

Deutlich interessanter als die Temperaturverteilung über dem Querschnitt ist die Temperaturverteilung entlang der Kanalachse. Diese ist in Abbildung 13 zu sehen. Für das Kühlmedium Luft (Abbildung 13, links) stellt sich für die gesetzten Randbedingungen ein extremes Temperaturprofil auf der GDL-Ebene entlang der Kanalachse ein. Die Temperaturdifferenz zwischen Eintritt und Austritt beträgt 83 K. Dabei sind die Randbedingungen für die Kühlluft (Eintrittstemperatur, Massenstrom) schon so gewählt, dass eine Maximaltemperatur von 180 °C nicht überschritten wird. Dennoch stellen sich am Eingang Temperaturen < 100 °C ein, was für einen HT-PEFC-Betrieb wegen lokaler Kondensation und damit verbundenem Phosphorsäureaustrag kritisch ist. Die Zellperformance wird sehr inhomogen sein.

Die Temperaturverteilung entlang der Kanalachse für das flüssige Kühlmedium ist in Abbildung 13, rechts dargestellt. Deutlich erkennbar ist die nahezu konstante Temperatur. Die Temperaturdifferenz zwischen Eingang und Ausgang beträgt für die eingestellten Betriebsparameter lediglich 6 K.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde im Projektkonsortium entschieden, das Kühlkonzept, welches ursprünglich das Kühlmedium Luft vorsah, auf ein Konzept mit Flüssigkühlung zu ändern.

### AP 1.7: Tests von Stacks mit metallischen Bipolarplatten mit simuliertem Reformat

Für den Funktionsnachweis der im Rahmen dieses Projektes entwickelten metallischen Bipolarplatte wurde im Forschungszentrum Jülich ein Stack aufgebaut. Auslegung, Design und Herstellung der erforderlichen weiteren Stackkomponenten erfolgten ebenfalls in Jülich.

Es wurden ebene, rechteckige Endplatten aus Aluminium mit einer Dicke von 10 mm produziert. Die Verspannung des Stacks erfolgt mittels 14 um der Umfang verteilten Zuganker, die in die eine Endplatte hineingeschraubt und über die zweite Endplatte mittels Muttern und Tellerfedern definiert belastet werden.

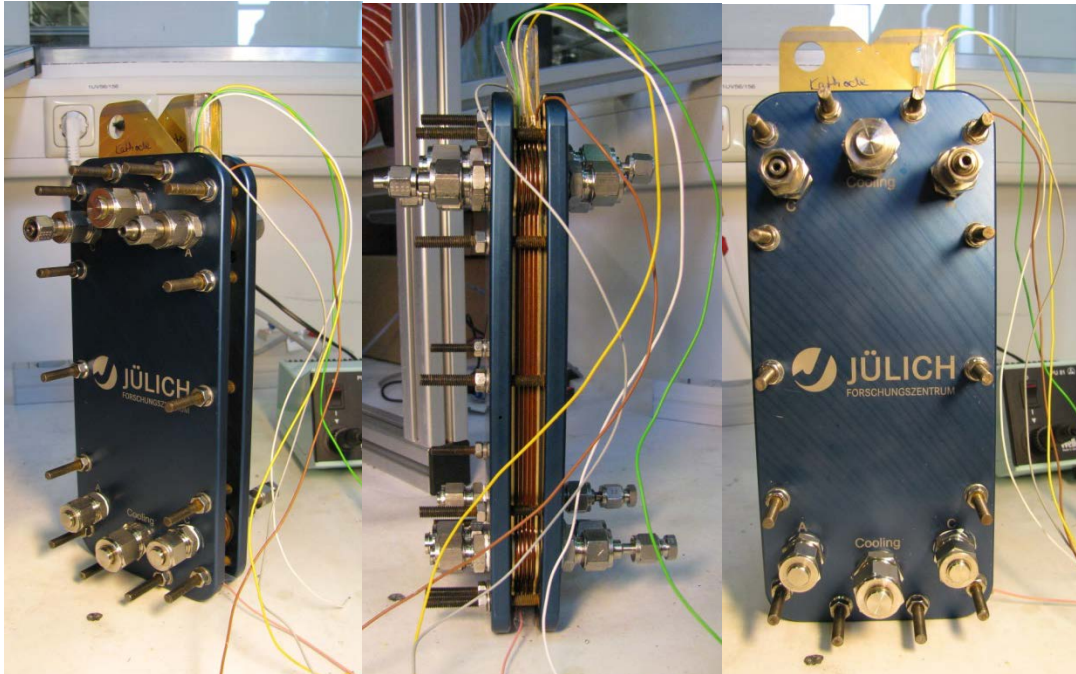


Abbildung 14: Außenansichten des 5-Zellen-Teststacks mit Kabeln für Einzelzellspannungsabgriffe

In Abbildung 14 ist der fertig assemblierte Stack in mehreren Ansichten vor dem Einbau in den Teststand dargestellt. Als weitere Elemente sind die Verschraubungen in den Endplatten zum Anschluss der Gas- und Kühlmittleitungen sowie die farbigen Kabel zum Abgriff der Einzelzellspannungen erkennbar.

Abbildung 15 zeigt weitere Fotos zu der Einbausituation des Stacks in den Testteststand (Hersteller: Fa. Hydrogenics) des Forschungszentrum Jülich. Ein Teil der Leitungen sind bereits mittels Glasfasermatten thermisch isoliert. Kabel für die angeschlossene Messtechnik (Temperaturen, Spannungen) sowie die dickeren Lastkabel sind erkennbar.



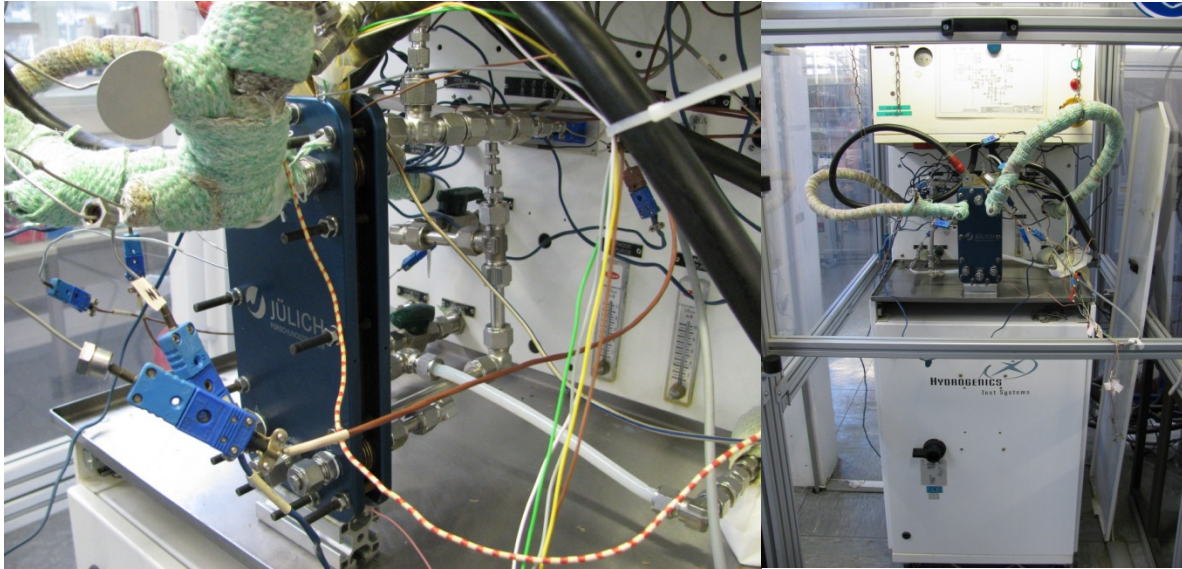


Abbildung 15: Einbau des Stacks in den Teststand, Stack und Teile der Leitungen sind hier wärmetechnisch noch nicht isoliert

Nach dem Aufheizen des Stack auf die Nennbetriebstemperatur von 160 °C mittels umgepumptem Kühlmittel (Fragotherm S-15-A der Fa. Fragol, Polyglykolbasis) wurden die vorgeheizten Gase (Wasserstoff und Luft) zugeführt. Ca. eine Stunde nach Erstinbetriebnahme wurde eine erste Polarisationskurve ermittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 16 dargestellt. Die gewählten Betriebsparameter sind der nebenstehenden Legende, ebenfalls Abbildung 16, zu entnehmen.

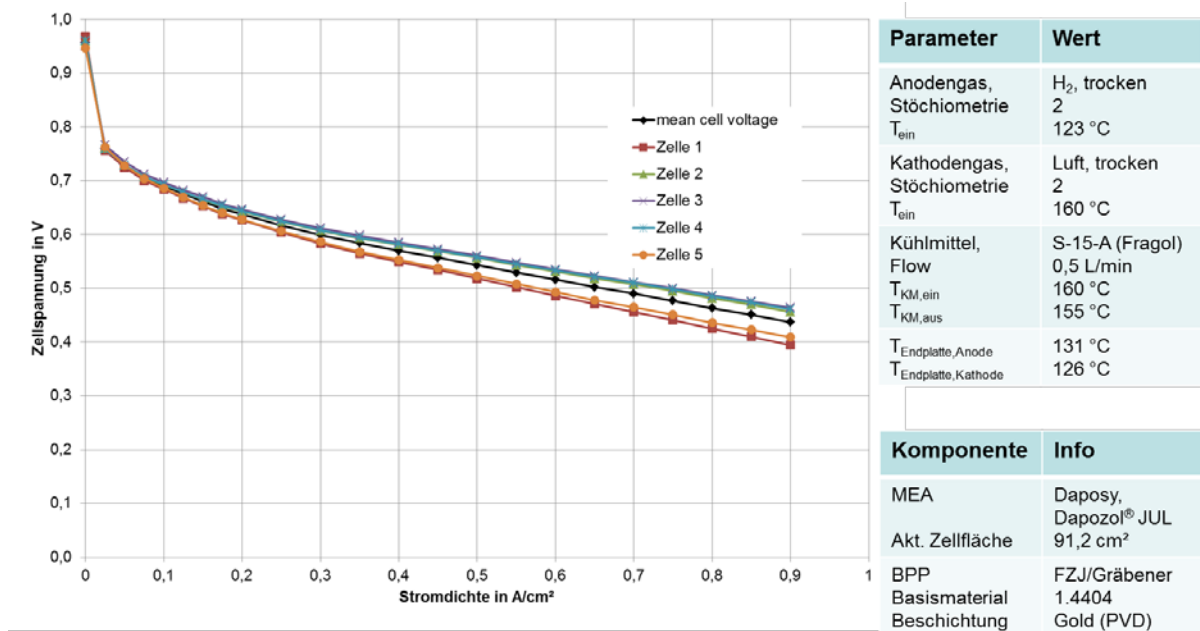


Abbildung 16: Polarisationskurven im Wasserstoff/Luft-Betrieb für alle 5 Einzelzellen im Stack, direkt nach Einbau und 1-stündiger Einfahrphase

Im Diagramm sind die Polarisationskurven für alle fünf Zellen im Stack separat dargestellt. Zunächst ist auffällig, dass die Spannungen der Zellen Nr.1 und Nr. 5 (Randzellen)

signifikant niedriger sind als die anderen drei. Eine mögliche Erklärung ist, dass der Stack bei diesen Messungen thermisch nicht isoliert ist und die Randzellen durch eine zusätzliche Wärmeabfuhr über die Aluminiumendplatten bei einer niedrigeren Temperatur betrieben wurden. Im Mittel wurde im Wasserstoff/Luft-Betrieb bei einer Stromdichte von  $0,5 \text{ A/cm}^2$  eine Zellspannung von  $0,55 \text{ V}$  erreicht. Bei  $0,9 \text{ A/cm}^2$  betrug die mittlere Zellspannung etwa  $0,45 \text{ V}$ . Das entspricht einer spezifischen Leistung von etwa  $0,4 \text{ W/cm}^2$ . Für einen HT-PEFC-Stack ist dies ein sehr guter Wert.

