

**Kohlenstoffbeschichtungen für metallische Bipolarplatten unter dem Einfluss kritischer Betriebszustände in der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik

der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Marc-Vincent Müller

aus

Sindelfingen

Gutachter: Prof. Dr. Harry Hoster  
Prof. Dr. Thomas von Unwerth

Tag der mündlichen Prüfung: 22.04.2024

# DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN

*Offen im Denken*

ub | universitäts  
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

**DOI:** 10.17185/duepublico/82183

**URN:** urn:nbn:de:hbz:465-20240718-091100-7

Alle Rechte vorbehalten.

## Vorwort

Die durchgeführte Arbeit wurde während meiner Zeit als Doktorand bei der cellcentric GmbH & Co. KG im Team Stackentwicklung und Integration der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle durchgeführt. Die wissenschaftliche Betreuung wurde dabei vom Lehrstuhl für Energietechnik der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen übernommen.

Besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Angelika Heinzl, welche die Erstbetreuung für den Großteil der Dissertation übernommen hat. Ihr fachlicher Input sowie die Diskussionen über Ergebnisse und Schlussfolgerungen waren eine große Hilfe bei der Anfertigung der Arbeit. Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Harry Hoster bedanken für die Übernahme der Erstbetreuung nach Frau Prof. Dr. Heinzls Ausscheiden in den Ruhestand. Auch hier war das Feedback sehr hilfreich, um zusätzliche Punkte weiter auszuführen. Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Thomas von Unwerth für die Übernahme des Korreferats.

Zusätzlich danken möchte ich auch den anderen Doktoranden, den Studenten, Ingenieuren und Mechanikern, die mich bei der cellcentric GmbH & Co. KG unterstützt haben. Ich hoffe sie verzeihen mir, wenn ich sie nicht alle namentlich aufführen kann. Vor allem Jan hat dabei in allen Phasen durch wertvolle Impulse und Diskussionen maßgeblich zum erfolgreichen Abschluss der Dissertation beigetragen. Zusätzlich hat mich Philipp durch seinen Ideenreichtum und seinen Blick über den Tellerrand inspiriert, was mir auch nach meiner Zeit als Doktorand weiterhelfen wird.

Großer Dank gilt auch meiner Familie, die mich wie in allen Lebenslagen auch während meiner Zeit als Doktorand uneingeschränkt unterstützt hat. Hervorzuheben ist dabei meine Frau Verena, welche mich auch in schwierigen Phasen meiner Dissertation weiter motiviert hat. Zusätzlich hat mich unsere wunderbare Tochter Mathilda unterstützt, indem sie u. a. durch Lego bauen einen Ausgleich zu Arbeitsleben und Dissertation ermöglicht hat.

## Kurzfassung

Der Einsatz von Beschichtungsmaterialien und Produktionsprozessen für metallische Bipolarplatten zur Anwendung in der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle hat einen großen Einfluss auf die Steigerung der Wirtschaftlichkeit für die Großserienproduktion. In dieser Arbeit werden daher kostengünstige Beschichtungen auf Kohlenstoffbasis mit einer Chromzwischenschicht (Cr/a-C) oder einer Zwischenschicht mit plasmanitrocarburiertes Oberfläche (PNC/a-C) mit unterschiedlicher Fertigungsabfolge (post-coat/pre-coat) oder mit nur partiellem Auftrag auf den Stegen der Bipolarplatte (a-C/Stege) untersucht. Diese werden einer hochbeständigen Referenzbeschichtung aus Gold gegenübergestellt. Es werden zwei fahrzeugnahe Stress Tests entwickelt, um die beschichteten Bipolarplatten in in-situ-Versuchen kritischen Betriebsbedingungen mit erhöhten Potentialen auszusetzen. Bei den Start-up/Shut-down-Zyklen zeigt sich, dass eine Erhöhung der relativen Feuchte der Gase ein größeres Schädigungspotential darstellt, sodass die Zyklen unter Überbefeuchtung durchgeführt werden. Unterschiedliche in-situ- und ex-situ-Messmethoden geben Aufschluss über die Beständigkeit der Beschichtungen und deren Einfluss auf den Brennstoffzellenbetrieb.

