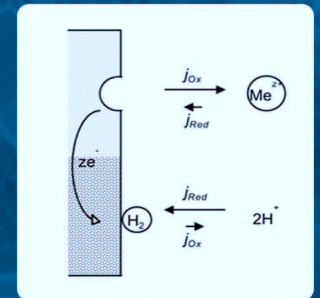
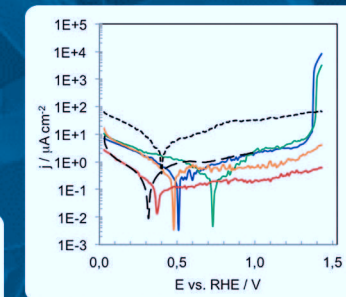
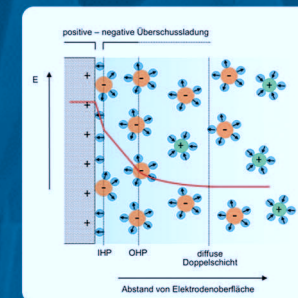


Korrosion metallischer Bipolarplatten in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

Vitali Weißbecker



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

Korrosion metallischer Bipolarplatten in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

Vitali Weißbecker

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

Band / Volume 357

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-205-4

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

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2017

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 357

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2016)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-205-4

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Korrosion metallischer Bipolarplatten in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

von Vitali Weißbecker

Kurzfassung

Mit weltweit zunehmendem Energiebedarf gewinnt die Brennstoffzellentechnologie immer mehr an Bedeutung. Brennstoffzellen wandeln die chemische Energie eines Energieträgers (z.B. Wasserstoff) direkt in elektrische Energie um und weisen dadurch einen hohen Wirkungsgrad auf. Hauptgegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung des Korrosionsverhaltens von metallischen Werkstoffen für den Einsatz als Bipolarplattenmaterial in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen. Die Vorteile von metallischen Bipolarplatten sind i) die kostengünstige Fertigung mittels Innenhochdruckumformung bzw. Stanzverfahren, ii) eine Gewichtsersparnis von bis zu 80 % sowie iii) eine Bauraumverringerung über 50 % bei einer Materialstärke von 0,1 mm, vgl. mit 2 mm dicken graphitbasierten Bipolarplatten. Allerdings ergibt sich durch die Betriebstemperatur (140 – 180 °C) sowie die Verwendung von Phosphorsäure-dotierten Polybenzimidazol-Elektrolytmembran auch ein korrosives Umgebungsmilieu, das die Langzeitstabilität nachteilig beeinflusst.

Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand zum einen darin, die Oxidations- und Passivierungsvorgänge von metallischen Werkstoffen unter dynamischen Brennstoffzellenbedingungen aufzuklären, und zum anderen wirksame Beschichtungskonzepte aufzuzeigen. Hierfür wurden Auslagerungsversuche bei i) untersättigten und ii) *quasi*-realistischen Bedingungen sowie elektrochemische Messungen in Abhängigkeit von Elektrolytvolumen, Temperatur und äußerem elektrischen Potential durchgeführt.

Bei Temperaturen über 80 °C bilden sich bei Cr/Ni-Legierungen doppelagige Deckschichten aus, die aus einer inneren dichten Cr₂O₃-Schicht und einer äußeren porösen Metallphosphatschicht bestehen. Dies führt zu einem starken Anstieg des elektrischen Kontaktwiderstandes an der Grenzfläche Bipolarplatte/Gasdiffusionsschicht. Im Potentialfenster von rund 0,2 – 1,2 V (vs. RHE) bilden sich Passivschichten aus, die den anodischen Korrosionsstrom verringern. Die Korrosionskinetik folgt einem exponentiellen Verlauf nach der temperaturabhängigen Arrhenius-Gleichung. Kohlenstoffbasierte Schutzschichten basierend auf Gasphasenabscheidungsprozesse zeigen verglichen mit keramischen Metallnitriden eine höhere Beständigkeit, wobei Schichtqualität und Homogenität des Beschichtungsverfahrens eine entscheidende Rolle spielen.

Die gewonnenen Erkenntnisse haben gezeigt, dass die komplexen Vorgänge an der Grenzfläche Metall/Beschichtung/Phosphorsäure isoliert untersucht und auf die Degradation von Bipolarplatten in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen übertragen werden können.

Corrosion of Metallic Bipolar Plates in High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells

by Vitali Weißbecker

Abstract

With increasing energy consumption worldwide, fuel cell technology is growing in importance. In essence, fuel cells convert the chemical energy of an energy carrier (e.g., hydrogen) directly into electrical energy at high efficiency. The main object of this work comprises the investigation into the corrosion behavior of metallic materials for use as bipolar plate materials in high-temperature polymer electrolyte fuel cells. The advantages of metallic bipolar plates include i) cost-effective production by means of hydro-forming or die stamping processes, ii) weight-saving of up to 80 % and iii) reduction in the installation space of more than 50 % by using a material thickness of 0.1 mm, compared to 2 mm thick graphitic bipolar plates. However, the operating temperature (140 – 180 °C) and use of phosphoric acid-doped Polybenzimidazole electrolyte membrane also result in a corrosive environmental milieu that adversely affects long-term stability.

The aim of this thesis is to elucidate the oxidation and passivation processes of metallic materials under dynamic fuel cell conditions on the one hand and, on the other, to show effective coating concepts. For this purpose, experiments were carried out in i) under-saturated; and ii) *quasi*-realistic conditions, as well as electrochemical measurements as a function of electrolyte volume, temperature and external electrical potential.

At temperatures above 80 °C, Cr/Ni alloys form bilayered passive layers, which consist of an inner dense Cr₂O₃ layer and an outer porous metal phosphate layer. This leads to a strong increase in the electrical contact resistance at the bipolar plate/gas diffusion layer interface. In the potential window of around 0.2 – 1.2 V (vs. RHE), partially protective passive layers are formed that reduce the anodic corrosion current. Corrosion kinetics follow an exponential progression in accordance with the temperature-dependent Arrhenius equation. Carbon-based protective layers based on physical/chemical vapor deposition techniques show a higher resistance than ceramic metal nitrides, whereas layer quality and the homogeneity of the coating process play a decisive role.

The results obtained show that the complex processes at the metal/coating/phosphoric acid interface can be investigated separately and may be transferred to the degradation of bipolar plates in high-temperature polymer electrolyte fuel cells.

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung und Zielsetzung der Arbeit	1
2 Theoretische Grundlagen.....	7
2.1 Elektrochemische Korrosion.....	7
2.1.1 Begriffsklärung	7
2.1.2 Die Phasengrenze Metall/Elektrolyt.....	11
2.1.3 Thermodynamik elektrochemischer Korrosion.....	14
2.1.4 Kinetik elektrochemischer Korrosion.....	20
2.2 Passivierung von metallischen Oberflächen	25
2.2.1 Ausbildung von Passivschichten auf metallischen Oberflächen.....	25
2.2.2 Passivierung von Chrom-Nickel-Legierungen.....	28
2.3 Degradationsvorgänge von Bipolarplatten in der HT-PEFC.....	29
3 Experimentelles	33
3.1 Materialenauswahl	34
3.2 Elektrochemische Messzelle	37
3.3 Probenpräparation	39
3.4 Messmethoden.....	40
3.4.1 Auslagerungsversuche.....	40
3.4.2 Freies Korrosionspotential.....	43
3.4.3 Cyclovoltammetrie.....	43
3.4.4 Polarisationskurven	45
3.4.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	45
3.4.6 Übergangswiderstand zwischen Bipolarplatte und Gasdiffusionsschicht	48
3.5 Charakterisierungsmethoden	52
3.5.1 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	52
3.5.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie	53
3.5.3 Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasmas.....	54
4 Physikochemische Korrosion von technischen Metallen in Phosphorsäure	55
4.1 Temperaturabhängige Degradation von Passivierungsschichten	57
4.1.1 Einfluss der d-Band-Struktur auf die thermodynamische Stabilität von Metalloxiden	60
4.1.2 Einfluss von Passivschichten auf Kontaktwiderstand zwischen Metall und Gasdiffusionsschicht	65
4.2 Potentialabhängige Ausbildung und Degradation von Passivierungsschichten.....	68
4.2.1 Passivierungsschicht als kinetische Korrosionsbarriere.....	69
4.2.2 Durchtrittswiderstand als Messgröße der kinetischen Hemmung.....	71
4.3 Zusammenfassung – Korrosion von technischen Metallen.....	74

5 Auswirkungen der Zusammensetzung von Cr/Ni-Legierungen auf die Korrosion ...	77
5.1 Temperatureinfluss auf die Degradation von Passivschichten	79
5.1.1 Die Rolle des Nickels bei der Ausbildung von Deckschichten	79
5.1.2 Der Einfluss von Molybdän auf die Stabilität von Passivschichten	93
5.1.3 Metall-Ionenfreisetzung in den Elektrolyt.....	95
5.2 Einfluss des Elektrolytvolumens auf die Korrosionskinetik	97
5.3 Einfluss von Oxid- und Phosphatschichten auf den Kontaktwiderstand zwischen Werkstoff und Gasdiffusionsschicht	100
5.4 Zusammenfassung – Einfluss der Metallzusammensetzung	105
6 Physikochemische Korrosion von Cr/Ni-Legierungen in Phosphorsäure	109
6.1 Korrosionsbetrachtung ohne äußeren Polarisationsstrom.....	110
6.1.1 Kinetik der Oberflächenpassivierung.....	110
6.1.2 Temperatureinfluss auf die Degradation von Passivschichten.....	112
6.2 Korrosionsbetrachtung mit äußerem Polarisationsstrom	115
6.2.1 Potentiodynamische Polarisation	115
6.2.2 Quasi-galvanostatische Polarisation	121
6.2.3 Durchtrittswiderstand von Metall-Oxidationsreaktionen	131
6.3 Zusammenfassung – Korrosion von Cr/Ni-Legierungen.....	135
7 Oberflächenbeschichtung als Schutz gegen elektrochemische Korrosion	138
7.1 Auswirkungen der Betriebsparameter auf die Schichtdegradation	140
7.2 Transfer zu Realbedingungen und Diskussion.....	143
7.3 Zusammenfassung – Beschichtungskonzepte	145
8 Schlussfolgerungen und Diskussion.....	149
9 Zusammenfassung.....	154
Anhang	157
A.1 Degradationsvorgänge von kohlenstoffgeträgerten Katalysatoren	157
A.2 Abschätzung von Material-/Herstellungskosten von metallischen Bipolarplatten	159
A.3 Materialprüfung und Vorauswahl von Beschichtungskonzepten	161
Literaturverzeichnis	169
Abkürzungsverzeichnis	181
Abbildungsverzeichnis	185
Tabellenverzeichnis	190

1 Einführung und Zielsetzung der Arbeit

Mit weltweit steigendem Energiebedarf sowie der Notwendigkeit des verantwortungsvolleren Umgangs mit globalen Energieressourcen gewinnt die effiziente und nachhaltige Energieumwandlung und -speicherung immer mehr an Bedeutung. Eine vielversprechende Option ist in diesem Kontext die Brennstoffzellentechnologie. Brennstoffzellen wandeln die chemische Energie eines Energieträgers (z.B. Wasserstoff) direkt in elektrische Energie um und weisen dadurch einen hohen Wirkungsgrad auf. Wird der hierfür benötigte Wasserstoff durch Elektrolyse aus erneuerbaren Energien erzeugt, so entsteht ein umweltverträgliches Konzept bei dem keine Schadstoff- und CO₂-Emissionen stattfinden. Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde bereits in den 1830er Jahren von Schönbein und Grove experimentell untersucht und publiziert [1, 2]. Erst Mitte des 20. Jahrhunderts erlangte die Brennstoffzelle technische Bedeutung im Zuge der aufkommenden NASA Raumfahrtmissionen als Energieversorgungssystem an Bord [3]. Seitdem wurden verschiedene Brennstoffzellentypen entwickelt, die nach Betriebstemperatur und eingesetztem Elektrolyt unterteilt werden und in verschiedenen Anwendungsgebieten vorteilhaft eingesetzt werden. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Typen, die jeweiligen Einsatzgebiete sowie deren Vor- und Nachteile kann weiterführender Literatur entnommen werden [4].

In der heutigen Zeit sind insbesondere zwei Brennstoffzellentypen in den Vordergrund des Forschungsinteresses gerückt. Dabei handelt es sich zum einen um die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (*engl. Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC*) für die mobile und dynamische Anwendung. Hierbei unterscheidet man zwischen einer Niedertemperatur-Variante (NT-PEFC), die bei 70 – 90 °C betrieben wird, und einer Hochtemperatur-Variante (HT-PEFC), die eine optimale Funktion im Temperaturbereich 140 – 180 °C aufweist. Der Ruf nach

umweltfreundlichen Antriebstechnologien wird auch seitens Politik immer lauter. Eine aktuelle EU-Verordnung sieht vor, dass bis zum Jahre 2020 95 % des Portfolios eines Automobilherstellers den durchschnittlichen CO₂-Grenzwert von 95 g pro Kilometer nicht überschreiten dürfen [5]. Des Weiteren hält die Bundesregierung weiterhin an dem ambitionierten Ziel fest bis 2020 eine Million Zulassungen von Elektrofahrzeugen¹ in Deutschland vorzuweisen und somit ein Leitmarkt für Elektromobilität zu werden [6]. Elektrisch betriebene Fahrzeuge in Verbindung mit regenerativ erzeugtem Wasserstoff liefern als Teil der Energiewende den Schlüssel zur klimafreundlichen Umgestaltung der Mobilität. Führende Automobilhersteller wie Daimler, Toyota, Honda oder Hyundai haben die Brennstoffzellentechnologie erfolgreich demonstriert und eine Serieneinführung für die kommenden Jahre angekündigt [7-10]. Zum anderen liegt der Fokus auch auf der Festoxid-Brennstoffzelle (*engl. Solid Oxide Fuel Cell, SOFC*), die bei Temperaturen von 600 – 1000 °C betrieben wird und für die stationäre bzw. dezentrale Energie- und Wärmebereitstellung vorgesehen wird. Hierbei kann durch Kraft-Wärme-Kopplung die Abwärme sinnvoll zur Heizungsunterstützung dienen [11].

Der Hauptfokus dieser Arbeit richtet sich auf die HT-PEFC, die aufgrund der höheren Betriebstemperaturen verglichen mit der NT-PEFC ein einfacheres Wassermanagement, eine höhere Toleranz gegenüber Gasverunreinigungen [12-14] sowie eine Steigerung der Elektrodenkinetik aufzeigt [15, 16], wobei gleichermaßen auch die Blockierung des Katalysators durch Phosphat-Ionen-Adsorption berücksichtigt werden muss [17]. Daher eignet sie sich für den Betrieb mit einem wasserstoffreichen Gas, das durch einen Reformierungsprozess aus Kohlenwasserstoffen (wie z.B. Diesel oder Kerosin) zu Verfügung gestellt werden kann. Bei der Reformierung dieser Mitteldestillate entsteht nach den Shiftstufen neben Wasserstoff (30 – 40 %) auch CO (<1 %) [18], das bei NT-Bedingungen Vergiftungseffekte des Platin-Katalysators hervorruft. Der entscheidende Vorteil der HT-PEFC liegt dabei in der Möglichkeit der Stromerzeugung aus konventionellen Kraftstoffen an Bord von LKWs, Schiffen oder Flugzeugen, um den Strombedarf von elektronischen Geräten auch außerhalb der Betriebszeiten des Verbrennungsmotors zu decken. Das Brennstoffzellensystem stellt hierbei ein Bordstromaggregat (*engl. Auxiliary Power Unit, APU*) zur effizienten Stromproduktion dar.

Bis zur Markteinführung der HT-PEFC müssen jedoch noch wirtschaftliche und technologische Herausforderungen überwunden werden. Dazu gehören beispielsweise die Verbesserung der Langzeitstabilität, Erhöhung der Leistungsdichte sowie Kostensenkung der einzelnen Komponenten. Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von metallischen Werkstoffen, die als geeignetes Material für Stromabnehmerplatten (auch

¹ Unter Elektrofahrzeugen werden in dieser Arbeit rein elektrisch betriebene Fahrzeuge verstanden, also sowohl Batterie- als auch Brennstoffzellen-Antriebstechnologien.

Stromkollektoren oder Bipolarplatten genannt) verwendet werden können. Durch die Verwendung von metallischen Bipolarplatten wird es fertigungstechnisch ermöglicht Brennstoffzellenstapel zu assemblieren, die im Vergleich zu aktuell verwendeten graphitbasierten Kompositmaterialien höhere gravimetrische bzw. volumetrische Leistungsdichten und geringere Herstellungskosten aufweisen. Während graphitbasierte Bipolarplatten durch Fräsen oder Spritzgießen hergestellt werden und stabilitäts- und fertigungsbedingte Materialdicken von typischerweise 1,5 – 3,5 mm erreichen, können metallische Bipolarplatten kosteneffizient durch Stanzen oder *Hydro-Forming*² mit einer Dicke von 0,1 mm gefertigt werden. In Tabelle 1.1 ist ein Vergleich der benötigten Materialmasse pro kW elektrische Leistung bei graphitischen und metallischen Materialien dargestellt. Durch den Einsatz von Edelstahl mit einer Materialstärke von 0,1 mm kann im Vergleich zu einem Graphit-Kompositmaterial (2 mm dick) bei gleicher Leistung eine Gewichtsersparnis von etwa 80 % erreicht und dadurch die gravimetrische Leistungsdichte deutlich gesteigert werden. Bei der Verwendung von Leichtmetallen, wie Ti und Al, ist sogar eine Gewichtsreduktion von ≥ 90 % möglich. Für ein ideales Kühlungskonzept werden jeweils zwei Halbschalen zu einer Bipolarplatteneinheit verschweißt. Der Wärmeaustrag erfolgt dabei mithilfe einer Kühlflüssigkeit, die durch das Innenvolumen der Kanalstruktur der doppelschaligen Bipolarplatteneinheit durchströmt. Die Kanaltiefe entspricht üblicherweise $\sim 0,6$ mm, wodurch unter Berücksichtigung der Metallstärke von 0,1 mm eine Gesamtdicke der Bipolarplatteneinheit von 1,4 mm resultiert. Verglichen mit der graphitbasierten Umsetzung und einer Materialdicke von 2 mm (ges. Bipolarplatteneinheit entspricht 4 mm), lässt sich beim metallischen Konzept eine Verringerung des Bauraums über 60 % erzielen, was sich wiederum in der Erhöhung der volumetrischen Leistungsdichte eines Brennstoffzellenstacks widerspiegelt.

Tabelle 1.1: Vergleich von graphitischen und metallischen Werkstoffen als Bipolarplattenmaterial hinsichtlich benötigtem Materialeinsatz pro kW_{el} in PEFCs.

<i>Material</i>	<i>Dichte/ $g\ cm^{-3}$</i>	<i>Materialstärke/ mm</i>	<i>Masse pro Fläche/$g\ cm^{-2}$</i>	<i>Masse von zwei BPP³/$kg\ kW^{-1}$</i>
Graphit	2,3	2	0,46	1,84
Graphitkomposit ⁴	1,9	2	0,38	1,52
Edelstahl (1.4404)	7,9	0,1	0,08	0,32
Titan	4,5	0,1	0,05	0,18
Aluminium	2,7	0,1	0,03	0,11

² Innenhochdruckumformung mithilfe von Wasserdruck.

³ Masse von zwei Bipolarplatten bei einer elektrischen Leistung von $0,5\ W\ cm^{-2}$.

⁴ Bei einem Mischungsverhältnis von 70 Vol.% Graphit ($\rho = 2,3\ g\ cm^{-3}$) und 30 Vol.% Phenolharz ($\rho = 1,4\ g\ cm^{-3}$).

Allerdings stellen die hohe Betriebstemperatur und der Einsatz von Phosphorsäure dotierten Polybenzimidazol⁵-Membranen als Elektrolyt ein korrosives Milieu für Brennstoffzellenkomponenten dar. Um metallische Werkstoffe als Bipolarplattenmaterial verwenden zu können, müssen zum einen Korrosions- und Passivierungsvorgänge unter Brennstoffzellenbedingungen aufgeklärt werden, die sowohl Leistung als auch Langzeitstabilität einer Brennstoffzelle nachteilig beeinflussen, und zum anderen sinnvolle Beschichtungskonzepte aufgezeigt werden.

Die Untersuchung der Grenzfläche Bipolarplatte/Phosphorsäure bildet die Grundlage für das Verständnis von stattfindenden Alterungsmechanismen und die Entwicklung von langzeitstabilen Schutzmaßnahmen. Das Ziel und die Motivation dieser Arbeit bestehen darin einen forschungsbasierten Beitrag zu leisten, um geeignete metallische Werkstoffe sowie Beschichtungskonzepte aufzuzeigen und dadurch die Marktattraktivität von PEFCs zu erhöhen. Hierfür wurde wie folgt vorgegangen:

- Um metallische Bipolarplatten in phosphorsaure Umgebung einsetzen zu können, muss zunächst die physikochemische Korrosion in Abhängigkeit von Elektrolytvolumen, Temperatur und äußerem elektrischen Potential untersucht werden. Die Auswahl von metallischen Werkstoffen erfolgte in dieser Arbeit anhand von wirtschaftlichen Aspekten und literaturbasierten Forschungsarbeiten. Dabei wurden im ersten Schritt in Auslagerungsversuchen und einer hierfür konzipierten Drei-Elektroden-Messzelle HT-PEFC-Bedingungen simuliert. Hierbei wurde das elektrochemische Korrosions- bzw. Passivierungsverhalten von verschiedenen technischen Reinmetallen und Cr/Ni-Edelstählen/-Legierungen erforscht und mit Hilfe der d-Band-Struktur aus der Literatur diskutiert. Daraus resultiert die Erkenntnis über Legierungselemente mit einer ausgeprägten Metall-Oxid-Bindung bzw. einer dichten Passivschicht als wirksame Diffusionsbarriere gegen die Säurekorrosion. Der Nachweis von gebildeten Korrosionsprodukten wurde in der vorliegenden Arbeit mit spektroskopischen Methoden erbracht, um Bindungsverhältnisse zwischen Metall- und Phosphat-Ionen aufzudecken.
- Da das System Metall in konzentrierter Phosphorsäure mit Temperaturen bis 160 °C ein stark korrosives Milieu darstellt, wurden im darauffolgenden Schritt geeignete Beschichtungskonzepte, die mittels Gasphasenabscheidungsprozessen abgeschieden werden, als Schutzmaßnahmen im HT-PEFC-Umfeld untersucht. Dazu wurde der Einfluss von Materialzusammensetzung und Defektformierung während des

⁵ Poly{2,2-(m-phenylen)-5,5-benzimidazol} (PBI) oder Poly(2,5-benzimidazol) (APPBI)

Herstellungsverfahren auf die elektrochemische Stabilität näher erforscht. Als bildgebende Methodik wurde dafür die Rasterelektronenmikroskopie verwendet.

- Im Anschluss wurden die gewonnenen Erkenntnisse auf reale HT-PEFC-Einzelzellmessungen übertragen. Hierbei konnten die vorangegangenen simulierten Bedingungen als beschleunigte Alterungstests herangezogen werden. Der entscheidende Vorteil liegt dabei in der Möglichkeit, die Degradation des Metalls isoliert und nicht als Summe aller Degradationserscheinungen (inkl. Katalysator-agglomeration, Polymermembranalterung, etc.) zu betrachten. Schlussendlich konnten kohlenstoffbasierte Beschichtungen als wirksames Korrosionsvermeidungskonzept aufgezeigt werden.

Dabei wird die Arbeit wie folgt gegliedert:

- In Kapitel 2 werden zunächst die theoretischen Gesichtspunkte von elektrochemischer Korrosion sowie Passivierung von metallischen Oberflächen erläutert und anschließend die Grundlagen und Anforderungen von Hochtemperatur-Polymer-elektrolyt-Brennstoffzellen beschrieben.
- In Kapitel 3 werden Auswahl und Vorbehandlung der untersuchten Werkstoffe sowie die Entwicklung der elektrochemischen Messzelle und die Versuchsdurchführung diskutiert. Des Weiteren werden die durchgeführten Mess- und Analysemethoden vorgestellt.
- In den darauffolgenden Kapiteln 4 bis 7 werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit erläutert und diskutiert. Darin wird zunächst die physikochemische Korrosion von technischen Reinmetallen in konzentrierter Phosphorsäure beschrieben (Kapitel 4). Mithilfe der Dichtefunktionaltheorie, die die Elektronendichte im Energiebändermodell beschreibt, können Aussagen über Bindungsenergien und Oxidationsaffinität getroffen werden. Elektrochemische Messungen liefern zudem ergänzende Aussagen über temperatur- und potentialabhängige Stabilität der gebildeten Passivschichten. Der Einfluss von verschiedenen Legierungselementen in Cr/Ni-Edelstählen bzw. -Legierungen auf die Korrosion und die Zusammensetzung von Korrosionsprodukten (Deckschichten) in Phosphorsäure werden in Kapitel 5 mit spektroskopischen Methoden identifiziert. Von hoher Bedeutung für die Brennstoffzellenanwendung ist dabei die Auswirkung von luftoxidierten Passivschichten bzw. in Phosphorsäure gebildeten Deckschichten auf den elektrischen Kontaktwiderstand an der Grenzfläche Metall/Gasdiffusionsschicht. Auch werden Einfluss des Elektrolytvolumens und die damit korrelierende Freisetzung von Metall-Ionen mit Hilfe von Emissionsspektrometrie untersucht. Kapitel 6 beschäftigt sich mit elektrochemischen Messmethoden von Cr/Ni-Metallen, die Aufbau bzw. Degradation von

Passivschichten sowie den Durchtrittswiderstand von Oxidationsreaktionen an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt aufdecken. Neben dem Korrosionsverhalten von Metallen werden ergänzend geeignete kohlenstoffbasierte und keramische Beschichtungskonzepte aus Gasphasenabscheidungsverfahren untersucht (Kapitel 7). Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Korrelation zwischen chemischer Materialzusammensetzung bzw. verfahrenstechnischen Schichtdefekten und Degradationsverhalten in Phosphorsäure unter HT-PEFC-Bedingungen. Im abschließenden Schritt werden die generierten Ergebnisse aus simulierten Bedingungen auf reale Einzelzellmessungen transferiert und mit einem beschichteten dünnen Bipolarplattenkonzept vergleichbare Strom-Spannungs-Kennlinien wie mit graphitischen Bipolarplatten erzielt.

- In Kapitel 8 werden schließlich die Ergebnisse aus den Kapiteln 4 bis 7 gegenübergestellt und diskutiert. Eine Zusammenfassung der Arbeit folgt abschließend in Kapitel 9.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden elektrochemische Aspekte an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt behandelt, die die Grundlagen von Metallkorrosion und Oberflächenpassivierung in wässrigen Lösungen darstellen. Dabei werden brennstoffzellenspezifische Einflussparameter, wie Elektrolyt, pH-Wert, Polarisationsstrom und Temperatur, die eine wichtige Rolle bei der Materialdegradation spielen, näher aufgeführt. Neben thermodynamischen und kinetischen Einflussfaktoren werden auch Reaktionsmechanismen der Säure- und Sauerstoffkorrosion aufgezeigt, denen metallische Bipolarplatten unter realen Bedingungen in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen unterliegen.

2.1 Elektrochemische Korrosion

2.1.1 Begriffsklärung

Im Allgemeinen spricht man von Korrosion, sobald Alterungserscheinungen oder stoffliche Veränderungen eines Metalls bedingt durch die Umgebung eintreten. Da dies jedoch oft mehrdeutig verstanden werden kann, wurde Korrosion nach DIN EN ISO 8044, ehemals DIN 50900 Teil 1, wie folgt definiert [19, 20]:

„Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. In den meisten Fällen ist diese Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie jedoch auch chemischer oder physikalischer Natur sein.“

Befindet sich der metallische Werkstoff mit einer elektronischen Leitfähigkeit in Kontakt mit einer kondensierten Phase, dem sog. Elektrolyt mit einer ionischen Leitfähigkeit, so spricht man von elektrochemischer Korrosion. Dabei kommt es einerseits zur Oxidation (Metallauflösung), und andererseits zur Reduktion des Oxidationsmediums. Es entsteht folglich ein Stromkreis, der sich aus Elektronenstrom im Metall und Ionenstrom im Elektrolyt zusammensetzt. Bei der chemischen Korrosion hingegen handelt es sich um Degradationsprozesse unter Ausschluss bzw. in nichtleitenden flüssigen Medien, bei denen die Reaktionspartner direkt miteinander eine Reaktion eingehen, wie z.B. beim Zünden von Stahl, bei dem Luftsauerstoff bei Temperaturen über 500 °C direkt mit Eisen zu Eisenoxid reagiert oder bei radikalischen Abbaureaktionen von Kunststoffen in organischen Lösemitteln. Zu physikalischen Korrosionserscheinungen zählen beispielsweise Bruch durch mechanische Beanspruchung, Reibung, Kavitation oder die Versprödung metallischer Werkstoffe durch Wasserstoff. In Realität finden jedoch oft komplexe Mischprozesse aus mindestens zwei Korrosionsmechanismen statt, wie z.B. bei der wasserstoffinduzierten Materialversprödung. Hierbei unterliegt das Metall zugleich elektrochemischen und physikalischen Korrosionsprozessen, die auch als physikochemische Wechselwirkungen zwischen Metall und seiner Umgebung bezeichnet werden. Eine Zusammenstellung der einzelnen Korrosionsarten erfolgt im unteren Teil dieses Abschnitts.

Eine Korrosionserscheinung ist eine messbare Veränderung des metallischen Werkstoffes. Ein Korrosionsschaden hingegen tritt erst dann ein, wenn die Funktion des metallischen Bauteils oder des ganzen Korrosionssystems beeinträchtigt wird. Diese Unterteilung ist wichtig, da in praktischen Systemen grundsätzlich immer eine Korrosionserscheinung auftritt, sei es auch nur eine oberflächensensitive Ausbildung einer Passivierungsschicht, die nicht zwangsläufig zu einem Korrosionsschaden führen muss. Im Gegenteil, eine ausgeprägte Passivierung schützt die Oberfläche vor weiterer Korrosion. Allerdings muss immer anwendungsbezogen die Funktion des Bauteils berücksichtigt werden. Verliert der Werkstoff infolge der Passivierung die elektronische Leitfähigkeit, die Voraussetzung für dieses Bauteil ist, so würde man durchaus von einem Korrosionsschaden sprechen.

Von weitreichender Bedeutung ist auch der Korrosionsschutz. Darunter versteht man nicht die Vermeidung von Korrosion, die theoretisch niemals vollständig unterdrückt werden kann, sondern vielmehr die Vermeidung bzw. kinetische Reduzierung von Korrosionsschäden, um die vorgesehene Lebensdauer mit der entsprechenden Funktionsfähigkeit eines Bauteils zu erhalten. Dies kann durch drei Möglichkeiten erreicht werden:

- Verständnis des Korrosionsmechanismus führt zu geeigneter Werkstoffauswahl bzw. Änderung des Elektrolyts oder der Reaktionsbedingungen (z.B. Temperatur, pH-Wert, etc.).

- Elektrochemische Schutzmaßnahmen durch aktiven Korrosionsschutz. Weist der Werkstoff im anodischen Potentialbereich eine Passivschichtbildung auf, so kann Korrosion durch anodische Polarisierung verringert werden (anodischer Korrosionsschutz). Effektiver können Oxidationsvorgänge allerdings durch kathodische Polarisierung oder mithilfe einer Opferanode vermieden werden (kathodischer Korrosionsschutz).
- Abschirmung des Werkstoffs durch stabile Beschichtungsoptionen ohne die gewünschten Eigenschaften zu verlieren (passiver Korrosionsschutz).

In der vorliegenden Arbeit liegt der Forschungsschwerpunkt auf der elektrochemischen Korrosion, bei der Phosphorsäure als ionenleitender Elektrolyt in Kontakt mit metallischen Substraten tritt und als Folge einen Metallabtrag oder eine Reaktion zu unlöslichen Korrosionsprodukten bewirkt. Begleitende chemische und physikalische Korrosionserscheinungen werden nur beiläufig diskutiert. Kennzeichnend für das Ausmaß der Korrosion ist die Abhängigkeit von Temperatur und äußerem Polarisationspotential.

Es werden Korrosionsarten untersucht und diskutiert, die unter HT-PEFC Bedingungen stattfinden. Die gleichmäßige Flächenkorrosion ist die dominierende Korrosionsart. Dabei handelt es sich um Korrosion mit annähernd homogener Abtragsrate auf der gesamten Metalloberfläche. Die lokalen anodischen sowie kathodischen Teilstrombereiche sind statistisch auf der Metalloberfläche verteilt. Die Untersuchungen erlauben eine problemlose Skalierbarkeit und geben Informationen über das gleichmäßig abgetragene globale Schadensbild.

Im Vergleich dazu liegen bei der lokalen Korrosion örtlich variierende Korrosionsraten vor, die aus Korrosionselementen (auch Lokalelemente genannt) im Werkstoff resultieren. Weit verbreitet ist die Lochkorrosion bei Passivierungsschichten oder Beschichtungen, vor allem bei Anwesenheit von Halogenid-Anionen im Elektrolyt. Eine charakteristische Erscheinungsform der Lochkorrosion ist ein Metallabtrag in Form von kleinen kraterförmigen oder nadelstichtartigen Oberflächendefekten. Anoden und Kathodenbereiche werden hier entsprechend dem Metallgefüge und Elektrolytänderungen ausgebildet (vgl. homogene und heterogene Korrosion in Abbildung 2.1). Dabei ist die Tiefe der Lochfraßstelle (*engl. Pinhole*) größer als ihr Durchmesser. Sind die Abmessungen der Defektstellen deutlich größer als die Tiefe, so spricht man von Muldenkorrosion, die hauptsächlich an Werkstoffen im aktiven Bereich mit hohen Korrosionsraten auftritt.

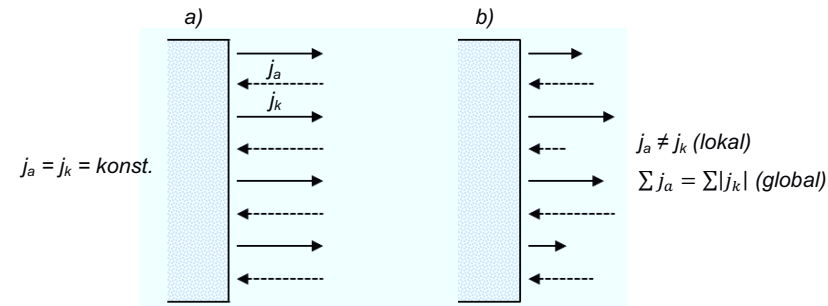


Abbildung 2.1: Verteilung von anodischen j_a und kathodischen Teilstromdichten j_k auf einem Lokalelement: a) homogene Korrosion mit örtlich gleichen Teilstromdichten und b) heterogene Korrosion mit örtlich unterschiedlichen Teilstromdichten. Die Summe von anodischen und kathodischen Teilstromdichten ist betragsmäßig gleich.

Bei der Spaltkorrosion handelt es sich um eine örtlich beschleunigte Korrosionsform in Rissen und Spalten, die durch Konzentrationsunterschiede des Elektrolyts zwischen Spalt- und Außenspaltbereich verursacht wird. In dieser Region findet ein unzureichender Austausch an gelösten Metallionen statt, wodurch sich eine Potentialdifferenz einstellt, die zu elektrochemischer Korrosion führt.

Unter selektiver Korrosion versteht man die bevorzugte Korrosion nicht stabiler Legierungsbestandteile (z.B. Entzinkung oder Entaluminierung), was zu porösen Strukturen oder Schichtkorrosion führt. Des Weiteren können bei der selektiven Korrosionsart korngrenznahe Bereiche korrodieren. Spuren von Kohlenstoff in Legierungen diffundieren dabei an Korngrenzen und reagieren zu Chromcarbid, wobei im Metallinneren eine Chromverarmung stattfindet, die zum Kornzerfall führt (interkristalline Korrosion).

Des Weiteren kann es beim Kontakt zwischen zwei Metallen oder elektronenleitenden Festkörpern mit verschiedenen freien Korrosionspotentialen zu Kontaktkorrosion (auch galvanische Korrosion genannt) kommen. Das Material mit dem geringeren Korrosionspotential stellt dabei die Opferanode mit erhöhten Korrosionsraten dar, während dadurch das Material mit dem höheren Korrosionspotential vor Korrosion geschützt wird.

Berücksichtigt man zusätzlich die mechanische Beanspruchung, so kommen zwei weitere Korrosionsarten bei HT-PEFCs in Frage. Bei der Spannungsrissskorrosion (auch Wasserstoffversprödung genannt) handelt es sich um Rissbildung mit inter- oder transkristallinem Verlauf im Metallgefüge unter Einwirkung bestimmter Korrosionsmedien. In Rissen und Spalten kommt es aufgrund der unzureichenden Elektrolytkonvektion zu einem Überschuss an Metallionen. Dies führt wiederum zur Bildung von atomarem Wasserstoff, der auf der Metalloberfläche adsorbieren und anschließend wegen seiner geringen Größe ins Metallgefüge diffundieren kann, wo er anschließend zu H_2 rekombiniert und dadurch

Spannungseffekte erzeugt. Eine wasserstoffinduzierte Metallverprödung wird häufig bei Niob beobachtet. Der detaillierte Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

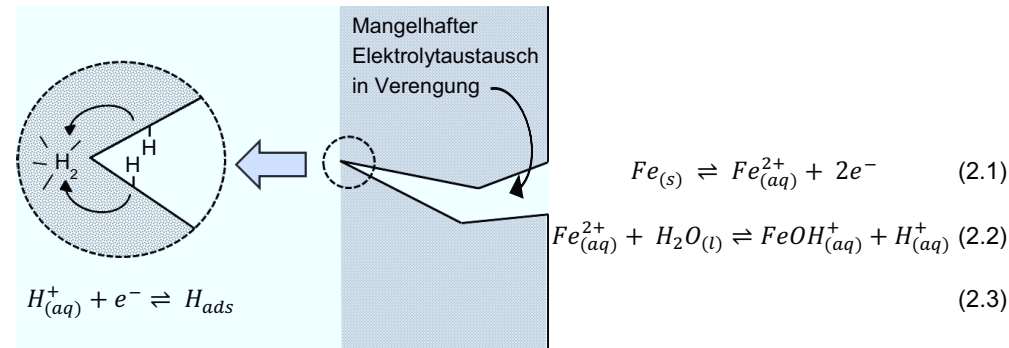


Abbildung 2.2: Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion in Rissen oder Spalten von Metallen. Ein unzureichender Elektrolytaustausch führt zu Anreicherung von Metallionen (z.B. Fe^{2+} -Ionen) und Bildung von Protonen, die auf Oberfläche adsorbieren und anschließend ins Metallinnere diffundieren und zu H_2 reagieren [21].

Durch die zusätzliche Wärmeausdehnung von metallischen Werkstoffen, können bei schützenden Deckschichten oder Beschichtungen von Oberflächen dehnungsinduzierte Risse entstehen, die den Korrosionsangriff initiieren (dehnungsinduzierte Korrosion).

Insgesamt wurden in der Literatur 37 verschiedene Korrosionsarten definiert. Eine ausführliche Auflistung und Beschreibung von allen Korrosionsarten sowie von korrosionsrelevanten und elektrochemischen Begriffen findet sich in den Normen DIN EN ISO 8044 oder DIN 50900 Teil 1-3 [19, 20, 22, 23].

2.1.2 Die Phasengrenze Metall/Elektrolyt

Kinetische und thermodynamische Prozesse an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt werden anhand des Modells der elektrochemischen Doppelschicht beschrieben. Die Metallelektrode wird in klassischer Beschreibung als idealer elektronischer Leiter und die Elektrolytlösung als ionischer Leiter mit punktförmigen Ionen angesehen. Befindet sich eine polarisierte Metallelektrode in Kontakt mit einem flüssigen Elektrolyt, so lagern sich unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche Ionen mit der entgegengesetzten Ladung wie die Elektrode an. Die Eigenschaft der Phasengrenze wird im Wesentlichen durch die Verteilung verschiedener Ladungsträger beeinflusst. Aus den unbeweglichen Atomrümpfen im Metall und den mobilen Ionen im Elektrolyt resultiert eine Aufladung von beiden Seiten der Phasengrenze, wobei das gesamte System elektrisch neutral bleibt. Die Überschussladung der Elektrode wird durch eine Gegenladung gleicher Größe im Elektrolyten kompensiert. Die geladene Randschicht

beträgt bei Metallen typischerweise ca. 1 Å und im Elektrolyt 5 – 20 Å im Konzentrationsbereich von 10^{-3} – 1 M [24].

In Abbildung 2.3 ist die elektrochemische Doppelschicht beispielhaft für eine positiv geladene Elektrode (Kathode bei galvanischen Zellen) nach dem Modell von Bockris, Müller und Devanathan (BMD-Modell) schematisch dargestellt [25]. Dabei werden die Modelle von Helmholtz und Gouy-Chapman zunächst zum Modell von Stern vereint, die eine starre Anordnung direkt vor der Elektrodenoberfläche und eine diffuse Anlagerung von Anionen mit zunehmender Entfernung von der Elektrode postulieren [26-30]. Die elektrodennahe Ionenschicht, die auch als äußere Helmholtzschicht (*engl. Outer Helmholtz Plane, OHL*) bezeichnet wird, gleicht näherungsweise einem klassischen Plattenkondensator. Der Abstand von der Elektrode ist nur durch die Solvathülle gegeben und beträgt etwa 5 Å. Charakteristische Kapazitäten von Metallen und Edeltählen im stabilen Polarisationsbereich liegen in Abhängigkeit von Elektrolyt oder pH-Wert in der Größenordnung von 15 – 50 $\mu\text{F cm}^{-2}$ [31-33]. Die angrenzende diffuse Doppelschicht hingegen bildet einen Ladungsgradienten ohne abrupten Übergang in der Lösung aus, der im Gegensatz zur starren äußeren Helmholtzschicht die thermische Bewegung sowie die Diffusion von Ionen im Lösungsmittel berücksichtigt. Hinter der diffusen Doppelschicht sind die Ionen in der Lösung wieder gleichmäßig verteilt. Der Verlauf des elektrochemischen Potentials zwischen beiden Phasengrenzen, der maßgeblich durch den Ladungsdurchtritt durch die Doppelschicht bestimmt wird, erfolgt bei der Helmholtzschicht linear und bei der diffusen Doppelschicht exponentiell. Die Potentialdifferenz entlang der Helmholtzschicht entspricht in etwa 1 V bei einer Schichtdicke von 10 Å [21].

Das BMD-Modell beinhaltet zudem noch eine weitere Eigenschaft der Doppelschicht. Es wird sowohl die spezifische Adsorption von Ionen durch partielles Abstreifen der Solvathülle als auch die Adsorption von Lösungsmittelmolekülen, z. B. H_2O , auf der Elektrodenoberfläche berücksichtigt. Das Dipolmoment eines Wassermoleküls ist in Abbildung 2.3 durch einen Pfeil angedeutet, dessen Elektronegativität zur Pfeilspitze hin zunimmt. Allgemein gilt, je elektronegativer ein Ion oder Molekül, desto größer ist die Adsorptionswahrscheinlichkeit auf der Kathodenoberfläche. Die spezifische Adsorption auf der Elektrode führt zu einer zusätzlichen Ausbildung einer Ionenschicht, die innere Helmholtzschicht (*engl. Inner Helmholtz Plane, IHL*) genannt wird. Spezifisch adsorbierte Ionen unterliegen potentialabhängigen Redox-Reaktionen, wodurch sie ihre Ladung an die Elektrode abgeben und somit als sog. Pseudokapazität zur Gesamtkapazität beitragen.

Von der Entdeckung der elektrochemischen Doppelschicht durch Helmholtz im Jahre 1853 dauerte es bis Mitte des 20. Jahrhunderts die komplizierten Vorgänge an der Elektroden-grenzfläche zu verstehen. Dies führte schließlich zu neuen Anwendungsgebieten wie den

Doppelschichtkondensatoren, die die statische Doppelschichtkapazität und die faradaysche Pseudokapazität zur Energiespeicherung ausnutzen [34-36].

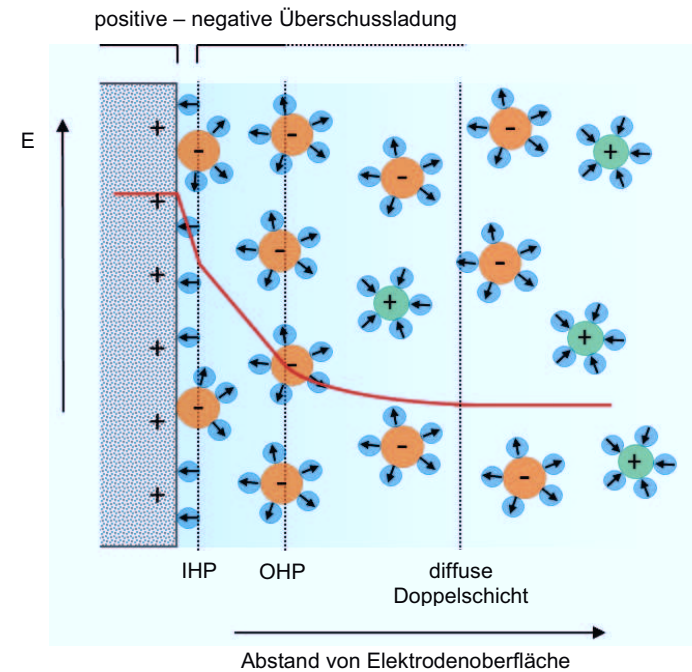
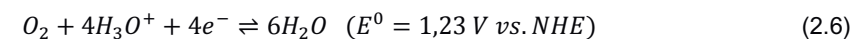
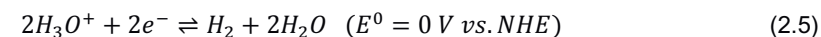


Abbildung 2.3: Modell der elektrochemischen Doppelschicht und Verlauf des elektrochemischen Potentials E entlang der Phasengrenze Metall/Elektrolytlösung.

Grundsätzlich unterliegt elektrochemische Korrosion im sauren Milieu mindestens zwei Teilreaktionen an der Phasengrenze Metall/Phosphorsäure, die zur selben Zeit ablaufen, und zwar der Freisetzung von Metallionen aus der Elektrode (anodische Reaktion, Gleichung 2.4) und der Wasserstoffentwicklung bzw. der Sauerstoffreduktion an der Metalloberfläche (kathodische Reaktion, Gleichungen 2.5 und 2.6). Me stellt dabei ein beliebiges (unedles) Metall dar und z die Anzahl der bei der Oxidationsreaktion generierten Elektronen.



Da bei einem korrodierenden Metall Elektroneutralität herrscht, müssen zwangsläufig alle in der anodischen Reaktion freigesetzten Elektronen in der kathodischen Reaktion verbraucht werden, was zur Folge hat, dass die Reaktionsraten von Metallauflösung und Wasserstoffentwicklung gleich groß sind. Eine Korrelation zwischen der gelösten

Metallmasse m und der elektrischen Ladung als Funktion von Stromdichte j und Zeit t , die die Doppelschicht durchquert hat, folgt aus dem Faraday'schen Gesetz (Gleichung 2.7) mit A der ausgesetzten Probenfläche, M der molaren Masse des Metalls, z der bei der Redox-Reaktion ausgetauschten Elektronen und F der Faraday-Konstante von $96485,34 \text{ As mol}^{-1}$.

$$m(j, t) = \frac{j A M}{z F} \int dt_{cor} \quad (2.7)$$

Die Eigenschaften der Doppelschicht kontrollieren den Korrosionsprozess, da bei der anodischen bzw. kathodischen Teilreaktion Metall-Kationen und das Oxidationsmedium (Protonen oder gelöster Sauerstoff) die Doppelschicht überwinden müssen, um in Lösung überführt bzw. um zur Elektrodenoberfläche herantransportiert zu werden. Da jedoch die elektrochemische Doppelschicht der Grund für die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt ist und die Metalloberfläche bei homogenen Korrosionsvorgängen ein Korrosions-element (auch Lokalelement genannt) darstellt (siehe Abbildung 2.4), kann keine stabile Doppelschicht und folglich auch keine einheitliche Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt ausgebildet werden. Dies führt zu der Ausbildung von Mischpotentialen, auf die aus thermodynamischer und kinetischer Sicht im Folgenden näher eingegangen werden soll.

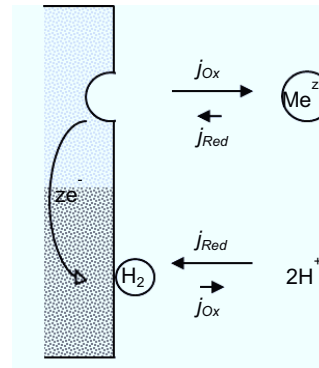


Abbildung 2.4: Korrodierendes Metall ist sowohl Anode (Metallauflösung, heller Bereich) als auch Kathode (Wasserstoffentwicklung, dunkler Bereich). Die jeweiligen Reaktionsraten der Rückreaktion sind dabei vernachlässigbar klein.

2.1.3 Thermodynamik elektrochemischer Korrosion

Die meisten Metalle sind wegen ihres hohen Ordnungszustandes thermodynamisch nicht stabil. Sie streben danach in Gegenwart von Wasser oder Feuchtigkeit Verbindungen einzugehen und dadurch Energie freizusetzen. Die heterogenen Reaktionen laufen dabei an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt ab. Der Blick auf thermodynamische Grundlagen verrät, ob eine elektrochemische Reaktion aus energetischer Sicht ablaufen kann oder nicht. Sie

sagt nichts darüber aus wie schnell die Reaktion vonstattengeht. Auch bei einer hohen Triebkraft (negative freie Reaktionsenthalpie ΔG) kann eine Reaktion kinetisch gehemmt sein, wie dies beispielsweise bei Passivierungsprozessen von Cr-basierten Legierungen der Fall ist. Durch die gebildete Diffusionsbarriere auf der metallischen Oberfläche nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit deutlich ab. Auch eine hohe Aktivierungsenergie kann dafür sorgen, dass eine Reaktion trotz exergonischer Energiebilanz nicht stattfindet. Für eine vollständige Betrachtung von Korrosionsprozessen muss also die Wechselwirkung zwischen thermodynamischen und kinetischen Aspekten betrachtet werden. In diesem Abschnitt werden die grundlegenden thermodynamischen Zusammenhänge dargelegt, während im nächsten Abschnitt die Kinetik näher beschrieben wird.

Eine chemische Reaktion ist immer mit einer Änderung der freien Enthalpie ΔG verbunden, die als Triebkraft dafür gilt, ob und unter welchen Bedingungen ein Stoffumsatz tatsächlich stattfindet. Sie beschreibt die maximale Arbeit einer chemischen Reaktion. Grundsätzlich kann aus thermodynamischer Sicht bei jeder Reaktion vorausgesagt werden, ob diese spontan abläuft, sofern der Reaktionsmechanismus bekannt ist. Die freie Reaktionsenthalpie ΔG kann durch stöchiometrische Addition der freien Standardbildungsenthalpien ΔG_i^0 von den beteiligten Elementen bzw. Molekülen berechnet werden (Gleichung 2.8), wobei Produkte positive und Edukte negative Koeffizienten v_i haben. Alle Werte beziehen sich dabei auf Standardbedingungen bei einer Temperatur T von 298 K, einem Druck p von 1,013 bar und einer Stoffmengenaktivität a von 1 mol l⁻¹. Eine Auflistung von freien Standardbildungsenthalpien kann der Literatur entnommen werden [37]. Bei abweichenden Temperaturen sind zusätzlich Informationen über molare Wärmekapazitäten notwendig. Lösliche Verbindungen erfordern Kenntnisse über die jeweiligen freien Lösungsenthalpien.

$$\Delta G = \sum v_i \Delta G_i^0 \quad (2.8)$$

Für den Fall, dass ΔG negativ (exergonisch) ist, verläuft die Reaktion unter Standardbedingungen spontan in Richtung der Produkte. Ist ΔG positiv (endergonisch), so ist unter Standardbedingungen nur die Rückreaktion zu den Edukten möglich. Bei $\Delta G = 0$ befindet sich die Reaktion im Gleichgewicht.

In der Elektrochemie wird die maximale Nutzarbeit einer elektrochemischen Reaktion über die Beziehung in Gleichung 2.9 wiedergegeben. Da eine direkte Messung der Potentialdifferenz Elektrode/Elektrolyt nicht möglich ist, werden alle elektrochemischen Prozesse gegen eine Referenzelektrode gemessen und auf die Standardwasserstoffelektrode normiert, die definitionsgemäß 0 V entspricht. Die so erhaltenen Elektrodenpotentiale bei Standardbedingungen sind für verschiedene Metalle in der elektrochemischen

Spannungsreihe zusammengefasst [38]. Dabei wird die Gesamtreaktion in Oxidation und Reduktion auf zwei räumlich getrennte Elektroden aufgeteilt, die über den Elektrolyt miteinander verbunden sind und sich elektrisch neutralisieren. Die stromlos gemessene Potentialdifferenz zwischen der Oxidationsreaktion an der Anode und der Reduktionsreaktion an der Kathode entspricht der Gleichgewichtszellspannung ΔE (auch Klemmspannung oder elektromotorische Kraft genannt) der elektrochemischen Zelle.

$$\Delta G = -z F \Delta E \quad \text{mit } \Delta E = E_{Red} - E_{Ox} \quad (2.9)$$

Das jeweilige Reaktionspotential E als Funktion der Temperatur und Ionenaktivität kann aus der Nernst-Gleichung erhalten werden (Gleichung 2.10), wobei E^0 das Standardpotential aus der elektrochemischen Spannungsreihe, a die Ionenaktivität und ν den stöchiometrischen Faktor darstellen. R und T haben ihre gewöhnliche Bedeutung als ideale Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) und Temperatur.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}^{\nu}}{a_{Red}^{\nu}} \quad (2.10)$$

Die Potentialdifferenz ΔE zwischen anodischer und kathodischer Teilreaktion ist die treibende Kraft von Redox-Reaktionen. Für Eisen in saurer Lösung beispielsweise beträgt ΔE bei Standardbedingungen im Gleichgewicht $-0,41 \text{ V}$ gemessen gegen eine Normalwasserstoffelektrode (NHE). Im Falle einer homogen ablaufenden Korrosion bilden sich auf der Metalloberfläche mikroskopische Lokalelemente aus, die die generierten Elektronen von der Anode zur Kathode abführen. Daraus folgt, dass sich das Elektrodenpotential E vom Gleichgewichtspotential entfernt, was wiederum den Korrosionsprozess antreibt. Da bei Metallen der Ohm'sche Widerstand innerhalb des Lokalelements vernachlässigt werden kann, stellt sich ein konstantes Mischpotential ein, das auch freies Korrosionspotential E_{cor} genannt wird. Das bedeutet auch, dass bei korrodierenden Metalloberflächen Gleichungen 2.9 und 2.10 aus folgenden Gründen nicht mehr angewendet werden können:

- Aktivität von Metall-Kationen im Elektrolyt variiert zeitlich stark infolge der voranschreitenden Metallauflösung oder Abscheidung von Passivschichten basierend auf Metalloxiden, -hydroxiden oder -phosphaten auf der Metalloberfläche.
- Passivschichten als kinetische Diffusionsbarriere gegen Metallauflösung in Abhängigkeit von Schichtdicke und Dichte. Hierdurch verändern sich die elektrochemischen Eigenschaften (z.B. elektronische Leitfähigkeit, Korrosionsresistenz, Doppelschichtverhalten, etc.) verglichen mit der blanken Metalloberfläche und demzufolge auch das Elektrodenpotential.

- Abweichungen des Elektrodenpotentials vom Nernst'schen Gleichgewichtspotential, da es sich bei korrodierendem Metall um mikroskopische stromdurchflossenes Lokalelemente handelt, die sich nicht im Gleichgewicht befinden.

Das freie Korrosionspotential E_{cor} liegt als Mischpotential zwischen dem anodischen und dem kathodischen Reaktionspotential und lässt Aussagen über das elektrochemische Verhalten von Metallen und deren Passivierung in Elektrolytlösungen zu. Allgemein formuliert kann Korrosion nur dann unterdrückt werden, wenn die freie Enthalpie ΔG der Gesamtreaktion endergonisch ist ($\Delta G > 0$). Und das ist nur möglich, wenn das anodische Reaktionspotential größer als das kathodische Reaktionspotential ist, siehe hierzu Gleichung 2.9. Mit anderen Worten bedeutet das, je höher das freie Korrosionspotential eines Metalls, desto höher ist auch das anodische Elektrodenpotential und umso beständiger ist das Metall gegen Korrosion. Die Bedeutung des freien Korrosionspotentials von Edelstählen in verschiedenen aciden Elektrolyten wird auch in der Literatur beschrieben [39]. Folglich ist die Messung des freien Korrosionspotentials ein entscheidender Aspekt, um Aussagen über das Korrosionsverhalten von Metallen zu treffen. Dies gilt jedoch nur, wenn kein äußeres elektrisches Polarisationspotential angelegt wird.

Potential-pH-Diagramme nach Pourbaix

Kennt man die möglichen Reaktionsmechanismen eines Metalls im Elektrolyt und deren thermodynamische Daten, wie Standardpotentiale E^0 und freie Standardbildungsenthalpien G^0 , so ist es möglich Gleichgewichts-Diagramme zu erstellen, mit deren Hilfe die Stabilität aller in einem Metall/Elektrolyt-System möglichen Reaktionen in Abhängigkeit von Potential und pH-Wert dargestellt werden kann [40]. In Abbildung 2.5 ist exemplarisch ein Pourbaix-Diagramm für Eisen in wässriger Lösung bei 25 °C dargestellt. Daraus geht hervor, bei welchen elektrochemischen Potentialen und pH-Werten Eisen stabil ist, korrodiert oder Passivierungsschichten ausbildet. Der pH-Wert der Lösung beschreibt das chemische und das Elektrodenpotential das elektrochemische Stabilitätsverhältnis. Dabei spiegeln waagrechte Linien potentialabhängige Reaktionen, senkrechte Linien pH-abhängige Reaktionen und diagonale Linien sowohl potential- als auch pH-abhängige Reaktionen wider. In den Zustandsbereichen zwischen den Linien ist die jeweilige Verbindung thermodynamisch stabil. In Tabelle 2.1 sind alle potential- und pH-abhängigen Gleichgewichtsbeziehungen dargestellt. Das Gleichgewicht Fe/Fe^{2+} wird durch die waagrechte pH-unabhängige Linie 1 bei -0,41 V beschrieben, die dem elektrochemischen Standardpotential der Redox-Reaktion Fe/Fe^{2+} entspricht. Das Gleichgewicht bei 0,77 V entspricht dem Redox-Paar Fe^{2+}/Fe^{3+} (Linie 2). Das System Fe/Fe_3O_4 weist eine Übergangslinie mit einer Steigung von $-0,059 \text{ V pH}^{-1}$ auf (Linie 3), die den inerten vom passivierten Zustand von Fe trennt. Der thermodynamische Passivierungszustand Fe_3O_4/Fe_2O_3 (Linie 4) verläuft parallel zum

Gleichgewicht $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ bei etwas höheren Potentialen. Die Gleichgewichte $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ haben relativ hohe Steigungen (Linien 5 und 6), da im sauren Milieu die Oxidationswirkung durch H^+ zunimmt. Das Redox-Gleichgewicht $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ zeigt eine pH-abhängige senkrechte Grenzlinie 7. Allgemein gilt, dass die Lage der Übergangslinien von der Ionenaktivität abhängig ist, die mit Hilfe der Nernst-Gleichung exakt bestimmt werden kann. Aus dem Diagramm geht auch hervor, dass es sich bei zunehmender Polarisierung und einem pH-Wert >6 um eine zweischichtige Oxidschicht auf der Eisenoberfläche handeln muss, die aus Fe_3O_4 und Fe_2O_3 besteht. Diese Passivierungseigenschaft wurde von Haupt und Strehblow experimentell mittels XPS-Untersuchungen in 1 M NaOH-Lösung bestätigt [41-44]. Dabei handelt es sich um eine innere $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Passivschicht, die mit zunehmender potentiodynamischen Polarisierung bis $-0,2$ V eine Dicke von ~ 10 Å erreicht, und eine äußere Fe_2O_3 -Oxidschicht, die im positiven Potentialbereich bis zu 40 Å dick wird. Eine Passivierung im stark sauren Bereich ist nicht gegeben. Außerdem sind noch in Abbildung 2.5 die pH-abhängigen Gleichgewichte H^+/H_2 und $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ abgebildet. Unterhalb der Linie a setzt Wasserstoffentwicklung ein, während oberhalb der Linie b die Sauerstoffentwicklung in wässrigen Medien beginnt. Beide Prozesse zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen Potential und pH-Wert. Im mittleren Bereich ist Wasser thermodynamisch stabil. Alle Reaktionsgleichungen des Eisen- H_2O -Systems sind Tabelle 2.1 zusammengestellt.

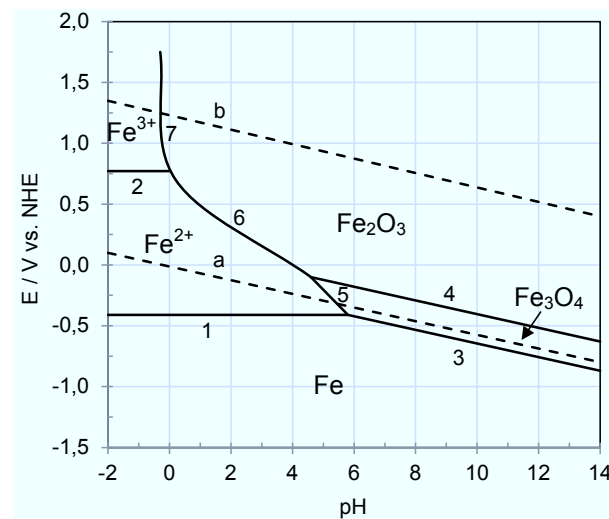


Abbildung 2.5: Potential-pH-Diagramm von Eisen (nach Pourbaix [40]) zeigt thermodynamische Gleichgewichtsbereiche für Stabilität, Passivierung und Korrosion. Gestrichelte Linien markieren Grenzen von a) Wasserstoff- und b) Sauerstoffentwicklung.

Tabelle 2.1: Auflistung von thermodynamischen Übergängen des Fe-H₂O-Systems im Potential-pH-Diagramm nach Pourbaix.

Linien-Nr.	Reaktionsgleichungen
1	$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$
2	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$
3	$3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e^-$
4	$2Fe_3O_4 + H_2O \rightleftharpoons 3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$
5	$3Fe^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e^-$
6	$2Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^-$
7	$2Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 6H^+$
a	$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$
b	$2H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + 4e^- + O_2$

Grenzen von Potential-pH-Diagrammen

Pourbaix-Diagramme geben detaillierte Informationen über mögliche Gleichgewichtszustände eines Metalls aus thermodynamischer Sicht, jedoch sind keine Angaben zu kinetischen Einflussfaktoren möglich, die für notwendige Schutzmaßnahmen von großer Bedeutung sind. Es lässt sich daraus nicht rückschließen wie hoch die Korrosionsraten beim Übergang vom inerten zum korrodierenden Zustand sind und ob die Oxidschichten im passiven Bereich eine ausreichende Diffusionshemmung bieten. Chemische Wechselwirkungen zwischen Metallkationen und Elektrolytanionen werden in Pourbaix-Diagrammen nicht berücksichtigt. So begünstigen z.B. Halogenid-Anionen durch Metallhalogenid-Komplexbildung die Lochkorrosion und Phosphat-Anionen eine zusätzliche ausgeprägte Deckschichtbildung in Form von unlöslichen Metall-Phosphatverbindungen. So wird beispielsweise die gezielte Ausbildung von Fe-Phosphatschichten auf eisenbasierten Werkstoffen im Korrosionsschutz angewandt [45]. Auch können bei Pourbaix-Diagrammen keine Aussagen über mechanische Effekte, wie bei der Spannungsrisskorrosion durch Wasserstoff, getroffen werden. Weiterhin haben Pourbaix-Diagramme nur für Reinelemente ihre Gültigkeit. Die Überlagerung von Pourbaix-Diagrammen bei binären Legierungen spiegelt das Verhalten der Legierung nicht korrekt wider, da starke Vereinfachungen getroffen werden. Es wird bei der Überlagerung zwangsläufig angenommen, dass sich die enthaltenen Metalle nicht beeinflussen und keine galvanischen Effekte auftreten. Um bei Legierungen verlässliche Aussagen treffen zu können, müssen Potential-pH-Diagramme durch elektrochemische Messungen erstellt werden.

Für die Brennstoffzellenanwendung sind pH-Potential-Diagramme bei erhöhten Temperaturen von besonderem Interesse. Da freie Enthalpie ΔG , Reaktionspotential E und Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion temperaturabhängig sind, müssen die Gleichgewichtszustände bei erhöhten Temperaturen von denen bei Raumtemperatur abweichen. Bei der Erstellung von temperaturabhängigen Pourbaix-Diagrammen sind Vereinfachungen bei spezifischer Wärmekapazität der jeweiligen Reaktion und ionischer Entropie zu treffen, die empirisch angenähert werden müssen [46]. Allerdings konnte dargestellt werden, dass Pourbaix-Diagramme bei erhöhten Temperaturen ein ähnliches Verhaltensmuster wie bei Raumtemperatur aufzeigen [47-49]. Am Beispiel von Eisen bei 25 °C und 200 °C konnte gezeigt werden, dass bis auf kleine Bereiche die Diagramme sehr ähnlich sind. Im stark sauren pH-Bereich verschiebt sich bei 200 °C das Gleichgewicht $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ bei Potentialen über 0,75 V zu geringeren pH-Werten, während im stark alkalischen Bereich bei pH >14 das lösliche Korrosionsprodukt HFeO_2^- im Potentialbereich unter -1 V in zunehmendem Maße auftritt. Des Weiteren nehmen aufgrund der steigenden Oxidationsaffinität bei 200 °C die Steigungen der Zustandsgeraden zu.

2.1.4 Kinetik elektrochemischer Korrosion

An einer stromdurchflossenen Einfachelektrode, an der nur eine Redox-Reaktion abläuft, weicht das tatsächlich gemessene Potential von theoretisch erwartetem Nernst'schen Gleichgewichtspotential ab. Die resultierende Potentialdifferenz wird hierbei als Überspannung bezeichnet und basiert auf Ohm'schen Widerständen und Prozesshemmungen an der Elektrodenoberfläche. Dabei spiegelt die Überspannung das Maß für Reaktionshemmungen wider, die bei stromdurchflossenen Elektroden auftreten. Hierbei unterscheidet man grundsätzlich zwischen drei Einflüssen.

Die Durchtrittsüberspannung η_D (auch Aktivierungsüberspannung genannt) resultiert aus der zusätzlich notwendigen Energie, um Ladungsträger (Ionen und Elektronen) durch die Doppelschicht zu transportieren. Bei anodischen Prozessen werden zunächst Ionen aus dem Metallgitter der Elektrode gelöst, die die Doppelschicht durchqueren und mit dem Gegenion im Elektrolyt zu einer kovalenten oder komplexstabilisierten Verbindung reagieren. Bei kathodischen Vorgängen muss das Ion seine Hydrathülle abstreifen und die Doppelschicht überwinden, bevor es an der Elektrodenoberfläche unter Elektronenaufnahme reduziert werden kann. Je höher die Durchtrittsüberspannung, desto größer ist folglich die Doppelschichtkapazität, da Ladungen aufgrund der hohen Aktivierungsenergie nur langsam ausgetauscht werden. Die Umsatzgeschwindigkeit ist dabei dem resultierenden Strom der Teilreaktion proportional, der über die Theorie des aktivierten Komplexes ermittelt und über die Butler-Volmer-Gleichung (2.11) beschrieben werden kann. Eine detaillierte Herleitung und Beschreibung kann weiterführender Literatur entnommen werden [50].

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT}\right) \eta_D - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F}{RT}\right) \eta_D \right] \quad (2.11)$$

Dabei sind j die resultierende messbare Gesamtstromdichte, j_a bzw. j_k die anodische und kathodische Stromdichte der jeweiligen Teilreaktion und j_0 die Austauschstromdichte, die im Gleichgewichtsfall der Redox-Reaktion vorliegt. Der Durchtrittsfaktor α gibt die relative Lage des aktivierten Komplexes in der Helmholtzschicht wieder, d.h. α entspricht dem Bruchteil der Helmholtzschicht, der überwunden werden muss, um energetisch den aktivierten Komplex zu erreichen. z , F , R und T haben ihre herkömmlichen Bedeutungen als Anzahl der ausgetauschten Elektronen, Faraday-Konstante, universelle Gaskonstante und Temperatur.

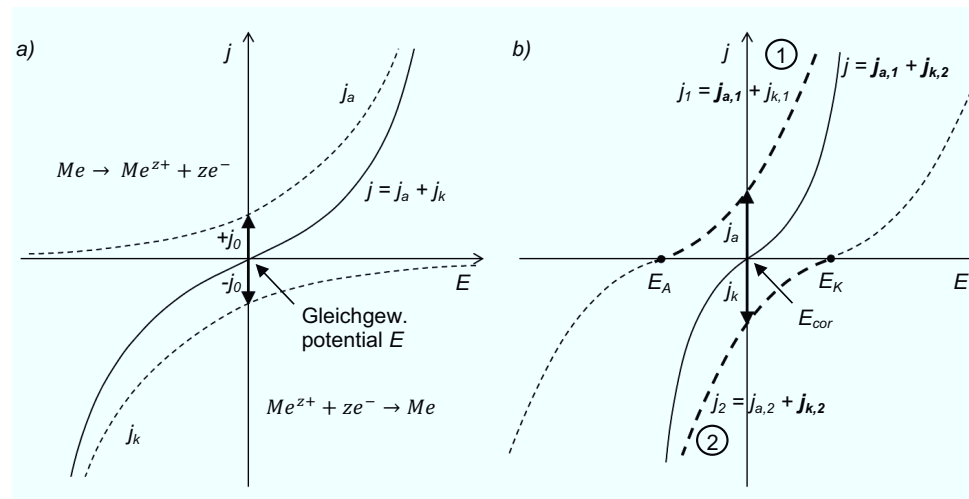
Bei der Diffusionsüberspannung η_{Diff} , die mit Gleichung 2.12 beschrieben wird, handelt es sich um eine Stofftransportlimitierung aus dem Inneren der Elektrolytlösung zur Elektrodenoberfläche und umgekehrt. Ist die Diffusion von Reaktanden und Reaktionsprodukten zur/von der Elektrode bei Stoffumsatz zu langsam, so führt dies im Elektrolyten zu einem Konzentrationsgradienten. Dadurch werden Reaktionsgeschwindigkeit und Stromfluss limitiert, was wiederum zu einem erhöhten Widerstand der Elektrodengrenzschicht und zu Überspannungsverlusten führt. j_{grenz} ist dabei die maximale Grenzstromdichte, die definitionsgemäß erreicht wird, wenn die Ionenkonzentration an der Elektrode Null ist, d.h. wenn jedes ankommende Ion direkt umgesetzt wird.

$$\eta_{Diff} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{grenz}} \right) \quad (2.12)$$

Die Reaktionsüberspannung η_{Rkt} kommt zum Tragen, wenn Zwischenreaktionen, wie z.B. Adsorption oder Desorption von Ionen auf der Elektrode, Herauslösen von Ionen aus Komplexverbindungen oder auch das Abstreifen der Solvathülle geschwindigkeitsbestimmend werden. Dies wird jedoch erst bemerkbar, wenn Durchtritts- und Diffusionsüberspannung sehr gering sind.

Ein korrodierendes Metall stellt keine Einfachelektrode, sondern eine Mischelektrode dar, an der mindestens zwei Redox-Reaktionen mit eigenen Überspannungseffekten ablaufen. Dabei stellt sich ein freies Korrosionspotential E_{cor} ein, bei dem auch ohne äußeren Strom ein Stoffumsatz stattfindet. Beim Anlegen eines äußeren Polarisationsstroms weicht das Potential der Mischelektrode vom freien Korrosionspotential ab. Diesen Zusammenhang spiegeln Stromdichte-Potentialkurven (j - E -Kurven oder auch Polarisationskurven genannt) wider, siehe Abbildung 2.6. Die anodische bzw. kathodische Polarisationskurve j_a und j_k in Abbildung 2.6, a entspricht der Aufspaltung der Redox-Reaktionen an einer Einfachelektrode und stellt im Falle einer äußeren Polarisation einen Zusammenhang zur Austausch-

stromdichte j_0 über die Butler-Volmer-Gleichung her. Die Gesamt-Polarisationskurve j bildet die Summe aus j_a und j_k . Bei einer korrodierenden Metalloberfläche sind hingegen mindestens zwei Redox-Paare beteiligt, gezeigt am Beispiel der Säurekorrosion in Abbildung 2.6, b). Dadurch ergeben sich eine Gesamt-Polarisationskurve j_1 für das erste Redox-Paar Me/Me^{z+} und eine Gesamt-Polarisationskurve j_2 für das zweite Redox-Paar H_2/H^+ . Da bei Korrosionsprozessen nahezu ausschließlich Metallauflösung (anodische Polarisationskurve $j_{a,1}$) und Wasserstoffentwicklung (kathodische Polarisationskurve $j_{k,2}$) zeitgleich ablaufen, resultiert folglich aus der Summe dieser überlagernden Polarisationskurven die Summen-Polarisationskurve j für den gesamten Korrosionsprozess. Die Metallabscheidung (kathodische Polarisationskurve $j_{k,1}$) sowie Wasserstoffoxidation (anodische Polarisationskurve $j_{a,2}$) können bei Korrosionsreaktionen vernachlässigt werden. Für den Fall, dass keine äußere Polarisierung vorliegt, entsprechen E_A bzw. E_K den Gleichgewichtspotentialen der anodischen bzw. kathodischen Teilreaktion und E_{cor} dem freien Korrosionspotential. Da am freien Korrosionspotential E_{cor} nur so viele Elektronen freigesetzt wie verbraucht werden, sind die anodischen und kathodischen Teilstromdichten j_a und j_k gleich groß und das Gesamtsystem somit elektrisch neutral.



anod. j - E -Kurve $j_a = j_0 \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT}\right) \eta_D$

kath. j - E -Kurve $j_k = j_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F}{RT}\right) \eta_D$

① $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + ze^-$

② $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

- - - Metall-Ox. (Gl. 1) und H_2 -Red. (Gl. 2)

- - - - Metall-Red. (Gl. 1) und H_2 -Ox. (Gl. 2)
(vernachlässigbar bei Korrosion)

Abbildung 2.6: Stromdichte-Potentialkurven für a) eine Einfachelektrode mit einer Redox-Reaktion und b) eine korrodierende Mischelektrode mit zwei Redox-Reaktionen.

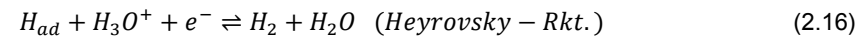
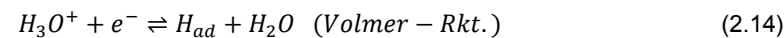
Aus Abbildung 2.6 wird auch ersichtlich, dass aus elektrochemischer Sicht Korrosion nur verhindert werden kann, wenn das elektrische Potential des Metalls höher ist als das des Oxidationsmittels. Bei geringer Polarisierung (etwa bis 50 mV) ist bei der Metallauflösung die Durchtrittsüberspannung η_D geschwindigkeitsbestimmend. Die resultierende messbare Stromdichte wird durch die Differenz der beiden Teilstromdichten in der Butler-Volmer-Gleichung (2.11) wiedergegeben. Bei höherer Polarisierung wird jedoch der Exponentialterm der Gegenreaktion zunehmend kleiner und kann zur Vereinfachung vernachlässigt werden. Logarithmiert bzw. formt man den anodischen Exponentialterm der Butler-Volmer-Gleichung um, so erhält man die Tafel-Gleichung (2.13) in folgender Form:

$$\eta_D = a + b \cdot \lg j \quad \text{mit } a = -2,3 \frac{RT}{\alpha z F} \lg j_0 \quad \text{und } b = 2,3 \frac{RT}{\alpha z F} \quad (2.13)$$

In der halblogarithmischen Darstellung resultieren daraus j - E -Geraden (Tafel-Geraden), die in Abbildung 2.7 in nachstehendem Abschnitt 2.2 gezeigt werden. Die Konstante b gibt dabei die Steigung der anodischen Tafel-Geraden an. Nimmt man beispielsweise an, $z = 2$, $\alpha = 0,5$ und $T = 25^\circ\text{C}$, so entspricht $b = 59 \text{ mV}$.