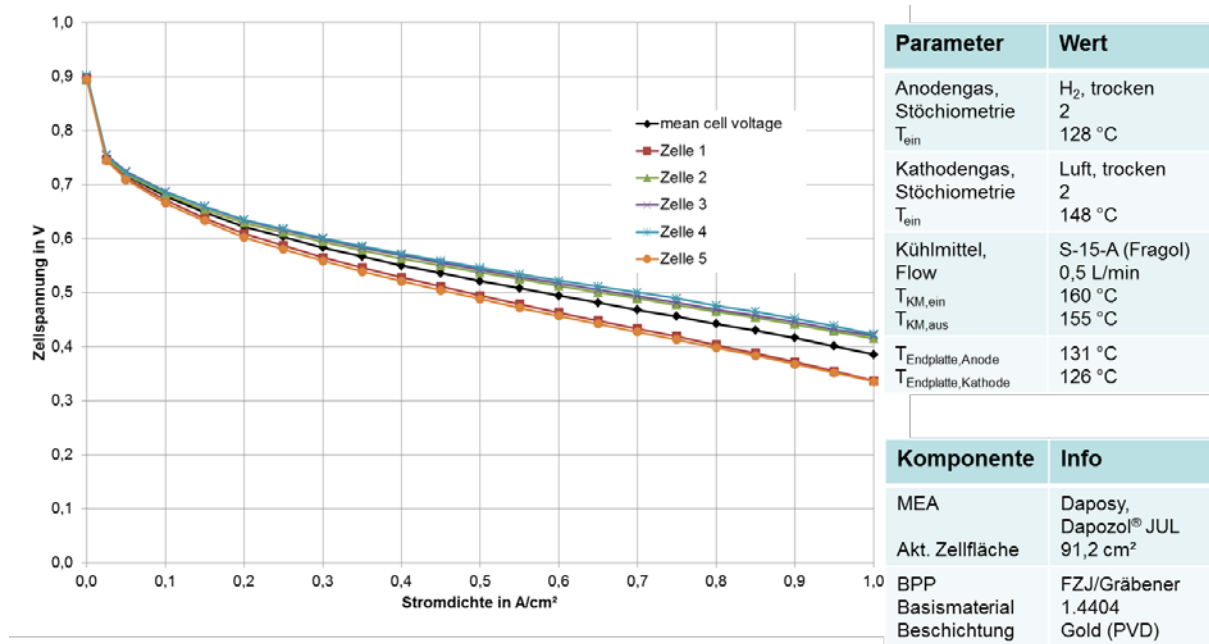


Abbildung 17: Polarisationskurven im Wasserstoff/Luft-Betrieb für alle 5 Einzelzellen im Stack, nach 25 Betriebsstunden

Nach einem Stackbetrieb von etwa 25 h bei konstanter Stromdichte von  $0,2 \text{ A/cm}^2$  wurde eine weitere Polarisationskurve im Wasserstoff/Luft-Betrieb ermittelt. Abbildung 17 zeigt die Ergebnisse. Die Spannungsniveaus sind insgesamt etwa 20 bis 40 mV geringer als in der ersten Polarisationskurve. Die maximale Leistungsdichte von  $0,38 \text{ W/cm}^2$  wurde bei  $1 \text{ A/cm}^2$  gemessen.

Anschließend wurde das Brenngas auf ein Diesel-basiertes synthetisches Reformat umgestellt. Das Reformat bestand zu 32 % aus Wasserstoff, mit einem Kohlenmonoxidanteil von 1 %. Der Rest ist Stickstoff. Stickstoff repräsentiert bei diesem synthetischen Reformat die Summe aller in echtem Reformat in ähnlichen Anteilen vorhandenen Inertgase (H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>). Durch die hohe Wasserstoffverdünnung, die Anwesenheit von 1 % CO und die Trockenheit des Gases stellt dieses Brenngas ein „Worst-Case-Reformat“ dar. Die Polarisationskurven nach einer Stackbetriebsdauer von 43 h sind in Abbildung 18 dargestellt. Wie zu erwarten, verlaufen die Strom/Spannungskennlinien mit signifikant unterhalb der Kurven für den Wasserstoffbetrieb. Bei  $0,5 \text{ A/cm}^2$  werden im Mittel noch  $0,45 \text{ V}$  je Zelle erreicht. Bei  $0,65 \text{ A/cm}^2$  unterschreitet die erste Zellspannung das vorgegebene Limit von  $0,35 \text{ V}$ , bei dem die Polarisationskurve automatisch beendet wird. Die mittlere spezifische Zelleistung in diesem Betriebspunkt beträgt  $0,25 \text{ W/cm}^2$ . Für einen ersten Stacktest ist dies ein sehr vielversprechendes Ergebnis.

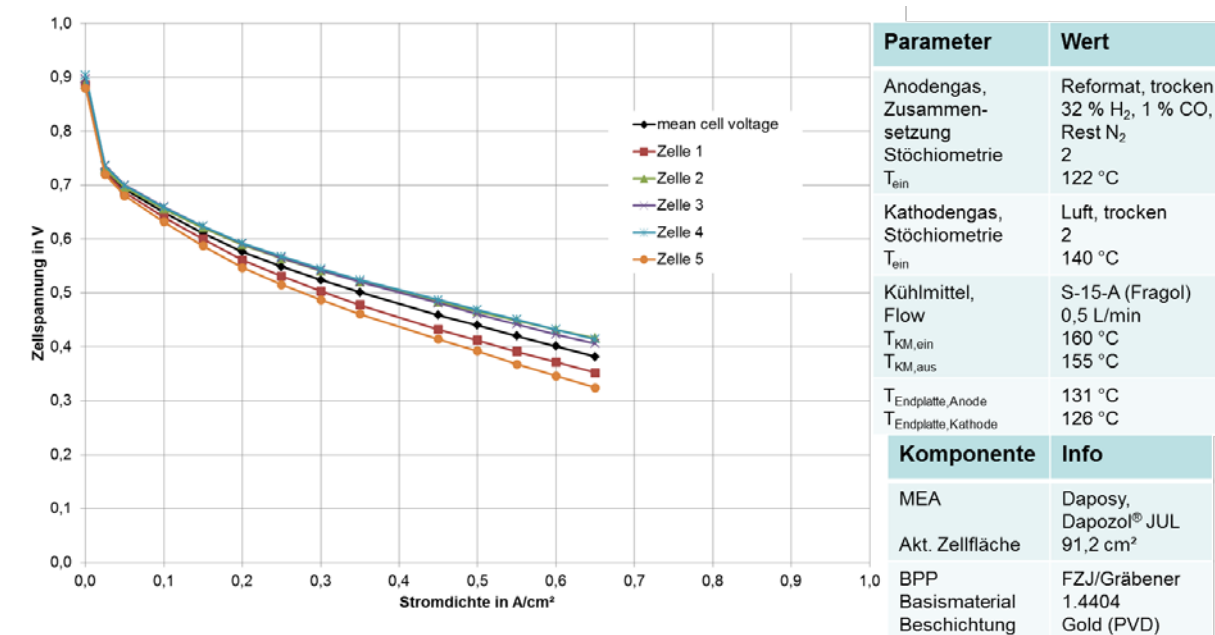


Abbildung 18: Polarisationskurven im Reformat/Luft-Betrieb für alle 5 Einzelzellen im Stack, nach 43 Betriebsstunden

Zwischen den Polarisationskurven und nach der in Abbildung 18 dargestellten wird der Stack nicht abgeschaltet, sondern wird bei konstanter Stromdichte kontinuierlich weiterbetrieben. In den ersten etwa 120 h betrug diese Stromdichte 0,2 A/cm<sup>2</sup>. Wie in Abbildung 19 zu sehen, gab es zu diesem Zeitpunkt einen Systemausfall (Teststand und Messrechner). Dabei wurde der Stack in einen undefinierten Zustand versetzt, was ihm definitiv geschadet hat. Nach dem Wiederaufstart des Teststands und der Neubelastung des Stacks ist zunächst die Spannung von Zelle 1 stark abgefallen. Die Stromdichte wurde auf 0,15 A/cm<sup>2</sup> reduziert. Nach einigen Stunden hat sich Zelle 1 wieder erholt, begleitet aber von einem plötzlichen Abfall der Spannung von Zelle 5. Nachdem die Spannung von Zelle 5 bis auf etwa 230 mV abgefallen war, hat auch sie sich ohne weiteren Eingriff wieder erholt. Beide Zellspannungen haben nach knapp 500 h ein stabiles Niveau erreicht, welches aber 100 bzw. 200 mV unter dem der restlichen Zellen liegt.

Der Stack wurde nach dieser Versuchsdauer abgeschaltet und deassembliert. Als Grund für die Spannungseinbrüche der Randzellen Nr. 1 und 5 konnte das Versagen der MEA-Dichtungen dieser Zellen identifiziert werden. In diese Zellen sind erhebliche Mengen an Kühlflüssigkeit eingedrungen, was zu einem partiellen Zusetzen der aktiven Zellfläche führte.

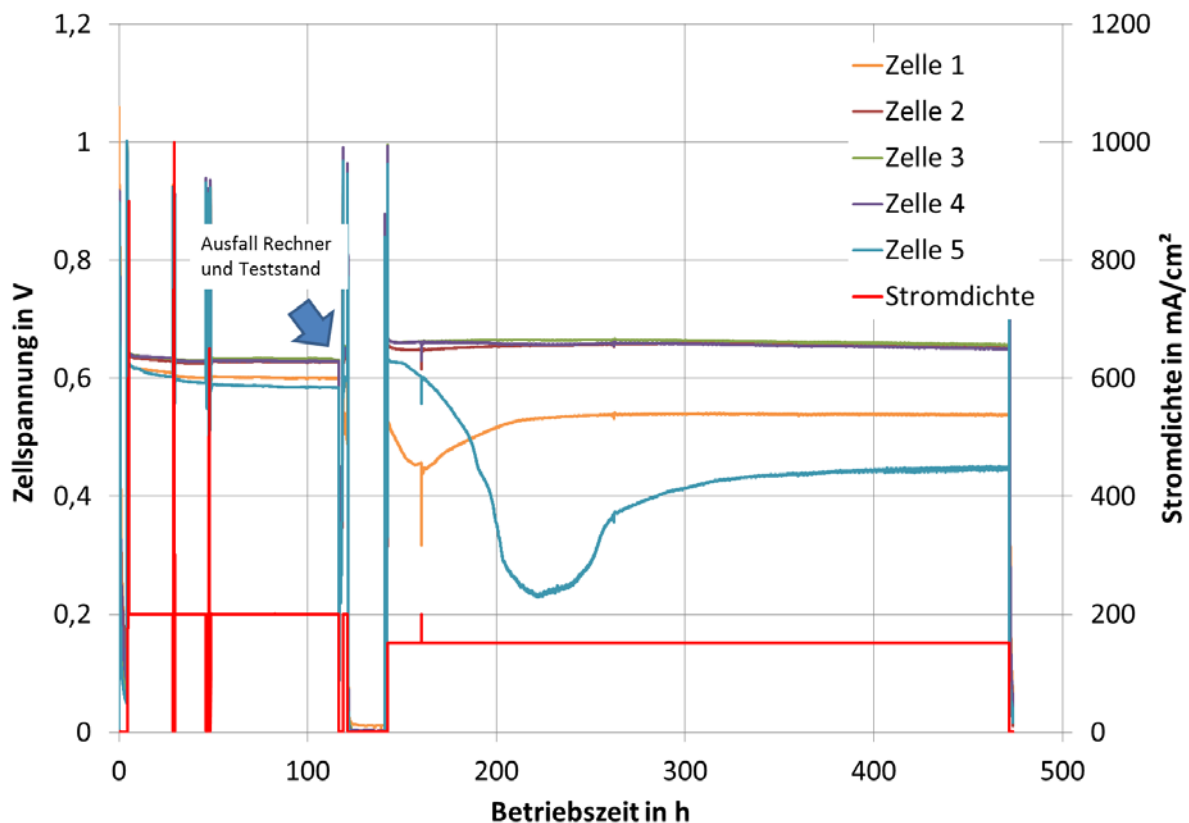


Abbildung 19: Ut-Verlauf bei konstanter Stromdichte, H<sub>2</sub>/Luft-Betrieb,  $\lambda$  (H<sub>2</sub>/Luft) = 2/2, T<sub>KM,ein</sub> = 160 °C

Das nachstehende Arbeitspaket 5 befasst sich mit dem elektrochemischen Korrosionsverhalten von metallischen Werkstoffen, die als mögliche Bipolarplattenmaterialien in HT-PEFCs untersucht werden.

#### AP 5.1: Lastenheft und Schnittstellendefinition

Entwicklungsziel ist eine metallische Bipolarplatte (BPP) mit integrierter Dichtung. Gemeinsam mit allen Projektteilnehmern wurde ein Lastenheft für den Einsatz von metallischen Bipolarplatten in HT-PEFCs entworfen. Anforderungen wie Materialauswahl, Umformung, Fügen, Beschichtung sowie Dichtungsapplikation werden innerhalb dieses Grund-Lastenhefts definiert.

#### AP 5.2: Literaturstudie

Eine ausführliche Literaturstudie hinsichtlich Materialauswahl, Korrosionsverhalten und Stand der Forschung bei Beschichtungskonzepten für NT- und HT-PEFCs wurde dargestellt und bewertet.

## AP 5.3: Aufbau geeigneter Versuchsapparaturen

### Auslagerungsversuche

Um den Temperatureinfluss auf das Korrosionsverhalten zu untersuchen, wurden zunächst Auslagerungsversuche ohne äußeren Polarisationsstrom in 85 Gew.-%iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  durchgeführt, wodurch das HT-PEFC-Umfeld simuliert wurde. Es wurden zwei Systeme betrachtet, um volumenabhängige Sättigungseffekte durch Korrosionsprodukte im Elektrolyt nachzuweisen. Die Materialprobengröße betrug bei beiden Anordnungen jeweils  $(3 \times 3) \text{ cm}^2$ .