Über insgesamt 2000 Start-up/Shut-down-Prozessen kommt es unabhängig von der Fertigungsabfolge nur zu geringfügigen Veränderungen beim Einsatz von Cr/a-C als Bipolarplattenbeschichtung, obwohl die Beschichtung durch das pre-coat-Verfahren vorgeschädigt wird. Zwar erhöhen sich der elektrische Widerstand und die Oberflächenrauheit der Platten, dies hat jedoch nur einen untergeordneten Einfluss auf die Spannung der Brennstoffzelle, welche auf Grund der Degradation des Kathodenkatalysators um bis zu 54 % abnimmt. Die Beschichtung bietet ausreichend Schutz vor der Bildung von Korrosionsprodukten und dem Austritt von Metallionen, welche die Membran schädigen können.

Auf Grund des Vergleichs mit ex-situ-Untersuchungen wird abgeleitet, dass die auftretenden Potentiale die Bipolarplatte nicht vollständig erreichen. Daher werden die Bedingungen durch Cell Reversal-Events, welche durch Wasserstoffverarmung ausgelöst werden, weiter verschärft. Obwohl die signifikante Spannungsabnahme am Ende des jeweiligen Versuchs überwiegend von der Korrosion des Anodenkatalysators bestimmt wird, kommt es auch zu Schädigungen und Widerstandserhöhungen der Bipolarplatten um durchschnittlich bis zu 42 % der Beschichtungen auf Grund von Wasseransammlungen. Bei den Cr/a-C-Beschichtungen wird der Kohlenstoff teilweise abgetragen und es können sich Korrosionsprodukte bilden, wobei die pre-coat-Variante stärker betroffen ist. Bei den PNC/a-C-Beschichtungen kommt es ebenfalls zur Veränderung der Kohlenstoffoberfläche, Korrosionsprodukte bilden sich jedoch in einem geringeren Umfang. Die partielle Beschichtung a-C/Stege bleibt unverändert, der unbeschichtete Kanalbereich wird nicht



geschädigt und es treten auch keine Metallionen aus. Die eingesetzte Beschichtung sowie die Fertigungsabfolge haben keinen Einfluss auf die Elektrochemie der Komponenten der Membran-Elektroden-Einheit, wie u. a. die Aufnahme von Impedanzspektren oder Cyclovoltammetriekurven belegen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass kostengünstige Kohlenstoffbeschichtungen auch im pre-coat-Prozess oder partiell aufgetragen werden können und trotzdem eine ausreichende Beständigkeit unter den angewandten Zyklen erreicht werden kann, solange Wasseransammlungen vermieden werden.

## Abstract

The use of coating materials and production processes for metallic bipolar plates for application in polymer electrolyte membrane fuel cells has a great impact on increasing the cost-effectiveness for large-scale production. Therefore, in this work, low-cost carbon-based coatings with a chromium intermediate layer (Cr/a-C) or an intermediate layer with a plasma nitrocarburized surface (PNC/a-C) with different manufacturing sequence (post-coat/pre-coat) or with only partial deposition on the bends of the bipolar plate (a-C/Stege) are investigated. These are compared to a highly resistant reference gold coating. Two near-vehicle stress tests will be developed to expose the coated bipolar plates to critical operating conditions with elevated potentials in in-situ tests. For the start-up/shut-down cycles, it can be shown that an increase in the relative humidity of the gases presents a greater potential degradation, so the cycles are performed under over-humidification. Different in-situ and ex-situ measurement methods provide information on the durability of the coatings and their influence on fuel cell operation.

Over a total of 2000 start-up/shut-down processes, only minor changes occur when Cr/a-C is used as a bipolar plate coating, regardless of the manufacturing sequence, even though the coating is pre-damaged by the pre-coat process. Although the electrical resistance and the surface roughness of the plates increase, this has only a minor effect on the voltage of the fuel cell, which decreases by up to 54 % due to the degradation of the cathode catalyst. The coating provides sufficient protection against the formation of corrosion products and the release of metal ions, which can damage the membrane.