Mechanismus der Wasserstoffreduktion (Säurekorrosion)

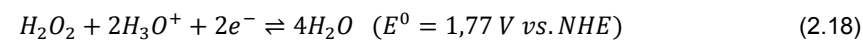
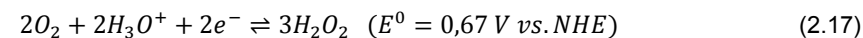
Da bei HT-PEFCs konzentrierte Phosphorsäure für die protonische Leitfähigkeit eingesetzt wird, ist die Säurekorrosion die dominante Korrosionsform (siehe Gleichung 2.5). An dieser Stelle soll kurz zum besseren Verständnis der Mechanismus der kathodischen Wasserstoffreduktion dargestellt werden. In saurer Umgebung läuft die Wasserstoffentwicklung je nach Elektrodenmaterial entweder nach dem Volmer-Tafel-Mechanismus (Gleichungen 2.14 und 2.15) oder dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus (Gleichungen 2.14 und 2.16) ab. Beim ersten Mechanismus erfolgt zunächst ein Protonentransfer an die Metalloberfläche, das Abstreifen der Solvathülle und eine anschließende chemische Bindung zwischen zwei adsorbierten Protonen. Beim zweiten hingegen erfolgt die Rekombination zu Wasserstoff mit einem antransportierten Proton aus der Elektrolytphase. Die zweite Stufe ist jeweils geschwindigkeitsbestimmend [24]. Gleichzeitig wird dabei ein Metallion aus dem Gitterverband gelöst und von der Metalloberfläche abtransportiert.



Abhängig von Metallart ist die Wasserstoffentwicklung mit Überspannungseffekten verbunden und findet aufgrund der kinetischen Hemmung im negativen Potentialbereich statt. Mit zunehmender Adsorptionseenthalpie ΔG_{ad} von atomarem Wasserstoff steigt infolge einer schnellen Volmer-Reaktion der Bedeckungsgrad auf der Metalloberfläche. Da die Desorption von Wasserstoff (Tafel- bzw. Heyrovsky-Reaktion) der limitierende Schritt ist, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass Protonen in das Metallgefüge hineindiffundieren und dort eine Wasserstoffversprödung initiieren (siehe Abbildung 2.2). Dieser Zusammenhang wird durch eine Auftragung von Adsorptionseenthalpie ΔG_{ad} und Austauschstromdichte j_0 in sog. Vulkan-Kurven dargestellt [24]. Hohe Adsorptionseenthalpien und folglich eine hohe Affinität zu Wasserstoffversprödung zeigen Nb, Ta und Ti.

Mechanismus der Sauerstoffreduktion (Sauerstoffkorrosion)

Der Einfluss der Sauerstoffkorrosion (Gleichung 2.6) hat bei HT-PEFC-Bedingungen vgl. mit der Säurekorrosion einen geringen Einfluss und wird in dieser Arbeit nur theoretisch erläutert. Im Vergleich zur Sauerstofflöslichkeit in Wasser ($\sim 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) beträgt die Löslichkeit von Sauerstoff in konzentrierter Phosphorsäure nur etwa $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ [51, 52]. Die Sauerstoffreduktion zu H_2O in saurer Umgebung ist ein komplexer Vier-Elektronen-Prozess. Da das Standardpotential dieser Reaktion bei 1,23 V liegt und die meisten Metalle in diesem Potentialbereich instabil sind oder eine Ausbildung von Oxidschichten aufweisen, können nur edle Metalle wie Platin oder Gold für die Untersuchungen herangezogen werden. Für die Brennstoffzellenforschung spielt das Verständnis dieser Reaktion eine große Rolle, da sie an der Platin-Kathode abläuft und die größten Überspannungsverluste verursacht. Im Folgenden werden in Kürze einige Forschungsarbeiten auf diesem Thema vorgestellt. Die Sauerstoffreduktion zu H_2O kann direkt oder über Zwischenprodukte ablaufen. Eine Zwischenstufe ist dabei H_2O_2 , das in Lösung diffundieren oder weiter zu H_2O und O_2 reagieren kann, siehe hierzu Gleichungen 2.17 – 2.19. Aus thermodynamischer Sicht kann diese unerwünschte Reduktionsreaktion unterdrückt werden, wenn das Standardpotential E^0 der Oxidationsreaktion 0,67 V überschreitet. Für den Brennstoffzellenbetrieb bedeutet dies, dass bei hohen Betriebspotentialen zunehmend der direkte Vier-Elektronen Reaktionsweg ohne Zwischenstufe über H_2O_2 (siehe Gleichung 2.6) begünstigt wird.



Elektrochemische Untersuchungen an rotierenden Platin-Ringscheiben in Schwefelsäure, Perchlorsäure und Trifluormethansulfonsäure bestätigen diese Hypothese. Im Potentialbereich 0 – 0,5 V ist eine deutlich höhere Bildungsrate von H_2O_2 zu erkennen als bei Potentialen über 0,7 V [53-56], wobei auch die Orientierung der kristallographischen Platinflächen (hkl: 100, 110 und 111) einen Einfluss auf die Adsorptionskinetik von verschiedenen Sauerstoffspezies aufweist [57-59]. Die Art der O_2 -Adsorption auf der Platinoberfläche ist entscheidend für den weiteren Reaktionspfad. Die Aktivierungsenergie für die molekulare Adsorption von O_2 ist geringer, wodurch der damit einhergehende Zwei-Elektronen Reaktionsweg über H_2O_2 favorisiert wird. Bei einer energieintensiveren dissoziativen Adsorption von O_2 gilt der direkte Vier-Elektronen-Mechanismus als wahrscheinlicher. Die Entstehung von H_2O_2 an der Kathode führt allerdings nicht nur zu unerwünschten Mischpotentialen, sondern initiiert auch die Bildung von Hydroxylradikalen ($\cdot\text{OH}$), die eine radikalinduzierte Perforation der Polymermembran verursachen. Dieser Degradationsmechanismus ist für Nafion[®]-Membranen ausgiebig untersucht [60, 61].

2.2 Passivierung von metallischen Oberflächen

Die Oberflächenpassivierung ist bei Metallen wichtig, da sich dadurch die chemischen Werkstoffeigenschaften, wie elektrochemisches Potential, Korrosionsaffinität oder elektronische Leitfähigkeit grundlegend verändern können. In der vorliegenden Arbeit wird zwischen Oxid-/Hydroxidschichten, die durch Kontakt mit Luftsauerstoff oder einer wässrigen Phase ausgebildet werden, und Deckschichten, die mit PO_4^{3-} -Anionen in Phosphorsäure entstehen, unterschieden. Während Metalloxide dünne Passivschichten von etwa 10 nm ausbilden, können Metallphosphate Schichtdicken von über 100 μm hervorbringen. Allgemein gilt, je unedler bzw. geringer das Standardpotential E^0 eines Metalls, desto größer ist die Oxidationsaffinität und desto stabiler die gebildete Metalloxidverbindung (negative freie Reaktionsenthalpie ΔG , siehe Gleichung 2.9). Bekannte Beispiele aus dem Alltag für die gezielte Ausbildung von Oxidschichten ist die schützende Passivierung von Al oder Cr. Bei metallischen Bipolarplatten führt die Oberflächenpassivierung zu zwei gegensätzlichen Effekten. Zum einen wird die Korrosionsgeschwindigkeit reduziert und zum anderen der Kontaktwiderstand zwischen Bipolarplatte und Gasdiffusionsschicht erhöht. Aus diesem Grund wird im folgenden Abschnitt die Oberflächenpassivierung von metallischen Werkstoffen näher diskutiert.

2.2.1 Ausbildung von Passivschichten auf metallischen Oberflächen

Mithilfe von Pourbaix-Diagrammen können zwar stabile sowie passive Zustandsbereiche von Metallen in Abhängigkeit von äußerem Potential und pH-Wert aus thermodynamischer Sicht

aufgezeigt werden, eine Aussage über die tatsächliche Korrosionskinetik im jeweiligen Zustandsbereich kann jedoch nicht getroffen werden (siehe Abschnitt 2.1.3). j - E -Polarisationkurven bieten hingegen eine praktische Möglichkeit, um anodische und kathodische Teilstromdichten zu separieren und potentialabhängig zu detektieren. Für Korrosionsuntersuchungen sind anodische Teilströme von Interesse, die das Korrosionsverhalten von Metallen widerspiegeln. In Abbildung 2.7 ist eine charakteristische Polarisationkurve eines Metalls dargestellt. Die Metallauflösung beginnt bei positiver Auslenkung vom freien Korrosionspotential E_{cor} . In diesem Bereich dominiert die Durchtrittsüberspannung, die bereits in Abschnitt 2.1.4 eingeführt wurde. Durch Tafel-Geraden kann der Einfluss der jeweiligen Gegenreaktion vernachlässigt und die anodische sowie betragsmäßig identische kathodische Teilstromdichte durch Interpolation bestimmt werden. Bei zunehmender Polarisierung weicht der gemessene anodische Teilstrom aufgrund eintretender Diffusionsüberspannung und anschließender Oberflächenpassivierung stark von der Tafel-Geraden ab, durchläuft ein Maximum am Flade-Potential E_F und sinkt auf einen minimalen Wert im Passivbereich. Ab einem metallspezifischen Potential erweist sich die gebildete Passivschicht als nicht beständig und der Korrosionsstrom steigt bedingt durch die Metallauflösung im transpassiven Potentialbereich signifikant an. Bei Cr- und Ni-basierten Werkstoffen beispielsweise überlappt dieser Bereich mit der einsetzenden Sauerstoffentwicklung in wässrigen Lösungen bei Potentialen $>1,2$ V. Hier bildet der anodische Teilstrom demzufolge die Summe aus Metallauflösung und Sauerstoffentwicklung (Gleichungen 2.4 und 2.6). Sog. Ventilmetalle wie Al, Ti oder Ta bildet hingegen elektronisch isolierende Oxidfilme mit einer Dicke bis zu 100 nm aus, die sich selbst bei mehreren Volt als säurestabil erweisen.

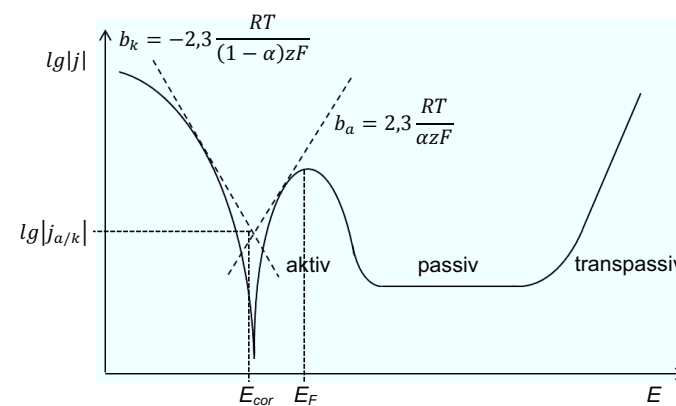


Abbildung 2.7: Kathodische und anodische Teilströme eines metallischen Werkstoffs im aktiven, passiven und transpassiven Bereich sowie Tafel-Geraden mit deren charakteristischen Steigung $b_{a/k}$.

Die beim Passivierungsmechanismus beteiligten Reaktionen sind modelhaft in Abbildung 2.8 dargestellt. Gelöste Metall-Kationen reagieren mit den Gegenionen des Elektrolyts (z.B. O^{2-} oder PO_4^{3-} -Anionen) zu einer Passivschicht, die sich auf der Metalloberfläche abscheidet. Dabei müssen bei fortschreitender Korrosion Ionen die gebildete Passivschicht überwinden, um in Kontakt mit dem Metall bzw. Elektrolyt zu treten. Dieser Schritt stellt eine hohe kinetische Barriere für den Korrosionsprozess dar und erfordert die Migration von Ionen in einem elektrischen Feld in der Größenordnung von 10^6 V cm^{-2} . Bei einer Passivschichtdicke von wenigen Nanometern entspricht dies näherungsweise 1 V. Neben der Passivschichtbildung können auch lösliche Metall-Komplexverbindungen entstehen, die geringere Aktivierungsenergien benötigen und ins Elektrolyttinnere diffundieren. Bei Oxidschichten nimmt das Schichtwachstum invers logarithmisch in Abhängigkeit von der Zeit zu. Die Potentialentwicklung innerhalb der Oxidschicht verläuft dabei linear aufgrund der limitierenden Migration von Ionen im elektrischen Feld. An den Phasengrenzen Metall/Oxidschicht bzw. Oxidschicht/Elektrolyt tritt ein steiler linearer Potentialabfall auf, da hier die elektrochemischen Gleichgewichtsreaktion $Fe_{\text{Metall}}/Fe\text{-Oxid}$ bzw. $Fe\text{-Oxid}/O^{2-}_{\text{Elektrolyt}}$ relativ hohe Überspannungseffekte verursachen. Grundsätzlich bilden Metalloberflächen zweischichtige Passivierungsschichten, die aus einer inneren dichten Oxidschicht und einer porösen (Oxy-) Hydroxidschicht aufgebaut sind. Oberflächensensitive Untersuchungen haben dabei gezeigt, dass bei Zunahme der Polarisierung innerhalb der inneren Oxidschicht gelöste Metallionen in oberflächennahen Bereichen kleinere Oxidationszahlen haben als in äußeren Bereichen [62]. Bei Fe-Oberflächen beispielsweise besteht die innere Oxidschicht aus Fe_3O_4 (innen) und Fe_2O_3 (außen), die den Hauptanteil der Korrosionsbarriere darstellt, und einer zusätzlichen äußeren (Oxy-)Hydroxidschicht basierend auf $Fe(OH)_2$ und $FeO(OH)$, die in neutralen und alkalischen Lösungen gebildet wird und kaum zur Passivität beiträgt. Die jeweiligen Grenzflächen gehen dabei kontinuierlich ineinander über [63-66].

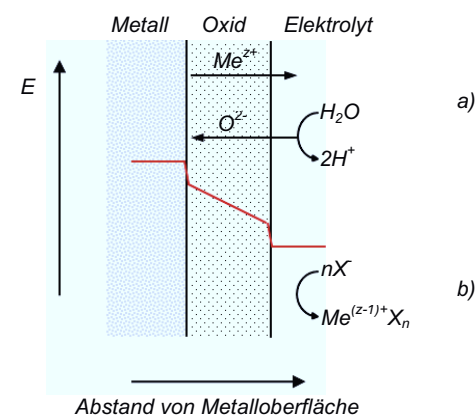


Abbildung 2.8: Metallsubstrat mit Potentialverlauf und möglichen Korrosionsvorgängen: a) Entstehung einer Metalloxidschicht und b) Bildung von löslichen Komplex-Verbindungen.

Die meisten Oxid- und Hydroxidschichten haben eine Bandlücke von mehreren Elektronenvolt zwischen Valenz- und Leitungsband, was sie zu Halbleitern oder Isolatoren macht. XPS- und photoelektrochemische Studien, bei denen die elektronische Leitfähigkeit der Passivschicht mittels Photonen einer bestimmten Energie angeregt wird, haben gezeigt, dass Ni-Passivschichten p-Leitfähigkeit (Löcherleitung) und in alkalischen Lösungen Bandlücken von ~3,4 eV für Ni-Oxid und 3,0 eV für hydratisiertes Ni-Oxid [67, 68] und in stark sauren Lösungen eine Bandlücke von 1,8 eV besitzen [69]. Bei passivierten Cr-Oberflächen hingegen ist der Leitungsmechanismus potentialabhängig und zeigt bei anodischen Potentialen bis etwa 0,7 V (vs. NHE) Löcherleitung (p-Leitung) und mit zunehmender Polarisierung Elektronenleitung (n-Leitung), was mit der Oxidation von Cr_2O_3 zu CrO_2 zusammenhängt [70-72]. Dabei resultieren Bandlücken in der Größenordnung 2,4 – 3,3 eV abhängig von Potential und Polarisierungsdauer, wobei auch hier hohe Energien Cr-Oxid und geringe Energien hydratisierten Oxid-Spezies zugeordnet wurden, die $\text{Cr}(\text{OH})_3$ entsprechen. Fe-Oxid zeigt n-Leitung und hat eine geringere Bandlücke von 1,9 eV in neutralen/alkalischen [73-75] und 1,6 eV in sauren Elektrolytlösungen [69].

2.2.2 Passivierung von Chrom-Nickel-Legierungen

Um letztlich die Vorteile von metallischen Materialien zu gewährleisten und gleichzeitig Korrosionsschäden zu minimieren, sind Verständnis und Kontrolle der Passivierung unerlässliche Schlüsselfaktoren. In der Praxis haben sich austenitische Werkstoffe mit einem hohen Cr- (>17 Gew.%) und Ni-Anteil (>10 Gew.%) sowie einem geringen C-Gehalt (<0,1 Gew.%) als äußerst korrosionsbeständig herausgestellt. Dabei bildet sich in wässrigen Lösungen (<1 M H_2SO_4) eine zweischichtige Passivierungsschicht basierend auf einer inneren Cr(III)-angereicherten Oxidschicht und einer äußeren porösen Cr(III)- und Fe(III)-Hydroxidschicht [76-79], die mit steigendem Polarisierungsstrom innerhalb des Passivbereichs eine Gesamtschichtdicke von bis zu 24 Å erreicht [80, 81]. Ni hingegen ist nur zu einem geringen Anteil in der äußeren Hydroxidschicht als Ni(II), sondern vielmehr als Metallanreicherung unter der inneren Cr_2O_3 -Schicht verstärkt vorzufinden [81, 82]. Die innere Passivierungsschicht wird durch die schnelle Oxidation von Cr-Atomen im Metallgefüge gebildet und reduziert aufgrund einer dichten kristallinen Schichtstruktur die Kinetik der voranschreitenden Korrosionsreaktionen. Die äußere Passivierungsschicht hingegen entsteht durch die selektive Freisetzung von Metallionen aus dem Metallverbund und die anschließende Abscheidung durch die Reaktion mit OH^- -Ionen im Elektrolyt. Die äußere Hydroxidschicht trägt als poröse Struktur nur in geringem Maße zur Korrosionsreduktion bei.

In HT-PEFCs ist das Passivierungsverhalten von metallischen Werkstoffen in H_3PO_4 von großer Bedeutung. Studien zeigen, dass in H_3PO_4 gelöste Metallionen unlösliche kristalline Phosphatverbindungen eingehen und sich als äußere Deckschicht auf der Metalloberfläche

abscheiden. Bei Temperaturen $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$ handelt es sich bei Cr/Ni-Legierungen um $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ [83, 84], während bei höheren Temperaturen hauptsächlich kondensierte Ni-Phosphat-derivate vorliegen [85, 86].

2.3 Degradationsvorgänge von Bipolarplatten in der HT-PEFC

Wie in den oberen Abschnitten angeführt, spielt die elektrochemische Korrosion und die dadurch initiierte Passivierung von metallischen Oberflächen eine bedeutende Rolle, da dadurch Materialeigenschaften, wie Kinetik der Korrosionsreaktionen, elektronische Leitfähigkeit und Kontaktwiderstand, signifikant verändert werden. Da jedoch das Verständnis von Korrosionsschäden für die Verwendung von metallischen Werkstoffen als Bipolarplattenmaterial in Brennstoffzellen entscheidend ist, wird im Folgenden das chemische Umfeld von HT-PEFCs näher betrachtet. In diesem Abschnitt wird zunächst eine kurze Einführung zu Funktionsweise von Bipolarplatten gegeben und anschließend die Vorzüge sowie Herausforderungen bei der Verwendung von metallischen im Vergleich zu graphitischen Materialien aufgezeigt.

Bipolarplatten mit integrierten Gasversorgungskanälen sind wichtige Bestandteile einer Brennstoffzelle. Sie werden jeweils anoden- und kathodenseitig von der Membran-Elektroden-Einheit (*engl. Membrane Electrode Assembly, MEA*) angebracht und beidseitig mit Brennstoff und Luft versorgt. Diese Anordnung ergibt eine Einzellzelle, die beliebig in Serie zu einem Zellenstapel (Brennstoffzellenstack) geschaltet werden kann, um eine höhere Spannung und Leistung zu erzielen. Die Hauptfunktionen der Bipolarplatte bestehen darin, mechanische Stabilität und elektrische Kontaktierung benachbarter Zellen herzustellen, den An- bzw. Abtransport sowie die gleichmäßige Verteilung der Gase und die Abführung des produzierten Wassers im Kathodenhalbraum sicherzustellen. Auf den Aufbau und die Funktion der MEA wird in Anhang A.1 näher eingegangen.

Derzeit werden für die HT-PEFC-Anwendung graphitische Bipolarplatten mit organischen Polymerbeimischungen für eine erhöhte mechanische Stabilität eingesetzt. Kohlenstoff-basierte Materialien haben ein positives thermodynamisches Standardpotential von $0,21\text{ V}$ bzw. $0,52\text{ V}$ (siehe Gleichungen 2.20 und 2.21) und sie unterliegen keinen Passivierungsprozessen, die mit einer Abnahme der elektronischen Leitfähigkeit einhergehen. Dies erweist sich vorteilhaft für die Verwendung als Bipolarplattenmaterial. Überschreitet man allerdings die Standardpotentiale, so macht sich bei brennstoffzellentypischen Kathodenpotentialen $>600\text{ mV}$ eine hohe Oxidationskinetik bemerkbar. In Abbildung 2.9 ist der elektrochemische Stabilitätsbereich von Kohlenstoff im sauren pH-Bereich graphisch dargestellt. Neben den elektrochemischen Gleichgewichtsreaktionen C/CO und C/CO_2 (Gleichung 2.20 bzw. 2.21), sind auch die Reaktionen CO/CO_2 und CH_4/C bei geringeren Potentialen (Gleichungen 2.22

und 2.23) abgebildet. Der Mechanismus der Oxidationsreaktion zu CO_2 läuft dabei vorzugsweise an Defektstellen (Stufen, Klinken, etc.) über CO_{ad} als adsorbierte Zwischenstufe auf der Oberfläche ab [87].

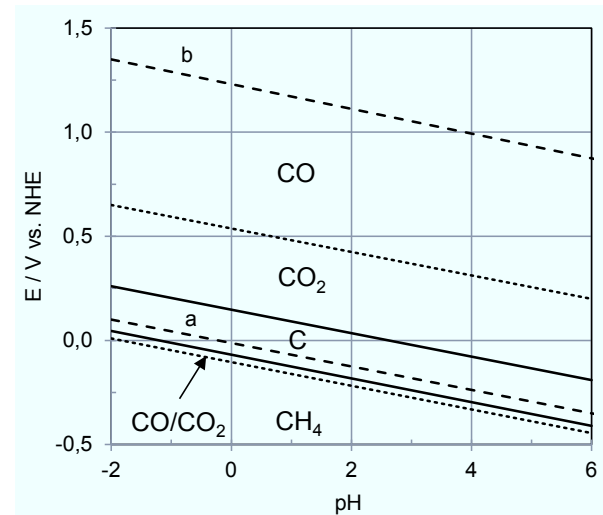
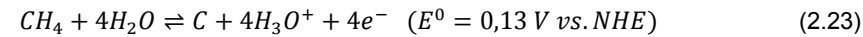
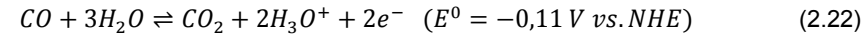
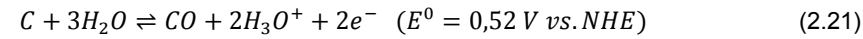
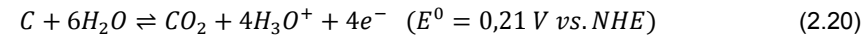


Abbildung 2.9: Pourbaix-Diagramm von Kohlenstoff (nach Pourbaix [40]) zeigt thermodynamische Gleichgewichtsbereiche für den Stabilitätsbereich und elektrochemische Gleichgewichtsreaktionen von Kohlenstoff. Gestrichelte Linien markieren Grenzen von a) Wasserstoff- und b) Sauerstoffentwicklung.

Kohlenstoffkorrosion wird begünstigt, wenn Acidität, Temperatur, hohe Potentiale und Wassergehalt in der Brennstoffzelle zunehmen [88]. Umfangreiche elektrochemische Korrosionsstudien von auf dem Gebiet der phosphorsauren Brennstoffzelle (*engl. Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC*) in konz. H_3PO_4 bei Temperaturen bei 185°C haben anodische Stromdichten von $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ bis 1 mA cm^{-2} für die Kohlenstoffkorrosion von graphitischen Kompositmaterialien aufgezeigt. Dabei wurde belegt, dass die Zusammensetzung bzw. der Gehalt der organischen Polymerzusätze, die Vorbehandlung sowie das angelegte Potential einen starken Einfluss auf die Materialkorrosion haben. So haben beispielsweise i) thermoplastische Polymere, wie Poly(phenyl/ether)sulfone oder Polymethylpentane, ii) eine Wärmebehandlung des Materials ($>2000^\circ\text{C}$) und iii) niedrige Potentiale ($<0,6 \text{ V}$) geringe Korrosionsstromdichten, wohingegen i) Duroplasten (Phenol-Formaldehyd-basierte Kunst-

harze) als Additiv, ii) keine/moderate Wärmebehandlung (<1000 °C) und iii) hohe Potentiale in deutlich höheren Korrosionsströmen resultieren [89]. Aufgrund höherer Strukturordnung hat Graphit gegenüber amorphem Kohlenstoff eine Verbesserung der Korrosionsresistenz um etwa eine Größenordnung. Eine Erhöhung des Graphitanteils durch Reorganisation von Fehlstellen kann mit einem thermischen Behandlungsschritt bei Temperaturen von 2500 – 3000 °C erreicht werden [90, 91].

Metallische Werkstoffe, wie z.B. Cr-basierte Legierungen, mit ausgeprägter und stabiler Oberflächenpassivierung, die in Kapitel 2.2 beschrieben wurde, haben im Vergleich zu graphitischen Materialien geringere Korrosionsströme. Allerdings entstehen bei metallischen Bipolarplatten zwei gewichtige Herausforderungen, die sich negativ auf die Zelleistung auswirken:

- Die Kehrseite der schützenden Passivschichtbildung ist der Anstieg des elektrischen Kontaktwiderstands an der Grenzfläche Metall und angrenzender Gasdiffusions-schicht. Dies lässt sich mit der Halbleitereigenschaft von Oxidschichten begründen, siehe hierfür Abschnitt 2.2.1. Üblicherweise liegen die Kontaktwiderstände von typischen Cr-basierten Edelstählen im Bereich 100 – 200 mΩ cm² bei einem Anpress-druck von 140 N cm⁻² [92, 93]. Die Vorgabe des amerikanischen Ministeriums für Energie (*engl. Department of Energy, DoE*) von 10 mΩ cm² wird dabei um mehr als eine Größenordnung überschritten (vgl. Tabelle 2.2).
- Eine weitere Folge der Metallkorrosion in Brennstoffzellen ist das Blockieren von funktionellen Gruppen in der Polymermembran und aktiver Zentren auf der Katalysatoroberfläche durch gelöste Metall-Ionen. Bei NT-PEFCs mit Nafon®-Membranen sind Vergiftungseffekte durch Metall-Ionen bereits ausgiebig untersucht [94, 95], bei HT-PEFCs hingegen sind auf diesem Gebiet bislang keine Forschungs-aktivitäten bekannt.

In Tabelle 2.2 sind die Anforderungen des *US Department of Energy* hinsichtlich Kosten, Gewicht sowie chemischen und physikalischen Materialeigenschaften, die für die automotive Großserienanwendung von Bipolarplatten in Brennstoffzellen erfüllt werden müssen, aufgelistet [96].

Neben der Bipolarplatte ist die Membran-Elektroden-Einheit eine wichtige Brennstoffzellen-Komponente. Da sie nicht Hauptgegenstand dieser Arbeit ist, werden deren Funktionsweise sowie Degradationserscheinungen in Anhang A.1 diskutiert.

Tabelle 2.2: Kostenanforderungen an metallische Bipolarplatten vom amerikanischen Ministerium für Energie (Department of Energy, DoE) [96].

Anforderungen	Einheit	Ziele 2020
Kosten ⁶	US\$ kW ⁻¹	3
Gewicht	kg kW ⁻¹	0,4
H ₂ Permeabilität ⁷	cm ³ (s cm ² Pa) ⁻¹	1,3·10 ⁻¹⁴
Korrosion Anode ⁸	μA cm ⁻²	<1
Korrosion Kathode ⁹	μA cm ⁻²	<1
Elektr. Leitfähigkeit	S cm ⁻¹	>100
Kontaktwiderstand ¹⁰	mΩ cm ²	10
Biegefestigkeit ¹¹	MPa	25
Formelastizität ¹²	%	40

⁶ Annahmen basieren auf Großserienproduktion von 500.000 Stacks pro Jahr mit MEA-Leistung von 1 W cm⁻² und Stackleistung von 80 kW_{el}.

⁷ ASTM D-1434: Standard Test Methode für die Detektion von Gaspermeabilität bei Kunststofffolien.

⁸ NT-PEFC Bedingungen: pH 3; 0,1 ppm HF; 80 °C; potentiodynamischer Test bei 0,1 mV s⁻¹; -0,4 V bis +0,6 V (vs. Ag/AgCl); unter Ar-Spülung.

⁹ NT-PEFC-Bedingungen: pH 3; 0,1 ppm HF; 80 °C; potentiostatischer Test bei +0,6 V (vs. Ag/AgCl) nach >24 Stunden; unter O₂-Spülung.

¹⁰ Gemessen beidseitig und senkrecht zu Werkstoff bei einem Anpressdruck von 140 N cm⁻².

¹¹ ASTM-D 790-3: Standard Test Methode für biegefähige Kunststoffe und elektrisch isolierende Materialien.

¹² ASTM E8M-01: Standard Test Methode für Zugspannungstests von metallischen Materialien.

3 Experimentelles

Wie in Kapitel 2 aufgeführt, beeinflussen Parameter wie Materialzusammensetzung, Elektrolytart und -konzentration, Temperatur sowie äußerer Polarisationsstrom die Korrosionskinetik und Oberflächenpassivierung. Um gezielt die jeweiligen Einflüsse voneinander separieren und unverfälscht untersuchen zu können, wurden *in-situ* Messungen in einer elektrochemischen Drei-Elektroden-Messzelle durchgeführt, die es ermöglichen, potentiostatische sowie potentiodynamische Oxidationsströme von Bipolarplattenmaterialien unter den jeweiligen Bedingungen zu detektieren. *In-operando* Untersuchungen in einer Brennstoffzelle würden stattdessen die Summe aller Einflussfaktoren auf die Bipolarplattendegradation widerspiegeln. Dazu zählen zum einen die oben genannten Größen (Werkstoff, Elektrolyt, Temperatur und Polarisation) und zum anderen die restlichen Zellkomponenten (Polymermembran und Katalysator), die ebenso zu Alterungserscheinungen beitragen. Der Nachteil der simulierten Bedingungen in einer elektrochemischen Messzelle im Vergleich zum realen Brennstoffzellenumfeld ist das hohe Elektrolytvolumen. Dadurch können Sättigungseffekte des Elektrolyts nicht berücksichtigt werden. Allerdings kann die Korrosionsabnahme durch Elektrolytsättigung auch zu fehlgeleiteten Interpretationen führen, die die grundlegenden Korrosions- und Passivierungseigenschaften des Materials maskieren. Um diesen Effekt zu kompensieren, wurden zusätzlich Auslagerungsversuche mit limitierten Elektrolytmengen durchgeführt, die dem Phosphorsäuregehalt in Polybenzimidazol-Membranen entsprechen.

In dieser Arbeit wurden sowohl korrosionsbeständige Cr- und Ni-basierte Edelstähle bzw. Legierungen als auch geeignete Beschichtungsoptionen auf ihre Verwendung als Bipolarplattenmaterial in HT-PEFCs untersucht. Im ersten Schritt wurden die Werkstoffmuster

in Abhängigkeit von Temperatur und angelegtem Potential in 85 Gew.-%iger H_3PO_4 untersucht. Dabei wurde mittels potentialfreien Auslagerungsversuchen, potentiodynamischer Cyclovoltammetrie, *quasi*-galvanostatischen Polarisationskurven und elektrochemischer Impedanzspektroskopie die Korrosionsresistenz unter HT-PEFC-Bedingungen untersucht. Ferner wurden Kontaktwiderstandsmessungen zwischen metallischem Substrat und kohlenstoffbasierten Gasdiffusionsschichten herangezogen, um den Einfluss von Passivierungsschichten (Metall-Oxide, -Hydroxide) bzw. Deckschichten (Metall-Phosphate) nach der Wechselwirkung mit Phosphorsäure zu prüfen. Im zweiten Schritt wurden analytische Charakterisierungsmethoden durchgeführt, um die Veränderung der Substratmorphologie und das Schadensbild zu erkennen und das Materialverhalten in Brennstoffzellen vorauszusagen. Die Oberflächenstruktur der Werkstoffe wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie bzw. energiedispersiver Röntgenspektroskopie sowie Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Die im Korrosionsprozess freigesetzten Metall-Ionen in der Phosphorsäure wurden mithilfe optischer Emissionsspektrometrie detektiert. In diesem Kapitel werden die untersuchten Werkstoffe und Beschichtungskonzepte, der Versuchsaufbau sowie alle verwendeten Mess- und Charakterisierungsmethoden vorgestellt.

3.1 Materialenauswahl

Basierend auf den Erkenntnissen der Literaturstudie in Abschnitt 2.2 und kommerzieller Verfügbarkeit wurde eine Materialauswahl getroffen, die zum einen ein breites Portfolio bietet und zum anderen wichtige Rückschlüsse auf aussichtsreiche sowie nachteilige Legierungszusätze erlaubt. Tabelle 3.1 zeigt eine Übersicht der verwendeten Materialproben nach europäischer Normung als Werkstoffnummer, eingeführt durch das Stahlinstitut *VDEh* (Verein Deutscher Eisenhüttenleute), und nach Klassifizierung durch den nord-amerikanischen Branchenverband der Stahlindustrie (*engl. American Iron and Steel Institute, A/ISI*) bzw. nach üblichen internationalen Handelsbezeichnungen von Legierungen. Zusätzlich ist die durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Werkstoffe angegeben, entnommen aus industriellen Datenblättern [97-106]. Die Materialproben wurden in drei Kategorien eingeteilt:

- Cr/Ni-Edelstähle mit einem Fe-Anteil >65 Gew.% und einem Ni-Gehalt <15 Gew.% (Nr. 1 – 4).
- Ni/Cr-Legierungen mit einem Fe-Gehalt <50 Gew.% und einem erhöhten Ni-Anteil zwischen 25 und 35 Gew.% (Nr. 5 und 6).
- Ni-Basis-Legierungen mit einem Hauptanteil Ni (>50 Gew.%) und hohen zusätzlichen Legierungsanteilen. Der Eisengehalt beträgt weniger als 5 Gew.% (Nr. 7 – 10).

Der Cr-Gehalt, der für die Passivierung sehr entscheidend ist, liegt jeweils im Bereich von 15 bis 22 Gew.%, siehe hierzu Abschnitt 2.2.2 im Theorieteil. Alle prozentuellen Angaben zur Zusammensetzung sind lediglich als Richtwerte zu betrachten, die je nach Hersteller Schwankungen zulassen. Verunreinigungen durch Schwefel oder Phosphor betragen weniger als 0,025 Gew.%. Zudem ist der Kohlenstoffanteil mit <0,1 Gew.% sehr gering. Zusätzliche Legierungsbegleiter wie Si, Al, Mn, Co, Cu oder N können nicht vollständig aus der Schmelze ausgeschieden werden und können bei technischen Edelstählen in der Summe bis zu 3 Gew.% betragen. Alle Werkstoffproben im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden von den Firmen Wickeder Westfalenstahl GmbH, Gräbener Maschinentechnik GmbH & Co. KG und Zapp AG zur Verfügung gestellt.

Zum Vergleich wurde das Kompositmaterial Graphit-Phenolharz BBP4 von der Firma Eisenhuth GmbH & Co. KG verwendet [107], das laut Hersteller für Betriebstemperaturen bis zu 180 °C geeignet ist und am IEK-3 als Stand der Technik für Bipolarplatten herangezogen wird.

Tabelle 3.1: Auflistung der untersuchten metallischen Werkstoffe nach europäischer und nord-amerikanischer Klassifizierung sowie deren chemische Zusammensetzung.

Nr.	Werkstoff-Nr.	Internationale Bezeichnung	Zusammensetzung / Gew.%
1	1.4301	304 (AISI)	Fe _(Rest) Cr18 Ni10
2	1.4372	201 (AISI)	Fe _(Rest) Cr17 Ni5 Mn7
3	1.4404	316L (AISI)	Fe _(Rest) Cr17 Ni12 Mo2
4	1.4571	316Ti (AISI)	Fe _(Rest) Cr17 Ni12 Mo2 Ti1
5	1.4539	904L (AISI)	Fe _(Rest) Cr20 Ni25 Mo5 Cu2
6	1.4876	Alloy 800H – Nicrofer [®] 3220 H	Fe _(Rest) Cr20 Ni32 Al/Ti1
7	2.4819	Alloy C276 – Nicrofer [®] 5716 hMoW	Cr15 Ni57 Mo16 W4
8	2.4733	Haynes [®] 230 Alloy	Cr22 Ni57 W14 Mo2
9	2.4856	Alloy 625 – Nicrofer [®] 6020 hMo	Cr22 Ni58 Mo9 Nb4
10	2.4869	Alloy 80/20 – Cronix 80	Cr20 Ni77

Die Kristallstruktur bei Edelstählen liegt als kubisch-flächenzentrierte (*engl. face centered cubic, fcc*) austenitische Modifikation vor, die aus Mischkristallen des Eisens beim Härten oberhalb von 910 °C aus der ferritischen Struktur entsteht. Die ferritische Modifikation mit einem kubisch-raumzentrierten (*engl. body centered cubic, bcc*) Gittertyp wandelt sich beim Erhitzen in den *fcc*-Gittertyp mit der dichtesten Kugelpackung um und schließt zusätzlich in den Oktaederlücken jeweils ein C-Atom ein, was dem Material eine deutlich höhere Härte verleiht. Legierungszusätze wie Ni, Mn, Co oder N, erweisen sich als austenitstabilisierend. Eine weitere mögliche Strukturmodifikation ist das Martensitgefüge, das jedoch erst durch

rasche Abkühlung unterhalb der sog. Martensitstart-Temperatur gebildet wird, wobei durch koordinierte tetragonale Gitterscherungen ein *bcc*-Gittertyp mit außerordentlicher Härte aufgrund von Kohlenstoffeinlagerungen entsteht.

Neben dem Verständnis der Korrosionsmechanismen und der Suche nach geeigneten korrosionsbeständigen Legierungen, besteht ein Alternativweg darin, chemisch stabile Beschichtungskonzepte mit einer ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit aufzuzeigen, um kostengünstige Cr-basierte Werkstoffe (z.B. 1.4301 oder 1.4404) verwenden zu können. In Tabelle 3.2 sind kohlenstoffbasierte und keramische ein- und multilagige Beschichtungen aufgelistet, die mittels Gasphasenabscheidung jeweils auf Werkstoff 1.4404 aufgetragen und auf die Zweckmäßigkeit als Korrosionsschutz von metallischen Bipolarplatten untersucht wurden. Das Beschichtungsverfahren wurde von den Firmen Miba Teer Coatings Ltd, DiaCCon GmbH, Werz GmbH, Härte- und Oberflächentechnik GmbH & Co. KG und Heyer Werkzeugtechnik GmbH durchgeführt.

Tabelle 3.2: Auflistung von untersuchten Beschichtungskonzepten und deren Auftragsverfahren sowie Schichtdicke. Alle Beschichtungen wurden zwecks Vergleichbarkeit auf Werkstoff 1.4404 aufgetragen (Ausnahme bei BDD: Nb als Substrat).

Nr.	Beschichtung	Verfahren – Schichtdicke/ μm
1	Graphit	PVD ¹³ – 1,3
2	BDD ¹⁴	CVD ¹⁵ – 6
3	CrN	PVD – 0,22 Cr+1,05 CrN
4	CrN+Graphit	PVD – 0,18 Cr+1,02 CrN+0,34 C
5	TiN	PVD, PA-CVD ¹⁶ – 2-4
6	TiCN	PVD, PA-CVD – 2-4
7	TiBN	PA-CVD – 2-4
8	TiAlN	PVD – 3-4
9	TiAlCN	PVD – 3-4

¹³ Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. *Physical Vapour Deposition, PVD*) bei Abscheidungstemperaturen von 300 – 500 °C.

¹⁴ Bor-dotierte Diamantbeschichtung (engl. *Boron Doped Diamond, BDD*)

¹⁵ Chemische Gasphasenabscheidung (engl. *Chemical Vapour Deposition, CVD*) bei Abscheidungstemperaturen von 800 – 1000 °C statt.

¹⁶ Plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung (engl. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition, PA-CVD*) bei Abscheidungstemperaturen von 500 °C.

3.2 Elektrochemische Messzelle

Um präzise und reproduzierbare elektrochemische Untersuchungen in Phosphorsäure bei Temperaturen über 100 °C durchführen zu können, wurde eine elektrochemische Drei-Elektroden-Messzelle konstruiert und angefertigt, siehe Abbildung 3.1 und Tabelle 3.3. Das zu untersuchende Materialmuster dient als Arbeitselektrode (*engl. Working Electrode, WE*) 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 cm². 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 (*engl. Counter Electrode, CE*) wird ein Pt-Netz mit einer effektiven Oberfläche von ~30 cm² und als Referenzelektrode (*RE*) eine reversible Wasserstoffelektrode (*engl. Reversible Hydrogen Electrode, RHE*) verwendet (HydroFlex, Gaskatel GmbH).

Tabelle 3.3: Bauteile der in Abbildung 3.1 abgebildeten elektrochemischen Messzelle.

Nr.	Komponente
1	Anpressvorrichtung für Arbeitselektrode/Probenmaterial (<i>AE</i>)
2	Probenmaterial vertikal einsetzbar
3	Referenzelektrode (<i>RE</i>) in 1 M H ₃ PO ₄ mit Haber-Luggin-Kapillare
4	Gegenelektrode (<i>CE</i>)
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

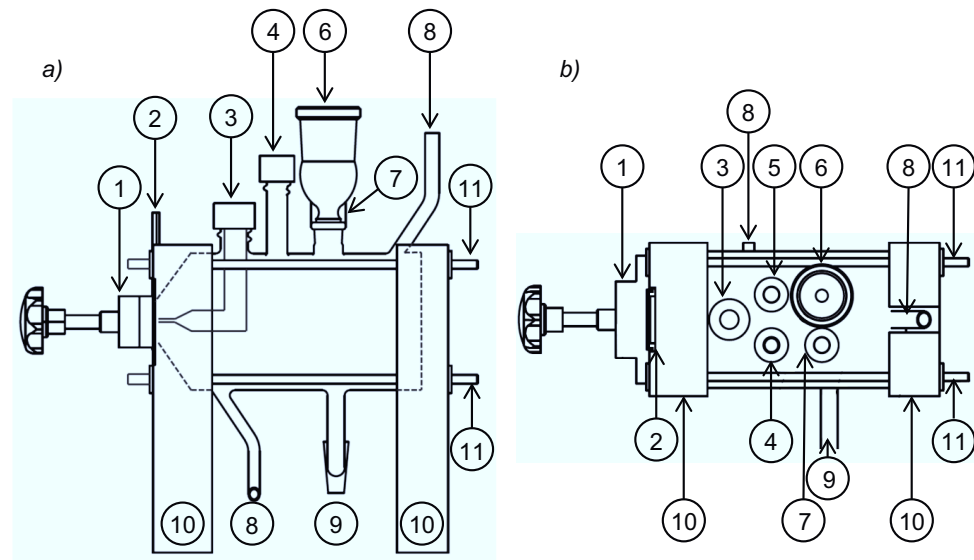


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Drei-Elektroden-Messzelle mit Komponenten: a) von der Seite und b) von oben, vgl. Tabelle 3.3.

Da das elektrische Potential der Referenzelektrode gemäß Nernst-Gleichung (2.10) temperaturabhängig ist, wird diese separat angeordnet und über ein Kapillarrohr mit der Zelle verbunden (siehe Abbildung 3.2). Dadurch werden Einflussparameter wie Temperatur und 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. Die Diffusion von gelösten Metallionen in den Halbraum der Referenzelektrode hätte eine Verschiebung des Potentialniveaus des Elektrolyts zur Folge, was zu einer Ungenauigkeit der Messung führen würde. Zudem könnten die eingedrungenen Metallionen die Referenzelektrode schädigen, indem sie bei einer kathodischen Polarisierung auf der Oberfläche der Referenzelektrode abgeschieden werden würden.

Ein Rückflusskühler stellt einen gleichbleibenden Wassergehalt der Phosphorsäure bei Langzeitmessungen und hohen Temperaturen sicher. Das Temperieren der Messzelle erfolgt durch Silikonöl (Polydimethylsiloxan von VWR GmbH), das mit einem Thermostaten (Haake DC30, PSL Systemtechnik GmbH) durch die doppelwandige Messzelle zirkuliert. Aufgrund der Glasummantelung des Thermoelements und des graduellen Temperaturanstiegs des Thermostats wird eine Fehlertoleranz von $\pm 5^\circ\text{C}$ angenommen. Des Weiteren wird mit Hilfe

eines Magnetrührers für eine durchgehende homogene Durchmischung des Elektrolyts im Zellinneren gesorgt.

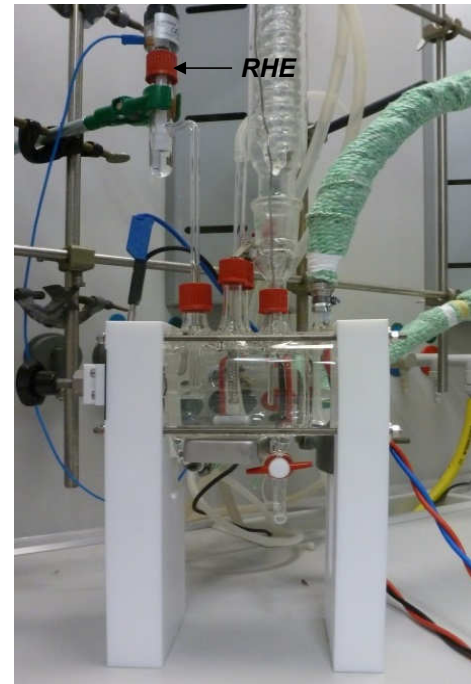


Abbildung 3.2: Elektrochemische Drei-Elektroden-Zelle für temperatur- und potentialabhängige Korrosionsmessungen.

Alle Messungen wurden in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 von VWR (Analar Normapur) 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 H_3PO_4 verwendet.

Der Einfluss des Diffusionspotentials E_{diff} , der aus dem Unterschied der Phosphorsäurekonzentration im Zellinneren ($\sim 14,8$ M) und im Halbraum der Referenzelektrode (1 M) resultiert, beträgt 40 mV bei Raumtemperatur und 42 mV bei 80 °C. Aufgrund von ähnlichen Protonenaktivitätskoeffizienten und Dissoziationskonstanten bei Temperaturen über 100 °C, wird das Diffusionspotential in derselben Größenordnung angenommen [108].

3.3 Probenpräparation

Da der Passivierungsvorgang als Funktion von Polarisationsstrom, Temperatur und Zeit abläuft, muss die Probenpräparation reproduzierbar und vergleichbar erfolgen. So wurden in der vorliegenden Arbeit alle unbeschichteten Materialmuster vor der Messung zunächst mit

Isopropanol und konzentrierter Phosphorsäure (85 Gew.%) gereinigt und jeweils mit einer Al-Oxidpaste mit Partikelgrößen von 5 und 0,05 μm (Buehler GmbH) poliert. Anschließend wurden die Proben erneut mit Isopropanol gereinigt, um mögliche Politurreste zu entfernen. Unmittelbar nach der Vorbehandlung wurden im nächsten Schritt das Probenmaterial in die elektrochemische Zelle, die in vorhergehendem Abschnitt 3.2 näher beschrieben wurde, eingesetzt und 175 ml 85 Gew.-%-ige Phosphorsäure in die Messzelle hinzugegeben. Danach wurde die Zelle 20 min mit Stickstoff gespült, um den gelösten Sauerstoffanteil in der Phosphorsäure zu reduzieren. Abschließend wurde die Probe elektrochemisch mittels cyclischer Voltammetrie im Potentialbereich zwischen -0,5 und 1,4 V vs. RHE mit einer Scanrate von 100 mV s⁻¹ und zehn Cyclen gereinigt. Die Vorbehandlung wurde immer bei -0,5 V mit einer Haltezeit von 10 s beendet, bevor die Messung direkt im Anschluss gestartet wurde.

Bei beschichteten Substraten hingegen wurde vollständig auf eine Vorbehandlung verzichtet, um eine mögliche Defektausbildung der Beschichtung durch mechanische und elektrochemische Einflüsse zu vermeiden. Vor dem Beschichtungsprozess durch die Beschichtungsfirma (siehe Abschnitt 3.1) werden die Materialmuster betriebsinternen Verfahren unterzogen, die dazu dienen, Verunreinigungen und Passivschichten zu entfernen und einen idealen Beschichtung-Metall-Verbund herzustellen, der möglichst wenig Fehlstellen sowie eine gute Haftung aufweist.

3.4 Messmethoden

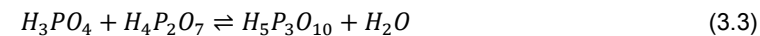
In diesem Abschnitt werden die angewandten Messmethoden näher vorgestellt. Die Temperaturabhängigkeit von Korrosionsprozessen wurde in Auslagerungsversuchen dargestellt. Alle potentiodynamischen sowie *quasi*-galvanostatischen Untersuchungen wurden mithilfe der Messzelle und einem Potentiostaten (IM-6 von Zahner Elektrik GmbH & Co. KG) durchgeführt. Die in dieser Arbeit aufgeführten Potentiale beziehen sich auf die normgerechte Hydro-Flex®-RHE, die außerhalb der Messzelle angebracht wurde. Der Einfluss des Diffusionspotentials E_{diff} , welches in Abschnitt 3.2 beschrieben wurde und sich aufgrund von Konzentrationsunterschieden des Elektrolyts einstellt, wurde vernachlässigt.

3.4.1 Auslagerungsversuche

Um den Temperatureinfluss auf das Korrosionsverhalten zu untersuchen, wurden Auslagerungsversuche ohne äußeren Polarisationsstrom in 85 Gew.-%-iger H₃PO₄ durchgeführt. Es wurden zwei Systeme betrachtet, um volumenabhängige Sättigungseffekte durch Korrosionsprodukte im Elektrolyt nachzuweisen. Die Materialprobengröße betrug bei beiden Anordnungen jeweils (3 x 3) cm².

- Untersuchung der Materialmuster in einem offenen Gefäß mit einer relativ hohen H_3PO_4 -Menge von 50 ± 1 g. Die Auslagerungsdauer betrug bis zu 120 h bei Raumtemperatur, 80 °C und 160 °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 mit mikroporöser Schicht und Hydrophobierung), die mit je 15 mg cm^{-2} 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 versehen und mit $0,5 \text{ kg cm}^{-2}$ (5 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. H_3PO_4 erfolgt üblicherweise eine Massenzunahme der Membran von etwa 6 mg cm^{-2} auf 21 mg cm^{-2} , was einer Massensteigerung um 350 Gew.% und einer H_3PO_4 -Aufnahme von 15 mg cm^{-2} entspricht. Dieses Versuchssystem simuliert demzufolge einen vollständigen H_3PO_4 -Ausstrag aus der PBI-Membran in einer Brennstoffzelle. Der Versuch wurde in einer Klimakammer bei 160 °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. H_3PO_4 allgemein und ii) andererseits im Betriebsumfeld von HT-PEFCs. In offenen Systemen ändert sich die Zusammensetzung der Phosphorsäure in Abhängigkeit von Wasserdampfpartialdruck, Temperatur und Konzentration. Als Phosphorsäure wird allgemein die dreiprotonige *ortho*-Phosphorsäure aus der exothermen Reaktion (-377 kJ mol^{-1}) von Phosphorpentoxid mit Wasser bezeichnet, siehe Gleichung 3.1. Dabei werden ausgehend von *ortho*-Phosphorsäure (85 Gew.%) mit einem Molekülverhältnis $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ von 1:1 Kondensationsderivate wie *pyro*-Phosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ oder cyclische *meta*- bzw. langkettige Polyphosphorsäuren mit einem höheren Polymerisationsgrad gebildet (Gleichungen 3.2 – 3.4) [109].



In der Literatur werden im Allgemeinen verschiedene Phosphorsäurespezies über den Gewichtsanteil von P_2O_5 charakterisiert. 61,6 Gew.% P_2O_5 in einer wässrigen Lösung entsprechen dabei beispielsweise 85 Gew.% H_3PO_4 [110]. Diese Zusammensetzung, die

auch als konz. H_3PO_4 bezeichnet wird, wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet. Studien haben gezeigt, dass bis etwa 70 Gew.% P_2O_5 nahezu vollständig *ortho*-Phosphorsäure vorliegt und mit zunehmender Konzentration höher polymerisierte Strukturen bis hin zu komplexen Ringstrukturen ab einem P_2O_5 -Anteil von 85 Gew.% ausgebildet werden [109]. Der höchste Polymerisationsgrad wird bei 88,7 Gew.% P_2O_5 bzw. 122,5 Gew.% H_3PO_4 nach einer vollständigen Kondensation erreicht $((\text{HPO}_3)_n$, Gleichung 3.4).

Da die chemischen Eigenschaften der temperaturabhängigen Phosphorsäurespezies stark variieren, ist die genaue Kenntnis der Phosphorsäurezusammensetzung von großer Bedeutung. Untersuchungen von *ortho*- H_3PO_4 bei 176 °C haben gezeigt, dass bereits nach 5 h ein konstantes Zustandssystem mit etwa 50 Gew.% *ortho*- und 40 Gew.% *pyro*-Anteil entsteht. Die restlichen Bestandteile setzen sich aus höheren Polyphosphorsäuren (*tri*- und *tetra*-Phosphorsäure) zusammen [111]. Diese Zusammensetzung entspricht näherungsweise 75 Gew.% P_2O_5 in der Lösung, was wiederum eine Konzentrationserhöhung von 85 Gew.% auf 100 Gew.% H_3PO_4 bedeutet. Da die in dieser Arbeit durchgeführten Auslagerungsversuche bei ähnlichen Rahmenbedingungen abliefen, wird auch von 75 Gew.% P_2O_5 -Anteil ausgegangen. Der Wasserdampfpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ über der Lösung nimmt mit steigender Temperatur zu bzw. mit zunehmender Säurekonzentration ab und beträgt bei 75 Gew.% P_2O_5 bei 170 °C bereits <50 mbar. Der Wasserdampfpartialdruck von konz. H_3PO_4 (61,2 Gew.% P_2O_5) liegt zum Vergleich bei 130 °C bei 550 mbar und bei 150 °C bereits über 1000 mbar [112], womit die relativ hohe Kinetik von Kondensationsreaktionen von Phosphorsäure in offenen Systemen bei hohen Temperaturen erklärt werden kann. Um also Polymerisationsgrade mit P_2O_5 -Anteilen >75 Gew.% zu erreichen, müssen deutlich höhere Temperaturen bzw. längere Heizperioden aufgebracht werden. Mithilfe von *in-operando* Synchrotron-Röntgentomographie (*engl. Synchrotron Based X-Ray Tomographic Microscopy, XTM*) in HT-PEFCs bei Betriebstemperaturen von 160 °C unter Last (200 und 800 mA cm⁻²) wurde eine H_3PO_4 -Konzentration von $96,5 \pm 1,5$ Gew.% ermittelt [113]. Zudem legen umfangreiche Studien von Korte et al. mit Konzentrationen bis 86 Gew.% P_2O_5 -Anteil und Temperaturen bis zu 170 °C trendgemäß dar, dass die stark temperaturabhängige Beweglichkeit von Protonen, die mit der Leitfähigkeit einhergeht, bis zu einer charakteristischen Konzentration zunimmt und anschließend nach einem Maximumdurchlauf aufgrund steigender Viskosität wieder abfällt. Bei Temperaturen von 25 und 160 °C liegen die Maxima bei etwa 33 bzw. 65 Gew.% P_2O_5 [110]. Die Abnahme der Beweglichkeit von Protonen (bei 160 °C bei Konzentrationen >65 Gew.% P_2O_5) führt folglich auch zu einer kinetischen Reduktion von Korrosionsreaktionen.

3.4.2 Freies Korrosionspotential

Potentialrelevante Untersuchungen wurden in dieser Arbeit in der elektrochemischen Messzelle durchgeführt, die in Abschnitt 3.2 vorgestellt wurde. Unmittelbar nach der Vorbehandlung des Substrats (siehe Abschnitt 3.3) wurde das freie Korrosionspotential E_{cor} , das sich infolge der zunehmenden Oberflächenpassivierung zu positiveren elektrochemischen Potentialen verschiebt, erfasst. Nach 20 h bei Raumtemperatur wurde die Temperatur mit einer kontinuierlich Heizrate von 1 °C min^{-1} innerhalb von 2 h bis 130 °C erhöht und für weitere 2 h konstant gehalten. Höhere Temperaturen wurden vermieden, da der zunehmende Wasserdampfpartialdruck in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 beim Überschreiten von 130 °C hohe Turbulenzen verursacht und dadurch akkurate Messungen unmöglich macht. Des Weiteren kann der Wasseranteil der Phosphorsäure über 130 °C mittels Rückflussskühler nicht mehr konstant gehalten werden. Hauptgegenstand dieser Messungen war die Darlegung der Potentialabhängigkeit von Korrosionsreaktionen bei konstanter H_3PO_4 -Zusammensetzung. Bei zeitlicher Elektrolytveränderung während der Messung hätte man einen zusätzlichen Einflussparameter auf die Korrosionswirkung. Da die Messzeiten in der elektrochemischen Zelle bei 130 °C mehrere Stunden betrugen, musste gewährleistet werden, dass die Konzentration und folglich die chemische Eigenschaft von H_3PO_4 während der Messung konstant bleiben.

Die Sauerstoffkorrosion als zusätzliche kathodische Reaktion (Gleichung 2.6) kann hingegen aufgrund der Stickstoffspülung in der Messzelle vor Messbeginn und der geringen Sauerstofflöslichkeit in konzentrierter Phosphorsäure ($\sim 1,7 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) vernachlässigt werden, vgl. Abschnitt 2.1.4, Mechanismus der Sauerstoffreduktion.

3.4.3 Cyclovoltammetrie

Die cyclische Voltammetrie (CV) ermöglicht Analysen von potentiodynamischen Redox-Prozessen und gibt Informationen über chemische Zustände der Materialoberfläche wieder. Die potentialabhängige Ausbildung von Passivschichten und der Einfluss von verschiedenen Legierungszusätzen wurden jeweils mit konstanter dreieckförmiger Scanrate von 100 mV s^{-1} im Potentialfenster $-0,5 - 1,4\text{ V}$ und $0 - 1,4\text{ V}$ vs. RHE bei Raumtemperatur und 130 °C untersucht. Es wurden bei jeder Werkstoffprobe zehn Cyclen aufgezeichnet, wobei für die reproduzierbare Auswertung jeweils der letzte verwendet wurde. Die untere Potentialgrenze wurde immer als Startpunkt herangezogen. Da die Passivierung von metallischen Oberflächen stark vom Potential abhängt, hat das Startpotential konsequenterweise Auswirkungen auf die anodische Oxidations- bzw. kathodische Reduktionsstromdichte während der Cyclisierung. Während im negativen Potentialbereich Passivierungsschichten reduziert werden und die Metalloberfläche bei anodischer Polarisierung Oxidationsprozessen ausgesetzt ist, kann durch die gezielte Vermeidung von destruktiven negativen Potentialen

die Passivierung aufrechterhalten werden. Der detektierte Strom resultiert im negativen Potentialbereich aus Reduktionsprozessen, wie Passivschichtabbau und Wasserstoffentwicklung, und im positiven Potentialfenster aus anodischem Auf- und kathodischem Abbau der Passivierungsschichten bzw. Auf- und Entladung der elektrochemischen Doppelschicht. An der oberen Potentialgrenze von 1,4 V im transpassiven Bereich dominieren Oxidationsprozesse, wie Passivschichtauflösung und Sauerstoffentwicklung, die gleichzeitig ablaufen. Analog zur Ermittlung des freien Korrosionspotentials E_{cor} (in Abschnitt 3.4.2 oben) wurde auch hier das Überschreiten von 130 °C vermieden, um eine zeitlich konstante H_3PO_4 -Zusammensetzung sicherzustellen. Die bei Oxidationsprozessen im anodischen Scandurchlauf ausgetauschte Ladungsmenge Q , die aus der Integration der anodischen Stromdichte j der in Lösung freigesetzten Metall-Ionen hervorgeht, wurde nach Gleichung 3.5 berechnet:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} j(t) dt \quad (3.5)$$

In Abbildung 3.3 ist das Cyclovoltammogramm von reinem Pt als Arbeitselektrode abgebildet, das für Kalibrierungszwecke der Messzelle gemessen wurde.

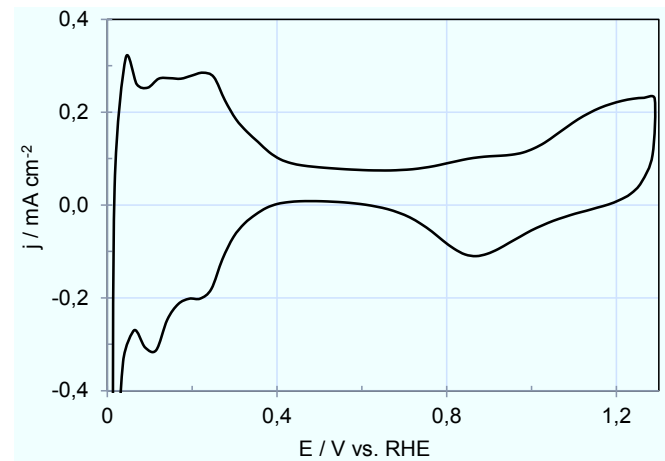


Abbildung 3.3: Cyclovoltammogramm eines reinen Platinblechs als Arbeitselektrode in Dreielektroden-Messzelle in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 ; gemessen gegen RHE in 1 M H_3PO_4 bei Raumtemperatur mit einer Scanrate von 100 mV s^{-1} .

Die für Platin charakteristischen Potentialbereiche wurden bereits in der Literatur intensiv untersucht [54, 114]: i) der Adsorptions- bzw. Desorptionsbereich von Wasserstoff von 0 – 300 mV an verschiedenen kristallographischen Flächen (Pt{111} bei 75 mV, Pt{110} bei 130 mV und Pt{100} bei 250 mV), ii) der Doppelschichtbereich zwischen 400 mV und 700 mV

und iii) der Adsorptions- bzw. Desorptionsbereich der Sauerstoffspezies (Pt-O_{ad} , Pt-OH_{ad}) oberhalb von 700 mV.

3.4.4 Polarisationskurven

Strom-Spannungs-Polarisationskurven (j - E -Kurven) als übliche Darstellung des mittels Potentiostaten auferlegten äußeren Potentials über dem Logarithmus der Stromdichte (siehe hierzu Abbildung 2.7) erlauben es, die anodische und kathodische Teilstromdichte getrennt voneinander zu erfassen. Bei elektrochemischen Korrosionsreaktionen ist üblicherweise der anodische Teilstrom von Bedeutung, der die Oxidationsvorgänge der Metalloberfläche in Wechselwirkung mit dem Elektrolyt aufdeckt. So können z.B. Auflösungsraten im aktiven Bereich oder die Ausbildung von Oxidschichten im Passivbereich anhand von gemessenen Stromdichten untersucht werden. Um möglichst präzise j - E -Kurven zu erhalten, wurde ein absoluter Stromtoleranzbereich von 10 nA s^{-1} bei minimaler Haltezeit von 1 s und maximaler Haltezeit von 60 s festgelegt. Jeder Messpunkt wurde innerhalb der Haltedauer in Abständen von 10 mV so lange gehalten bis der Stromtoleranzbereich erfüllt war. Der Potentialbereich betrug bei Raumtemperatur jeweils $-0,5 - 2,0 \text{ V}$ bzw. $0 - 1,0 \text{ V}$ und bei 130°C $-0,5 - 1,4 \text{ V}$ bzw. $0 - 1,0 \text{ V}$ (vs. RHE). Die obere Polarisierungsgrenze bei hohen Temperaturen wurde bei $1,4 \text{ V}$ begrenzt, um Korrosionsströme $>1 \text{ mA cm}^{-2}$ und eine Änderung des elektrochemischen Potentials bzw. Beschädigung der Referenzelektrode bedingt durch einen hohen Austrag von Metall-Ionen zu vermeiden.

Neben Korrosionsstromdichten j im aktiven, passiven und transpassiven Potentialbereich, wurden auch unter Zuhilfenahme von Tafel-Geraden das freie Korrosionspotential E_{cor} , welches sich ohne äußeren Polarisationsstrom einstellt, sowie die resultierende Teilstromdichte der korrespondierenden Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion j_a und j_k bei E_{cor} ermittelt, siehe hierfür auch Abschnitt 2.1.4.

Wie auch bei der potentiodynamischen Cyclovoltammetrie war Messbeginn jeweils bei der unteren und Messende bei der oberen Potentialgrenze. Dadurch konnte der Einfluss des destruktiven (reduzierenden) negativen Potentials auf die Korrosionsstabilität im positiven Passivbereich identifiziert werden. Jede Messung wurde dreimal durchgeführt, um Ausreißer oder statistische Fehler auszuschließen.

3.4.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) ist es möglich, Elektrodenreaktionen an der Phasengrenze Metall/Deckschicht/Elektrolyt zu untersuchen. Aus einer äußeren Polarisation der zu untersuchenden Arbeitselektrode mit einer sinusförmigen Potentialoszillation bzw. einem sinusförmigen Wechselstrom unterschiedlicher Frequenz

erhält man Informationen über die inneren Widerstände eines elektrochemischen Systems. Die Messungen in dieser Arbeit wurden potentiostatisch durchgeführt. Hierbei wurde das Elektrodenpotential der stationär betriebenen Messzelle mit einer geringen Sinusamplitude von 10 mV angeregt und der resultierende ebenfalls sinusförmige Wechselstrom mit Phasenverschiebung erfasst. Höhere Anregungsamplituden wurden nicht angewandt, da sie zu einer typischen nicht linearen Beziehung von Strom-Spannungskurven führen. Die Phasenverschiebung und Amplitudenrelation von auferlegtem Potential und gemessenen Strom ergeben eine frequenzabhängige Wechselfspannungs-Impedanz der Elektrodenreaktion. Im Folgenden werden zwei elektrochemische Systeme auf Korrosionsprozesse von Metallen in konz. Phosphorsäure angewandt.

Deckschichtfreie Metalloberfläche

Bei Metalloberflächen ohne Passivschichten kann die elektrochemische Doppelschicht an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt als klassischer Plattenkondensator betrachtet werden. Für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist allerdings die Kenntnis des Anteils der gesamten Wechselfspannungs-Impedanz Z notwendig, die infolge der Elektrodenreaktion durch die Doppelschicht hervorgerufen wird. Dieser Anteil wird im einfachsten Fall, sofern keine dynamischen Effekte vorliegen, durch die potentialabhängigen Impedanzelemente Durchtrittswiderstand R_D und Doppelschichtkapazität C_{DS} beschrieben. Die resultierenden Elektrodenreaktionsströme fließen dabei über den Widerstand R_D . Der Spannungsabfall im Elektrolyt zwischen der Arbeits- und der Kapillarmündung der Referenzelektrode, der aufgrund des geringen Abstands von 2 mm möglichst klein gehalten wird, wird als separater potential- und frequenzunabhängiger Ohm'scher Elektrolytwiderstand R_E erfasst ($\Delta E_\Omega = R_E i$). Doppelschichtkapazität C_{DS} und Durchtrittswiderstand R_D sind dabei parallel und Elektrolytwiderstand R_E in Reihe geschaltet, siehe Ersatzschaltbild in Abbildung 3.4 a. Das Potential ΔE_{DS} , das an der Doppelschicht abfällt, lässt sich dabei aus der Differenz von gesamten Potential ΔE und dem sich einstellenden Elektrolytpotential ΔE_Ω berechnen. Der gesamte Strom i ergibt sich aus Faraday'schem Elektrodenstrom i_F und Lade- bzw. Entladestrom der Doppelschichtkapazität i_C . Die kapazitiven Anteile der Faraday-Impedanz Z_F werden über die Doppelschichtkapazität C_{DS} beschrieben.

Metalloberflächen mit Deckschichtausbildung

Für das Verständnis von Korrosionsmechanismen und die Schutzwirkung durch Passivschichten ist das elektrochemische System Metall/Passivschicht/Elektrolyt von besonderem Interesse. Finden die einzelnen Reaktionen mit den jeweiligen charakteristischen Potentialdifferenzen an den Phasengrenzen Metall/Passivschicht und Passivschicht/Elektrolyt in unterschiedlichen Frequenzbereichen statt, so lassen sich im Idealfall die Impedanz-Anteile

separieren. Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 diskutiert, bilden Cr/Ni/Fe-Legierungen eine dichte innere Cr_2O_3 -Schicht und eine vergleichsweise poröse äußere Hydroxid- bzw. Phosphatschicht aus. Mit dem Ersatzschaltbild in Abbildung 3.4 b lässt sich dieses Passivierungsmodell schematisch annähern. Der Faraday'sche Stromfluss durch die mit Elektrolyt gefüllte Porenstruktur der äußeren Phosphatschicht wird durch den Ohm'schen Widerstand R_1 und die Kapazität C_1 beschrieben. Die elektrochemischen Prozesse an der inneren Oxidschicht werden mithilfe des parallel geschalteten R_2C_2 -Glieds dargestellt.

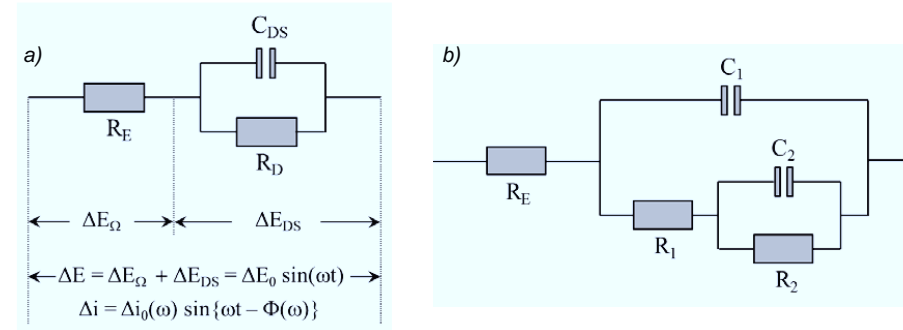


Abbildung 3.4: Ersatzschaltbilder zwischen Metalloberfläche und Kapillarmündung der Referenzelektrode: a) Metalloberfläche ohne Passivierungsschicht mit sinusförmiger frequenzabhängiger Potentialanregung ΔE_0 und resultierender phasenverschobener Stromantwort Δi_0 , wobei ω die Kreisfrequenz, t die Zeit und Φ den frequenzabhängigen Winkel darstellen. b) Metalloberfläche mit innerer Passivierungsschicht (Cr_2O_3), dargestellt durch R_2C_2 -Glieder, und äußerer Deckschicht (Metallhydroxide/-phosphate), die durch R_1C_1 -Element angenähert wird.

Mithilfe der Impedanzspektroskopie wird aus der experimentell gemessenen Stromamplitude $\Delta i(\omega)$ und Phasenverschiebung $\Phi(\omega)$ modelhaft der Reaktionsmechanismus abgeleitet. In der komplexen Schreibweise entsteht für das einfache Ersatzschaltbild der Doppelschicht in Abbildung 3.4 a die Beziehung in Gleichung 3.6 für die komplexe Impedanz Z . Nach der graphischen Nyquist-Darstellung beschreibt der Realteil $\text{Re}(Z)$ die Abszisse und der Imaginärteil $\text{Im}(Z)$ die Ordinate mit der Imaginärzahl $i^{*2} = -1$. Ist der imaginäre Anteil rein kapazitiv, so ergeben sich halbkreisförmige Diagramme mit dem Radius $R_D/2$ und dem Schnitt mit der Abszisse bei $R_D + R_E$ bei hinreichend niedrigen Frequenzen und R_E bei hohen Frequenzen. Das Maximum des imaginären kapazitiven Anteils liegt bei $\omega = R_D C_{DS}^{-1}$.

$$Z = R_E + \underbrace{\frac{R_D}{1 + (\omega R_D C_{DS})^2}}_{\text{Re}(Z)} - i^* \underbrace{\frac{\omega R_D^2 C}{1 + (\omega R_D C_{DS})^2}}_{\text{Im}(Z)} \quad (3.6)$$

Um auch die resultierenden Doppelschichtkapazitäten von Passivschichten zu erfassen, wurden die $R_D C_{DS}$ -Glieder mit dem Model des konstanten Phasenelements (engl. *Constant Phase Element, CPE*) angenähert, das die Doppelschicht als einen realen (nicht idealen)

Kondensator beschreibt. Der Korrektorexponent β bei der Parallelschaltung von Widerstand und Kapazität in Gleichung 3.7 nimmt dabei Werte zwischen 0 (entspricht reinem Widerstand R_D) und 1 (entspricht reinem Kondensator C_{DS}) ein.

$$Z_{CPE} = \frac{R}{1+(i\omega RC)^\beta} \quad (3.7)$$

Die Interpretation von Nyquist-Diagrammen von korrodierenden Systemen erweist sich aufgrund der Überlagerung von zeitgleich ablaufenden Reaktionsschritten mit kapazitiven und induktiven Impedanzanteilen oder dem Auftreten von Adsorptions-, Konzentrations- bzw. Relaxationsimpedanzen als äußerst kompliziert und kann in der praktischen Anwendung nur vereinfacht angenähert werden. Des Weiteren haben Strukturparameter wie Oberflächenrauigkeit oder Porigkeit Einfluss auf den Verlauf des Nyquist-Diagramms. An dieser Stelle wird auf weiterführende Literatur verwiesen [115].

In der Realität läuft der Übergang von innerer und äußerer Passivschicht nicht abrupt, sondern vielmehr kontinuierlich ab. Folglich sind experimentelle Messwerte mit relativ hohen Abweichungen verbunden. So beträgt die Ungenauigkeit der Kapazität in dieser Arbeit bis zu 30 %. Der Frequenzbereich wurde zwischen 100 mHz und 50 kHz festgelegt, wobei der Messbeginn jeweils bei der unteren Frequenzgrenze lag. In diesem Frequenzfenster finden die relevanten Oxidationsvorgänge an den untersuchten Metallen statt. Die Messungen wurden jeweils am freien Korrosionspotential E_{cor} sowie im Passivbereich bei 0,35 und 1,0 V durchgeführt. Jede Potentialstufe wurde 15 min konstant gehalten, bevor die Messung gestartet wurde. Das Fitting der experimentellen Messergebnisse erfolgte mit der Software Thales Z 2.0 von Zahner Elektrik GmbH & Co. KG. Geringe induktive Fehlereinflüsse der Lastkabel bei hohen Frequenzen wurden vernachlässigt.

3.4.6 Übergangswiderstand zwischen Bipolarplatte und Gasdiffusionsschicht

Der Übergangswiderstand R_{ges} setzt sich aus unterschiedlichen elektrischen Widerstandsanteilen an der Kontaktfläche elektrisch leitender Materialien zusammen. Dabei handelt es sich um die Summe der materialabhängigen Leitwiderstände R_L und der jeweiligen Kontaktwiderstände R_K . In diesem Abschnitt wird die experimentelle Messdurchführung des Übergangswiderstandes an der Kontaktfläche Bipolarplatte und Gasdiffusionsschicht diskutiert.

Der elektrische Leitwiderstand R_L wird dabei mit der Beziehung in Gleichung 3.8 beschrieben, wobei ρ den temperaturabhängigen spezifischen Materialwiderstand, l die Länge und A die Querschnittsfläche eines homogenen Leiters darstellen. Der spezifische Widerstand ρ spiegelt in inverser Form die elektrische Leitfähigkeit σ eines Materials wider. Fe-reiche

Edelstähle und Ni-basierte Legierungen weisen relativ geringe spezifische elektrische Widerstände im Bereich von $0,75 - 1,25 \, \Omega \, \text{mm}^2 \, \text{m}^{-1}$ ($0,8 \cdot 10^6 - 1,3 \cdot 10^6 \, \text{S} \, \text{m}^{-1}$) auf [97-106].

$$R_L = \varrho \frac{l}{A} \quad \text{mit } \varrho = \frac{1}{\sigma} \quad (3.8)$$

Bei anisotropen graphitischen Materialien hingegen variiert der spezifische Widerstand je nach Messdimension in Bezug auf die hexagonale Schichtstruktur sehr stark. Bei parallel zu den planaren Ebenen durchgeführten Messungen zeigt reiner Graphit eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit in der Größenordnung von $\sim 3 \cdot 10^5 \, \text{S} \, \text{m}^{-1}$, bei orthogonaler Messweise jedoch sinkt die Leitfähigkeit um etwa zwei Größenordnungen [116]. Auch der Polymergehalt hat einen entscheidenden Einfluss auf die elektrische Eigenschaft. Das in dieser Arbeit verwendete Graphit-Phenolharz-Komposit BBP 4 weist eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit auf. In Strukturebene werden spezifische Widerstände von $50 \, \Omega \, \text{mm}^2 \, \text{m}^{-1}$ und senkrecht zur Strukturebene von $240 \, \Omega \, \text{mm}^2 \, \text{m}^{-1}$ erreicht ($4,2 \cdot 10^3 - 20,0 \cdot 10^3 \, \text{S} \, \text{m}^{-1}$) [107].