- Untersuchung der Materialmuster in einem offenen Gefäß mit einer relativ hohen  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Menge von  $50 \pm 1 \text{ g}$ . Die Auslagerungsdauer betrug bis zu 120 h bei Raumtemperatur,  $80 \text{ °C}$  und  $160 \text{ °C}$ . Dieses System spiegelt das maximal mögliche Schädigungsbild bedingt durch den Temperatureinfluss wider.
- Untersuchung der Materialprobe zwischen zwei Gasdiffusionsschichten (Kohlenstoff-Vlies H2315 der Firma Freudenberg & Co. KG ohne mikroporöser Schicht und Hydrophobierung), die mit je  $15 \text{ mg cm}^{-2}$  85 Gew.-%iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  versehen und mit  $0,5 \text{ kg cm}^{-2}$  ( $5 \text{ N cm}^{-2}$ ) Anpressdruck für eine beidseitige und gleichmäßige Kontaktierung verpresst wurden. Bei IEK-3 internen Dotierungsvorbehandlungen von vernetzten Poly(2,5-benzimidazol)-Membranen in konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  erfolgt üblicherweise eine Massenzunahme der Membran von etwa  $6 \text{ mg cm}^{-2}$  auf  $21 \text{ mg cm}^{-2}$ , was einer Massensteigerung um 350 Gew.% und einer  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Aufnahme von  $15 \text{ mg cm}^{-2}$  entspricht. Dieses Versuchssystem simuliert demzufolge einen vollständigen  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Austrag aus der PBI-Membran in einer Brennstoffzelle. Der Versuch wurde in einer Klimakammer bei  $160 \text{ °C}$  mit einer Dauer von 120 h durchgeführt.

Das Ziel der durchgeführten Auslagerungsversuche ist es, die Auswirkungen der Temperatur auf die Korrosionserscheinungen von metallischen Werkstoffen und potentiellen Beschichtungskonzepten in zwei worst-case Szenarien darzustellen und zu verstehen: i) einerseits in konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  allgemein und ii) andererseits im Betriebsumfeld von HT-PEFCs.

### Drei-Elektroden-Messzelle

Um auch Untersuchungen in Phosphorsäure unter Berücksichtigung des äußeren Potentials bei Temperaturen über  $100 \text{ °C}$  durchführen zu können, wurde eine elektrochemische Drei-Elektroden-Messzelle konstruiert und angefertigt, siehe Abbildung 20 und Tabelle 3. Das zu untersuchende Materialmuster dient als Arbeitselektrode (AE) und wird von außen mit einer Anpressvorrichtung gegen die linke PTFE-Wand gedrückt, die im Inneren der Zelle konisch geformt ist und eine kreisrunde Öffnung mit einem Durchmesser von 18 mm aufweist. Die effektive Fläche der Probe, die sich im Kontakt mit Phosphorsäure befindet, beträgt demnach  $2,54 \text{ cm}^2$ . Diese Anordnung hat im Vergleich zu herkömmlichen Messzellen, bei denen die zu untersuchende Probe direkt in den Elektrolyt getaucht wird, zwei entscheidende Vorteile. Zum einen wird eine genau definierte Substratgeometrie unter Ausschluss von Messungenauigkeiten durch Kanteneffekte gewährleistet, wodurch auch beschichtete Substrate mit blanken Kanten untersucht werden können, und zum anderen werden Messunsicherheiten bedingt durch Probenhalterungen ausgeschlossen, die üblicherweise auch in den Elektrolyt getaucht werden. Als Gegenelektrode (GE) wird ein Platinnetz mit einer effektiven Oberfläche von  $\sim 30 \text{ cm}^2$  und als Referenzelektrode (RE) eine reversible Wasserstoffelektrode (engl. reversibel hydrogen electrode, RHE) verwendet.

Tabelle 3: Bauteile der in Abbildung 20 abgebildeten elektrochemischen Messzelle.

Nr.	Komponente
1	Anpressvorrichtung für Arbeitselektrode/Probenmaterial (AE)
2	Probenmaterial vertikal einsetzbar
3	Referenzelektrode (RE) in 1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> mit Haber-Luggin-Kapillare
4	Gegenelektrode (GE)
5	Gaszufuhr mittels Glasrohr mit Fritte
6	Rückflusskühler
7	Thermoelement
8	Ein- und Auslass zum Thermostat mit Silikonöl durch doppelwandigen Glaskorpus
9	Ablasshahn
10	PTFE-Außenwände (30 mm dick)
11	Zuganker zwischen PTFE-Wänden zur Kompression der Zellkomponenten

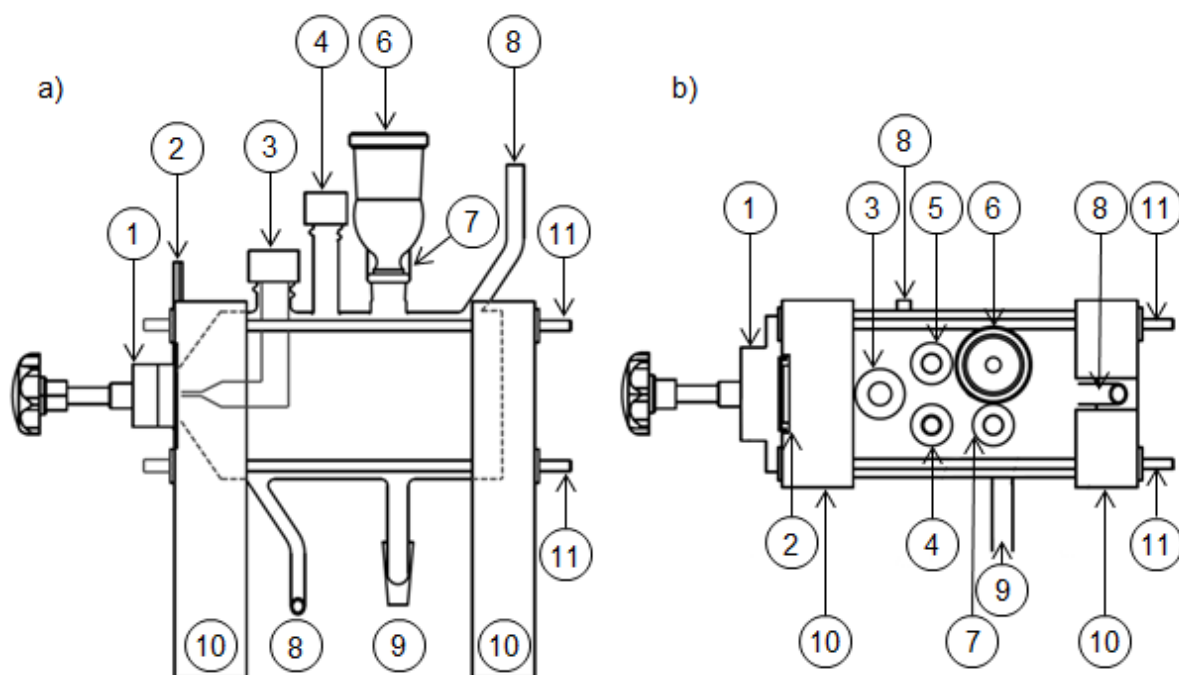


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Drei-Elektroden-Messzelle mit Komponenten: a) von der Seite und b) von oben.

Da das elektrochemische Potential der Referenzelektrode temperaturabhängig ist, wird diese separat angeordnet und über ein Kapillarrohr mit der Zelle verbunden (siehe Abbildung 21). Dadurch werden Temperatur und somit auch das Referenzpotential konstant gehalten. Im Inneren der Zelle wird eine Haber-Luggin-Kapillare mit einer Fritte (Porenweite 15 – 40 µm) an der Spitze im Abstand von 2 mm von der Probenoberfläche angebracht, um die Kontamination der Referenzelektrode mit Metall-Ionen zu vermeiden, die während des Korrosionsprozesses unmittelbar vor der Haber-Luggin-Kapillare aus dem Substrat in Lösung gehen.

Ein Rückflusskühler stellt einen gleichbleibenden Wassergehalt der Phosphorsäure (~15 Gew.%) bei Langzeitmessungen und hohen Temperaturen sicher. Das Temperieren der Messzelle erfolgt durch Silikonöl, das mit einem Thermostaten durch die doppelwandige Messzelle zirkuliert. Aufgrund der Glasummantelung des Thermoelements und des graduellen Temperaturanstiegs des Thermostats wird eine Abweichung von  $\pm 5$  °C angenommen. Des Weiteren wird mit Hilfe eines Magnetrührers für eine durchgehende homogene Durchmischung des Elektrolyten im Zellinneren gesorgt.



Abbildung 21: Elektrochemische Drei-Elektroden-Zelle für temperatur- und potentialabhängige Korrosionsmessungen.

Alle Messungen wurden in 85 Gew.-%-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ohne zusätzliche Aufreinigung durchgeführt, so wie sie auch für institutsinterne Dotierungsverfahren von Polybenzimidazol-Membranen eingesetzt wird. Für den separaten Halbraum der Referenzelektrode wurde 1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  verwendet. Alle potentialabhängigen Messungen wurden gegen RHE bei Raumtemperatur durchgeführt.

### In-situ Messungen

In-situ Messungen wurden am IEK-3 mit unbeschichteten und beschichteten Bipolarplatten in Einzeltestständen durchgeführt. Dafür wurden die Teststände und Zellhalterungen an das metallische Bipolarplattenkonzept angepasst.

#### AP 5.4: Ex-situ Messungen und AP 5.5: Post-mortem Analysen

Basierend auf den Erkenntnissen der Literaturstudie sowie wirtschaftlichen Aspekten wurde eine Materialauswahl basierend auf Edelstählen mit einem Chromgehalt von 17 – 20 Gew.% und einem Nickelanteil von 5 – 12 Gew.% und Nickel-Basis-Legierungen (Nickel >50 Gew.% und Chrom ~20 Gew.%) getroffen.

In Abbildung 22 und Abbildung 23 sind REM-Aufnahmen von Materialproben (Edelstahl 1.4404 und Ni-Basis Legierung 2.4856) vor und nach Auslagerungsversuchen für 4 d bei Raumtemperatur, 80 °C und 160 °C zu sehen. Werkstoff 1.4404 mit 17 Gew.% Cr und 12 Gew.% Ni weist nach vier Tagen Auslagerungszeit bei Raumtemperatur keine signifikante Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit auf, vergleiche hierzu Abbildung 22, a und b. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die an Luftsauerstoff gebildete Oxidschicht einen ausreichenden Korrosionsschutz gegen den Säureangriff bietet. Nach vier Tagen bei 80 °C hingegen sind deutliche Degradationserscheinungen zu erkennen. Eine umfassende Passivierung basierend auf einem Metalloxidfilm ist hier nicht mehr gegeben. Aus einer anfänglichen homogenen Lochkorrosion folgt eine voranschreitende Auflösung der Passivschicht (siehe Abbildung 22, c). Schließlich ist nach vier Tagen bei 160 °C eine deutliche Veränderung der Oberflächenstruktur zu beobachten (Abbildung 22, d).

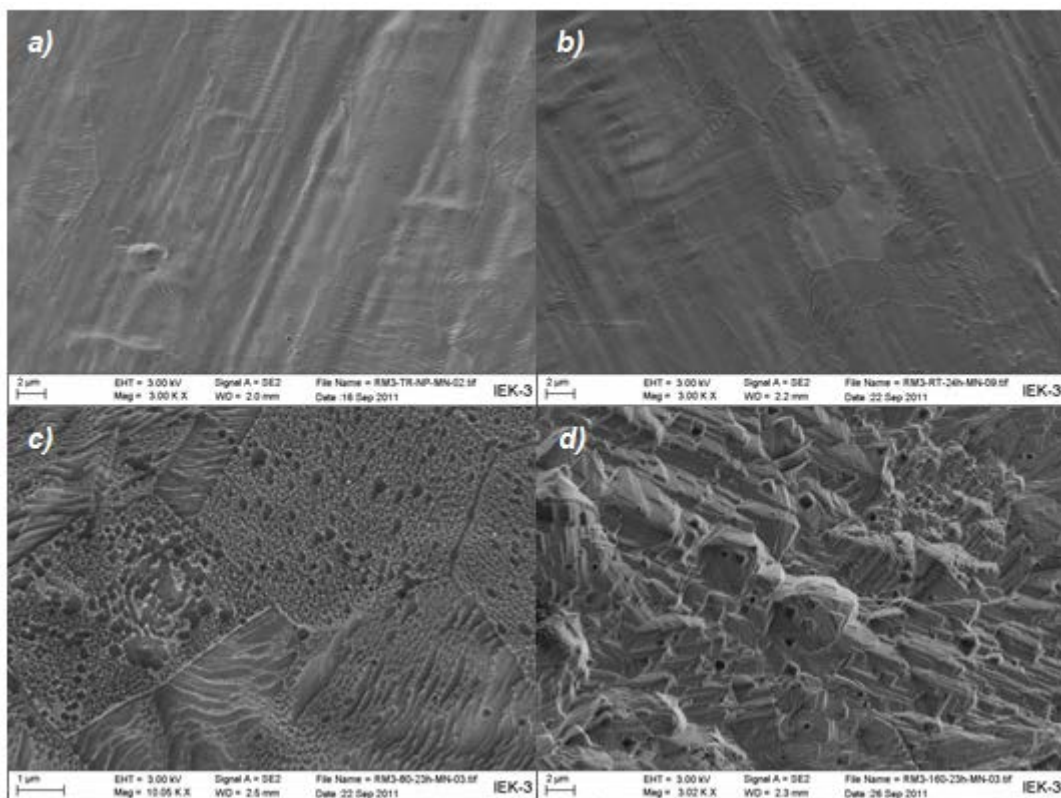


Abbildung 22: REM-Aufnahmen des Cr-Ni-Edelstahls 1.4404 a) vor der Auslagerung und nach jeweils vier Tagen in 85 Gew.-%iger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei b) Raumtemperatur, c) 80 °C und d) 160 °C.

Die starke Aufrauung der Metalloberfläche macht deutlich, dass die Passivschicht bei diesen Bedingungen gegen die elektrochemische Korrosion nicht standhalten kann.