Based on the comparison with ex-situ investigations, it is derived that the occurring potentials do not completely reach the bipolar plate. Therefore, the conditions are further aggravated by cell reversal events triggered by hydrogen starvation. Although the significant voltage decrease at the end of each experiment is predominantly determined by the corrosion of the anode catalyst layer, there is also damage and resistance increases by up to 42% of the coatings on average due to water accumulation. In the Cr/a-C coatings, the carbon is partially removed and corrosion products can form, with the pre-coat variant being more severely affected. In the case of PNC/a-C coatings, the carbon surface also changes, but corrosion products are formed to a much lesser extent. The partial coating a-C/Stege remains unchanged, the uncoated channels are not damaged and no metal ions emerge. The applied coating as well as the fabrication sequence do not affect the electrochemistry of the membrane electrode assembly components, as evidenced by the recording of impedance spectra or cyclic voltammetry curves, among others.

The results of this work show that low-cost carbon coatings can also be applied in a pre-coat

process or partially and still achieve sufficient durability under the applied cycles, as long as water accumulation is avoided.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> .....	<b>III</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>IV</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>VI</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>X</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>XVI</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>XVII</b>
<b>Symbolverzeichnis</b> .....	<b>XIX</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Motivation .....	1
1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit .....	2
1.3 Forschungsfragen .....	6
<b>2 Stand der Technik</b> .....	<b>8</b>
2.1 Funktionsprinzip und Aufbau der PEM-Brennstoffzelle .....	8
2.1.1 Thermodynamik .....	8
2.1.2 Kinetik.....	11
2.1.3 Brennstoffzellenaufbau und -komponenten .....	14
2.2 Bipolarplatte .....	17
2.2.1 Degradation von metallischen Bipolarplatten.....	19
2.2.2 Herstellung von metallischen Bipolarplatten .....	20
2.2.3 Beschichtungen für metallische Bipolarplatten .....	22
2.3 Leistungsabnahme im Brennstoffzellenbetrieb .....	25
2.3.1 Degradation nach Betriebsmodi.....	25
2.3.2 Start-up/Shut-down und Wasserstoffverarmung.....	26
<b>3 Experimentelle Methoden und Untersuchungen</b> .....	<b>29</b>
3.1 Eingesetzte Materialien .....	29
3.2 Messmethoden und Charakterisierung .....	38
3.2.1 Elektrochemische Analysen.....	38
3.2.2 Physikalische Analysen.....	48
3.3 Methodik zur Validierung der Degradation von Bipolarplatten .....	54
3.3.1 Start-up/Shut-down .....	54

3.3.2	Wasserstoffverarmung .....	58
<b>4</b>	<b>Versuchsergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>62</b>
4.1	Einfluss von Start-up/Shut-down Prozessen auf Cr/a-C post-/pre-coat .....	62
4.1.1	Ex-situ Qualifizierung durch Cyclovoltammetrie-Messungen .....	62
4.1.2	Einfluss von Parametervariationen auf die Referenzbeschichtung Au .....	67
4.1.3	Unterschiede beim Vergleich der Fertigungsabfolge.....	71
4.1.4	In-situ und ex-situ Widerstandsanalysen.....	73
4.1.5	Betrachtung der Kernrauhtiefe $R_k$ der Bipolarplattenoberflächen .....	77
4.1.6	XPS-Messungen zur Analyse der Fertigungsabfolge.....	79
4.1.7	Einfluss der Beschichtung auf die Dickenänderung der CCM .....	83
4.1.8	Analyse der CCMs auf Metallionen.....	84
4.2	Verhalten von Cr/a-C post-/pre-coat bei Wasserstoffverarmung .....	86
4.2.1	Zellspannung abhängig von der Fertigungsabfolge .....	86
4.2.2	Impedanzmessungen und Widerstandsanalyse in-situ und ex-situ .....	94
4.2.3	Oberflächenbetrachtung der Bipolarplatten mittels REM und EDX .....	100
4.2.4	Chemische Analysen der Schichtzusammensetzungen durch XPS .....	103
4.2.5	Analyse der Katalysatorschichtdicke .....	109
4.2.6	Analyse der CCM auf Metallionen aus den BPs.....	111
4.3	Einfluss von Wasserstoffverarmung beim Einsatz der Beschichtungen a-C/Stege und PNC/a-C.....	113
4.3.1	Polarisationskurven und Leistungspunkte.....	113
4.3.2	In-situ Cyclovoltammetrie-Messungen und elektrochemisch aktive Oberfläche .	116
4.3.3	CO <sub>2</sub> in-situ Messungen am Anodenauslass.....	122
4.3.4	Hochfrequenz- und Durchgangswiderstands-Messungen.....	126
4.3.5	Analyse von Rauigkeitsveränderungen der Bipolarplattenoberflächen .....	130
4.3.6	Analyse der Bipolarplatten durch REM und EDX.....	133
4.3.7	Ermittlung der Oberflächenbestandteile der Bipolarplatten.....	137
4.3.8	Metallionenanalyse der CCMs .....	141
4.4	Bewertung und Vergleich der Bipolarplattenbeschichtungen .....	143
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>148</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>151</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>153</b>