Der elektrische Kontaktwiderstand R_K an der Kontaktfläche Bipolarplatte/Gasdiffusionsschicht setzt sich aus zwei Teilwiderständen, Engewiderstand R_e und Fremdschichtwiderstand R_F , zusammen. R_e kommt dadurch zustande, dass mikroskopische Unebenheiten auf Oberflächen zu einer Abnahme der wirksamen Kontaktfläche und folglich zur Limitierung des Stromflusses führen. Mithilfe Gleichung 3.9 lässt sich die tatsächlich in Kontakt stehende Oberfläche beider Materialien beschreiben. An jeder elektrischen Kontaktstelle entsteht dabei ein lokaler Kontaktwiderstand, der von Materialeigenschaft, Kontaktfläche und Anpresskraft der kontaktierten Werkstoffe abhängig ist. E_m ist hierbei das Elastizitätsmodul des Werkstoffes, ϱ der spezifische elektrische Widerstand, h' der quadratische Mittelwert der Höhenverteilung der topographischen Oberflächenrauheit und F_N die Normalkraft, die auf die Kontaktstelle wirkt. Da der Engewiderstand R_e umgekehrt proportional zur Normalkraft F_N ist, wird ein minimaler materialspezifischer Wert erreicht, wenn die Summe der Kontaktflächen durch elastische Verformung die Größenordnung der Materialabmessungen erreicht [117]. Nach dem Modell von Greenwood und Williams werden die topographischen Rauigkeitsspitzen mit der Gauß'schen Normalverteilung beschrieben, woraus ein exponentieller Zusammenhang zwischen Engewiderstand und Anpresskraft ($R_e \sim F_N^{-\gamma}$) resultiert. Der Exponent γ nimmt dabei typischerweise Werte von $0,9 - 1,0$ (im Falle einer plastischen Verformung $0,5$) ein [118].

$$R_e = \frac{E_m \varrho h'}{3,7 F_N} \quad (3.9)$$

Der Fremdschichtwiderstand R_F beeinflusst bei metallischen Werkstoffen den gesamten Übergangswiderstand in hohem Maße. Unedle Metalle neigen an Luftsauerstoff und in korrosiven Medien, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, zur Ausbildung von Passivschichten (Metalloxide, -phosphate) mit halbleitenden oder isolierenden Eigenschaften. Der Fremdschichtwiderstand führt bei metallischen Bipolarplatten zu hohen Überspannungsverlusten, die es in der Brennstoffzellenanwendung zu minimieren gilt.

Die Untersuchung des elektrischen Übergangswiderstandes R_{ges} erfolgte als Vierkontaktnordnung für beidseitig vorbehandelte, ausgelagerte oder beschichtete Werkstoffmuster [94]. Hierbei wird das zu untersuchende planare Materialmuster ganzflächig zwischen zwei Gasdiffusionsschichten positioniert und beidseitig durch zwei Kontaktelemente mittels einer waagerechten Hebelpresse mit einer definierten Anpresskraft belastet, dargestellt in Abbildung 3.5. Die Kontaktelemente dienen zugleich der gleichmäßigen Druckverteilung und dem Anschluss der Messleitungen. Mithilfe der Hebelpresse und einem Übersetzungsverhältnis des Krafthebels von 32 wurden Anpressdrücke im Bereich 20 – 300 N cm⁻² erzielt. Damit stets vertikale Kräfte wirken und eine homogene Druckverteilung resultiert, war der Auslenkungswinkel des Hebelarms bei allen Messreihen <3 °. Um die lokale Druckbeaufschlagung über der gesamten Probenfläche von (30 x 30) mm² zu prüfen, wurde in Vorversuchen mit Abdruckfolie zwischen Werkstoff und Diffusionsmaterial eine gleichmäßige Probenbelastung sichergestellt.

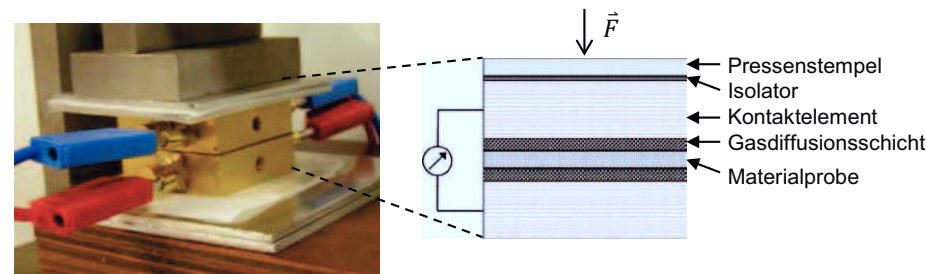


Abbildung 3.5: Messvorrichtung zur Bestimmung des Übergangswiderstandes R_{ges} von beidseitig ausgelagerten bzw. beschichteten Materialmustern.

Der gesamte elektrische Übergangswiderstand R_{ges} in der Messvorrichtung setzt sich aus folgenden Teilwiderständen zusammen: i) zweifacher Kontaktwiderstand $R_{K,M-GDL}$ zwischen Materialprobe und Gasdiffusionsschicht, ii) zweifacher Kontaktwiderstand $R_{K,Au-GDL}$ zwischen Kontaktelement und Gasdiffusionsschicht und iii) Widerstand R_{LA} von Leitungen und Anschlüssen, der aufgrund hochohmiger Spannungsmessung bei Vierpunktmessungen zu geringen Spannungsabfällen führt. Durch die Verwendung von vergoldeten Kontaktelementen aus Kupfer ist der zusätzliche Kontaktwiderstand an der Kontaktfläche Kontaktelement/ Gasdiffusionsschicht deutlich geringer als der Kontaktwiderstand Werkstoff/ Gasdiffusions-

schicht ($R_{K,M-GDL} \gg R_{K,Au-GDL}$). Die elektrischen Leitwiderstände innerhalb der Kontaktelemente $R_{L,Cu}$ und Gasdiffusionsschichten $R_{L,GDL}$, die in der Messanordnung zweimal auftreten, können aufgrund der großen Fläche und der geringen Stromlauflänge vernachlässigt werden.

Für die Erfassung des Kontaktwiderstandes $R_{K,M-GDL}$ zwischen Materialprobe und Gasdiffusionsschicht, wird die Summe der elektrischen Widerstände $R_{K,Au-GDL}$ (ii) und R_{LA} (iii) vom Gesamtwiderstand subtrahiert, siehe Gleichung 3.10. Zur Vereinfachung werden diese Widerstandsanteile (zweimal $R_{K,Au-GDL}$ und R_{LA}) in Gleichung 3.11 zu einem systembedingten elektrischen Widerstand R_{Sys} zusammengefasst, der dem Messaufbau aus Abbildung 3.5 ohne Materialprobe und nur einer Gasdiffusionsschicht entspricht. Um einen einseitigen und flächennormierten Kontaktwiderstand $R_{K,M-GDL}$ zu erhalten, der für die Brennstoffzellenanwendung von Interesse ist, muss noch der verbleibende Widerstandsanteil halbiert und mit der Probenfläche A multipliziert werden.

$$R_{K,M-GDL} = \frac{1}{2} [R_{ges} - (2R_{K,Au-GDL} + R_{LA})] A \quad (3.10)$$

$$R_{Sys} = 2R_{K,Au-GDL} + R_{LA} \quad (3.11)$$

Die Messungen erfolgten bei einer konstanten Stromstärke von 1,0 A und ansteigendem Anpressdruck. Die am Materialsubstrat abfallende Spannung wurde über eine separate Leitung abgegriffen. Mit dem Ohm'schen Gesetz wird der Gesamtwiderstand R_{ges} und mit Gleichung 3.10 der Kontaktwiderstand $R_{K,M-GDL}$ berechnet.

Bei der Fehlerbetrachtung von Kontaktwiderstandsmessungen wurden folgende Messungenauigkeiten berücksichtigt:

- Druckverteilung an der Materialprobe nicht ideal gleichmäßig. Bei einer angenommenen Ungenauigkeit von 5 % kann im gemessenen Druckbereich 20 – 300 N cm⁻² eine Messabweichung von 1 bis 15 N cm⁻² resultieren. Dies entspricht einem Fehler auf den Übergangswiderstand R_{ges} von 3 %.
- Passivierungszustand ändert sich bei vorbehandelten Proben zeitlich. Messungen erfolgten unmittelbar nach Vorbehandlung. Erfassung des Kontaktwiderstandes jeweils nach einer Wartezeit von 10 s nach Aufbringung des Anpressdrucks. Dabei wird ein Fehler auf den Übergangswiderstand R_{ges} von 2 % angenommen.
- Abweichungen bei Kontaktfläche zwischen Materialprobe und Gasdiffusionsschicht. Ungenauigkeit der wirkenden Kontaktbreite von ± 1 mm entspricht einem Fehler auf die Kontaktfläche A von 0,6 cm² (7 %).

Um statistische Messungenauigkeiten möglichst gering zu halten, wurde aus je drei Messreihen pro Materialprobe ein Mittelwert gebildet. Mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung

wurde der Gesamtfehler bestimmt. Folgende Fehlerquellen wurden nicht berücksichtigt: i) chargenabhängige Probenqualität von Metallsubstraten und Gasdiffusionsschichten, ii) Leitwiderstände in Metallproben (da $R_K \gg R_L$ bei geringen Materialdicken $< 0,2$ mm) und iii) Umgebungseinflüsse wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur.

3.5 Charakterisierungsmethoden

Die morphologische Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit sowie die strukturelle Zusammensetzung und die Bindungsverhältnisse von gebildeten Passivierungs- bzw. Deckschichten vor und nach den experimentellen Untersuchungen in Phosphorsäure wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie erfasst. Die infolge des Korrosionsprozesses freigesetzten Metallionen und deren Konzentration in Phosphorsäure wurden massenspektrometrisch analysiert. Im vorliegenden Abschnitt werden kurz die genannten Analysemethoden eingeführt.

3.5.1 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) ist eine bildgebende Untersuchungsmethode, bei der im Ultrahochvakuum ein feingebündelter Primärelektronenstrahl (beispielsweise aus einer emittierenden Wolfram-Glühkathode) im elektrischen Feld beschleunigt und systematisch über die Materialoberfläche geführt wird. Dabei können die Primärelektronen auf unterschiedliche Art mit dem Substrat wechselwirken und dadurch ein Signal mit einer charakteristischen Intensität erzeugen. Die Hauptsignale sind zum einen von der Materialoberfläche zurückgestreute Primärelektronen und zum anderen Sekundärelektronen, die aus den Valenzschalen der in der Probe enthaltenden Elemente herausgeschlagen wurden. Rückgestreute Primärelektronen mit typischen Energien von mehreren Kiloelektronenvolt weisen bei schweren Elementen mit hoher Ordnungszahl (z.B. Übergangsmetalle) hohe Intensitäten auf. Dadurch entstehen Aufnahmen mit ausgeprägtem Materialkontrast, bei denen schwere Elemente helle Bereiche (starke Rückstreuung) und leichte Elemente dunkle Bereiche (geringe Rückstreuung) erzeugen. Detektierte Sekundärelektronen hingegen haben geringe Energien von einigen Elektronenvolt und liefern ein oberflächensensitives Signal aus den obersten Materialschichten. Dadurch kann die Topographie des Substrats analysiert werden.

Zudem können noch weitere Signalarten detektiert werden, die an dieser Stelle nur kurz erwähnt werden. Dabei handelt es sich einerseits um Röntgenstrahlung und andererseits um Auger-Elektronenemission. Röntgenstrahlung wird vom Objekt emittiert, wenn kernnahe Elektronen mittels Primärelektronenstrahl herausgeschlagen und deren Positionslücken

durch energiereichere Elektronen höherer Schalen besetzt werden. Der daraus resultierende energetische Übergang entspricht dabei der Emission von Röntgenquanten, die je nach Wellenlänge charakteristisch für ein bestimmtes Element sind. Reicht die Energie der Röntgenstrahlung aus, um bei bestimmten Atomen Valenzelektronen herauszulösen und zu quantifizieren, so spricht man von Auger-Elektronenemission. Die Detektion der elementspezifischen Röntgenstrahlung, die auch als energiedispersive Röntgenspektroskopie (*engl. Energy Dispersive X-Ray Analysis, EDX*) bezeichnet wird, wurde in dieser Arbeit zusätzlich zu Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Dadurch werden REM-Bilder mit Analysen von der Elementzusammensetzung der Materialprobe ergänzt. In dieser Arbeit wurde die Arbeitsstation Ultra Plus Gemini der Firma Zeiss GmbH verwendet. Die Beschleunigungsspannung der Primärelektronen betrug 3 – 15 keV.

3.5.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*engl. X-Ray Photoelektron Spectroscopy, XPS*) erlaubt eine Untersuchung von Substratoberflächen hinsichtlich chemischer Zusammensetzung und deren Bindungsverhältnisse. Das Messprinzip beruht auf dem äußeren Photoeffekt. Dabei werden durch kurzwellige Röntgenphotonen Rumpfelektronen (sog. Photoelektronen) aus den inneren Atomorbitalen herausgelöst, die mit einer charakteristischen kinetischen Energie E_{kin} aus dem Atomverbund austreten und auf den Detektor (Sekundärelektronenvervielfacher) treffen. Daraus lässt sich die Intensität (Zählrate) als Funktion der orbital- und elementspezifischen Bindungsenergie E_B , die aus der kinetischen Energie nach Gleichung 3.12 ermittelt wird, darstellen. $h\nu$ beschreibt dabei die Energie der Röntgenquanten und Φ_e die analysatorspezifische Austrittsarbeit, die üblicherweise in der praktischen Anwendung als eine Gerätekonstante angesehen wird [62].

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_e \quad (3.12)$$

Aus der Integration der gemessenen Peaks erhält man die chemische Zusammensetzung, wobei das Untergrundsignal der Sekundärelektronen abgezogen werden muss. Sekundärelektronen entstehen bei der Kollision von austretenden Photoelektronen mit weiteren Elektronen. Der entscheidende Vorteil von XPS-Messungen ist die geringe mittlere freie Weglänge λ der Photoelektronen aufgrund von inelastischen Stößen innerhalb des Substratmaterials, wodurch eine oberflächensensitive Untersuchung mit einer Materialtiefe von <5 nm resultiert. Dadurch lassen sich Passivschichten untersuchen, ohne dabei durch das Signal des darunterliegenden Metalls verfälscht zu werden. Da die exakte Bindungsenergie eines Photoelektrons zusätzlich von seinem chemischen Umfeld beeinflusst wird, lässt sich aus der chemischen Verschiebung in den XP-Spektren auch der

Oxidationszustand des detektierten Atoms und die vorliegenden Bindungsverhältnisse in Passivschichten ermitteln. XPS-Untersuchungen wurden am Gerät Phi5000 VersaProbe II (Ulvac-Phi Inc.) mit Al-K α -Röntgenquelle ($h\nu = 1486,6$ eV) und Shirley-Untergrundkorrektur durchgeführt. Die Peaks wurden mit Gauß-Lorentz-Überlagerung (Software Unifit2015) gefittet. Der relative Fehler wird jeweils mit 15 At.% angegeben.

3.5.3 Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasmas

Die optische Emissionsspektrometrie (engl. *Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES*) dient der Analyse gelöster Proben, die mithilfe eines Zerstäubersystems im Argon-Plasma bei ~ 10.000 K angeregt werden. Beim anschließenden Rückgang in den Grundzustand emittieren die enthaltenen Elemente eine charakteristische Strahlung, die im Detektor erfasst wird. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch die proportionale Beziehung zwischen Strahlungsintensität zur Elementkonzentration. In der vorliegenden Arbeit wurde mittels ICP-OES Phosphorsäure nach den elektrochemischen Untersuchungen analysiert, um die Spezies und Quantität der gelösten Metall-Ionen zu bestimmen. Dabei wurde das Spektrometer TJA-IRIS-INTREPID der Firma Thermo Fischer Scientific Inc. benutzt. Die Fehlerabweichung des Spektrometers kann je nach Konzentration der zu analysierenden Lösung sowie der Genauigkeit des Kalibrierstandards bzw. der hergestellten Eichlösung zwischen ± 5 und ± 10 % betragen [119].

4 Physikochemische Korrosion von technischen Metallen in Phosphorsäure

Die nachstehenden elektrochemischen Degradationsuntersuchungen von metallischen Materials substraten in Phosphorsäure wurden mit den Mess- und Charakterisierungsmethoden durchgeführt, die in Kapitel 3 eingeführt wurden. Dabei wurden im Hinblick auf die Verwendung der Werkstoffe als Bipolarplattenmaterial in HT-PEFCs Einflussparameter wie Temperatur, äußeres Potential sowie die resultierenden anodischen Korrosionsströme als Folge der Ausbildung bzw. Degradation von Passivschichten evaluiert. In diesem Kapitel werden verschiedene technische Metalle mit einer Reinheit von >99 Gew.% auf die Eignung als Bipolarplattenmaterial geprüft. In den darauffolgenden Kapiteln 5 und 6 wird der Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Cr/Ni-Edelstählen und Ni-basierten Legierungen hinsichtlich Korrosionsresistenz und Deckschichtaufbau näher diskutiert. Abschließend werden in Kapitel 7 wirksame kohlenstoffbasierte und keramische Beschichtungskonzepte aufgezeigt. Zu Beginn jedes Kapitels wird eine Literaturstudie als Stand der Technik vorgestellt.

Ein korrosionsstabiles metallisches Bipolarplattenkonzept mit einer geringen Materialstärke von 0,1 – 0,2 mm bietet im Vergleich zu graphitischen Bipolarplatten neben fertigungstechnischen Vorzügen auch eine deutliche Steigerung der gravimetrischen bzw. volumetrischen Leistungsdichte (siehe Tabelle 1.1) sowie Langzeitstabilität, da ein Elektrolytverlust durch Eindringen in das Metallgefüge aufgrund der hohen Dichte nicht stattfindet. Die Gewährleistung einer konstanten H_3PO_4 -Menge in der MEA ist für die Langzeitstabilität bei HT-PEFC von signifikanter Bedeutung. Untersuchungen in ~100 Gew.% H_3PO_4 bei 185 °C

haben gezeigt, dass Graphit-Kompositmaterialien (mit einem Polymeranteil von 22 % und 32 %) nach 2000 h Auslagerungszeit eine Säureaufnahme von $1,5 - 9 \text{ mg cm}^{-2}$ aufweisen. Es konnte auch dargelegt werden, dass durch thermoplastische Polymerzusätze (Polyphenylsulfone, Polyethersulfone, Polymethylpentane) eine verminderte H_3PO_4 -Aufnahme und geringere Korrosionsraten als bei duroplastischen Zusätzen (Phenol-Formaldehyd-basierte Harze) resultieren [89]. Die PBI-Membran hat bei einer Dicke von $100 \text{ }\mu\text{m}$ einen H_3PO_4 -Gehalt von bis zu 35 mg cm^{-2} [113]. Ein Verlust von $\sim 25 \text{ \%}$ (9 mg cm^{-2}) führt zu einer kritischen Abnahme der ionischen Leitfähigkeit und folglich zum Einbruch der Zelleistung. Graphit-Phenolharz-Bipolarplatten nehmen in realen *in-situ* Zelltests nach 1600 Betriebsstunden etwa $12 - 23 \text{ \%}$ der gesamten H_3PO_4 -Menge auf [120].

Aufgrund des korrosiven Umfelds durch konz. Phosphorsäure und Betriebstemperaturen von $160 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$ sind bislang keine HT-PEFC-Realisierungskonzepte mit nichtlegierten metallischen Bipolarplatten in der Literatur bekannt (Cr/Ni-Legierungen werden in den folgenden Kapiteln behandelt). Eine umfangreiche Literaturübersicht von Hasenberg et al. hat ergeben, dass (neben den Edelmetallen $\text{Au} < \text{Rh} < \text{Pt} \approx \text{Pd} < \text{Ag}$) $\text{Ta} \ll \text{W} < \text{Mo}$ in $100 \text{ Gew.}\%$ -iger H_3PO_4 ($\sim 72 \text{ Gew.}\% \text{ P}_2\text{O}_5$) und bei Temperaturen bis zu $300 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgrund von stabilen Passivschichten die geringsten Korrosionsraten zeigen [121]. Die Metallauflösung nimmt dabei mit steigender Temperatur bzw. Säurekonzentration zu und mit steigender Auslagerungsdauer ab [122]. Allerdings wurde dabei das elektrochemische Potential nicht berücksichtigt. Auf dem Forschungsgebiet Hochtemperatur-Wasserelektrolyse zur Wasserstofferzeugung (mit phosphorsauren PBI-Membranen bei $T > 100 \text{ }^\circ\text{C}$) wurden Ti, Nb und Ta als Bipolarplattenmaterialien in $85 \text{ Gew.}\%$ -iger H_3PO_4 bei 80 , 120 und $150 \text{ }^\circ\text{C}$ validiert. Die Untersuchungen erfolgten jeweils unter simulierten Bedingungen in einer elektrochemischen Drei-Elektroden-Messzelle, wobei das Elektrolytvolumen nicht angegeben wird. Im Passivbereich bei $0,6 \text{ V}$ (vs. NHE) und $80 \text{ }^\circ\text{C}$ betragen die anodischen Stromdichten bei Ta, Nb und Ti näherungsweise 3 , 60 bzw. $300 \text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$. Bei einem Temperaturanstieg auf $150 \text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die Metalloxidation im Passivbereich bei Ti auf $\sim 280 \text{ mA cm}^{-2}$ und bei Nb auf $220 \text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ zu, was auf einen temperaturabhängigen Passivschichtabbau hindeutet. Bei Ta hingegen zeichnet sich eine stabile Oberflächenpassivierung durch Ta_2O_5 ab. Die anodischen Stromdichten bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen in derselben Größenordnung wie bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Die vergleichsweise starke Steigung der anodischen Teilstromdichte deutet auf eine Potentialabhängigkeit der Passivschicht hin. Bei einer äußeren Polarisierung von 1 V verdreifacht sich die anodische Stromdichte [123, 124].

In der NT-PEFC-Anwendung bei deutlich milderer Bedingungen ($< 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ mit bis zu 2 ppm HF und rund $80 \text{ }^\circ\text{C}$) bietet Ti aufgrund der ausgeprägten Passivierungsaffinität eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit. Ausführlichen Literaturbeiträge finden sich dazu u. a. von Wang und Turner bzw. Tawfik et al. [125, 126]. Die Korrosionsraten sind dabei bei

gleichen Bedingungen mit denen von graphitischen Materialien vergleichbar. Die schützende Ti-Oxidschicht führt allerdings an der Grenzfläche Bipolarplatte/Gasdiffusionsschicht zu einer Erhöhung des Kontaktwiderstandes, wodurch die Brennstoffzellenleistung verglichen mit Bipolarplatten aus Graphit oder Werkstoff 1.4404 abnimmt. Eine ausführliche Einführung des Kontaktwiderstandes erfolgte in Abschnitt 3.4.6. Nach 400 Betriebsstunden stieg dieser bei titanbasierten Bipolarplatten und einem Anpressdruck von 220 N cm^{-2} von $32 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ auf $250 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Zum Vergleich, der Zuwachs bei Werkstoff 1.4404 betrug nach 1300 h von $37 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ auf $44 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Bei graphitischen Bipolarplatten (Poco® Graphit) blieb der Kontaktwiderstand durchweg konstant bei $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ [127]. Hentall et al. zeigten, dass graphitbasierte Materialien (Poco® Graphit und Grafoil®) Kontaktwiderstände bei einem Anpressdruck von 150 N cm^{-2} in der Größenordnung $10 - 20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ aufweisen, während der Kontaktwiderstand an der Grenzfläche Ti/Grafoil® auf $60 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bzw. bei 1.4404/Grafoil® auf $110 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ansteigt. Der hohe Kontaktwiderstand von unbehandeltem Ti und 1.4404 führt maßgeblich dazu bei, dass die Zelleistung im Vergleich zu graphitischen Bipolarplatten deutlich geringer ist (Ti: $0,75 \text{ A cm}^{-2}$; 1.4404: $1,0 \text{ A cm}^{-2}$; Grafoil®: $2,5 \text{ A cm}^{-2}$; je bei $0,6 \text{ V}$) [93]. Eine weitere Methode, um metallische Bipolarplatten für die NT-PEFC-Anwendung vor Degradation zu schützen, ist das Überziehen mit einer dünnen Nb-Schicht. Dies kann durch Plasma-Gasphasenabscheidung erfolgen, woraus bei einer Nb-Schichtdicke von $3 \text{ }\mu\text{m}$ Korrosionsstromdichten $<1 \text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ unter potentiostatischen Bedingungen resultieren. Der Kontaktwiderstand weist (bei $>140 \text{ N cm}^{-2}$) nach den elektrochemischen Tests über 4 h eine Zunahme von $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ auf rund $40 - 50 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ auf [128]. Des Weiteren kann Nb durch Plattieren im Rolle-zu-Rolle-Verfahren mit variierenden Schichtdicken auf ein kostengünstiges Kernsubstrat (Edelstahl 1.4301/1.4404) aufgetragen werden [129-131].

4.1 Temperaturabhängige Degradation von Passivierungsschichten

In diesem Abschnitt wird mit Hilfe des freien Korrosionspotentials E_{cor} , das in Kapitel 2.1.3 beschrieben wurde, die Temperaturabhängigkeit von Passivschichten auf Metalloberflächen untersucht. E_{cor} beschreibt das sich einstellende Mischpotential des Korrosionselements zwischen Oxidations- und Reduktionreaktion für den Fall, dass kein äußeres Potential anliegt. Je höher E_{cor} , desto größer ist die elektrochemische Stabilität des metallischen Substrats in aggressiven Medien. Motivation der Versuche war dabei das Verständnis über den temperaturabhängigen Auf- und Abbau von Passivschichten in Phosphorsäure, die den Kontaktwiderstand an der Grenzfläche Bipolarplatte/Gasdiffusionsschicht und somit auch die Zelleistung in hohem Maße beeinflussen. Bei diesen Messbedingungen wird der

Brennstoffzellenzustand bei offener Klemmspannung ohne Polarisationsstrom (*engl. Open Cell Voltage, OCV*) nachgestellt.

Die Durchführung erfolgte unter simulierten HT-PEFC-Bedingungen in einer Drei-Elektroden Messanordnung mit einem Volumen von 175 ml 85 Gew.-%ige H_3PO_4 . Durch das hohe Elektrolytvolumen wurde sichergestellt, dass eine Elektrolytsättigung mit Metall-Ionen, die zu einer Verminderung des Korrosionsprozesses führen würde, ausgeschlossen werden kann. Nach dem mechanischen und elektrochemischen Abtrag der an Luftsauerstoff gebildeten Oxidschicht (siehe hierzu 3.3 Probenpräparation), begann die Erfassung von E_{cor} bei Raumtemperatur. Nach 20 h nahm die Temperatur mit einer Heizrate von $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (innerhalb von 2 h) auf $130\text{ }^\circ\text{C}$ zu und verblieb für weitere 2 h auf diesem Temperaturniveau. Die zunehmende Dynamik des Siedevorgangs des Wasseranteils (15 Gew.%) in der Phosphorsäure führte bei Temperaturen $>130\text{ }^\circ\text{C}$ zu ungenauen Messungen. Aus diesem Grund wurde in dieser Versuchsreihe eine Temperaturobergrenze von $130\text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt.

Zudem werden auch im weiteren Verlauf dieses Abschnitts Auslagerungsversuche bis zu $160\text{ }^\circ\text{C}$ beschrieben, die in einem offenen Gefäß mit $50\pm 1\text{ g}$ Phosphorsäure durchgeführt wurden. Bei diesen System stellt sich bereits nach wenigen Stunden eine H_3PO_4 -Konzentration von $>95\text{ Gew.}\%$ ein, siehe hierzu die Ausführungen in Kapitel 3.4.1. Die Phosphorsäurezusammensetzung in HT-PEFCs entspricht im OCV-Betrieb in etwa 75 Gew.% P_2O_5 ($\sim 100\text{ Gew.}\%$ H_3PO_4) mit einem Wasserdampfpartialdruck $<10\text{ mbar}$ und bei Last (bis 600 mA cm^{-2}) 70 Gew.% P_2O_5 ($\sim 95\text{ Gew.}\%$ H_3PO_4) bei einem Wasserstoffpartialdruck von näherungsweise 190 mbar [132]. Auch hier sollen durch die relativ große Elektrolytmenge untersättigte *worst-case* Bedingungen sichergestellt werden. Um auch zusätzlich den Sättigungseffekt des Elektrolyts zu berücksichtigen, wurde in einem weiteren experimentellen Schritt ein realistisches HT-PEFC-Umfeld simuliert, indem die Metallproben zwischen zwei Gasdiffusionsschichten (Kohlenstoff-Vlies H2315 von Freudenberg & Co. KG) verpresst wurden, die jeweils 15 mg cm^{-2} 85 Gew.-%ige H_3PO_4 enthielten.

In Abbildung 4.1 a ist der Verlauf von E_{cor} von den untersuchten Metallen Mo, Cu, Ti, Nb, Ni und Al über 20 h dargestellt. Dabei handelt es sich um industrielle Metalle mit einer Reinheit von $>99\text{ Gew.}\%$. Es kann beobachtet werden, dass E_{cor} innerhalb weniger Minuten zunimmt und nach etwa 2 h einen nahezu gleichbleibenden Verlauf aufzeigt. Die sich einstellenden freien Korrosionspotentiale liegen in der Spannbreite von -425 mV (Al), -355 mV (Ti), $\sim 0\text{ mV}$ (Ni), 255 mV (Cu), 395 mV (Nb) und 495 mV (Mo). Lediglich Ti und Cu weisen einen abweichenden Potentialverlauf auf. E_{cor} steigt bei Ti zu Beginn von etwa -250 mV auf -5 mV und sinkt anschließend auf einen Wert von -355 mV , der sich nach 2 h einstellt. Bei Cu nimmt E_{cor} innerhalb von 4,5 h linear von 320 mV auf 255 mV ab und bleibt danach konstant. Die deutliche Zunahme von E_{cor} zu Beginn der Messung lässt sich auf die Passivierung der Metalloberfläche in konz. H_3PO_4 zurückführen. Durch die gebildete

Passivschicht wird die darunterliegende Metalloberfläche vor dem Säureangriff geschützt und die Freisetzung von Metall-Ionen wird unterbunden. Da das Elektrodenpotential durch die elektrochemischen Durchtrittsreaktionen an der Phasengrenzfläche charakterisiert wird (vgl. Kapitel 2.1), verschiebt sich das Elektrodenpotential mit zunehmender Stabilität in edlere Potentialbereiche. Daraus lässt sich ableiten, dass die gebildeten Passivschichten bei Mo und Nb die höchste Schutzwirkung, und bei Ti und Al die geringste Durchtrittsminderung von Metall-Ionen bewirken. Bei Ti kann zudem durch die Zu- und Abnahme von E_{cor} innerhalb der ersten Stunde beobachtet werden, dass die anfangs gebildete Passivschicht nicht langzeitstabil ist und innerhalb von ~1 h wieder abgebaut wird. Bei Cu ist das positive Potential von 255 mV nicht auf die Passivschicht zurückzuführen, sondern auf den halbedlen Charakter des Metalls selbst. Cu besitzt ein Standardpotential E^0 von 350 mV. Die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials lässt sich mit Hilfe der Nernst-Gleichung (Gleichung 2.10) ermitteln. Da bei inerten Metallen die Aktivität der oxidierten Spezies $a_{Cu^{2+}}$ im Elektrolyt sehr gering ist, gilt $a_{Cu^{2+}} \ll a_{Cu}$, wodurch der logarithmische Term der Nernst-Gleichung negativ und das Elektrodenpotential wiederum zu kleineren Werten verschoben wird. Damit lässt sich die Abweichung des gemessenen Elektrodenpotentials vom elektrochemischen Standardpotential erklären.

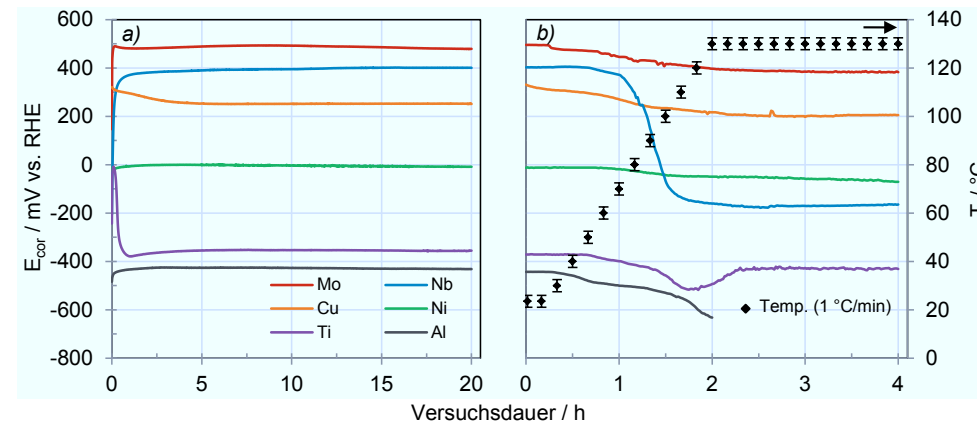


Abbildung 4.1: Verlauf von E_{cor} in ≥ 85 Gew.-%iger H_3PO_4 von technischen Metallen bei a) Raumtemperatur und b) einem Temperaturanstieg bis 130 °C.

In Abbildung 4.1 b ist der Verlauf von E_{cor} bei einem linearen Temperaturanstieg auf 130 °C und bei anschließend konstanter Temperatur dargestellt. Bei Mo, Cu und Al ist ab ca. 35 °C und bei Nb, Ni und Ti ab etwa 60 °C eine beginnende Abnahme von E_{cor} zu erkennen. Bei Erreichen von 130 °C nach 2 h stellt sich erneut ein konstantes Korrosionspotential ein. Nach 4 h Messdauer weist Mo mit 390 mV das höchste und Ti mit -430 mV das niedrigste Korrosionspotential auf. Die größte Potentialdifferenz von 575 mV ist bei Nb, die geringste von 40 mV bei Ni zu beobachten. Das freie Korrosionspotential von Al fiel nach 2 h auf

-615 mV ab und die Materialprobe löste sich vollständig auf. Da die temperaturabhängige Abnahme von E_{cor} einen Anstieg der Korrosionskinetik bzw. die Degradation der Passivschicht widerspiegelt, lässt sich schlussfolgern, dass Nb-Passivierung die geringste Temperaturstabilität aufweist, während Mo den effizientesten Passivierungseffekt zeigt. Ti zeigt auch hier einen Potentialverlauf gegen den Trend. Nach einer anfänglichen Abnahme durchläuft E_{cor} ein Potentialminimum von -515 mV bei 1,7 h und steigt anschließend auf einen konstanten Wert von -430 mV an. Eine mögliche Erklärung für dieses dynamische Passivierungsverhalten ist eine vergleichsweise hohe Porosität von Ti-Oxiden. Die lineare Abnahme von E_{cor} bei Cu lässt sich mit der Temperaturabhängigkeit des Elektrodenpotentials mithilfe der Nernst-Gleichung erklären.

4.1.1 Einfluss der d-Band-Struktur auf die thermodynamische Stabilität von Metalloxiden

In Abbildung 4.1 wurde der Verlauf des freien Korrosionspotentials, das mit dem Auf- und Abbau der Passivschicht korreliert, bei einer konstanten H_3PO_4 -Zusammensetzung von 85 Gew.% und einer Temperaturobergrenze von 130 °C aufgezeigt. In einem offenen System mit 30 ml 85 Gew.%iger H_3PO_4 stellt sich bei 160 °C (wie oben diskutiert) eine H_3PO_4 -Konzentration von >95 Gew% (bei Wasserdampfpartialdruck <100 mbar) ein, die einem realen HT-PEFC-Umfeld entspricht [111, 113, 132, 133]. In diesem Abschnitt wird das Korrosionsverhalten bei höheren H_3PO_4 -Konzentrationen mit den obigen Erkenntnissen bei 85 Gew.%-iger H_3PO_4 verglichen. Dazu werden die Metalle Mo (höchster Wert für E_{cor}), Nb (starker Temperatureinfluss auf E_{cor}), Ti (niedrigstes E_{cor}) und Ni (relativ stabiles E_{cor} bei ~0 V) bei Raumtemperatur, 80 °C und 160 °C für 24 h ausgelagert. In Tabelle 4.1 ist die Masse m der Materialmuster nach der Auslagerung sowie das freie Korrosionspotential E_{cor} aus Abbildung 4.1 gegenübergestellt. Um mögliche Phosphorsäurerückstände auf der Metalloberfläche auszuschließen, wurden die Materialproben vor der Massenbestimmung für 30 min bei 80 °C in 100 ml Milli-Q®-Wasser ausgewaschen. Ti löste sich in Phosphorsäure bereits bei 80 °C vollständig auf. Ni hatte nach 24 h bei 80 °C nur noch 32 % der Ausgangsmasse. Die Nb-Probe zeigte eine angemessene Korrosionsresistenz über 24 h bei 160 °C mit einem Massenverlust von ~20 Gew.%. Mo wies eine außerordentlich hohe Stabilität in Phosphorsäure bei erhöhten Temperaturen auf. Selbst nach 24 h bei 160 °C fand kein Massenverlust statt. Der Vergleich mit den Werten für E_{cor} bestätigt, dass die Korrosionsbeständigkeit maßgeblich durch die schützende Passivierungsschicht bzw. die Höhe von E_{cor} bestimmt wird.

Tabelle 4.1: Masse m von Mo, Nb, Ni und Ti nach den Auslagerungsversuchen in 30 ml konz. H_3PO_4 sowie das freie Korrosionspotential E_{cor} im Temperaturbereich 80 – 130 °C.

	$m_{Rest,RT}/\%$	$m_{Rest,80^\circ C}/\%$	$m_{Rest,160^\circ C}/\%$	$E_{cor,80-130^\circ C}^{17}/mV$
Mo	100,0±0,1	100,0±0,1	99,9±0,1	445 – 380
Nb	100,1±0,1	99,1±0,1	80,9±0,1	300 – -170
Ni	99,0±0,1	32,4±0,1	0	-(20 – 60)
Ti	98,9±0,1	0	0	-(395 – 425)

Zur Beurteilung von Degradationsvorgängen auf der Metalloberfläche durch den Säureangriff wurden Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen herangezogen, die in Abbildung 4.2 bis Abbildung 4.4 für Ti, Ni und Nb gezeigt werden. Aufgrund der hohen Korrosionsstabilität von Mo, konnten keine topographischen Oberflächenveränderungen mittels REM festgestellt werden. Bei Ti, das das niedrigste freie Korrosionspotential bzw. die geringste Passivschichtstabilität aufzeigt, ist bereits nach 24 h Auslagerungszeit in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 bei Raumtemperatur ein deutlicher Oberflächenangriff sowie eine zunehmende Porosität zu beobachten (Abbildung 4.2). Bei 80 °C löste sich das Ti-Substrat bereits vollständig auf.



Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen von Ti a) vor der Auslagerung, b) nach 24 Stunden bei Raumtemperatur in 30 ml >95 Gew.-%-iger H_3PO_4 .

Bei Ni, das mit zunehmender Temperatur einen negativen Verlauf von E_{cor} hat, findet nach 24 h bei Raumtemperatur im Vergleich zu Ti ein geringeres Ausmaß der Oberflächenkorrosion statt, wobei dennoch eine feine und gleichmäßige Materialaufrauung erkennbar ist. Bei einer Auslagerungstemperatur von 80 °C versagt der Passivierungsschutz vollständig und es findet eine hohe Ni-Oxidation statt, die in einer starken

¹⁷ Potentialbereich für E_{cor} im Temperaturbereich 80 – 130 °C; entnommen aus Abbildung 4.1 b.

Oberflächenschädigung resultiert, dargestellt in Abbildung 4.3 c und d. Nach 24 h findet eine Materialauflösung von ~70 Gew.% statt.

Nb unterliegt bei einem Temperaturanstieg über ~80 °C einer signifikanten Abnahme des Korrosionspotentials von etwa 300 mV auf -170 mV, das sich bei 130 °C einstellt. Auslagerungstests mit Nb zeigen in H₃PO₄ bei Raumtemperatur keine Korrosionsschäden. Nach 24 h bei 80 °C sind die ersten Alterungserscheinungen der Passivschicht erkennbar, die sich durch lokale Korrosionsbereiche bemerkbar machen und zur erwähnten Abnahme von E_{cor} führen. Nach 24 h bei 160 °C nimmt die Auflösung der Passivschicht zu, das darunterliegende blanke Metall hält dem Säureangriff nicht stand und die Metallauflösung schreitet voran (siehe Abbildung 4.4 b - d).



Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen von Ni a) vor der Auslagerung, b) nach 24 Stunden bei Raumtemperatur und c, d) jeweils nach 24 Stunden bei 80 °C in 30 ml H₃PO₄ (>95 Gew.%).

Auffällig war bei Nb der Verlust der Duktilität nach den Auslagerungstests bei 160 °C. Diese Eigenschaft lässt sich bei Nb mit der Affinität zur Materialversprödung erklären, die im Grundlagenteil (Kapitel 2.1.1) erklärt wurde. Durch die hohe Adsorptionseenthalpie von Protonen auf der Metalloberfläche und die anschließende Rekombination zu Wasserstoff, werden spannungsinduzierte Risse erzeugt. Diese physikalische Korrosionsart muss bei Nb im Hinblick auf die Anwendung als Bipolarplattenmaterial berücksichtigt werden. Der Grund hierfür ist die hohe Bindungsenthalpie E_{Nb-H} von etwa 350 kJ mol⁻¹ zwischen Nb und Wasserstoff, die die zunehmende Wasserstoffadsorption und die damit verbundene

Metallversprödung begünstigt. Eine geringere Bindungsenthalpie, z.B. bei Pt von E_{Pt-H} 250 kJ mol⁻¹, führt hingegen zu einer verstärkten Wasserstoffentwicklung. Die chemische Wechselwirkung zwischen Metall und Adsorbat spielt bei der Auswahl von Brennstoffzellen-Katalysatoren eine entscheidende Rolle und wird in sogenannten Vulkan-Kurven aufgezeigt, die die Austauschstromdichte j_o als Funktion der Bindungsenthalpie darstellen [24].



Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen von Nb a) vor der Auslagerung, b) nach 24 h bei 80 °C und c, d) jeweils nach 24 h bei 160 °C in 30 ml H₃PO₄ (>95 Gew.%).

Der Korrosionsschutz bei den untersuchten unedlen Metallen basiert auf der variierenden chemischen Stabilität von Oxidschichten, die das darunterliegende Metall als Diffusionsbarriere abschirmen. Mithilfe von DFT-Simulationen¹⁸ aus der Literatur können die experimentell ermittelten Stabilitätsunterschiede erklärt werden. Die Affinität von Metallen Bindungen zu brechen und lösliche Metall-Ionen-Komplexe oder feste Verbindungen (z.B. Metall-Oxide) auszubilden, hängt von Füllungsgrad des d-Bandes im Metall und Kopplungsmatrixelement zwischen Adsorbat- und d-Zuständen ab. Zunächst findet eine Kopplung zwischen einem Adsorbatniveau und den sp-Zuständen des Edel- oder Übergangsmetalls statt, woraus ein bindendes sowie antibindendes Zustandsniveau bzw. eine Verschiebung und Verbreiterung der Adsorbatzustände zu niedrigeren Energien erfolgt, die zu einer

¹⁸ Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) beschreibt quantenmechanische Einflüsse von ortsabhängigen Elektronendichten auf die Oberflächenreaktivität von Festkörpern.

attraktiven Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Metall führt. Die daraus resultierende Adsorptionsenergie ist bei allen d-Band Metallen von ähnlicher Größenordnung. Den entscheidenden energetischen Unterschied liefert die anschließende Kopplung der durch sp-Wechselwirkung hybridisierten Energieorbitale mit den d-Zuständen des Metalls, die wiederum in einer zusätzlichen bindenden und antibindenden Zustandsdichte resultieren. Da das d-Band verglichen mit dem sp-Band bei Metallen relativ schmal ist, wird es modelhaft als einzelnes Orbital mit der Energie des d-Banden-zentrums angenähert. Bei Edelmetallen, wie Au und Cu, liegt das Fermi-niveau über der Energie der höchsten d-Zustände, wodurch bindendes und antibindendes Niveau besetzt werden. Dadurch entsteht eine repulsive Wechselwirkung, die den inerten Metallcharakter erklärt. Bei unedlen Metallen oder katalytisch aktiven Metallen, wie beispielsweise Platin, befindet sich das Fermi-niveau innerhalb des d-Bandes, was dazu führt, dass bei Wechselwirkung mit Adsorbaten lediglich das bindende Orbital besetzt wird und eine attraktive Wechselwirkung entsteht [134].

Die außergewöhnliche Korrosionsresistenz von Mo lässt sich mit der ausgeprägten Mo-O-Bindung der oxidischen Passivschicht erklären. Mit zunehmender Anzahl an d-Elektronen werden die t_{2g} - und e_g -Zustände des d-Bandes zu geringeren Energien verschoben und die Hybridisierung mit 2p-Orbitalen von Sauerstoff begünstigt. Die Bindungsenergie steigt mit zunehmendem Füllungsgrad der bindenden Zustände bzw. sinkt entsprechend bei zunehmender Füllung der antibindenden Zustände [135, 136]. Dieser Trend findet sich auch in der elektrochemischen Spannungsreihe bei Standardbedingungen wieder. DFT-Rechnungen ergeben für Übergangsmetalle der 6. Nebengruppe (Cr, Mo, W) mit vier d-Elektronen in bindenden Zuständen relativ stabile Oxide im Rutil-Typ (MeO_2 , $Me=Cr, Mo, W$). Ab sieben d-Elektronen (Co, Rh, Ir) wird hingegen eine Schwächung der Metalloxidbindung durch Auffüllen von antibindenden π^* -Orbitalen erwartet [137]. Dadurch lässt sich die oben ermittelte Stabilitätsreihenfolge (vgl. Tabelle 4.1) begründen: Ti (2 d-Elektronen) < Ni (8 d-Elektronen) < Nb (3 d-Elektronen) < Mo (4 d-Elektronen)

Neben der idealen Elektronenkonfiguration kommen bei Mo noch indirekte relativistische Effekte hinzu. Schwere Übergangselemente (ab 5. Periode) haben aufgrund der zunehmenden Masse-Geschwindigkeits-Kontraktion durch kernnahe s- und p-Elektronen eine Expansion der d- bzw. f-Orbitale zur Folge. Dadurch wird jeweils deren Energieniveau erhöht und die Bindung zu Sauerstoff gestärkt [138]. Darin liegt die hohe Bindungsenergie zwischen Mo, W, Ta und Sauerstoff begründet [139, 140].

Der Vergleich des Schadensbildes mit der Freisetzung von Metall-Ionen in Abbildung 4.5 bedingt durch die Oxidationsreaktion (gemäß Gleichung 2.4) bestätigt die hohe elektrochemische Stabilität von MoO_2 und geringe Korrosionsbeständigkeit von NiO und TiO_2 . Nach den Auslagerungsversuchen in 50 g konz. Phosphorsäure für 24 h bei Raumtemperatur, 80 °C und 160 °C wurde die Ionenkonzentration (pro Quadratzentimeter

Metallprobe und Gramm H_3PO_4) mittels induktiv gekoppelter optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) bestimmt. Die Ergebnisse korrelieren mit dem Massenverlust in Tabelle 4.1. Während die Konzentration von Mo-Ionen unter der Nachweisgrenze von $5 \mu\text{g}$ liegt, beträgt der Ionen-Austrag bei 160°C im Falle von Nb etwa $200 \mu\text{g}$. Ni weist einen starken Anstieg der Ionen-Konzentration auf 2 mg bei 80°C und $3,2 \text{ mg}$ bei 160°C auf, was einer vollständigen Substratauflösung entspricht. Ti löst sich bereits bei 80°C vollständig auf.

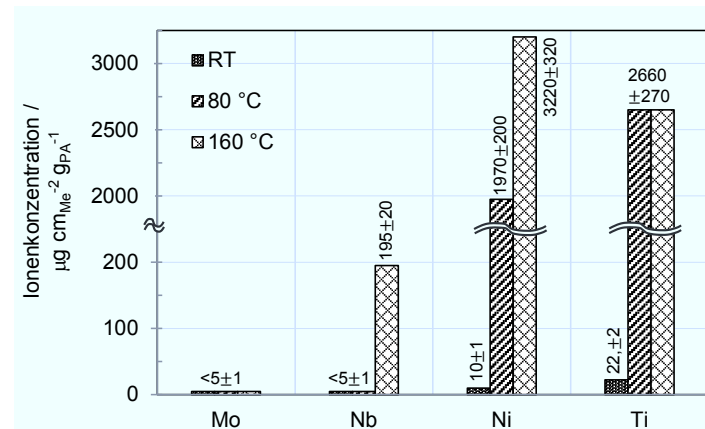


Abbildung 4.5: Metall-Ionenkonzentration nach Auslagerungsversuchen in 30 ml $>95 \text{ Gew.}\%$ -iger H_3PO_4 nach 24 h bei Raumtemperatur, 80°C und 160°C .

4.1.2 Einfluss von Passivschichten auf Kontaktwiderstand zwischen Metall und Gasdiffusionsschicht

Nachdem im vorherigen Abschnitt die chemische Stabilität der Metalloxid-Bindung und deren Bedeutung im Korrosionsschutz diskutiert wurde, soll im Folgenden der Einfluss der Passivschicht auf den elektrischen Kontaktwiderstand untersucht werden. Die Passivierungsaффinität von Metallen sowie die Auswirkungen auf die Leitfähigkeit wurden in Kapitel 2.2.1 ausführlich dargestellt. Die Validierung erfolgte mithilfe der Kontaktwiderstandsmessung nach dem beidseitigen Verpressen der Materialmuster mit Gasdiffusionsschichten, die mit 15 mg cm^{-2} $85 \text{ Gew.}\%$ -iger H_3PO_4 getränkt wurden, über einen Zeitraum von 120 h bei 160°C . Um Phosphorsäurerückstände zu entfernen, wurden die Proben nach dem Auslagerungstest wiederholt in 100 ml Milli-Q®-Wasser für 30 min bei 80°C ausgewaschen bis der pH-Wert dem des reinen Waschwassers entsprach.

In Abbildung 4.6 ist der gemessene Kontaktwiderstand als Funktion des Anpressrucks zwischen 20 N cm^{-2} und 300 N cm^{-2} in logarithmischer Darstellung abgebildet. Dabei wurden die Substrate einerseits mit einer an Luftsauerstoff gebildeten Passivschicht, d.h. wie vom Hersteller erhalten und nur mit Isopropanol gereinigt, und andererseits nach dem anschließenden Kontakt mit H_3PO_4 -getränkten Gasdiffusionsschichten untersucht. Mit

zunehmendem Anpressdruck ist eine exponentielle Abnahme des flächenbezogenen Kontaktwiderstands zu beobachten. Da der Engewiderstand R_E den resultierenden Kontaktwiderstand aufgrund von mikroskopischen Unebenheiten an der Kontaktfläche Metall/Gasdiffusionsschicht stark beeinflusst, führt eine Druckzunahme zu einer Erhöhung der wirksamen Oberfläche. Wie in Abschnitt 3.4.6 im Experimentellteil beschrieben, ergibt sich nach dem Modell von Greenwood und Williams zwischen Engewiderstand und Anpressdruck ein exponentieller Zusammenhang.

Die Untersuchung des Kontaktwiderstandes zeigte hohe materialspezifische Abweichungen. So konnten bei den luftpassivierten Substraten Werte zwischen $65 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und $1000 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 20 N cm^{-2} bzw. zwischen $3 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und $100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 300 N cm^{-2} gemessen werden. Die jeweiligen Kontaktwiderstände nehmen dabei in folgender Reihenfolge zu: $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Mo} \approx \text{Nb} < \text{Ti}$. Dieser Trend lässt sich, wie oben diskutiert, mit dem d-Band-Modell und der Bindungsenergie zu Sauerstoff herleiten. Cu hat als halbedles Metall mit neun d-Elektronen und einem Fermi-niveau über der höchsten Energie des d-Bandes besetzte antibindende Zustände und eine resultierende repulsive Wechselwirkung zu Adsorbaten, woraus eine geringe Sauerstoffbelegung hervorgeht. Ni hat im d-Band ein Elektron weniger und dadurch eine höhere Bindungsenergie zu Sauerstoff.

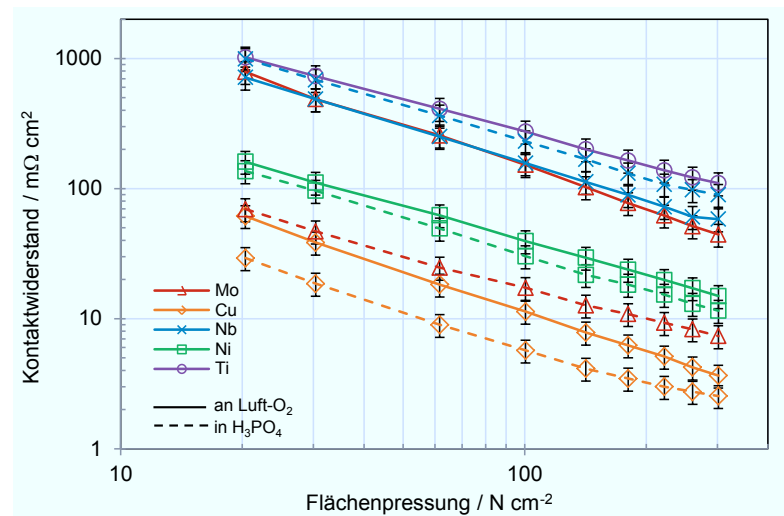


Abbildung 4.6: Kontaktwiderstand in Abhängigkeit vom Anpressdruck zwischen Metall und Gasdiffusionsschicht beruht auf Passivierung i) an Luftsauerstoff und ii) nach 120 h Kontakt mit Gasdiffusionsschicht (getränkt mit 15 mg cm^{-2} 85 %-iger H_3PO_4) bei 160°C .

Die frühen Übergangsmetalle Ti, Mo und Nb hingegeben haben jeweils ungefüllte antibindende π^* -Orbitale und hohe Bindungsenergien zu Sauerstoff. Da die meisten Metall-

Oxide Bandlücken in der Größenordnung von mehreren Elektronenvolt aufweisen (siehe Abschnitt 2.2.1 im Theorieteil), nimmt der elektrische Widerstand an der Kontaktfläche zu.

Bei Mo, Cu und Ni ist der Kontaktwiderstand nach der Auslagerung zwischen zwei H_3PO_4 -Gasdiffusionsschichten geringer als bei der Luftpassivierung. Mo weist dabei die höchste Reduktion des Kontaktwiderstandes um etwa eine Größenordnung auf. Bei Cu liegt die Verringerung des Kontaktwiderstandes im Bereich 32 – 55 %, bei Ni 15 – 25 %. Bei Nb und Ti steigt jedoch der Kontaktwiderstand in H_3PO_4 im Vergleich zum Passivierungsvorgang an Luftsauerstoff an. Während Nb eine Erhöhung um 40 – 55 % aufzeigt, liegt der starke Anstieg des Kontaktwiderstandes bei Ti bei einer angelegten Stromstärke von 1 A außerhalb des Messbereichs. Die Vorgaben des DoE ($<10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 140 N cm^{-2} , vgl. Tabelle 2.2) können demzufolge nur mit Cu und Mo angenähert werden.

Die Abnahme des Kontaktwiderstands nach dem Kontakt mit konz. Phosphorsäure bei 160°C hängt mit der Schichtdickenreduktion der oxidischen Passivschichten zusammen, wohingegen die Zunahme bei Nb und vor allem Ti mit *in-situ* gebildeten Phosphatverbindungen begründet werden kann. Abbildung 4.7 zeigt mithilfe von REM-Aufnahmen die Oberflächenbeschaffenheit nach 120 h Kontakt mit H_3PO_3 -getränkter Gasdiffusionsschicht bei 160°C . Bei Ti sind kristalline Ablagerungen zu erkennen, die im EDX-Analysen ein Elementverhältnis Ti:P:O von näherungsweise 1:2:7 aufweisen, vgl. Abbildung 4.7 a, S2. Dies entspricht *pyro*-Ti-Phosphatverbindungen ($\text{TiH}_2\text{P}_2\text{O}_7$), die sich auf Ti abscheiden. Zudem sind Kohlenstofffasern von der Gasdiffusionsschicht mit einer Dicke von $10 \mu\text{m}$ zu erkennen, die partiell auf der Metalloberfläche haften. Da die Gasdiffusionsschicht mit H_3PO_4 versetzt war, bilden sich auch an der Kontaktfläche Ti/Kohlenstofffaser Ti-Phosphatverbindungen, was im EDX-Spektrum S1 gezeigt wird. In diesem Bereich hat sich nach dem Deassemblieren des Ti/Gasdiffusionsschicht-Verbunds die Kohlenstofffaser gelöst.

Bei Nb bedecken die Korrosionsprodukte im Gegensatz zu Ti die Metalloberfläche nicht homogen, was damit zusammenhängt, dass Nb beständiger ist und die voranschreitende Korrosion kinetisch langsamer abläuft (vgl. auch Abbildung 4.4 c). EDX-Analysen von der Nb-Oberfläche zeigen eine intakte Nb-Oxidschicht, siehe hierzu Abbildung 4.7 b, S1. Der hohe Nb-Anteil von 49 At.% im Vergleich zur Sauerstoffintensität von 13 At.% kommt durch das Messsignal aus dem Metallinneren zustande. Die Ablagerungen weisen eine andere Topografie mit einem Elementverhältnis Nb:P:O von etwa 1:1:6 auf, das Nb-oxy-orthophosphat (NbOPO_4) bzw. Nb-dioxy-metaphosphat (NbO_2PO_3) näher kommt (siehe EDX-Spektrum S2) [141].

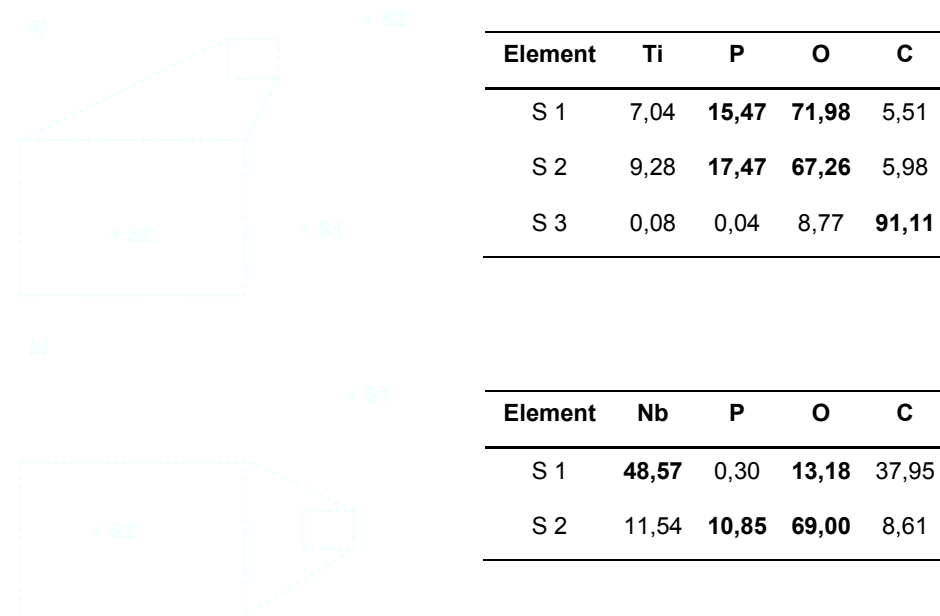


Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen von a) Ti und b) Nb nach 120 h Kontakt mit Gasdiffusionsschicht (getränkt mit 15 mg cm^{-2} 85 %-iger H_3PO_4) bei 160°C sowie mittels EDX-Analyse ermittelte Oberflächenzusammensetzung (Signale jeweils aus K-Schale in Atom-%).

4.2 Potentialabhängige Ausbildung und Degradation von Passivierungsschichten

Da in der Brennstoffzellenanwendung neben der Temperatur auch das äußere Potential einen relevanten Einfluss auf die Bipolarplattendegradation aufzeigt, werden in diesem Kapitel potentialabhängige Korrosionsströme gemessen. Das freie Korrosionspotential E_{cor} , das im vorhergehenden Abschnitt ermittelt wurde, ist eine rein thermodynamische Größe, die das elektrochemische Potential definiert, bei dem sich die Oxidation (Metallauflösung) und Reduktion (Wasserstoffentwicklung/Passivschichtreduktion) kompensieren, d.h. im Umkehrschluss, dass bei einem auferlegtem äußeren Potential unterhalb E_{cor} das Metall stabil ist und beim Überschreiten von E_{cor} die Metallauflösung dominiert. Quantitative Aussagen über Korrosionsraten, die durch die Passivschicht kinetisch gehemmt werden, können allerdings nicht getroffen werden. So können Metalle beispielsweise hohe Korrosionspotentiale und gleichzeitig hohe anodische Korrosionsströme aufweisen.

Die Bipolarplatte wird als Äquipotentialfläche betrachtet, die sich im Brennstoffzellenbetrieb im Kontakt mit Gasdiffusions- und Katalysatorschicht befindet. Der Spannungsabfall an der Grenzfläche Bipolarplatte/Gasdiffusionsschicht betrug nach den Auslagerungsversuchen in Phosphorsäure bei 110 mA cm^{-2} je nach Anpressdruck und Material zwischen 1,5 und 5,8 mV

(Cu) und 10,9 mV und 110,0 mV (Nb). Der Spannungsabfall an der Grenzfläche Gasdiffusionsschicht/Elektrode wird aufgrund der vergleichsweise hohen elektronischen Leitfähigkeit und der nicht stattfindenden Oberflächenpassivierung vernachlässigt. Somit erfährt die Bipolarplatte näherungsweise ein um den Kontaktwiderstand geringeres elektrisches Potential als der Katalysator. HT-PEFCs werden in der Regel galvanostatisch betrieben, wobei sich eine Zellspannung von ~0 V an der Anode und 0,5 – 0,6 V an der Kathode einstellt. Im stromlosen Fall beträgt die offene Klemmspannung zwischen Anode und Kathode bis zu 0,95 V. Da sich die Bipolarplatte im Kontakt mit dem Elektrolyten befindet, benötigt man Kenntnisse über das Korrosionsverhalten von metallischen Materialien in Abhängigkeit von Temperatur und äußerem Potential, um verlässliche Aussagen über deren Eignung in der Brennstoffzellenanwendung treffen zu können.

Die Versuchsdurchführung erfolgte, analog zur Erfassung von E_{cor} , in der Drei-Elektroden-Messzelle mit 175 ml 85 Gew.-%-ige H_3PO_4 . Der entscheidende Vorteil dieser Methodik im Vergleich zu realen Einzelzellmessungen ist, dass die reine Bipolarplattenkorrosion aus der Gesamalterung einschließlich Katalysator- und Membrandegradation, die zu einer Gesamtdegradation beitragen, isoliert und separat betrachtet werden kann. Die Polarisierung begann jeweils bei -0,5 V vs. RHE nach einer Haltezeit von 10 s und verlief *quasi*-galvanostatisch in 10 mV Schritten bis 2,0 V bei Raumtemperatur und bis 1,5 V bei 130 °C. Der Stromtoleranzbereich betrug dabei 10 nA s⁻¹ bei einer minimalen Haltezeit von 1 s und maximalen Haltezeit von 60 s.

4.2.1 Passivierungsschicht als kinetische Korrosionsbarriere

In Abbildung 4.8 sind halblogarithmische Stromdichte-Spannungskurven (Polarisationskurven nach Tafel) bei a) Raumtemperatur und b) 130 °C dargestellt, die materialspezifische Potentialbereiche definieren, in denen das Metall im stabilen, korrodierenden oder passivierten Zustand vorliegt. Liegt eine negative Steigung der *j-E*-Kurve vor, so dominieren dort kathodische Reaktionsprozesse, wie Wasserstoffentwicklung oder Reduktion der Oberflächenpassivschicht. Je geringer die Potentialdifferenz in Relation zum freien Korrosionspotential E_{cor} , umso kleiner ist der Einfluss der jeweiligen Gegenreaktion. Im kathodischen Polarisationsbereich dominiert die Reduktionsreaktion und das Material ist im Idealfall (außerhalb des Tafel-Bereiches) gegen Metallauflösung stabil. Beim Überschreiten von E_{cor} zu höheren Potentialen überwiegt die Oxidationsreaktion (*j-E*-Teilkurve mit positiver Steigung). In diesem Potentialbereich dominiert die anodische Metallauflösung. Nimmt die anodische Stromdichte mit zunehmender Polarisierung nicht weiter zu, sondern fällt der Verlauf zunächst mit zunehmendem Potential ab und bleibt anschließend relativ konstant auf einem Wert, so ist das ein Nachweis für die Passivschichtausbildung, die eine kinetische

Barriere für die Metallauflösung darstellt, siehe hierfür auch eine detaillierte Erklärung in Kapitel 2.2.

Polarisationskurven von Mo, Nb, Cu, Ni, Ti und Al bei Raumtemperatur (Abbildung 4.8 a) zeigen Korrosions- und Passivierungsunterschiede. Mo und Cu haben zwar ein relativ hohes E_{cor} bei 300 mV bzw. 500 mV, jedoch ist beim Überschreiten der genannten Potentiale ein starker Anstieg der anodischen Stromdichte zu erkennen, woraus Stromdichten in der Größenordnung von 5 – 10 mA cm⁻² resultieren. Bei Ni ist der Passivbereich, einsetzend bei Potentialen über 120 mV, bereits ausgeprägter, jedoch sind Oxidationsströme <100 µA cm⁻² nur im Potentialfenster 0,6 - 1,1 V zu beobachten. Bei Al ist eine Oberflächenpassivierung bei $E > E_{cor}$ nicht erkennbar. Die anodische Stromdichte erreicht aufgrund von diffusionskontrollierten Transportprozessen ein konstantes Niveau von 4,3 mA cm⁻². Lediglich die Metalle Nb und Ti weisen im anodischen Potentialbereich ein ausgeprägtes Passivierungsvermögen auf. Bei beiden Materialien werden bei 0,6 V Stromdichten von ca. 1 – 2 µA cm⁻² und bei 1,0 V von etwa 2,5 µA cm⁻² gemessen. Dies entspricht einer Reduzierung der Korrosionsstromdichte um mehr als drei Größenordnungen verglichen mit Mo, Cu oder Al. Da sich E_{cor} bei Nb im negativen Potentialbereich befindet (-210 mV), laufen bei 0 V anodische Auflösungsprozesse mit Stromdichten von 2,4 µA cm⁻² ab. Bei Ti hingegen ist E_{cor} genau bei 0 V vorzufinden. Definitionsgemäß nivellieren sich bei E_{cor} die anodischen bzw. kathodischen Prozesse und die Erfassung der separaten Teilstromdichten erfolgt durch lineare Interpolation von Tafel-Geraden. Die anodische bzw. kathodische Teilstromdichte $j_{a/k}$ beträgt demnach 0,45 µA cm⁻².

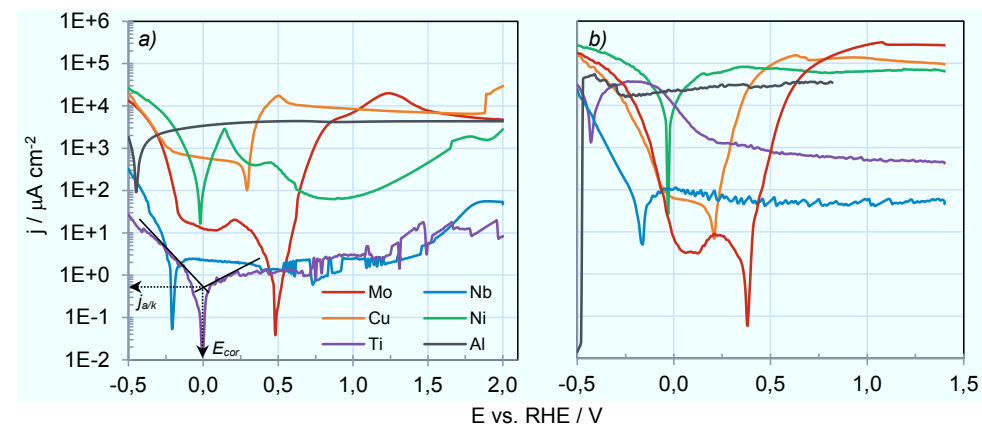


Abbildung 4.8: Tafel-Plots in 85 Gew.-%iger H₃PO₄ von technischen Metallen bei a) Raumtemperatur im Potentialbereich -0,5 – 2,0 V und b) 130 °C im Potentialbereich -0,5 – 1,5 V.

Des Weiteren ist in Abbildung 4.8 a zu erkennen, dass das freie Korrosionspotential E_{cor} mit den bereits in Abbildung 4.1 a ermittelten Werten relativ genau übereinstimmt. Abweichungen

zeigen nur die Metalle Ti und Nb, die (wie in Abbildung 4.1 a gezeigt) erst nach etwa 1 h ein stabiles freies Korrosionspotential von 400 mV (Nb) und -380 mV (Ti) erreichen. Die Aufzeichnung von Polarisationskurven dauert in der Regel etwa 30 min. Daher werden die finalen Werte für E_{cor} nicht erreicht.

Um den Betriebsbedingungen einer HT-PEFC näher zu kommen, wurden auch Polarisationskurven bei 130 °C durchgeführt und mit den Messungen bei Raumtemperatur verglichen, siehe hierzu Abbildung 4.8 b. Auch hier erkennt man positive Werte für E_{cor} bei Mo und Cu und einen starken Anstieg des anodischen Korrosionsstroms auf Werte über 100 mA cm⁻². Die Passivierungsschicht von Ni ist bei 130 °C nicht stabil, was mit ähnlich hohen Auflösungsstromdichten einhergeht. Al weist ein freies Korrosionspotential E_{cor} von -500 mV und anodische Stromdichten von 18 – 33 mA cm⁻² auf. Ti zeigt die größte Veränderung verglichen mit den Messungen bei Raumtemperatur. Zum einen deutet die Verschiebung von E_{cor} bei 130 °C von 0 V zu -380 mV auf eine Degradation der Passivschicht hin, und zum anderen steigt der anodische Strom auf bis zu 31 mA cm⁻² am Fladepotential stark an. Erst ab 400 mV können Stromdichten unter 1 mA cm⁻² erreicht werden. Diese Erkenntnisse gehen mit dem Verlauf von E_{cor} in Abbildung 4.1 b einher und erklären die geringe Korrosionsbeständigkeit von Ti bei zunehmenden Temperaturen in Abschnitt 4.1.1. Nb zeigt bei 130 °C im Passivbereich einen Anstieg der anodischen Teilstromdichte etwa um den Faktor 25. Die freien Korrosionspotentiale stimmen ziemlich genau mit den Werten in Abbildung 4.1 b überein.

Bei dieser potentialabhängigen Versuchsreihe hat sich herausgestellt, dass Nb bei 130 °C die stabilste Passivierungsschicht im anodischen Potentialbereich aufweist. Dennoch liegen die Korrosionsraten bei 0 V in der Größenordnung von 100 µA cm⁻² und im Bereich 0,6 – 1,0 V bei ~50 µA cm⁻². Diese Ergebnisse lassen schlussfolgern, dass in einer realen Brennstoffzelle mit Bipolarplatten aus Nb die anodische Bipolarplattenoberfläche doppelt so schnell korrodieren würde wie die kathodische Bipolarplattenoberfläche. Die DoE-Vorgabe für Korrosionsströme <1 mA cm⁻² können somit mit unbeschichteten Metallen nicht erreicht werden, wobei angemerkt werden muss, dass in realen Brennstoffzellen deutlich weniger Phosphorsäure vorliegt (~1 mg cm⁻²), die wiederum zu Sättigungseffekten und Korrosionsminderung führen. Mo, das sich bei potentialfreien Auslagerungsversuchen in Abschnitt 4.1.1 als äußerst korrosionsbeständig erwies, zeigt beim Überschreiten von E_{cor} (380 mV) einen starken Anstieg der anodischen Korrosionsstromdichte auf >10 mA cm⁻², was die Verwendung als kathodenseitige Bipolarplatte ausschließt.

4.2.2 Durchtrittswiderstand als Messgröße der kinetischen Hemmung

Mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) und der Nyquist-Auftragung lässt sich der Durchtrittswiderstand R_D ermitteln, der die kinetische Diffusionsbarriere der

Metallauflösung (Herauslösen des Metallkations aus dem Metallgitter und Diffusion durch Passivschicht) widerspiegelt. Alle EIS-Untersuchungen wurden potentiostatisch nach einer Haltezeit von 15 min durchgeführt. Das angewandte Ersatzschaltbild (Parallelschaltung zwischen Durchtrittswiderstand R_D und Kapazität C) kann Abbildung 3.4 a entnommen werden. Weitere Messparameter sowie eine detaillierte Beschreibung der Messdurchführung finden sich in Abschnitt 3.4.5.

In Abbildung 4.9 wird anhand (des in dieser Messreihe korrosionsbeständigsten Metalls) Nb dargelegt, dass R_D und C , wie bereits vorher in diesem Kapitel gezeigt, potential- und temperaturabhängig sind. Bei Raumtemperatur nimmt R_D mit zunehmendem Potential von rund $500 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ bei E_{cor} auf $100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ bei 1,4 V ab, dargestellt in Tabelle 4.2 mittels Parameteranpassung durch Software Thales Z 2.0. Die Kapazität, die sich dabei an der Grenzfläche einstellt, liegt in der Größenordnung $9 - 14 \text{ }\mu\text{F cm}^2$. Diese Werte entsprechen den zu erwarteten Doppelschichtkapazitäten bei Metallen (vgl. Abschnitt 2.1.2). Der Korrektorexponent β mit Werten $\geq 0,95$ deutet darauf hin, dass sich dieses Passivierungssystem mit dem Modell des konstanten Phasenelements (*engl. Constant Phase Element, CPE*) gemäß dem verwendeten Ersatzschaltbild relativ genau als Plattenkondensator annähern lässt. Der Ohm'sche Elektrolytwiderstand (85 Gew.-%ige *ortho*-Phosphorsäure) zwischen Nb als Arbeitselektrode und der verwendeten reversiblen Wasserstoffelektrode (HydroFlex von Gaskatel GmbH) in der Drei-Elektroden-Messzelle liegt bei $5,91 \pm 0,33 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$.

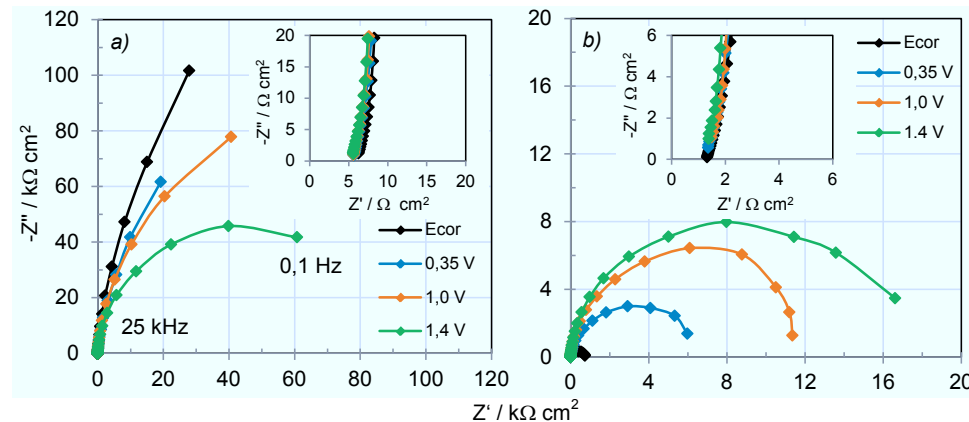


Abbildung 4.9: Nyquist-Plots von Nb im Frequenzbereich 0,1 Hz – 25 kHz bei verschiedenen Potentialen in 85 Gew.-%iger H_3PO_4 bei a) Raumtemperatur und b) 130 °C. Hochfrequenter Bereich ist jeweils vergrößert dargestellt.

Tabelle 4.2: Ermittelte Werte für Durchtrittswiderstand R_D , Kapazität C , Exponent β und Ohm'schen Widerstand R_E nach dem Fitting der Nyquist-Plots aus Abbildung 4.9.