Außerdem sind auf der Oberfläche kleine kristalline Ablagerungen mit einer Größe bis zu  $\sim 1 \mu\text{m}$  entstanden, die sich als Korrosionsprodukt aus freigesetzten metallischen Kationen und  $\text{O}^{2-}$ - bzw.  $\text{PO}_4^{3-}$ -Anionen gebildet haben müssen. Auf deren Zusammensetzung wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

Analog dazu sieht man auch bei Material 2.4856 mit 22 Gew.% Cr und 58 Gew.% Ni-Anteil in Abbildung 23 ein ähnliches Schadensmuster. Eine anfängliche Schwächung der Oxidschicht in 85 Gew.-%iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ist bei  $80^\circ\text{C}$  festzustellen, siehe Abbildung 23, a – c. Dabei ist neben der Lochkorrosion auch ein Anätzen von Korngrenzen und ein daraus resultierendes Glätten der Oberfläche sichtbar. Bei einer Auslagerungstemperatur von  $160^\circ\text{C}$  lässt sich in Abbildung 23, d nach vier Tagen eine deutliche Erhöhung des Kristallwachstums identifizieren. Die Korrelation zwischen Erhöhung des Ni-Gehalts und der Zunahme der Kristalle auf der Metalloberfläche sowie deren chemische Zusammensetzung wird im folgenden Abschnitt ausführlich untersucht.

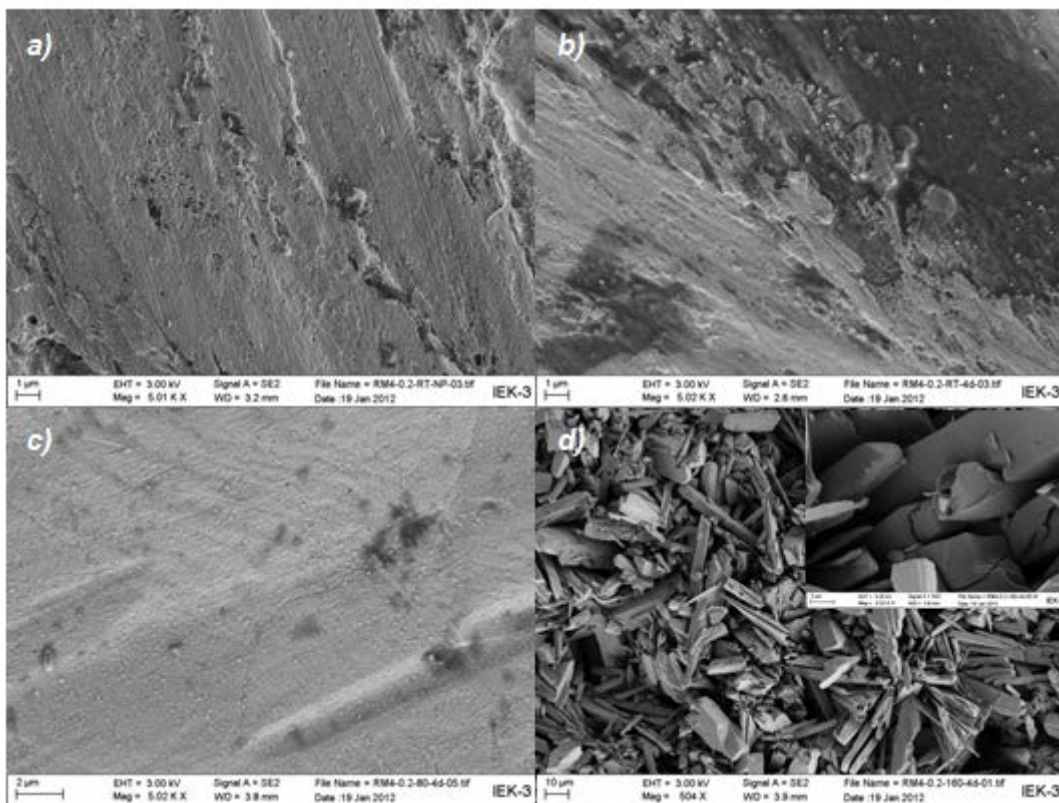


Abbildung 23: REM-Aufnahmen der Ni-Legierung 2.4856 a) vor der Auslagerung und nach jeweils vier Tagen in 85 Gew.-%iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei b) Raumtemperatur, c)  $80^\circ\text{C}$  und d)  $160^\circ\text{C}$ .

REM-Querschnittsaufnahmen von Werkstoff 2.4856 in Abbildung 24 belegen, dass die abgeschiedene kristalline Deckschicht nach vier Tagen in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei  $160^\circ\text{C}$  eine Wachstumsdicke von bis zu  $150 \mu\text{m}$  erreicht und die darunterliegende Substratstärke dennoch um etwa 50 % abnimmt. Die hohe Metallauflösung impliziert eine poröse Deckschicht, die die Diffusion von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bis hin zur Metalloberfläche nicht vollständig unterbindet.

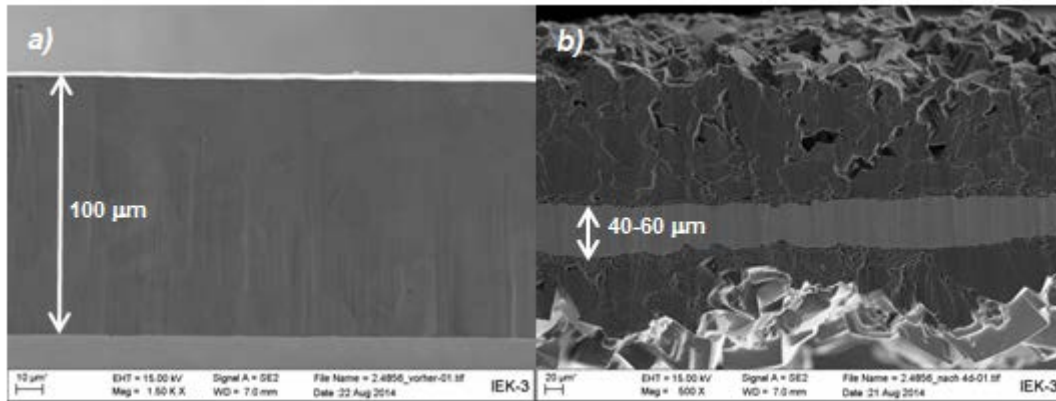


Abbildung 24: REM-Querschnittsaufnahmen von Werkstoff 2.4856 a) vor und b) nach Auslagerung in 85 Gew.-%iger  $H_3PO_4$  bei 160 °C für vier Tage.

Ein hoher Ni-Anteil in einem metallischen Material führt zu einer zunehmenden Freisetzung von Ni-Ionen, die jedoch durch die Bildung von vergleichsweise dicken Deckschichten maskiert und somit dem Elektrolyt entzogen werden, wodurch die Konzentration an Ni-Ionen im Elektrolyt reduziert wird. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 25 anhand der Massendifferenz vor und nach dem Auslagerungsversuch in 30 ml 85 Gew.-%iger  $H_3PO_4$  bzw. nach dem Auswaschvorgang gezeigt. Nach dem viertägigen Auslagerungsversuch wurden die Proben mit den Abmessungen  $(3 \times 3) \text{ cm}^2$  in 100 ml deionisiertem Wasser 90 min bei 90 °C ausgekocht, um anhaftende  $H_3PO_4$ -Rückstände zu entfernen und vor dem Wiegen 24 h an Luft getrocknet. Werkstoff 1.4404 verlor nach dem Auslagerungsversuch bei 160 °C 19 Gew.% an Masse, was auf eine instabile Passivierungsschicht zurückzuführen ist. Nach dem Auswaschen büßte das Material 1.4404 erneut 18 Gew.% ein. Dieser Massenverlust lässt sich durch die Entfernung von restlichen  $H_3PO_4$ -Einlagerungen oder dem Kondensationsprodukt  $P_2O_5$  erklären. Dies entspricht einer gesamten Massenabnahme von etwa 40 Gew.%.

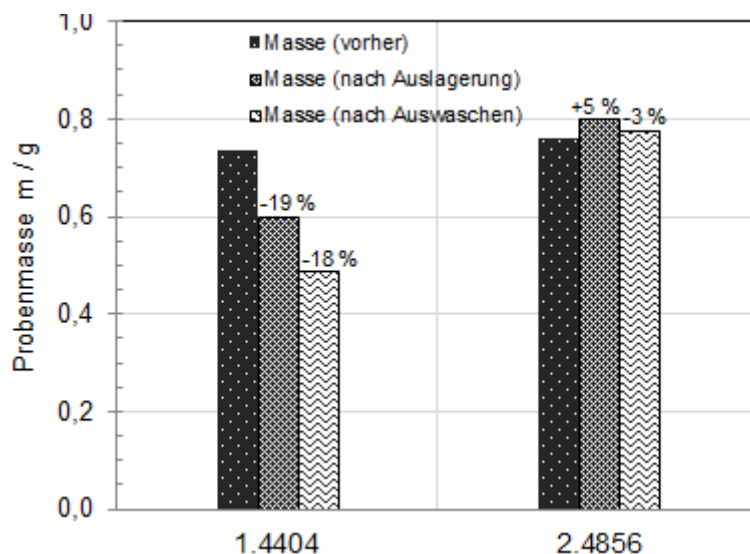


Abbildung 25: Massendifferenz von Werkstoff 1.4404 und 2.4856 vor und nach der Auslagerung in 85 Gew.-%iger  $H_3PO_4$  für vier Tage bei 160 °C und nach dem Auswaschvorgang in deionisiertem Wasser für 90 min bei 90 °C.

Werkstoff 2.4856 hingegen zeigt nach der Auslagerung einen Massenzuwachs von 5 Gew.% und nach dem Auswaschprozess eine Verringerung um lediglich 3 Gew.%. Hieraus wird deutlich, dass die Masse sogar aufgrund des Deckschichtwachstums zunimmt, obwohl die Materialstärke um näherungsweise 50 % abnimmt. Die Massenkonzanz nach dem Auswaschprozess demonstriert, dass in der Deckschicht nahezu keine  $P_2O_5$ -Derivate enthalten sind. Ein annähernd neutraler pH-Wert des Waschwassers belegt diese Aussage.

#### Analyse der Oberflächenszusammensetzung

Um genauere Aussagen über die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte zu treffen, wurden die ausgelagerten Materialmuster mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgelistet. Um  $H_3PO_4$ -Rückstände auf der Oberfläche zu vermeiden, erfolgten alle Messungen jeweils nach dem Auskochen der Proben in 90 ml deionisiertem Wasser für 90 min. Es wurde jeweils eine relativ große Fläche von etwa  $(250 \times 250) \mu m^2$  untersucht und daraus ein Mittelwert gebildet, um mögliche Artefakte auszuschließen. Die Referenzprobe (Ref.) bezieht sich auf das (mit Isopropanol gereinigte) Substrat vor dem Auslagerungsversuch in 30 ml 85 Gew.-%iger  $H_3PO_4$ . Beim Edelstahl 1.4404 sind vor und nach der Auslagerung keine Unterschiede hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung zu erkennen. Die Werte der Übergangsmetalle Fe, Ni, Cr und Mo entsprechen näherungsweise den Angaben aus den technischen Datenblättern der Industrie. Lediglich der Ni-Gehalt von 9,5 – 9,8 Gew.% ist ungefähr 2 Gew.% geringer als erwartet. Ein Legierungsanteil von ~1,5 Gew.% Mn wurde bei Material 1.4404 durchgehend detektiert. Der Sauerstoffpeak vor und nach dem Auslagerungsexperiment bzw. der Phosphorpeak nach der Auslagerung weist nur sehr geringe Anteile auf, da Passivschichten auf der Oberfläche in der Regel Schichtdicken  $< 10$  nm aufzeigen und der Röntgenstrahl hingegen Eindringtiefen bis zu 100 nm vorweist.

Tabelle 4: EDX-Untersuchungen der Werkstoffe 1.4404, 1.4876 und 2.4856 vor (Ref.) und nach der Auslagerung in 30 ml 85 Gew.-%iger  $H_3PO_4$  für vier Tage bei Raumtemperatur, 80 °C und 160 °C.

	T / °C	Gemessene Zusammensetzung / Gew.%										
		C	O	P	Fe	Ni	Cr	Mo	Nb	Ti	Al	Mn
1.4404	Ref.	2,61	0,42		66,30	9,82	16,38	2,45				1,45
	RT	3,53	1,91	0,35	64,57	9,48	15,97	2,25				1,39
	80	2,32	1,18	0,32	65,87	9,55	16,35	2,35				1,51
	160	2,70	0,43	0,09	65,69	9,68	16,76	2,42				1,67
2.4856	Ref.	6,60	2,39		6,00	53,53	19,09	8,23	3,09	0,28	0,24	0,14
	RT	5,92	5,03	0,49	4,24	53,05	18,87	8,16	3,20	0,27	0,15	0,17
	80°C	3,36	2,58	0,31	4,02	56,89	20,17	8,69	3,31	0,19	0,12	0,08
	160°C	4,97	<b>44,98</b>	<b>22,74</b>	0,29	<b>26,11</b>	0,30	0,10	0,32	0,01		0,01

Bei der Betrachtung von Werkstoff 2.4856 ist zu erkennen, dass alle metallischen Signale der Referenzprobe geringer sind als im Datenblatt vorgegeben. Da jedoch auch der Sauerstoffanteil mit 2,4 Gew.% relativ hoch ist, liegt die Vermutung nahe, dass durch die Oxidschicht auf der Oberfläche die Metallsignale geringer sein müssen, da alle Peaks in der Summe auf 100 Gew.% normiert werden. Wie erwartet steigt der Sauerstoff- und

Phosphoranteil nach vier Tagen Auslagerungszeit bei 160 °C auf 45,0 Gew.% bzw. 22,7 Gew.%. Zudem sinken alle Metallsignale (außer Ni) unter 1 Gew.%. Mit diesem Ergebnis wird nun bestätigt, dass es sich bei der Deckschicht, die in Abbildung 23, d und Abbildung 24, b gezeigt ist, um Ni-Phosphat handelt. In Abbildung 26 sind Punktmessungen an gebildeten Kristallen durchgeführt und die Mittelwerte gebildet worden. Die lokale Untersuchung zeigt das Vorhandensein von Sauerstoff und Phosphor im Verhältnis 3,83 zu 1 (in Atom%), was dem Elementverhältnis im Anion  $\text{PO}_4^{3-}$  sehr nahe kommt. Als mögliche Metallionen kommen dabei Ni- und Fe-Kationen in Frage.

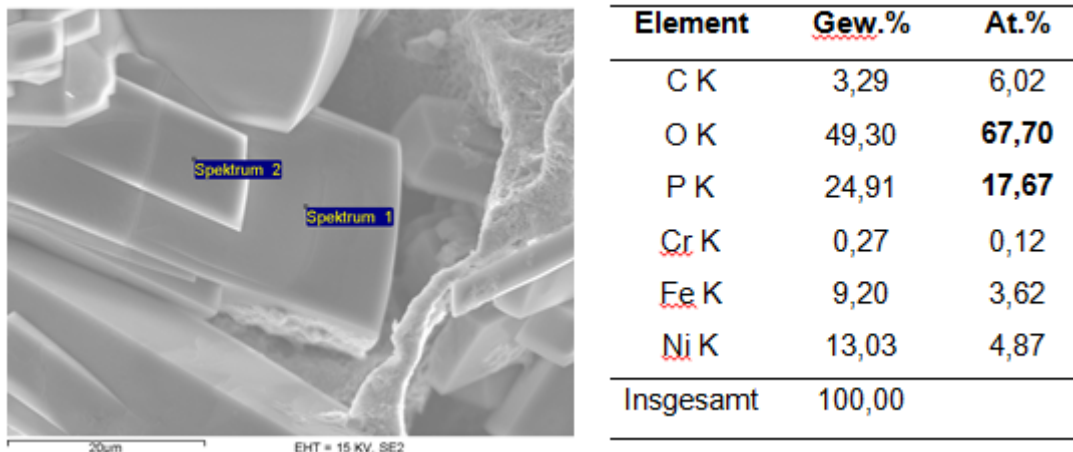


Abbildung 26: EDX-Untersuchung der Deckschicht von Material 2.4856 nach der Auslagerung in 85 Gew.-%-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### Metallionenaustrag in den Elektrolyt

Um festzustellen wie hoch der relative Anteil der gelösten Metallionen einer metallischen Probe nach vier Tagen bei 160 °C in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  beträgt, wird in Abbildung 27 der gelöste Anteil bezogen auf den Gesamtgehalt eines Legierungselements dargestellt. Daraus lässt sich erkennen, dass Oxidschichten bestehend hauptsächlich aus Fe und Cr keinen ausreichenden Korrosionsschutz bieten, siehe eisenreiche Werkstoffe 1.4404 – 1.4876. Dabei geht zwischen 44 % und 85 % des gesamten Fe-Gehalts einer Probe sowie 50 – 95 % des Cr-Anteils in Lösung. Eine deutliche Verbesserung der Korrosionsresistenz wird durch Mo-Zusätze in Legierungen erreicht. Mit zunehmendem Mo-Gehalt in der Reihenfolge 1.4539 (5 Gew.%), 2.4856 (9 Gew.%) und 2.4819 (16 Gew.%) wird der Metallionenaustrag deutlich gesenkt und beträgt bei 2.4819 nur noch zwischen 11 % und 16 % (je nach Element) nach vier Tagen in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei 160 °C.

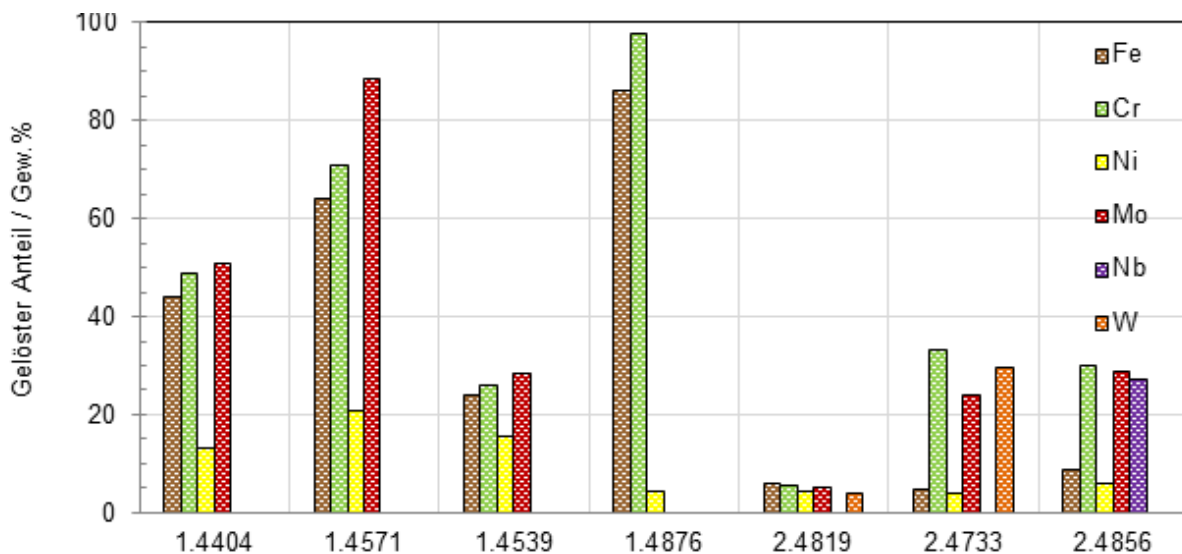


Abbildung 27: Relativer Anteil von gelösten Metallionen nach vier Tagen bei 160 °C in 30 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

#### Kontaktwiderstand zwischen metallischem Werkstoff und Gasdiffusionsschicht

In vorhergehendem Abschnitt wurde gezeigt, dass als Korrosionsprodukt in konzentrierter H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 160 °C Ni-Phosphat als unlösliche Deckschicht gebildet wird, die die Eigenschaften des Metalls stark beeinflusst. In diesem Abschnitt wird die Auswirkung dieser Oberflächenveränderung auf den elektrischen Kontaktwiderstand zwischen Materialmuster und Gasdiffusionsschicht, die sich in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen zwischen Bipolarplatte und Elektrode befindet und für eine homogene Gasverteilung sowie eine elektrische Leitfähigkeit sorgt, untersucht.

Da unedle Metalle bzw. Metallgemische auch an Luftsauerstoff einer Oberflächenoxidation unterliegen, die in der Regel elektrisch isolierend wirken, wurden alle Proben zunächst unbehandelt untersucht, d.h. die Metalloberfläche wurde lediglich mit Isopropanol von Verunreinigungen befreit ohne die natürlich ausgebildete Oxidschicht zu zerstören. Anschließend wurde die Passivschicht beidseitig mit einem Schleifvlies mechanisch entfernt, um den Einfluss der Oxidschicht auf den Kontaktwiderstand festzustellen. Da zwischen Behandlung und Messung ungefähr 30 s vergehen und die Untersuchung selbst an Luft abläuft und einige Minuten in Anspruch nimmt, kann die Einflussnahme der Oxidschicht nicht vollständig vernachlässigt werden kann. Abschließend wurde die Probe nach acht Tagen erneut vermessen, um die Auswirkungen der Passivierung zu demonstrieren. Die Messungen sind anhand der Materialien 1.4404, 2.4856, 2.4819 und 2.4733 in Abbildung 28 zusammengefasst und spiegeln den Legierungseinfluss von Fe, Ni, Mo und W wider. Zusätzlich wird als Referenzmaterial das graphitische Kompositmaterial BBP4 von der Firma Eisenhuth herangezogen. Da Graphit keinen Passivierungsvorgängen unterliegt, wurde die Probe ohne Oberflächenbehandlung gemessen. Der starke Passivierungseffekt durch elektrisch nicht leitfähige Fe- und Ni-Oxide auf den Kontaktwiderstand zeigt sich deutlich beim Edelstahl 1.4404 mit ~65 Gew% Fe bzw. bei der Legierung 2.4856, die annähernd 60 Gew. Ni enthält. Beide Materialien weisen den höchsten Kontaktwiderstand bei den unbehandelten Proben auf, der bei einem Anpressdruck von 20 N cm<sup>-2</sup> in der Größenordnung von 1,10 – 1,35 Ω cm<sup>2</sup> und bei 300 N cm<sup>-2</sup> im Bereich von 82 – 105 mΩ cm<sup>2</sup>

liegt. Zum Vergleich zeigen die Legierungen 2.4819 und 2.4733, die zwar auch 57 Gew.% Ni aber auch 16 Gew.% Mo bzw. 14 Gew.% W enthalten, deutlich geringere Kontaktwiderstände im Bereich von 123 – 165 mΩ cm<sup>2</sup> bei 20 N cm<sup>-2</sup> und nur 11 – 14 mΩ cm<sup>2</sup> bei 300 N cm<sup>-2</sup>. Dies entspricht näherungsweise einer Reduktion des Kontaktwiderstands um eine Größenordnung. Nach dem mechanischen Abtrag der Passivschicht sinken die Kontaktwiderstände bei 300 N cm<sup>-2</sup> merklich auf Werte zwischen 4 – 6 mΩ cm<sup>2</sup>. Auch hier erkennt man den negativen Einfluss von Ni und Fe. Während 2.4856 nur bei geringen Anpressdrücken höhere Kontaktwiderstände aufweist, ist beim Edelstahl 1.4404 nach dem Polieren nur eine verhältnismäßig geringe Verbesserung um ~50 % im Vergleich zur unbehandelten Probe zu erkennen. Diese Beobachtung veranschaulicht die schnelle Reaktionskinetik der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung. Nach acht Tagen in Luftatmosphäre steigt der Kontaktwiderstand bei 2.4819 und 2.4733 bei 20 N cm<sup>-2</sup> auf 123 – 165 mΩ cm<sup>2</sup> und bei 300 N cm<sup>-2</sup> auf Werte von 14 – 20 mΩ cm<sup>2</sup>, die ziemlich genau den Widerständen der unbehandelten Probe entsprechen. Dies verdeutlicht die schnelle Rückbildung der Passivierungsschicht basierend auf Mo und W. Auch bei 1.4404 ist nach acht Tagen keine weitere Erhöhung des Kontaktwiderstands zu sehen. Dieser Zustand wurde bereits bei der polierten Probe erreicht. Die geringste Passivierungskinetik zeigt die Ni-Legierung 2.4856, die zwar nach acht Tagen dreimal so hohe Kontaktwiderstände wie die polierte Probe aufweist, die gleichzeitig aber um den Faktor vier geringer sind als bei der unbehandelten Probe. Betrachtet man Verlauf des Kontaktwiderstands von Graphit BBP4, so fällt auf, dass zum einen die Druckabhängigkeit geringer ist, und zudem die Werte unter denen von allen metallischen Materialien liegen. Beides resultiert aus der Abwesenheit einer Passivschicht. Beim vorliegenden Graphitkomposit sinken die Kontaktwiderstände von 18 mΩ cm<sup>2</sup> bei 20 N cm<sup>-2</sup> auf 4 mΩ cm<sup>2</sup> bei 300 N cm<sup>-2</sup>. Ähnliche Werte werden nur bei den polierten Werkstoffen 2.4819 und 2.4733 bei Anpressdrücken > 180 N cm<sup>-2</sup> erreicht.

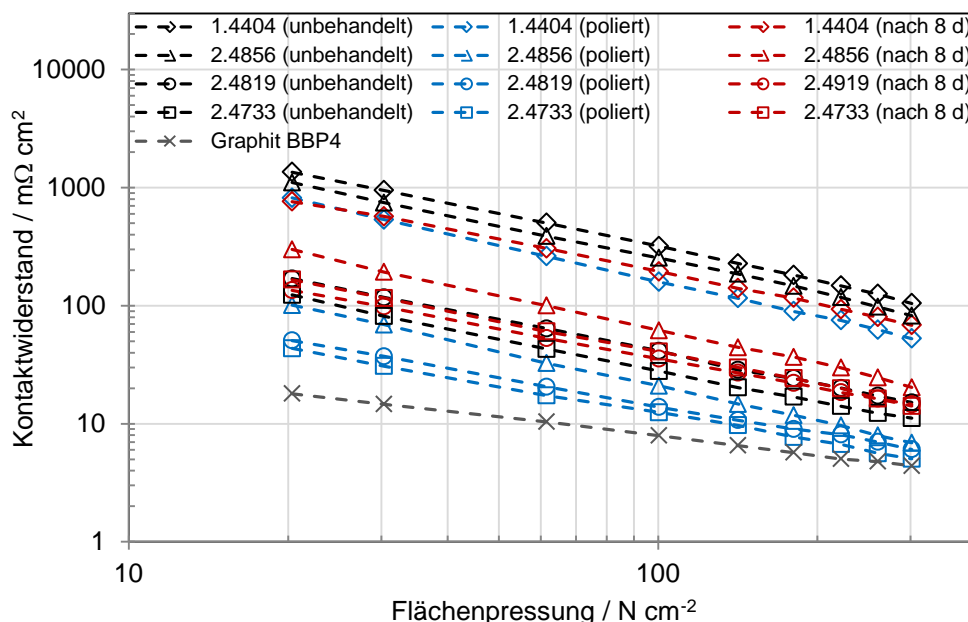


Abbildung 28: Kontaktwiderstand in Abhängigkeit vom Anpressdruck zwischen metallischem Materialmuster und Gasdiffusionsschicht von unbehandelten, polierten und acht Tage an Luftsauerstoff oxidierten Proben sowie von graphitischem Kompositmaterial BBP4.