	RT				130 °C			
	E_{cor}	0,35 V	1,0 V	1,4 V	E_{cor}	0,35 V	1,0 V	1,4 V
$R_D / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	504,61	276,10	210,27	99,90	0,74	5,90	12,65	15,85
$C / \mu\text{F cm}^{-2}$	9,12	14,42	11,24	9,20	58,44	14,50	7,39	6,01
$Exp. \beta$	0,96	0,95	0,96	0,97	0,92	0,94	0,97	0,97
$R_E / \Omega \text{ cm}^2$	6,41	5,78	5,75	5,70	1,40	1,43	1,50	1,36

Verglichen mit Messungen bei Raumtemperatur zeigt sich bei 130 °C beim Durchtrittswiderstand R_D ein umgekehrter Verlauf. Aus Tabelle 4.2 geht hervor, dass hier mit steigendem Potential R_D von 740 $\Omega \text{ cm}^2$ bei E_{cor} auf über 15 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ bei 1,4 V zunimmt. Auffällig ist auch, dass bei E_{cor} die Kapazität C auf 58 $\mu\text{F cm}^{-2}$ ansteigt, während im Passivbereich 0,35 – 1,4 V Werte in derselben Größenordnung wie bei Raumtemperatur vorliegen. Der CPE-Exponent β entspricht auch hier mit Werten >0,9 dem eines nicht idealen Kondensators. Abweichungen vom idealen Kondensator (mit $\beta = 1$) kommen beispielsweise durch Rauigkeit, Defekte und Verunreinigungen oder mögliche adsorbierte Ionen zustande [142, 143]. Der Ohm'sche Widerstand R_E beträgt $1,42 \pm 0,06 \Omega \text{ cm}^2$.

Elektrochemische Impedanzmessungen erlauben Aussagen über die Stabilität von Passivschichten. Der Durchtrittswiderstand R_D ist am freien Korrosionspotential E_{cor} (ohne Polarisationsstrom) bei Raumtemperatur um nahezu drei Größenordnungen höher als bei 130 °C (vgl. Tabelle 4.2 und Tafel-Plots in Abbildung 4.8). Dies bedeutet, dass die Passivierungsschicht (Nb-Oxid/-Phosphat) keine ausreichende Schutzwirkung gegen Säurekorrosion bietet und die Kinetik des Ionen-Durchtritts durch die Passivschicht verhältnismäßig schnell abläuft. Die Kapazität C verhält sich bei einem Kondensator indirekt proportional zur Passivschichtdicke d ($C = \varepsilon \varepsilon_0 d^{-1}$), mit ε der Dielektrizitätskonstante der Passivschicht und ε_0 der Vakuumpermittivität von $8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$. Da die Kapazität bei 130 °C im Vergleich zu Raumtemperatur um den Faktor 6,5 zugenommen hat, muss folglich die Passivschichtdicke abgenommen haben. Dieser Zusammenhang konnte bereits beim Cr/Ni-Edelstahl 1.4562 (Alloy 31) in 40 Gew.-%-iger Phosphorsäure bei einer Temperaturzunahme bis 80 °C beobachtet werden [144].

Mit zunehmender Polarisierung innerhalb des Passivbereichs nimmt R_D bei Raumtemperatur aufgrund der voranschreitenden Lochkorrosion ab. Durch das charakteristische Rauschen der Polarisationskurve in Abbildung 4.8 a in Abschnitt 4.2.1 konnte dieser Effekt bereits gezeigt werden. Die Schichtdicke bleibt hingegen nahezu unverändert (keine signifikante

Veränderung der Kapazität). Bei 130 °C hingegen nimmt R_D mit steigendem Potential leicht zu, was mit einer Schichtdickenzunahme (Abnahme von C) einhergeht. Dieses Verhalten spricht dafür, dass der oberflächennahe Passivschichtanteil dichter ist und dadurch eine höhere Diffusionsbarriere aufweist als der äußere Passivschichtbereich.

4.3 Zusammenfassung – Korrosion von technischen Metallen

Das vorstehende Kapitel befasste sich mit der Untersuchung der elektrochemischen Korrosion von technischen Reinmetallen als Bipolarplattenmaterial. Der Einfluss von Temperatur und äußerem Potential auf die Metalloxidation wurde in einer eigens dafür konzipierten Drei-Elektroden-Messanordnung in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 durchgeführt. Als charakteristische Größen wurden hierbei das freie Korrosionspotential E_{cor} und Polarisationskurven im Potentialfenster -0,5 – 1,4 V (vs. RHE) bei Raumtemperatur und 130 °C herangezogen, die mit dem Aufbau bzw. der Degradation von Passivschichten als kinetische Korrosionsbarriere korrelieren. Zudem wurde das HT-PEFC-Betriebsumfeld durch Auslagerungsversuche i) in 50 ± 1 g konz. Phosphorsäure mit untersättigten Bedingungen und ii) zwischen zwei Gasdiffusionsschichten, die 15 mg cm^{-2} 85 Gew.-%-ige H_3PO_4 enthielten, nachgestellt. Die in dieser Arbeit simulierten Versuchsbedingungen haben verglichen mit realen Einzelzellmessungen an HT-PEFCs den entscheidenden Vorteil, dass der Alterungsmechanismus von Bipolarplatten unter brennstoffzellentypischen Bedingungen separat und ohne Beitrag der MEA-Degradation betrachtet werden kann.

Die Ergebnisse zeigen, dass Mo thermodynamisch stabile Oxidschichten ausbildet, die die Metalloberfläche effektiv vor Korrosion schützen. Bei einem Temperaturanstieg von Raumtemperatur auf 130 °C bleibt E_{cor} mit einem leichten Rückgang von 485 mV auf 385 mV (vs. RHE) weiterhin positiv und unterdrückt durch den edlen Charakter (bedingt durch Mo-Oxid) die Wasserstoffentwicklung als Reduktionsreaktion. Nb hingegen weist ab etwa 60 °C einen starken Abfall von E_{cor} auf -170 mV. Diese Beobachtung lässt sich auf eine hohe Passivschichtdegradation und die einsetzende Metallauflösung zurückführen. Ni und Ti haben bereits zu Beginn der Messungen ein negatives E_{cor} von -7 mV und -355 mV, was den Materialverlust bei geringen Temperaturen erklärt. Diese Ergebnisse sind trendgemäß im Einklang mit DFT-Rechnungen in der Literatur, die die Wechselwirkung zwischen Metall und Adsorbat beschreibt. Bei der Mo-O-Bindung sind die d-Zustände des d-Bandes zu geringeren Energien verschoben, wodurch die Hybridisierung mit 2p-Orbitalen von Sauerstoff begünstigt wird. Grundsätzlich nimmt die Bindungsenergie mit zunehmendem Füllungsgrad der bindenden Zustände zu bzw. mit zunehmender Füllung der antibindenden Zustände ab, womit die Instabilität von Nb, Ni und Ti begründet werden kann. Vor der Auslagerung zwischen zwei mit Phosphorsäure getränkten Gasdiffusionsschichten für 120 h lagen die

Kontaktwiderstände an der Grenzfläche Metall/Gasdiffusionsschicht bei einem Anpressdruck von 140 N cm^{-2} bei $8 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (Cu), $29 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (Ni), $102 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (Mo), $113 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (Nb) und $200 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (Ti). Nach den Auslagerungstests nahm der Kontaktwiderstand bei Cu (-50 %), Ni (-25 %) und Mo (-90 %) ab und bei Nb (+50 %) und Ti zu, wobei bei Ti (Ventilmetall) aufgrund der ausgeprägten isolierenden Deckschichtausbildung eine elektrische Leitfähigkeit nicht mehr gegeben war. Folglich erreichen nur Cu und Mo (bei Anpressdrücken über 60 bzw. 200 N cm^{-2}) die Vorgabe von $<10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Der signifikante Anstieg des elektrischen Kontaktwiderstands bei Nb und Ti kann durch die Ausbildung von nicht leitfähigen Metall-Phosphatverbindungen ($\text{TiH}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{NbPO}_4$) auf der Oberfläche erklärt werden.

Die thermodynamische Stabilität steigt mit zunehmenden freien Korrosionspotentialen (E_{cor}) der Metalle, sofern kein äußerer Polarisationsstrom fließt. Wird hingegen ein Potential E auferlegt, so dominiert beim Überschreiten von E_{cor} ($E > E_{cor}$) der anodische Korrosionsstrom, der durch kinetische Aspekte (Ionendurchtritt durch Passivschicht, Diffusion- und Reaktionshemmung) kontrolliert wird. Der Spannungsabfall an der Grenzfläche Metall/Gasdiffusionsschicht war bei 110 mA cm^{-2} und 140 N cm^{-2} in der Spannbreite von rund 2 mV bei Cu und 20 mV bei Nb. Es konnte auch gezeigt werden, dass bei Cu und Mo bei Potentialen über E_{cor} die anodische Korrosionsstromdichte bei Raumtemperatur auf $5 - 10 \text{ mA cm}^{-2}$ und bei 130°C auf über 100 mA cm^{-2} anstieg. Dies lässt darauf schließen, dass in diesem Potentialbereich keine Passivierungsschicht vorliegt. In der Brennstoffzellenanwendung würde dies zu einer hohen Degradationsrate des kathodischen Halbraums durch freigesetzte Metall-Ionen führen. Während die Blockierung von Katalysator und Sulfonsäuregruppen in der Nafion®-Membran durch Metall-Ionen bei NT-PEFCs bereits literaturbekannt ist, sind bei HT-PEFCs bis dato keine fundierten Forschungsergebnisse zu diesem Thema bekannt. Ti und Nb zeigen im positiven Potentialfenster eine Abnahme des Korrosionsstroms bedingt durch die Ausbildung einer Passivschicht. Bei 130°C resultieren bei Nb Korrosionsstromdichten von $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ und bei Ti $\sim 650 \mu\text{A cm}^{-2}$ im Potentialbereich 0,6 – 0,95 V (kathodischer Halbraum in Brennstoffzelle). Diese Messergebnisse sind im Einklang mit Literaturdaten zu Hochtemperatur-Wasserelektrolyse mit Polybenzimidazol-Membranen. Da der Passivschichtabbau bei Ti eine starke Temperaturabhängigkeit aufzeigt, ist die Verwendung in HT-PEFCs ungeeignet. Der Zielwert von $<1 \mu\text{A cm}^{-2}$ konnte bei den untersuchten Materialproben nicht erreicht werden.

Elektrochemische Impedanzmessungen von Nb (geringste Korrosionsströme in durchgeführter Messreihe) unter potentiostatischen Bedingungen mit einem CPE-Element (unter der Annäherung eines nicht idealen Kondensators mit einem Korrektorexponent β von $>0,9$) bestätigten die hohe Metallauflösung am freien Korrosionspotential E_{cor} bei 130°C , die mit geringen Durchtrittswiderständen R_D einhergeht. Im Vergleich zu Messungen bei Raumtemperatur konnte eine Abnahme von R_D um zwei bis drei Größenordnungen ermittelt

werden. Eine deutliche Erhöhung der Kapazität (von $9 \mu\text{F cm}^{-2}$ auf $58 \mu\text{F cm}^{-2}$) deutet gleichzeitig auf eine Reduktion der Passivschichtdicke hin. Im Passivbereich (0,35 – 1,4 V) konnte mit zunehmender Polarisierung bei Raumtemperatur eine Abnahme des Durchtrittswiderstandes R_D von $276 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ auf $100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ gemessen werden, während bei 130°C eine Zunahme von $6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ auf $16 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ beobachtet wurde. Dies ist ein Hinweis auf einen porösen äußeren Passivschichtanteil und einen dichten stabilen oberflächennahen Passivierungsbereich.

Mit dem vorangegangenen Kapitel kann belegt werden, dass kostengünstige (unedle) Reinelemente als Bipolarplattenmaterial aufgrund von hohen Kontaktwiderständen und/oder Korrosionsströmen nicht verwendet werden können. Deshalb fokussieren sich die nachfolgenden Kapitel auf korrosionsbeständige Cr/Ni-Legierungen sowie geeignete Beschichtungskonzepte.

5 Auswirkungen der Zusammensetzung von Cr/Ni-Legierungen auf die Korrosion

Im vorherigen Kapitel wurden bei technischen Reinmetallen sehr hohe anodische Korrosionsströme in Abhängigkeit von Temperatur oder äußerem Potential festgestellt. Der Einsatz der untersuchten Metalle als Bipolarplattenmaterial würde in realen Brennstoffzellen einen signifikanten Metall-Ionenaustrag und hohe Kontaktwiderstände hervorrufen. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Aufklärung der Korrosionsmechanismen von Cr/Ni-Edelstählen und Ni-basierten Legierungen in konz. H_3PO_4 unter Auswirkung der Parameter Temperatur und Elektrolytvolumen. Der Einfluss des äußeren Potentials wird separat im darauffolgenden Kapitel 6 untersucht.

Phosphorsäure ist eine Chemikalie mit moderater Acidität und einer Aktivität als Oxidationsmittel erst bei erhöhten Konzentrationen und Temperaturen. Als wichtiges Ausgangsprodukt für die Herstellung von Düngemittel, als Zusatz in der Lebensmittelindustrie oder als Behandlungsreagenz von Metallen zur Oberflächenphosphatierung findet Phosphorsäure eine breite Anwendung. Bereits für diese Einsatzbereiche wurde das Oxidationsverhalten von zahlreichen Metallen und Legierungen untersucht. Aus dieser Historie heraus haben sich Cr/Ni-basierte Edelstähle mit einem hohen Gehalt an Cr (>12 Gew.%), Ni (>10 Gew.%) und Zusätzen an Mo (>2 Gew.%) sowie Ni-basierte Legierungen mit einem Ni-Anteil >50 Gew.% als geeignet erwiesen. Auch Cu als Legierungsbestandteil kann bis 5 Gew.% zur Korrosionsbeständigkeit von Edelstählen beitragen. Ein hoher Cu-Gehalt wie z.B. bei 2.4360, Monel[®] 400 (30 Gew.%) führt hingegen aufgrund von selektiver Korrosion zu erhöhten Korrosionsraten. Die Korrosionsresistenz

steigt mit zunehmendem Cr- und Mo-Gehalt. Werkstoffe mit einer guten Korrosionsbeständigkeit bei HT-PEFC-ähnlichen Bedingungen (≥ 85 Gew.-%ige H_3PO_4 und Temperaturen >100 °C) sind Illium® G (Ni57 Cr23 Mo6 Cu6), Illium® R (Ni67 Cr22 Mo5 Cu3), 2.4603 (Ni43 Cr30 Mo5 W3 Cu2), 2.4642 (Ni58 Cr29), 2.4618 (Ni45 Cr22 Mo6 Cu2), 2.4856 (Ni58 Cr22 Mo9 Nb4), 2.4819 (Ni57 Cr15 Mo16 W4), 2.4660 (Ni35 Cr20 Mo3), 2.4858 (Ni42 Cr22 Mo3), Aloyco® (Ni29 Cr20 Cu4 Mo3), Worthite® (Ni24 Cr20 Mo3 Cu2), 1.4460 (Cr26 Ni7 Mo2), 1.4449 (Cr18 Ni12 Mo3) und 1.4404 (17 Ni12 Mo2)¹⁹ [86, 121, 145, 146]. Dabei beruht der Schutzmechanismus auf einer doppelschichtigen Oberflächenpassivierung bestehend hauptsächlich aus einer dichten inneren Cr_2O_3 -Schicht und einer porösen äußeren Fe/Ni-Phosphatschicht, die sich aus gelösten Metall-Kationen und Elektrolyt-Anionen bildet, siehe hierzu auch Kapitel 2.2. AES-Untersuchungen an Passivschichten von Werkstoff 1.4404 zeigen eine Anreicherung von Cr, Mo und O im inneren und Fe sowie P und O im äußeren Bereich [147]. Mo bildet zudem stabile Mo^{4+} -Oxide (MoO_2) auf der Metalloberfläche und Mo^{6+} -Verbindungen in Wechselwirkung mit Metall-Ionen in der äußeren Schicht (FeMoO_4) [148, 149]. In Phosphorsäure werden bei Cr/Ni-Edelstählen auch komplexe Mischphosphate aus Mo^{6+} , Cr^{3+} und Fe^{3+} in der äußeren Passivschicht gebildet [150]. W als Legierungszusatz verstärkt die Korrosionsresistenz der äußeren Passivschicht in Form von WO_3 [151, 152]. Da die Materialcharakterisierung in der Literatur bei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt wurde, bestand die Zielsetzung in diesem Kapitel darin, die Passivschichtzusammensetzung von Cr/Ni-Legierungen unter HT-PEFC-Bedingungen zu analysieren sowie deren Eignung als Bipolarplattenmaterial in Abhängigkeit von Temperatur und Phosphorsäurevolumen zu untersuchen.

Neben der chemischen Stabilität eignen sich Cr-/Ni-Werkstoffe auch aus Kostengründen. Eine Abschätzung von Material- und Herstellungskosten für die Verwendung als Bipolarplatten findet sich in Anhang A.2. Daraus resultierend wurde in dieser Arbeit eine Materialauswahl festgelegt, die in Tabelle 3.1 (unter Experimentelles) gezeigt wurde. Dabei wurden die Werkstoffe in drei Kategorien eingeteilt, die sich aus der allgemeinen Literaturstudie ergeben haben: i) Edelstähle mit Fe >65 Gew.%, Cr >15 Gew.% und Ni <15 Gew.%, ii) Ni/Cr-Legierungen mit einem Ni-Gehalt von 25 – 35 Gew.%, Cr ~ 20 Gew.% und Fe <50 Gew.% sowie iii) Ni-Basis-Legierungen mit einem hohen Ni-Anteil über 50 Gew.% und Cr zwischen 15 und 22 Gew.%. Auch wurden Legierungsbestandteile wie Mo, W, Nb, Cu, Ti und Mn berücksichtigt.

¹⁹ Übliche Markenname: 2.4603 – Hastelloy® G-30, 2.4642 – Inconel® alloy 690, 2.4618 – Hastelloy® G alloy, 2.4856 – Inconel® alloy 625 oder Nicrofer® 6020 hMo, 2.4819 – Hastelloy® C-276, 2.4660 – Nicrofer® 3620Nb, 2.4858 – Incoloy® alloy 825 oder Nicrofer® 4221.

5.1 Temperatureinfluss auf die Degradation von Passivschichten

Die Korrosionsresistenz von Cr/Ni-Metallen bedingt durch die an Luftsauerstoff gebildeten Oxidschichten wurde in Auslagerungsversuchen ohne Anlegen eines äußeren Potentials in 50 ± 1 g konzentrierter H_3PO_4 bei Raumtemperatur, 80 °C und 160 °C untersucht. Die Säurekonzentration stellte sich bei 160 °C während der Versuchsdauer von 96 h bei >95 Gew.% ein. Die Zielsetzungen waren dabei die Identifikation der Auswirkung von Legierungszusammensetzung auf die Oxidschichtstabilität sowie die Bestimmung von Korrosionsprodukten im simulierten HT-PEFC-Umfeld. Alle getesteten Materialmuster wurden vor Auslagerungsbeginn nur mit Isopropanol von Verunreinigungen befreit. Auf eine mechanische oder elektrochemische Vorbehandlung wurde verzichtet, um die vorhandene Oxidschicht nicht nachteilig zu verändern. Eine ausführliche Versuchsdurchführung wurde in Abschnitt 3.4.1 beschrieben.

5.1.1 Die Rolle des Nickels bei der Ausbildung von Deckschichten

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Legierungsbestandteile auf temperaturabhängige Korrosionsvorgänge untersucht. Abbildungen 5.1 – 5.4 zeigen REM-Aufnahmen von Materialproben vor und nach der Auslagerung. Exemplarisch wurde aus jeder Materialkategorie (Cr-Edelstahl, Ni/Cr-Legierung und Ni-Basis-Legierung wie in Tabelle 3.1 in Kapitel 3 gezeigt) eine Materialprobe abgebildet, die charakteristische Oberflächenveränderungen widerspiegelt. Werkstoff 1.4404 mit 17 Gew.% Cr und 12 Gew.% Ni weist nach 96 h Auslagerungszeit bei Raumtemperatur keine signifikante Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit auf, siehe hierzu Abbildung 5.1 a und b. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die an Luftsauerstoff gebildete Oxidschicht einen ausreichenden Korrosionsschutz gegen Phosphorsäure bietet. Nach 96 h bei 80 °C hingegen sind deutliche Degradationserscheinungen zu erkennen. Eine flächendeckende Passivierung ist hier nicht mehr gegeben. Aus einer anfänglichen homogenen Loch-/Muldenkorrosion folgt eine voranschreitende Auflösung der Passivschicht (siehe Abbildung 5.1 c). Bei 160 °C kann eine signifikante Veränderung der Oberflächenstruktur beobachtet werden (Abbildung 5.1 d). Die starke Aufrauhung der Metalloberfläche macht deutlich, dass die Passivschicht bei diesen Bedingungen gegen die elektrochemische Korrosion nicht standhalten kann. Ferner 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 O^{2-} - bzw. PO_4^{3-} -Anionen gebildet haben müssen. Auf deren Zusammensetzung wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

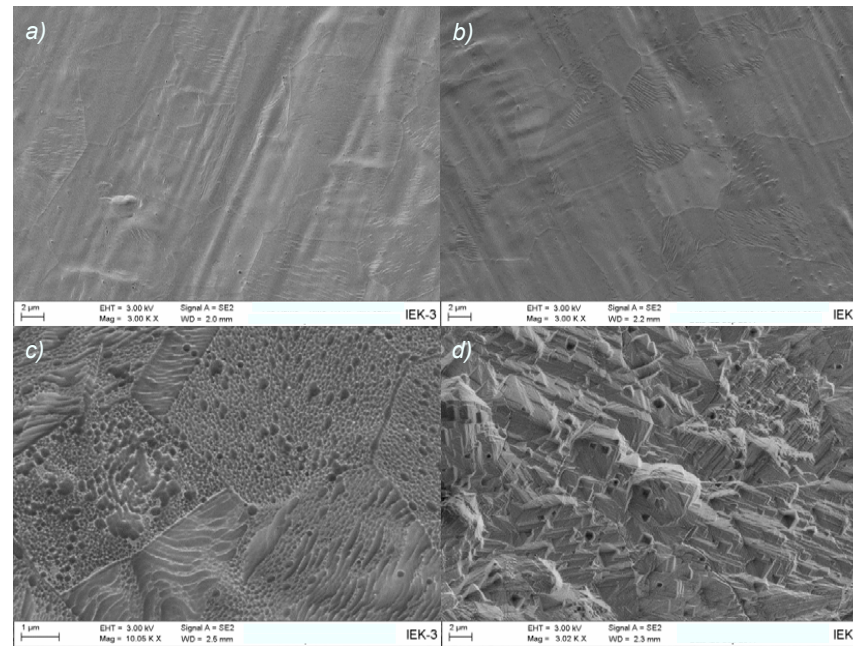


Abbildung 5.1: REM-Aufnahmen von Edelstahl 1.4404 a) vor der Auslagerung und nach jeweils 96 h in Phosphorsäure (≥ 85 Gew.%) bei b) Raumtemperatur, c) 80 °C und d) 160 °C.

Werkstoff 1.4876 aus der Materialgruppierung der Ni/Cr-Legierungen weist trendgemäß auf das gleiche Korrosionsverhalten hin. Während nach 96 h bei Raumtemperatur keine bedeutsamen morphologischen Oberflächenveränderungen zu erkennen sind, zeigt das Schadensbild bei 80 °C Bereiche mit lokalen Korrosionserscheinungen (Abbildung 5.2 a – c). Bei 160 °C versagt allerdings auch hier die Passivschicht nahezu vollständig, siehe Abbildung 5.2 d – f. Es sind Lochfraßstellen und lokale Kristallstrukturen zu erkennen, die verglichen mit der Kristallbildung bei Material 1.4404 deutlich an Größe zugenommen haben. Die Bildung von kristallinen Reaktionsprodukten in Poren, siehe Abbildung 5.2 e, wurde bei Werkstoff 1.4404 nicht beobachtet. Durch diesen Effekt lässt sich schlussfolgern, dass es sich dabei aufgrund des erhöhten Ni-Gehalts von 32 Gew.% um eine starke Freisetzung von Ni-Ionen und eine stattfindende Reaktion mit H_3PO_4 handeln muss.

Analog dazu sieht man auch bei Material 2.4856 (Kategorie Ni-basierte Legierung) mit 22 Gew.% Cr und 58 Gew.% Ni-Anteil ein ähnliches Schadensmuster. Eine anfängliche Schwächung der Oxidschicht in 85 Gew.-%iger H_3PO_4 ist bei 80 °C festzustellen, siehe Abbildung 5.3 a – c. Dabei ist neben Lochkorrosion auch ein Anätzen von Korngrenzen und ein daraus resultierendes Glätten der Oberfläche sichtbar. Bei einer Auslagerungstemperatur von 160 °C lässt sich in Abbildung 5.3 d nach 96 h eine starke 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 ausführlich untersucht.

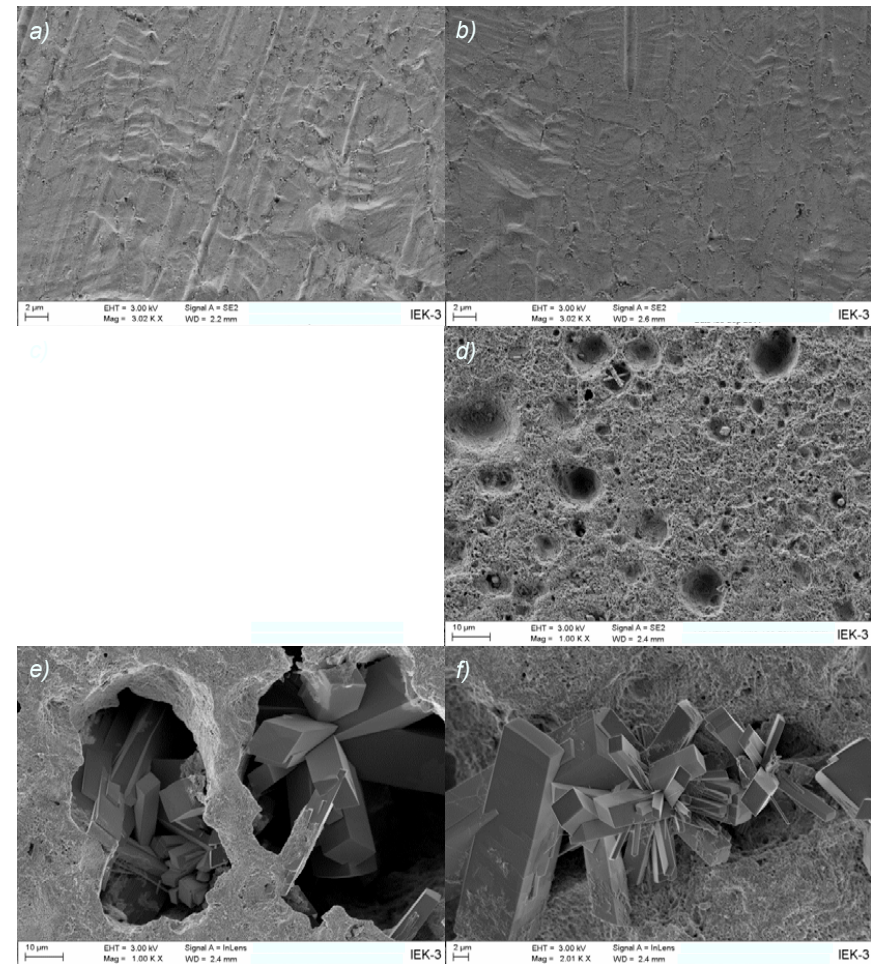


Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen der Ni/Cr-Legierung 1.4876 a) vor der Auslagerung und nach jeweils 96 h in Phosphorsäure (≥ 85 Gew.%) bei b) Raumtemperatur, c) 80 °C und d - f) 160 °C.

REM-Querschnittsaufnahmen von Werkstoff 2.4856 in Abbildung 5.4, die mittels Ar-Ionenstrahl präpariert wurden, belegen, dass die abgeschiedene kristalline Deckschicht in Phosphorsäure bei 160 °C eine Wachstumsdicke von bis zu 150 µm erreicht und die darunterliegende Substratstärke dennoch um etwa 50 % abnimmt. Die hohe Metallauflösung impliziert eine poröse Deckschicht, die die Diffusion von H_3PO_4 bis zur Metalloberfläche nicht vollständig unterbindet.

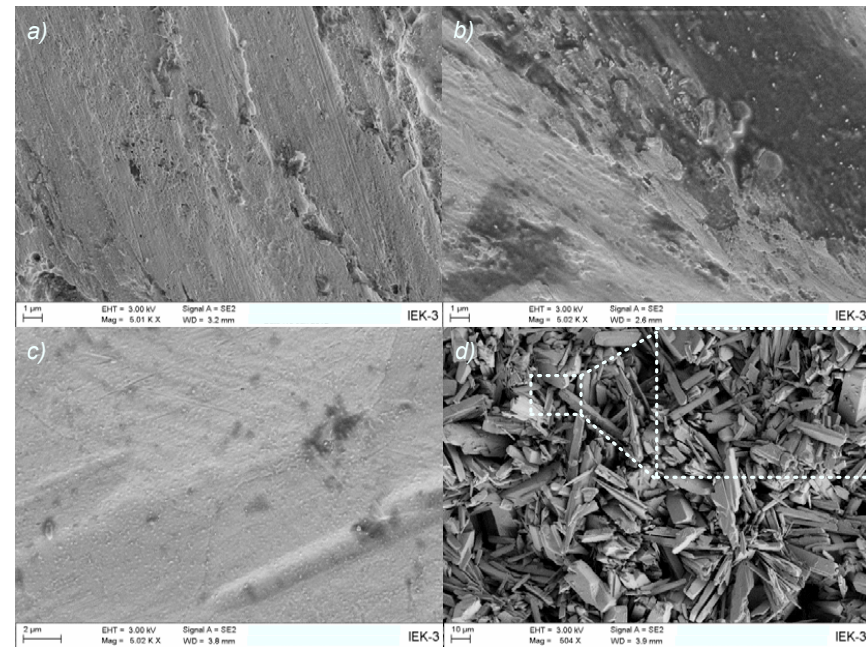


Abbildung 5.3: REM-Aufnahmen der Ni-Legierung 2.4856 a) vor der Auslagerung und nach jeweils 96 h in Phosphorsäure (≥ 85 Gew.%) bei b) Raumtemperatur, c) 80 °C und d) 160 °C.

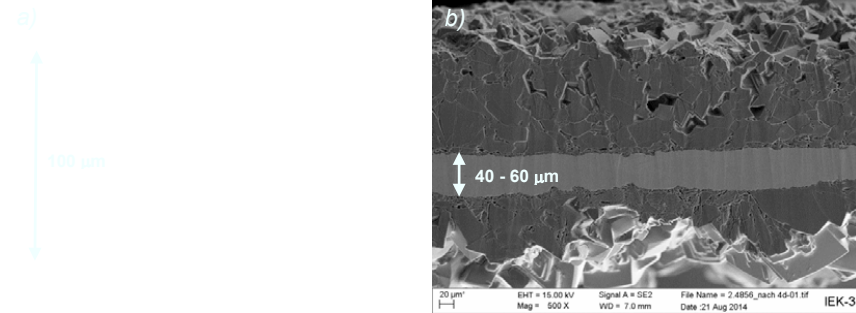


Abbildung 5.4: REM-Querschnittsaufnahmen von Werkstoff 2.4856 a) vor und b) nach Auslagerung in ~95 Gew.-%-iger H_3PO_4 bei 160 °C für 96 h.

Ein hoher Ni-Anteil in einem metallischen Material führt zu einer zunehmenden Ni-Oxidation, die jedoch durch die Bildung von vergleichsweise dicken Deckschichten maskiert und somit dem Elektrolyt entzogen werden, wodurch die absolute Konzentration an Ni-Ionen im Elektrolyt reduziert wird. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 5.5 anhand der Massendifferenz vor und nach dem Auslagerungsversuch bzw. nach dem Auswaschvorgang gezeigt. Nach den Auslagerungsversuchen für 96 h wurden die Proben in 100 ml deionisiertem Wasser 90 min bei 90 °C ausgekocht und gespült, um anhaftende Phosphorsäure-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 (wie in Abbildung 5.1 oben dargelegt) 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 Säure-Einlagerungen oder dem Kondensationsprodukt P_2O_5 erklären. Dies entspricht einer gesamten Massenabnahme von rund 40 Gew.%. 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 (siehe Querschnitt in Abbildung 5.4 oben). 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.

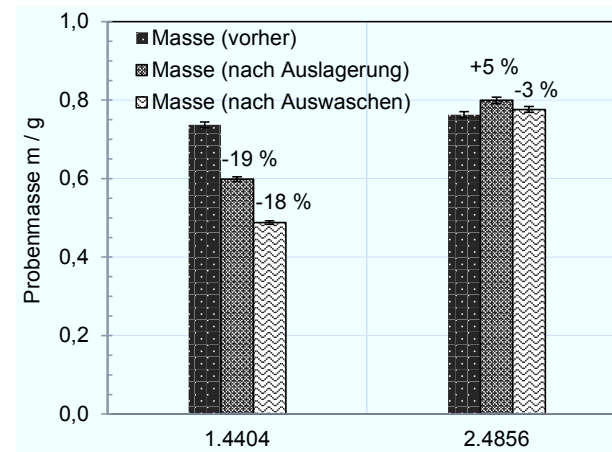


Abbildung 5.5: Massendifferenz von Werkstoff 1.4404 und 2.4856 vor und nach der Auslagerung in ~95 Gew.-%iger H_3PO_4 für 96 h bei 160 ° und nach dem Auswaschvorgang in deionisiertem Wasser für 90 min bei 90 °C.

Analyse der Oberflächenzusammensetzung – Grenzen der natürlichen Passivierung

Um genauere Aussagen über die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte zu treffen, wurden die ausgelagerten Materialmuster mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 aufgezeigt. Um H_3PO_4 -Rückstände auf der Oberfläche zu vermeiden, erfolgten alle Messungen jeweils nach dem Auswaschvorgang in deionisiertem Wasser für 90 min bei 90 °C. Der Ausschluss von Artefakten erfolgte durch Flächenanalysen von $(250 \times 250) \mu m^2$, woraus anschließend ein Mittelwert gebildet wurde. Die Referenzprobe (Ref.) bezieht sich auf das (mit Isopropanol gereinigte) Substrat vor dem Auslagerungsversuch in Phosphorsäure. Bei 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 dem technischen Datenblatt [99]. Lediglich der Ni-Gehalt von 9,5 – 9,8 Gew.% ist um mindestens 1 Gew.% geringer als erwartet. Der C-Gehalt mit 2,6 – 3,5 Gew.% ist deutlich höher als vom Hersteller mit <0,1 Gew.% angegeben. Dies wird durch Verunreinigungen und Adsorptionsprodukte aus der Luft begründet. 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 zum einen Korrosionsprodukte, wie in Abbildung 5.1 d gezeigt, nur in geringem Maße auf der Oberfläche gebildet wurden, und zum anderen die durch den Primärelektronenstrahl (bei einer verwendeten Beschleunigungsspannung von 3 – 15 keV) emittierten Röntgenquanten in einem Raumvolumen mit einem Durchmesser von >100 nm entstehen können. Da Passivschichten in der Regel Schichtdicken von näherungsweise 10 nm aufzeigen, wird der Hauptteil der detektierten charakteristischen Röntgenstrahlung aus dem Metallinneren hervorgerufen. Bei geringerer Beschleunigungsspannung, könnten hingegen Elemente höherer Energie nicht angeregt und nachgewiesen werden.

Tabelle 5.1: EDX-Untersuchungen der Werkstoffe 1.4404, 1.4876 und 2.4856 vor (Ref.) und nach Auslagerung in 50 g konz. Phosphorsäure (≥85 Gew.%) für jeweils 96 h bei Raumtemperatur (RT), 80 °C und 160 °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
1.4876	Ref.	1,90	2,20		43,60	29,10	20,19			0,29	1,02	1,15
	RT	2,20	1,49	0,08	43,58	29,25	20,57			0,25	1,00	1,06
	80°C	1,82	1,76	0,05	43,74	29,80	20,36			0,23	0,65	1,10
	160°C	2,69	4,98	0,75	40,30	26,96	19,99			2,41	0,28	1,11
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	44,98	22,74	0,29	26,11	0,30	0,10	0,32	0,01		0,01

Bei Werkstoff 1.4876 ist bei der Referenzprobe ebenso weniger Ni enthalten als im Datenblatt vorgegeben (Differenz von mind. 1 Gew.%) [102]. Auch hier ist ein relativ hoher Gehalt an Kohlenstoff (1,9 – 2,2 Gew.%) zu erkennen. Betrachtet man den Sauerstoff- und

Phosphoranteil nach 96 h bei 160 °C, so fällt auf, dass beide Peaks eine deutliche Erhöhung aufzeigen. Diese Beobachtung hängt damit zusammen, dass die vereinzelt auf der Oberfläche gebildeten Kristallstrukturen (siehe Abbildung 5.2 e/f) den Gesamtgehalt an Sauerstoff und Phosphor in Relation zur analysierten Fläche anheben. Die Peaks der Übergangsmetalle verzeichnen gleichzeitig einen leichten Rückgang, außer Ti, das von 0,23 – 0,29 Gew.% auf 2,41 Gew.% zunimmt und mit einer Kohlenstoffzunahme einhergeht. Dies ist ein mögliches Indiz für eine Anreicherung von TiC auf der Metalloberfläche.

Bei der Betrachtung von Werkstoff 2.4856 ist zu erkennen, dass auch hier der Ni-Gehalt (53,5 – 56,9 Gew.%) geringer ist als im Datenblatt mit ≥ 58 Gew.% vorgegeben [105]. Der Sauerstoff- und Phosphoranteil steigt nach 96 h bei 160 °C signifikant auf 45,0 Gew.% bzw. 22,7 Gew.% an. Zudem sinken alle Metallsignale (außer Ni) unter 1 Gew.%. Mit diesem Ergebnis wird bestätigt, dass es sich bei der Deckschicht, die in Abbildung 5.3 d und Abbildung 5.4 b gezeigt ist, primär um Ni-Phosphat handelt. Zusätzlich wurden Punktmessungen an gebildeten Kristallen durchgeführt (Abbildung 5.6). Die lokale Untersuchung zeigt das Vorhandensein von Me (Me = Ni, Fe, Cr), O und P im Verhältnis 1:2:7,8 (in Atom-%), was dem Elementverhältnis im Anion PO_4^{3-} sehr nahe kommt. Als mögliche Metall-Kationen kommen dabei Ni- und Fe-Ionen in Frage. Die Oxidationsstufen der Metall-Ionen sowie die Bindungsverhältnisse im Metallphosphatmolekül werden zum Abschluss dieses Abschnitts mittels XPS-Analyse interpretiert.

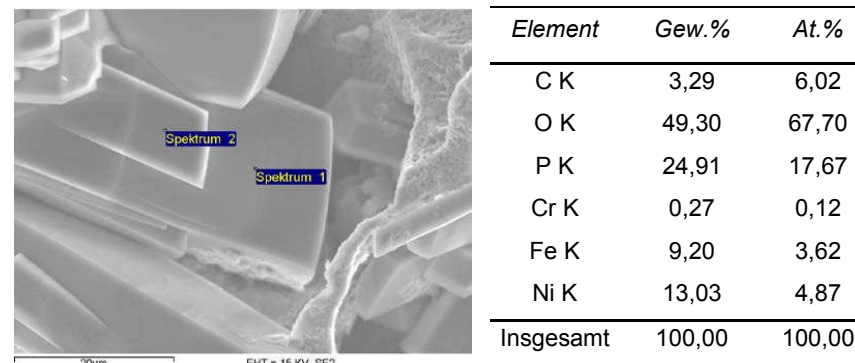


Abbildung 5.6: EDX-Untersuchung der Deckschicht von Material 2.4856 nach der Auslagerung bei 160 °C in ~95 Gew.-%iger H_3PO_4 .

Ortsaufgelöste Zusammensetzung der gebildeten Deckschichten

Um ein detaillierteres Verständnis über die Passivierung von Cr/Ni-basierten Metallen an Luftsauerstoff und die Deckschichtbildung in H_3PO_4 zu bekommen, wurden vor und nach der Auslagerung bei 160 °C mittels Ar-Ionen Querschnitte präpariert und durch eine EDX-Tiefenprofilanalyse auf ihre Beschaffenheit untersucht. Zum Vergleich wurden der Ni-arme

Edelstahl 1.4404 (12 Gew.%) und die Ni-Legierung 2.4856 (58 Gew.%) herangezogen. Bei Material 1.4404 ist (vor der Auslagerung in Abbildung 5.7 a) auf der Oberfläche ein etwa 0,5 μm dicker Bereich mit einem erhöhten Cr- und O-Gehalt zu erkennen. Entsprechend des EDX-Linienprofils (blauer Doppelpfeil) wurde dort hauptsächlich eine Anreicherung von Fe- und Cr-Oxiden detektiert, gemessen in Zählimpulsen pro Sekunde (*engl. counts per second, cps*). Wie zu Beginn dieses Kapitels diskutiert, besteht die innere Passivschicht aus Cr_2O_3 . Dieser Aspekt ist im EDX-Profil daran erkennbar, dass das Cr-Intensitätssignal im Inneren der Oxidschicht geringfügig ansteigt und anschließend nach außen stark abfällt. Da ED-Röntgenspektroskopie immer materialspezifisch ein relativ großes Raumvolumen analysiert, kann die Cr_2O_3 -basierte Passivschicht aufgrund der geringen Schichtdicke nur angedeutet werden. Die Intensitätszunahme über der Passivierungsschicht ist auf Kanteneffekte zurückzuführen und wird nicht weiter berücksichtigt. Ferner ist ab einer Querschnittstiefe von 6 μm ein Anstieg des Cr-Signals um ca. 50 % zu sehen. Offensichtlich ist die Diffusion des Legierungselements Cr im Metallinneren im Zuge der Wärmebehandlung beim Herstellungsprozess stark gehemmt.

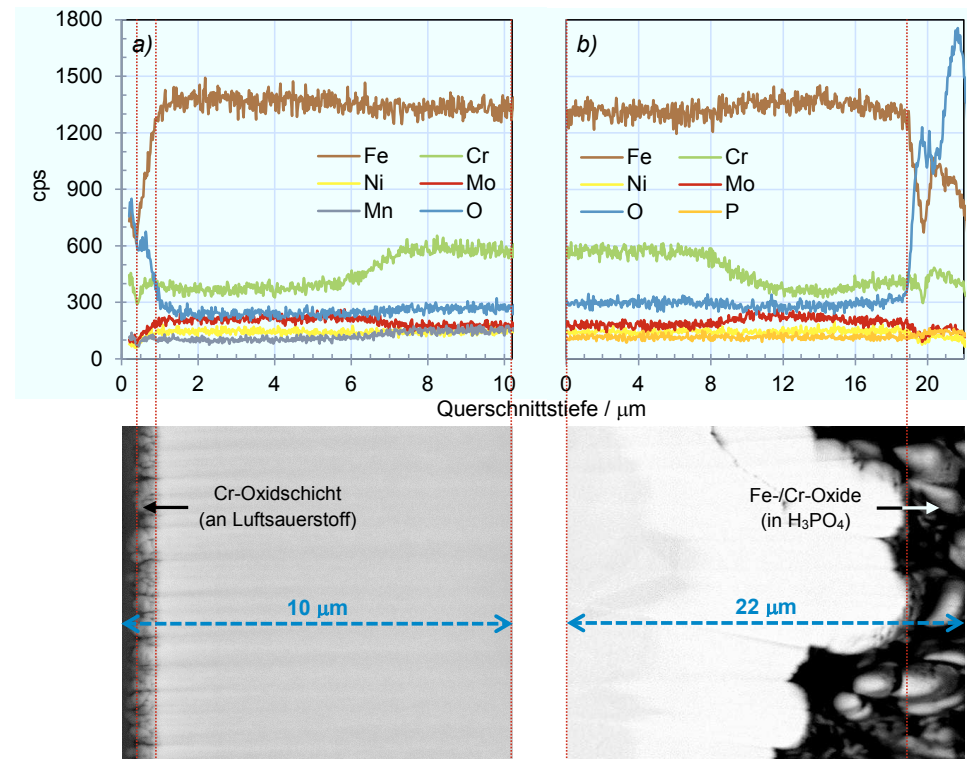


Abbildung 5.7: EDX-Tiefenprofilanalyse (entlang gestricheltem blauem Doppelpfeil) und resultierende orts aufgelöste Elementverteilung von Material 1.4404 a) vor und b) nach Auslagerung in ~95 Gew.-%iger H_3PO_4 bei 160 °C.

In Abbildung 5.7 b ist die Tiefenprofilanalyse von Werkstoff 1.4404 nach 96 h Auslagerung in 95 Gew.-%iger H_3PO_4 bei 160 °C (mit der Metalloberfläche auf der rechten Seite der Abbildung) gezeigt. Wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts mit REM-Aufnahmen und in Tabelle 5.1 belegt, handelt es sich bei der *in-situ* gebildeten Deckschicht im Wesentlichen um Fe- und Cr-Oxide. Die Intensität von Ni und Mo nimmt in der Deckschicht ab. Trotz der Tatsache, dass nach dem Auslagerungstest bei 160 °C die Materialstärke um ca. 50 % abgenommen hat, ist auch hier erneut eine deutliche Cr-Verarmung zur Oberfläche hin auffallend.

Betrachtet man nun zum Vergleich den Passivschichtaufbau von Werkstoff 2.4856 an Luftsauerstoff in Abbildung 5.8 a, so erkennt man hier den Signalanstieg von Cr_2O_3 unverkennbar im inneren Bereich der Passivschicht. Die Intensitäten der restlichen Metalle fallen relativ linear zur Oberfläche ab. Zudem sieht man im oberflächennahen Bereich bis zu einer Tiefe von 6 – 8 μm einerseits eine Mo- und Nb- Anreicherung und andererseits (wie bereits bei Werkstoff 1.4404 in Abbildung 5.7 oben beobachtet) eine Cr-Verarmung.

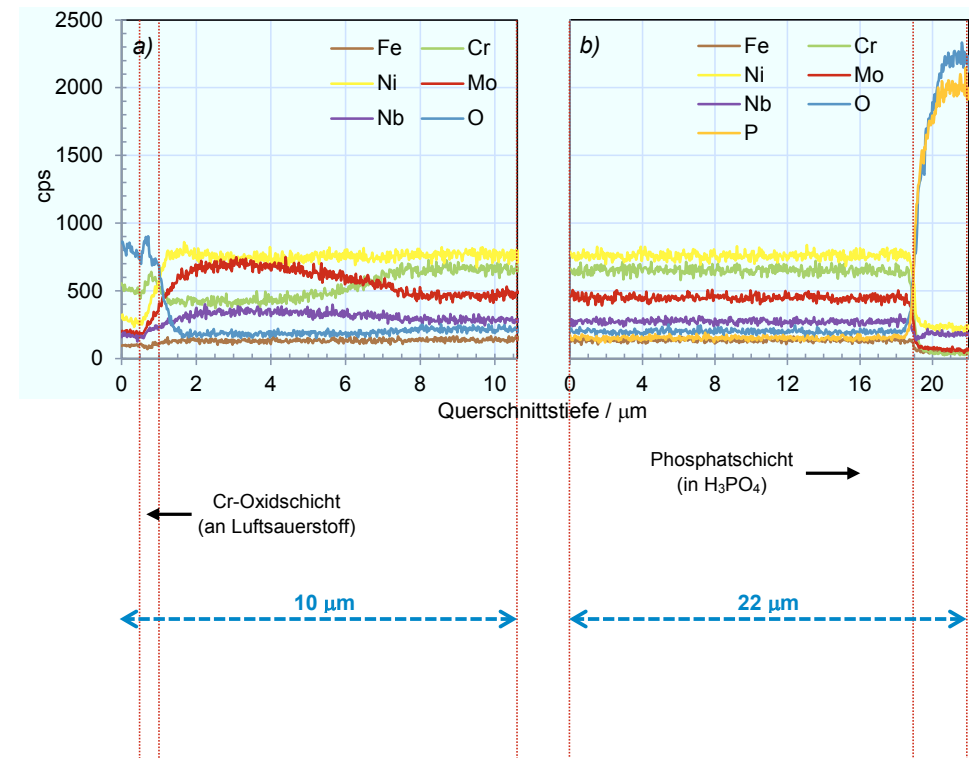


Abbildung 5.8: EDX-Tiefenprofilanalyse (entlang gestricheltem blauem Doppelpfeil) und resultierende ortsauflöste Elementverteilung von Material 2.4856 a) vor und b) nach Auslagerung in ~95 Gew.-%iger H_3PO_4 bei 160 °C.

In der Tiefenprofilanalyse nach der Auslagerung bei 160 °C in H_3PO_4 bestätigt sich das Ergebnis aus Abbildung 5.3 d und Abbildung 5.6. Die Intensität von Sauerstoff und Phosphor steigt in der Deckschicht um mehr als eine Größenordnung, was wie erwartet auf Phosphatverbindungen hindeutet. Grundsätzlich sinken alle Metallsignale in der Phosphatschicht, wobei Ni und Nb die höchsten Intensitäten in Analogie zu Tabelle 5.1 aufweisen. Es lässt sich also schlussfolgern, dass es sich bei der dominanten Deckschicht von 2.4856, die bei 160 °C in H_3PO_4 entsteht, um Ni-Phosphatverbindungen handelt, die durch eine hohe Lösungstendenz von Ni-Kationen mit PO_4^{3-} -Anionen gebildet und auf der Metalloberfläche abgeschieden werden.

Bindungsverhältnisse im Strukturaufbau von Deckschichten

Im vorherigen Abschnitt wurden durch Flächen- und Linienprofiluntersuchungen Kenntnisse über die Zusammensetzung und Schichtdicke von Passivierungsschichten an Luftsauerstoff und in konz. H_3PO_4 bei unterschiedlichen Temperaturen gesammelt. In diesem Abschnitt wird die Oberflächencharakterisierung erweitert, indem mittels XPS-Analyse Aussagen über die exakte Strukturformel sowie Bindungsverhältnisse der gebildeten Deckschichten getroffen werden. Der entscheidende Vorteil der XPS-Analyse ist die sehr geringe Eintrittstiefe von <5 nm, die eine oberflächensensitive Charakterisierung ermöglicht und somit störende Signale aus dem Metallinneren reduziert, was insbesondere für luftoxidierte Passivschichten von großer Bedeutung ist.

In Tabelle 5.2 sind die untersuchten Materialien 1.4404, 1.4876 und 2.4856 aus den Kategorien Cr/Ni-Edelstahl mit einem verhältnismäßig geringem Ni-Anteil von 12 Gew.%, Ni/Cr-Legierung mit einem deutlich höheren Ni-Gehalt von ca. 32 Gew.% und Ni-Basis-Legierung mit annähernd 60 Gew.% Ni gegenübergestellt, vgl. Tabelle 3.1 in Kapitel 3.1. Vor dem Kontakt mit H_3PO_4 wird die an Luftsauerstoff passivierte Metalloberfläche von 1.4404 durch Cr^{3+} - bzw. $\text{Fe}^{2+/3+}$ -Oxid sowie Fe-/Cr-(Oxy)-Hydroxid geschützt. Die Bindungsenergie E_B von Cr-Elektronen aus der $2p_{3/2}$ -Schale bei 576,9 eV kann dabei sowohl Cr_2O_3 als auch $\text{Cr}(\text{OH})_3$ zugeordnet werden. Da die jeweiligen Photopeaks sehr nahe beieinanderliegen, ist eine differenzierte Unterscheidung kaum möglich. Fe $2p_{3/2}$ -Elektronen haben in den Verbindungen Fe_3O_4 , Fe_2O_3 und FeOOH Bindungsenergien von jeweils 708,2 eV, 710,7 eV und 712,1 eV. Die dazugehörigen O 1s-Peaks liegen bei 530,2 – 530,8 eV für Oxide bzw. 532,3 eV für Hydroxide [153-155]. Der Fe-Anteil ist mit etwa 4,7 At.% um den Faktor 1,7 höher als der Cr-Gehalt, wobei das Verhältnis von Metalloxiden zu -hydroxiden mit rund 20 At.% gleich ist. Neben den oxidierten Spezies konnten auch $2p_{3/2}$ -Peaks von metallischem Cr (574,4 eV) und Fe (707,3) detektiert werden, die aus dem Metallinneren unter der Passivschicht herrühren und hier nicht berücksichtigt werden. Mo als Legierungselement mit ~2 Gew.% konnte in der Passivschicht nicht nachgewiesen werden.

Bei Material 1.4876 erkennt man vor der Auslagerung in H_3PO_4 eine natürliche Oberflächenpassivierung basierend auf Cr-, Fe-, Mn- sowie Ni-Oxiden sowie Fe- und Ni-Hydroxiden (vgl. Tabelle 5.2). Cr $2p_{3/2}$ -Elektronen mit einer Bindungsenergie von 576,6 eV können auch bei Werkstoff 1.4876 Cr_2O_3 bzw. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ zugeschrieben werden. Der Photopeak bei 578,3 eV mit einer geringen Intensität von 0,13 At.% wird durch Cr in der Oxidationsstufe +VI in den Verbindung CrO_3 oder CrO_4^{2-} verursacht [155]. Die Fe $2p_{3/2}$ -Peaks im Bereich 708,4 – 711,9 eV stammen, wie bereits bei Probe 1.4404 diskutiert, von Fe-Oxiden und Fe-Oxy-Hydroxiden. Aufgrund des höheren Ni-Gehalts kann hier zusätzlich metallisches Ni bzw. NiO bei 853,1 eV (nicht eindeutig zu unterscheiden) sowie Ni-Hydroxid bei 857,5 eV beobachtet werden [155-158]. Ebenso konnte ein Mn $2p_{3/2}$ -Peak von MnO bei 640,9 eV und der korrespondierende Satellitenpeak bei 645,7 eV erfasst werden [155]. Die O 1s-Elektronen der Oxide liegen bei 530,1 eV und die der Hydroxide bei 532,2 eV. Der Hauptanteil der Passivschicht von Material 1.4876 besteht aus Fe mit 2,3 At.% und Cr mit 1,9 At.%. Mn und Ni haben geringere Anteile von 1,0 At.% bzw. 0,8 At.%. Die Intensität von Metallhydroxiden (32,2 At.%) ist dabei rund dreimal höher als bei Metalloxiden. Die Legierungszusätze Al und Ti in der Größenordnung von ca. 1 Gew.% konnten in der Passivschicht nicht detektiert werden.

Die Analyse von Legierung 2.4856 mit einem geringen Fe-Gehalt (<5 Gew.%) und einem hohen Ni-Anteil von etwa 58 Gew.% sowie Zusätzen an Mo (9 Gew.%) und Nb (4 Gew.%) zeigt das Vorhandensein von Cr^{3+} ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(\text{OH})_3$) bei E_B von 577,0 eV und Cr^{6+} ($\text{CrO}_3/\text{CrO}_4^{2-}$) bei 579,1 eV [154]. Zudem konnten auch ein $2p_{3/2}$ -Peak von NiO bei 853,3 eV sowie $3d_{5/2}$ -Peaks von MoO_3 , NbO und Nb_2O_5 bei Bindungsenergien von 232,6 eV, 203,7 eV und 207,1 eV detektiert werden [155]. Das Verhältnis von Metalloxiden zu -hydroxiden ist auch hier 1:3.

Diese Ergebnisse spiegeln differenzierte Informationen über die vorliegenden Bindungsverhältnisse von luftpassivierten Cr/Ni-Metallen wider und ergänzen die EDX-Analysen in Tabelle 5.1 bzw. Abbildung 5.8. Sie sind in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten, die einleitend in diesem Kapitel vorgestellt wurden. Der Oxidationszustand des Metalls sowie der Charakter des Anions (Elektronegativität, sterische Abschirmung, etc.) bewirken eine spezifische Verschiebung der Bindungsenergie [159]. Bei Verbindungen wie z.B. Cr_2O_3 und $\text{Cr}(\text{OH})_3$ oder Ni und NiO war ein ausreichender Streubereich von E_B nicht gegeben, wodurch eine eindeutige Zuordnung nicht möglich war.

Allgemein gilt bei den in Tabelle 5.2 identifizierten Verbindungen ein Ionenverhältnis (in At.%) von Metall-Kation zu O^{2-} - bzw. OH^- -Anion je nach Oxidationsstufe von 1:1 (z.B. NiO) bis 1:4 (CrO_4^{2-}). Das gemessene Gesamtverhältnis von Me/O ($\text{Me} = \sum \text{Cr, Fe, Ni, ...}$) beträgt jedoch bis zu 1:8. Der Sauerstoffüberschuss kommt durch partielle Kohlenstoffbindungen auf der Metalloberfläche aus der Atmosphäre zustande. Die gemessenen C 1s-Peaks ergaben bei

allen luftoxidierten Werkstoffen in der Summe näherungsweise 35 – 50 At.% (Rest der Gesamtquantität in At.% in Tabelle 5.2). Sie setzen sich aus einem Hauptpeak bei einer Bindungsenergien von 285,0 eV, einem weiteren Peak bei 286,4 eV sowie einem kleinen Peak bei 288,7 eV zusammen und können Kohlenwasserstoffbindungen (C-C und C-H), C-O-Einfachbindungen (C-OH und C-O) sowie Carbonylgruppen (C=O) zugeordnet werden [157, 160, 161]. Das relative Verhältnis liegt bei allen Proben bei rund 70 %, 20 % und 10 %.

Wie in Tabelle 5.3 dargestellt, hat sich die Oberflächenzusammensetzung nach der Auslagerung der Metallmuster nach 96 h (in 50 ± 1 g ~ 95 Gew.-%-iger H_3PO_4 bei 160 °C) durch die Ausbildung von *in-situ* gebildeten Phosphat-Deckschichten stark verändert. So konnte bei Werkstoff 1.4404 neben Fe_2O_3 bei Bindungsenergie E_B von 710,0 eV auch Fe-Phosphid (Fe_2P) bei 707,7 eV sowie Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Phosphat mit den entsprechenden Bindungsenergien von 712,0 eV und 714,9 eV detektiert werden [153, 160, 162]. Bei Fe $2p_{3/2}$ -Elektronen bei 712,0 eV kann allerdings aufgrund überlappender Peaklage nicht zwischen Fe-Phosphat und Fe-Oxy-Hydroxid unterschieden werden. Des Weiteren ist nun auch NiO und $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bei 853,9 eV und 856,8 eV in der Deckschicht vorzufinden. Die entsprechenden O 1s-Peaks von Ni- und Fe-Oxid findet man bei 529,2 eV und 530,7 eV. Beim PO_4^{3-} -Molekül unterscheidet man zwischen nicht überbrückten ($\text{R-O-P}\underline{\text{O}}_3^{2-}$) und überbrückten Sauerstoffatomen ($\text{R-}\underline{\text{O}}\text{-PO}_3^{2-}$) bei E_B von 532,1 eV bzw. 533,7 eV [160], wobei ersteres mit 35,5 At.% rund neunmal häufiger vorkommt. Der Peak bei 532,1 eV korreliert auch mit dem Sauerstoffatom im Hydroxid-Anion. Phosphor $2p_{3/2}$ -Photopeaks der Phosphid- und Phosphatverbindungen liegen bei 131,6 eV und 133,5 eV. Metallische Peaks von Cr und Cr_2O_3 (innere Passivschicht) konnten nach der Auslagerung in Phosphorsäure nicht mehr erfasst werden, da die gebildete Deckschicht diese überdeckt. Aufgrund des hohen Fe-Anteils in Material 1.4404 stellt die Fe-Konzentration mit 11,3 At.% den Hauptanteil der Deckschicht. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Phosphor im PO_4^{3-} -Molekül beträgt 3,3. Der geringe Phosphorüberschuss deutet darauf hin, dass sich neben Metallphosphaten auch Phosphonate mit den Strukturformeln MeH_2PO_3 oder Me_2HPO_3 gebildet haben.

Tabelle 5.2: XPS-Analyse von (an Luftsauerstoff gebildeten) Passivschichten auf den Werkstoffen 1.4404, 1.4876 und 2.4856.

Schale	E_B / eV	Vbg.	Quant. / At. %	Ges.quant. / At. %
1.4404	Cr 2p _{3/2}	574,41 Cr⁰	0,47	3,26
		576,89 Cr₂O₃ / Cr(OH)₃	2,79	
	Fe 2p _{3/2}	707,30 Fe⁰	1,22	5,99
		708,19 Fe₃O₄	0,9	
		710,68 Fe₂O₃	2,65	
		712,07 FeOOH	1,16	
	O 1s	530,17 Fe₂O₃ / Cr₂O₃	11,63	41,72
		530,79	9,86	
		532,34 FeOOH / Cr(OH)₃	20,23	
1.4876	Cr 2p _{3/2}	574,33 Cr⁰	0,62	2,52
		576,57 Cr₂O₃ / Cr(OH)₃	1,77	
		578,30 CrO₃ / CrO₄²⁻	0,13	
	Fe 2p _{3/2}	707,17 Fe⁰	0,51	2,8
		708,41 Fe₃O₄	0,44	
		710,63 Fe₂O₃	0,6	
		711,92 FeOOH	1,25	
	Ni 2p _{3/2}	853,12 Ni⁰ / NiO	0,64	0,76
		857,48 Ni(OH)₂	0,12	
	Mn 2p _{3/2}	640,85 MnO	1,09	1,71
		645,68 Sat.peak Mn ²⁺	0,62	
	O 1s	530,11 Fe₂O₃ / Cr₂O₃	13,3	55,66
		532,20 FeOOH / Ni(OH)₂	32,22	
2.4856	Cr 2p _{3/2}	574,31 Cr⁰	1,38	3,55
		576,96 Cr₂O₃ / Cr(OH)₃	2,01	
		579,06 CrO₃ / CrO₄²⁻	0,16	
	Ni 2p _{3/2}	853,27 Ni⁰ / NiO	1,75	1,75
	Mo 3d _{5/2}	228,04 Mo⁰	1,1	1,47
		232,61 MoO₃	0,37	
	Nb 3d _{5/2}	203,69 NbO	0,78	2,8
		207,09 Nb₂O₅	2,02	
	O 1s	530,51 Cr₂O₃	13,3	45,52
		532,30 Cr(OH)₃	32,22	

Tabelle 5.3: XPS-Analyse von Deckschichten auf den Werkstoffen 1.4404, 1.4876 und 2.4856 nach Auslagerung in ~95 Gew.-%-iger H_3PO_4 bei 160 °C für 96 h.

	Schale	E_B / eV	Vbg.	Quant. / At. %	Ges.quant. / At. %
1.4404	Fe 2p _{3/2}	707,71	Fe⁰ / FeP	2,34	11,34
		710,03	Fe₂O₃	4,2	
		712,03	FeOOH / Fe₃(PO₄)₂	2,86	
		714,96	FePO₄	1,94	
	Ni 2p _{3/2}	853,87	NiO	0,32	2,02
		856,81	Ni(OH)₂	1,31	
		860,91	Sat.peak Ni ²⁺	0,39	
	O 1s	529,23	NiO	9,98	59,81
		530,68	Fe₂O₃	10,26	
		532,10	OH⁻ / PO₄³⁻_(nb)	35,5	
		533,67	PO₄³⁻_(b)	4,07	
	P 2p _{3/2}	131,59	FeP	3,07	15,04
		133,48	PO₄³⁻	11,97	
1.4876	Fe 2p _{3/2}	709,47	Fe₂O₃	1,63	4,96
		711,35	Fe₃(PO₄)₂	1,49	
		714,58	FePO₄	1,57	
		718,08	Sat.peak Fe ³⁺	0,27	
	Ni 2p _{3/2}	856,33	Ni(OH)₂	2,41	7,26
		857,53	Ni₂O₃ / NiPO₄	1,95	
		861,13	Sat.peak Ni ²⁺	2,32	
		863,65	Sat.peak Ni ³⁺	0,58	
	O 1s	531,17	Fe₂O₃ / Ni₂O₃	27,41	59,92
		532,51	OH⁻ / P_xO_y_(nb)	32,51	
	P 2p _{3/2}	133,40	PO₄³⁻	5,16	17,15
		134,60	P₂O₅ / PO₃⁻	11,99	
2.4856	Ni 2p _{3/2}	857,41	NiPO₄	2,49	8,94
		858,59	Ni_xP_yO_z	2,71	
		861,71	Sat.peak Ni ²⁺	1,67	
		864,46	Sat.peak Ni ³⁺	2,07	
	O 1s	532,17	P_xO_y_(nb)	35,74	59,22
		533,63	P_xO_y_(b)	23,48	
	P 2p _{3/2}	134,04	P_xO_y	18,58	18,58

Bei Werkstoff 1.4876 konnte eine ähnliche Zusammensetzung der Deckschicht gemessen werden. Neben Fe-/Ni-Oxid/-Hydroxid sowie Fe-Phosphat bei charakteristischen Bindungsenergien ist hier (bedingt durch den höheren Ni-Gehalt) ein zusätzlicher Ni $2p_{3/2}$ -Photopeak (857,5 eV) von Ni in der Oxidationsstufe +III zu sehen, der Ni_2O_3 oder $NiPO_4$ zugeordnet werden kann [157, 158, 163]. Der Phosphorgehalt hat bei 1.4876 im Vergleich zu 1.4404 von 12 At.% auf 17 At.% (+40%) zugenommen. Neben Phosphonaten können hier auch Phosphorsäurerückstände (P_2O_5) enthalten sein (E_B von 134,6 eV bei P $2p_{3/2}$ -Elektronen) [155].

Bei der Ni-Legierung 2.4856 mit ~56 Gew.% Ni-Anteil besteht die Deckschicht ausschließlich aus Ni-Phosphatverbindungen. Dabei kann es sich um $Ni(PO_4)$ oder $Ni_2P_2O_7$ mit resultierenden Bindungsenergien von 857,4 eV und 858,6 eV handeln [163]. Der P- und O-Überschuss kann durch Phosphorsäurerückstände (P_2O_5) erklärt werden.

Bei den ausgelagerten Materialproben nahm mit steigendem Ni-Gehalt die Deckschichtbildung infolge von Ni-Phosphatverbindungen zu. Hiermit wurden die Ergebnisse aus REM-/EDX-Untersuchungen in Tabelle 5.1 sowie Abbildung 5.6 und Abbildung 5.8 bestätigt. Eine Anwesenheit von Legierungszusätzen, wie Mo (1.4404), Al/Ti (1.4876) oder Mo/Nb (2.4856), konnte in den Deckschichten nach der Auslagerung nicht identifiziert werden. C 1s-Peaks von adsorbiertem Kohlenstoff auf der Probenoberfläche betrugen zwischen 10 At.% und 13 At.%. Dabei handelt es sich um Kohlenwasserstoffe (285,0 eV) mit C-O-Einfachbindungen (286,5 eV) [161]. C-O-Doppelbindungen im Bereich von 288,7 eV konnten (im Gegensatz zu luftpassivierten Proben, siehe oben) nach der Auslagerung nicht detektiert werden.

5.1.2 Der Einfluss von Molybdän auf die Stabilität von Passivschichten

Bei einem erhöhten Mo-Anteil im Metall, wie bei Legierung 2.4819 (16 Gew.%), nimmt die Korrosionsresistenz deutlich zu, was sich dadurch bemerkbar macht, dass der Metall-Ionenaustrag signifikant abnimmt und folglich ein Wachstum von dicken Phosphatschichten auf der Metalloberfläche verringert wird (vgl. Material 2.4856 oben). Die Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit sowie die Ionenkonzentration im Elektrolyt werden in den nachstehenden Abschnitten beschrieben werden. In Tabelle 5.4 wird die Zusammensetzung der Passivschicht nach der Auslagerung in Phosphorsäure bei 160 °C dargestellt. Im Vergleich zu Material 2.4856 (Tabelle 5.3) machen sich bei der XPS-Analyse zwei deutliche Unterschiede bemerkbar. Zum einen bildet Mo(V)- und Mo(VI)-Oxid mit Bindungsenergien E_B bei 230,0 eV und 232,2 eV eine stabile Korrosionsbarriere, und zum anderen sinkt infolgedessen der Ni-Phosphatanteil, der nur noch max. 1 At.% ausmacht, vgl. 2.4856 mit 5,2 At.%. Neben Mo-Oxid tragen des Weiteren auch Cr-Oxid bzw. Hydroxid (575,5 eV und 577,0 eV), Ni-Hydroxid (856,3 eV) sowie Ni^{2+} - und Ni^{3+} -Oxid (854,0 eV und 857,3 eV) zur Stabilität bei. Die Peaks der korrespondierenden O 1s- und P $2p_{3/2}$ -Elektronen finden sich bei

Bindungsenergien von 529,9 – 533,1 eV bzw. 133,5 eV. Da die Al-K α -Röntgenquelle eine oberflächensensitive Anregung ermöglicht (Eindringtiefen <5 nm), bestätigt das Untergrundsignal von metallischem Cr, Ni und Mo bei E_B von 573,7 eV, 852,6 eV und 227,5 eV die Abwesenheit von Ni-Phosphatschichten.

Der positive Effekt von Mo auf die Passivschichtstabilität konnte bereits bei reinen Mo-Proben in Kapitel 4.1.1 ermittelt und mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) begründet werden. Clayton et al. führen den Passivierungsmechanismus in 0,1 M HCl von Mo in den Oxidationsstufen +IV bzw. +VI auf hydratisiertes MoO₂ und MoO₄²⁻ in der äußeren Schicht zurück [148]. In einem ausführlichen Literaturüberblick von Hasenberg wurde ebenfalls die Korrosionsreduzierung durch Mo in Ni-basierten Legierungen beschrieben [121].

Tabelle 5.4: XPS-Analyse der Passivschicht auf Werkstoff 2.4819 nach Auslagerung in ~95 Gew.-%iger H₃PO₄ bei 160 °C für 96 h.

Schale	E_B / eV	Vbg.	Quant. / At. %	Ges.quant. / At. %
Cr 2p _{3/2}	573,71	Cr⁰	0,55	2,78
	575,51	Cr₂O₃	0,47	
	577,03	Cr(OH)₃	1,76	
Ni 2p _{3/2}	852,55	Ni⁰	1,74	5,42
	854,00	NiO	0,75	
	856,30	Ni(OH)₂	1,17	
	857,25	Ni₂O₃ / NiPO₄	0,24	
	858,70	Ni_xP_yO_z	0,75	
	861,21	Sat.peak Ni ²⁺	0,41	
	863,18	Sat.peak Ni ³⁺	0,36	
Mo 3d _{5/2}	227,50	Mo⁰	0,8	3,84
	230,01	MoO₂	1,23	
	232,19	MoO₃ / MoO₄²⁻	1,81	
O 1s	529,86	NiO	3,06	48,69
	531,33	Oxide / Hydroxide	29,43	
	533,09	PO₄³⁻_(b) / P_xO_y(b)	16,2	
P 2p _{3/2}	133,45	PO₄³⁻ / P_xO_y	4,97	4,97

5.1.3 Metall-Ionenfreisetzung in den Elektrolyten

Nachdem in der vorangegangenen Charakterisierung die Temperaturabhängigkeit der natürlichen Passivschichtstabilität sowie die Ausbildung von Phosphat-basierten Deckschichten in H_3PO_4 erläutert wurde, wird im Folgenden das Ausmaß der Korrosionserscheinung infolge von gelösten Metallionen in H_3PO_4 untersucht. Hierzu wurde die Phosphorsäure nach den 96 stündigen Auslagerungsversuchen bei Raumtemperatur, 80 °C und 160 °C mittels optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) analysiert. Die Substratgröße war jeweils (30 x 30) mm² und das Volumen der Phosphorsäure betrug ~30 ml. Alle untersuchten Werkstoffe sind in Tabelle 3.1 gelistet. Bei der Analysendurchführung wurde 1 g H_3PO_4 entnommen und mit 49 ml deionisiertem Wasser verdünnt.

Die Metall-Ionenkonzentrationen (außer Ni-Ionen) liegen nach der Versuchsdurchführung bei Raumtemperatur und 80 °C unter 5 µg pro Gramm H_3PO_4 (entspricht etwa $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ²⁰). Die Ni-Ionenkonzentration ist geringfügig höher und beträgt bei allen Proben weniger als 10 µg g⁻¹. Da der relative Messfehler dieser massenspektrometrischen Methode bis zu 10 % betragen kann, können daraus keine eindeutigen Trends abgeleitet werden. Wie bereits in Abschnitt 5.1.1 (Abbildung 5.1– 5.3) belegt werden konnte, ist die an Luftsauerstoff gebildete Oxidschicht bei Temperaturen bis 80 °C relativ beständig, wodurch ein hinreichender Korrosionsschutz des darunterliegenden Metalls gegeben ist.

Aufgrund der Instabilität der Passivschicht bei 160 °C, ist ein drastischer Anstieg der Ionenkonzentration zu beobachten. In den Abbildung 5.9 und 5.10 ist die absolute Metall-Ionenkonzentration pro Gramm H_3PO_4 und Quadratzentimeter Probenfläche sowie der gelöste Anteil in Relation zum Gesamtgehalt eines Legierungselements dargestellt. Die Werkstoffe 1.4301 (18 Gew.% Cr und etwa 10 Gew.% Ni), 1.4372 (17 Gew.% Cr, 7 Gew.% Mn und geringer Ni-Anteil von 5 Gew.%) sowie 2.4869 (20 Gew.% Cr und >75 Gew.% Ni) lösten sich bei diesen Bedingungen vollständig auf und sind somit nicht in den folgenden Abbildungen dargestellt. Daraus lassen sich zwei wichtige Rückschlüsse ziehen:

- Cr(III)-Oxid ist nicht ausschließlich für den Korrosionsschutz in H_3PO_4 verantwortlich. Ein Ni-Gehalt von ≥ 12 Gew.% und/oder mindestens 2 Gew.% Mo (wie bei Edelstahl 1.4404 und 1.4571) müssen ebenso gegeben sein, um einen zusätzlichen Passivierungsbeitrag durch Ni-Phosphat zu erhalten.
- Ein zu hoher Ni-Gehalt in Material 2.4869 ist wiederum nachteilig, da die Reaktion der Deckschichtbildung (verglichen mit dem Ni-Ionenaustrag aus dem Metallgefüge) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Bei zu hohen Ni-Konzentrationen ist

²⁰ Bei einer Dichte ρ der ~96 %-igen H_3PO_4 von 1,85 g cm⁻³ und molaren Masse M des Metalls von 57 g mol⁻¹.

die Reaktions- bzw. Abscheidungskinetik zu langsam, sodass überschüssige Ni-Ionen von der Metalloberfläche ins Elektrolyttinnere diffundieren und somit nicht an der Oberfläche abgeschieden werden.

Bei den restlichen Proben, die über die Auslagerungsdauer von 96 h beständig waren, konnte beobachtet werden, dass zum einen Fe-reiche Werkstoffe (1.4404 bis 1.4876) hohe Konzentrationen an Fe- und Cr-Ionen (bis $\sim 670 \mu\text{g cm}^{-2} \text{g}^{-1}$) aufweisen, und zum anderen mit zunehmendem Mo-Gehalt in der Reihenfolge 1.4539 (5 Gew.%), 2.4856 (9 Gew.%) und 2.4819 (16 Gew.%) der Metall-Ionenaustrag stark gesenkt werden kann, vgl. Abbildung 5.9. Die gesamte Metall-Ionenkonzentration nahm von $355 \mu\text{g cm}^{-2} \text{g}^{-1}$ bei Werkstoff 1.4539 auf $77 \mu\text{g cm}^{-2} \text{g}^{-1}$ bei 2.4819 ab. Im vorangegangenen Kapitel konnte bereits gezeigt werden, dass sich auf Werkstoff 2.4819 (mit dem höchsten Mo-Gehalt von 16 Gew.%) aufgrund von unersättigten Bedingungen (geringe Ni-Ionenkonzentration) Ni-Phosphat-Deckschichten nur in sehr geringem Maße ausbilden, siehe Tabelle 5.4.

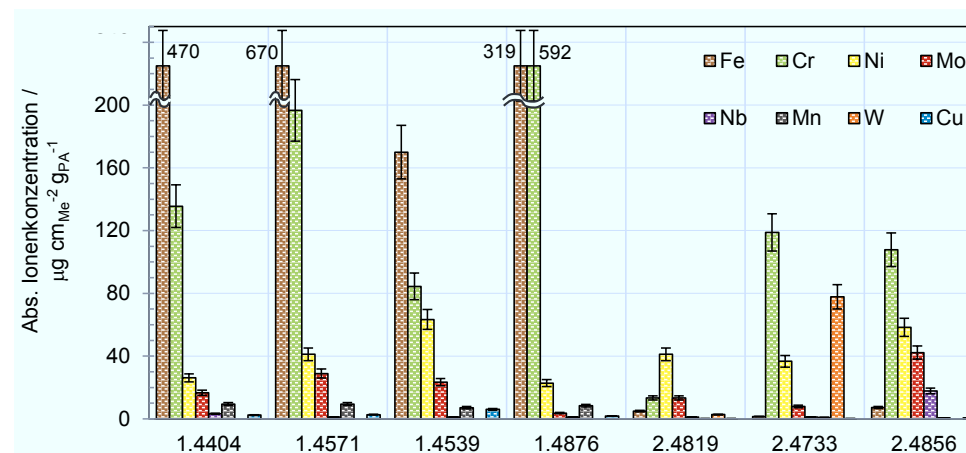


Abbildung 5.9: Metall-Ionenkonzentration nach Auslagerungsversuchen in 50 g ~95 Gew.-%-iger H_3PO_4 für 96 h bei 160 °C.