Nach der Auslagerung der Werkstoffe in 30 ml  $H_3PO_4$  bei 160 °C für vier Tage, zeigt nur die Legierung 2.4819 mit 16 Gew.% Mo einen messbaren Widerstand. Der Grund hierfür ist die außerordentlich Passivierungsstabilität durch Mo-Oxid, welches auch bei diesen Bedingungen beständig ist und die Abscheidung von Ni-Phosphat unterbindet. Bei den restlichen Werkstoffen aus führt die Ausbildung von Ni-Phosphat-Ablagerungen zu einer vollständigen Abschirmung und folglich zur Isolierung der darunterliegenden Metalloberfläche. In Abbildung 24, b ist im Querschnitt dargestellt, dass die Deckschicht bis zu 150  $\mu m$  dick sein kann. In Abbildung 29 ist dargestellt, dass Material 2.4819 nach der Auslagerung in  $H_3PO_4$  bei 160 °C keine Erhöhung des Kontaktwiderstands erfährt und größenordnungsmäßig den gleichen Verlauf zeigt wie das unbehandelte Materialmuster. Dies deutet darauf hin, dass die an Luft gebildete Passivschicht basierend hauptsächlich auf Mo auch bei 160 °C in  $H_3PO_4$  beständig ist.

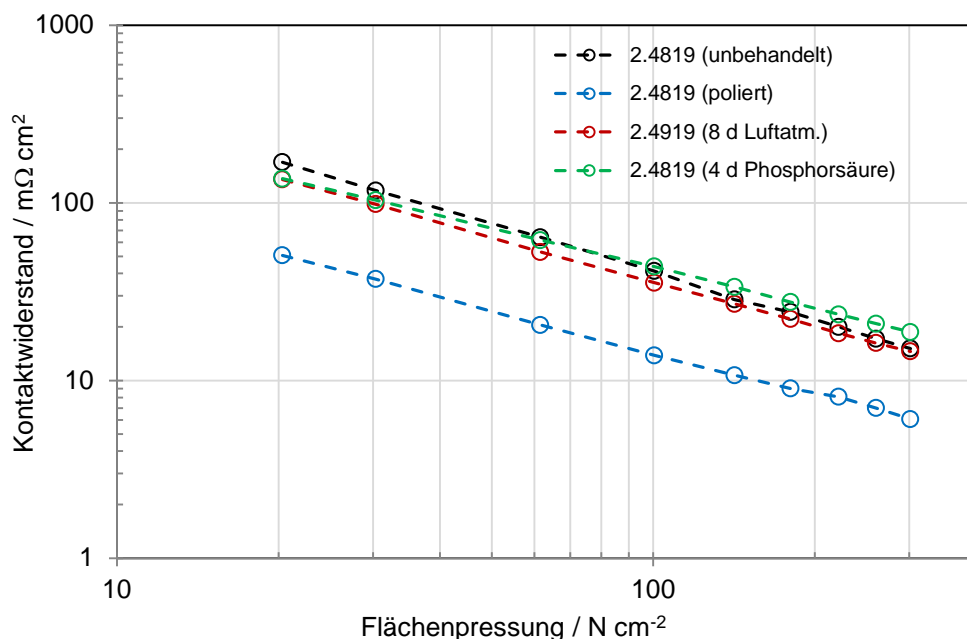


Abbildung 29: Kontaktwiderstand in Abhängigkeit vom Anpressdruck zwischen Werkstoff 2.4819 mit 16 Gew.% Mo und Gasdiffusionsschicht einer unbehandelten, polierten, acht Tage an Luftsauerstoff oxidierten sowie für vier Tage in 30 ml 85 Gew.-%iger  $H_3PO_4$  bei 160 °C ausgelagerten Probe.

### Polarisationskurven

Um auch den Potentialeinfluss auf die Metallkorrosion zu untersuchen, wurden Polarisationskurven bei 130 °C aufgezeichnet. Abbildung 30 zeigt das Korrosionsverhalten als Tafel-Auftragung im Potentialbereich -0,5 – 1,4 V und 0 – 1,0 V. Bei den Edelmetallen in Abbildung 30, a entspricht  $E_{cor}$  mit Werten geringfügig über 0 V den Werten, die auch bei Raumtemperatur erhalten wurden. Bei den nickelhaltigen Legierungen in Abbildung 30, b liegen ebenso alle Korrosionspotential im Bereich von  $\sim 0$  V. Ein Überblick über alle gemessenen freien Korrosionspotentiale und Austauschstromdichten wird in Tabelle 5 gegeben. Anodische Korrosionsstromdichten liegen im Bereich 35 – 200  $\mu A cm^{-2}$ . Dies entspricht näherungsweise einer Erhöhung um eine Größenordnung verglichen mit Messungen im selben Potentialbereich bei Raumtemperatur. Material 1.4301 (in der Kategorie Edelmetalle) und 2.4869 (in der Gruppe der Ni-Basis-Legierungen) erwiesen sich

als die Werkstoffe mit den geringsten Stromdichten im Passivbereich bei 0,6 V ( $67 \mu\text{A cm}^{-2}$  bzw.  $33 \mu\text{A cm}^{-2}$ ). Die außerordentlich hohe Austauschstromdichte von  $8880 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei 2.4869 lässt sich darauf zurückzuführen, dass vor einer schützenden Passivschichtausbildung zunächst eine große Menge Nickelionen in Lösung gehen müssen. Dieser signifikante Passivierungsprozess führt im anschließenden Potentialfenster 0,2 – 1,2 V zu einer scharfen Abnahme des anodischen Korrosionsstroms auf  $33 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Die ineffektivste Korrosionsresistenz mit Korrosionsstromdichten von ca.  $200 \mu\text{A cm}^{-2}$  im Passivbereich bei 130 °C konnte Werkstoff 1.4876 zugeordnet werden.

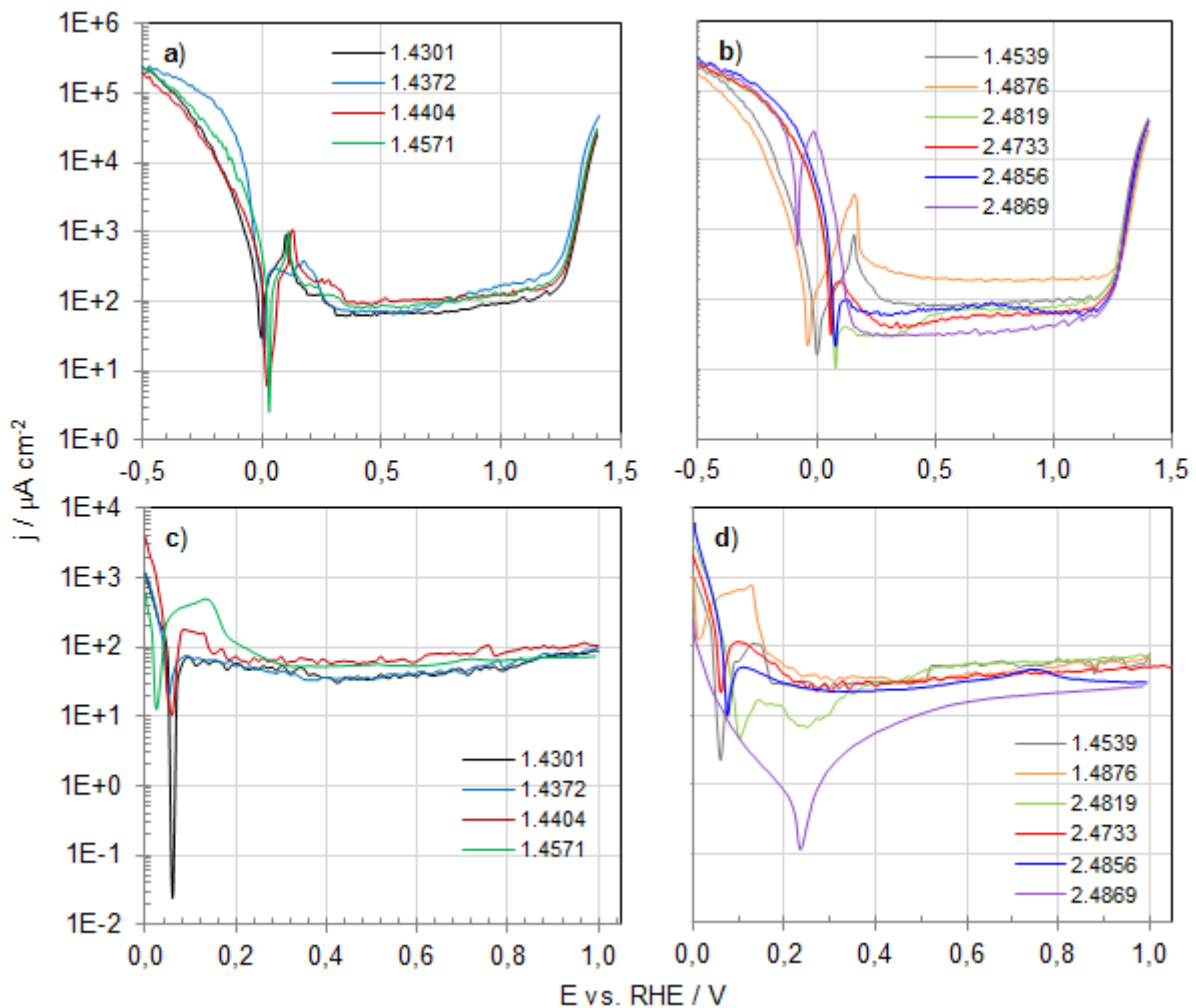


Abbildung 30: Tafel-Plots in 85 Gew.-%-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei 130 °C von a) Cr-Ni-Edelstählen und b) Ni-Basis-Legierungen im Potentialbereich -0,5 – 2,0 V und c) Cr-Ni-Edelstählen und d) Ni-Basis-Legierungen im Potentialbereich 0 – 1,0 V.

Tabelle 5: Zusammenstellung des freien Korrosionspotentials  $E_{\text{cor}}$  und der Austauschstromdichten  $j_{\text{cor}}$ . Ermittelt aus Abbildung 30 bei 130 °C.

Material	$E_{\text{cor}} / \text{mV}$		$j_{\text{cor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	
	-0,5 – 2,0 V	0 – 1,0 V	-0,5 – 2,0 V	0 – 1,0 V
1.4301	0	65	154,44	45,59
1.4372	0	55	192,17	48,89



1.4404	35	60	131,65	161,91
1.4571	30	25	121,04	270,88
1.4539	13	62	57,77	39,30
1.4876	-26	6	84,88	326,96
2.4819	85	103	35,37	11,79
2.4733	80	63	171,88	92,62
2.4856	86	75	81,35	44,35
2.4869	-73	235	8881,24	0,71

Des Weiteren wurden auch Polarisationskurven im Potentialbereich 0 – 1,0 V durchgeführt, um die Reduktion der Passivschichten durch negative Polarisierung auch bei erhöhten Temperaturen auszuschließen. Die Tafel-Plots sind in Abbildung 30, c und d dargestellt. Wiederum kann beobachtet werden, dass durch das Vermeiden von negativem Potential eine Verschiebung von  $E_{cor}$  zu edleren Werten resultiert, insbesondere bei 2.4869 von -73 mV zu 235 mV. Außerdem werden deutlich geringere Korrosionsströme erzielt: bei  $E_{cor}$  von 8881  $\mu\text{A cm}^{-2}$  auf 0,7  $\mu\text{A cm}^{-2}$ , bei 0,35 V von 31,5  $\mu\text{A cm}^{-2}$  auf 3,6  $\mu\text{A cm}^{-2}$ , bei 0,6 V von 34,6  $\mu\text{A cm}^{-2}$  auf 16,1  $\mu\text{A cm}^{-2}$  und bei 1,0 V von 40,9  $\mu\text{A cm}^{-2}$  auf 26,7  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Im Passivbereich (0,2 – 1,0 V) ist der Korrosionsstrom bei allen Materialien (mit Ausnahme von 2.4869) zwischen 25  $\mu\text{A cm}^{-2}$  und 100  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Da alle getesteten Materialmuster einen Chromanteil von 17 – 22 Gew.% enthalten, ist deutlich zu erkennen, dass hauptsächlich Chrom für die Passivierung verantwortlich ist. Zudem bietet ein hoher Nickelgehalt im Fall von 2.4856 einen zusätzlichen Korrosionsschutz. Diese Erkenntnisse bestätigen das Modell einer doppelschichtigen Passivierungsschicht, bestehend aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (innen) und  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  (außen). Ein positiver Effekt durch Molybdän konnte nicht beobachtet werden. Vielmehr zeigt der Molybdänzusatz bei 130 °C eine Erhöhung der anodischen Korrosionsströme beim Überschreiten von 300 mV (siehe 2.4733 mit 16 Gew.% Mo in Abbildung 30, b und d). Ein anodischer Stromanstieg bei diesem Potential ist charakteristisch für Mo-reiche Legierungen bei erhöhten Temperaturen in konzentrierter  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , was auf eine Molybdänauflösung hindeutet. Ein Oxidationsrückgang bei 130 °C durch die Zugabe von Wolfram, Niob und Kupfer konnte nicht eindeutig gezeigt werden. Eine Zugabe von Titan führt hingegen zu erhöhten Korrosionsströmen im prepassiven Potentialbereich.