Mit der durchgeführten Versuchsreihe kann dargelegt werden, dass Oxidschichten, bestehend hauptsächlich aus Fe und Cr, keinen ausreichenden Korrosionsschutz bieten. Dabei gehen zwischen 44 % und 86 % des gesamten Fe-Gehalts sowie 49 – 98 % des Cr-Anteils in Lösung. Mo als Legierungsbestandteil weist als Mo-Oxid eine zusätzliche Passivierung mit einer hohen thermodynamischen Stabilität bei 160 °C auf. Dies ist in Übereinstimmung mit Literaturdaten [121, 148, 149]. Bei 2.4819 (mit 16 Gew.% Mo) wird nur noch zwischen 4 % und 6 % eines Legierungselements nach 96 h in H_3PO_4 bei 160 °C gelöst, siehe Abbildung 5.10. Verglichen mit Material 1.4876, das kein Mo enthält, entspricht dies einer Reduktion der Fe- und Cr-Auflösung um über 90 %. Die fehlende Ni-

Phosphatschicht bei Werkstoff 2.4819 wirkt sich zudem vorteilhaft auf den Kontaktwiderstand aus, wie in Abschnitt 5.3 gezeigt werden wird. Eine erkennbare Korrosionsminderung durch Nb (Plasma-Abscheidung auf 1.4301 für NT-PEFC-Anwendung [128]) oder W (Cr/Ni-Edelstahl in 40 Gew.-%iger H_3PO_4 bei Raumtemperatur [151]) konnte bei diesen Versuchsbedingungen nicht aufgezeigt werden. Werkstoff 2.4733 mit 2 Gew.% Mo und 14 Gew.% W zeigt ein ähnliches Korrosionsverhalten wie Material 2.4856, das neben 9 Gew.% Mo 4 Gew.% Nb enthält. Beide Werkstoffe haben eine Fe- und Ni-Auflösung von je etwa 4 – 9 % und eine Cr-, Mo- und W- bzw. Nb-Oxidation von jeweils 24 – 33 %. Verglichen mit 1.4539 mit 5 Gew.% Mo liegt der Metall-Ionenaustrag in derselben Größenordnung.

Die in diesem Kapitel durchgeführten Auslagerungsversuche zeigen deutliche Trends hinsichtlich Legierungszusammensetzung und Korrosionsbeständigkeit in Phosphorsäure bei hohen Temperaturen. Sie stellen beschleunigte Alterungstests unter simulierten HT-PEFC-Bedingungen als sog. *worst-case* Szenario dar. Reale Einzelzellmessungen werden in Kapitel 7 behandelt.

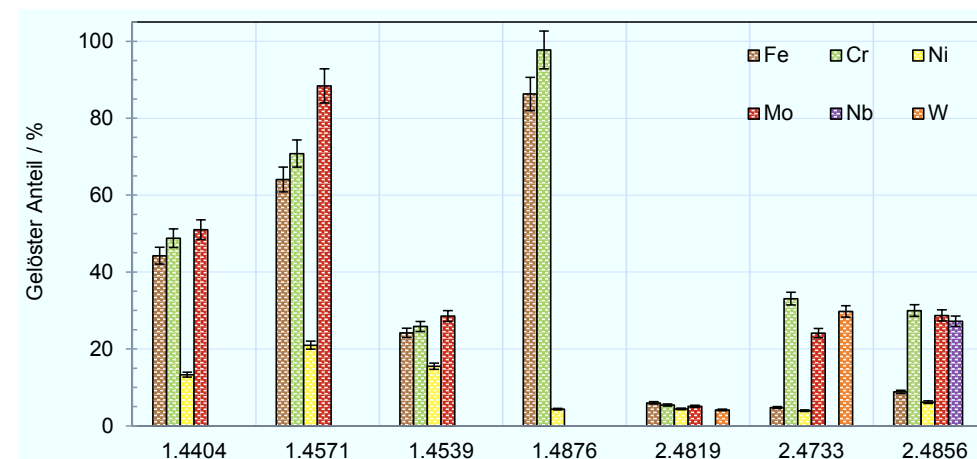


Abbildung 5.10: Relativer Anteil von gelösten Metallionen nach vier Tagen bei 160 °C in 50 g H_3PO_4 .

5.2 Einfluss des Elektrolytvolumens auf die Korrosionskinetik

Um den Einfluss der Reaktionskinetik auf die Metall-Oxidation bei beschleunigten und realistischen Versuchsbedingungen zu vergleichen, wurde die Phosphorsäuremenge variiert (für detaillierte Beschreibung siehe Abschnitt 3.4.1):

- Untersuchung der Werkstoffe mit einer Probengröße von (30 x 30) mm² in offenem Gefäß mit 50±1 g ~85 Gew.-%iger H_3PO_4 bei 160 °C (*worst-case* Szenario).

- Untersuchung der Materialmuster zwischen zwei Gasdiffusionsschichten (H2315 der Firma Freudenberg & Co. KG ohne mikroporöser Schicht und Hydrophobierung), die mit je 15 mg cm^{-2} 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 getränkt und beidseitig an die Probe gepresst wurden (*quasi* realistisches Szenario). 15 mg cm^{-2} entsprechen dabei der gesamten H_3PO_4 -Menge bei IEK-3 internen PBI-Membranen und etwa der Hälfte an H_3PO_4 bei literaturbekannten Dotierungsverfahren [113]. Die Probenmuster wurden in einer Klimakammer bei 160°C ausgelagert.

In Abbildung 5.11 wird an Muster 1.4372 gezeigt, dass der gelöste Anteil eines Legierungselementes (bezogen auf seinen relativen Anteil in der Legierung) in den ersten 40 min je nach Ionenspezies auf 40 – 53 % und nach weiteren 40 min nur noch um 10 – 13 % ansteigt. Folglich nehmen auch die Korrosionsraten nach 40 min ab. Je nach Legierungselement wird eine Gewichtsreduktion von $1,0 - 1,3 \text{ \% min}^{-1}$ erreicht, die nach 80 min auf $0,7 - 0,8 \text{ \% min}^{-1}$ sinkt ($\sim 35 \text{ \%}$). Die Korrosionsminderung mit voranschreitender Auslagerungsdauer kann mit zunehmender Elektrolytsättigung erklärt werden. Nach 80 min betragen die Korrosionsraten $31,6 \text{ }\mu\text{g cm}^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (Fe); $8,2 \text{ }\mu\text{g cm}^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (Cr); $2,9 \text{ }\mu\text{g cm}^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (Mn); und $2,1 \text{ }\mu\text{g cm}^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (Ni). Dies entspricht bei einer $(30 \times 30) \text{ mm}^2$ großen Probe einer Gesamt-Ionenkonzentration von $8,1 \text{ mg g}^{-1}$ ($\sim 0,25 \text{ mol l}^{-1}$).

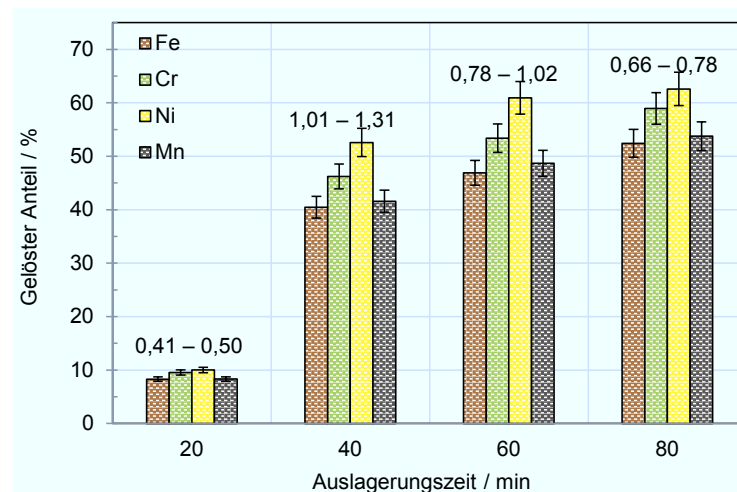


Abbildung 5.11: Relativer Anteil von gelösten Metall-Ionen von Material 1.4372 mit zunehmender Auslagerungsdauer bei 160°C in $30 \text{ ml H}_3\text{PO}_4$. Zahlenwerte im Diagramm beschreiben Korrosionsraten in $\text{Gew. \% min}^{-1}$.

Bei der Analyse der Phosphorsäure der beständigen Werkstoffen in Abbildung 5.11 hatte Ni bei jeder Probe die geringste Ionenkonzentration (im Verhältnis zum Ni-Anteil in Material). Dies lag nicht daran, dass metallisches Ni die geringste Oxidationsaffinität aufweist, sondern vielmehr an der Ausbildung von unlöslichen Ni-Phosphaten, die sich bei übersättigten

Bedingungen des Elektrolyts auf der Metalloberfläche als kristalline Deckschicht ablagern, siehe Abbildung 5.4 und Abbildung 5.6. Somit werden Ni-Ionen maskiert und bei der Elektrolytanalyse nicht erfasst. In Abbildung 5.11 wurde hingegen Material 1.4372 (5 Gew.% Ni und ohne Mo) untersucht, welches sich im vorangegangenen Auslagerungsversuch vollständig auflöste. Hier zeigt sich, dass Ni den höchsten relativen Auflösungsanteil im Vergleich zu Fe, Cr und Mn aufzeigt.

Mit beidseitig kontaktierten Gasdiffusionsschichten wird simuliert, dass $15 \text{ mg cm}^{-2} \text{ H}_3\text{PO}_4$ aus der Polymerelektrolytmembran ausgetragen werden und als dünner Film die Bipolarplatte benetzen. Nach der Versuchsdurchführung wurden alle Materialmuster jeweils in deionisiertem Wasser für 90 min bei 90°C gewaschen, um H_3PO_4 -Rückstände zu vermeiden. Wie erwartet sind bei geringeren H_3PO_4 -Mengen die Korrosionserscheinungen geringer. Bei Material 1.4404 sind keine Deckschichten auf der Oberfläche zu erkennen (Abbildung 5.12 c) verglichen mit den deutlich sichtbaren Oberflächenablagerungen in $50 \text{ g H}_3\text{PO}_4$ (Abbildung 5.12 a). Bei Material 2.4856 ist die Ni-Phosphatbildung bei verringertem H_3PO_4 -Kontakt erkennbar schwächer ausgeprägt, vgl. Abbildung 5.12 b und d. Die Zusammensetzung der Deckschichten wurde bereits im vorherigen Abschnitt mithilfe von REM-/EDX- und XPS-Analysen ausführlich diskutiert. Aufgrund der geringeren H_3PO_4 -Menge waren auch die Proben 1.4301, 1.4372 und 2.4869 beständig, die sich in $50 \text{ g H}_3\text{PO}_4$ vollständig aufgelöst haben.

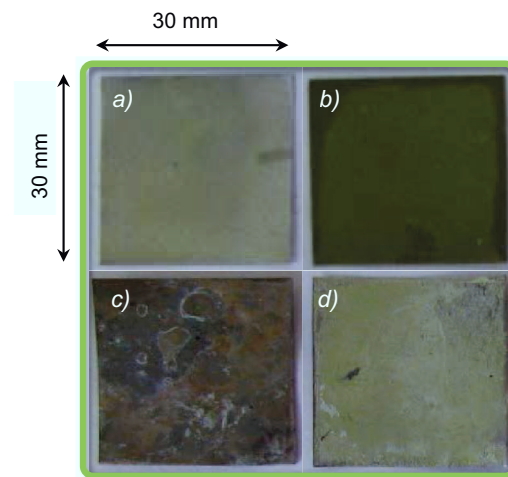


Abbildung 5.12: Werkstoff 1.4404 (a und c) und 2.4856 (b und d) nach Auslagerungsversuch in $50 \text{ g H}_3\text{PO}_4$ (oben) und nach Kontakt mit H_3PO_4 -Film mit 15 mg cm^{-2} (unten) nach jeweils 96 h bei 160°C .

Durch die Sättigung der Phosphorsäure mit gelösten Metall-Ionen nähern sich auch die elektrochemischen Potentiale des Metalls und des Elektrolyts aneinander an, wodurch die Triebkraft (Lösen des Metallatoms unter Elektronenabgabe aus dem Metallgitter und Diffusion

des Kations von der Metalloberfläche in den Elektrolyt) verringert und der Korrosionsprozess verlangsamt bzw. unterbunden wird

5.3 Einfluss von Oxid- und Phosphatschichten auf den Kontaktwiderstand zwischen Werkstoff und Gasdiffusionsschicht

In diesem Abschnitt wird die elektrische Leitfähigkeit an der Grenzfläche metallischer Werkstoff und Gasdiffusionsschicht untersucht. Der Kontaktwiderstand, der dabei abfällt (siehe hierfür Kapitel 3.4.6), ist ein charakteristischer Einflussparameter für die Leistungsabnahme in Brennstoffzellen. Sowohl luftoxidierte Passivschichten als auch Phosphatbasierte Deckschichten, die sich als unlösliches Korrosionsprodukt in H_3PO_4 auf der Oberfläche abscheiden, beeinflussen den Kontaktwiderstand in hohem Maße.

Zunächst wurde der Kontaktwiderstand bei den Materialmustern jeweils unbehandelt gemessen, d.h. die Metalloberfläche wurde mit Isopropanol von Verunreinigungen befreit ohne die natürlich ausgebildete Oxidschicht zu zerstören. Danach wurde die Passivschicht beidseitig mit einem Schleifvlies mechanisch entfernt und die Messung durchgeführt, um den Einfluss der Oxidschicht auf den Kontaktwiderstand festzustellen. Da zwischen Behandlung und Messung ungefähr 30 s vergingen und die Messdurchführung an Atm.-Luft abläuft und einige Minuten in Anspruch nimmt, kann die Einflussnahme der Oxidschicht nicht vernachlässigt werden. Nach der Theorie von Wagner bzw. Cabrera/Mott verläuft die Kinetik der Oberflächenoxidation zunächst invers logarithmisch mit einer Wachstumsrate von näherungsweise $1 \cdot 10^{-12} - 1 \cdot 10^{-15} \text{ m s}^{-1}$ und anschließend parabolisch mit $\sim 1 \cdot 10^{-16} - 1 \cdot 10^{-18} \text{ m s}^{-1}$ [164]. Abschließend wurde die Probe nach 8 d erneut vermessen, um die Auswirkungen der Repassivierung aufzuzeigen. Die Messungen sind anhand der Materialien 1.4404, 2.4856, 2.4819 und 2.4733 in Abbildung 5.13 zusammengefasst und spiegeln die Legierungseinflüsse von Fe, Ni, Mo und W wider. Zusätzlich wird als Referenzmaterial das graphitische Kompositmaterial BBP4 (Eisenhuth GmbH & Co. KG) herangezogen, das am IEK-3 in der aktuellen Brennstoffzellengeneration als Bipolarplattenmaterial verwendet wird. Da Graphit keinen Passivierungsvorgängen unterliegt, wurde die Probe ohne Oberflächenbehandlung gemessen.

In Abbildung 5.13 sind die gemessenen Kontaktwiderstände als Funktion des Anpressdrucks dargestellt. Auffällig ist, dass die Werkstoffe 1.4404 (mit ~65 Gew.% Fe) und 2.4856 (mit ca. 58 Gew.% Ni) in allen drei Passivierungszuständen (unbehandelt, poliert und passiviert an Luft nach 8 d) höhere Kontaktwiderstände aufweisen als die Werkstoffe 2.4819 und 2.4733. Bei intakten Passivschichten (unbehandelte Proben) zeigen Materialien 1.4404 und 2.4856 Kontaktwiderstände in der Größenordnung von $1,10 - 1,35 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ bei einem

Anpressdruck von 20 N cm^{-2} und $82 - 105 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 300 N cm^{-2} . Zum Vergleich haben die Legierungen 2.4819 und 2.4733, die zwar auch 57 Gew.% Ni aber zusätzlich 16 Gew.% Mo bzw. 14 Gew.% W enthalten, deutlich geringere Kontaktwiderstände im Bereich von $123 - 165 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 20 N cm^{-2} und nur $11 - 14 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 300 N cm^{-2} . Dies entspricht näherungsweise einer Reduktion des Kontaktwiderstands um eine Größenordnung. Diese Verbesserung lässt sich damit begründen, dass Mo und W als Oxid hohe Oxidationszustände sowie 4d- bzw. 5d-Orbitale besitzen. Daraus resultiert nach dem Mott-Hubbard-Modell eine (im Vergleich zu 3d-Metallverbindungen) geringere Coulomb-Abstoßung von Elektronen im Kristallgitter, wodurch sie nicht an einzelne Atomrümpfe gebunden sind, sondern sich als delokalisierte Leitungselektronen im Kristall bewegen [165, 166]. Dabei handelt es sich nicht um die klassische Bandlücke zwischen 2p-Orbital von Sauerstoff und dem d-Band des Metalls (vgl. Halbleiter), sondern um eine spezifische Energie, die aufgrund der repulsiven Wechselwirkung von Elektronen innerhalb des d-Bandes aufgewendet werden muss. Bei Oxiden mit 3d-Metallen (Cr, Fe, Ni) ist die Hubbard-Energie nicht ausschlaggebend, womit die elektrischen Eigenschaften durch die Halbleiter-Bandlücke beschrieben werden [43, 167-169].

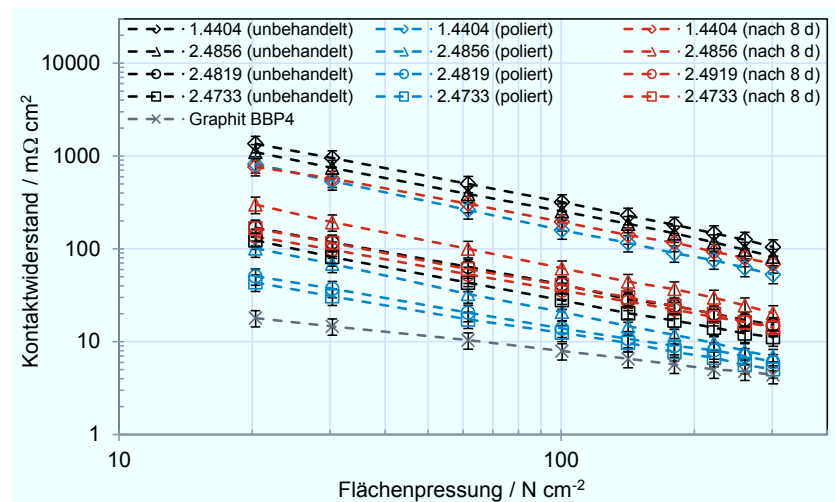


Abbildung 5.13: Kontaktwiderstand in Abhängigkeit von Anpressdruck zwischen metallischem Materialmuster und Gasdiffusionsschicht von unbehandelten, polierten und für 192 h an Luftsauerstoff oxidierten Proben sowie von graphitischem Kompositmaterial BBP4 als Referenz.

Nach dem mechanischen Abtrag der Passivschicht sinken die Kontaktwiderstände bei 300 N cm^{-2} merklich auf Werte zwischen $4 - 6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. 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_2O_3 -Bildung.

Nach 8 d an Luftsauerstoff steigt der Kontaktwiderstand bei 2.4819 und 2.4733 auf Werte von $125 - 165 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (20 N cm^{-2}) bzw. $15 - 20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (300 N cm^{-2}), die ziemlich genau den Widerständen der unbehandelten Probe entsprechen. Dies ist auf die schnelle Rückbildung der Passivierungsschicht zurückzuführen. Auch bei 1.4404 ist nach 8 d keine weitere Erhöhung des Kontaktwiderstands zu sehen. Dieser Passivierungszustand wurde bereits bei der polierten Probe erreicht. Die geringste Passivierungskinetik zeigt die Ni-Legierung 2.4856, die zwar nach 8 d dreimal so hohe Kontaktwiderstände wie die polierte Probe aufweist, gleichzeitig aber um den Faktor vier geringer sind als bei der unbehandelten Probe.

Betrachtet man den Verlauf des Kontaktwiderstands von Graphit BBP4, so fällt auf, dass zum einen die Druckabhängigkeit geringer ist, und zum zweiten die Werte unter denen von allen metallischen Materialien liegen. Beides resultiert aus der Abwesenheit einer Passivschicht. Beim vorliegenden Graphitkomposit BBP4 sinken die Kontaktwiderstände von $18 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 20 N cm^{-2} auf $4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 300 N cm^{-2} . Ähnliche Werte werden nur bei den polierten Werkstoffen 2.4819 und 2.4733 bei Anpressdrücken $>260 \text{ N cm}^{-2}$ erreicht.

Nach der Auslagerung der Werkstoffe in 50 g H_3PO_4 bei 160°C für vier Tage, zeigt nur Legierung 2.4819 mit 16 Gew.% Mo eine messbare elektrische Leitfähigkeit. In Abbildung 5.14 ist aufgezeigt, dass Material 2.4819 nach der Auslagerung in H_3PO_4 bei 160°C keine bedeutsame Erhöhung des Kontaktwiderstands erfährt und größenordnungsmäßig den gleichen Verlauf zeigt wie das unbehandelte Materialmuster. Zudem nimmt die Steigung des druckabhängigen Widerstandverlaufs nach der Auslagerung in Phosphorsäure geringfügig ab. Dies lässt sich, wie in Abschnitt 3.4.6 beschrieben, auf die Erhöhung der wirksamen Kontaktfläche durch Verringerung des Engwiderstandes R_e (Abnahme der mikroskopischen Rauigkeit durch Säureabtrag) zurückführen. Da die Passivschichtdicke maßgeblich für den Kontaktwiderstand verantwortlich ist und dieser nach 4 d in Phosphorsäure bei 160° relativ konstant bleibt, lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Mo-basierte Passivschicht bei diesen Bedingungen als effektive Korrosionsbarriere wirkt, siehe dazu auch Tabelle 5.4. Bei den verbleibenden Werkstoffen aus Tabelle 3.1 in Kapitel 3.1 führt die Ausbildung von Ni-Phosphat-Ablagerungen zu einer vollständigen Isolierung der darunterliegenden Metalloberfläche. In Abschnitt 5.1.1 wurde im Querschnitt (Abbildung 5.4 b) dargestellt, dass die Deckschicht bis zu einer Dicke von $150 \mu\text{m}$ anwachsen kann.

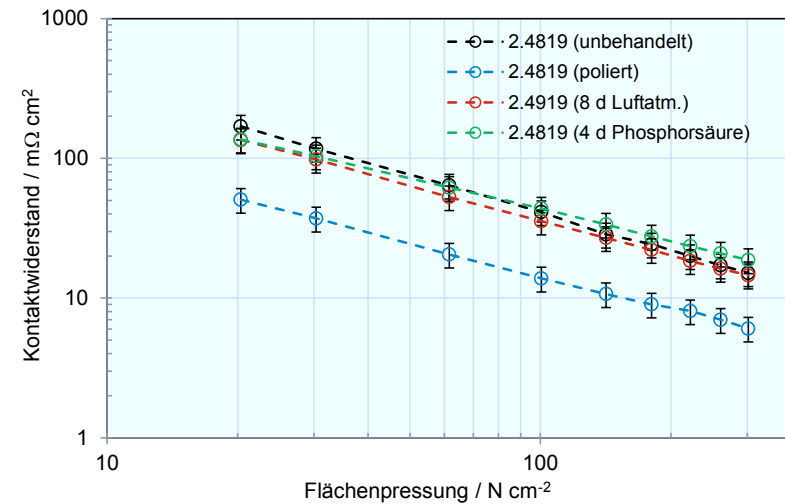


Abbildung 5.14: Kontaktwiderstand in Abhängigkeit von Anpressdruck zwischen Werkstoff 2.4819 mit 16 Gew.% Mo und Gasdiffusionsschicht einer unbehandelten, polierten, für 192 h an Luftsauerstoff oxidierten sowie für 96 h in 50 g H₃PO₄ (~95 Gew.-%iger) bei 160 °C ausgelagerten Probe.

Bei geringeren H₃PO₄-Mengen von 15 mg cm² wird die Reaktionskinetik aufgrund von Sättigungseffekten verlangsamt, siehe hierzu Kapitel 5.2 oben. In Abbildung 5.15 ist zu sehen, dass bei diesen Bedingungen der Kontaktwiderstand zwar deutlich ansteigt, die elektrische Leitfähigkeit an der Grenzfläche Metall/Gasdiffusionsschicht jedoch (im Vergleich zu 50 g Säuremenge) bestehen bleibt. Bei Material 1.4404 steigt der Kontaktwiderstand nach dem beidseitigen Kontakt mit H₃PO₄-getränkten Gasdiffusionslagen bei einem Anpressdruck von 300 N cm⁻² von 104 mΩ cm² auf nahezu das dreifache. Betreffend Material 2.4856 steigt der Widerstand bei demselben Anpressdruck von 82 mΩ cm² um den Faktor 18 auf 1,45 Ω cm². Erkennbar ist hier auch, dass bei Werkstoff 1.4404 Anpressrücke >30 N cm⁻² und bei 2.4856 >60 N cm⁻² erforderlich sind, um den Kontaktwiderstand merklich (unter 10 Ω cm²) zu senken. Das eingefügte Foto in Abbildung 5.15 verbildlicht die elektrische Kontaktierung während der Messung (schwarze Bereiche) und die daraus resultierende Abnahme der wirksamen Kontaktfläche durch isolierende Phosphat-Deckschichten. Vor der Messung ist die Probe in Abbildung 5.12 d gezeigt.

Der größere Anstieg des Kontaktwiderstands bei 2.4856 resultiert aus der ausgeprägten Ni-Phosphat-Deckschicht (siehe die Rolle von Ni bei der Deckschichtausbildung in Abschnitt 5.1.1), die die elektrische Leitfähigkeit stark beeinflusst. Bei Edelstahl 1.4404 ist aufgrund des geringeren Ni-Gehalts (12 Gew.%) keine Ni-Phosphat-Abscheidung zu erkennen, vergleiche hierzu Abbildung 5.12 c.

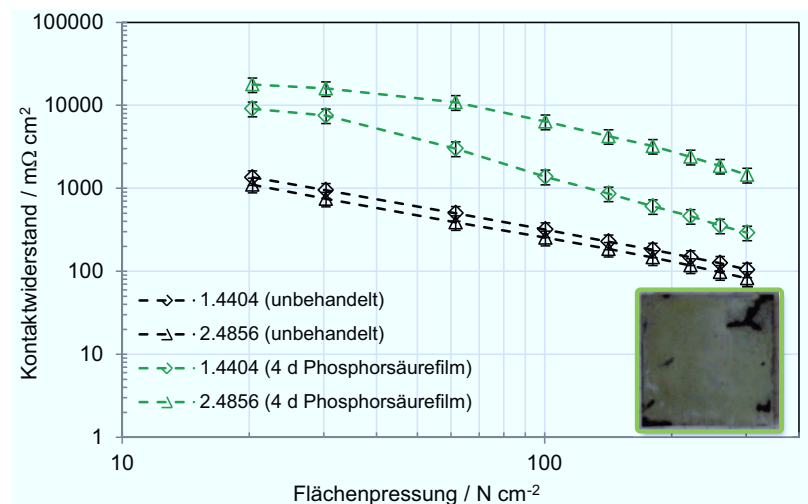


Abbildung 5.15: Kontaktwiderstand in Abhängigkeit von Anpressdruck zwischen Werkstoff 1.4404 bzw. 2.4856 und Gasdiffusionsschicht von unbehandelten und für 96 h mit H_3PO_4 (15 mg cm^{-2}) kontaktierten Proben bei 160°C . Eingefügtes Foto zeigt Material 2.4856 nach der Messung. Elektrische Leitfähigkeit fand nur an Rissen und Defektstellen der Phosphatschicht statt (schwarze Bereiche).

Um die Zusammensetzung der (durch Kontakt mit einem H_3PO_4 -Film bei 160°C) gebildeten Passivschicht auf 1.4404, zu identifizieren, wurde eine XPS-Analyse durchgeführt. In Tabelle 5.5 ist dargestellt, dass die Passivschicht Cr/Fe(III)-Oxid/-Hydroxid sowie Fe(III)-Phosphat enthält und im Gegensatz zu Auslagerungsversuchen in $50 \text{ g H}_3\text{PO}_4$ (Tabelle 5.3) keine Ni-Bestandteile aufweist. Der C-Peak (hier nicht gezeigt) beträgt $\sim 50 \text{ At.}\%$ und ist auf adsorbierte organische Kohlenstoffverbindungen mit C-H- und C-O-Bindungen zurückzuführen.

Tabelle 5.5: XPS-Analyse der Passivschicht auf Werkstoff 1.4404 nach Kontakt mit H_3PO_4 -getränkter Gasdiffusionsschicht (15 mg cm^{-2}) für 96 h bei 160°C .

Schale	E_B / eV	Vbg.	Quant. / At. %	Ges.quant. / At. %
Fe $2p_{3/2}$	709,98	Fe₂O₃	0,22	1,00
	712,07	FeOOH	0,56	
	715,18	FePO₄	0,22	
Cr $2p_{3/2}$	577,63	Cr₂O₃ / Cr(OH)₃	0,65	0,65
O 1s	531,48	Oxid	15,43	39,12
	532,86	Hydroxid / Phosphat	23,69	
P $2p_{3/2}$	133,59	PO₄³⁻ / P_xO_y	7,59	7,59

Die hier durchgeführten Kontaktwiderstandsmessungen unter der Berücksichtigung von Temperatur und Phosphorsäuremenge ermöglichen eine Aussage zu der Verwendung von

Cr/Ni-Legierungen als Bipolarplattenmaterial in HT-PEFCs. Das US-Ministerium DoE empfiehlt für hohe Leistungsdichten von PEM-Brennstoffzellen die Unterschreitung von $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei einem Anpressdruck von 140 N cm^{-2} , vgl. Tabelle 2.2 in Kapitel 2.3. Diese Werte können aufgrund von luftoxidierten Passivschichten bzw. *in-situ* ausgebildeten Deckschichten auf der Metalloberfläche nach dem Kontakt mit Phosphorsäure nicht erreicht werden. Werkstoff 2.4819 (mit 16 Gew.% Mo und ~5 Gew.% Fe) zeigt in Relation zu weiteren untersuchten Cr/Ni-Legierungen die geringsten Kontaktwiderstände. Bei 140 N cm^{-2} wird ein Wert von $35 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ erreicht. Der Einfluss von Phosphat-basierten Deckschichten auf die elektrische Leitfähigkeit wurde bei HT-PEFC-Bedingungen bis dato in der Literatur noch nicht beschrieben.

Für die Anwendung in NT-PEFCs (1 M H_2SO_4 , 2 ppm F^- , 70°C) stellten Wang et al. bei ähnlicher Messmethodik fest, dass der Kontaktwiderstand von luftpassivierten Cr/Ni-Werkstoffen (ohne hohen Mo- bzw. W-Anteil) mit zunehmendem Cr-Gehalt abnimmt und in der Größenordnung von $100 - 200 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 140 N cm^{-2} liegt [92]. Diese Literaturwerte stimmen ziemlich genau mit den in Abbildung 5.13 gemessenen Werten von Material 1.4404 und 2.4856 überein. Nach rund 30 – 60 min Polarisationsdauer unter simulierten Bedingungen in einer Messzelle stieg der Kontaktwiderstand auf rund $250 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (bei 0,1 V vs. NHE, H_2 -Spülung) und $320 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (bei 0,8 V vs. NHE, O_2 -Spülung) an, was sich auf die Anreicherung von Cr-Oxid bzw. die zunehmende Fe-Auflösung im Passivschichtbereich zurückführen lässt. Die Schichtdicken betrugen dabei unabhängig von äußerem Potential jeweils 3,4 nm [170]. Davies et al. untersuchten metallische Bipolarplatten in realen Einzelzellen und fanden heraus, dass mit zunehmendem Kontaktwiderstand die Zelleistung abnimmt. Nach 1300 h erwies Material 316 (1.4404) bei $0,7 \text{ A cm}^{-2}$ ein Potential von 490 mV, während Edelstahl 310 (1.4845) mit einem höheren Cr-Anteil von 26 Gew.% sowie Poco®-Graphit bei rund 600 mV bzw. 620 mV lagen. Der Kontaktwiderstand (bei 220 N cm^{-2}) stieg dabei nach dem Zelltest bei Material 316 von etwa $37 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ auf $44 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ an, während bei Material 310 nur ein geringer Anstieg von $26 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ auf $28 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bzw. bei Graphit ein konstanter Kontaktwiderstand von $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ zu verzeichnen war [127].

5.4 Zusammenfassung – Einfluss der Metallzusammensetzung

Die Ergebnisse in Kapitel 5 (Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Korrosion in Abhängigkeit von Temperatur und Phosphorsäurevolumen) wurden i) in $50 \pm 1 \text{ g}$ 85 Gew.-%iger H_3PO_4 bei Raumtemperatur, 80°C und 160°C sowie ii) zwischen zwei Gasdiffusionsschichten, die mit je 15 mg cm^{-2} 85 Gew.-%iger H_3PO_4 getränkt und beidseitig an die Probe gepresst wurden, bei 160°C für jeweils 96 h durchgeführt. Diese Versuchsbedingungen simulierten das *worst-case* Szenarion bzw. den Austrag der gesamten

Phosphorsäure aus dotierten PBI-Membranen. Dabei stellte sich jeweils eine H_3PO_4 -Konzentration von näherungsweise 95 Gew.% ein, die in etwa der in realen HT-PEFCs entspricht. Bei der Materialauswahl wurde darauf Wert gelegt, dass zum einen die DoE-Vorgaben von rund 210 € (bei einem Bedarf von ~640 Bipolarplatten-Halbschalen mit $0,5 \text{ W cm}^{-2}$ Leistung und 500 cm^2 aktiver Fläche) für einen $80 \text{ kW}_{\text{el}}$ -Stack nicht signifikant überschritten werden, und zum anderen eine grundsätzliche Beständigkeit (bedingt durch einen hohen Cr- und Ni-Anteil) in Phosphorsäure gegeben ist.

Untersuchungen der Werkstoffe nach den Auslagerungstests in $50 \text{ g H}_3\text{PO}_4$ mittels REM-/EDX- und XPS-Analyse erlaubten die Beurteilung der Oberflächendegradation bzw. Zusammensetzung von gebildeten Korrosionsprodukten. Es konnte gezeigt werden, dass die an Luftsauerstoff ausgebildete Passivschicht bei Cr-basierten Edelstählen (~17 Gew.% Cr und bis 12 Gew.% Ni) in Übereinstimmung mit Literaturdaten hauptsächlich aus Cr_2O_3 und $\text{F}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}$ und bei hochlegierten Ni-Werkstoffen (15 – 22 Gew.% Cr und >50 Gew.% Ni) aus Cr_2O_3 und NiO, MoO_3 und NbO/Nb $_2\text{O}_5$ besteht und nach 96 h bei 80 °C Lochkorrosion aufzeigt. Bei weiterem Temperaturanstieg bis 160 °C wird die natürliche Passivschicht vollständig abgebaut und es bilden sich mit zunehmendem Ni-Gehalt in der Legierung Fe- und Ni-(pyro/meta)Phosphate ($\text{Fe-/Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$), die sich auf der Metalloberfläche in kristalliner Form mit einer Schichtdicke von bis zu $150 \text{ }\mu\text{m}$ abscheiden und aufgrund ihrer Porosität nicht als Diffusionssperre fungieren. Werkstoff 2.4819 mit dem höchsten Mo-Anteil (16 Gew.%) zeigte als einziges Material verhältnismäßig korrosionsbeständige Passivschichten, die auf MoO_2 und MoO_3 bzw. MoO_4^{2-} zurückzuführen sind.

Um den Metall-Ionenaustrag aus dem Metall zu quantifizieren, wurde die Phosphorsäure nach den Experimenten mithilfe optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) untersucht. Bis 80 °C betrug die Ionenkonzentration bei allen Materialproben weniger als $10 \text{ }\mu\text{g}$ pro Gramm H_3PO_4 , was mit der partiellen Passivschichtdegradation (Loch-/Muldenkorrosion) begründet werden kann. Nach der Auslagerung bei 160 °C stieg die Freisetzung von Metall-Ionen stark an. Es konnte beobachtet werden, dass Fe in Edelstählen (Fe-Gehalt >60 Gew.%) eine hohe Auflösungstendenz aufweist und Cr-Oxid als Korrosionsbarriere nicht ausreicht. Werkstoff 1.4876, der neben Fe (~45 Gew.%), Ni (32 Gew.%) und Cr (20 Gew.%) keine weiteren Legierungsbestandteile über einen 1 Gew.% beinhaltet, zeigte die höchste Ionenkonzentration von $950 \text{ }\mu\text{g}$ pro Gramm H_3PO_4 und Quadratzentimeter Probe. Der Fe und Cr-Anteil betrug dabei $592 \text{ }\mu\text{g g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bzw. $319 \text{ }\mu\text{g g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Dies entsprach 86 % und 98 % des gesamten Fe- bzw. Cr-Anteils in der Werkstoffprobe. Die geringe Ni-Ionenkonzentration in der Phosphorsäure wurde durch die Ni-Phosphatschicht maskiert. Mit zunehmendem Mo-Gehalt bei den Metallen 1.4539 (5 Gew.%), 2.4856 (9 Gew.%) und 2.4819 (16 Gew.%) nahm der gesamte Metall-Ionenaustrag auf $77 \text{ }\mu\text{g cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ deutlich ab. Bezogen auf den relativen Gehalt der Legierungsmetalle in der Probe entsprach dieser Wert jeweils nur noch etwa 5 %

der gelösten Legierungsbestandteile. Eine Korrosionsminderung durch Nb und W, wie in der Literatur bei NT-PEFC-Bedingungen bzw. in H_3PO_4 bei Raumtemperatur beschrieben, konnte in dieser Arbeit bei den Werkstoffen 2.4856 (9 Gew.% Nb) und 2.4733 (14 Gew.% W) nicht beobachtet werden. Des Weiteren konnte dargelegt werden, dass die Korrosionskinetik mit voranschreitenden Korrosionsreaktionen und somit mit zunehmender Elektrolytsättigung abnimmt. Am Beispiel eines nicht stabilen Werkstoffes (1.4372 mit nur 5 Gew.% Ni) wurde die Metall-Ionenkonzentration in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer ermittelt. Während nach 40 min bei 160 °C bereits 40 – 53 % der enthaltenen Legierungselemente (bezogen auf die relativen Anteile) gelöst wurden, stieg die Ionenkonzentration nach weiteren 40 min nur noch um weitere 10 – 13 %. Dies entspricht einer Abnahme der Korrosionsraten von durchschnittlich 1,15 Gew.% min^{-1} auf 0,72 Gew.% min^{-1} (-35 %).

In realen Brennstoffzellen wird hingegen die Bipolarplatte einem deutlich geringeren Phosphorsäurevolumen ausgesetzt. Im Kontakt mit einer H_3PO_4 -getränkten Gasdiffusionsschichten ($\sim 15 \text{ mg cm}^{-2}$) wurden *quasi*-realistische HT-PEFC-Bedingungen simuliert. Da hier die Elektrolytsättigung mit Metall-Ionen schneller erreicht wurden, waren die Phosphat-basierten Deckschichten weniger ausgeprägt. Dabei stieg der Kontaktwiderstand nach 96 h an der Grenzfläche Metall/Gasdiffusionsschicht bei Material 1.4404 von $104 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (vor dem H_3PO_4 -Kontakt) auf $290 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und bei Legierung 2.4856 von $82 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ auf $1,42 \Omega \text{ cm}^2$ bei einem Anpressdruck von jeweils 300 N cm^{-2} . Im Vergleich dazu waren die Proben nach den Auslagerungstests in 50 g H_3PO_4 bei 160 °C aufgrund der relativ dicken und isolierenden Phosphat-Deckschichten nicht mehr leitfähig. Um bei Brennstoffzellen hohe gravimetrische bzw. volumetrische Leistungsdichten zu erzielen, müssen laut DoE elektrische Kontaktwiderstände $< 10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ erreicht werden. Die in diesem Kapitel gemessenen Werte von luftpassivierten Cr/Ni-Edelstählen/Legierungen lagen zwischen $80 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und $105 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei einem Anpressdruck von 300 N cm^{-2} . Lediglich Mo- und W-reiche Materialien (2.4819 und 2.4733) erreichten Werte in der gewünschten Größenordnung von 10 – 15 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$. Die Verringerung um nahezu eine Größenordnung lässt sich nach dem Mott-Hubbard-Modell mit den (im Vergleich zu 3d-Übergangsmetallen) höheren Oxidationszuständen von Mo- und W-Oxiden und der geringeren Coulomb-Abstoßung von Elektronen in den besetzten 4d- bzw. 5d-Orbitalen erklären, wodurch sie als delokalisierte Elektronen zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Allerdings weist nur Werkstoff 2.4819 mit 16 Gew.% Mo eine ausreichende Korrosionsresistenz sowie Unterbindung der Deckschichtbildung, was zur Folge hat, dass sich der Kontaktwiderstand nach dem Kontakt mit H_3PO_4 (50 g, 96 h, 160 °C) kaum verändert.

Im Gegensatz dazu zeigt das graphitische Kompositmaterial BBP4, das als Bipolarplattenmaterial am IEK-3 in der aktuellen Brennstoffzellengeneration Verwendung findet, aufgrund von nicht stattfindender Oberflächenpassivierung eine geringe Druck-

abhängigkeit und Werte zwischen $18 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und $4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei Anpressdrücken von 20 – 300 N cm^{-2} . Um in der HT-PEFC-Anwendung mit H_3PO_4 -dotierten PBI-Membranen hohe Leistungsdichten sowie Langzeitstabilitäten mit metallischen Bipolarplatten zu gewährleisten, was mit einer geringen Metall-Ionenfreisetzung und Kontaktwiderständen in der Größenordnung von $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ einhergeht, müssen schlussfolgich Ni-basierte Legierungen mit einem geringen Fe-Gehalt (<5 Gew.%) sowie mindestens 15 Gew.% Cr und etwa 16 Gew.% Mo eingesetzt werden. Das in diesem Kapitel gewählte Reaktionsumfeld (50 g Phosphorsäuregehalt bzw. mit 15 mg cm^{-2} dotierten Gasdiffusionsschichten) entsprach relativ aggressiven Bedingungen und wurde gewählt, um grundlegende thermodynamische Einflüsse der Legierungszusammensetzung auf den Korrosionsmechanismus zu erkennen. Neben der Temperatur ist auch das elektrische Potential ein wichtiger Parameter in Brennstoffzellen, das im Folgenden behandelt werden soll.

6 Physikochemische Korrosion von Cr/Ni-Legierungen in Phosphorsäure

Im vorangegangenen Kapitel 5 konnte nachgewiesen werden, dass sich Ni-basierte Legierungen mit einem hohen Mo-Anteil (~16 Gew.%) aufgrund von stabilen Mo-Oxiden in Phosphorsäure bei 160 °C als korrosionsbeständig erweisen und keine isolierenden Metallphosphat-Ablagerungen auf der Oberfläche ausbilden, was sie als mögliches Bipolarplattenmaterial charakterisiert. In diesem Kapitel werden zusätzlich zum Temperatureinfluss die Auswirkungen des äußeren elektrischen Potentials auf die elektrochemische Korrosion untersucht. Alle Strom-Spannungs-Messungen wurden in der elektrochemischen Messzelle, die in Abschnitt 3.2 vorgestellt wurde, bei Raumtemperatur und 130 °C durchgeführt.

In der Literatur befassen sich zahlreiche Publikationen mit der Alterungsbeständigkeit von metallischen Werkstoffen in simulierter HT-PEFC-Umgebung unter Temperatur- und Potentialeinfluss. Die Ausbildung von Passivschichten im Potentialfenster (je nach Bedingungen) von etwa 0,2 – 1,0 V (vs. NHE), die auf Metalloxiden bzw. -phosphaten beruhen und als Korrosionsbarriere wirken, sind allgemein bekannt, siehe hierzu Kapitel 2. Auch wurde bereits die Zunahme der anodischen Teilstromdichte $j_{a/k}$ am freien Korrosionspotential E_{cor} bzw. der anodischen Oxidationsstromdichte j_{ox} im Passivbereich mit steigender Temperatur in H_3PO_4 ausführlich in der Literatur beschrieben [84, 171-173]. Wang und Turner untersuchten die Materialien 316 L (1.4404), 317 L (1.4438; Cr-, Ni- und Mo-Gehalt geringfügig höher als bei 1.4404) und 904 L (1.4539) unter simulierten Bedingungen in einer elektrochemischen Messzelle in 98 Gew.-%-iger H_3PO_4 bei 170 °C. Dabei wurden im

Passivbereich anodische Korrosionsströme von $1,4 - 2,9 \text{ mA cm}^{-2}$ (bei $0,1 \text{ V}$ vs. RHE mit H_2 -Spülung) und $1,7 - 5,8 \text{ mA cm}^{-2}$ (bei $0,7 \text{ V}$ vs. RHE mit O_2 -Spülung) bei potentiostatischen Bedingungen ermittelt, wobei 904 L die geringsten Werte aufzeigte. Auch konnte mittels XPS-Analyse gezeigt werden, dass die äußere Fe-Oxidschicht sich selektiv auflöste und Phosphor eingelagert wurde, während die innere Cr-Oxidschicht unverändert blieb. Nach 3 h Testdauer betrug die gebildete Schichtdicke zwischen $3,8 \text{ nm}$ bei 316 L und $4,4 \text{ nm}$ bei 904 L [174]. Vergleichbare Studien für die Hochtemperatur-Wasserdampfelektrolyse in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 zeigten bei Cr/Ni-Legierungen eine offensichtliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit mit zunehmendem Ni- und Mo-Gehalt sowie einen starken Anstieg von Korrosionsraten beim Überschreiten von $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei Material 316 und 904 L wurden im Passivbereich ($\sim 0,4 - 1,2 \text{ V}$) anodische Stromdichten von etwa $0,2 - 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen (vgl. $<10 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ bei Ta) [123, 124].

Bei entsprechenden simulierten NT-PEFC-Bedingungen (Drei-Elektroden-Messzelle mit $\leq 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / \sim 2 \text{ ppm HF}$ bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$) liegen Korrosionsstromdichten bei Cr/Ni/Mo-Legierungen bei 0 V (entspricht anodenseitigem Brennstoffzellenpotential) bzw. $0,6 \text{ V}$ (kathodisches Brennstoffzellenpotential) in der Größenordnung $1 - 10 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ [125, 126, 175, 176]. Verglichen mit simulierten Messungen im HT-PEFC-Umfeld spiegeln Korrosionsstromdichten bei NT-Bedingungen aufgrund von milderer Bedingungen und unterschiedlichen Elektrolyten eine Verringerung um bis zu drei Größenordnungen wider. Daher stellt die Temperatur- und Potentialabhängigkeit auf elektrochemische Korrosionsvorgänge eine hohe Bedeutung dar, die in den folgenden Abschnitten näher untersucht wird.

6.1 Korrosionsbetrachtung ohne äußeren Polarisationsstrom

6.1.1 Kinetik der Oberflächenpassivierung

Wie bereits in Kapitel 5 erläutert, gehören austenitische Edelstähle sowie nickelbasierte Legierungen zu vielversprechenden Materialien für den Einsatz in Phosphorsäure. Um die Ausbildung und Stabilität der gebildeten Passivschichten in 85 Gew.-%-iger Phosphorsäure zu untersuchen, wurde zunächst die an Luftsauerstoff gebildete Passivschicht i) mechanisch und ii) elektrochemisch *in-situ* in der Messzelle abgetragen (siehe hierzu Abschnitt 3.3) und anschließend das freie Korrosionspotential E_{cor} erfasst. In Abbildung 6.1 ist der Verlauf des freien Korrosionspotentials E_{cor} von a) Cr/Ni-Edelstählen und b) Nickel-Basis-Legierungen innerhalb von 20 h bei Raumtemperatur gezeigt. Bei Edelstählen steigt E_{cor} von ca. -80 mV auf 300 mV relativ schnell in den ersten 3 h an, während die weitere Zunahme von E_{cor} auf 425 mV nach 20 Stunden deutlich langsamer abläuft. Auffallend sind der steile Anstieg zu

Beginn und das hohe Plateau von E_{cor} (525 mV) bei Material 1.4571 (316Ti), das sich nur durch den Zusatz von Ti (~1 Gew.%) von Werkstoff 1.4404 (316L) unterscheidet. Das geringe Zulegieren von Ti bewirkt eine Ausbildung von Titancarbonitriden [100], und das wiederum könnte den Passivierungsprozess begünstigen. Der direkte Nachweis hierfür war in dieser Arbeit jedoch nicht möglich. Es kann auch beobachtet werden, dass 2 Gew.% Mo bei 1.4404 bzw. 1.4571 keinen positiven Einfluss auf E_{cor} haben, verglichen mit Edelstahl 1.4301 (304) ohne Mo-Zusatz. Auch liefert eine Mn-Zulegierung von 7 Gew.% bei Material 1.4372 (204) keine eindeutige Verbesserung des freien Korrosionspotentials.

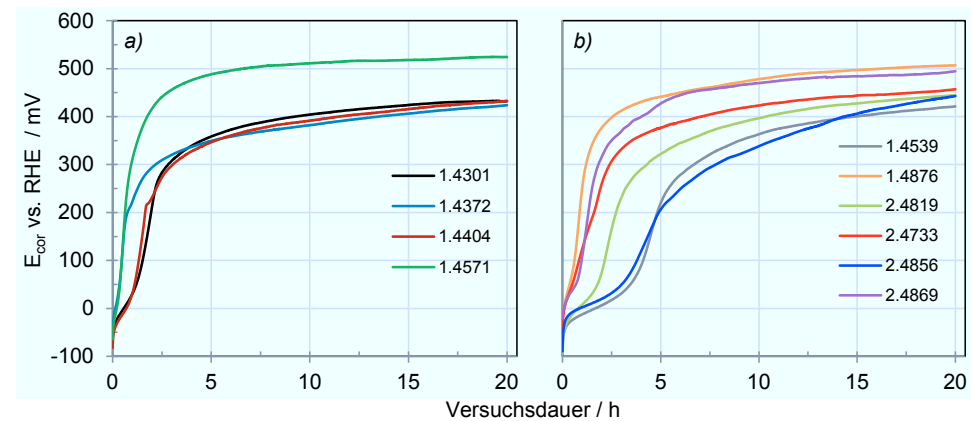


Abbildung 6.1: Verlauf von E_{cor} in 85 Gew.-%iger H_3PO_4 von a) Cr/Ni-Edelstählen und b) Ni-Basis-Legierungen über 20 h bei Raumtemperatur.

Bei den nickelbasierten Legierungen in Abbildung 6.1 b sind elementspezifische Einflüsse bei Raumtemperatur eindeutiger zu erkennen. Der Werkstoff 1.4876 mit ~1 Gew.% Ti und Al zeigt (analog zu Edelstahl 1.4571) einen vergleichsweise steilen Anstieg sowie hohe Lage von E_{cor} bei 510 mV nach 20 h. Eine weitere Legierung, die einen ausgeprägten Anstieg des freien Korrosionspotentials aufweist, ist Material 2.4869 (Cronix 80) mit einem hohen Ni-Gehalt von 80 Gew.%.

E_{cor} beschreibt bei Lokalelementen mit überlagernden Redox-Reaktionen das Mischpotential zwischen anodischer Metallauflösung (Oxidation) und kathodischer Wasserstoffentwicklung (Reduktion), siehe Kapitel 2.1. Die signifikante Zunahme von E_{cor} innerhalb der ersten Stunden lässt sich auf die *in-situ* Ausbildung der Passivschicht zurückführen. Da Cronix 80 nur aus Ni und Cr besteht und dennoch trendgemäß den gleichen zweistufigen Verlauf von E_{cor} zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass die erste Stufe nach 1 h bis etwa 50 mV die Ausbildung von Cr_2O_3 , das als innere Passivschicht bekannt ist und hauptsächlich für den Korrosionsschutz verantwortlich ist, und die dominante zweite Stufe nach 20 h bis ca. 500 mV die langsamere Bildung der äußeren Ni-Phosphatschicht darstellen, siehe hierzu auch Abschnitt 2.2. Bei allen anderen untersuchten Materialien kann die äußere Deckschicht auch

Fe-Phosphat [84, 171] bzw. Mo- und/oder W-Oxid enthalten [150-152]. Die Charakterisierung der gebildeten Deckschichten nach der Auslagerung in Phosphorsäure erfolgte im vorherigen Kapitel 5. Die Werkstoffe 1.4539, 2.4819, 2.4733 und 2.4856 mit einem freien Korrosionspotential zwischen 420 mV und 455 mV nach 20 h weisen keinen Anstieg von E_{cor} durch Legierungszusätze wie Cu, Mo, W und Nb auf. Lediglich die Legierungen mit erhöhtem Mo-Gehalt (1.4539, 2.4819 und 2.4856) zeigen eine zeitlich verzögernde Ausbildung der äußeren Passivierungsschicht, was auf eine gehemmte Kinetik der MoO_2 - bzw. MoO_4^{2-} -Bildung zurückgeführt werden kann. Dieser Effekt kann auch in der Literatur beobachtet werden, nachdem Mo-haltige Cr/Ni-Legierungen in 40 Gew.-%iger H_3PO_4 mittels kathodischer Polarisation (-250 mV vs. RHE für 15 min) vorbehandelt wurden. Zudem steigt E_{cor} mit zunehmendem Ni-Anteil [177].

6.1.2 Temperatureinfluss auf die Degradation von Passivschichten

Nach einer Versuchsdauer von 20 h in 85 Gew.-%iger Phosphorsäure bei Raumtemperatur wurde anschließend die Temperatur innerhalb von 2 h kontinuierlich mit einer Heizrate von $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ auf $130\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht und für weitere 2 h konstant gehalten, siehe hierzu Abbildung 6.2 a und b. Dadurch wird es ermöglicht, die Abnahme des freien Korrosionspotential E_{cor} zu erfassen und folglich die temperaturabhängige Degradation der Passivschichten zu untersuchen. Daraus lassen sich im Umkehrschluss Aussagen über temperaturstabile Legierungszusätze treffen. Der Temperaturverlauf wird mit einer Genauigkeit von $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ angezeigt. Auffällig ist, dass die Degradation der Passivschicht bereits bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt ($2 - 4\text{ mV min}^{-1}$) und beim Überschreiten von $80\text{ }^\circ\text{C}$ mit zunehmender Reaktionsrate ($10 - 40\text{ mV min}^{-1}$) abläuft. Bei allen Cr/Ni-Edelstählen in Abbildung 6.2 a wird deutlich, dass eine Fe-basierte Passivierung in Phosphorsäure mit ansteigender Temperatur nicht stabil ist. Material 1.4301, das den höchsten Fe-Gehalt ($>70\text{ Gew.}\%$) und keine weiteren Legierungsbestandteile außer Cr (18 Gew.%) und Ni (10 Gew.%) enthält, zeigt den stärksten Abfall von E_{cor} nach 4 h. Das freie Korrosionspotential E_{cor} mit Plateaus bei 65 mV, 0 mV und -45 mV veranschaulicht den wirksamen Temperatureinfluss auf den Abbau der jeweiligen Passivschicht. Die äußere Ni/Fe-Phosphatschicht zeigt einen drastischen Abbau während der ersten beiden Stunden, was anhand der Abnahme des freien Korrosionspotentials von 445 mV auf 65 mV erklärt werden kann. Die zweite und dritte Stufe nach etwa 2,5 h und 3 h mit einem freien Korrosionspotential von 0 mV und -45 mV spiegeln die Alterung der inneren Cr-Oxidschicht wider. Allerdings ist es nicht möglich dem mehrstufigen Degradationsprozess eindeutige Mechanismen zuzuordnen, da die Schichtzusammensetzung *in-situ* mit Hilfe von spektroskopischen Analysen in der elektrochemischen Messzelle während der Messung erfolgen müsste. Denkbar wäre hier beispielsweise die Separierung zwischen Cr_2O_3 und Fe_2O_3 oder eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Oxidationsstufen der

Metallspezies. Aufgrund der schnellen Formierungskinetik der inneren Cr-basierten Passivschicht ist in Abbildung 6.1 a lediglich eine Stufe im Potentialbereich 0 – 50 V innerhalb der ersten Stunde zu erkennen. In der Literatur wurde der Korrosionsschutz basierend hauptsächlich auf Cr-Oxid sowie die mangelnde Stabilität von Fe-Oxid in Phosphorsäure bei Temperaturen >100 °C bestätigt [174]. Werkstoff 1.4404 mit 2 Gew.% Mo sowie 1.4571 mit ~1 Gew.% Ti zeigen einen ähnlichen Verlauf des freien Korrosionspotentials, jedoch ist der Potentialabfall der inneren Passivschicht nur einstufig und mit einem konstanten Wert von 25 mV nach 4 h geringer. Bei 1.4372 mit 7 Gew.% Mn und E_{cor} von 50 mV bei Versuchsende ist der Einbruch der Cr-Oxidschicht nicht sichtbar, woraus ersichtlich wird, dass Legierungszusätze wie Mo oder Mn die innere Oxidschicht stabilisieren. Die Arbeitsgruppe Escrivá-Cerdán et al. beobachtete bei Werkstoff 1.4562 (Alloy 31) in 40 Gew.-%iger H_3PO_4 mit 27 Gew.% Cr, 32 Gew.% Ni und 7 Gew.% Mo eine Zunahme von E_{cor} (auf ~520 mV vs. RHE) bei einem Temperaturanstieg auf 80 °C, was mit zunehmender Passivierungskinetik im Elektrolyt begründet wurde [171]. Im Gegensatz dazu wurde in der vorliegenden Arbeit bei allen untersuchten Materialien stets ein Rückgang von E_{cor} beim Überschreiten von 40 °C ermittelt.

Vergleicht man nun den Verlauf des freien Korrosionspotentials von Ni-Basis-Legierungen in Abbildung 6.2 b, so fallen zwei Werkstoffe mit hohem Korrosionspotential auf, nämlich 2.4869 und 2.4819. Bei Ersterem mit ~77 Gew.% Ni-Anteil sinkt E_{cor} zunächst im Bereich 0,5 – 1,5 h linear von 500 mV auf 300 mV aufgrund der anfänglichen Passivschichtauflösung und wächst anschließend innerhalb von weiteren 1,5 h auf einen relativ konstanten Wert von 375 mV an. Der Anstieg des Korrosionspotentials E_{cor} lässt sich mit dem Aufbau der Ni-Phosphatschicht begründen, die in Kapitel 5.1 detektiert werden konnte. Durchgehende Potentialschwankungen bestätigen eine poröse Struktur der äußeren Phosphatschicht, die die Metalloberfläche nicht vollständig vor dem Phosphorsäureangriff abschirmt. Das zweite Material 2.4819 mit einem hohen Ni-Anteil von ~57 Gew.%, aber auch 16 Gew.% Mo und 4 Gew.% W, demonstriert mit zunehmender Temperatur zunächst auch eine Abnahme von E_{cor} auf etwa 325 mV und mit fortlaufender Versuchsdauer ein konstantes Korrosionspotential von 335 mV nach 4 h. Dass dieser Wert durch Mo und nicht durch W bewirkt wird, zeigt Werkstoff 2.4733, der im umgekehrten Verhältnis einen hohen W-Anteil (14 Gew.%) und einen geringen Mo-Gehalt (2 Gew.%) enthält und gleichzeitig eine vollständige Degradation der äußeren Phosphatschicht aufzeigt. Demzufolge kann ein Mo-Zusatz nicht nur die innere Passivschicht stabilisieren (siehe Edelstähle 1.4404 und 1.4571 oben), sondern sich auch in den Zwischenräumen der äußeren Phosphatschicht einlagern und einen zusätzlichen Korrosionsschutz bieten. Die Interaktion von Mo-Oxiden in der äußeren Passivschicht wurde bereits in der Literatur diskutiert.

Tabelle 6.1: Zusammenhang zwischen E_{cor} und Mo-Gehalt von Ni-Basis-Legierungen bei 130 °C. Werte entnommen aus Abbildung 6.2 b nach 4 h Versuchsdauer.

Werkstoff	Mo-Gehalt / Gew. %	E_{cor} / mV
1.4876	0	8
1.4539	5	65
2.4856	9	95
2.4819	16	335

In Tabelle 6.1 wird dargestellt, dass mit zunehmendem Mo-Gehalt das freie Korrosionspotential bei 130 °C ansteigt. Ein positiver Einfluss auf das Passivierungsverhalten durch Cu (2 Gew.% bei 1.4539), Nb (4 Gew.% bei 2.4856) oder W (4 Gew.% bei 2.4733) kann in dieser Versuchsreihe nicht aufgezeigt werden. Material 1.4876, das neben 32 Gew.% Ni nur geringe Mengen Ti und Al (<1 Gew.%) beinhaltet, zeigt wie bereits 1.4301 eine Schwächung der inneren Cr-Oxidschicht mit einem freien Korrosionspotential von nur 8 mV nach 4 h. Titancarbonitrid, das sich bei der Ausbildung der Oberflächenpassivierung bei Raumtemperatur mit hohen Werten für E_{cor} als vorteilhaft erwiesen hat, zeigt bei Temperaturen über 100 °C einen unzureichenden Korrosionsschutz.

Zusätzliche Versuche mit variierenden Heizraten resultieren am Beispiel von Material 1.4301 in abweichenden negativen Steigungen des Verlaufs von E_{cor} , d.h. dass die Degradationsraten der Passivschicht temperaturabhängig sind, siehe hierzu Abbildung 6.2 c und d. Sowohl bei einer Heizrate von 2,2 °C min⁻¹ als auch bei 5,5 °C min⁻¹ ist die Zwischenstufe bei 0 V nicht zu erkennen. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass es sich dabei um eine instabile Zwischenschicht handelt. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die innere Cr-Oxidschicht dem Phosphorsäureangriff etwa 1 – 2 h bei konstanten 130 °C standhält. Dies ist durch die Abnahme von E_{cor} auf einen finalen Wert von -65 mV zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass die Degradation der äußeren Passivschicht thermodynamisch kontrolliert wird, während der Abbau der inneren Passivschicht eher einer kinetischen Kontrolle unterliegt.

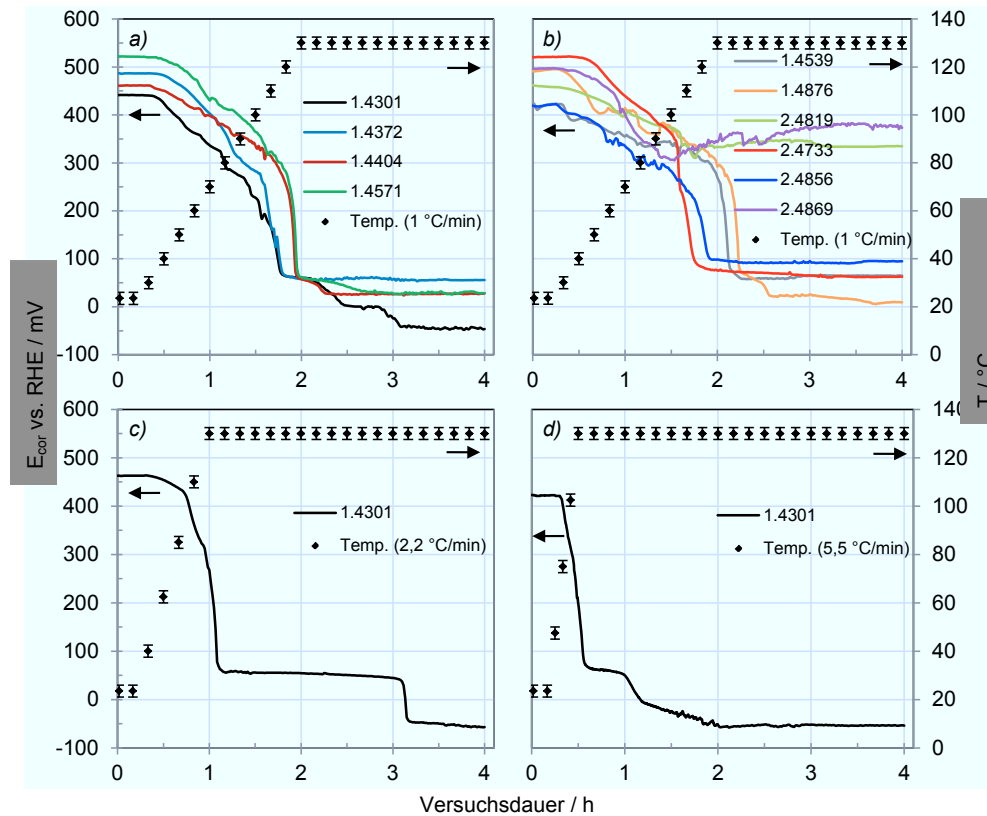


Abbildung 6.2: Verlauf von E_{cor} in 85 Gew.-%iger H_3PO_4 über 4 h bis 130 °C von a) Cr/Ni-Edelstählen und b) Ni-Basis-Legierungen sowie von Werkstoff 1.4301 mit variierenden Heizraten von c) $2,2\text{ °C min}^{-1}$ und d) $5,5\text{ °C min}^{-1}$.

6.2 Korrosionsbetrachtung mit äußerem Polarisationsstrom

6.2.1 Potentiodynamische Polarisation

Die Cyclisierung (cyclische Voltammetrie) in verschiedenen Potentialbereichen soll den Einfluss der Legierungselemente auf die dynamische Oberflächenpassivierung aufzeigen, die mit einer anodischen Stromdichte einhergeht. Die charakteristischen Cyclovoltammogramme von a) Cr/Ni-Edelstählen und b) Nickel-Basis-Legierungen, aufgenommen bei Raumtemperatur im Potentialfenster zwischen -0,5 V und 1,4 V mit einer Scanrate von 100 mV s^{-1} , sind in Abbildung 6.3 a und b dargestellt. Um Artefakte auszuschließen und eine Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wird jeweils nur der zehnte Cyclus gegenübergestellt. Material 1.4301 als der Standardedelstahl, der neben Fe nur Cr (18 Gew.%) und Ni (10 Gew.%) enthält, zeigt ein Maximum des Oxidationspeaks von $135\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ bei 0,6 V, vgl. hierzu Gleichung 2.4 bzw. Abbildung 2.6 in Kapitel 2.1. Danach fällt die Stromdichte aufgrund

der Passivierung auf etwa $80 \mu\text{A cm}^{-2}$ ab und steigt danach beim Überschreiten von 1,3 V im transpassiven Bereich an, wobei sich in diesem Potentialbereich die Metallauflösung und die einsetzende Sauerstoffentwicklung überlagern (Gleichung 2.6). Ein ähnliches Oxidationsverhalten lässt sich bei Material 1.4372 beobachten. Mit einem geringeren Ni-Gehalt von 5 Gew.% nimmt auch die Metalloxidation mit einem Peakmaximum von $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ ab. Beim Vergleich mit Materialmustern 1.4404 und 1.4571, die einen geringfügig höheren Ni-Anteil von 12 Gew.% und zusätzlich 2 Gew.% Mo enthalten, fällt auf, dass sich der Oxidationspeak mit einem Maximum bei $365 \mu\text{A cm}^{-2}$ deutlich vergrößert hat. Die korrespondierenden Reduktionspeaks (Reduktion der gelösten Metallionen) können bei allen Werkstoffen im Rückscan (von 1,4 V bis -0,5 V) nicht detektiert werden, da der Elektrolyt während der Messungen kontinuierlich gerührt wird und im Potentialbereich <0 V die Wasserstoffentwicklung als Nebenreaktion stattfindet (Gleichung 2.5).

Bei den Ni-basierten Legierungen in Abbildung 6.3 b können mithilfe der Cyclovoltammetrie drei Hauptaspekte hinsichtlich Passivierung gezeigt werden. Erstens wird deutlich, dass mit zunehmendem Mo-Gehalt in den Legierungen auch die Größe der Oxidationspeaks zunimmt. Dies konnte auch schon bei den Edeltählen 1.4404 und 1.4571 in Abbildung 6.3 a oben beobachtet werden. In Tabelle 6.2 ist der Mo-Einfluss durch den Anstieg der maximalen anodischen Korrosionsstromdichte j_{cv} sowie durch die Ladungsmenge Q_{cv} , die aus der Integration der Oxidationspeaks resultiert, dargelegt. Aus der Literatur ist die Oxidation von Mo im anodischen Potentialbereich >0 V sowie die Passivierungsmechanismen durch Mo(VI)-Oxid bereits bekannt [150, 178, 179]. Zweitens kann an der Lage der Peakmaxima mit steigendem Mo-Anteil eine Verschiebung zu unedleren Potentialen von 550 mV (1.4876) zu 175 mV (2.4819) belegt werden. An dieser Stelle wird auch der Einfluss von W sichtbar, da beide W-Legierungen (2.4819 und 2.4733) ein Peakmaximum bei rund 175 mV aufweisen. Der dritte Effekt bei der cyclischen Polarisierung wird durch Ni bewirkt. Mit steigendem Ni-Anteil in den Legierungen nehmen auch die anodischen Korrosionsstromdichten zu. Dies erscheint plausibel, wenn man bedenkt, dass Ni-Ionen zuerst aus dem Metallverbund in Lösung gehen müssen, bevor sie mit Phosphat-Ionen als $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ -Kristalle auf der Metalloberfläche abgeschieden werden können. Die Abscheidung von Ni-Phosphatverbindungen wurde in Abschnitt 5.1.1 (ohne Einfluss des äußeren Potentials) und in Literatur (bei anodischer Polarisierung) u. a. von Kawashima et al. beschrieben [179, 180]. Folglich nehmen die Oxidationsströme nach der Passivierung der Metalloberfläche stark ab. Die Probe 2.4869 (Cronix 80) mit dem höchsten Ni-Gehalt zeigt einen anodischen Korrosionsstrom von $1,63 \text{ mA cm}^{-2}$ am Oxidationspeakmaximum. Verglichen mit Werkstoff 1.4301 entspricht dies einem Anstieg der anodischen Stromdichte um mehr als eine Größenordnung. Polarisationskurven, die *quasi*-galvanostatisch gemessen wurden, bestätigen im folgenden Kapitel 6.2.2 die starke Abnahme des anodischen Korrosionsstroms

im Passivbereich aufgrund der effektiven Decksichtausbildung bei den untersuchten Materialien. Die dynamische Cyclisierung erlaubt jedoch keine Schlussfolgerung über die Legierungszusätze Ti, Mn bei den Edelstählen sowie Nb und Cu bei Ni-Basis-Legierungen, da die breiten und dominanten Oxidationspeaks von Ni und Mo die restlichen Signale überlagern.

Tabelle 6.2: Korrelation zwischen Mo-Gehalt und maximaler Korrosionsstromdichte j_{CV} bzw. Ladungsmenge Q_{CV} des Oxidationspeaks bei Ni-basierten Legierungen bei Raumtemperatur. Werte entnommen aus Abbildung 6.3, b und Abbildung 6.5.

Material	Mo-Anteil / Gew. %	$j_{CV} / \text{mA cm}^{-2}$	$Q_{CV} / \text{mC cm}^{-2}$
1.4876	0	0,38	0,98
1.4539	5	0,66	2,81
2.4856	9	1,53	5,48
2.4819	16	1,83	7,68

In der Brennstoffzellenanwendung gibt es gewöhnlich keine ausgeprägte negative Polarisation der Bipolarplatten, die die Reduktion der schützenden Passivierungsschicht bewirken könnte. Aus diesem Grund wurde die cyclische Voltammetrie im nächsten Schritt nur im positiven Potentialfenster zwischen 0 V und 1,4 V durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.3 c und d dargestellt. Sowohl bei Edelstählen als auch bei den Ni-haltigen Legierungen konnte der Oxidationsprozess im prepassiven Potentialbereich erkennbar verringert werden. Bei Edelstählen war eine Reduktion des Peakmaximums von $360 \mu\text{A cm}^{-2}$ auf $23 \mu\text{A cm}^{-2}$ (bei 0,5 V) und bei Ni-Legierungen abhängig vom Material unter $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ möglich. Bei diesen simulierten Versuchsbedingung hat sich Material 2.4733 als der vielversprechendste Werkstoff mit einer anodischen Korrosionsstromdichte von $\sim 15 \mu\text{A cm}^{-2}$ gezeigt. Hier ist der positive Einfluss von W-Oxid auf die Passivierung erkennbar.

Bei der Cyclisierung bei 130°C , die dem HT-PEFC Betrieb näher kommt, kann gezeigt werden, dass die Oxidationsströme deutlich zunehmen. Die Oxidationspeaks sowie die dazugehörigen maximalen Korrosionsstromdichten liegen bei Edelstählen in Abbildung 6.4 a im Bereich $3,5 - 5,0 \text{ mA cm}^{-2}$, was im Vergleich zu den Messungen bei Raumtemperatur einer Korrosionsstromzunahme um mehr als einer Größenordnung entspricht. Zusätzlich weisen alle Oxidationspeaks (verglichen mit Abbildung 6.3 a und b oben) eine Verschiebung zu geringeren Potentialen (von etwa 600 mV zu 45 mV) sowie eine Verkleinerung der Peakbreite auf.

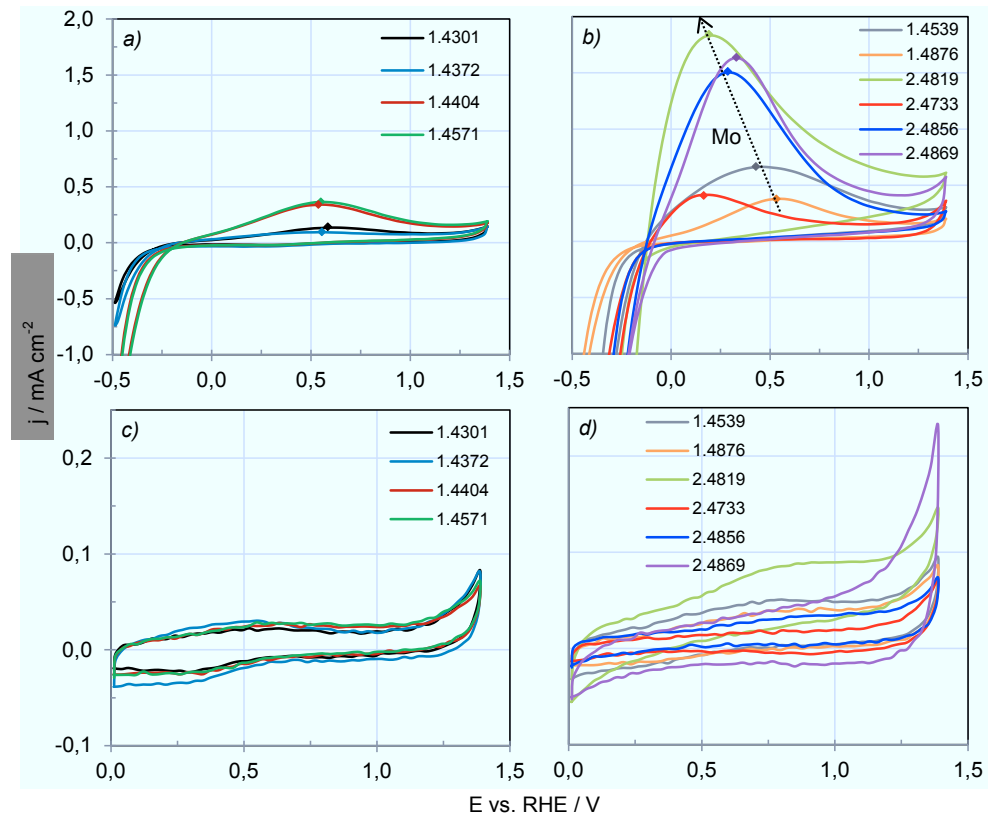


Abbildung 6.3: Cyclovoltammogramme in 85 Gew.-%iger H_3PO_4 mit einer Scanrate von 100 mV s^{-1} bei Raumtemperatur von a) Cr/Ni-Edelstählen und b) Ni-Basis-Legierungen im Potentialbereich $-0,5 - 1,4 \text{ V}$ sowie c) Cr/Ni-Edelstählen und d) Ni-Basis-Legierungen im Potentialbereich $0 - 1,4 \text{ V}$. Gestrichelter Pfeil in b) symbolisiert Zunahme des Oxidationspeaks sowie Verschiebung des Peakmaximums zu kleineren Potentialen bei steigendem Mo-Gehalt.

Bei Ni-Basis-Legierungen in Abbildung 6.4 b kann der bereits bei Raumtemperatur diskutierte Trend auch hier nachgewiesen werden. Material 1.4876, das keine Mo-Zusätze enthält, weist relativ geringe Korrosionsströme von $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$ am Peakmaximum auf. Dies entspricht den Mo-freien Edelstählen 1.4301 und 1.4372. Die restlichen Legierungen, die entweder Mo oder einen hohen Ni-Anteil beinhalten, zeigen eine deutliche Zunahme der Oxidationspeaks. Die Stromdichten an den Peakmaxima haben (vgl. mit Messungen bei Raumtemperatur) je nach Material näherungsweise um das Vier- bis Fünzfache zugenommen und liegen im Bereich $6,4 - 7,8 \text{ mA cm}^{-2}$. Auch hier ist die Peaklage bei einer gleichzeitigen Verringerung der Peakbreite von $170 - 550 \text{ mV}$ zu 45 mV verschoben. Im Passivbereich $0,3 - 1,2 \text{ V}$ ist sowohl bei Edelstählen als auch bei Ni-Basis-Legierungen die anodische Korrosionsstromdichte im Bereich $0,7 - 2,2 \text{ mA cm}^{-2}$. Die Legierung 2.4733 mit 14 Gew.% W erweist sich auch bei 130°C als das beständigste Material mit den geringsten Korrosionsstromdichten im Passivbereich ($1,0 - 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$). Diese Beobachtung ist auf

eine relativ dichte äußere Passivschicht im anodischen Potentialbereich basierend auf Ni-Phosphaten und W-Verbindungen (vermutlich WO_3) zurückzuführen. Dies wird durch Forschungsarbeiten in der Literatur bestätigt [151]. Eine Steigerung des Korrosionswiderstandes durch die Legierungszusätze Mn, Ti, Cu und Nb konnte bei 130 °C nicht beobachtet werden. Wie auch schon bei Raumtemperatur erwähnt, maskieren die dominanten Oxidationspeaks von Ni und Mo alle anderen elementspezifischen Oxidationsströme.

In Abbildung 6.5 sind die integrierten anodischen Korrosionsströme der Oxidationspeaks aus Abbildung 6.3 a und b sowie Abbildung 6.4 a und b dargestellt, die der Ladungsmenge Q_{CV} der gelösten Metallionen entsprechen. Wie oben bereits diskutiert, resultieren hohe Korrosionsströme und somit auch Ladungsmengen mit zunehmendem Ni- und Mo-Gehalt. Werkstoffe ohne bzw. mit geringer Mo-Unterstützung und einem moderaten Ni-Gehalt (<30 Gew.%) zeigen auch dementsprechend die geringste Ladung des Oxidationsprozesses bei Raumtemperatur und 130 °C. Auffallend ist allerdings, dass die integrierte Oxidationsladung von Mo- und Ni-reichen Werkstoffen beim Anstieg der Temperatur von Raumtemperatur auf 130 °C deutlich moderater anwächst. So hat man beispielsweise bei Material 1.4301 (ohne Mo und mit geringem Ni-Gehalt) einen Zuwachs um den Faktor 16 von 0,23 mC cm^{-2} auf 3,74 mC cm^{-2} und bei 1.4404 (mit 2 Gew.% Mo) nur noch um den Faktor 4 von 0,90 mC cm^{-2} auf 3,54 mC cm^{-2} . Ni-basierte Legierungen wie 2.4869 mit ~77 Gew.% Ni hingegen weisen nur noch eine Ladungszunahme des Oxidationspeaks um ~60 % (von 5,42 mC cm^{-2} auf 8,58 mC cm^{-2}) auf. Den geringsten Zuwachs der Ladungsmenge von lediglich 25 % (von 7,68 mC cm^{-2} auf 9,65 mC cm^{-2}) zeigt die Legierung 2.4819 mit dem höchsten Mo-Anteil von 16 Gew.%. Die Rolle des Oxidationspeaks und des Korrosionsstroms im passiven Potentialbereich werden im folgenden Abschnitt in *quasi*-galvanostatischen Polarisationskurven näher beschrieben.

Werden jedoch, wie bereits bei Raumtemperatur, Potentiale <0 V (vs. RHE) vermieden, so verschwinden die Oxidationspeaks bei 50 mV nahezu vollständig (Abbildung 6.4 c und d) und die anodische Korrosionsstromdichte im Passivbereich nimmt signifikant ab. Dadurch konnte eine Reduktion des Korrosionsstroms auf ~0,7 mA cm^{-2} bei 0 V und ~0,2 mA cm^{-2} bei 1,2 V erzielt werden. Im Vergleich zur Cyclovoltammetrie, die im negativen Bereich bei -0,5 V beginnt, konnte hier der anodische Korrosionsstrom im Passivbereich um eine Größenordnung verringert werden. Jedoch gibt es aufgrund der hohen Scanrate von 100 mV s^{-1} relativ starke Schwankungen des gemessenen Stroms während des anodischen und kathodischen Durchlaufs. Dies bedeutet folglich, dass die Passivschicht auf Edelstählen und Ni-Basis-Legierungen auch bei 130 °C stabil ist und dass negative Polarisationsströme, die eine zerstörende bzw. reduzierende Wirkung auf Passivierungsschicht ausüben, vermieden werden müssen.

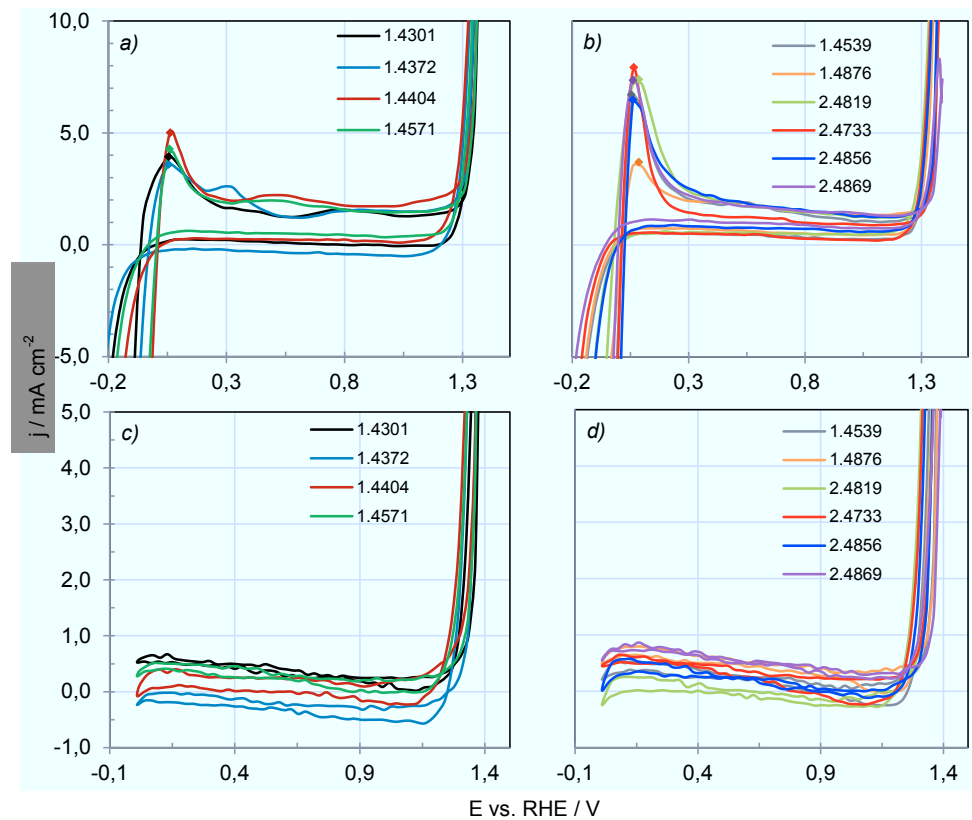


Abbildung 6.4: Cyclovoltammogramme in 85 Gew.-%iger H_3PO_4 mit einer Scanrate von 100 mV s^{-1} bei 130°C von a) Cr/Ni-Edelstählen und b) Ni-Basis-Legierungen im Potentialbereich $-0,5 - 1,4 \text{ V}$ und c) Cr/Ni-Edelstählen und d) Ni-Basis-Legierungen im Potentialbereich $0 - 1,4 \text{ V}$.

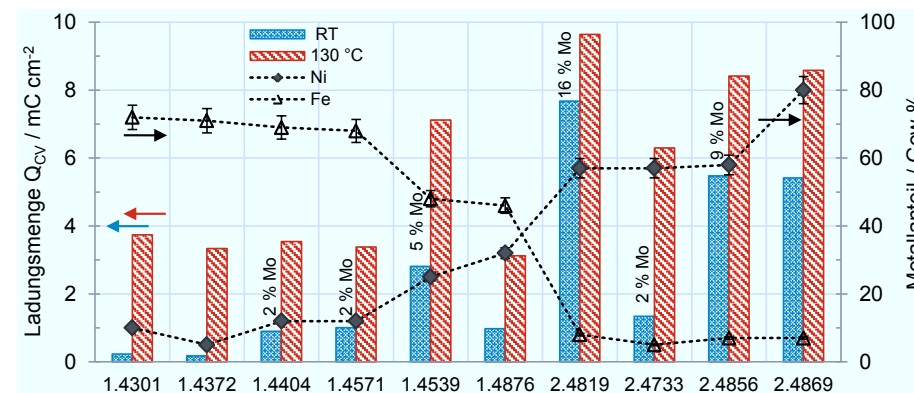


Abbildung 6.5: Ladungsmenge Q_{CV} der Oxidationspeaks in Abbildung 6.3 a,b und Abbildung 6.4 a,b.

Berücksichtigt man diese Erkenntnisse bei der Brennstoffzellenanwendung, so bedeutet dies, dass die anodische Bipolarplatteneinheit, die einem Potential von etwa 0 V ausgesetzt ist, schneller korrodieren würde als die kathodische Bipolarplatteneinheit, die im Betrieb bei rund

0,6 V und im OCV-Modus bei ~0,95 V im Passivbereich liegt. Allerdings schließen die durchgeführten potentiodynamischen Messungen in der elektrochemischen Messzelle die Sauerstoffkorrosion aus (Gleichung 2.6), die zusätzlich im kathodischen Halbraum einer realen Brennstoffzelle abläuft.

6.2.2 Quasi-galvanostatische Polarisation

Um auch Korrosionsströme bei stationären Betriebsbedingungen zu erfassen, wurden *quasi-galvanostatische* Polarisationsmessungen durchgeführt. Dabei wird bei der Polarisierung in 10 mV Schritten jeder Potentialpunkt so lange gehalten (maximal jedoch 60 s) bis die daraus resultierende relative Stromschwankung weniger als 10 nA s^{-1} beträgt. Die Auftragung der anodischen und kathodischen Teilstromdichten erfolgte in logarithmischer Darstellung in Form von Tafel-Plots als Funktion des angelegten äußeren Potentials, siehe auch Abschnitt 2.2.1 unter theoretische Grundlagen. Neben Korrosionsstromdichten j wurden auch das freie Korrosionspotential E_{cor} sowie die anodische bzw. kathodische Teilstromdichte $j_{a/k}$ ermittelt und evaluiert, die aus den Teilreaktionen in Gleichungen 2.4 und 2.5 hervorgeht. *Quasi-galvanostatische* Polarisationskurven wurden jeweils in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 bei Raumtemperatur und 130 °C im Potentialbereich -0,5 – 2,0 V und 0 – 1,0 V vs. RHE durchgeführt.

Polarisationskurven von Edelstählen in Abbildung 6.6 a zeigen vergleichbare Verläufe mit ähnlichen Werten für E_{cor} und $j_{a/k}$ für die Werkstoffpaare 1.4301 und 1.4372 bzw. für 1.4404 und 1.4571. Dieses Ergebnis bestätigt die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie, die mit einer vergleichbaren Legierungszusammensetzung begründet werden können. Die Bedeutung des freien Korrosionspotentials E_{cor} und der anodischen/kathodischen Teilstromdichte $j_{a/k}$ wurde in Kapitel 2.2 ausgiebig diskutiert. E_{cor} beschreibt das Mischpotential eines gleichmäßig korrodierenden Metalls in H_3PO_4 , bei dem der anodische Teilstrom (Metallauflösung, Gleichung 2.4) und der kathodischen Teilstrom (Wasserstoffentwicklung, Gleichung 2.5) betragsmäßig die gleichen absoluten Werte für $j_{a/k}$ aufweisen. Grundsätzlich ist der anodische Korrosionsstrom von Interesse, da dadurch entscheidende Aussagen über Korrosionsbeständigkeit, Passivierung im Potentialbereich 0,2 – 1,2 V und transpassiven Zustand des Materials beim Überschreiten von 1,2 V getroffen werden können. Bei Potentialen >1,2 V kann allerdings nicht mehr zwischen Metallauflösung und Sauerstoffentwicklung unterschieden werden. Die Fluktuationen des anodischen Korrosionsstroms im Bereich 0,8 – 1,3 V sind ein Indiz für Lochkorrosion und kündigen den bevorstehenden Durchbruch der Passivschicht aufgrund der starken Eisenkorrosion an. Der kathodische Teilstrom mit einer negativen Steigung bei Potentialen <0 V spiegeln kathodische Korrosionsstromdichten für die Reduktion der Passivschichten gekoppelt mit der Wasserstoffentwicklung an der Metalloberfläche wider. Vergleicht man die Proben 1.4301 und 1.4372, so ist durch den Mn-

Zusatz keine Verringerung des Korrosionsstroms erkennbar. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Pardo et al., der belegen konnte, dass Mn in Material 1.4372 keine festen Oxide in H_2SO_4 ausbildet [181, 182]. Beim Materialpaar 1.4404/1.4571 kann ebenso kein positiver Effekt durch die Zugabe von Ti beobachtet werden. Die jeweiligen Teilstromdichten $j_{a/k}$ betragen für 1.4301/1.4372 $\sim 5 \mu\text{A cm}^{-2}$ und für 1.4404/1.4571 $23 \mu\text{A cm}^{-2}$. Im Passivbereich sind Korrosionsstromdichten von $3 \mu\text{A cm}^{-2}$ (1.4301) und $12 \mu\text{A cm}^{-2}$ (1.4571) zu erkennen. Die Edelstähle 1.4301 und 1.4372 zeigen bei Raumtemperatur die geringsten Korrosionsströme. Eine Übersicht zu allen ermittelten Werten wird in Tabelle 6.3 gegeben.

Im Vergleich dazu weisen Ni-basierte Legierungen in Abbildung 6.6 b bei Raumtemperatur höhere Korrosionsströme auf, was sich mit den Ergebnissen aus der Cyclovoltammetrie deckt. So zeigt beispielsweise Substrat 2.4733 mit einem hohen W-Gehalt (14 Gew.%) (als die beste Ni-Legierung bei 0,6 V) immer noch dreimal höhere Korrosionsstromdichten ($10 \mu\text{A cm}^{-2}$) als Werkstoff 1.4301. Aus Tabelle 6.3 geht zudem hervor, dass E_{cor} von 2.4733 (verglichen mit 1.4301) um etwa 100 mV in den negativen Potentialbereich verschoben ist und $j_{a/k}$ um den Faktor sechs höher liegt. Allerdings unterliegen Ni-basierte Legierungen keiner Lochkorrosion im Potentialbereich von 0,8 V bis 1,2 V, da der Fe-Gehalt mit <5 Gew.% geringer als bei Edelstählen (>65 Gew.%) ist. Zusammenfassend lässt sich also schlussfolgern, dass für eine effektive Passivschichtausbildung mit geringen anodischen Stromdichten (bei Raumtemperatur) hohe Ni- und Mo-Zusätze nicht notwendig sind. Werkstoffe mit hohem Ni- oder Mo-Gehalt (2.4819 bzw. 2.4869) weisen im Passivbereich anodische Stromdichten bis $30 \mu\text{A cm}^{-2}$ auf.

Da bei kathodischer Polarisierung neben der Wasserstoffentwicklung auch die Passivschichtreduktion (als Nebenreaktion) stattfindet, wurde im nächsten Schritt nur im Potentialfenster, das für den Brennstoffzellenbetrieb relevant ist, zwischen 0 V und 1,0 V bei Raumtemperatur polarisiert. Vergleicht man die hier gemessenen Polarisationskurven in Abbildung 6.6 c und d mit denen beginnend im negativen Bereich bei -0,5 V (siehe Abbildung 6.6 a und b), so lässt sich erkennen, dass sich das freie Korrosionspotential E_{cor} der Edelstähle und Ni-Basis-Legierungen von ca. -0,1 – 0,0 V deutlich in den edleren Potentialbereich bis zu 0,4 V verschiebt. Diese Werte liegen jedoch immer noch unter den in Abbildung 6.1 gemessenen freien Korrosionspotentialen. Der Grund für die Differenz ist der Unterschied der Messmethode. Während in Abbildung 6.1 E_{cor} über 20 Stunden ohne äußeren Polarisationsstrom ermittelt wurde, wurde in Abbildung 6.6 c und d unter äußerer Polarisierung der Probe mit maximaler Haltedauer von 60 s pro Messpunkt gemessen. Der kathodische Strom, der während des Polarisierungsfortschritts zwischen 0 V und E_{cor} reduzierend auf die Passivschicht wirkt, schwächt die Passivschicht und führt letztlich auch zu geringeren freien Korrosionspotentialen. Dennoch ist trendgemäß durch die Bildung von

Titancarbonitrid bei den Werkstoffen 1.4571 und 1.4876 und bedingt durch einen hohen Ni-Anteil bei 2.4869 die Verschiebung zu höheren Potentialen (318 – 381 mV, vgl. Tabelle 6.3) zu erkennen. Eine weitere Auffälligkeit, die durch das Vermeiden von negativem Potential bewirkt werden kann, ist die Abnahme des Korrosionsstroms im anodischen Bereich. So wurde z. B. bei Material 1.4301 die anodische Korrosionsstromdichte bei 0,6 V um eine Größenordnung auf $0,41 \mu\text{A cm}^{-2}$ verringert. Die Teilstromdichte $j_{a/k}$ fiel sogar auf einen Wert von $0,07 \mu\text{A cm}^{-2}$. Betreffend Ni-Legierungen haben sich 1.4876, 1.4539 und 2.4856 mit Korrosionsstromdichten im Bereich von $0,56 - 0,68 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei 0,6 V als die Kandidaten mit der höchsten Korrosionsbeständigkeit gezeigt. Die Teilstromdichten liegen in der Größenordnung $0,04 - 0,19 \mu\text{A cm}^{-2}$. Wie auch schon bei potentiodynamischen Messungen in Abschnitt 6.2.1 beobachtet, zeigt Material 2.4819 mit 16 Gew.% Mo und 4 Gew.% W die höchsten anodischen Stromdichten im Passivbereich, was aus der hohen Oxidationsaffinität von Mo resultiert. Die Korrosionsstromdichte von Edeltählen sinkt zunächst bedingt durch die Passivierung beim Überschreiten von 0,5 V und steigt anschließend kontinuierlich bis 1,0 V an. Im Gegensatz dazu, nimmt die Steigung des anodischen Korrosionsstroms bei Ni-Legierungen linear zu (außer bei 2.4819 und 2.4856 wegen Mo-Peak) und verläuft am steilsten bei Cronix 80. Material 2.4856 weist die geringsten Korrosionsstromdichten und die kleinste Steigung des anodischen Teilstroms im Bereich 0,7 – 1,0 V auf. Selbst bei 1,0 V sind die Korrosionsströme aller Materialien etwa eine Größenordnung geringer als bei Polarisierungskurven, die bei -0,5 V anstatt bei 0 V beginnen. Demzufolge ist das auferlegte äußere Potential von entscheidender Bedeutung für die Korrosionsbeständigkeit von metallischen Materialien. Vermeidet man negative Polarisierung, so können schützende Passivschichten aufrechterhalten werden.

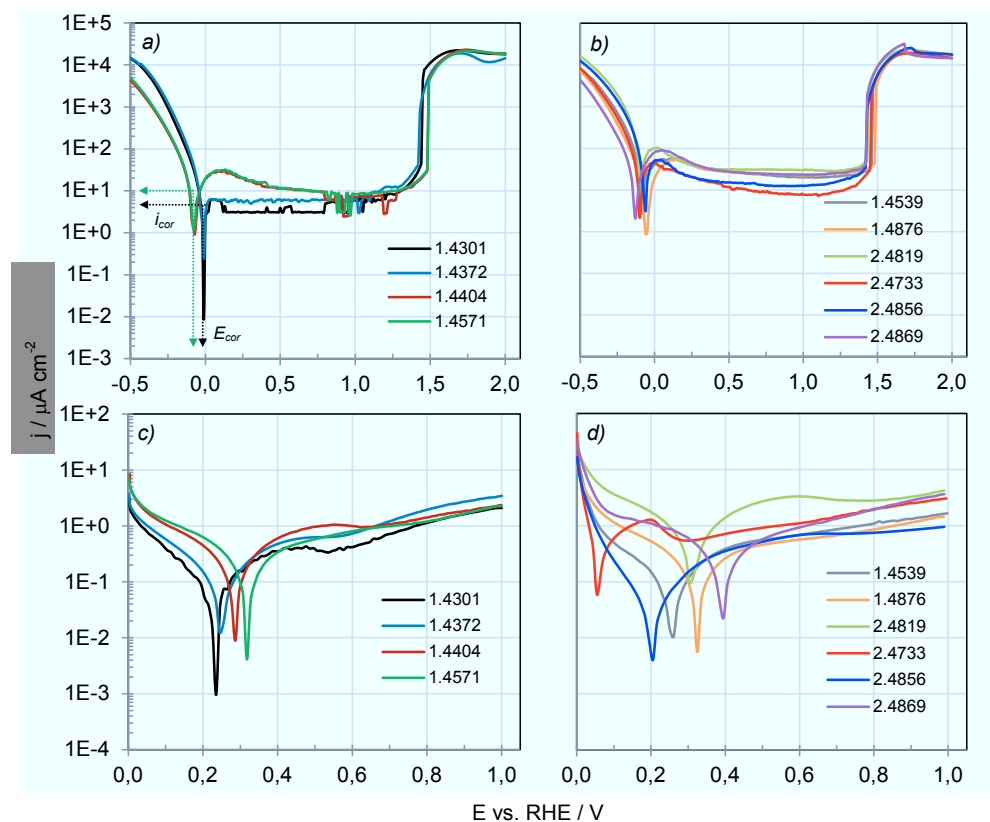


Abbildung 6.6: Tafel-Plots in 85 Gew.-%iger H_3PO_4 bei Raumtemperatur von a) Cr/Ni-Edelstählen und b) Ni-Basis-Legierungen im Potentialbereich -0,5 – 2,0 V und c) Cr/Ni-Edelstählen und d) Ni-Basis-Legierungen im Potentialbereich 0 – 1,0 V.

Tabelle 6.3: Zusammenstellung des freien Korrosionspotentials E_{cor} und der jeweiligen anodischen bzw. kathodischen Teilstromdichten $j_{a/k}$. Ermittelt aus Abbildung 6.6 bei Raumtemperatur.

Material	E_{cor} / mV		$j_{a/k} / \mu A cm^{-2}$	
	-0,5 – 2,0 V	0 – 1,0 V	-0,5 – 2,0 V	0 – 1,0 V
1.4301	-12	235	5,23	0,07
1.4372	-15	245	5,89	0,10
1.4404	-88	287	22,75	0,30
1.4571	-88	318	22,75	0,29
1.4539	-72	261	25,43	0,11
1.4876	-74	325	19,81	0,19
2.4819	-60	305	56,60	0,53
2.4733	-108	54	30,34	0,34
2.4856	-58	205	38,51	0,04
2.4869	-124	381	40,87	0,31

Die Polarisationsmessungen wurden auch bei 130 °C durchgeführt, um den Bedingungen einer HT-PEFC näher zu kommen. Abbildung 6.7 zeigt auch hier jeweils das Korrosionsverhalten als Tafel-Auftragung im Potentialbereich -0,5 – 1,4 V und 0 – 1,0 V. Das maximale Potential wurde bei 1,4 V begrenzt, um resultierende Korrosionsströme über 1 A und eine damit verbundene Verunreinigung bzw. Beschädigung der Referenzelektrode durch freiwerdende Metallionen zu vermeiden (siehe dazu Kapitel 3.2). Bei den Edelstählen in Abbildung 6.7 a entspricht E_{cor} mit Werten geringfügig über 0 V den Werten, die auch bei Raumtemperatur erhalten wurden. Jedoch weichen auch hier die jeweiligen freien Korrosionspotentiale von denen, die durch potentialfreie Messungen in Abbildung 6.2 ermittelt wurden, leicht ab. So kann bei der Tafel-Darstellung beispielsweise der dreistufige Abfall von E_{cor} von Material 1.4301 nicht beobachtet werden, da es sich beim letzten Potentialsprung von 0 V auf -45 mV um einen kinetisch-kontrollierten Degradationsprozess handelt, der relativ stabil ist und bis zu zwei Stunden in Anspruch nehmen kann. Bei den Ni-haltigen Legierungen in Abbildung 6.7 b liegen ebenso alle Korrosionspotentiale im Bereich von rund 0 V. Die Tatsache, dass auch die Werkstoffe 2.4819 und 2.4869, die in Abbildung 6.2 b die höchsten Werte nach 4 h bei 130 °C lieferten, so geringe Korrosionspotentiale aufzeigen, belegt erneut die aggressiven Reduktionsbedingungen der Passivschichten bei negativer Polarisierung beginnend bei -0,5 V. Ein Überblick über alle gemessenen freien Korrosionspotentiale und Teilstromdichten wird in Tabelle 6.4 gegeben. Anodische Korrosionsstromdichten liegen im Bereich 35 – 200 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Dies entspricht näherungsweise einer Erhöhung um eine Größenordnung verglichen mit Messungen im selben Potentialbereich bei Raumtemperatur. Material 1.4301 (in der Kategorie Edelstähle) 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 Teilstromdichte $j_{a/k}$ von 8880 $\mu\text{A cm}^{-2}$ bei 2.4869 lässt sich darauf zurückzuführen, dass vor einer schützenden Passivschichtausbildung zunächst eine große Menge Ni-Ionen 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.

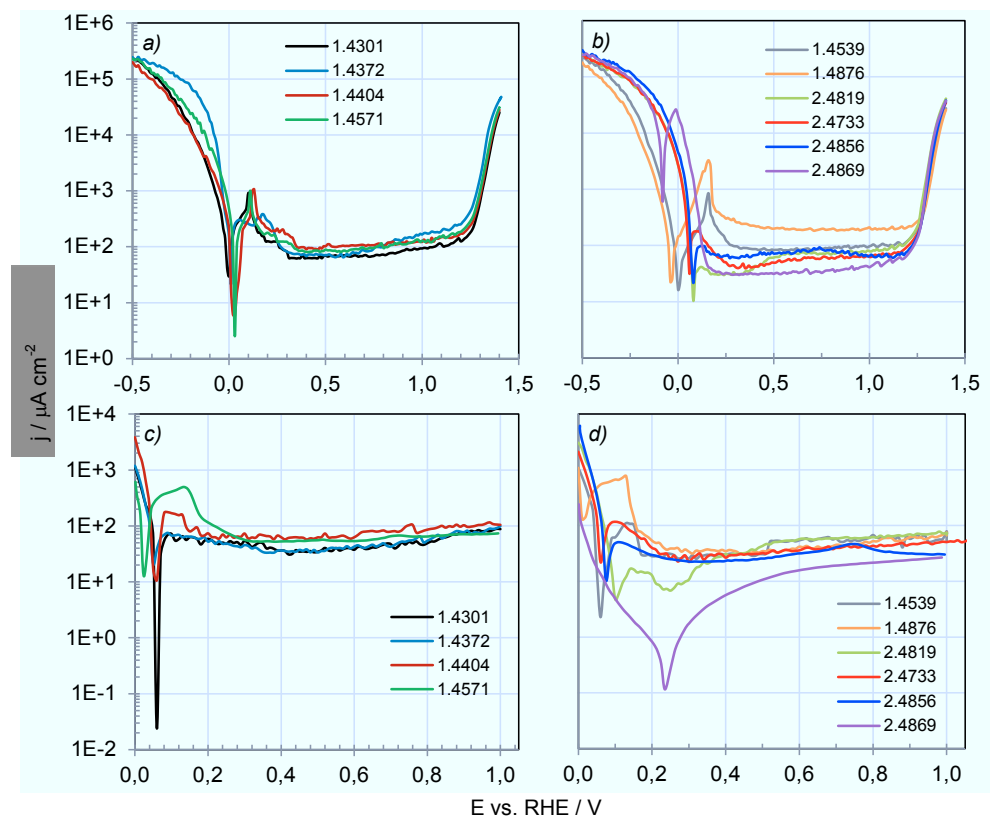


Abbildung 6.7: Tafel-Plots in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 bei 130 °C von a) Cr/Ni-Edelstählen und b) Ni-Basis-Legierungen im Potentialbereich -0,5 – 2,0 V und c) Cr/Ni-Edelstählen und d) Ni-Basis-Legierungen im Potentialbereich 0 – 1,0 V.

Tabelle 6.4: Zusammenstellung des freien Korrosionspotentials E_{cor} und der jeweiligen anodischen bzw. kathodischen Teilstromdichten $j_{a/k}$. Ermittelt aus Abbildung 6.7 bei 130 °C.

Material	E_{cor} / mV		$j_{a/k} / \mu A cm^{-2}$	
	-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 Polarisationskuren 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 6.7 c und d dargestellt. Wiederum kann beobachtet werden, dass durch das Vermeiden von negativem Potential (vs. RHE) eine Verschiebung von E_{cor} zu edleren Werten resultiert, insbesondere bei Cronix 80 (2.4856) von -73 mV zu 235 mV. Außerdem werden 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 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Hohe anodische Korrosionsstromdichten im prepassiven Bereich bei 100 mV bei den Werkstoffen 1.4571 und 1.4876 deuten auf die bereits oben diskutierte Ti-Auflösung hin. Beachtenswert ist, dass dieser Polarisierungsbereich dem Potential der anodischen Bipolarplatte sehr nahe kommt. Der Korrosionsstrom an dieser Stelle (bei 130 mV) erreicht bei 1.4876 Werte um 770 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Im Passivbereich (0,2 – 1,0 V) hingegen 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 Cr-Anteil von 17 – 22 Gew.% enthalten, ist deutlich zu erkennen, dass hauptsächlich Cr für die Passivierung verantwortlich ist. Zudem bietet ein hoher Ni-Gehalt im Fall von 2.4869 einen zusätzlichen Korrosionsschutz. Diese Erkenntnisse bestätigen das Model einer doppelschichtigen Passivierungsschicht, bestehend aus Cr_2O_3 (innen) und $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ (außen). Ein positiver Effekt durch Mo konnte in dieser Versuchsreihe nicht beobachtet werden. Vielmehr zeigt der Mo-Zusatz bei 130 °C eine Erhöhung der anodischen Korrosionsströme beim Überschreiten von 300 mV (siehe 2.4733 mit 16 Gew.% Mo in Abbildung 6.7 b und d). Ein anodischer Stromanstieg bei diesem Potential ist charakteristisch für Mo-reiche Legierungen bei erhöhten Temperaturen in konzentrierter H_3PO_4 [183], was auf eine Mo-Oxidation hindeutet. Ein Oxidationsrückgang bei 130 °C durch die Zugabe von W, Nb und Cu konnte nicht eindeutig gezeigt werden. Eine Zugabe von Ti führt hingegen zu erhöhten Korrosionsströmen im prepassiven Potentialbereich.

Der Massenverlust sowie die Korrosionsschädigungstiefe auf der Substratoberfläche durch Metall-Ionenaustrag können mittels Faraday'schem Gesetz in Gleichung 2.7 bestimmt werden. Die Masse m des korrosionsbeständigsten Materials 2.4869 (Cronix 80) würde nach 5000 Betriebsstunden bei 130 °C um 213 mg cm^{-2} abnehmen und dies wiederum entspricht nach Gleichung 6.1 einer Abtragungstiefe d von näherungsweise 100 μm .

$$V = A \cdot d = \frac{m}{\rho} \quad (6.1)$$

Diese Werte entsprechen kathodischen Bedingungen bei 0,6 V mit folgenden Annahmen: anodische Korrosionsstromdichte j von 16,1 $\mu\text{A cm}^{-2}$, Substratfläche A beträgt 2,54 cm^2 , Molmasse M von Nickel (als Referenzwert) ist 58,68 g mol^{-1} , Anzahl der Elektronen z von

zwei, Dichte ρ von Cronix 80 (2.4869) beträgt $8,31 \text{ g cm}^{-3}$ und der Faraday-Konstante F von $9,65 \cdot 10^4 \text{ As mol}^{-1}$. Dieses hohe Korrosionsausmaß würde die protonenleitfähige PBI-Membran stark verunreinigen und die 0,1 mm dicken Bipolarplatten perforieren. Für die anodische Bipolarplatte spielt die anodische Metallauflösung bei 130°C keine Rolle, da Cronix 80 ein positives Korrosionspotential von 235 mV aufweist und im Bereich von 0 V kathodischem Korrosionsschutz unterliegt.

Vergleich mit Graphit-Kompositen als Stand der Technik

Zum Vergleich wurde auch das graphitische Kompositmaterial BBP4 (Eisenhuth GmbH & Co. KG), das mit Phenolharz vermengt und für Temperaturen bis zu 180°C vorgesehen ist, untersucht. Bipolarplatten aus Graphit BBP4 werden derzeit am IEK-3 als Stand der Technik sowohl im Einzelzell- als auch im Stackbetrieb herangezogen. Wie in Abbildung 6.8 zu sehen ist, hat die Graphitprobe sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 130°C ein relativ hohes Korrosionspotential von 370 mV. Der anodische Korrosionsstrom steigt jedoch beim Überschreiten von E_{cor} rapide an. Bereits bei Raumtemperatur werden Korrosionsstromdichten von $10,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei 0,6 V und $57,3 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei 0,95 V erreicht verglichen mit $0,4 \mu\text{A cm}^{-2}$ und $2,0 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei Werkstoff 1.4301 und denselben Potentialen (siehe Abbildung 6.6 c). Bei 130°C ist bei Graphit BBP4 ein enormer Anstieg des Korrosionsstroms auf $57,3 \mu\text{A cm}^{-2}$ und $201,6 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei 0,6 V und 0,95 V zu sehen. Das korrosionsbeständigste metallische Material 2.4869 hingegen weist anodische Stromdichten von $16,1 \mu\text{A cm}^{-2}$ und $25,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei denselben Polarisationsbedingungen auf [184].

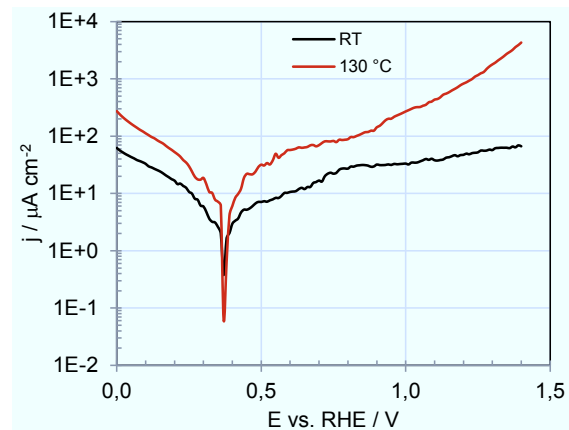


Abbildung 6.8: Tafel-Plots von Graphit-Komposit BPP4 in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 bei Raumtemperatur und 130°C im Potentialbereich 0 – 1,5 V.

Trotz der hohen Korrosionsströme haben graphitische Materialien in der Brennstoffzellenanwendung zwei entscheidende Vorteile. Zum einen unterliegt die Oberfläche von Graphit

keinen Passivierungserscheinungen, die in der Regel mit einem Anstieg des Kontaktwiderstandes zwischen Bipolarplatte und Gasdiffusionsschicht einhergehen (vgl. metallische Werkstoffe in Abschnitt 5.3), und zum anderen werden die gasförmigen Korrosionsprodukte CO oder CO₂ durch den H₂- bzw. Luft-Fluss aus der Zelle ausgetragen.

Anstieg auf HT-PEFC-Betriebstemperaturen von 160 °C

Alle vorangegangenen Polarisationskurven wurden bis zu einer Temperatur von 130 °C durchgeführt. Dies hat den Grund, dass der Wasserdampfpartialdruck in 85 Gew.-%-iger H₃PO₄ mit zunehmender Temperatur starke Turbulenzen in der Messzelle verursacht. Um jedoch Korrosionsströme auch bei HT-PEFC-Bedingungen (160 °C) zu erfassen, wurden am Beispiel von Material 1.4301 Messungen bis 160 °C durchgeführt. Die Messunsicherheit betrug bei Temperaturen >130 °C bis zu 40 %. Abbildung 6.9 zeigt Korrosionsstromdichten ($j_{a/k}$ bei E_{cor} und j bei 0,6 V) als Funktion der Temperatur von a) einer luftpassivierten Probe, die nur mit Isopropanol gereinigt wurde, und b) dieselbe Probe mit einer in der Messzelle in H₃PO₄ gebildeten Passivschicht nach 24 h bei Raumtemperatur (ohne Polarisationsstrom).

Die anodische bzw. kathodische Teilstromdichte $j_{a/k}$ (Metalloxidation, Gleichung 2.4 in Kapitel 2 bzw. Wasserstoffentwicklung, Gleichung 2.5) der luftoxidierten Probe am freien Korrosionspotential E_{cor} verdoppelt sich bei einem Temperaturanstieg von $\Delta T = 10$ °C und steigt von 0,1 $\mu\text{A cm}^{-2}$ bei Raumtemperatur auf 1,35 mA cm^{-2} bei 160 °C an. Die anodische Korrosionsstromdichte j bei 0,6 V (Passivbereich, vgl. Abbildung 6.7 oben) verhält sich bis 140 °C identisch zu $j_{a/k}$ und erreicht eine Stromdichte von ca. 230 $\mu\text{A cm}^{-2}$, die im weiteren Verlauf bis 160 °C auf diesem Niveau verbleibt. Dies ist auf die Passivschicht zurückzuführen (vermutlich innere Cr₂O₃-Schicht), die bei diesen Bedingungen noch vorhanden ist und als kinetische Diffusionsbarriere fungiert. Ein direkter Nachweis der Zusammensetzung war *in-situ* in der Messzelle nicht möglich. Ein Vergleich der Messwerte in Abbildung 6.9 wird in Tabelle 6.5 dargestellt.

Nachdem die Materialprobe 24 h in konz. H₃PO₄ bei Raumtemperatur ausgesetzt war, wurde der Versuch wiederholt, siehe Abbildung 6.9 b. Das Ziel war es, die Repassivierung der korrodierenden Metalloberfläche in Phosphorsäure zu identifizieren. Dabei fällt besonders auf, dass die Korrosionsstromdichten bis 80 °C bei 16 – 25 $\mu\text{A cm}^{-2}$ liegen, was darauf schließen lässt, dass sich die Passivschicht nach 24 h in Phosphorsäure nicht vollständig zurückgebildet hat. Auch bei über 100 °C bleiben die Stromdichten stets (ca. 30 – 50 %) über denen der an Luftsauerstoff passivierten Materialprobe. Die kinetische Reaktionslimitierung im Passivbereich (~240 $\mu\text{A cm}^{-2}$) bei 140 – 160 °C ist auch nach der wiederholten Korrosionsbeanspruchung zu beobachten.

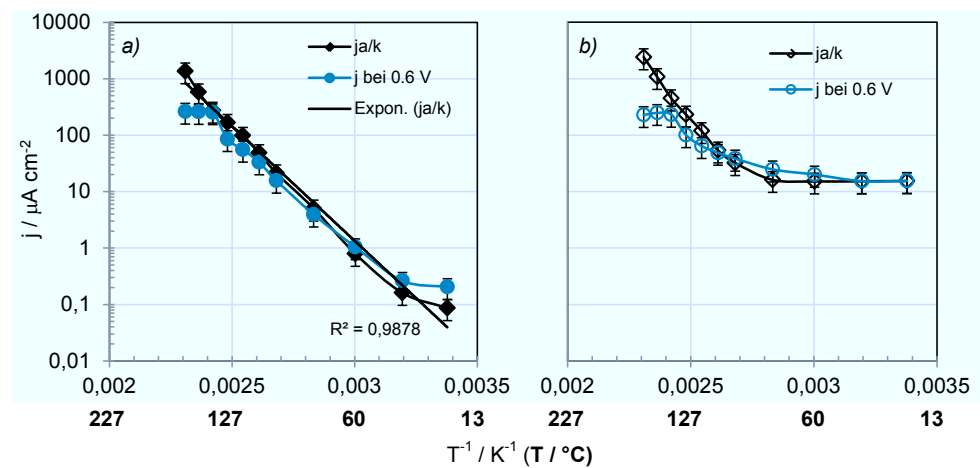


Abbildung 6.9: Arrhenius-Plots für Material 1.4301 in 85 Gew.% H_3PO_4 im Temperaturbereich 22 – 160 °C einer a) luftoxidierten und b) nach 24 h in H_3PO_4 ausgebildeten Passivschicht bei Raumtemperatur (ohne äußeres Potential).

Tabelle 6.5: Zusammenstellung von anodischen/kathodischen Teilstromdichten $j_{a/k}$ (bei E_{cor}) sowie Korrosionsstromdichten j im Passivbereich bei 0,6 V. Werte entnommen aus Abbildung 6.9 a.

$T / ^\circ C$	$j_{a/k} / \mu A\ cm^{-2}$	$j\ (0,6\ V) / \mu A\ cm^{-2}$
22	0,09	0,20
40	0,16	0,26
60	0,79	1,04
80	5,03	3,93
100	21,22	15,72
130	166,22	85,28
160	1356,55	261,33

6.2.3 Durchtrittswiderstand von Metall-Oxidationsreaktionen

Elektrochemische Impedanzmessungen wurden, wie in Abschnitt 3.4.5 beschrieben, potentiostatisch nach 15 min im Frequenzbereich 100 mHz – 50 kHz mit einer Spannungsamplitude von 10 mV durchgeführt. Die Motivation lag darin, den Einfluss von Legierungszusätzen auf den Ladungsdurchtritt durch die Passivschicht zu erfassen und folglich die elektrochemische Stabilität von Passivschichten zu quantifizieren. In Abbildung 6.10 sind Nyquist-Plots am freien Korrosionspotential E_{cor} und im Passivschichtbereich bei 0,35 und 1,0 V, jeweils bei Raumtemperatur und 130 °C, abgebildet. Im gewählten Frequenzbereich konnten bei Raumtemperatur eine Zeitkonstante (R_1C_1), die mit dem Ersatzschaltbild in Abbildung 3.4 a angenähert wird, und bei 130 °C zwei Zeitkonstanten (R_1C_1/R_2C_2) gemäß Abbildung 3.4 b erfasst werden. Da es sich bei dieser simulierten Annäherung aufgrund von Oberflächenheterogenität, Rauigkeit, adsorbierte Ionenspezies und der Bildung von porösen Deckschichten um einen nicht idealen Kondensator handelt [142, 143], wurde zur Beschreibung der Phasengrenze das Modell eines konstanten Phasenelementes (CPE) angewandt, siehe hierzu Gleichung 3.7 im Experimentellteil 3.4.5.

Abbildung 6.10 zeigt bei Werkstoff 1.4404 den Realteil der Impedanz $Re(Z')$ gegen den Imaginärteil der Impedanz $Im(Z'')$ gemäß der Nyquist-Auftragung mit a) zunehmender Versuchsdauer bei E_{cor} und b) bei verschiedenen Potentialen innerhalb des Passivbereiches. Aufgrund von hohen kapazitiven Impedanzen des Systems, die durch Ersatzschaltbild in Abbildung 3.4 a modelliert und sich aus Durchtrittswiderstand R_D und Kapazität C_{DS} zusammensetzen, ist bei geringen Frequenzen ein unvollständiger kapazitiver Halbkreis zu erkennen. Die mittels Software Thales Z angepassten experimentellen Messwerte zeigen nach 10 min Versuchsdauer Werte für R_D von 80,2 kΩ cm² und nach 2 h eine Verfünffachung des Durchtrittswiderstandes, der selbst nach 20 h nicht weiter ansteigt. Dies deutet darauf hin, dass die kinetische Passivschichtausbildung nach 2 h in 85 Gew.-%-iger H₃PO₄ bei Raumtemperatur die endgültige Schutzwirkung (abhängig von Schichtdicke, Porosität, etc.) erreicht hat. Im Passivbereich bei 0,35 bzw. 1,0 V erreichen Durchtrittswiderstände Werte von 152,1 und 103,5 kΩ cm². Aus dem Vergleich mit Polarisationskurven in Abschnitt 6.2.2 kann belegt werden, dass hohe Durchtrittswiderstände mit geringeren Korrosionsstromdichten $j_{a/k}$ bei E_{cor} einhergehen. Die Doppelschichtkapazität C_{DS} an der Phasengrenze Metall/Phosphorsäure sinkt mit zunehmender Versuchsdauer bei E_{cor} von 17 auf 11 μA cm⁻² sowie steigender Polarisierung von 13 auf 8 μA cm⁻². Wie bereits bei Nb in Abschnitt 4.2.2 diskutiert, lassen diese Parameter aufgrund des reziproken Zusammenhangs auf eine Dickenzunahme der Passivschicht schließen. Der Ohm'sche Widerstand R_E der verwendeten 85 Gew.-%-igen H₃PO₄ beträgt bei Raumtemperatur 5,5 – 6,0 Ω cm².

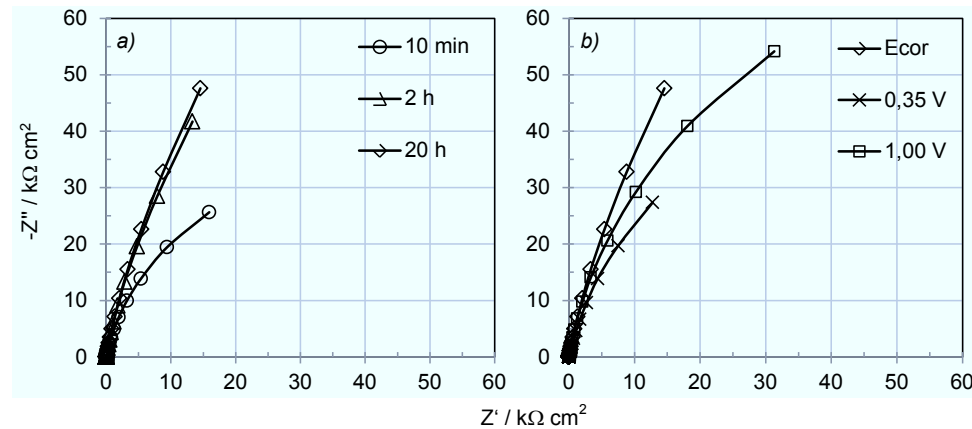


Abbildung 6.10: Nyquist-Plots von Werkstoff 1.4301 im Frequenzbereich 0,1 Hz – 50 kHz in 85 Gew.-%iger H_3PO_4 bei Raumtemperatur a) mit zunehmender Versuchsdauer (10 min; 2 h; 20 h) und b) verschiedener äußerer Polarisierung (E_{cor} ; 0,35 V; 1,0 V).

Der Einfluss der Temperatur auf die Kinetik der Metalloxidationsreaktion sowie deren Durchtrittswiderstand am freien Korrosionspotential E_{cor} und im Passivbereich wird in den Abbildungen 6.11 und 6.12 vorgestellt. Im Gegensatz zu Messungen bei Raumtemperatur kann bei 130 °C zwischen der inneren Cr-Oxidschicht als maßgebliche Diffusionsbarriere für Korrosionsreaktionen und der porösen äußeren Phosphatschicht unterschieden werden. Diese Inhomogenität der Passivschicht wurde bereits ausführlich im Grundlagenteil 2.2.2 beschrieben. Die Zeitkonstante bei hohen Frequenzen beschreibt den Durchtrittswiderstand R_1 der porösen äußeren Deckschicht und der entsprechenden Doppelschichtkapazität C_1 an der Phasengrenze, wohingegen die Zeitkonstante bei niedrigen Frequenzen dem Widerstand R_2 und der Kapazität C_2 an der inneren Oxidschicht zugeschrieben werden kann [84, 115]. Der Elektrolytwiderstand R_E befindet sich dabei in Serie zu den parallel geschalteten RC-Glieder zwischen Werkstoffprobe und der reversiblen Referenzelektrode. Bei Raumtemperatur weist die Passivschicht auf Cr/Ni-basierten Werkstoffen eine außerordentlich effektive Diffusionsbarriere für Redox-Reaktionen. Dies zeigen die hohen Durchtrittswiderstände im Bereich von 37,1 und 391,4 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$. Gemessene Doppelschichtkapazitäten von 8 – 19 $\mu\text{F cm}^{-2}$ spiegeln charakteristische Werte für Doppelschichten an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt wider [24]. Bei 130 °C nimmt der Durchtrittswiderstand deutlich ab (84,0 – 2944,2 $\Omega \text{ cm}^2$), was sich mit einer Erhöhung von Korrosionsstromdichten bemerkbar macht. Die Werkstoffe 2.4869 (mit einem hohen Ni-Anteil >75 Gew.%) und 2.4819 (mit 16 Gew.% Mo) weisen, wie bereits bei Messungen am freien Korrosionspotential gezeigt werden konnte, die stabilsten Passivschichten auf, vgl. Abbildung 6.2 b und 6.7 d. Des Weiteren zeigt die Doppelschichtkapazität C_2 an der inneren Oxidschicht (im hohen Frequenzbereich) Werte von rund 122 – 896 $\mu\text{F cm}^{-2}$, wohingegen an der äußeren Phosphatschicht Kapazitäten C_1 (niedrigen Frequenzen) von 20 - 105 $\mu\text{F cm}^{-2}$ erfasst werden

konnten. Der Ohm'sche Widerstand R_E der Phosphorsäure beträgt bei 130 °C 1,2 – 1,4 Ω cm². Der Korrektorexponent β mit Werten zwischen 0,88 und 0,94 (bei allen Messungen) erlaubt die modelhafte Annäherung des Systems als Kondensator.

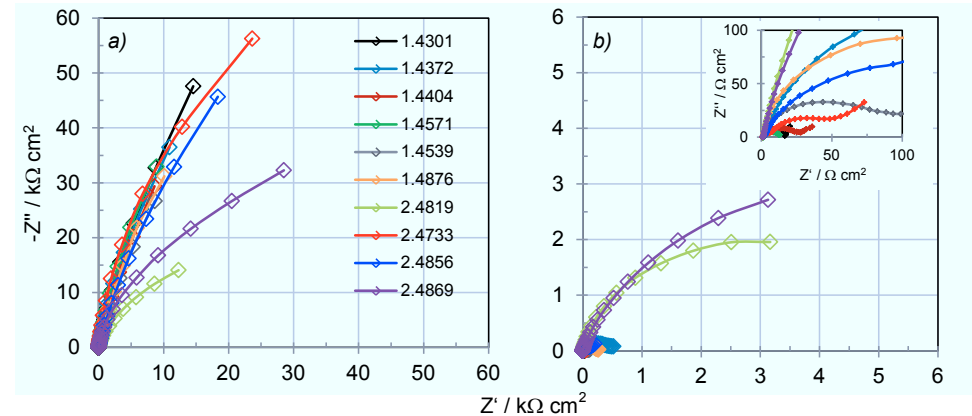


Abbildung 6.11: Nyquist-Plots von Cr/Ni-basierten Metallen im Frequenzbereich 0,1 Hz – 50 kHz in 85 Gew.-%iger H_3PO_4 am freien Korrosionspotential E_{cor} bei a) Raumtemperatur und b) 130 °C mit Vergrößerung des hochfrequenten Bereichs.

Aufgrund der ausgeprägten Passivschichtausbildung im Potentialbereich 0,35 bzw. 1,0 V bei Raumtemperatur sind die Durchtrittswiderstände in der Größenordnung 13,4 – 806,4 k Ω cm², siehe Abbildung 6.12 a, b. Die resultierenden Doppelschichtkapazitäten sind bei 0,35 V mit Werten 9 – 25 μF cm² geringfügig höher als bei 1,0 V (4 – 12 μF cm²), woraus sich eine höhere Passivschichtdicke mit zunehmendem Potential ergibt. Bei einem Temperaturanstieg auf 130 °C nehmen Korrosionsstromdichten zu und Durchtrittswiderstände ab. Dabei ergeben sich Werte von näherungsweise 350 – 4944 Ω cm² für die äußere Deckschicht und 1475 – 8190 Ω cm² für die innere Oxidschicht bei 0,35 V sowie entsprechend 203 – 9570 Ω cm² und 370 – 5220 Ω cm² bei 1,0 V (siehe Abbildung 6.12 c, d). Während zu Beginn der Passivschichtausbildung bei geringer Polarisierung der Widerstand der inneren Oxidschicht höher ist, überwiegt bei hohen Potentialen aufgrund voranschreitender Metalloxydation der Widerstand der äußeren phosphatbasierten Deckschicht. Dies geht auch einher mit der sich ausbildenden Doppelschichtkapazität. Bei 0,35 V ist die Kapazität der inneren Deckschicht mit Werten zwischen ~25 und 180 μF cm² etwa 30 – 50 % höher als die Kapazität der äußeren Deckschicht. Bei 1,0 V nimmt hingegen die Kapazität der äußeren Deckschicht um etwa die Hälfte ab, was auf dickere Schichten zurückzuführen ist. Entsprechend den Ergebnissen erweist sich der Durchtrittswiderstand R_2 der inneren Oxidschicht bei geringen Potentialen höher als der Widerstand R_1 der äußeren Deckschicht, was mit dem verwendeten physikalischen Modell übereinstimmt und die höhere Korrosionsbarriere von Cr_2O_3 in der Literatur bestätigt. Für hohe Potentialbereiche gilt diese Annahme nicht mehr. Abbildung 6.12

zeigt zudem, dass Legierungen mit einem hohen Mo-Anteil (2.4856 und 2.4819) gemäß den Ausführungen in den Abschnitten 6.2.1 und 6.2.2 bei äußerer Polarisierung tendenziell geringe Durchtrittswiderstände (hohe Korrosionsstromdichten) aufweisen.

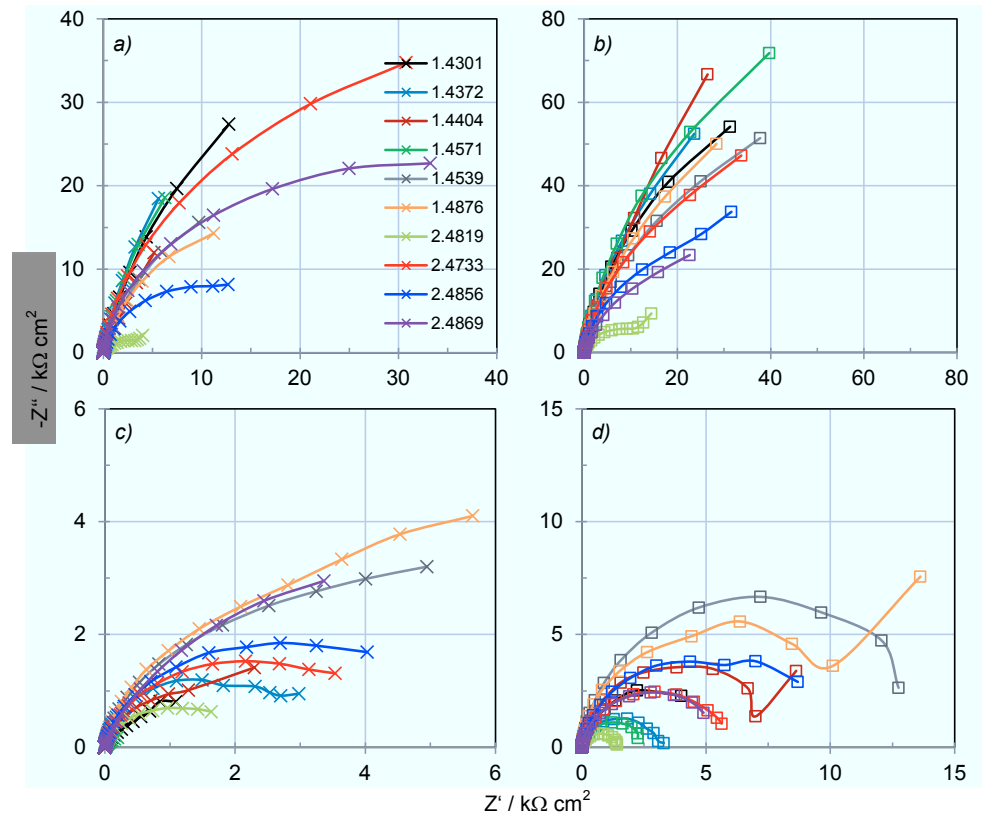


Abbildung 6.12: Nyquist-Plots von Cr/Ni-basierten Metallen im Frequenzbereich 0,1 Hz – 50 kHz in 85 Gew.-%iger H_3PO_4 bei Raumtemperatur und 130 °C, jeweils bei Potentialen von a, c) 0,35 V und b, d) 1,0 V.

In der Literatur konnten bei Werkstoff 1.4562 (Alloy 31, Nicrofer 3127 hMo mit einer chemischen Zusammensetzung von etwa 31 Gew.% Ni, 27 Gew. % Cr und 6 Gew.% Mo) bei Temperaturen von 40 – 80 °C und niedrigen Frequenzen (bis 10^{-3} Hz) Induktionsschleifen im Passivbereich gemessen werden, die auf Relaxationsprozesse von adsorbierten Ionenspezies (F^-_{ads} , Cl^-_{ads} , H^+_{ads} oder Metall-Kationen aus Korrosionsreaktion) auf der Oberfläche des Edelstahl zurückgeführt werden können [171]. Dabei wurde industrielle 40 Gew.-%-ige Phosphorsäure (mit 2 Gew.% H_2SO_4 ; 0,06 Gew.% KCl und 0,6 Gew.% HF) verwendet. Da in der vorliegenden Arbeit reine Phosphorsäure eingesetzt wurde und die untere Frequenzgrenze bei 0,1 Hz lag, wurden Induktionseffekte bedingt durch adsorbierte Ionen nicht beobachtet. Zudem wurden in der genannten Publikation durch Mott-Schottky-Analyse und eine modelhafte Beschreibung der Doppelschicht (siehe auch Abschnitt 2.1.2 in

Theorieteil) halbleitende Eigenschaften von Passivschichten untersucht. Im Potentialbereich 0,5 – 1,0 V (vs. RHE) weisen Passivschichten n-Dotierung mit Elektronen-Donordichten auf, die bei Temperaturerhöhung zunehmen und hohe Korrosionsstromdichten verursachen. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Polarisationskurven in Abschnitt 6.2.2.

6.3 Zusammenfassung – Korrosion von Cr/Ni-Legierungen

Um den Einfluss von verschiedenen Legierungselementen in austenitischen Cr/Ni-Edelstählen sowie Ni-basierten Legierungen hinsichtlich Temperatur- und Potentialstabilität in konzentrierter Phosphorsäure zu untersuchen, wurden in diesem Kapitel Messungen unter HT-PEFC-ähnlichen Bedingungen in einer Drei-Elektroden-Messzelle durchgeführt. Für ein tiefgreifendes Verständnis von Passivierungseigenschaften wurden zum einen ohne äußere Polarisierung das freie Korrosionspotential E_{cor} bestimmt und zum anderen mittels cyclischer Voltammetrie und *quasi*-galvanostatischen Polarisationskurven anodische bzw. kathodische Teilstromdichten $j_{a/k}$ sowie Korrosionsstromdichten j im Passivbereich bei Temperaturen bis 160 °C ermittelt. Zudem wurden elektrochemische Impedanzmessungen zur Erfassung von Kapazitäten und Durchtrittswiderständen an der Phasengrenze durchgeführt.

Der Verlauf des freien Korrosionspotentials E_{cor} (resultierendes Mischpotential von Redox-Reaktionen am Lokalelement) liefert Informationen über den Passivierungsgrad von metallischen Oberflächen und deren temperaturabhängige Degradation ohne äußeren Polarisationsstrom. Der zweistufige Passivschichtabbau basierend auf innerer Cr-Oxidschicht und äußerer Metall-(ortho/meta-)Phosphatschicht wies im Falle eines Temperaturanstieges von 1 °C min⁻¹ bei Temperaturen >40 °C Alterungsraten von 2 – 4 mV min⁻¹ und beim Überschreiten von 80 °C 10 – 40 mV min⁻¹ auf. Es konnte festgestellt werden, dass ein geringer Fe- (<5 Gew.%) und ein relativ hoher Mo-Anteil von etwa 16 Gew.% in Cr/Ni-Legierungen enthalten sein müssen, um bei hohen Temperaturen über 100 °C in konzentrierter Phosphorsäure einen ausreichenden Korrosionsschutz durch thermodynamisch stabile und dichte Passivschichten auf der Metalloberfläche zu erreichen. Die Mischpotentiale lagen dabei im Bereich von 300 – 400 mV (vs. RHE). Weitere Zusätze wie Mn, Al, Cu, Ti oder Nb haben keine signifikante Erhöhung von E_{cor} bei 130 °C gezeigt. Auf eine Brennstoffzelle bezogen würde das freie Korrosionspotential E_{cor} an der Phasengrenze Metall/Phosphorsäure isolierten Halbräumen ohne Potentialeinfluss entsprechen. Da jedoch im Betrieb die anodische Bipolarplatte einem Potential von rund 0 V und die kathodische Bipolarplatte in etwa 0,6 V (0,2 – 0,3 A cm⁻²) bis 0,95 V (OCV-Modus) ausgesetzt wird, ist die Berücksichtigung des Korrosionsverhaltens unter Potentialeinfluss von hoher Bedeutung.

Potentialabhängige Messungen zeigten allerdings auf, dass mit zunehmendem Mo-Gehalt eine Potentialverschiebung (von 550 mV zu 175 mV) zu unedleren Werten und ein Anstieg

des Oxidationspeaks (von $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ auf $1,8 \text{ mA cm}^{-2}$) bei dynamischen Messungen mit einer Scanrate von 100 mV s^{-1} einhergehen. Bei $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden Stromdichten von bis zu $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ermittelt. Hohe Stromdichten im Oxidationsbereich ($<0,3 \text{ V}$) konnten auch hohen Ni-Anteilen zugeschrieben werden. Beim Transfer der Ergebnisse auf reale PEM-Brennstoffzellen würde schlussfolgich die anodische Bipolarplatteneinheit ein höheres Schadensbild aufzeigen als die kathodische Bipolarplatte. Dies liegt daran, dass der aktive Potentialbereich von Cr/Ni-Werkstoffen, in dem die Materialoberfläche keine Passivschicht aufweist, mit dem anodischen Potentialniveau einer Brennstoffzelle überlappt. Allerdings wird hierbei die kathodenseitige Sauerstoffkorrosion vernachlässigt. Realzelltests, die diesen Effekt berücksichtigen, werden in Kapitel 7 diskutiert.

Im Passivschichtbereich ($\sim 0,2 - 1,2 \text{ V}$) ist aufgrund von Passiv-/Deckschichten eine deutliche Verringerung des Korrosionsstroms sichtbar. Legierungen mit einem W-Anteil von 14 Gew.% legen eine Verringerung von anodischen Oxidationsstromdichten nahe, was in Übereinstimmung mit Literaturdaten mit einer Einlagerung von WO_3 in der äußeren Passivschicht erklärt werden kann. Unter *quasi*-potentiostatischen Bedingungen mit einer Schwankung des detektierten Stroms von 10 nA s^{-1} innerhalb der Haltedauer von max. 60 s wurden bei $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ Mischpotentiale von rund $10 - 235 \text{ mV}$ und damit korrelierende Teilstromdichten der Oxidations-/Reduktionsreaktion $j_{a/k}$ von etwa $1 - 330 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ gemessen. Die untere Potential- und Stromdichtegrenze lag dabei bei Material 1.4876 (neben Cr, Ni, Fe nur Al/Ti mit $\sim 1 \text{ Gew.}\%$) und die Obergrenze jeweils bei 2.4869 (Cr 20 Gew.%, Ni $>75 \text{ Gew.}\%$). Im Passivbereich bei etwa 600 mV zeigten sich Korrosionsstromdichten von $15 - 60 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$. Bei zusätzlicher Polarisierung der Werkstoffe im negativen Potentialbereich bis $-0,5 \text{ V}$ konnten aufgrund der destruktiven Passivschichtreduktion (Nebenreaktion zur Wasserstoffentwicklung) anderthalb bis zweifach höhere Korrosionsstromdichten im Passivbereich gemessen werden. Mo-Zusätze wiesen bei diesen Bedingungen einen Anstieg des Korrosionsstroms bei Potentialen über 350 mV auf, was (wie in Kapitel 4 gezeigt wurde) auf die Mo-Oxidation zurückgeführt werden kann. Das graphitische Kompositmaterialien (mit Phenolharz-Zusätzen), das derzeit am IEK-3 in der aktuellen HT-PEFC-Generation eingesetzt wird, hat ein vergleichsweise hohes Korrosionspotential von 370 mV und einen Korrosionsstrom von rund $60 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ und $200 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ bei $0,6$ bzw. $0,95 \text{ V}$. Da es sich jedoch um flüchtige Korrosionsprodukte (CO/CO_2) handelt, entstehen keine elektronisch isolierenden Deckschichten, die den Kontaktwiderstand an der Grenzfläche zur Gasdiffusionsschicht herabsetzen, oder Vergiftungseffekte von Katalysator und/oder Polymermembran, wie dies bei gelösten Metall-Ionen der Fall ist.

Elektrochemische Impedanzmessungen ermöglichten die Untersuchung des kinetischen Ladungstransportes durch die Passivschicht auf der Metalloberfläche. Dadurch lassen sich wichtige Aussagen über die Korrosionsstabilität von Legierungen treffen. Während bei

Raumtemperatur die Durchtrittswiderstände von Redox-Reaktionen im Passivbereich (0,35 – 1,0 V) in der Größenordnung von 13,4 – 806,4 k Ω cm² mit korrespondierenden Doppelschichtkapazitäten von 9 – 25 μ F cm⁻² im frühen Passivbereich und 4 – 12 μ F cm⁻² im späten Passivbereich lagen, konnte bei einer Temperaturerhöhung auf 130 °C eine deutliche Abnahme der Widerstände auf 0,4 – 10 k Ω cm² und Zunahme der Kapazitäten auf etwa 180 μ F cm⁻² gemessen werden. Eine Zunahme der Doppelschichtkapazität ist ein Anzeichen für die Verringerung der Passivschichtdicke. Bei geringen äußeren Potentialen von 0,35 V dominiert der Durchtrittswiderstand der inneren Cr-Oxidschicht, wohingegen bei hohen Potentialen von 1,0 V mit zunehmender Korrosionsreaktion des Metalls der Widerstand der äußeren phosphatbasierten Deckschicht maßgebend ist. Ferner konnte gezeigt werden, dass Legierungen mit hohen Mo-Anteilen (wie z.B. 2.4856 und 2.4819) aufgrund einer zunehmenden Oxidationsreaktion bei einer Polarisierung >0,35 V geringe Durchtrittswiderstände und folglich hohe anodische Korrosionsstromdichten aufweisen, was in der Brennstoffzellenanwendung zu hohen Auflösungserscheinungen im kathodischen Halbraum führen würde, vgl. hierzu auch die elektrochemische Untersuchung von Mo in Kapitel 4.

7 Oberflächenbeschichtung als Schutz gegen elektrochemische Korrosion

In den vorangegangenen Kapiteln 4 bis 6 wurde das Korrosionsverhalten von technischen Reinmetallen sowie Cr/Ni-Edelstählen/-Legierungen als Bipolarplattenmaterial für den Einsatz in phosphorsauren HT-PEFCs untersucht. Dabei erfolgte die Materialauswahl anhand von wirtschaftlichen Aspekten (ca. 500 – 2.000 € BPP-Kosten pro 80 kW_{el} Stack) sowie literaturbasierten Forschungsergebnissen. Als Schadensbild konnten unter simulierten Brennstoffzellenbedingungen (Potentialbereich 0 – 1 V vs. RHE, Temperaturen bis 160 °C und konz. Phosphorsäure) i) materialspezifische Korrosionsstromdichten bis 10 mA cm⁻² bei Reinmetallen sowie ii) elektronisch unzureichend leitfähige Deckschichten (Metalloxide/-phosphate) bei Cr/Ni-Werkstoffen identifiziert werden. Um jedoch einen langzeitstabilen HT-PEFC-Betrieb mit geringen Korrosionsströmen <1 µA cm⁻² und Kontaktwiderständen <10 mΩ cm² zu gewährleisten, müssen neben dem Verständnis von Korrosionsprozessen auch wirksame Beschichtungskonzepte erforscht werden.

Auf der Suche nach langzeitstabilen Beschichtungskonzepten für HT-PEFCs wurden in der Literatur bereits einige Konzepte untersucht. Hartnig und Schmidt zeigten für vergoldete Bipolarplatten aus Edelstahl sowie für oberflächenversiegelte graphitische Bipolarplatten geringe Zellalterungsraten bzw. Phosphorsäureverluste in der MEA, die von der Aufnahme im Bipolarplattengefüge herrühren. Beide Systeme zeigten in realen Zellmessungen mit PBI-basierten MEAs (Celtec®, BASF Fuel Cell GmbH) im H₂/O₂-Betrieb bei 0,05 A cm⁻² bzw. 0,35 A cm⁻² und 180 °C einen durchschnittlichen Spannungsabfall von <15 mV nach 1600 h. Zum Vergleich wiesen Zelltests mit graphitbasierten (unbehandelten) Bipolarplatten hohe

Alterungsraten und Schwankungen (von 45 mV nach ~300 h bis 35 mV nach 1600 h) auf. Dies korreliert mit einer hohen Phosphorsäureaufnahme von bis zu 40 % der gesamten H_3PO_4 -Menge in der MEA, wodurch die protonische Leitfähigkeit abnimmt [120]. Ein Teil der Gesamalterung muss jedoch auch der MEA-Degradation (Katalysatoragglomeration und Phosphorsäureverlust) zugeschrieben werden. Es werden allerdings keine Angaben zu Abscheidungs- bzw. Oberflächenbehandlungsmethoden der verwendeten Bipolarplatten gemacht. In weiteren Forschungsgruppen wurde unter simulierten Bedingungen für die phosphorsaure Hochtemperatur-Elektrolyse festgestellt, dass eine Ta- oder SiC-Beschichtung (abgeschieden durch CVD- oder Heißpressverfahren) metallische Oberflächen effizient vor dem Säureangriff schützen. Im Bereich von 0,6 V (vs. RHE) befinden sich die anodischen Korrosionsstromdichten bei 120 °C in der Größenordnung von $10 \mu\text{A cm}^{-2}$, wobei eine Zunahme des Korrosionsstroms mit steigendem Potential beobachtet werden kann [123, 124].

Die Erforschung von Beschichtungen für NT-PEFCs ist aufgrund von milderen Betriebsbedingungen (~0,01 – 0,1 M H_2SO_4 ; 2 ppm HF; <80 °C) und einer stärkeren Verbreitung zahlreicher in der Literatur vertreten. Dabei handelt es sich um kohlenstoffbasierte (z.B. Kohlenstoff-Harzgemisch, amorpher/graphitischer Kohlenstoff, dotierter diamantähnlicher Kohlenstoff, Carbon Nanotubes), metallische (z.B. Nb, Ta, Au) oder keramische Beschichtungen (z.B. Ti/CrN, CrC, dotiertes SnO_2), die u.a. galvanisch, mittels Heißpressen, Ionen-Implantation bzw. Gasphasenabscheidung auf einem Metallsubstrat hergestellt werden [125, 126, 175, 185-193]. Dabei existieren bereits diverse vielversprechende Beschichtungskonzepte, die einige Zielsetzungen aus Tabelle 2.2, wie Korrosionsstromdichte $<1 \text{ mA cm}^{-2}$ bei 0,6 V und Kontaktwiderstand $<10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 140 N cm^{-2} , erfüllen. Die größten Herausforderungen gelten jedoch dem Transfer von Laboranwendungen/Einzelzellmessungen zu langzeitstabilen Stacks und einem skalierbaren sowie kostengünstigen Beschichtungsverfahren. Dabei sollen im Idealfall (bei ausreichend hohen Stückzahlen) Herstellungskosten von 5 – 22 € kW^{-1} erreicht werden, siehe hierzu Annahmen in Anhang A.2. Da NT-PEFCs nicht Gegenstand dieser Forschungsarbeit sind, wird an dieser Stelle die Literatur nicht weiter im Detail diskutiert.

Die folgenden Abschnitte konzentrieren sich auf die Untersuchung von chemisch stabilen und elektronisch leitfähigen Schutzschichten. Hierbei handelt es sich um kohlenstoffbasierte und keramische Materialien (siehe Auflistung in Kapitel 3.1). Der experimentelle Teil in diesem Kapitel umfasst im ersten Schritt eine umfangreiche Vorauswahl der Beschichtungen (gezeigt in Anhang A.3) mit Hilfe von beschleunigten Auslagerungstests, die in $50 \pm 1 \text{ g H}_3\text{PO}_4$ bis zu 120 h bei 160 °C durchgeführt wurden, vgl. Ausführungen zu Auslagerungsversuchen in Abschnitt 3.4.1. Dabei resultiert nach wenigen Stunden eine Säurekonzentration von näherungsweise 95 Gew.% (entspricht ~70 Gew.% P_2O_5 in Lösung) [110, 111]. Nach einer

Schadensanalyse mittels Rasterelektronenmikroskopie wurden im anschließenden Schritt die vielversprechendsten Beschichtungsmaterialien i) unter simulierten Bedingungen in der elektrochemischen Messzelle sowie ii) in Einzelzellmessungen unter realen Bedingungen validiert. Messungen in der Drei-Elektroden-Messzelle wurden analog zur Evaluierung von unbeschichteten Werkstoffen in Kapitel 4 und 6 durchgeführt, siehe auch Versuchsaufbau in Abschnitt 3.2. Für Realzellmessungen wurde ein speziell für metallische Bipolarplatten angepasstes Testzellen-System (Modell qCf-FC25 mit aktiver Fläche von 13,85 cm² von Baltic Fuel Cells GmbH) verwendet, das eine softwaregesteuerte und reproduzierbare Anpressung der Endplatten mit integriertem Dichtungskonzept ermöglicht [194].

7.1 Auswirkungen der Betriebsparameter auf die Schichtdegradation

In folgendem Abschnitt wird die elektrochemische Korrosion unter Einwirkung von Temperatur und äußerem Polarisationsstrom untersucht. Dabei werden HT-PEFC-Bedingungen in einer Drei-Elektroden-Messzelle in 85 Gew.-%-iger H₃PO₄ bei Raumtemperatur und 130 °C simuliert, vgl. Messaufbau/-bedingungen in den Abschnitten 3.2 und 3.4.4 sowie elektrochemische Charakterisierung von unbeschichteten Metallen in Kapitel 4 bzw. 6. Es wurde in 10 mV Schritten ein Stromtoleranzbereich von 10 nA s⁻¹ mit minimaler Haltezeit von 1 s und maximaler Haltezeit von 60 s festgelegt. Für die elektrochemische Analyse wurden die beständigsten Beschichtungsmaterialien aus der Materialcharakterisierung in Anhang A.3 herangezogen. Es handelt sich hierbei um CrN-Schichten sowie kohlenstoffbasierte Materialien in verschiedenen Modifikationen (Graphit und Bor-dotierter Diamant, Miba Coating Ltd. bzw. DiaCCon GmbH).

Abbildung 7.1 zeigt Strom-Spannungs-Polarisationskurven nach halblogarithmischer Tafel-Auftragung bei a) Raumtemperatur und b) 130 °C im Potentialbereich 0 – 1,4 V (vs. RHE). Bei allen Beschichtungen ist eine Verschiebung des freien Korrosionspotentials (Mischpotentials) E_{cor} von 290 mV (1.4404) bzw. -220 mV (Nb) zu edleren Potentialen zwischen 370 mV (BDD/Nb) und 720 mV (Cr-CrN-C/1.4404) zu erkennen, was auf eine Erhöhung der elektrochemischen Stabilität zurückzuführen ist, siehe Ausführungen in Theorieteil 2.1.3. Während bei 130 °C das Mischpotential von Werkstoff 1.4404 aufgrund des Oxidschichtabbaus, wie bereits ausführlich in Kapitel 6.1 besprochen, auf 80 mV abnimmt, bleibt E_{cor} der beschichteten Proben in der gleichen Größenordnung wie bei Raumtemperatur. Graphit-Komposit BBP4 unterliegt keinen Passivierungserscheinungen und hat daher ein relativ konstantes Korrosionspotential von ~400 mV.

Beschichtungen, die CrN enthalten, weisen bei äußeren Potentialen über 800 mV bei Raumtemperatur höhere anodische Korrosionsstromdichten auf als graphitische oder Bor-

dotierte Diamantschichten. Bei einer Polarisierung von 950 mV liegen Korrosionsströme von beschichteten Materialien zwischen rund $0,2 \mu\text{A cm}^{-2}$ (BDD/Nb) und $2 \mu\text{A cm}^{-2}$ (Cr-CrN/1.4404). Unbeschichtete Materialmuster 1.4404 und Nb, die bei Raumtemperatur eine dichte Passivschicht aufweisen, zeigen vergleichbare Korrosionsstromdichten von rund $2 \mu\text{A cm}^{-2}$, siehe Tabelle 7.1.