### Elektrochemische Stabilität von Beschichtungen

Im Rahmen des Projektes wurde auch die Bor-dotierte Diamantbeschichtung (BDD/Nb) der Firma DiaCCon, die im CVD-Verfahren auf Niob aufgetragen wird, auf die Eignung als Bipolarplattenbeschichtung untersucht und mit literaturbekannten PVD-Beschichtungskonzepten (wie Chromnitrid oder eine graphitische Schutzschicht) verglichen. Die resultierenden Tafel-Plots sind Abbildung 31 zu entnehmen. Die Beschichtung BDD/Nb hat bei 130 °C die geringsten Korrosionsstromdichten von 0,7  $\mu\text{A cm}^{-2}$  bei 0,6 V und 2,9  $\mu\text{A cm}^{-2}$  bei 0,95 V, siehe Tabelle 6. Sowohl Chromnitrid als auch die graphitische Beschichtung weisen um mehr als Faktor 2 höhere Korrosionsstromdichten auf. Unbeschichtetes Niob zeigt im Passivbereich Korrosionsströme in der Größenordnung von 50  $\mu\text{A cm}^{-2}$ , unbeschichteter Edelstahl 1.4404 bei zunehmender Polarisierung sogar über 100  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Auffällig sind auch die hohen anodischen Korrosionsströme bei graphitbasierten Bipolarplatten (BBP4), bei 0,6 V 50  $\mu\text{A cm}^{-2}$  und bei 0,95 V 200  $\mu\text{A cm}^{-2}$  betragen. Aus

diesem Grund müssen in realen Brennstoffzellen hohe kathodische Potentiale und OCV-Bedingungen vermieden werden.

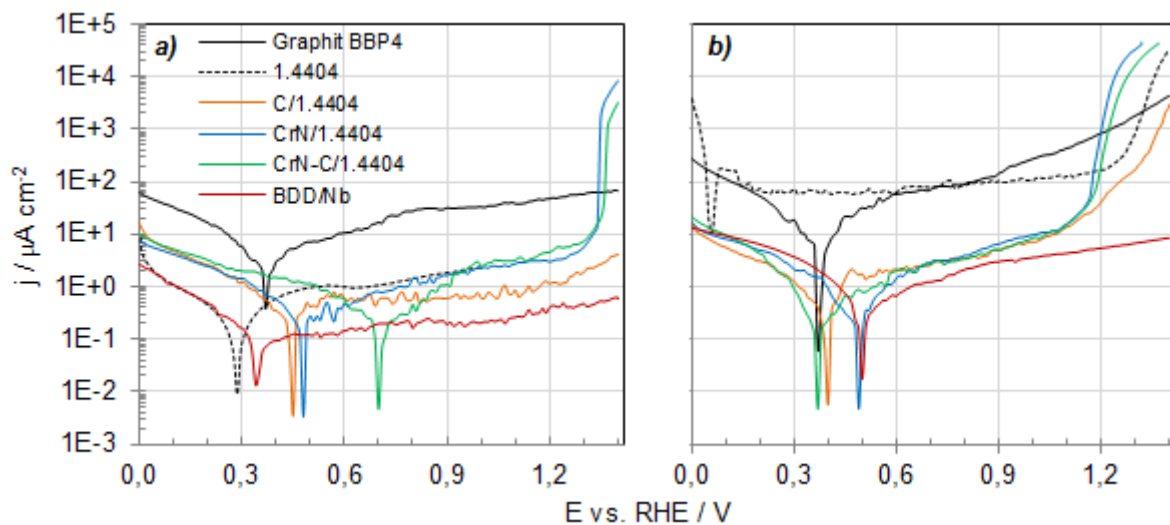


Abbildung 31: Tafel-Plots von beschichtetem Werkstoff 1.4404 in 85 Gew.-%-iger  $H_3PO_4$  bei a) Raumtemperatur und b) 130 °C im Potentialbereich 0 – 1,4 V.

Tabelle 6: Freies Korrosionspotential  $E_{cor}$  und anodische Korrosionsstromdichten  $j$  bei 0,6 V und 0,95 V aus Abbildung 31.

130 °C	$E_{cor} / V$	$j @ 0.6 V / mA cm^{-2}$	$j @ 0.95 V / mA cm^{-2}$
316L	0.07	49.85	104.37
CrN/316L	0.49	1.43	8.29
CrN+C/316L	0.37	2.01	6.49
Graphit-iC/316L	0.40	1.98	6.53
Nb	-0.16	49.43	47.90
BDD/Nb	0.50	0.66	2.93
Graphit BBP4	0.38	50.21	201.64

Untersuchungen der Phosphorsäure nach Auslagerungsversuchen für 4 d bei 160 °C bestätigen die Stabilität der Bor-dotierten Diamantbeschichtung. In Abbildung 32 ist die Metall-Ionenkonzentration (in  $\mu g$ ) pro Gramm Phosphorsäure gezeigt. Während die Werkstoffe 1.4404 und 2.4856 sowie blankes Niob eine sehr hohe Metallionenkonzentration aufweisen, zeigt BDD/Nb eine deutliche Reduktion der Nb-Auflösung um den Faktor 65.

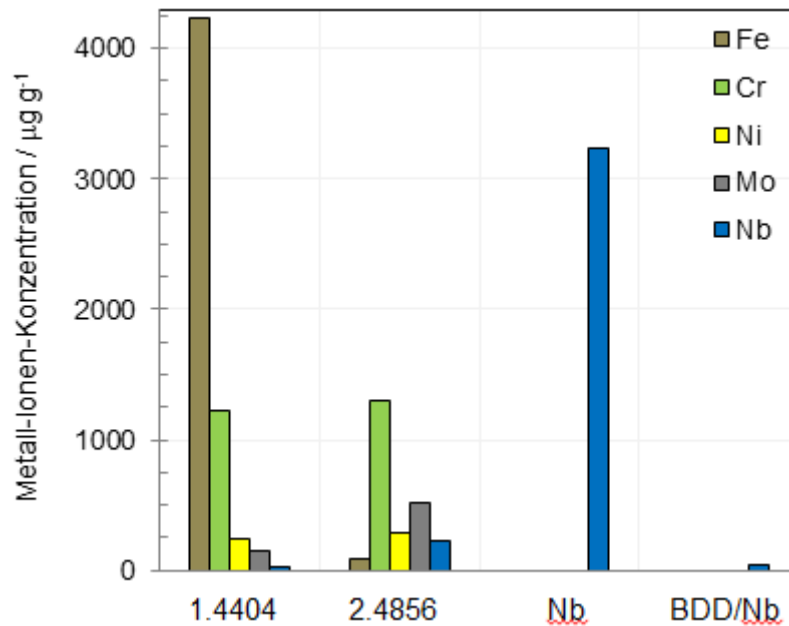


Abbildung 32: Gelöste Metallionen in konz. Phosphorsäure nach den Auslagerungstests.

#### AP 5.6: Designprüfung

Nach dem Ausscheiden von Enymotion stand kein Flowfield für die Designprüfung zur Verfügung. Es wurde ein komplett neues Flowfield entwickelt. Siehe AP 1.3

#### AP 5.7: Versagensanalyse

Die ersten in-situ Zellmessungen haben deutlich gezeigt, dass unbeschichtete Edelstähle (wie z. B. Werkstoff 1.4404) aufgrund von Korrosionsprodukten bzw. Oberflächenpassivierung zu einer beachtlichen Leistungsabnahme führen. Nach einer Einfahrprozedur von 25 h konnte bei einem galvanostatischen Betrieb der Zelle bei  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  innerhalb von 170 h ein Spannungsabfall von 450 mV auf unter 200 mV beobachtet werden, siehe Abbildung 33.

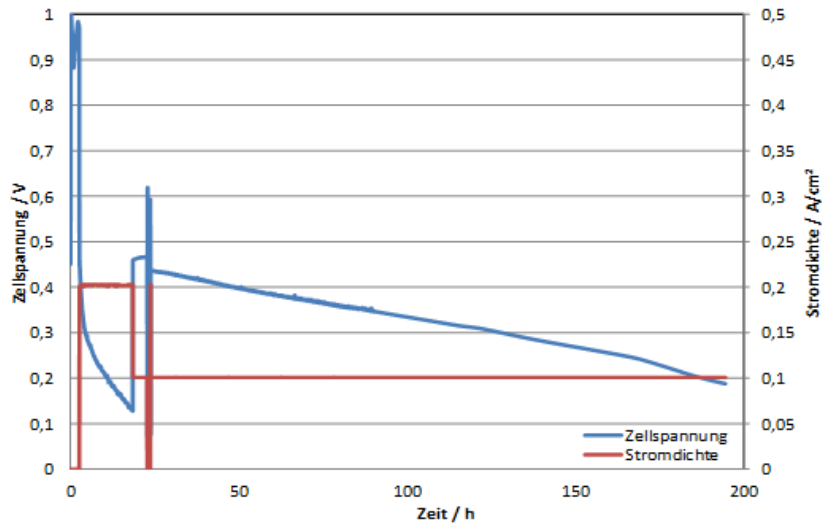


Abbildung 33: Spannungskennlinie über 195 h bei konstanter Stromdichte von  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  und einer Betriebstemperatur von  $160 \text{ °C}$  mit unbeschichteten metallischen Bipolarplatten (Werkstoff 1.4404).

Ein weiterer Zellaufbau mit vergoldeten Bipolarplatten demonstrierte die generelle Möglichkeit metallische Bipolarplatten verwenden zu können (siehe Abbildung 34). Es konnten nach 335 Betriebsstunden ( $150 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $0,5 \text{ V}$ ) keine merklichen Veränderungen der Metalloberfläche beobachtet werden.

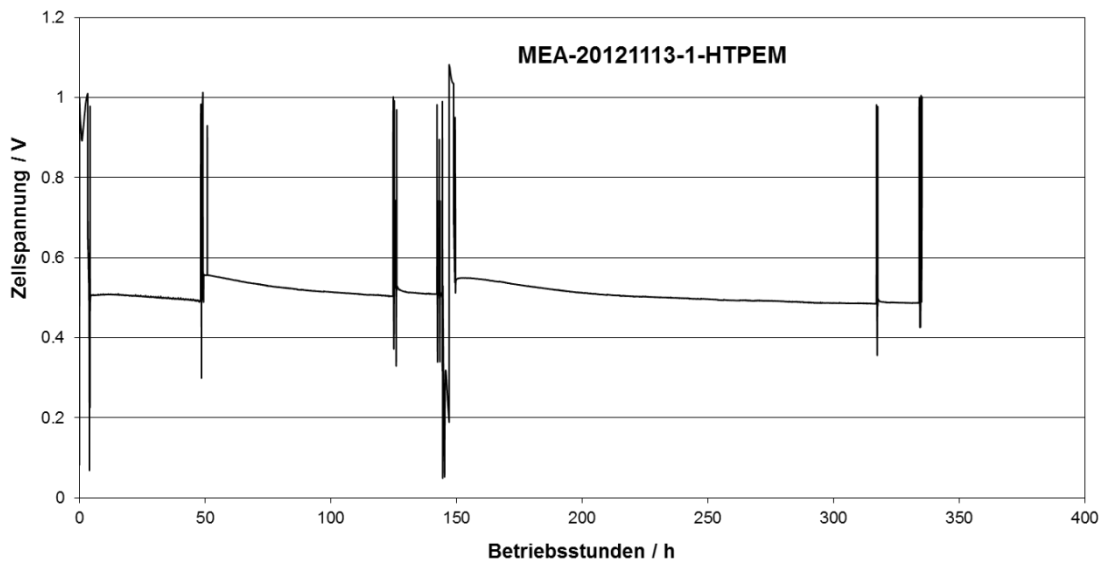


Abbildung 34: Spannungskennlinie über 335 h bei konstanter Stromdichte von  $150 \text{ mA cm}^{-2}$  und einer Betriebstemperatur von  $160 \text{ °C}$  mit vergoldeten metallischen Bipolarplatten (Werkstoff 1.4404).

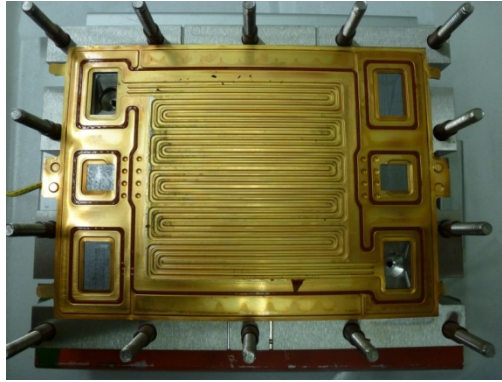


Abbildung 35: Bipolarplatten-Halbschale mit Dichtung nach 335 h Betrieb.