Da der anodische Korrosionsstrom die Oxidation des Materials widerspiegelt, lässt sich hieraus die potentialabhängige Stabilität des Beschichtungsmaterials bestimmen. Bei temperaturabhängigen Untersuchungen in Anhang A.3 wird eine hohe Korrosionsstabilität für kohlenstoffbasierte Materialien (Graphit/1.4404 als auch BDD/Nb) belegt. Unter zusätzlicher Berücksichtigung des äußeren Potentials wird in diesem Abschnitt verdeutlicht, dass die graphitische Beschichtung Graphit/1.4404 beim Überschreiten von E_{cor} (~ 420 mV, 130°C) einen Anstieg des Oxidationsstroms (vergleichbar mit CrN-Beschichtungen) in der Größenordnung von $2,2 - 6,3 \mu\text{A cm}^{-2}$ verzeichnet. Bei 130°C sind jedoch nur bei BDD/Nb Korrosionsströme unterhalb des Zielwertes von $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei 600 mV (DoE-Vorgabe für NT-PEFCs als Richtwert [96]) und von rund $3 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei 950 mV zu beobachten, während die restlichen Beschichtungen zwei bis dreifache Oxidationsströme aufzeigen. Selbst bei Potentialen $>1,0$ V ist keine deutliche Zunahme von Oxidationsreaktionen zu erkennen, vgl. starken Anstieg der anodischen Stromdichten bei den restlichen Beschichtungsmaterialien (insbesondere bei CrN) in Abbildung 7.1 b. Die Stromdichten der unbeschichteten Substrate 1.4404 und Nb liegen bei diesen Bedingungen zwischen $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ und $100 \mu\text{A cm}^{-2}$, siehe Tabelle 7.1. Graphit-Komposit BBP4 zeigt in dieser Versuchsreihe die höchsten gemessenen Oxidationsstromdichten, die im Potentialbereich $0,6 - 0,95$ V bei $\sim 10 - 30 \mu\text{A cm}^{-2}$ (Raumtemperatur) und $50 - 200 \mu\text{A cm}^{-2}$ (130°C) liegen. Wie im Pourbaix-Diagramm von Kohlenstoff (Abbildung 2.9 im Theorieteil 2.3) und den entsprechenden Gleichungen bereits gezeigt wurde, handelt es sich hierbei um die Oxidationsreaktionen zu gasförmigem CO_2 bzw. CO.

Der untersuchte Polarisationsbereich zwischen 0 V und 1,4 V umfasst das Betriebsfenster von Brennstoffzellen. Die Ergebnisse zeigen, dass bei rund 0 V in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 bei 130°C (simulierter anodischer Halbraum in HT-PEFC) die Beschichtungen ausschließlich kathodische Teilstromdichten (negative Steigung) aufzeigen und somit elektrochemisch stabil sind. Dies gilt allerdings für Beschichtungen, die unmittelbar nach Erreichen der Obertemperatur (~ 2 h) untersucht wurden. Bei längerer Versuchsdauer kommt es zu Defektbildung bzw. Eindringen der Phosphorsäure unter die Schicht, wodurch es zu Abplatzungen, Lochkorrosion oder selektiver Korrosion einer Komponente kommt, siehe Temperatureinfluss auf die Schichtdegradation in Anhang A.3. Erst bei Potentialen $>E_{cor}$ setzt die Entwicklung von Oxidationsreaktionen (anodische Teilstromdichte, positive Steigung) ein,

die auf die Schichtdegradation zurückzuführen ist. Die Potentialbereiche 0,6 V bzw. 0,95 V sind von besonderem Interesse, da sie in etwa der Polarisierung des kathodischen Halbraums im galvanostatischen Betrieb ($\sim 0,2 - 0,3 \text{ A cm}^{-2}$) bzw. bei offener Klemmspannung (OCV-Betrieb) von HT-PEFCs entsprechen. Hierbei ist deutlich der Potentialeinfluss auf die elektrochemische Korrosion zu sehen. Das obere Potentiallimit bestimmt in entscheidendem Maße die Schichtdegradation. Der Anstieg des Korrosionsstroms bei Beschichtungen von 0,6 V auf 0,95 V nimmt bei 130 °C um den Faktor drei bis sechs zu. So müssen im realen Brennstoffzellenbetrieb hohe Potentiale $>0,6 \text{ V}$ weitgehend vermieden werden.

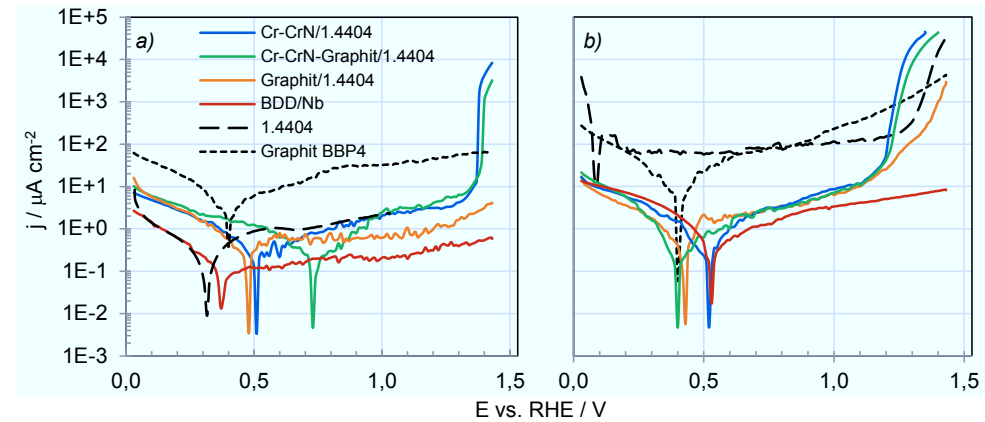


Abbildung 7.1: Tafel-Plots in 85 Gew.-%iger H_3PO_4 bei a) Raumtemperatur und b) 130 °C von Graphit- und CrN-basierten Materialproben im Potentialbereich 0 – 1,0 V. Zum Vergleich sind das Träger-substrat 1.4404 (unbeschichtet) sowie Graphit-Kompositmaterial BBP4 dargestellt.

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der freien Korrosionspotentiale E_{cor} und anodischen Korrosionsstromdichten j bei 0,6 V und 0,95 V bei Raumtemperatur (grau hinterlegt) und 130 °C (weiß hinterlegt). Werte entnommen aus Abbildung 7.1 und 4.8 (Nb).

Material	$E_{\text{cor}} / \text{V}$		$j_{(0,6 \text{ V})} / \mu\text{A cm}^{-2}$		$j_{(0,95 \text{ V})} / \mu\text{A cm}^{-2}$	
Cr-CrN/1.4404	0,49	0,53	0,48	1,43	2,05	8,29
Cr-CrN-Graphit/1.4404	0,72	0,39	kath.	2,01	1,83	6,49
Graphit/1.4404	0,48	0,42	0,60	2,15	0,69	6,26
BDD/Nb	0,37	0,55	0,14	0,66	0,21	2,93
1.4404	0,29	0,08	0,98	62,68	2,10	104,37
Nb	-0,22	-0,17	2,18	49,43	2,43	47,90
Graphit BBP4	0,39	0,40	10,63	50,21	31,43	201,64

7.2 Transfer zu Realbedingungen und Diskussion

Im vorherigen Abschnitt dieses Kapitels wurde der Temperatur-/Potentialeinfluss auf die Schichtdegradation von kohlenstoffbasierten und keramischen Beschichtungen unter simulierten HT-PEFC-Bedingungen untersucht. Dabei wurden Materialzusammensetzung, Defektstellen aus Abscheidungsprozess und äußere Potentiale über 0,6 V als Hauptursachen für die Schichtdegradation identifiziert. Im Folgenden wird die graphitische Beschichtung Graphit/1.4404, die sich durch hohe Schichtqualität, temperaturabhängige Stabilität und elektronischen Leitfähigkeit als geeignet erwiesen hat, in realen Einzelzellen getestet und in *post-mortem* Analysen untersucht. Hierfür wurden metallische Bipolarplatten (fünffache Serpentina-Kanalstruktur mit aktiver Fläche von 13,85 cm² und Materialstärke von 0,1 mm) in einem angepassten Testzellenmodul von Baltic Fuel Cells GmbH und MEAs von Advent Technologies Inc. verwendet.

Abbildung 7.2 zeigt charakteristische j/E -Polarisationskennlinien von kohlenstoffbeschichteten sowie unbeschichteten Bipolarplatten aus Werkstoff 1.4404 (Gräbener Maschinetechnik GmbH & Co. KG) und Graphit-Komposit BPP4 (Eisenhuth GmbH & Co. KG) als Referenz, jeweils nach einer Einlaufphase von ca. 22 h und bei Versuchsende nach 310 h, 380 h bzw. 410 h. Zwischen den Kennlinien wurden die Zellen galvanostatisch bei 0,2 A cm⁻² betrieben. Durch den Vergleich stellt sich heraus, dass die Beschichtung einen signifikanten Einfluss auf das Leistungsverhalten hat. Die Verläufe der Kennlinien mit kohlenstoffbeschichteten und graphitischen Bipolarplatten liegen näherungsweise in derselben Größenordnung (620 – 640 mV bei 0,2 A cm⁻²), während Tests mit unbeschichteten Bipolarplatten eine um ca. 200 mV geringere Zellspannung bei vergleichbarer Stromdichte aufweisen. Ferner kann gezeigt werden, dass die höchste Zellalterung von -436 $\mu\text{V h}^{-1}$ während der Versuchsdauer bei der Verwendung von unbeschichteten Bipolarplatten vorliegt. Dies lässt sich, wie auch schon bei *ex-situ* Versuchen in Kapitel 5 gezeigt, mit der Ausbildung von Deckschichten und dem resultierenden Anstieg des elektrischen Kontaktwiderstandes an der Grenzfläche Bipolarplatte/Gasdiffusionsschicht erklären. Der Spannungsabfall von Graphit/1.4404 und Graphit BPP4 liegt zum Vergleich zwischen -66 $\mu\text{V h}^{-1}$ und -82 $\mu\text{V h}^{-1}$.

Die Analyse der gebildeten Korrosionsprodukte (siehe Tabelle 7.2) ermöglichte die Erfassung von Fe- und Cr-Verbindungen, wobei zwischen Fe-Oxy-Hydroxid und Fe-Phosphat sowie zwischen *ortho*-Phosphaten (MePO₄) und ringförmigen *meta*-Phosphaten (MeH₂PO₃/Me₂HPO₃, mit Me = Fe, Cr) nicht eindeutig unterschieden werden konnte [155, 195]. Metall-Oxide mit einem O 1s-Peak bei Bindungsenergien von 529 – 531 eV konnten auf der Oberfläche nicht nachgewiesen werden. Trendgemäß konnte kathodenseitig ein höherer Fe- und Cr-Gehalt sowie jeweils auf den Stegen von anodischer und kathodischer Bipolarplatte

ein zunehmender Fe-Anteil (in At.%) gemessen werden. Dies deutet auf ein höheres Ausmaß der Korrosion hin.

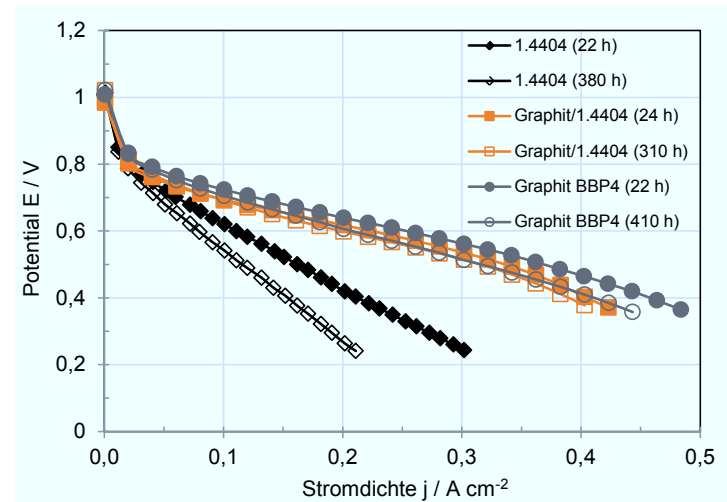


Abbildung 7.2: Vergleich von HT-PEFC-Realmessungen im Baltic-Testzellenmodul nach Einlaufphase von 22 – 24 h und Betriebsdauer von >300 h. Aktive Fläche von Membran-Elektroden-Einheiten bzw. Bipolarplatten von 13,85 cm² sowie H₂/Luft Stöchiometrie von 2/2 bei 160 °C.

Die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte auf Werkstoff 1.4404 unterscheidet sich in zwei Punkten von den simulierten Auslagerungsversuchen in Kapitel 5.1.1. Zum einen konnten nach der Auslagerung der Materialmuster Ni-Oxid-/Hydroxid-Verbindungen (mit ca. 2 At.%) nachgewiesen und zum anderen Cr-Phosphat nicht erfasst werden. Verunreinigungen durch Kohlenstoff und Fluor, die sich aus der Gasdiffusionsschicht gelöst haben, wurden in der Tabelle nicht berücksichtigt. Für eine detaillierte Diskussion der Korrosionsprodukte und die Zuordnung von XPS-Peaks wird an dieser Stelle auf Kapitel 5.1 verwiesen.

Tabelle 7.2: XPS-Analyse von Deckschichten auf metallischen Bipolarplatten (Werkstoff 1.4404 mit einer aktiven Fläche von 13,85 cm²) nach Realzellmessungen im Baltic-Testzellenmodul mit einer Testdauer von 380 h und Stöchiometrie H₂/Luft von 2/2 bei 160 °C.

Schale	E _B / eV	Vbg.	Quant. / At.%	Ges.quant. / At.%
Cr 2p _{3/2}	578,5±0,5	Cr(PO ₄)	1,7 – 5,5	1,7 – 5,5
Fe 2p _{3/2}	712,5±0,8	FeOOH / Fe(PO ₄)	6,7 – 12,7	6,7 – 12,7
O 1s	532,2±0,8	OH ⁻ / PO ₄ ³⁻ _(nb)	52,1 – 58,6	62,6 – 77,3
	533,6±0,3	PO ₄ ³⁻ _(b)	10,5 – 18,7	
P 2p _{3/2}	134,3±0,4	P ₂ O ₅ / PO ₃ ⁻	17,4 – 20,2	17,4 – 20,2

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass unbeschichtete Bipolarplatten aus Cr/Ni-Edelstahl in HT-PEFCs in Kontakt mit der ausgetragenen Phosphorsäure Korrosionsprodukte bilden, die (verglichen mit graphitbasierten Bipolarplatten) zu einer hohen Zellalterung führen. Dieser Sachverhalt macht stabile und elektronisch leitfähige Beschichtungen notwendig. Graphitische PVD-Schichten demonstrieren in realen Zellmessungen i) eine ausreichende (elektro-)chemische Stabilität, die sich in geringen Alterungsraten von Einzelzellen widerspiegelt, und haben zusätzlich ii) einen geringen Kontaktwiderstand (Anhang A.3), der zu einem geringen Ohm'schen Spannungsabfall im charakteristischen Bereich der Kennlinie führt. Durch den Einsatz von Graphit/1.4404-Bipolarplatten (Materialstärke 0,1 mm, Kanaltiefe 0,5 mm, MEA-Dicke im assemblierten Zustand ~1 mm) konnte eine Einzelzelldicke von ca. 2,5 mm erreicht werden. Die Zelldicke mit graphitischen Kompositmaterial BBP4 (Stand der Technik für HT-PEFCs am IEK-3) und einer Materialstärke von 4 mm beträgt näherungsweise 9 mm. Bei vergleichbaren Kennlinien (siehe Abbildung 7.2) konnte somit die Zelldicke um über 70 % reduziert werden.

7.3 Zusammenfassung – Beschichtungskonzepte

Anders als die vorangegangenen Kapitel, die sich mit dem Verständnis der elektrochemischen Korrosion von kommerziellen Reinetallen bzw. Cr/Ni-Legierungen und der Identifizierung von Korrosionsprodukten in Phosphorsäure fokussierten, befasste sich dieses Kapitel mit einer alternativen Schutzmaßnahme durch chemisch stabile und elektronisch leitfähige Beschichtungskonzepte. Dabei handelte es sich um kommerzielle kohlenstoffbasierte (Graphit/Bor-dotierter Diamant) und keramische Hartstoffe (CrN, TiN, TiCN, TiBN, TiAlN und TiAlCN), die mittels PVD- und CVD-Verfahren auf metallische Substrate abgeschieden werden. Da bei Bor-dotierten Diamantschichten im Verfahrensprozess Metallcarbide entstehen müssen, die mit Methylradikalen in der Gasphase kovalente C-C-Bindungen ausbilden, wurde Nb als Trägersubstrat gewählt. Bei allen anderen untersuchten Konzepten wurde auf Werkstoff 1.4404 beschichtet.

Eine Materialenvorauswahl erfolgte in einem offenen System in 50 ± 1 g 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 bis zu 120 h bei 160 °C. Gemäß Untersuchungen an Phosphorsäure in der Literatur bei vergleichbaren Systemen entsteht nach 5 h eine Konzentration von ca. 95 Gew.-% H_3PO_4 , was einen P_2O_5 -Anteil von näherungsweise 70 Gew.-% entspricht. Die Charakterisierung des Schadensbildes wurde mit Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Im anschließenden Schritt wurden Korrosionsstromdichten unter *quasi*-galvanostatischer Polarisierung erfasst und mit unbeschichteten Proben sowie graphitischen Kompositmaterialien verglichen. Das vielversprechendste System wurde schlussendlich in einem für metallische Bipolarplatten modifizierten Testzellenmodul und kommerziellen MEAs realen Einzelzellmessungen

unterzogen. Das Kanalfeld war ein fünffaches Serpentine-Design mit einer aktiven Fläche von 13,85 cm², die H₂/Luft-Stöchiometrie betrug 2/2 und die Betriebstemperatur 160 °C.

Bei der Temperaturabhängigkeit der Materialdegradation in Phosphorsäure konnten drei Einflussfaktoren identifiziert werden. Da es sich jedoch um Beschichtungen verschiedener Beschichtungsfirmer mit unterschiedlichen Parametern handelt, konnten aus der Vorauswahlstudie keine verifizierten Rückschlüsse gezogen werden. Vielmehr dient das Material-Screening dazu erste Trends zu erkennen und eine Vorauswahl treffen zu können. So sind beispielsweise Substratvorbehandlung, genauer Schichtaufbau, insbesondere bei Multilagenschichten von ternären/quarternären Keramiken, Schichtdicke (zwischen 1 µm und 6 µm) oder mögliche Zwischenschichten/Zusätze nicht bekannt.

- Kohlenstoffbasierte Beschichtungen (Graphit, Bor-dotierter Diamant) und CrN zeigten eine höhere Korrosionsresistenz als Ti-basierte Hartstoffe. Da es sich bei Metall-Nitriden um Einlagerungsstrukturen von Stickstoff in den Oktaederlücken des *fcc*-Kristallgitter der Metallatome mit zusätzlichen Wechselwirkungen zwischen Metall- und Stickstoffatomen handelt, haben keramische Strukturen eine hohe Härte und chemische Stabilität. Bei Cr resultiert mit fünf d-Elektronen ein stärkerer Überlapp mit den p-Orbitalen des Stickstoffs als bei Ti mit nur zwei Elektronen im d-Band. Während bei CrN nach 120 h überwiegend Lochkorrosion (Durchmesser der kraterförmigen Lochfraßstelle von 20 – 200 µm) beobachtet wurde, war bei TiN bereits nach 1,5 h eine großflächige Schichtauflösung und bei Al-basierten Materialien selektive Korrosion zu erkennen, die auf Instabilität von AlN hindeutet. Beide Kohlenstoffmodifikationen zeigten im Vergleich dazu eine hohe Stabilität in Phosphorsäure bei 160 °C. Aus der Literatur ist bekannt, dass Kohlenstoff ohne äußeres Potential inert ist und erst bei anodischer Polarisierung über ca. 500 mV (vs. RHE) Oxidationsreaktionen unterliegt. Folgender temperaturabhängiger Trend bezgl. chemischer Beständigkeit konnte ausgearbeitet werden: Bor-dotierter Diamant ≈ C > CrN > TiBN ≈ TiCN > TiAlN ≈ TiAlCN > TiN
- Eine wichtige Rolle für die Schutzwirkung von Beschichtungen spielt die Schichtqualität bzw. die Homogenität des Verfahrensprozesses. Defektlöcher, Agglomerate oder Risse, die während der Abscheidung entstehen, ermöglichen das Eindringen der Phosphorsäure unter die Defektstelle und führen letztlich zu Säurekorrosion des darunterliegenden Metalls und zu Abplatzung der Schutzschicht.
- Aus Literaturdaten geht zudem hervor, dass Schichten aus chemischen Gasphasenabscheidungsprozessen (CVD) eine geringere Defektbildung und höhere Haftfestigkeiten im Vergleich zu physikalischen Abscheidungsverfahren (PVD) aufweisen. Dies liegt an (um etwa eine Größenordnung) höheren Wechselwirkungs-

energien zwischen Adsorbat und Substratoberfläche, die bei Chemisorption ca. 500 kJ mol^{-1} beträgt. Eine höhere Schichtqualität von CVD-Schichten konnte in dieser Arbeit identifiziert werden. Da die jeweiligen Schichten jedoch Ti-basiert waren, konnte der direkte Nachweis über die Einflussnahme der Abscheidungstechnik aus praktischer Sicht nicht erbracht werden.

Die Messung des elektrischen Kontaktwiderstandes am System beschichtetes Metallsubstrat/Gasdiffusionsschicht ergab eine exponentielle Abnahme sowie Abweichungen von $4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bis $725 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei einem Anpressdruck von 20 N cm^{-2} und $0,03 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bis $25 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 300 N cm^{-2} , mit der Untergrenze für Graphit/1.4404 bzw. Obergrenze für Bor-dotierter Diamant/Nb. Zum Vergleich liegen Kontaktwiderstände der unbeschichteten Substrate im gleichen Druckbereich bei $715 - 60 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (Nb) und $1.350 - 105 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (1.4404). Durch die Abtragung der luftoxidierten Passivschicht im Beschichtungsprozess konnte eine eindeutige Abnahme von Kontaktwiderständen erzielt werden. Da Diamantschichten aufgrund von sp^3 -hybridisierten C-C-Bindungen keine intrinsische elektronische Leitfähigkeit aufweisen, muss der Bor-Gehalt in der Gasphase (derzeit lt. Herstellerfirma bei $10 - 5000 \text{ ppm}$) erhöht werden, um höhere Leitfähigkeiten zu erreichen.

Potentialabhängige Stromdichtemessungen der beständigsten Beschichtungen (basierend auf Kohlenstoff und CrN) in der elektrochemischen Messzelle zeigten eine signifikante Verschiebung des freien Korrosionspotentials (Mischpotentials) E_{cor} von 80 mV (1.4404) bzw. -170 mV (Nb) auf $390 - 550 \text{ mV}$ bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$, was eine höhere Oxidationsbeständigkeit widerspiegelt. Bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte nur mit Bor-dotierten Diamantschichten eine Verringerung des anodischen Korrosionsstroms $<1 \text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ bei 600 mV erreicht werden. Bei einem weiteren Anstieg des äußeren Potentials auf 950 mV wurde eine Oxidationsstromdichte von etwa $3 \text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ gemessen. Bei den anderen Beschichtungsmaterialien (C/CrN) lagen die jeweiligen Stromdichten in etwa um Faktor drei höher. Unbeschichtete Substrate 1.4404 sowie Nb zeigten Stromdichten im Bereich von $50 - 100 \text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, Graphit-Komposit sogar bis $200 \text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, wobei es sich bei Metallen um die Freisetzung von Metall-Ionen und bei Graphit um gasförmiges CO/CO₂ handelt.

Sowohl Auslagerungsversuche als auch potentialabhängige Messungen unter simulierten HT-PEFC-Bedingungen machten deutlich, dass zum einen der Materialauswahl, Schichtqualität und Skalierbarkeit des Beschichtungsprozesses eine hohe Bedeutung zugeschrieben werden muss, und zum anderen hohe Potentiale ($>600 \text{ mV}$) im kathodischen Brennstoffzellenhalbraum zu hohen anodischen Korrosionsstromdichten führen. Aufgrund des hohen freien Korrosionspotentials hat die elektrochemische Polarisierung anodenseitig keinen nachteiligen Effekt. Hier beruht die Degradation hauptsächlich auf temperaturabhängigen Einflüssen.

Beim Transfer dieser Erkenntnisse auf reale Einzelzellmessungen konnten mit kohlenstoffbeschichteten Bipolarplatten vergleichbare Strom-Spannungs-Kennlinien wie mit graphitischen Bipolarplatten bei einer gleichzeitigen Verringerung der Zelldicke um 70 % erreicht werden. Die Zelldegradation betrug bei beiden Konzepten etwa $-66 - -82 \mu\text{V h}^{-1}$ und kann, wie in der Literatur diskutiert, größtenteils auf die Alterung der Membran-Elektroden-Einheit (Katalysatoragglomeration, Phosphorsäureverlust) zurückgeführt werden. Tests mit unbeschichteten Bipolarplatten zeigten bereits bei Versuchsbeginn (aufgrund einer ausgeprägten Oberflächenpassivierung) i) höhere Ohm'sche Verluste in der Kennlinie sowie ii) eine stärkeren Zellalterung ($-436 \mu\text{V h}^{-1}$), die auf die Lösung von Metall-Ionen bzw. Ausbildung von Metall-Phosphat-Deckschichten zurückgeführt werden kann. XPS-Analysen von Korrosionsprodukten auf Werkstoff 1.4404 im realen und simulierten HT-PFC-Milieu erwiesen sich zu großen Teilen identisch. Folglich können die *ex-situ* Versuche aus den Kapiteln 4 – 7 als beschleunigte Alterungstests angesehen werden.

8 Schlussfolgerungen und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden physikochemische Korrosionsvorgänge von metallischen Werkstoffen sowie geeignete Beschichtungskonzepte für die Anwendung als Stromabnehmerplatten (Bipolarplatten) in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (HT-PEFCs) untersucht. Mit metallischen Bipolarplatten eröffnen sich neue Möglichkeiten, um i) fertigungs- und designtechnisch kostengünstige und skalierbare Herstellungsprozesse (durch Stanzen oder Hochdruckumformung) einzubeziehen sowie ii) die gravimetrische bzw. volumetrische Leistungsdichte von Brennstoffzellenstacks zu erhöhen. Eine doppelschalige Bipolarplatteneinheit mit einer Materialstärke von jeweils 0,1 mm und einer Kanaltiefe von etwa 0,6 mm ermöglicht (vgl. mit graphitbasierten Kompositmaterialien mit einer Materialdicke von 2 mm) eine Gewichtsersparnis von rund 80 % sowie eine Bauraumverringerung über 50 %. Es konnte herausgestellt werden, dass nur mit einem grundlegendem Verständnis der Elektrochemie an der Phasengrenze Metall/Phosphorsäure die Korrosions-/ Passivierungsvorgänge aufgeklärt und geeignete Materialien in Betracht gezogen werden können.

Um die Erforschung dieser Oberflächenprozesse isoliert zu betrachten und Stromdichten bzw. Durchtrittswiderstände dieser Oxidationsreaktionen zu erfassen, muss bevorzugt unter simulierten Bedingungen gearbeitet werden. Dabei wurden temperatur- und potentialabhängige Untersuchungen mit untersättigten und HT-PEFC-ähnlichen Bedingungen durchgeführt. Nach der Aufklärung der Korrosionsvorgänge wurden im nächsten Schritt korrosionsresistente Materialien realen Einzelzellmessungen unterzogen.

Die angestrebten Herstellungskosten von PEM-Brennstoffzellenstacks liegen je nach produzierten Stückzahlen bei rund 25 – 150 € kW⁻¹, wobei hierbei Bipolarplattenkosten (Material, Umformung und Beschichtung) in etwa 5 – 22 € kW⁻¹ ausmachen. Neben

wirtschaftlichen Aspekten wurde bei der Materialauswahl auch der Stand der Forschung berücksichtigt. So wurde sich bei der Substratauswahl auf kommerzielle technische Metalle sowie Cr/Ni-Legierungen und bei Beschichtungskonzepten auf Gasphasenabscheidungsprozesse festgelegt.

Der maßgebliche Schutzmechanismus von metallischen Oberflächen beruht auf luftoxidierten Passivschichten. Die Ergebnisse von Kapitel 4 bis 7 lassen sich in temperatur- und potentialabhängige Degradationsvorgänge einteilen. Die freien Korrosionspotentiale, die sich als jeweilige Mischpotentiale zwischen Metallauflösung und Wasserstoffentwicklung einstellen, nehmen bei zunehmender Temperatur ab, während die Korrosionsstromdichten, die die Kinetik der Metalloxidation widerspiegeln, zunehmen. Mo bildet thermodynamisch sehr dichte und chemisch stabile Oxidschichten aus, die in >95 Gew.-%iger Phosphorsäure über 96 h bei Temperaturen bis zu 160 °C eine hohe Korrosionsbarriere darstellen (Kapitel 4). Die hohe Bindungsenergie der Mo-O-Bindung lässt sich mit einer ausgeprägten Wechselwirkung zwischen dem d-Band und den 2p-Orbitalen von Sauerstoff erklären. Zudem weisen Mo-Oxidschichten vergleichsweise geringe elektrische Kontaktwiderstände an der Grenzfläche zur kohlenstoffbasierten Gasdiffusionsschicht auf. Die Zielvorgabe von 10 mΩ cm² kann bei Anpressdrücken >200 N cm⁻² erreicht werden. Beim Überschreiten des freien Korrosionspotentials (490 mV bei Raumtemperatur und 385 mV bei 130 °C, jeweils vs. RHE) steigt allerdings der Korrosionsstrom sprunghaft auf Werte >1 mA cm⁻² an. Bezogen auf die Brennstoffzellenanwendung lässt sich Mo daher nicht als Bipolarplattenmaterial im kathodischen Halbraum mit Potentialen über 600 mV verwenden. Bei anodischen Brennstoffzellenbedingungen unterliegt Mo jedoch kathodischem Korrosionsschutz und weist somit keine Oxidationsreaktionen auf. Andere technische Metalle, wie z.B. Ti, Nb, Al oder Ni, wiesen deutlich geringere Temperaturstabilitäten bzw. Korrosionspotentiale und/oder höhere elektrische Kontaktwiderstände auf.

Cr/Ni-Edelstähle bzw. Ni-Basis-Legierungen stellen materialtechnisch eine konstruktive Möglichkeit dar, um die Korrosion in Phosphorsäure zu verringern und die Lebensdauer zu erhöhen. In Kapitel 5 wurden Werkstoffe mit verschiedenen Legierungszusammensetzungen untersucht und mit Blick auf HT-PEFC-Bedingungen vorteilhafte Zulegierungsmetalle ermittelt. Es konnte mit spektroskopischen Methoden nachgewiesen werden, dass sich die an Luftsauerstoff ausgebildete Passivschicht auf Edelstählen in Übereinstimmung mit der Literatur aus Cr₂O₃ und F₂O₃/FeOOH und auf Ni-basierten Legierungen aus Cr₂O₃, NiO, MoO₃ sowie NbO/Nb₂O₅ zusammensetzt. Bei 80 °C Auslagerungstemperatur in Phosphorsäure ist Lochkorrosion zu erkennen und bei 160 °C ein nahezu vollständiger Oxidschichtabtrag. Die gebildeten Korrosionsprodukte, die sich bei dieser Temperatur als kristalline und poröse Deckschichten auf der Oberfläche ausbilden und Schichtdicken bis zu 150 µm aufweisen, bestehen aus Fe- und Ni-(pyro/meta)Phosphaten (Fe-/Ni_xP_yO_z). Da diese

Phosphatschichten elektronisch isolierend sind, kann der signifikante Anstieg des Kontaktwiderstandes von $80 - 100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ auf ca. $300 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (bei Edelstahl 1.4404) und über $1 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$ (bei Ni-Basis-Legierung 2.4856) bei Anpressdrücken von 300 N cm^{-2} erklärt werden. In realen Brennstoffzellen führt dieser Effekt zu einer Zunahme des Ohm'schen Widerstandes und zur beschleunigten Zellalterung. Ein hoher Mo-Anteil von 16 Gew.% in Werkstoff 2.4819 kann durch die stabile Oxidschicht (MoO_2 , MoO_3 und MoO_4^{2-}) die Freisetzung von Metall-Ionen als Diffusionsbarriere signifikant verringern, so dass keine Phosphate auf der Metalloberfläche abgeschieden werden. Ein zunehmender Korrosionsschutz durch Mo-Oxid als wirksame Diffusionsbarriere konnte mit steigendem Mo-Anteil in den Legierungen mithilfe der Phosphorsäureanalyse identifiziert werden. Mo- und W-Oxide haben mit besetzten 4d- bzw. 5d-Orbitalen in der Regel höhere Oxidationszustände als 3d-Übergangsmetalle. Das führt zu einer geringeren Coulomb-Abstoßung von Elektronen und demzufolge zu einer erhöhten Delokalisierung im d-Band. Damit lässt sich der um etwa eine Größenordnung geringere Kontaktwiderstand von Mo- und W-reichen Legierungen mit Werten von $10 - 15 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 300 N cm^{-2} belegen.

Neben dem Einfluss von Temperatur wurden in Kapitel 6 auch die Auswirkungen des äußeren Potentials auf die Korrosionsbeständigkeit untersucht. Hierbei zeigte sich bei Temperaturen über $100 \text{ }^\circ\text{C}$, dass im frühen Passivschichtbereich ($0,35 \text{ V}$ vs. RHE) der Durchtrittswiderstand der inneren Cr-Oxidschicht als Diffusionsbarriere dominiert, während im späten Passivschichtbereich (bei $1,0 \text{ V}$) mit zunehmender Metall-Ionenfreisetzung die äußere phosphatbasierte Deckschicht einen höheren Durchtrittswiderstand für Redox-Reaktionen aufweist. Hohe Durchtrittswiderstände an der Phasengrenze Metall/Phosphorsäure gehen in der Regel einher mit vergleichsweise niedrigen Doppelschichtkapazitäten, hohen Passivschichtdicken und geringen anodischen Korrosionsstromdichten. Im Passivbereich wurden anodische Stromdichten von $15 - 60 \text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ gemessen. Legierungen mit einem hohen Mo-Gehalt, die sich aufgrund von stabilen Oxid-Bindungen als sehr temperaturstabil erwiesen haben, legten bei Potentialen $>0,35 \text{ V}$ einen signifikanten Anstieg des Korrosionsstroms nahe. Dies würde im kathodischen Reaktionshalbraum von Brennstoffzellen mit großer Wahrscheinlichkeit zu Vergiftungseffekten von Polymermembran und Katalysator führen.

Neben der Suche nach korrosionsresistenten Legierungen für phosphorsaure Bedingungen bei Temperaturen $\geq 160 \text{ }^\circ\text{C}$, erweisen stabile und elektronisch leitfähige Schutzschichten auf kostengünstigen Edelstählen einen konstruktiven Alternativweg. Die Validierung von CrN und Ti-, C-, B- und Al-basierten Nitriden sowie von Kohlenstoffschichten (Graphit und Bor-dotierter Diamant) aus Gasphasenabscheidungsprozessen ergaben, dass i) alle Ti-basierten Hartstoffe eine vergleichsweise geringe Säureresistenz aufweisen und ii) die Schichtqualität (Risse, Agglomerate und Defektlöcher) des Abscheidungsverfahrens eine hohe Bedeutung

haben. An den Defektstellen kann der Elektrolyt zwischen Schutzschicht und Metall diffundieren und Korrosion bzw. Abplatzungen initiieren. Potentiodynamische und *quasi*-galvanostatische Untersuchungen haben hohe freie Korrosionspotentiale im Bereich von 390 – 550 mV (vs. RHE) ergeben. Die Bor-dotierte Diamantschicht erreichte als einziges Material Korrosionsstromdichten unter $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei 600 mV. Ein weiterer Potentialanstieg auf 950 mV ging mit einem Anstieg der anodischen Stromdichte auf $3 \mu\text{A cm}^{-2}$ einher. Andere Beschichtungskonzepte wiesen in etwa dreimal höhere Oxidationsstromdichten auf.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Legierungszusammensetzung eine wesentliche Rolle in Bezug auf Korrosionsbeständigkeit und elektronische Leitfähigkeit von Metall-Oxidschichten spielt. Zusätze von Übergangsmetallen mit gefüllten 4d- bzw. 5d-Orbitalen (Mo und W) haben sich aufgrund von besonderen (relativistischen) Eigenschaften (wie hohe Affinität zu Metall-Sauerstoffbindungen und hohes Maß an delokalisierten d-Elektronen) als sehr vielversprechend erwiesen. Nb als 4d⁴-Übergangsmetall in der fünften Gruppe des Periodensystems hat ein Elektron im d-Band weniger als Mo und daher eine schwächere Nb-O-Bindung. Beim 5d³-Metall Ta (ein Elektron weniger als W) wurde in der Literatur eine ausgeprägte Schutzwirkung durch Ta₂O₅ beschrieben. Ab der siebten Nebengruppe im Periodensystem befinden sich jeweils in der fünften und sechsten Periode seltene und teure Übergangsmetalle. Aus Kosten- und Verfügbarkeitsgründen war die Untersuchung von Legierungen mit diesen Metallen nicht möglich.

Des Weiteren konnte dargelegt werden, dass mit kohlenstoffbasierten Beschichtungskonzepten auf Edelstahl-Bipolarplatten eine ausreichende Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit in realer Umgebung von HT-PEFCs und vergleichbare Polarisationskurven wie mit graphitbasierten Bipolarplatten möglich sind. Gleichzeitig wird dabei die Zelldicke um 70 % reduziert, woraus als Konsequenz eine Erhöhung der Leistungsdichte resultiert.

Aus den Erkenntnissen der Arbeit lassen sich neben materialtechnischen Maßnahmen auch Schlussfolgerungen für den Betrieb von HT-PEFCs ableiten. Da die untersuchten Beschichtungen mit zunehmender Polarisierung beim Überschreiten des freien Korrosionspotentials von 400 – 550 mV einen deutlichen Anstieg des Korrosionsstroms aufzeigen, müssen hohe Potentiale, insbesondere OCV-Bedingungen bei 950 mV, vermieden werden. Dies geht auch für die Kohlenstoffkorrosion, die oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichtspotentials von ~210 mV durch die elektrochemische Reaktion mit Wasser irreversibel einsetzt. Die Korrosionsraten nehmen dabei entsprechend des Tafelverhaltens mit zunehmendem Potential exponentiell zu. Graphitbasierte Kompositmaterialien zeigen demzufolge einen Anstieg des Korrosionsstroms von $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei 600 mV auf über $200 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei 950 mV. Wie in der Literatur bereits belegt werden konnte, ist dies einer der Hauptgründe für die Alterung des kohlenstoffgetragten Katalysators. Gleichzeitig dominiert

jedoch bei sehr niedrigen Potentialen (unterhalb des Gleichgewichtspotentials der Kohlenstoffoxidation) in Anwesenheit von Sauerstoff an der Kathode die Bildung von Wasserstoffperoxid, das bei der Sauerstoffreduktion über den Zwei-Elektronen-Reaktionweg bei Potentialen unterhalb 500 mV stattfindet und die Membran-Alterung durch Hydroxylradikale herbeiführt. Daher müssen auch niedrige Potentiale aufgrund von hohen Zelllasten vermieden werden.

Aufgrund von leistungstechnischen und wirtschaftlichen Vorteilen können HT-PEM-Brennstoffzellen mit einem metallischen Bipolarplatten die Gesamtkosten senken und die Markattraktivität durch Steigerung der Leistungsdichte deutlich erhöhen. Da jedoch die phosphorsaure Umgebung bei Temperaturen ≥ 160 °C ein sehr korrosives Milieu darstellt, ist ein Beschichtungskonzept mit einem kostengünstigen Basissubstrat, wie beispielsweise Cr/Ni-Edelstahl, ein wahrscheinlicheres Szenario als der Einsatz von unbeschichteten hochlegierten Legierungen mit einer korrosionsbeständigen Zusammensetzung. Allerdings müssen hierbei verfahrenstechnisch skalierbare und kostengünstige Beschichtungsprozesse gefunden werden, die im Gegensatz zu etablierten physikalischen bzw. chemischen Gasphasenabscheidungsverfahren nicht bei hohen Temperaturen im Ultrahochvakuum ablaufen. Sinnvoll wären beispielsweise Sprühprozesse mit einer geeigneten Vorbehandlung des Substrats, die gemäß den aktuellen Entwicklungstrends der Brennstoffzellenbranche hohe Stückzahlen und geringe Kosten ermöglichen.

9 Zusammenfassung

Der Hauptgegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung des Korrosionsverhaltens von metallischen Werkstoffen für den Einsatz als Bipolarplattenmaterial in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen. Die Vorteile von metallischen Bipolarplatten sind i) die kostengünstige und skalierbare Fertigung mittels Stanzen oder Innenhochdruckumformung, ii) eine Gewichtsersparnis von bis zu 80 % sowie iii) eine Bauraumverringerung über 50 % bei einer Materialstärke von 0,1 mm, vgl. mit 2 mm dicken graphitbasierten Bipolarplatten. Dadurch lässt sich die gravimetrische und volumetrische Leistungsdichte eines Brennstoffzellenstacks signifikant steigern. Die höheren Betriebstemperaturen von 140 – 180 °C erlauben im Vergleich zur Niedertemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (70 – 90 °C) ein einfacheres Wassermanagement sowie Kühlungskonzept und eine höhere Toleranz gegenüber CO-Verunreinigungen. Allerdings ergibt sich durch die Temperatur und die Verwendung von Phosphorsäure-dotierten Polybenzimidazol-Elektrolytmembran auch ein korrosives Umgebungsmilieu, das Langzeitstabilität und Kosten Brennstoffzellen nachteilig beeinflusst.

Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand zum einen darin, die Oxidations- und Passivierungsvorgänge von technischen Reinmetallen und Cr/Ni-Legierungen unter dynamischen Brennstoffzellenbedingungen aufzuklären, und zum anderen wirksame Beschichtungskonzepte aufzuzeigen. Zu diesem Zweck wurden Auslagerungsversuche bei i) untersättigten und ii) *quasi*-realistischen Bedingungen sowie elektrochemische Messungen in einer hierfür konzipierten Drei-Elektroden-Messzelle in Abhängigkeit von Elektrolytvolumen, Temperatur und äußerem elektrischen Potential durchgeführt. Dabei wurden Korrosions-/Oberflächenprozesse an der Grenzfläche Metall/Phosphorsäure erforscht und die Metall-Oxid-Bindung als

wirksame Diffusionsbarriere gegen Säurekorrosion mit der d-Band-Struktur aus der Literatur diskutiert. Für die Analyse der gebildeten Korrosionsprodukte wurden Rasterelektronenmikroskopie, energiedispersive Röntgenspektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie eingesetzt. Zudem wurde der Einfluss von Korrosionsprodukten und Schutzschichten durch die Messung des elektrischen Kontaktwiderstandes an der Grenzfläche Werkstoffmuster/Gasdiffusionsschicht erfasst. In Einzelzellmessungen wurden abschließend die gewonnenen Erkenntnisse bestätigt. Die Anwendung der oben genannten Mess- und Charakterisierungsmethoden auf die Wechselwirkung zwischen Metallen und Phosphorsäure führte zusammenfassend zu folgenden Ergebnissen:

➤ *Passivschichtzusammensetzung von Cr/Ni/Mo-Legierungen*

Cr/Ni-Edelstähle/-Legierungen mit einem Cr-Anteil von ~17 Gew.% und >12 Gew.% Ni weisen verglichen mit unedlen Reinmetallen eine hohe Korrosionsbeständigkeit in Phosphorsäure bis 80 °C auf. Beim Überschreiten dieser Temperatur resultieren Passivschichtabbau sowie ein starker Anstieg der anodischen Korrosionsstromdichten, die mit der Freisetzung von Metall-Ionen in den Elektrolyt einhergeht. Bei Edelstählen besteht die Passivschicht aus Cr_2O_3 und $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}$ und bei hochlegierten Ni-Werkstoffen (>50 Gew.% Ni) mit Mo- und Nb-Zusätzen hauptsächlich aus Cr_2O_3 , NiO, MoO_3 und NbO/Nb₂O₅. Ein hoher Mo-Anteil (16 Gew.%) führt zu temperaturstabilen Oxidschichten (MoO_2 und $\text{MoO}_3/\text{MoO}_4^{2-}$) und zu einer Verringerung der Metallauflösung, was mit einer ausgeprägten Wechselwirkung zwischen dem d-Band von Mo und den 2p-Orbitalen von Sauerstoff erklärt werden kann. Unter Potentialeinfluss zeigt Mo jedoch beim Überschreiten von 350 mV (vs. RHE) einen charakteristischen Anstieg des Oxidationsstroms.

➤ *Korrosionsmechanismus in Phosphorsäure*

In Phosphorsäure bilden sich mit steigenden Temperaturen doppelagige Deckschichten, die aus einer inneren dichten Cr_2O_3 -Schicht und einer äußeren porösen Metallphosphatschicht bestehen. Während es sich bei Edelstählen um $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2/\text{FePO}_4$ handelt, entstehen bei Ni-Basis-Legierungen mit zunehmendem Ni-Gehalt ausgeprägte Ni-(pyro/meta)Phosphate ($\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$) mit Schichtdicken von 150 µm, die zu einem starken Anstieg des elektrischen Kontaktwiderstandes führen. Mo- und W-reiche Legierungen mit stabilen Oxidschichten erreichen Kontaktwiderstände in der Größenordnung von 10 – 15 mΩ cm² bei Anpressdrücken von 140 N cm⁻². Durch die vergleichsweise hohen Oxidationszustände (+IV bis +VI) bei Mo- und W-Oxiden ergeben sich nach dem Mott-Hubbard-Modell geringere Coulomb-Abstoßungen von Elektronen in den besetzten 4d- und 5d-Orbitalen, wodurch sie als delokalisierte Elektronen zur elektronischen Leitfähigkeit beitragen.

➤ *Kohlenstoffbasierte Beschichtungen mit hoher elektrochemischer Stabilität*

Neben Korrosionsvorgängen an Metallen wurden auch Beschichtungskonzepte aus Gasphasenabscheidungsprozessen untersucht. Kohlenstoffbasierte Schutzschichten (Graphit und Bor-dotierter Diamant) zeigen verglichen mit keramischen Metallnitriden (CrN, TiN, TiCN, TiBN, TiAlN und TiAlCN) eine höhere Beständigkeit, wobei Schichtqualität und Homogenität des Beschichtungsverfahrens eine entscheidende Rolle spielen. Defektlöcher, Agglomerate, Risse, etc. initiieren den Säureangriff und führen zu Schichtdelamination. Korrosionsstromdichten von $0,7 - 2,1 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei 600 mV (vs. RHE) und 130 °C können mit kohlenstoffbasierten Beschichtungen erreicht werden. Im Vergleich zum unbeschichteten Werkstoff stellt dies eine Verringerung des Korrosionsstroms um den Faktor 25 – 70 dar.

➤ *Betriebsbedingungen mit geringen Degradationsraten*

Cr-/Ni-Metalle zeigen einen Passivbereich im Potentialfenster von rund 0,2 – 1,2 V (vs. RHE). Im Bereich von 0,6 V liegen die gemessenen Korrosionsstromdichten im Bereich von $15 - 60 \mu\text{A cm}^{-2}$ (bei 130 °C). Die Korrosionskinetik folgt einem exponentiellen Verlauf nach der temperaturabhängigen Arrhenius-Gleichung. Bei ~0 V (Bereich des freien Korrosionspotentials) hingegen befindet sich das Metall im aktiven (nicht passivierten) Zustand mit deutlich höheren Stromdichten (bis $330 \mu\text{A cm}^{-2}$). Übertragen auf die Brennstoffzellenanwendung folgt daraus ein stärkeres Schädigungsbild bedingt durch die Säurekorrosion (Sauerstoffkorrosion nicht berücksichtigt) auf der anodenseitigen Bipolarplatten-Halbschale. Bei der Verwendung von kohlenstoffbasierten Materialien (Beschichtung von Bipolarplatten oder auch Katalysatorträger) muss ein deutliches Überschreiten des C/CO-Gleichgewichtspotentials von ~0,5 V (exponentieller Anstieg des Korrosionsstroms) z.B. im OCV-Betrieb bzw. ein Unterschreiten des C/CO₂-Gleichgewichtspotentials von ~0,2 V (Begünstigung der CO₂-Entstehung durch Hydroxylradikal-Bildung) bei hoher Zelllast vermieden werden, um möglichst geringe Degradationsraten durch irreversible Kohlenstoffoxidation zu erreichen.

Die vorliegenden Ergebnisse haben gezeigt, dass sich durch elektrochemische und spektroskopische Messmethoden die komplexen Vorgänge an der Grenzfläche Metall/ (Beschichtung)/Phosphorsäure isoliert untersuchen und auf die Korrosionserforschung von Bipolarplatten in realen Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen übertragen lassen.

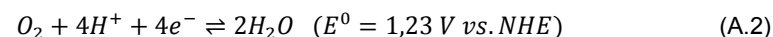
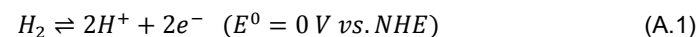
Anhang

A.1 Degradationsvorgänge von kohlenstoffgeträgerten Katalysatoren

Die MEA besteht bei Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen aus i) einer Ionormembran, die die protonische Leitfähigkeit zwischen den Elektroden gewährleistet und zudem den anodischen bzw. kathodischen Reaktionsraum elektronisch und gasdicht trennt, um die direkte chemische Umsetzung der Reaktanden zu unterbinden, ii) den Katalysatorelektroden, die als reaktive Zone zwischen ionisch bzw. elektronisch leitender Phase und Gasphase fungieren und auf deren Oberfläche anodenseitig Wasserstoff und kathodenseitig Sauerstoff umgesetzt wird, sowie iii) beidseitigen hydrophoben Gasdiffusionsschichten, die aus teflonierten kohlenstoffbasierten Geweben oder Vliesen bestehen und die Funktion der homogenen Gasverteilung und des kathodenseitigen Wasseraustrags inne haben. Als Bestandteil der Membran-Elektroden-Einheit unterliegt das Katalysatormaterial, das aus Kohlenstoffpulver mit adsorbierten Platinpartikeln besteht, temperatur- und potentialabhängigen Korrosionsprozessen.

Bei HT-PEFCs wird als Polymerelektrolyt-Membran eine mit 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 dotierte Polybenzimidazol-Membran eingesetzt, die eine geringe Gaspermeabilität und eine ausreichende chemische Stabilität im Betriebsbereich von 160 – 180 °C aufweist. Analog zu Nafion®-Membranen mit Sulfonsäuregruppen [196-198], die in NT-PEFCs bei 70 – 85 °C eingesetzt werden, erfolgt auch bei H_3PO_4 dotierten Polybenzimidazol-Membranen der Transport hydratisierter Oxoniumionen durch die Tunnelung von Protonen nach dem Grotthus-Mechanismus als Hauptmechanismus an den protonierten Imidazolringen oder mit zunehmendem Dotierungsgrad an den $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Ketten [199, 200]. Beim Katalysator handelt es sich i.d.R. um Platinpartikel, die zur Vergrößerung der aktiven Oberfläche auf Kohlenstoff-Trägerpartikeln homogen verteilt sind. Zusätzlich sind die Pt/C-Partikel idealerweise mit einem möglichst dünnen Ionormerfilm überzogen, der eine ausreichende Löslichkeit für Sauerstoff zulässt und somit eine Reaktionsfläche für die elektronische, ionische und die Gasphase gewährleistet. Die Katalysatorschicht wird auf die Gasdiffusionsschichten aufgebracht und hat bei HT-PEFCs üblicherweise eine Platinbeladung von 0,5 – 1,0 mg cm⁻². An der Anode läuft unter Elektronenabgabe die Oxidation des Wasserstoffs zu Protonen ab (Gleichung A.1), die durch die Polymerelektrolyt-Membran zur Kathode migrieren. Die generierten Elektronen fließen dabei aufgrund des Potentialgradienten als treibende Kraft über einen äußeren Stromkreis unter Verrichtung elektrischer Arbeit zur Kathode. Im kathodischen Reaktionsraum wird dabei Sauerstoff mit

Protonen unter Elektronenaufnahme zu Wasser reduziert (Gleichung A.2), das durch die Kanalstruktur der Bipolarplatten aus der Brennstoffzelle abgeführt wird.



Um eine hohe effektive Oberflächenausnutzung des Katalysators zu erreichen, werden Platinpartikel mit einer Größe von 2 – 5 nm auf einem Kohlenstoff-Trägermaterial (etwa 30 – 50 nm) mittels Chemiesorption von wässrigen Pt-Salzen und anschließender Reduktion aufgebracht [201]. Dadurch entsteht ein hohes Verhältnis von Oberflächenatomen (bis $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), die an der elektrochemischen Reaktion beteiligt sind, zu Volumenatomen, die für die katalytische Stoffumsetzung nicht aktiv sind. Derzeit werden aktivierter Kohlenstoff (Aktivkohle) mit einer hohen Anzahl von inneren Porenräumen oder graphitische Kohlenstoffpartikel mit einer hohen Oberfläche zwischen den Schichten und Zwischenräumen der gebildeten Cluster als Trägermaterial eingesetzt, wobei zu kleine Poren (<1 nm) mit dem Ionomer nicht gefüllt werden können und somit elektrochemisch inaktiv bleiben [91, 202, 203].

Die Kohlenstoffoxidation von Katalysatormaterialien (Carbon Black-Ruße oder Ketjenblack®) in phosphorsaurer Umgebung (96 Gew.%) wurde bei PAFCs bei Betriebstemperaturen bis zu 200 °C untersucht. In Abhängigkeit von Temperatur und Polarisationsdauer ergeben sich relativ hohe anodische Korrosionsströme in der Größenordnung von $\sim 2 \text{ } \mu\text{A mg}^{-1}$ bei 0,6 V und 1000 min Polarisationszeit und 2 mA mg^{-1} bei 1,0 V und 1 min Polarisierung. Dabei findet zu Beginn CO_2 -Bildung und CO-Adsorption auf der Oberfläche gleichzeitig statt, wobei mit voranschreitender Oxidation die CO_2 -Bildung dominiert und der CO-Anteil aufgrund des Erreichens des maximalen Bedeckungsgrades abfällt [87, 204].

Potentiodynamische Untersuchungen von kohlenstoffgeträgerten Pt-Elektroden in NT-PEFCs haben gezeigt, dass Kohlenstoff oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichtspotentials C/ CO_2 von 0,21 V gemäß Gleichung 2.20 in Kapitel 2 irreversibel oxidiert wird und dabei die Korrosionsrate exponentiell zunimmt. Unterhalb des Gleichgewichtspotentials wird die CO_2 -Bildung durch Hydroxylradikale an Kohlenstoff begünstigt, die bei diesen Potentialen im kathodischen Reaktionsraum durch Sauerstoff generiert und zu Wasser reduziert werden. Folglich müssen im Brennstoffzellenbetrieb Potentiale unterhalb 0,2 V, bedingt durch eine hohe elektrische Belastung der Zellen, und oberhalb 0,9 V, die sich im stromlosen Zellzustand einstellen, vermieden werden [205].

A.2 Abschätzung von Material- und Herstellungskosten von metallischen Bipolarplatten

Bei der Materialauswahl (Auflistung und Zusammensetzung siehe Tabelle 3.1 in Kapitel 3) wurden Materialkosten sowie Eignung nach dem Stand der Forschung berücksichtigt. Die Herstellungskosten²¹ sind stark von der Produktionskapazität abhängig und sollten laut einer Studie von 2014 am Beispiel eines 80 kW_{el} Niedertemperatur-Brennstoffzellenstacks mit 1.907 € bis 12.663 € kalkuliert werden. Metallische Bipolarplatten mit einer geeigneten PVD-basierten Beschichtung stellen dabei einen Anteil von rund 428 – 1.742 € dar [206], siehe hierzu Tabelle A.1. Die Herstellung von metallischen Bipolarplatten mit Material-, Umform- und Beschichtungskosten beträgt 14 – 22 % der gesamten Stackkosten. Davon entfallen etwa 30 – 70 % nur auf die Beschichtung, was 6 – 10 % der gesamten Stackkosten ausmacht (siehe Abbildung A.1).

Übliche Marktpreise betragen bei Edelstahl²² rund 2,3 – 3,6 € pro kg in Form von gewalzten Rollen [207, 208]. Dies entspricht bei einer Materialdichte von 7,9 g cm⁻³ [97, 99] sowie einer Materialstärke von 0,1 mm 1,8 – 2,8 € pro m². Pro kW_{el} wird unter Zuhilfenahme der Berechnung in Tabelle 1.1 (Kapitel 1) ein Gewicht von 320 g Edelstahl benötigt. Dies wiederum entspricht ~8 Bipolarplatten bei einer Fläche von 500 cm² und einer Dicke von 0,1 mm. Die Materialkosten belaufen sich auf 0,7 – 1,2 € pro kW_{el} bzw. 56 – 96 € pro 80 kW_{el} Brennstoffzellenstack (entspricht 8,8 – 15,0 Cent pro Bipolarplatte mit den oben genannten Abmessungen). Für einen 80 kW_{el} Brennstoffzellenstack werden bei einer Leistung von 0,5 W cm⁻² (Annahme aus Tabelle 1.1) dementsprechend 640 Bipolarplatten-Halbschalen mit einer aktiven Fläche von 500 cm² und 25,6 kg Materialgewicht benötigt.

Die Materialkosten von Ni-basierten Legierungen liegen um den Faktor 3 – 4 höher. Der Werkstoff 2.4856 (alloy 625) beispielsweise kostet ~10,5 € pro kg [209], woraus mit einer erhöhten Materialdichte von 8,5 g cm⁻³ [105] und einem Gewicht von 340 g kW_{el}⁻¹ Materialkosten von 3,6 € pro kW_{el} (288 € pro 80 kW_{el} Stack) resultieren. Beim Einsatz von Werkstoff 2.4856 wären die Kostenvorgaben des DoE jedoch bereits um 40 % überschritten, vgl. Tabelle A.1. Zum Vergleich, übliche Handelspreise²⁰ von verschiedenen Metallen betragen für Aluminium 1,4 € kg⁻¹, Titan 16,5 € kg⁻¹, Molybdän 11,5 € kg⁻¹, Tantal 255 € kg⁻¹, Gold 31.480 € kg⁻¹ und Platin 33.590 € kg⁻¹ [210].

²¹ Ohne Gewinn, F&E-Anteil, Marketing, Verwaltung, Verkauf, Verwaltung, etc.

²² Preisspanne zwischen Werkstoff 1.4301 und 1.4404.

Tabelle A.1: Herstellungskosten (in €²³) für beschichtete metallische Bipolarplatten und gesamten Brennstoffzellenstapel²⁴ von 80 kW_{el} bei verschiedenen Stückzahlen pro Jahr.

Produktionskapazität (Stacks/Jahr)	1.000	10.000	100.000	500.000
Bipolarplatten inkl. Beschichtung (€/Stack)	1.742	504	431	428
Material (€/Stack)	208	204	203	203
Umformen durch Stanzen ²⁵ (€/Stack)	291	126	110	108
Beschichtung²⁶ (€/Stack)	1.243	173	118	118
Bipolarplatten (€/kW _{el})	22	6	5	5
Brennstoffzellenstapel (€/Stack)	12.663	3.844	2.286	1.907
Brennstoffzellenstapel (€/kW _{el})	158	48	29	24

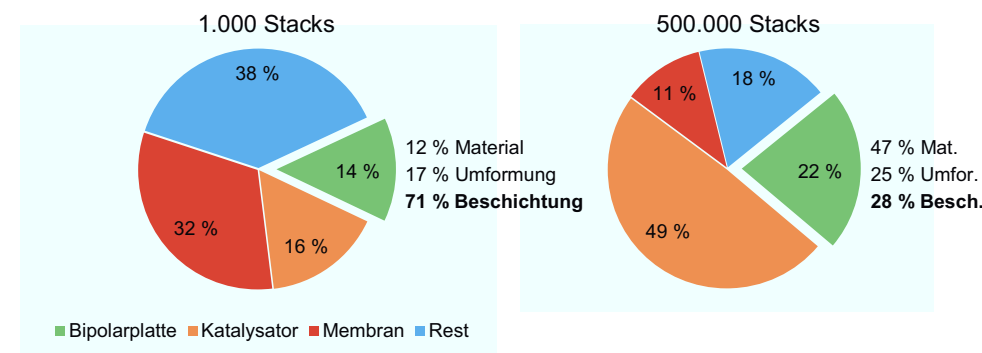


Abbildung A.1: Kostenanteile eines 80 kW_{el} Brennstoffzellenstapels bei 1.000 und 500.000 Stk./Jahr. Unter Rest werden Gasdiffusionsschicht, Dichtung, Endplatten, Assemblierung, etc. zusammengefasst.

²³ Bei einem Wechselkurs von 1 € = 1,1346 US\$ (Stand 14.9.15)

²⁴ Weitere Komponenten wie Katalysator, Polymermembran, Gasdiffusionsschicht, Dichtungen, Endplatten, etc. werden zwecks Übersichtlichkeit nicht aufgelistet und können in den zitierten Literaturstellen eingesehen werden.

²⁵ Herstellungs- und Maschinenkosten

²⁶ Aufbringen von Goldpunkten im PVD-Verfahren mit einer Flächenbedeckung von 1 % (Firma TreadStone Technologies, Inc.).

A.3 Materialprüfung und Vorauswahl von Beschichtungskonzepten

In den Abbildungen A.2 bis A.6 sind REM-Aufnahmen der untersuchten Beschichtungswerkstoffe vor und nach beschleunigten Auslagerungsversuchen in Phosphorsäure bei 160 °C dargestellt. Der Schichtdegradation können im Wesentlichen drei Einflussfaktoren zugrunde liegen.

Einfluss der Materialzusammensetzung auf die chemische Stabilität

Bei vergleichbaren Beschichtungsparametern (PVD-Verfahren der Firma Miba Coatings Ltd. mit einer Gesamtschichtdicke von ~1,3 µm; siehe Abbildung A.2) weisen kohlenstoffbasierte Materialien eine erhöhte Stabilität gegen Korrosion auf. Während die CrN-Beschichtung²⁷ in den Auslagerungstests eine deutliche Riss- und Phosphatausbildung aufzeigt (Charakterisierung von Korrosionsprodukten siehe Kapitel 5.1.1), ist beim Strukturverbund bestehend aus Kohlenstoff und CrN²⁸ eine geringere Defektformierung zu beobachten. Charakteristisch ist hier eine kraterförmige Lochkorrosion mit einem Durchmesser von 20 – 200 µm. Eine reine Kohlenstoffschicht (Graphit-iC™) mit einer Schichtdicke von 1,3 µm zeigt bei denselben Versuchsbedingungen nahezu keine Degradationserscheinungen. Als Träger-substrat wurde jeweils Werkstoff 1.4404 herangezogen. Die Auslagerungsdauer betrug bei allen Proben von Miba Coatings Ltd. 5 d.

Ein weiteres kohlenstoffbasiertes Beschichtungskonzept stellen Bor-dotierte Diamantschichten (*engl. Boron Doped Diamond, BDD*) der Firma DiaCCon GmbH dar, die im CVD-Verfahren bei Prozesstemperaturen von rund 2.000 °C (Filament-Temperatur) aus Methan und Wasserstoff hergestellt werden. Hierbei werden als Substratträger frühe Übergangsmetalle wie beispielsweise Ti, Nb, Cr, Mo oder W benötigt, die *in-situ* Metall-Carbide ausbilden und die chemische Ausbildung von kovalenten sp³-hybridisierten Kohlenstoffbindungen initiieren. Eine ausreichende elektronische Leitfähigkeit wird durch das Dotieren mit Bor in der Größenordnung von etwa 10 – 5.000 ppm in der Gasphase erreicht [211]. In Auslagerungsversuchen konnte gezeigt werden, dass BDD-Schichten eine hohe chemische Stabilität aufweisen und die darunterliegende Metalloberfläche (hier Nb) effizient vor dem Säureangriff abschirmen. Verglichen mit unbeschichtetem Nb konnte eine Verschiebung des freien Korrosionspotentials E_{cor} zu edleren Potentialen von -170 mV auf 510 mV (vs. RHE) erreicht werden. Ferner wurde die Freisetzung von Nb-Ionen um den Faktor 65 verringert.

²⁷ Cr-Abscheidung (Schichtdicke von 0,22 µm) als innere Schicht und CrN-Schicht (1,05 µm dick) als Oberflächenschicht.

²⁸ Cr (Schichtdicke 0,18 µm) als innere Schicht, CrN (1,02 µm dick) als Zwischenschicht und Kohlenstoff (0,34 µm dick) als Oberflächenschicht.



Abbildung A.2: REM-Aufnahmen von Cr/CrN-, Cr/CrN/Graphit- und Graphit-Schichten auf Werkstoff 1.4404 durch PVD-Verfahren: a, c, e) vor der Auslagerung und b, d, f) nach jeweils 120 h in 50 ± 1 g konz. Phosphorsäure (>95 Gew.%) bei 160 °C.



Abbildung A.3: REM-Aufnahmen von Bor-dotierten Diamantschichten auf Werkstoff Nb: a) vor der Auslagerung und b) nach 96 in 50 ± 1 g konz. Phosphorsäure (>95 Gew.%) bei 160 °C.

In REM-Untersuchungen konnten keine Defektstellen (Abplatzungen, Rissbildung, etc.) aufgezeigt werden. Es ist lediglich die Verringerung der topografischen Rauigkeit durch leichtes Anätzen der Oberfläche zu erkennen, Abbildung A.3 bzw. ausführlichere Ergebnisse in der entsprechenden Publikation [212].

Bei der Gegenüberstellung von keramischen Beschichtungen verschiedener Herstellerfirmen²⁹ konnte bei CrN trendgemäß eine höhere Stabilität als bei TiN identifiziert werden. Während CrN-Schichten nach jeweils 120 h Auslagerungszeit lokale Lochkorrosionseffekte aufzeigen, unterliegt TiN bei denselben Bedingungen bereits nach 1,5 h einer großflächigen Schichtauflösung, vgl. Abbildungen A.4 und A.5. Beide Werkstoffe sind metallische Hartstoffe und bilden im NaCl-Strukturtyp (flächenzentriertes kubisches Gitter, *fcc*) metallische Bindungen zwischen den Metallatomen (Cr, Ti) aus. Die kleineren Stickstoffatome werden dabei in den Oktaederlücken eingelagert. Durch die zusätzliche Wechselwirkung zwischen Metall- und Stickstoffatom kommen die charakteristischen Eigenschaften (wie hohe Härte/Verschleißfestigkeit, hoher Schmelzpunkt und hohe chemische Stabilität) zustande.



Abbildung A.4: REM-Aufnahmen von CrN-Schichten auf Werkstoff 1.4404: a, c) vor der Auslagerung und b, d) nach jeweils 120 h in 50±1 g konz. Phosphorsäure (>95 Gew.%) bei 160 °C.

²⁹ Miba Coatings Ltd., Werz Wärmebehandlung GmbH & Co. KG, Härte- und Oberflächentechnik GmbH & Co. KG, Heyer Werkzeugtechnik GmbH.



Abbildung A.5: REM-Aufnahmen von TiN-Schichten auf Werkstoff 1.4404: a, c) vor der Auslagerung und b, d) nach jeweils 1,5 h in 50 ± 1 g konz. Phosphorsäure (>95 Gew.%) bei 160 °C.

Da Cr mit der Elektronenkonfiguration $\{\text{Ar}\} 3d^5 4s^1$ drei d-Elektronen mehr besitzt als Ti mit $\{\text{Ar}\} 3d^2 4s^2$, resultiert hieraus auch eine stärkere Überlappung von d-Elektronen des Chroms mit den p-Orbitalen des Stickstoff, womit die höhere Beständigkeit erklärt werden kann.

Multilagen-Beschichtungen (bestehend aus Ti-, B-, Al-, C-Nitriden, siehe Abbildung A.6) zeigen analog zu TiN ein erhöhtes Schädigungsbild. Dabei ist insbesondere bei Al-basierten Schichten (TiAlN und TiAlCN, Abbildung A.6 g, i) eine ausgeprägte selektive Korrosion zu erkennen, die auf die Instabilität von Al-Komponenten zurückgeführt werden kann.

Allerdings unterscheiden sich beim Materialvergleich in den Abbildungen A.4 bis A.6 die Beschichterfirmen und somit die Beschichtungsparameter (wie Substratvorbehandlung, genaue Schichtstruktur/-dicke mit 1 – 6 μm , etc.). Diese Prozessdaten werden firmenvertraulich behandelt und sind im Detail nicht bekannt. Dadurch darf das Materialscreening nur als ungefährender Trend zur Materialvorauswahl betrachtet werden.

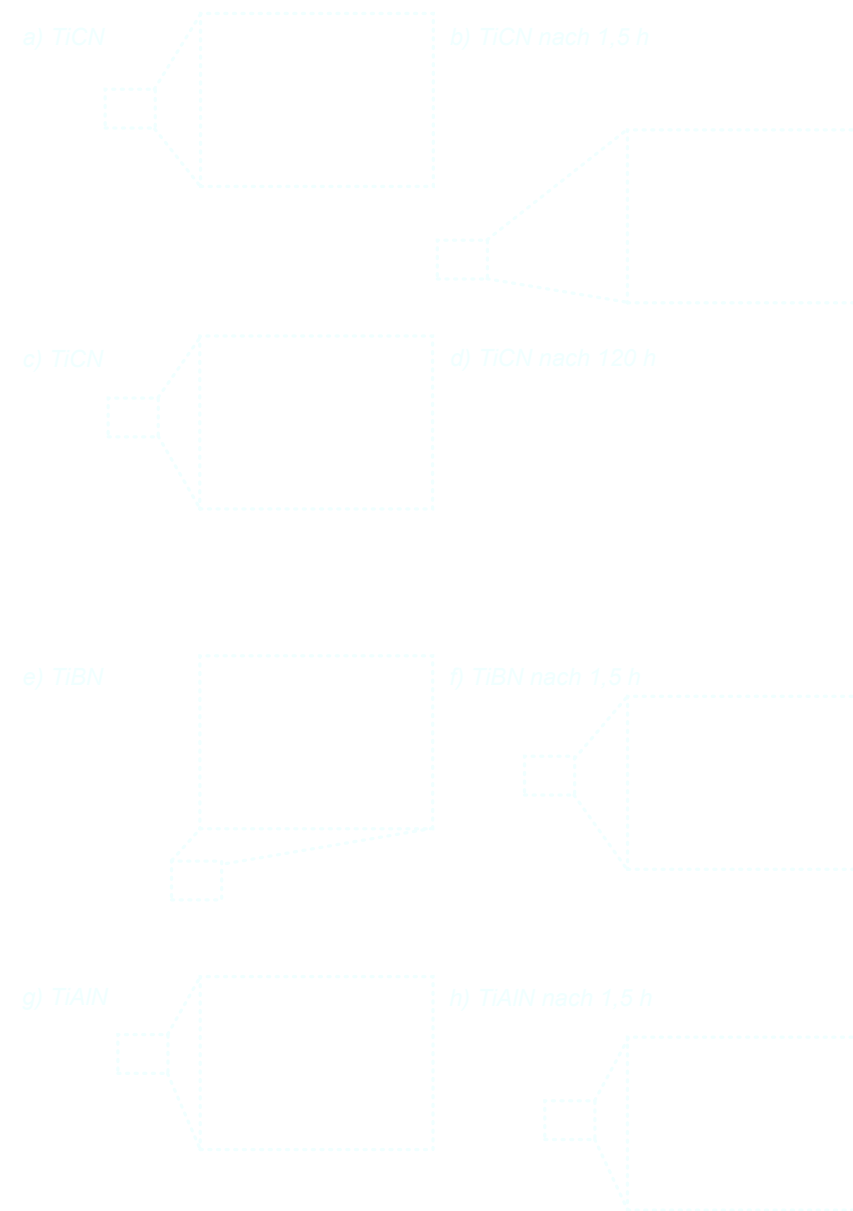


Abbildung A.6: Fortsetzung auf folgender Seite...

i) TiAlCN

j) TiAlCN nach 18 h



Abbildung A.6: REM-Aufnahmen von TiCN-, TiBN-, TiAlN-, TiAlCN-Schichten auf Werkstoff 1.4404: a, c, e, g, i) vor und b, d, f, h, j) nach Auslagerung in 50 ± 1 g konz. Phosphorsäure (>95 Gew.%) bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Einfluss von Schichtdefekten

Neben der Materialzusammensetzung ist die Schichtqualität bzw. Homogenität des Abscheidungsprozesses eine weitere wichtige Einflussgröße bei der Charakterisierung von Beschichtungen. So kann man beispielsweise in den Abbildungen A.4 a, c sowie A.6 a nadelförmige Defektlöcher (*engl. Pinholes*) mit einer Durchmesser $<10\text{ }\mu\text{m}$ erkennen, die während des Beschichtungsprozesses entstanden sind und bei Kontakt mit Phosphorsäure Lochkorrosion und Abplatzungen verursachen.

Des Weiteren können auch Agglomerate (Abbildung A.4 c, A.6 g) und Risse (Abbildung A.6 e) auf der Schichtoberfläche beobachtet werden, die das Eindringen der Phosphorsäure unter die Schutzschicht ermöglichen und die elektrochemische Korrosion einleiten. Bei einem skalierbaren Beschichtungsprozess von großflächigen Bipolarplatten ($>500\text{ cm}^2$), der für eine serielle Fertigung von beschichteten Bipolarplatten notwendig ist, wird die Qualität der Schichten eine entscheidende Rolle spielen.

Einfluss der Abscheidungstechnik

Da es sich bei der chemischen Gasphasenabscheidung (*engl. Chemical Vapor Deposition, CVD*) um eine chemische Reaktion der gasförmigen Adsorptive (z.B. Ti und Stickstoff) auf der erhitzten Substratoberfläche handelt (Chemisorption mit Wechselwirkungsenergien von rund 500 kJ mol^{-1}), resultieren im Vergleich zur physikalischen Gasphasenabscheidung (*engl. Physical Vapor Deposition, PVD*) mit zwischenmolekularen Kräften im Bereich von 50 kJ mol^{-1} (Physisorption) eine höhere Haftfestigkeit sowie geringere Defektbildung [213-215].

Beim Vergleich von CVD-hergestellten Materialien (Abbildung A.5 a bzw. A.6 a, e) mit PVD-Beschichtungen in dieser Arbeit (restliche Materialien in Abbildungen A.2 – A.6) fällt auf, dass die durch REM-Aufnahmen identifizierte Qualität der Schichten (Homogenität bzw. geringere

Anzahl an Löchern/Agglomeraten) höher ist. Da es sich dabei aber um Ti-basierte Nitride mit unzureichender chemischer Stabilität handelt, ist ein direkter Nachweis über den Einfluss der Abscheidungstechnik aus praktischer Sicht an dieser Stelle nicht möglich. Jedoch handelt es sich bei Gasphasenabscheidungsverfahren um teure und bedingt skalierbare Prozesse, die hinsichtlich Serientauglichkeit und Kostensenkungspotential limitiert werden. Neben Materialkosten für Edukte werden aufwendige und energieintensive Ultrahochvakuum-Techniken und Prozesstemperaturen von etwa 300 °C (bei PVD), ~500 °C (bei Plasma-unterstützter CVD) und >800 °C (bei herkömmlicher CVD) benötigt.

Kontaktwiderstand an der Grenzfläche beschichteter Werkstoff und Gasdiffusionsschicht

In Abbildung A.7 ist der elektrische Kontaktwiderstand an der Grenzfläche beschichtetes Materialmuster und Gasdiffusionsschicht in Abhängigkeit des Anpressdruckes aufgezeigt. Dargestellt sind Kohlenstoff- und CrN-basierte Beschichtungen mit der höchsten chemischen Beständigkeit aus dem vorherigen Abschnitt. Der Messaufbau sowie die Versuchsparameter wurden in Abschnitt 3.4.6 beschrieben. Kohlenstoffschichten mit und ohne CrN-Zwischenschicht (Cr-CrN-Graphit/1.4404 bzw. Graphit/1.4404 von Miba Coatings Ltd.) weisen bei einem Anpressdruck von 20 N cm⁻² Kontaktwiderstände von 3,5 – 10 mΩ cm² und bei 300 N cm⁻² Werte von 0,03 – 0,05 mΩ cm² auf. Kohlenstofffreie CrN-Schichten liegen zwar mit Werten von 80 – 330 mΩ cm² (20 N cm⁻²) und 0,4 – 1,2 Ω cm² (300 N cm⁻²) deutlich über kohlenstoffbasierten Materialien, jedoch immer noch erkennbar unter den geforderten 10 mΩ cm² bei 140 N cm⁻². Die geringste Druckabhängigkeit sowie die höchsten Kontaktwiderstände werden bei Bor-dotierten Schichten auf Nb ersichtlich. Die Werte liegen im Anpressdruckbereich 20 – 300 N cm⁻² bei 725 – 25 mΩ cm².