### AP 5.8: In-situ Messungen

Für erste Messungen mit metallischen Flowfieldplatten im realen Brennstoffzellenbetrieb wird ein Versuchsaufbau verwendet, der in Abbildung 36 dargestellt ist. Als Testzelle kommt ein modifiziertes Produkt der Fa. baltic FuelCells zum Einsatz. Es handelt sich dabei um ein System, welches den Brennstoffzellenbetrieb von Einzelzellen unter einstellbarer pneumatischer Kompression erlaubt. Die Zelle wird elektrisch beheizt, die Versorgung mit den Reaktanten erfolgt durch die Integration der Testzelle in einen vorhandenen Einzelzellteststand des IEK-3. Die Modifikation der Testzelle besteht darin, dass der Einsatz für die Vorassemblierung der Zellkomponenten (Abbildung 36, rechts) neben graphitischen auch metallische Flowfieldplatten aufnehmen kann. Die dargestellten Flowfieldplatten wurden ursprünglich gemeinsam von Gräbener und dem ZBT in Duisburg entwickelt und für den Einsatz in der baltic Testzelle überarbeitet.

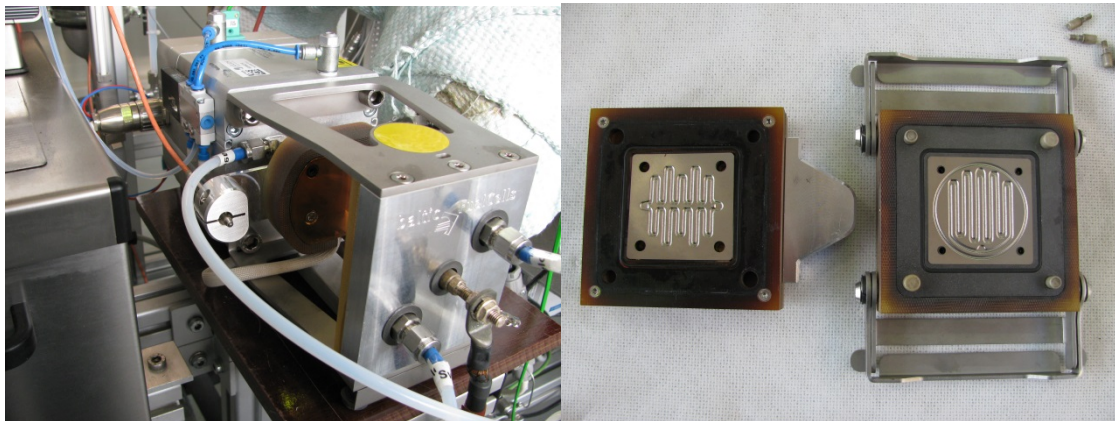


Abbildung 36: Testaufbau zum Brennstoffzellenbetrieb von metallischen Flowfieldplatten. Links: quickCONNECT fixture der Fa. baltic FuelCells GmbH mit pneumatischer MEA-Verpressung. Rechts: Einsatz für Vorassemblierung der Zellkomponenten.

In einer ersten Messreihe wurden unbeschichtete Flowfieldplatten aus dem Edelstahl mit der Werkstoff-Nr. 1.4404 und eine kommerzielle MEA der Fa. Advent verwendet. Die Testzelle wurde einem Dauerversuch bei konstanter Stromdichte unterzogen. Nach bestimmten

Abständen wurde der Dauerversuch unterbrochen und eine Polarisationskurve ermittelt. Die Parameter zu diesen Messungen sind in Tabelle 7 zusammengetragen.

Tabelle 7: Parameter zum Betrieb der Testzelle

Komponente/ Parameter	Spezifikation
Testzelle	quickCONNECT fixture der Fa. baltic FuelCells GmbH mit pneumatischer MEA-Verpressung Spezialanfertigung zur Aufnahme von metallischen Flowfields
Flowfield	0,2 mm dicke Folie aus Edelstahl 1.4404, ohne Beschichtung Flowfieldherstellung durch Hydroforming (von Gräbener) Flowfelddesign von ZBT/Duisburg und Gräbener
MEA	HT-PEFC-MEA der Fa. Advent Bezeichnung MEA-TPS-SM-008707 Membran/Elektrolyt: Phosphorsäuredotiertes PBI GDL: Kohlenstoffgewebe Aktive Zellfläche: 13,85 cm <sup>2</sup>
Temperatur	160 °C, Temperaturregelung in den Endplatten
Stromdichte	Polarisationskurven: variabel Langzeitversuch: 0,1 A/cm <sup>2</sup>
Stöchiometrie	<u>Polarisationskurven:</u> Anode/ Kathode bis 0,2 A/cm <sup>2</sup> : 2 (bezogen auf 0,2 A/cm <sup>2</sup> ), danach: 2 <u>Langzeitversuch:</u> Anode/ Kathode: 4

In Abbildung 37 sind die Polarisationskurven mit Angabe der Zeit nach Erstinbetriebnahme der Zelle dargestellt. Der Dauerversuch startete nach der ersten Polarisationskurve (217 h). Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Leerlaufspannungen sind gleichbleibend auf einem hohen Niveau (ca. 950 mV). Das deutet auf eine dichte Zelle mit vernachlässigbarem Wasserstoffübertritt hin.
- Der Abfall der Strom/Spannungs-Kennlinien ist extrem hoch. Der Grund dafür ist vermutlich im Wesentlichen ein sehr hoher Kontaktwiderstand zwischen der GDL und der metallischen Flowfieldplatte.
- Die erste Polarisationskurve ist die schlechteste. Bei 0,1 A/cm<sup>2</sup> beträgt die Zellspannung lediglich 0,4 V. Die Zelle hat hier noch nicht ihre volle Leistungsfähigkeit entwickelt. Die Einfahrprozedur war noch nicht abgeschlossen.

- Etwa 67 h später hat die Zelle ihre maximale Performance erreicht. Die maximale Leistung beträgt knapp 60 mW/cm<sup>2</sup> bei einer Stromdichte von 0,15 A/cm<sup>2</sup>. Ein stabiler Zellbetrieb war bis maximal 0,25 A/cm<sup>2</sup> möglich.
- Bei den nachfolgenden Polarisationskurven ist kein eindeutiger Trend erkennbar. Insgesamt bleibt die Zellperformance aber verhältnismäßig gering. Neben dem vermuteten hohen Kontaktwiderstand ist ein weiterer möglicher Grund dafür das nicht optimale Flowfield. Dieses wurde nicht für eine HT-PEFC-Anwendung entwickelt.

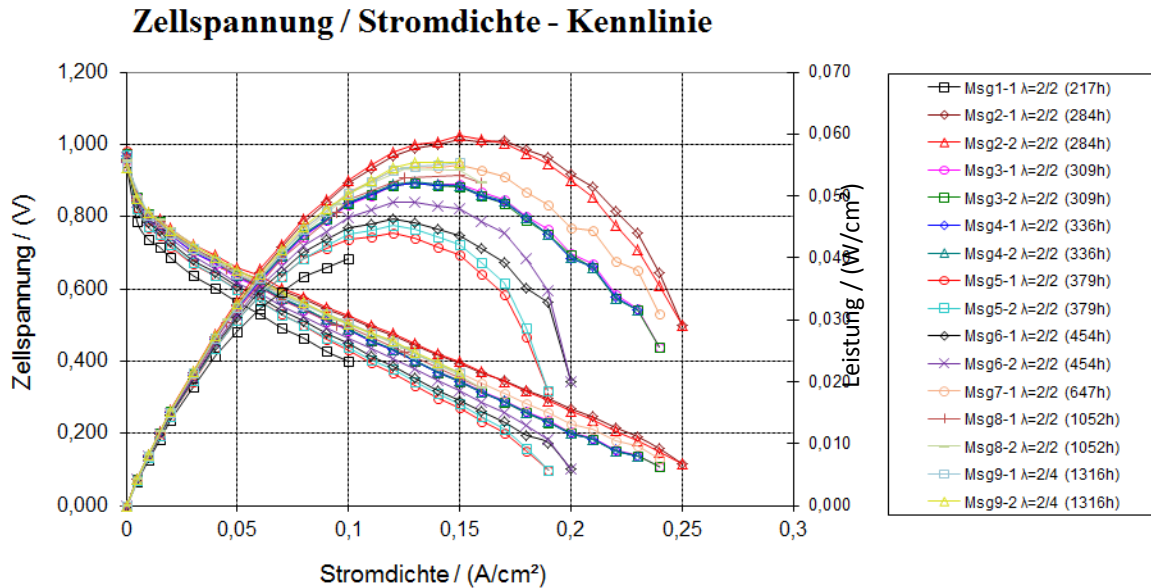


Abbildung 37: Polarisationskurven der Testzelle nach unterschiedlichen Betriebsdauern. Betriebsbedingungen s. Tabelle 7.

In Abbildung 38 ist der gesamte Dauerversuch durch ein Spannungs/Zeit-Diagramm dargestellt. Der Betrieb erfolgte im Wesentlichen bei einer konstanten Stromdichte von 0,1 A/cm<sup>2</sup>. Die Aufnahme der Polarisationskurven ist erkennbar an den extremen „Ausreißern“ im Kurvenverlauf. Das überraschendste Ergebnis des Dauerversuchs war, dass die Zelle über mehr als 2000 h zu betreiben war. Es wurde erwartet, dass erheblicher Lochfraß den Versuch nach wenigen hundert Stunden dadurch beenden würde, dass ein Wasserstoffübertritt von der Anoden- zur Kathodenseite den Teststand aufgrund einer Spannungsunterschreitung automatisch abschaltet. Dies konnte nicht beobachtet werden. Die beobachtete Zellspannung sank nach größeren Schwankungen in der ersten Betriebsphase aufgrund von Alterungseffekten um etwa 50 mV pro 1000 h ab.

Eine post-mortem-Analyse der Zellkomponenten ist zurzeit in Arbeit. Als Hauptgrund für das beobachtete Verhalten wird vermutet, dass sich recht früh eine Passivschicht auf der Metalloberfläche gebildet hat. Diese wirkt auf der einen Seite aufgrund ihrer Eigenschaften als elektrischer Isolator, auf der anderen Seite schützt sie vor massivem Korrosionsangriff.

## MEA-TPS-SM-008707

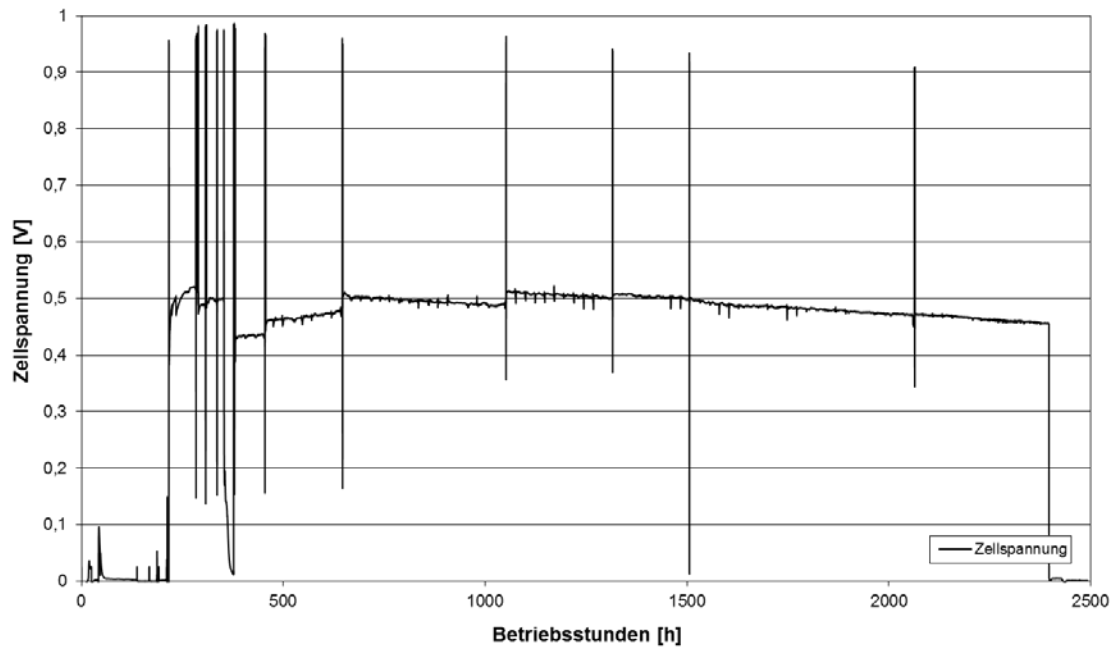


Abbildung 38: Zeitlicher Verlauf der Zellspannung.

### AP 5.9: Dokumentation

Die erzielten Ergebnisse wurden während der Projektlaufzeit in halbjährlichen Zwischenberichten sowie im vorliegenden Abschlussbericht zusammengefasst. Des Weiteren wurde im Rahmen des Projektes eine Dissertation angefertigt, die in der zweiten Jahreshälfte von 2015 an der RWTH Aachen eingereicht wird.

Jülich, den 21.10.2015