Verglichen mit unbeschichteten Substraten 1.4404 und Nb, die druckabhängige Kontaktwiderstände in der Größenordnung von etwa 1.350 – 105 mΩ cm² (1.4404 in Abschnitt 5.3) und 715 – 60 mΩ cm² (Nb in Abschnitt 4.1.2) aufweisen, konnte mit Hilfe der untersuchten Beschichtungskonzepte eine signifikante Verringerung der elektrischen Widerstände erreicht werden. Der Grund für geringe Kontaktwiderstände bei beschichteten liegt in der Vorbehandlung der Metallmuster, die vor dem Beschichtungsprozess stattfindet. Durch einen gleichmäßigen Oberflächenabtrag des Trägermetalls bei PVD-/CVD-Prozessen wird neben einer höheren Haftfestigkeit sowie geringeren Defektausbildung der abgeschiedenen Schicht auch die (an Atm.-Luft ausgebildete) Oxidschicht entfernt. Wird im nächsten Schritt unter Sauerstoffausschluss die Beschichtung aufgebracht, so wirkt diese nach dem Beschichtungsverfahren als kinetische Diffusionsbarriere für Luftsauerstoff und die Repassivierung der darunterliegenden Metalloberfläche wird im Idealfall unterbunden. Da keine detaillierten Informationen zu firmeninternen Beschichtungsprozessen (einschließlich

Durchführung und Art der Substratvorbehandlung) vorliegen, können an dieser Stelle keine quantitativen Aussagen getroffen werden.

Die modifizierte Diamantschicht stellt einen Spezialfall unter den validierten Beschichtungsmaterialien dar. Sie besitzt zunächst keine intrinsische Leitfähigkeit und wird erst beim Dotieren mit Bor in der Gasphase während des Abscheidungsprozesses elektrisch leitfähig. Durch die Erhöhung des Bor-Gehaltes kann die elektronische Leitfähigkeit von dotierten Diamantschichten gesteigert und folglich der Kontaktwiderstand gesenkt werden.

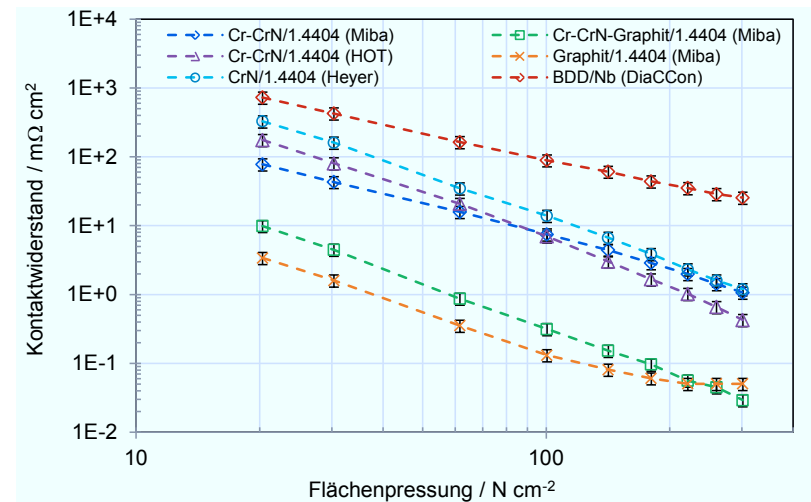


Abbildung A.7: Kontaktwiderstand in Abhängigkeit von Anpressdruck zwischen beschichtetem Materialmuster (CrN-/Kohlenstoffschicht auf Werkstoff 1.4404 bzw. Bor-dotierter Diamantschicht auf Nb) und Gasdiffusionsschicht.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Schönbein, On the voltaic polarization of certain solid and fluid substance, Philosophical Magazine and Journal, 14 (1839) 43-45.
- [2] W. Grove, On the voltaic series and the combination of gases by platinum, Philosophical Magazine and Journal, 14 (1839) 127-130.
- [3] J. Grimwood, C. Hacker, P. Vorzimmer, Project Gemini - Technology and operation, NASA Forschungsbericht, (1969).
- [4] P. Kurzweil, Brennstoffzellentechnik - Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen, Vieweg & Sohn Verlag/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2003, S. 49-189.
- [5] EU Kommission, Die EU-Verordnung zur Verminderung der CO₂-Emission von Personenkraftwagen, http://www.bmub.bund.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/eu_verordnung_co2_emissionen_pkw.pdf, (2009), aufgerufen am 24.04.2015.
- [6] Nationale Plattform der Elektromobilität, Fortschrittsbericht 2014 - Bilanz der Marktvorbereitung, http://www.bmbf.de/pubRD/NPE_Fortschrittsbericht_2014_barrierefrei.pdf, (2014), aufgerufen am 24.04.2015.
- [7] Daimler AG, <http://www.cleantalking.de/daimler-weltumrundung-ist-initialzündung-fur-brennstoffzelle/14865/>, aufgerufen am 24.04.2015.
- [8] Toyota Mirai FCV, <http://www.toyota.com/fuelcell/fcv.html>, aufgerufen am 24.04.2015.
- [9] Hyundai Tucson Fuel Cell, <https://www.hyundaiusa.com/tucsonfuelcell>, aufgerufen am 24.04.2015.
- [10] Honda Clarity FCX, <http://automobiles.honda.com/fcx-clarity/>, aufgerufen am 24.04.2015.
- [11] Ceramic Fuel Cells, BlueGEN, <http://www.ceramicfuelcells.de/de/produkte/bluegen/bluegen-technologie/>, aufgerufen am 24.04.2015.
- [12] R.J. Behm, Z. Jusys, The potential of model studies for the understanding of catalyst poisoning and temperature effects in polymer electrolyte fuel cell reactions, J. Power Sources, 154 (2006) 327-342.
- [13] Q.F. Li, R.H. He, J.A. Gao, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum, The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200 degrees C, Journal of the Electrochemical Society, 150 (2003) A1599-A1605.
- [14] N. Wagner, E. Gülzow, Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell, J. Power Sources, 127 (2004) 341-347.
- [15] J. Antonio Asensio, E.M. Sanchez, P. Gomez-Romero, Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest, Chemical Society Reviews, 39 (2010) 3210-3239.
- [16] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D.P. Wilkinson, Z.-S. Liu, S. Holdcroft, High temperature PEM fuel cells, J. Power Sources, 160 (2006) 872-891.
- [17] Q. He, X. Yang, W. Chen, S. Mukerjee, B. Koel, S. Chen, Influence of phosphate anion adsorption on the kinetics of oxygen electroreduction on low index Pt(hkl) single crystals, Physical Chemistry Chemical Physics, 12 (2010) 12544-12555.

-
- [18] R.C. Samsun, J. Pasel, H. Janssen, W. Lehnert, R. Peters, D. Stolten, Design and test of a 5 kW(e) high-temperature polymer electrolyte fuel cell system operated with diesel and kerosene, *Applied Energy*, 114 (2014) 238-249.
- [19] DIN EN ISO 8044:1999-11, Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe und Definitionen, in, Beuth, 1999.
- [20] DIN 50900-1:1982-04, Korrosion der Metalle - Begriffe; Teil 1: Allgemeine Begriffe, in, Beuth, 1982.
- [21] E. McCafferty, Introduction to corrosion science, Springer Science and Business Media, LLC 2010, New York, NY 10013, USA, 2009, S. 39-42.
- [22] DIN 50900-2:1984-01, Korrosion der Metalle - Begriffe; Teil 2: Elektrochemische Begriffe, in, Beuth, 1984.
- [23] DIN 50900-3:1985-09, Korrosion der Metalle - Begriffe; Teil 3: Begriffe der Korrosionsuntersuchung, in, Beuth, 1985.
- [24] W. Schmickler, Grundlagen der Elektrochemie, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1996, S. 3-7, 114-116.
- [25] J.O. Bockris, M.A.V. Devanathan, K. Muller, On structure of charged interfaces, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 274 (1963) 55.
- [26] P.W. Atkins, J. de Paula, Pysikalische Chemie, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 4. Auflage, 2006, S. 1033-1035.
- [27] D.L. Chapman, A contribution to the theory of electrocapillarity, *Philosophical Magazine*, 25 (1913) 475-481.
- [28] C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie I, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 2. Auflage, 1985, S. 150-155.
- [29] H. von Helmholtz, Studien über elektrische Grenzschichten, *Annalen der Physik*, 243 (1879) 337-382.
- [30] O. Stern, The theory of the electrolytic double-layer, *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 30 (1924) 508-516.
- [31] J.O. Bockris, E.C. Potter, The mechanism of hydrogen evolution at nickel cathodes in aqueous solutions, *Journal of Chemical Physics*, 20 (1952) 614-628.
- [32] E. McCafferty, N. Hackerman, Double-layer capacitance of iron and corrosion inhibition with polymethylene diamines, *Journal of the Electrochemical Society*, 119 (1972) 146.
- [33] P.V. Popat, N. Hackerman, Electrical double layer capacity of passive iron and stainless steel electrodes, *Journal of Physical Chemistry*, 65 (1961) 1201-&.
- [34] B.E. Conway, Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy-storage, *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (1991) 1539-1548.
- [35] B.E. Conway, E. Gileadi, Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage, *Transactions of the Faraday Society*, 58 (1962) 2493.
- [36] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, B.Z. Jang, Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density, *Nano Letters*, 10 (2010) 4863-4868.
- [37] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, 1966. Seiten
- [38] M.D. Arning, S.D. Minteer, Electrode Potentials, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier B. V., 2007, S. 813-827.
- [39] M. Finsgar, Galvanic series of different stainless steels and copper- and aluminium-based materials in acid solutions, *Corrosion Sci.*, 68 (2013) 51-56.

-
- [40] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, National Association of Corrosion Engineers Houston, TX / Cebelcor, Brussels, (1974).
- [41] S. Haupt, C. Calinski, U. Collisi, H.W. Hoppe, H.D. Speckmann, H.H. Strehblow, XPS and ISS examinations of electrode surface and passive layers with a specimen transfer in a closed system, *Surf. Interface Anal.*, 9 (1986) 357-365.
- [42] S. Haupt, H.H. Strehblow, Combined electrochemical and surface analytical investigations of the formation of passive layers, *Corrosion Sci.*, 29 (1989) 163-182.
- [43] S. Haupt, H.H. Strehblow, A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on Fe/Cr alloys in 0.5 M H₂SO₄, *Corrosion Sci.*, 37 (1995) 43-54.
- [44] H.W. Hoppe, H.H. Strehblow, XPS and UPS examinations of passive layers on Ni and Fe₅₃Ni alloys, *Corrosion Sci.*, 31 (1990) 167-177.
- [45] T. Narayanan, Surface pretreatment by phosphate conversion coatings - A review, *Reviews on Advanced Materials Science*, 9 (2005) 130-177.
- [46] H.E. Townsend, The importance of heat capacity in the construction of potential-pH diagrams at elevated temperature, *Corrosion Sci.*, 10 (1973).
- [47] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Revised Pourbaix diagrams for copper at 25 to 300°C, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 3476-3483.
- [48] R.L. Cowan, R.W. Staehle, The thermodynamics and electrode kinetic behavior of nickel in acid solution in the temperature range 25° to 300°C, *Journal of the Electrochemical Society*, 118 (1971) 557-568.
- [49] J.B. Lee, Elevated-temperature potential-pH diagrams for the Cr-H₂O, Ti-H₂O, Mo-H₂O and Pt-H₂O systems, *Corrosion*, 37 (1981) 467-481.
- [50] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 5. Auflage, 2004, S. 963-966.
- [51] F. Gan, D.T. Chin, Determination of diffusivity and solubility of oxygen in phosphoric-acid using a transit-time on a rotating ring-disc electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 23 (1993) 452-455.
- [52] K.E. Gubbins, R.D. Walker, The solubility and diffusivity of oxygen in electrolytic solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 112 (1965) 469-471.
- [53] M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga, A. Tasaka, Effect of agglomeration of Pt/C catalyst on hydrogen peroxide formation, *Electrochemical and Solid State Letters*, 7 (2004) A474-A476.
- [54] C.F. Zinola, A.M.C. Luna, W.E. Triaca, A.J. Arvia, Electroreduction of molecular-oxygen on preferentially oriented platinum-electrodes in acid-solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (1994) 119-125.
- [55] C.F. Zinola, W.E. Triaca, A.J. Arvia, Kinetics and mechanism of the oxygen electroreduction reaction on faceted platinum-electrodes in trifluoromethanesulfonic acid-solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (1995) 740-754.
- [56] P. Fischer, J. Heitbaum, Mechanistic aspects of cathodic oxygen reduction, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 112 (1980) 231-238.
- [57] B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, Temperature dependent oxygen electrochemistry on platinum low index single crystal surfaces in acid solutions, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 75 (1997) 1465-1471.
- [58] N. Markovic, H. Gasteiger, P.N. Ross, Kinetics of oxygen reduction on Pt(hkl) electrodes: Implications for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalysts, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 1591-1597.

-
- [59] N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in sulfuric-acid-solutions - Rotating ring-Pt (hkl) disc studies, *Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 3411-3415.
- [60] A.B. LaConti, Mechanisms of Polymer Degradation, *Handbook of Fuel Cells - Fuel Cell Technology and Application*, Wiley&Sons, 3. Auflage, 2003, S. 651.
- [61] B. Vogel, Zersetzungsmechanismen von Polymerelektrolytmembranen für Brennstoffzellenanwendungen, Fakultät Chemie der Universität Stuttgart, Dissertation, 2010.
- [62] H.H. Strehblow, Phenomenological and Electrochemical Fundamentals of Corrosion, *Corrosion and Environmental Degradation*, WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 2000, S. 52-56.
- [63] J.L. Ord, D.J. Desmet, Correlation between ellipsometric and electrical measurements on passive iron, *Journal of the Electrochemical Society*, 113 (1966) 1258.
- [64] D.F. Mitchell, M.J. Graham, Quantitative SIMS analysis of hydroxyl ion content in thin oxide-films, *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (1986) 936-938.
- [65] M. Seo, N. Sato, J.B. Lumsden, R.W. Staehle, Auger analysis of the anodic oxide film on iron in neutral solution, *Corrosion Sci.*, 17 (1977) 209-217.
- [66] M. Cohen, K. Hashimoto, The cathodic reduction of gamma- FeOOH , gamma- Fe₂O₃, and oxide films on iron, *Journal of the Electrochemical Society*, 121 (1974) 42.
- [67] P. Marcus, J. Oudar, I. Olefjord, XPS-study of the passive film on nickel, *Journal De Microscopie Et De Spectroscopie Electroniques*, 4 (1979) 63-72.
- [68] C. Sunseri, S. Piazza, F. Di Quarto, A photoelectrochemical study of passivating layers on nickel, *Trans Tech, Publications*, Aedermannsdorf, Schweiz, 1995.
- [69] N. Sato, Anodic breakdown of passive films on metals, *Journal of the Electrochemical Society*, 129 (1982) 255-260.
- [70] C. Sunseri, S. Piazza, F. Diquarto, Photocurrent spectroscopic investigations of passive films on chromium, *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990) 2411-2417.
- [71] P. Schmuki, M. Buchler, S. Virtanen, H. Bohni, R. Muller, L.J. Gauckler, Bulk metal-oxides as a model for the electronic-properties of passive films, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 3336-3342.
- [72] M. Metikoshukovic, M. Cerajcovic, P-type and n-type behavior of chromium-oxide as a function of the applied potential, *Journal of the Electrochemical Society*, 134 (1987) 2193-2197.
- [73] P.C. Searson, U. Stimming, R.M. Latanision, Photoelectrochemical studies of the passive film on iron in neutral solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (1986) C302-C302.
- [74] U. Stimming, Photoelectrochemical studies of passive films, *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 415-429.
- [75] L.M. Abrantes, L.M. Peter, Transient photocurrents at passive iron electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 150 (1983) 593-601.
- [76] D.D. Macdonald, Passivity - the key to our metals-based civilization, *Pure and Applied Chemistry*, 71 (1999) 951-978.
- [77] D.D. Macdonald, On the existence of our metals-based civilization I. Phase-space analysis, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006) B213-B224.
- [78] C. Calinski, H.H. Strehblow, ISS depth profiles of the passive layer on Fe/Cr alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, 136 (1989) 1328-1331.
- [79] R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knote, U. Stolz, The passivity of iron-chromium alloys, *Corrosion Sci.*, 29 (1989) 899-917.

-
- [80] P. Marcus, J.M. Grimal, The anodic-dissolution and passivation of Ni-Cr-Fe alloys studied by ESCA, *Corrosion Sci.*, 33 (1992) 805-814.
- [81] V. Maurice, W.P. Yang, P. Marcus, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy study of passive films formed on (100) Fe-18Cr-13Ni single-crystal surfaces, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 909-920.
- [82] I. Olefjord, B. Brox, U. Jelvestam, Surface-composition of stainless-steels during anodic-dissolution and passivation studied by ESCA, *Journal of the Electrochemical Society*, 132 (1985) 2854-2861.
- [83] C. Escriva-Cerdan, E. Blasco-Tamarit, D.M. Garcia-Garcia, J. Garcia-Anton, A. Guenbour, Passivation behaviour of alloy 31 (UNS N08031) in polluted phosphoric acid at different temperatures, *Corrosion Sci.*, 56 (2012) 114-122.
- [84] C. Escriva-Cerdan, E. Blasco-Tarnarit, D.M. Garcia-Garcia, J. Garcia-Anton, A. Guenbour, Effect of potential formation on the electrochemical behaviour of a highly alloyed austenitic stainless steel in contaminated phosphoric acid at different temperatures, *Electrochim. Acta*, 80 (2012) 248-256.
- [85] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, The corrosion of alloy 625 (NiCr22Mo9Nb; 2.4856) in high-temperature, high-pressure aqueous solutions of phosphoric acid and oxygen. Corrosion at sub- and supercritical temperatures, *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*, 49 (1998) 831-839.
- [86] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Review of the corrosion of nickel-based alloys and stainless steels in strongly oxidizing pressurized high-temperature solutions at subcritical and supercritical temperatures, *Corrosion Science Section*, 56 (2000) 1093-1104.
- [87] E. Passalacqua, P.L. Antonucci, M. Vivaldi, A. Patti, V. Antonucci, N. Giordano, K. Kinoshita, The influence of Pt on the electrooxidation behavior of carbon in phosphoric-acid, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 2725-2730.
- [88] L.M. Roen, C.H. Paik, T.D. Jarvic, Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes, *Electrochemical and Solid State Letters*, 7 (2004) A19-A22.
- [89] L.G. Christner, H.P. Dhar, M. Farooque, A.K. Kush, Corrosion of graphite composites in phosphoric-acid fuel-cells, *Corrosion*, 43 (1987) 571-575.
- [90] A.J. Appleby, Corrosion in low and high-temperature fuel-cells - An overview, *Corrosion*, 43 (1987) 398-408.
- [91] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, Carbons as supports for industrial precious metal catalysts, *Applied Catalysis a-General*, 173 (1998) 259-271.
- [92] H.L. Wang, M.A. Sweikart, J.A. Turner, Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 115 (2003) 243-251.
- [93] P.L. Hentall, J.B. Lakeman, G.O. Mepsted, P.L. Adcock, J.M. Moore, New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors, *J. Power Sources*, 80 (1999) 135-241.
- [94] C. Trappmann, *Metallische Bipolarplatten für Direkt-Metanol-Brennstoffzellen*, Cuvillier Verlag Göttingen; Dissertation RWTH Aachen, 2010.
- [95] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, J. Shen, A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, *J. Power Sources*, 165 (2007) 739-756.
- [96] US Drive - Driving research and innovation for vehicle and energy sustainability, fuel cell technical team roadmap, US Department of Energy, Fuel Cell Technical Team Organization Members, (2013).

-
- [97] Deutsche Edelstahlwerke GmbH, Datenblatt 1.4301, http://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4301_de.pdf, aufgerufen am 18.02.2015.
- [98] Outokumpu Tornio Works, Finnland, Datenblatt 1.4372, http://www.outokumpu.com/SiteCollectionDocuments/Austenitic_Grade_1.4372_Datasheet.pdf, aufgerufen am 18.02.2015.
- [99] Deutsche Edelstahlwerke GmbH, Datenblatt 1.4404, http://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4404_de.pdf, aufgerufen am 18.02.2015.
- [100] Deutsche Edelstahlwerke GmbH, Datenblatt 1.4571, http://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4571_de.pdf, aufgerufen am 18.02.2015.
- [101] Deutsche Edelstahlwerke GmbH, Datenblatt 1.4539, http://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4539_de.pdf, aufgerufen am 18.02.2015.
- [102] ThyssenKrupp VDM GmbH, Datenblatt 1.4876, http://www1.vdm-metals.com/fileadmin/Downloads/Datenblaetter/de/Nicrofer_3220_3220H_alloy800_800H.pdf, aufgerufen am 18.02.2015.
- [103] Valbruna Edel Inox GmbH, Datenblatt 2.4819, <http://www.valbruna.de/files/pdf/datenblatt-2.4819.pdf>, aufgerufen am 18.02.2015.
- [104] Special Metals Corporation, USA, Datenblatt 2.4733, <http://www.specialmetals.com/documents/Inconel%20alloy%20N06230.pdf>, aufgerufen am 18.02.2015.
- [105] M. Woite GmbH, Datenblatt 2.4856, <http://www.m-woite.de/de/download/24856.pdf>, aufgerufen am 18.02.2015.
- [106] Metacor GmbH, Datenblatt 2.4869, <http://www.metalcor.de/datenblatt/114/>, aufgerufen am 18.02.2015.
- [107] Sigracet-BPP, Bipolar Plate-BBP4 (Phenolic Resin), Datenblatt Eisenhuth GmbH & Co. KG, http://www.eisenhuth.de/pdf/SIGRACET_Datenblaetter.pdf, aufgerufen am 06.02.2015.
- [108] R.C. Bhardwaj, M.A. Enayetullah, J.O. Bockris, Proton activities in concentrated phosphoric and trifluoromethane sulfonic-acid at elevated-temperature in relation to acid fuel-cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990) 2070-2075.
- [109] R.F. Jameson, The composition of the strong phosphoric acids, *Journal of the Chemical Society*, (1959) 752-759.
- [110] C. Korte, Phosphoric acid, an electrolyte for intermediate temperature fuel cells - temperature and composition dependence of vapor pressure and proton conductivity, *Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Systems, Processes and Technology*, Wiley-VCH, 2012, S. 335-360.
- [111] C. Higgins, B. Baldwin, Dehydration of phosphoric acid, *Analytical Chemistry* 27, (1955) 1780-1783.
- [112] Macdonald, J.R. Boyack, Density, electrical conductivity, and vapor pressure of concentrated phosphoric acid, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 14 (1969) 380.
- [113] S.H. Eberhardt, M. Toulec, F. Marone, M. Stampanoni, F.N. Buechi, T.J. Schmidt, Dynamic operation of HT-PEFC: in-operando imaging of phosphoric acid profiles and (re)distribution, *Journal of the Electrochemical Society*, 162 (2015) F310-F316.
- [114] S. Mukerjee, Particle-size and structural effects in platinum electrocatalysis, *Journal of Applied Electrochemistry*, 20 (1990) 537-548.
- [115] H. Käsche, *Die Korrosion der Metalle - Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 3. Auflage, 1990, S. 524-547.

-
- [116] H.O. Pierson, Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: Processing, properties and applications materials science and process technology, William Andrew Inc., 1993, S. 61.
- [117] V. Popov, Kontaktmechanik und Reibung - Von der Nanotribologie bis zur Erdbebentechnik, 2. überarbeitete Auflage, Springer Heidelberg, 2010.
- [118] B. Bader, W. Scheerer, Untersuchung des elektrischen Kontaktverhaltens mikro-mechanischer Schaltelemente, Hahn-Schickard-Gesellschaft (2001), Hahn-Schickard-Gesellschaft, Institut für Feinwerk- und Zeitmesstechnik, Stuttgart, (2001).
- [119] H. Lippert, Persönliches Gespräch, Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik (ZEA-3), Forschungszentrum Jülich GmbH, vom 21.05.2012.
- [120] C. Hartnig, T.J. Schmidt, On a new degradation mode for high-temperature polymer electrolyte fuel cells: How bipolar plate degradation affects cell performance, Electrochim. Acta, 56 (2011) 4237-4242.
- [121] L. Hasenberg, Corrosion Handbook - Corrosive agents and their Interaction with Materials - Hypochlorites, Phosphoric Acid, 3. Auflage, DECHEMA e. V., 2004.
- [122] A. Robin, J.L. Rosa, Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in hot hydrochloric and phosphoric acid solutions, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 18 (2000) 13-21.
- [123] M. Kouril, E. Christensen, S. Eriksen, B. Gillesberg, Corrosion rate of construction materials in hot phosphoric acid with the contribution of anodic polarization, Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 63 (2012) 310-316.
- [124] A.V. Nikiforov, I.M. Petrushina, E. Christensen, A.L. Tomas-Garcia, N.J. Bjerrum, Corrosion behaviour of construction materials for high temperature steam electrolyzers, International Journal of Hydrogen Energy, 36 (2011) 111-119.
- [125] H. Tawfik, Y. Hung, D. Mahajan, Metal bipolar plates for PEM fuel cell - A review, J. Power Sources, 163 (2007) 755-767.
- [126] H. Wang, J.A. Turner, Reviewing metallic PEMFC bipolar plates, Fuel Cells, 10 (2010) 510-519.
- [127] D.P. Davies, P.L. Adcock, M. Turpin, S.J. Rowen, Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells, Journal of Applied Electrochemistry, 30 (2000) 101-105.
- [128] L.X. Wang, J.C. Sun, P.B. Li, B. Jing, S. Li, Z.S. Wen, S.J. Ji, Niobized AISI 304 stainless steel bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell, J. Power Sources, 208 (2012) 397-403.
- [129] K.S. Weil, G. Xia, Z.G. Yang, J.Y. Kim, Development of a niobium clad PEM fuel cell bipolar plate material, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 3724-3733.
- [130] S.T. Hong, K.S. Weil, Niobium-clad 304L stainless steel PEMFC bipolar plate material Tensile and bend properties, J. Power Sources, 168 (2007) 408-417.
- [131] S.T. Hong, K.S. Weil, I.T. Bae, J.P. Choi, J. Pan, Annealing induced interfacial layers in niobium-clad stainless steel developed as a bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cell stacks, J. Power Sources, 195 (2010) 2592-2598.
- [132] W. Maier, Phosphorsäureverteilung in Membran-Elektroden-Einheiten dynamisch betriebener Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, Forschungszentrum Jülich GmbH, Reihe Energie & Umwelt, Band / Volume 157, Dissertation RWTH Aachen, (2012).
- [133] S.H. Eberhardt, F. Marone, M. Stampanoni, F.N. Buechi, T.J. Schmidt, Quantifying phosphoric acid in high-temperature polymer electrolyte fuel cell components by X-ray tomographic microscopy, Journal of Synchrotron Radiation, 21 (2014) 1319-1326.
- [134] B. Hammer, J.K. Norskov, Why gold is the nobles of all the metals, Nature, 376 (1995) 238-240.

-
- [135] J.I. Martinez, H.A. Hansen, J. Rossmeisl, J.K. Norskov, Formation energies of rutile metal dioxides using density functional theory, *Physical Review B*, 79 (2009).
- [136] J. Yan, J.K. Norskov, Calculated formation and reaction energies of 3d transition metal oxides using a hierarchy of exchange-correlation functionals, *Physical Review B*, 88 (2013).
- [137] D.J. Mowbray, J.I. Martinez, F. Calle-Vallejo, J. Rossmeisl, K.S. Thygesen, K.W. Jacobsen, J.K. Norskov, Trends in metal oxide stability for nanorods, nanotubes, and surfaces, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 2244-2252.
- [138] M. Kaupp, *Relativitätstheorie, Einstein in der Chemie*, Spektrum der Wissenschaft, (2005), aufgerufen am 14.09.2012.
- [139] O.T. Holton, J.W. Stevenson, The role of platinum in proton exchange membrane fuel cells evaluation of platinum's unique properties for use in both the anode and cathode of a proton exchange membrane fuel cell, *Platinum Metals Review*, 57 (2013) 259-271.
- [140] G. Jones, T. Bligaard, F. Abild-Pedersen, J.K. Norskov, Using scaling relations to understand trends in the catalytic activity of transition metals, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 20 (2008).
- [141] R.B. Hahn, Phosphates of niobium and tantalum, *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 5091-5093.
- [142] G.J. Brug, A.L.G. Vandeneeden, M. Sluyters-rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 176 (1984) 275-295.
- [143] F.B. Growcock, R.J. Jasinski, Time-resolved impedance spectroscopy of mild-steel in concentrated hydrochloric-acid, *Journal of the Electrochemical Society*, 136 (1989) 2310-2314.
- [144] C. Escrivá-Cerdán, E. Blasco-Tamarit, D.M. García-García, J. García-Anton, A. Guenbour, Effect of potential formation on the electrochemical behavior of a highly alloyed austenitic stainless steel in contaminated phosphoric acid at different temperatures, *Electrochim. Acta*, 80 (2012) 248-256.
- [145] R.J. Fabian, J.A. Vaccari, How materials stand up to corrosion and chemical attack, *Materials Engineering*, 73 (1971) 36-47.
- [146] P.R. Kesting, C. Heins, Corrosion of metals by phosphoric acid, *Industrial and Engineering Chemistry*, 23 (1931) 140-150.
- [147] H.A. El Dahan, Pitting corrosion inhibition of 316 stainless steel in phosphoric acid chloride solutions Part II - AES investigation, *Journal of Materials Science*, 34 (1999) 859-868.
- [148] C.R. Clayton, Y.C. Lu, A bipolar model of the passivity of stainless steels - The role of Mo addition, *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (1986) 2465-2473.
- [149] C.R. Clayton, Y.C. Lu, A bipolar model of the passivity of stainless steel - The mechanism of MoO_4^{2-} formation and incorporation, *Corrosion Sci.*, 29 (1989) 881-898.
- [150] A. Guenbour, J. Faucheu, A. Benbachir, On the mechanism for improved passivation by addition of molybdenum to austenitic stainless steels in o-phosphoric acid, *Corrosion*, 44 (1988) 214-221.
- [151] A. Guenbour, M. Essahli, A. Benbachir, L. Aries, R. Boulif, On the role of tungsten or molybdenum in improved passivation to austenitic stainless steel in phosphoric acid polluted by sulfides, *Acta Chimica Slovenica*, 50 (2003) 287.
- [152] A.C. Lloyd, J.J. Noel, S. McIntyre, D.W. Shoesmith, Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3015-3027.

-
- [153] J. Benzakour, A. Derja, Characterisation of the passive film on iron in phosphate medium by voltammetry and XPS measurements, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 437 (1997) 119-124.
- [154] A. Machet, A. Galtayries, S. Zanna, L. Klein, V. Maurice, P. Jolivet, M. Foucault, P. Combrade, P. Scott, P. Marcus, XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3957-3964.
- [155] ThermoFisher-Scientific, XPS Datenbank LaSurface, <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>, aufgerufen am 24.09.2015.
- [156] E.E. Khawaja, M.A. Salim, M.A. Khan, F.F. Aladel, G.D. Khattak, Z. Hussain, XPS, Auger, electrical and optical studies of vanadium phosphate-glasses doped with nickel-oxide, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 110 (1989) 33-43.
- [157] B.C. Zhang, G. Barth, H.K. Liu, S. Chang, Characterization of nickel phosphorus surface by ToF-SIMS, *Applied Surface Science*, 231 (2004) 868-873.
- [158] M. Zhi, X. Chen, H. Finklea, I. Celik, N.Q. Wu, Electrochemical and microstructural analysis of nickel-yttria-stabilized zirconia electrode operated in phosphorus-containing syngas, *J. Power Sources*, 183 (2008) 485-490.
- [159] H.W. Nesbitt, D. Legrand, G.M. Bancroft, Interpretation of Ni2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators, *Physics and Chemistry of Minerals*, 27 (2000) 357-366.
- [160] J.L. Grosseau-Poussard, B. Panicaud, F. Pedraza, P.O. Renault, J.F. Silvain, Iron oxidation under the influence of phosphate thin films, *Journal of Applied Physics*, 94 (2003) 784-788.
- [161] P. Prieto, V. Nistor, K. Nouneh, M. Oyama, M. Abd-Lefdil, R. Diaz, XPS study of silver, nickel and bimetallic silver-nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 8807-8813.
- [162] Y.-H. Rho, L.F. Nazar, L. Perry, D. Ryan, Surface chemistry of LiFePO₄ studied by mossbauer and X-ray photoelectron spectroscopy and its effect on electrochemical properties, *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (2007) A283-A289.
- [163] Z. Song, X.H. Bao, M. Muhler, The effect of tungsten additive on the surface characteristics of amorphous Ni-P alloy, *Applied Surface Science*, 148 (1999) 241-247.
- [164] Z. Xu, K.M. Rosso, S. Brummer, Metal oxidation kinetics and the transition from thin to thick films, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 14534-14539.
- [165] C.S. Hellberg, S.C. Erwin, Strongly correlated electrons on a silicon surface: Theory of a Mott insulator, *Physical Review Letters*, 83 (1999) 1003-1006.
- [166] J. Hubbard, Electron correlations in narrow energy bands, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 276 (1963) 238.
- [167] N.E. Hakiki, D. Belo, A.M.P. Simoes, M.G.S. Ferreira, Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels. Influence of the alloying elements (vol 145, pg 3821, 1998), *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) 807-807.
- [168] M.Z. Yang, J.L. Luo, Q. Yang, L.J. Qiao, Z.Q. Qin, P.R. Norton, Effects of hydrogen on semiconductivity of passive films and corrosion behavior of 310 stainless steel, *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) 2107-2112.
- [169] P. Schmuki, H. Bohni, Metastable pitting and semiconductive properties of passive films, *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (1992) 1908-1913.
- [170] H.L. Wang, G. Teeter, J. Turner, Investigation of a duplex stainless steel as polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plate material, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (2005) B99-B104.

-
- [171] C. Escriba-Cerdan, E. Blasco-Tamarit, D.M. Garcia-Garcia, J. Garcia-Anton, R. Akid, J. Walton, Effect of temperature on passive film formation of UNS N08031 Cr-Ni alloy in phosphoric acid contaminated with different aggressive anions, *Electrochim. Acta*, 111 (2013) 552-561.
- [172] R. Sanchez-Tovar, M.T. Montanes, J. Garcia-Anton, A. Guenbour, Influence of temperature and hydrodynamic conditions on the corrosion behavior of AISI 316L stainless steel in pure and polluted H_3PO_4 : Application of the response surface methodology, *Mater. Chem. Phys.*, 133 (2012) 289-298.
- [173] W. Shi, S. Xiang, Y. Li, M. Yang, Y. Hu, Q. Wang, Effect of temperature on electrochemical behavior of stainless steel in phosphoric acid, in: T. Li (Ed.) *Advances in Civil Structures*, Pts 1 and 2, vol. 351-352, 2013, pp. 1072-1076.
- [174] H.L. Wang, J.A. Turner, Austenitic stainless steels in high temperature phosphoric acid, *J. Power Sources*, 180 (2008) 803-807.
- [175] R.A. Antunes, M.C.L. Oliveira, G. Ett, V. Ett, Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 3632-3647.
- [176] R.F. Silva, A. Pozio, Corrosion study on different types of metallic bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 4 (2007) 116-122.
- [177] S. Elhajjaji, L. Aries, J.P. Audouard, F. Dabosi, The influence of alloying elements on the corrosion-resistance of stainless steels in phosphoric-acid medium - Polluted by sulfide ions, *Corrosion Sci.*, 37 (1995) 927-939.
- [178] P.K. Chauhan, H.S. Gadiyar, R. Krishnan, X-ray photoelectron-spectroscopy for surface-film analysis in corrosion research, *Pramana*, 24 (1985) 383-395.
- [179] A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, An XPS study of anodic behavior of amorphous nickel phosphorus alloys containing chromium, molybdenum or tungsten in 1 M HCl, *Corrosion Sci.*, 24 (1984) 807-823.
- [180] A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, An XPS study of passive films on nickel and alloy 600 in acids, *Corrosion Sci.*, 25 (1985) 1103-1114.
- [181] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels - Combining effects of Mn and Mo additions, *Corrosion Sci.*, 50 (2008) 1796-1806.
- [182] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H_2SO_4 , *Corrosion Sci.*, 50 (2008) 780-794.
- [183] A. Mitsuhashi, K. Asami, A. Kawashima, K. Hashimoto, The corrosion behavior of amorphous nickel-base alloys in a hot concentrated phosphoric acid, *Corrosion Sci.*, 27 (1987) 957-970.
- [184] V. Weissbecker, K. Wippermann, W. Lehnert, Electrochemical corrosion study of metallic materials in phosphoric acid as bipolar plates for HT-PEFCs, *Journal of the Electrochemical Society*, 161 (2014) 1437-1447.
- [185] F. Frangini, F. Zaza, Anti-corrosion methods for fuel cell metal bipolar plates: A review of recent patent literature, *Recent Patents on Corrosion Science*, 1 (2011) 93-107.
- [186] H.S. Choi, D.H. Han, W.H. Hong, J.J. Lee, (Titanium, chromium) nitride coatings for bipolar plate of polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Power Sources*, 189 (2009) 966-971.
- [187] S. Kitta, H. Uchida, M. Watanabe, Metal separators coated with carbon/resin composite layers for PEFCs, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 2025-2033.

-
- [188] H. Wang, J.A. Turner, X. Li, R. Bhattacharya, SnO₂ : F coated austenite stainless steels for PEM fuel cell bipolar plates, *J. Power Sources*, 171 (2007) 567-574.
- [189] W.L. Wang, S.M. He, C.H. Lan, Protective graphite coating on metallic bipolar plates for PEMFC applications, *Electrochim. Acta*, 62 (2012) 30-35.
- [190] M.P. Brady, H. Wang, J.A. Turner, H.M. Meyer, K.L. More, P.F. Tortorelli, B.D. McCarthy, Pre-oxidized and nitrided stainless steel alloy foil for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates: Part 1. Corrosion, interfacial contact resistance, and surface structure, *J. Power Sources*, 195 (2010) 5610-5618.
- [191] M.P. Brady, H. Wang, B. Yang, J.A. Turner, M. Bordignon, R. Molins, M.A. Elhamid, L. Lipp, L.R. Walker, Growth of Cr-Nitrides on commercial Ni-Cr and Fe-Cr base alloys to protect PEMFC bipolar plates, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 3778-3788.
- [192] W. Yoon, X. Huang, P. Fazzino, K.L. Reifsnider, M.A. Akkaoui, Evaluation of coated metallic bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 179 (2008) 265-273.
- [193] H. Sun, K. Cooke, G. Eitzinger, P. Hamilton, B. Pollet, Development of PVD coatings for PEMFC metallic bipolar plates, *Thin Solid Films*, 528 (2013) 199-204.
- [194] Baltic Fuel Cells GmbH, Datenblatt Testzelle quick Connect Fixture, http://www.balticfuelcells.de/download/quickCONNECTfixture_balticFuelCells.pdf, aufgerufen am 15.11.2015.
- [195] NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database, Standard Reference Database 20, Version 4.1, http://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx, aufgerufen am 24.09.2015.
- [196] D. Marx, M.E. Tuckerman, J. Hutter, M. Parrinello, The nature of the hydrated excess proton in water, *Nature*, 397 (1999) 601-604.
- [197] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, Ab-initio molecular-dynamics simulation of the solvation and transport of hydronium and hydroxyl ions in water, *Journal of Chemical Physics*, 103 (1995) 150-161.
- [198] R. Yadav, P.S. Fedkiw, Analysis of EIS technique and Nafion 117 conductivity as a function of temperature and relative humidity, *Journal of the Electrochemical Society*, 159 (2012) B340-B346.
- [199] Y.L. Ma, J.S. Wainright, M.H. Litt, R.F. Savinell, Conductivity of PBI membranes for high-temperature polymer electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2004) A8-A16.
- [200] A. Majerus, Eigenschaften des Phosphorsäure-Polybenzimidazol-Systems in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, in, Forschungszentrum Jülich GmbH, Reihe Energie & Umwelt, Band / Volume 210, Dissertation RWTH Aachen, 2014.
- [201] E. Antolini, Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells, *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 2995-3005.
- [202] A.L. Dicks, The role of carbon in fuel cells, *J. Power Sources*, 156 (2006) 128-141.
- [203] M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, N. Eda, A. Ohta, Effects of microstructure of carbon support in the catalyst layer on the performance of polymer-electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 2245-2252.
- [204] Kinoshita, K., J. Bett, Electrochemical oxidation of carbon-black in concentrated phosphoric acid at 135 degrees C, *Carbon*, 11 (1973) 237-247.
- [205] S. Maas, Langzeitstabilität der Kathoden-Katalysatorschicht in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, Cuvillier Verlag Göttingen; Dissertation Universität Stuttgart, 2007.

-
- [206] B.D. James, J.M. Moton, W.G. Colella, Mass production cost estimation of direct H₂ PEM fuel cell systems for transportation applications: 2013 update, US Department of Energy, Strategic Analysis Inc., USA, (2014).
- [207] <http://www.metalprices.com/metal/stainless-steel/stainless-steel-flat-rolled-coil-304>, aufgerufen am 14.09.2015.
- [208] <http://www.metalprices.com/metal/stainless-steel/stainless-steel-flat-rolled-coil-316>, aufgerufen am 14.09.2015.
- [209] <http://www.metalprices.com/metal/super-alloys/super-alloy-inconel-625>, aufgerufen am 14.09.2015.
- [210] <http://www.metalprices.com>, aufgerufen am 14.09.2015.
- [211] Diamond - The Hardest Material for Hardest Requirements, DiaCCon GmbH Fürth, Übersicht zu Tribologie, Anwendungen und Eckdaten von kristallinen Diamantschichten.
- [212] V. Weissbecker, A. Schulze Lohoff, M. Bauer, W. Lehnert, D. Stolten, Boron doped diamond coating on niobium as bipolar plate material for HT-PEFCs, 20th World Hydrogen Energy Conference 2014, Gwangju Metropolitan City, Korea, Conference Proceeding, (2014).
- [213] R.J. Behm, Grenzflächenchemie/Oberflächenchemie, Vorlesung an Universität Ulm, Fakultät für Physikalische Chemie, Wintersemester 2008/09.
- [214] F. Werz, Mitteilung per Email, Werz Vakuum Wärmebehandlung GmbH & Co. KG Gammertingen-Harthausen, vom 24.07.2014.
- [215] H. Nitsche, Mitteilung per Email, Härte- und Oberflächentechnik GmbH & Co. KG Nürnberg, vom 25.07.2014.

Abkürzungsverzeichnis

Akronyme

AES	Augerelektronen-Spektroskopie
AISI	Nordamerikanischen Branchenverband der Stahlindustrie (<i>engl. American Iron and Steel Institute</i>)
APPBI	Poly(2,5-benzimidazol)
APU	Bordstromaggregat (<i>engl. Auxiliary Power Unit</i>)
At. %	Atomprozent
b	Überbrückt (<i>engl. bridging, b</i>)
bcc	kubisch-raumzentrierten Kristallstruktur (<i>engl. body centered cubic</i>)
BDD	Bor-dotierte Diamantschicht (<i>engl. Boron Doped Diamond</i>)
BPP	Bipolarplatte (auch Stromabnehmerplatte oder Stromkollektor genannt)
CE	Gegenelektrode (<i>engl. Counter Electrode</i>)
CPE	Konstantes Phasenelements (<i>engl. Constant Phase Element</i>)
cps	Zählimpulse pro Sekunde (<i>engl. counts per second</i>)
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (<i>engl. Chemical Vapour Deposition</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DoE	US-Amerikanisches Ministerium für Energie (<i>engl. Department of Energy</i>)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>engl. Energy Dispersive X-Ray Analysis</i>)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
fcc	kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur (<i>engl. face centered cubic</i>)
GDL	Gasdiffusionsschicht (<i>engl. Gas Diffusion Layer</i>)
Gew. %	Gewichtsprozent
HT-PEFC	Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (<i>engl. High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie (<i>engl. Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
IHL	Innere Helmholtzschicht (<i>engl. Inner Helmholtz Plane</i>)
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (<i>engl. Membrane Electrode Assembly</i>)
nb	Nicht überbrückt (<i>engl. non-bridging, nb</i>)
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
NT-PEFC	Niedertemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (<i>engl. Low Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>)

OCV	Offene Zellspannung (<i>engl. Open Cell Voltage</i>)
OHL	Äußere Helmholtzschicht (<i>engl. Outer Helmholtz Plane</i>)
PA-CVD	Plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung (<i>engl. Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition</i>)
PAFC	Phosphorsaure Brennstoffzelle (<i>engl. Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)
PBI	Poly{2,2-(m-phenyl)-5,5-bibenzimidazol}
PEFC	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (<i>engl. Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>)
PEM	Polymerelektrolyt-Membran
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (<i>engl. Physical Vapour Deposition</i>)
RE	Referenzelektrode (<i>engl. Reference Electrode</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode (<i>engl. Reversible Hydrogen Electrode</i>)
RT	Raumtemperatur
SIMS	Sekundärionen Massenspektrometrie
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle (<i>engl. Solid Oxide Fuel Cell</i>)
VDEh	Verein Deutscher Eisenhüttenleute
Vol. %	Volumenprozent
WE	Arbeitselektrode (<i>engl. Working Electrode</i>)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>engl. X-Ray Photoelektron Spectroscopy</i>)
XTM	Synchrotron-Röntgentomographie (<i>engl. Synchrotron based X-Ray Tomographic Microscopy</i>)

Griechische Formelzeichen

ν_i	[-]	Stöchiometrischer Koeffizient
Φ_e	[eV]	Austrittsarbeit
ε_0	[F cm ⁻¹]	Permittivität des Vakuums (8,85 · 10 ⁻¹⁴)
Φ	[°]	Phasenwinkel
α	[-]	Durchtrittsfaktor
β	[-]	CPE-Exponent
γ	[-]	Verformungsexponent
ε	[F cm ⁻¹]	Relative Dielektrizitätskonstante
η_D	[V]	Durchtrittsüberspannung
η_{Diff}	[V]	Diffusionsüberspannung
η_{Rkt}	[V]	Reaktionsüberspannung
λ	[µm]	Mittlere freie Weglänge

ρ	[g cm ⁻³]	Materialdichte
σ	[S m ⁻¹]	Elektrische Leitfähigkeit
ν	[Hz]	Frequenz
ω	[s ⁻¹]	Kreisfrequenz
ϱ	[Ω mm ² m ⁻¹]	Spezifischer elektrischer Widerstand

Lateinische Formelzeichen

ΔG	[J mol ⁻¹]	Freie Reaktionsenthalpie
ΔG^0	[J mol ⁻¹]	Freie Standardbildungsenthalpie
ΔG_{ad}	[J mol ⁻¹]	Adsorptionseenthalpie
A	[cm ²]	Substratfläche
a	[mol l ⁻¹]	Ionenaktivität
C_{DS}	[F]	Doppelschichtkapazität
d	[μ m]	Material-/Schichtdicke
E	[V]	Elektrisches Elektrodenpotential (vs. NHE)
E_0	[V]	Frequenzabhängige Potentialanregung
E^0	[V]	Standardelektrodenpotential (vs. NHE)
E_A	[V]	Gleichgewichtspotential von anodischer Teilreaktion
E_B	[J mol ⁻¹]	Bindungsenergie
E_{cor}	[V]	Freies Korrosionspotential
E_{diff}	[V]	Diffusionspotential
E_{DS}	[V]	Elektrischer Potentialabfall an Doppelschicht
E_F	[V]	Fladepotential
E_K	[V]	Gleichgewichtspotential von kathodischer Teilreaktion
E_{kin}	[J]	Kinetische Energie
E_m	[Pa]	Elastizitätsmodul
E_{Nb-H}	[kJ mol ⁻¹]	Adsorptionseenthalpie von Wasserstoff auf Niob
E_{Ox}	[V]	Elektrodenpotential der Oxidationsreaktion (vs. NHE)
E_{Pt-H}	[kJ mol ⁻¹]	Adsorptionseenthalpie von Wasserstoff auf Platin
E_{Red}	[V]	Elektrodenpotential der Reduktionsreaktion (vs. NHE)
E_{Ω}	[V]	Elektrolytpotential
F	[As mol ⁻¹]	Faraday-Konstante (96485,33)
F_K	[N]	Anpresskraft
F_N	[N]	Normalkraft
h	[Js]	Planck'sches Wirkungsquantum (6,626·10 ⁻³⁴)
h'	[mm]	Quadratischer Mittelwert der Höhenverteilung
i	[A]	Gesamtstrom

i^*	[-]	Imaginärzahl
i_0	[A]	Phasenverschobener Strom
i_C	[A]	Faraday'scher Elektrodenstrom
i_F	[A]	Lade-/Entladestrom der Doppelschicht
$Im(Z)$	[Ω]	Imaginärteil der Impedanz
j	[A cm ⁻²]	Stromdichte
j_0	[A cm ⁻²]	Austauschstromdichte
j_a/j_{Ox}	[A cm ⁻²]	Anodische Teilstromdichte
j_{grenz}	[A cm ⁻²]	Grenzstromdichte
j_k/j_{Red}	[A cm ⁻²]	Kathodische Teilstromdichte
K_α	[eV]	Charakteristische Röntgenstrahlung
l	[mm]	Leiterlänge
M	[g mol ⁻¹]	Molare Masse
m	[g]	Materialmasse
p	[mbar/N cm ⁻²]	(Anpress-)Druck
p_{H_2O}	[mbar]	Wasserdampfpartialdruck
Q_{CV}	[C]	Ladungsmenge
R	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Ideale Gaskonstante (8,314)
R_D	[Ω]	Durchtrittswiderstand
R_E	[Ω]	Elektrolytwiderstand
R_e	[Ω]	Engewiderstand
$Re(Z)$	[Ω]	Realteil der Impedanz
R_F	[Ω]	Fremdschichtwiderstand
R_{ges}	[Ω]	Elektrischer Übergangswiderstand
R_K	[Ω cm ²]	Elektrischer Kontaktwiderstand
$R_{K,AU-GDL}$	[Ω]	Kontaktwiderstand Kontaktelement/Gasdiffusionsschicht
$R_{K,M-GDL}$	[Ω]	Kontaktwiderstand Metallmuster/Gasdiffusionsschicht
R_L	[Ω]	Elektrischer Leitwiderstand
$R_{L,Cu}$	[Ω]	Leitwiderstand des Kontaktelements
$R_{L,GDL}$	[Ω]	Leitwiderstand der Gasdiffusionsschicht
R_{LA}	[Ω]	Leitwiderstand in Leitungen und Anschlüssen
R_{Sys}	[Ω]	Elektrischer Widerstand der Messanordnung
T	[°C/K]	Temperatur
t	[s]	Zeit
V	[cm ³]	Volumen
z	[-]	Ladungszahl
Z / Z_F	[Ω]	Wechselspannungs-Impedanz / Faraday-Impedanz

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Verteilung von anodischen j_a und kathodischen Teilstromdichten j_k auf einem Lokalelement: a) homogene Korrosion mit örtlich gleichen Teilstromdichten und b) heterogene Korrosion mit örtlich unterschiedlichen Teilstromdichten. Die Summe von anodischen und kathodischen Teilstromdichten ist betragsmäßig gleich.	10
Abbildung 2.2: Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion in Rissen oder Spalten von Metallen. Ein unzureichender Elektrolytaustausch führt zu Anreicherung von Metallionen (z.B. Fe^{2+} -Ionen) und Bildung von Protonen, die auf Oberfläche adsorbieren und anschließend ins Metallinnere diffundieren und zu H_2 reagieren [19].	11
Abbildung 2.3: Modell der elektrochemischen Doppelschicht und Verlauf des elektrochemischen Potentials E entlang der Phasengrenze Metall/Elektrolytlösung.	13
Abbildung 2.4: Korrodierendes Metall ist sowohl Anode (Metallauflösung, heller Bereich) als auch Kathode (Wasserstoffentwicklung, dunkler Bereich). Die jeweiligen Reaktionsraten der Rückreaktion sind dabei vernachlässigbar klein.	14
Abbildung 2.5: Potential-pH-Diagramm von Eisen (nach Pourbaix [38]) zeigt thermodynamische Gleichgewichtsbereiche für Stabilität, Passivierung und Korrosion. Gestrichelte Linien markieren Grenzen von a) Wasserstoff- und b) Sauerstoffentwicklung... ..	18
Abbildung 2.6: Stromdichte-Potentialkurven für a) eine Einfachelektrode mit einer Redox-Reaktion und b) eine korrodierende Mischelektrode mit zwei Redox-Reaktionen.	22
Abbildung 2.7: Kathodische und anodische Teilströme eines metallischen Werkstoffs im aktiven, passiven und transpassiven Bereich sowie Tafel-Geraden mit deren charakteristischen Steigung b_{ak}	26
Abbildung 2.8: Metallsubstrat mit Potentialverlauf und möglichen Korrosionsvorgängen: a) Entstehung einer Metalloxidschicht und b) Bildung von löslichen Komplex-Verbindungen....	27
Abbildung 2.9: Pourbaix-Diagramm von Kohlenstoff (nach Pourbaix [38]) zeigt thermodynamische Gleichgewichtsbereiche für den Stabilitätsbereich und elektrochemische Gleichgewichtsreaktionen von Kohlenstoff. Gestrichelte Linien markieren Grenzen von a) Wasserstoff- und b) Sauerstoffentwicklung.	30
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Drei-Elektroden-Messzelle mit Komponenten: a) von der Seite und b) von oben.	40
Abbildung 3.2: Elektrochemische Drei-Elektroden-Zelle für temperatur- und potential-abhängige Korrosionsmessungen.	41
Abbildung 3.3: Cyclovoltammogramm eines reinen Platinblechs als Arbeitselektrode in Drei-Elektroden-Messzelle in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 ; gemessen gegen RHE in 1 M H_3PO_4 bei Raumtemperatur.	46
Abbildung 3.4: Modelhafte Ersatzschaltbilder zwischen Metalloberfläche und Kapillarmündung der Referenzelektrode: a) Metalloberfläche ohne Passivierungsschicht mit sinusförmiger frequenzabhängiger Potentialanregung ΔE_0 und resultierender phasenverschobener Stromantwort Δi_0 , wobei ω die Kreisfrequenz, t die Zeit und Φ den frequenzabhängigen Winkel darstellen. b) Metalloberfläche mit innerer Passivierungsschicht (Cr_2O_3), dargestellt durch R_2C_2 -Glieder, und äußerer Deckschicht (Metallhydroxide/-phosphate), die durch R_1C_1 -Element angenähert wird.	49
Abbildung 3.5: Messvorrichtung zur Bestimmung des Übergangswiderstandes R_{ges} von beidseitig ausgelagerten bzw. beschichteten Materialmustern.	52

Abbildung 4.1: Verlauf von E_{cor} in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 von technischen Metallen bei a) Raumtemperatur und b) einem Temperaturanstieg bis 130 °C.....	61
Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen von Ti a) vor der Auslagerung, b) nach 24 Stunden bei Raumtemperatur in 30 ml >95 Gew.-%-iger H_3PO_4	63
Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen von Ni a) vor der Auslagerung, b) nach 24 Stunden bei Raumtemperatur und c, d) jeweils nach 24 Stunden bei 80 °C in 30 ml H_3PO_4 (>95 Gew.%).	64
Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen von Nb a) vor der Auslagerung, b) nach 24 h bei 80 °C und c, d) jeweils nach 24 h bei 160 °C in 30 ml H_3PO_4 (>95 Gew.%).	65
Abbildung 4.5: Metall-Ionenkonzentration nach Auslagerungsversuchen in 30 ml >95 Gew.-%-iger H_3PO_4 nach 24 h bei Raumtemperatur, 80 °C und 160 °C.	67
Abbildung 4.6: Kontaktwiderstand in Abhängigkeit vom Anpressdruck zwischen Metall und Gasdiffusionsschicht beruht auf Passivierung i) an Luftsauerstoff und ii) nach 120 h Kontakt mit Gasdiffusionsschicht (getränkt mit 15 mg cm^{-2} 85 %-iger H_3PO_4) bei 160 °C.....	68
Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen von a) Ti und b) Nb nach 120 h Kontakt mit Gasdiffusionsschicht (getränkt mit 15 mg cm^{-2} 85 %-iger H_3PO_4) bei 160 °C sowie mittels EDX-Analyse ermittelte Oberflächenzusammensetzung (Signale jeweils aus K-Schale in Atom-%).	70
Abbildung 4.8: Tafel-Plots in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 von technischen Metallen bei a) Raumtemperatur im Potentialbereich -0,5 – 2,0 V und b) 130 °C im Potentialbereich -0,5 – 1,5 V.	72
Abbildung 4.9: Nyquist-Plots von Nb im Frequenzbereich 0,1 Hz – 25 kHz bei verschiedenen Potentialen in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 bei a) Raumtemperatur und b) 130 °C. Hochfrequenter Bereich ist jeweils vergrößert dargestellt.	74
Abbildung 5.1: Kostenanteile eines 80 kW _{el} Brennstoffzellenstacks bei 1.000 und 500.000 Stk./Jahr. Unter Rest werden Gasdiffusionsschicht, Dichtung, Endplatten, Assemblierung, etc. zusammengefasst.	80
Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen von Edelstahl 1.4404 a) vor der Auslagerung und nach jeweils 96 h in Phosphorsäure (≥85 Gew.%) bei b) Raumtemperatur, c) 80 °C und d) 160 °C.	83
Abbildung 5.3: REM-Aufnahmen der Ni/Cr-Legierung 1.4876 a) vor der Auslagerung und nach jeweils 96 h in Phosphorsäure (≥85 Gew.%) bei b) Raumtemperatur, c) 80 °C und d - f) 160 °C.	84
Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen der Ni-Legierung 2.4856 a) vor der Auslagerung und nach jeweils 96 h in Phosphorsäure (≥85 Gew.%) bei b) Raumtemperatur, c) 80 °C und d) 160 °C.	85
Abbildung 5.5: REM-Querschnittsaufnahmen von Werkstoff 2.4856 a) vor und b) nach Auslagerung in ~95 Gew.-%-iger H_3PO_4 bei 160 °C für 96 h.	86
Abbildung 5.6: Massendifferenz von Werkstoff 1.4404 und 2.4856 vor und nach der Auslagerung in ~95 Gew.-%-iger H_3PO_4 für 96 h bei 160 ° und nach dem Auswaschvorgang in deionisiertem Wasser für 90 min bei 90 °C.	87
Abbildung 5.7: EDX-Untersuchung der Deckschicht von Material 2.4856 nach der Auslagerung bei 160 °C in ~95 Gew.-%-iger H_3PO_4	89
Abbildung 5.8: EDX-Tiefenprofilanalyse (entlang gestricheltem blauem Doppelpfeil) und resultierende orts aufgelöste Elementverteilung von Material 1.4404 a) vor und b) nach Auslagerung in ~95 Gew.-%-iger H_3PO_4 bei 160 °C.	90

Abbildung 5.9: EDX-Tiefenprofilanalyse (entlang gestricheltem blauem Doppelpfeil) und resultierende orts aufgelöste Elementverteilung von Material 2.4856 a) vor und b) nach Auslagerung in ~95 Gew. %-iger H_3PO_4 bei 160 °C.	91
Abbildung 5.10: Metall-Ionenkonzentration nach Auslagerungsversuchen in 50 g ~95 Gew. %-iger H_3PO_4 für 96 h bei 160 °C.	100
Abbildung 5.11: Relativer Anteil von gelösten Metallionen nach vier Tagen bei 160 °C in 50 g H_3PO_4	101
Abbildung 5.12: Relativer Anteil von gelösten Metall-Ionen von Material 1.4372 mit zunehmender Auslagerungsdauer bei 160 °C in 30 ml H_3PO_4 . Zahlenwerte im Diagramm beschreiben Korrosionsraten in Gew. % min^{-1}	102
Abbildung 5.13: Werkstoff 1.4404 (a und c) und 2.4856 (b und d) nach Auslagerungsversuch in 50 g H_3PO_4 (oben) und nach Kontakt mit H_3PO_4 -Film mit 15 $mg\ cm^{-2}$ (unten) nach jeweils 96 h bei 160 °C.	103
Abbildung 5.14: Kontaktwiderstand in Abhängigkeit von Anpressdruck zwischen metallischem Materialmuster und Gasdiffusionsschicht von unbehandelten, polierten und für 192 h an Luftsauerstoff oxidierten Proben sowie von graphitischem Kompositmaterial BBP4 als Referenz.	106
Abbildung 5.15: Kontaktwiderstand in Abhängigkeit von Anpressdruck zwischen Werkstoff 2.4819 mit 16 Gew. % Mo und Gasdiffusionsschicht einer unbehandelten, polierten, für 192 h an Luftsauerstoff oxidierten sowie für 96 h in 50 g H_3PO_4 (~95 Gew. %-iger) bei 160 °C ausgelagerten Probe.	107
Abbildung 5.16: Kontaktwiderstand in Abhängigkeit von Anpressdruck zwischen Werkstoff 1.4404 bzw. 2.4856 und Gasdiffusionsschicht von unbehandelten und für 96 h mit H_3PO_4 (15 $mg\ cm^{-2}$) kontaktierten Proben bei 160 °C. Eingesetztes Foto zeigt Material 2.4856 nach der Messung. Elektrische Leitfähigkeit fand nur an Rissen und Defektstellen der Phosphatschicht statt (schwarze Bereiche).	108
Abbildung 6.1: Verlauf von E_{cor} in 85 Gew. %-iger H_3PO_4 von a) Cr/Ni-Edelstählen und b) Ni-Basis-Legierungen über 20 h bei Raumtemperatur.	115
Abbildung 6.2: Verlauf von E_{cor} in 85 Gew. %-iger H_3PO_4 über 4 h bis 130 °C von a) Cr/Ni-Edelstählen und b) Ni-Basis-Legierungen sowie von Werkstoff 1.4301 mit variierenden Heizraten von c) 2,2 °C min^{-1} und d) 5,5 °C min^{-1}	119
Abbildung 6.3: Cyclovoltammogramme in 85 Gew. %-iger H_3PO_4 mit einer Scanrate von 100 $mV\ s^{-1}$ bei Raumtemperatur von a) Cr/Ni-Edelstählen und b) Ni-Basis-Legierungen im Potentialbereich -0,5 – 1,4 V sowie c) Cr/Ni-Edelstählen und d) Ni-Basis-Legierungen im Potentialbereich 0 – 1,4 V. Gestrichelter Pfeil in b) symbolisiert Zunahme des Oxidationspeaks sowie Verschiebung des Peakmaximums zu kleineren Potentialen bei steigendem Mo-Gehalt.	122
Abbildung 6.4: Cyclovoltammogramme in 85 Gew. %-iger H_3PO_4 mit einer Scanrate von 100 $mV\ s^{-1}$ bei 130 °C von a) Cr/Ni-Edelstählen und b) Ni-Basis-Legierungen im Potentialbereich -0,5 – 1,4 V und c) Cr/Ni-Edelstählen und d) Ni-Basis-Legierungen im Potentialbereich 0 – 1,4 V.	124
Abbildung 6.5: Ladungsmenge Q_{CV} der Oxidationspeaks in Abbildung 6.3 a,b und Abbildung 6.4 a,b.	125
Abbildung 6.6: Tafel-Plots in 85 Gew. %-iger H_3PO_4 bei Raumtemperatur 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.	128
Abbildung 6.7: Tafel-Plots in 85 Gew. %-iger H_3PO_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.	130

Abbildung 6.8: Tafel-Plots von Graphit-Komposit BPP4 in 85 Gew.-%iger H_3PO_4 bei Raumtemperatur und 130 °C im Potentialbereich 0 – 1,5 V.	133
Abbildung 6.9: Arrhenius-Plots für Material 1.4301 in 85 Gew.% H_3PO_4 im Temperaturbereich 22 – 160 °C einer a) luftoxidierten und b) nach 24 h in H_3PO_4 ausgebildeten Passivschicht bei Raumtemperatur (ohne äußeres Potential).....	134
Abbildung 6.10: Nyquist-Plots von Werkstoff 1.4301 im Frequenzbereich 0,1 Hz – 50 kHz in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 bei Raumtemperatur a) mit zunehmender Versuchsdauer (10 min; 2 h; 20 h) und b) verschiedener äußerer Polarisierung (E_{cor} ; 0,35 V; 1,0 V).	136
Abbildung 6.11: Nyquist-Plots von Cr/Ni-basierten Metallen im Frequenzbereich 0,1 Hz – 50 kHz in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 am freien Korrosionspotential E_{cor} bei a) Raumtemperatur und b) 130 °C mit Vergrößerung des hochfrequenten Bereichs.	137
Abbildung 6.12: Nyquist-Plots von Cr/Ni-basierten Metallen im Frequenzbereich 0,1 Hz – 50 kHz in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 bei Raumtemperatur und 130 °C, jeweils bei Potentialen von a, c) 0,35 V und b, d) 1,0 V.....	138
Abbildung 7.1: REM-Aufnahmen von Cr/CrN-, Cr/CrN/C- und C-Schichten auf Werkstoff 1.4404: a, c, e) vor der Auslagerung und b, d, f) nach jeweils 5 d in 50±1 g konz. Phosphorsäure (>95 Gew.%) bei 160 °C.	145
Abbildung 7.2: REM-Aufnahmen von Bor-dotierten Diamantschichten auf Werkstoff Nb: a) vor der Auslagerung und b) nach 4 d in 50±1 g konz. Phosphorsäure (>95 Gew.%) bei 160 °C.	146
Abbildung 7.3: REM-Aufnahmen von CrN-Schichten auf Werkstoff 1.4404: a, c) vor der Auslagerung und b, d) nach jeweils 5 d in 50±1 g konz. Phosphorsäure (>95 Gew.%) bei 160 °C.....	147
Abbildung 7.4: REM-Aufnahmen von TiN-Schichten auf Werkstoff 1.4404: a, c) vor der Auslagerung und b, d) nach jeweils 1,5 h in 50±1 g konz. Phosphorsäure (>95 Gew.%) bei 160 °C.....	147
Abbildung 7.5: REM-Aufnahmen von TiCN-, TiBN-, TiAlN-, TiAlCN-Schichten auf Werkstoff 1.4404: a, c, e, g, i) vor und b, d, f, h, j) nach Auslagerung in 50±1 g konz. Phosphorsäure (>95 Gew.%) bei 160 °C.	149
Abbildung 7.6: Kontaktwiderstand in Abhängigkeit von Anpressdruck zwischen beschichtetem Materialmuster (CrN-/Kohlenstoffschicht auf Werkstoff 1.4404 bzw. Bor-dotierter Diamantschicht auf Nb) und Gasdiffusionsschicht.....	151
Abbildung 7.7: Tafel-Plots in 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 bei a) Raumtemperatur und b) 130 °C von C- und CrN-basierten Materialproben im Potentialbereich 0 – 1,0 V. Zum Vergleich sind das Trägersubstrat 1.4404 (unbeschichtet) sowie Graphit-Kompositmaterial BPP4 (Eisenhuth GmbH & Co. KG) dargestellt.	153
Abbildung 7.8: Vergleich von HT-PEFC-Realmessungen im Baltic-Testzellenmodul nach Einlaufphase von 22 – 24 h und Betriebsdauer von >300 h. Aktive Fläche von Membran-Elektroden-Einheiten bzw. Bipolarplatten von 13,85 cm ² sowie H_2 /Luft Stöchiometrie von 2/2 bei 160 °C.	155
Abbildung A.1: Kostenanteile eines 80 kW _{el} Brennstoffzellenstacks bei 1.000 und 500.000 Stk./Jahr. Unter Rest werden Gasdiffusionsschicht, Dichtung, Endplatten, Assemblierung, etc. zusammengefasst.	160
Abbildung A.2: REM-Aufnahmen von Cr/CrN-, Cr/CrN/Graphit- und Graphit-Schichten auf Werkstoff 1.4404 durch PVD-Verfahren: a, c, e) vor der Auslagerung und b, d, f) nach jeweils 120 h in 50±1 g konz. Phosphorsäure (>95 Gew.%) bei 160 °C.	162
Abbildung A.3: REM-Aufnahmen von Bor-dotierten Diamantschichten auf Werkstoff Nb: a) vor der Auslagerung und b) nach 96 in 50±1 g konz. Phosphorsäure (>95 Gew.%) bei 160 °C.	162

Abbildung A.4: REM-Aufnahmen von CrN-Schichten auf Werkstoff 1.4404: a, c) vor der Auslagerung und b, d) nach jeweils 120 h in 50±1 g konz. Phosphorsäure (>95 Gew.%) bei 160 °C.	163
Abbildung A.5: REM-Aufnahmen von TiN-Schichten auf Werkstoff 1.4404: a, c) vor der Auslagerung und b, d) nach jeweils 1,5 h in 50±1 g konz. Phosphorsäure (>95 Gew.%) bei 160 °C.	164
Abbildung A.6: REM-Aufnahmen von TiCN-, TiBN-, TiAlN-, TiAlCN-Schichten auf Werkstoff 1.4404: a, c, e, g, i) vor und b, d, f, h, j) nach Auslagerung in 50±1 g konz. Phosphorsäure (>95 Gew.%) bei 160 °C.	165
Abbildung A.7: Kontaktwiderstand in Abhängigkeit von Anpressdruck zwischen beschichtetem Materialmuster (CrN-/Kohlenstoffschicht auf Werkstoff 1.4404 bzw. Bor-dotierter Diamantschicht auf Nb) und Gasdiffusionsschicht.	168

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Vergleich von graphitischen und metallischen Werkstoffen als Bipolarplattenmaterial hinsichtlich benötigtem Materialeinsatz pro kW _{el} in PEFCs.....	3
Tabelle 2.1: Auflistung von thermodynamischen Übergängen des Fe-H ₂ O-Systems im Potential-pH-Diagramm nach Pourbaix.....	19
Tabelle 2.2: Kostenanforderungen an metallische Bipolarplatten vom amerikanischen Ministerium für Energie (Department of Energy, DoE) [94].	32
Tabelle 3.1: Auflistung der untersuchten metallischen Werkstoffe nach europäischer und nordamerikanischer Klassifizierung sowie deren chemische Zusammensetzung.....	37
Tabelle 3.2: Auflistung von untersuchten Beschichtungskonzepten und deren Auftragungsverfahren sowie Schichtdicke. Alle Beschichtungen wurden zwecks Vergleichbarkeit auf Werkstoff 1.4404 aufgetragen (Ausnahme bei BDD: Nb als Substrat). .	38
Tabelle 3.3: Bauteile der in Abbildung 3.1 abgebildeten elektrochemischen Messzelle.	39
Tabelle 4.1: Masse m von Mo, Nb, Ni und Ti nach den Auslagerungsversuchen in 30 ml konz. H ₃ PO ₄ sowie das freie Korrosionspotential E _{cor} im Temperaturbereich 80 – 130 °C.....	62
Tabelle 4.2: Ermittelte Werte für Durchtrittswiderstand R _D , Kapazität C, Exponent β und Ohm'schen Widerstand R _E nach dem Fitting der Nyquist-Plots aus Abbildung 4.9.	75
Tabelle 5.1: Herstellungskosten (in €) für beschichtete metallische Bipolarplatten und gesamten Brennstoffzellenstack von 80 kW _{el} bei verschiedenen Stückzahlen pro Jahr.	80
Tabelle 5.2: EDX-Untersuchungen der Werkstoffe 1.4404, 1.4876 und 2.4856 vor (Ref.) und nach Auslagerung in 50 g konz. Phosphorsäure (≥85 Gew.%) für jeweils 96 h bei Raumtemperatur (RT), 80 °C und 160 °C.	88
Tabelle 5.3: XPS-Analyse von (an Luftsauerstoff gebildeten) Passivschichten auf den Werkstoffen 1.4404, 1.4876 und 2.4856.	94
Tabelle 5.4: XPS-Analyse von Deckschichten auf den Werkstoffen 1.4404, 1.4876 und 2.4856 nach Auslagerung in ~95 Gew.-%-iger H ₃ PO ₄ bei 160 °C für 96 h.	96
Tabelle 5.5: XPS-Analyse der Passivschicht auf Werkstoff 2.4819 nach Auslagerung in ~95 Gew.-%-iger H ₃ PO ₄ bei 160 °C für 96 h.	98
Tabelle 5.6: XPS-Analyse der Passivschicht auf Werkstoff 1.4404 nach Kontakt mit H ₃ PO ₄ -getränkter Gasdiffusionsschicht (15 mg cm ⁻²) für 96 h bei 160 °C.....	108
Tabelle 6.1: Zusammenhang zwischen E _{cor} und Mo-Gehalt von Ni-Basis-Legierungen bei 130 °C. Werte entnommen aus Abbildung 6.2 b nach 4 h Versuchsdauer.	118
Tabelle 6.2: Korrelation zwischen Mo-Gehalt und maximaler Korrosionsstromdichte j _{CV} bzw. Ladungsmenge Q _{CV} des Oxidationspeaks bei Ni-basierten Legierungen bei Raumtemperatur. Werte entnommen aus Abbildung 6.3, b und Abbildung 6.5.	121
Tabelle 6.3: Zusammenstellung des freien Korrosionspotentials E _{cor} und der jeweiligen anodischen bzw. kathodischen Teilstromdichten j _{a/k} . Ermittelt aus Abbildung 6.6 bei Raumtemperatur.....	128
Tabelle 6.4: Zusammenstellung des freien Korrosionspotentials E _{cor} und der jeweiligen anodischen bzw. kathodischen Teilstromdichten j _{a/k} . Ermittelt aus Abbildung 6.7 bei 130 °C.	130

Tabelle 6.5: Zusammenstellung von anodischen/kathodischen Teilstromdichten $j_{a/k}$ (bei E_{cor}) sowie Korrosionsstromdichten j im Passivbereich bei 0,6 V. Werte entnommen aus Abbildung 6.8 a.....	134
Tabelle 7.1: Zusammenstellung der freien Korrosionspotentiale E_{cor} und anodischen Korrosionsstromdichten j bei 0,6 V und 0,95 V bei Raumtemperatur (grau hinterlegt) und 130 °C (weiß hinterlegt). Werte entnommen aus Abbildungen 7.7 und 4.8 (Nb).....	153
Tabelle 7.2: XPS-Analyse von Deckschichten auf metallischen Bipolarplatten (Werkstoff 1.4404 mit einer aktiven Fläche von 13,85 cm ²) nach Realzellmessungen im Baltic-Testzellenmodul mit einer Testdauer von 380 h und Stöchiometrie H ₂ /Luft von 2/2 bei 160 °C.	156
Tabelle A.1: Herstellungskosten (in €) für beschichtete metallische Bipolarplatten und gesamten Brennstoffzellenstack von 80 kW _{el} bei verschiedenen Stückzahlen pro Jahr.	160

Band / Volume 344

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

M. Wensing (2016), 100 pp

ISBN: 978-3-95806-184-2

Band / Volume 345

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

A. Hoffmann (2016), 199 pp

ISBN: 978-3-95806-186-6

Band / Volume 346

**Design eines hocheffizienten Festoxid-Brennstoffzellensystems
mit integrierter Schutzgaserzeugung**

M. Engelbracht (2016), 190 pp

ISBN: 978-3-95806-189-7

Band / Volume 347

**On model and measurement uncertainty in
predicting land surface carbon fluxes**

H. Post (2016), xviii, 135 pp

ISBN: 978-3-95806-190-3

Band / Volume 348

Bipolarplattenmaterialien für Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse

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

ISBN: 978-3-95806-192-7

Band / Volume 349

**Modellbasierte Ansteuerung räumlich ausgedehnter Aktuator-
und Sensornetzwerke in der Strömungsregelung**

M. Dück (2016), XIII, 153 pp

ISBN: 978-3-95806-193-4

Band / Volume 350

TRENDS 2015 – Transition to Renewable Energy Devices and Systems

ed. by D. Stolten and R. Peters (2016), 200 pp

ISBN: 978-3-95806-195-8

Band / Volume 351

**Dual Phase Oxygen Transport Membrane
for Efficient Oxyfuel Combustion**

M. Ramasamy (2016), VIII, 136 pp

ISBN: 978-3-95806-196-5

Band / Volume 352

**Transport, co-transport, and retention of functionalized
multi-walled carbon nanotubes in porous media**

M. Zhang (2016), VII, 112 pp
ISBN: 978-3-95806-198-9

Band / Volume 353

Untersuchungen zur Luftqualität in Bad Homburg

C. Ehlers, D. Klemp, C. Kofahl, H. Fröhlich, M. Möllmann-Coers
und A. Wahner (2016), IV, 93 pp
ISBN: 978-3-95806-199-6

Band / Volume 354

**Herstellung thermisch gespritzter Schichten
mit optimierten Spannungseigenschaften**

M. Mutter (2016), VI, 142, VII-XXII, xxvi pp
ISBN: 978-3-95806-200-9

Band / Volume 355

Entwicklung selbstheilender Wärmedämmschichten

D. Koch (2016), X, 120 pp
ISBN: 978-3-95806-201-6

Band / Volume 356

**Betriebsstrategien für Brenngaserzeugungssysteme
zur Anwendung in HT-PEFC-Hilfsstromaggregaten**

D. Krekel (2017), IX, 265 pp
ISBN: 978-3-95806-203-0

Band / Volume 357

**Korrosion metallischer Bipolarplatten in
Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen**

V. Weißbecker (2017), viii, 194 pp
ISBN: 978-3-95806-205-4

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Korrosion metallischer Bipolarplatten in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

Vitali Weißbecker