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Aufbau der vorliegenden Arbeit mit stichpunktartiger Erläuterung der wichtigsten Inhalte und Zuordnung der jeweiligen Kapitel .....	6
<b>Abbildung 2:</b> Teilreaktionen in der PEM-Brennstoffzelle mit vereinfachter Darstellung der Elektroden und Membran. Eigene Darstellung nach [28].....	9
<b>Abbildung 3:</b> Polarisationskurve einer PEM-Brennstoffzelle schematisch dargestellt mit den dominierenden Verlustmechanismen und der resultierenden Zellspannung <i>EZ</i> . Eigene Darstellung nach [11].....	12
<b>Abbildung 4:</b> Aufbau eines PEM-Brennstoffzellenstacks mit gestapelten Einzelzellen [29] .....	15
<b>Abbildung 5:</b> Prinzipdarstellung der Katalysatorstruktur und Reaktion in der Drei-Phasen-Grenze am Beispiel der Kathode [28].....	16
<b>Abbildung 6:</b> Fertigungsabfolge von metallischen BPs im post-coat Prozess (a), eigene Darstellung nach [59], und im pre-coat Prozess (b).....	21
<b>Abbildung 7:</b> Vergleich des Eindringens des Elektrolyts bei einer a-C-Beschichtung (a) und bei einer a-C-Beschichtung mit zusätzlicher Cr-Zwischenschicht (b) auf einem Substrat aus 1.4301 .....	23
<b>Abbildung 8:</b> Darstellung einer Zelle während eines Luft/Luft Start-up Prozesses [15] .....	27
<b>Abbildung 9:</b> Darstellung von Anoden- und Kathodenhalbschale (von oben nach unten) der eingesetzten Bipolarplattengeometrie exemplarisch mit der Beschichtung Cr/a-C pre-coat .....	30
<b>Abbildung 10:</b> Vereinfachtes Schema des eingesetzten Teststands zur Darstellung der Gas- und Kühlmittelversorgung .....	35
<b>Abbildung 11:</b> Teststand (a) mit Short Stack (1), Gasleitungen (2), CVM (3), Gasanalytik (4), elektrische Last (5) und Befeuchter/Kühlwasserversorgung (6). Zur besseren Veranschaulichung ist der Short Stack in (b) vergrößert dargestellt .....	37
<b>Abbildung 12:</b> Anoden CV-Einzellenaufbau mit Au beschichteten BPs mit einem Vorschub von 100 mV/s über vier Zyklen (a) einem Vorschub von 2 mV/s (b) und nach Herausrechnen des H <sub>2</sub> -Stroms (c).....	42
<b>Abbildung 13:</b> Ersatzschaltplan einer PEM-Brennstoffzelle mit porösen Elektroden und die Zuordnung der jeweiligen Frequenzbereiche. Eigene Darstellung nach [6], [108] .....	44
<b>Abbildung 14:</b> Impedanzspektrum (a) und Detailaufnahme zur Darstellung der Ermittlung des HFR (b) bei einem Einzellenaufbau mit Au beschichteten BPs .....	46

<b>Abbildung 15:</b> Hardware für die Gasanalytik der Auslassgase des Brennstoffzellenstacks (1: Messgasaufbereiter, 2: Analysegerät). Die genauere Position im Teststand kann Abbildung 11 entnommen werden .....	47
<b>Abbildung 16:</b> ICR-Anlage (a) mit Schaltschrank (1), elektrischer Last (2), Spannungswandler (3), PC zur Steuerung (4), zu vermessender BP (5), Linearachsensystem mit pneumatischem Greifer und Elektroden (6). Der Greifer mit den Elektroden ist detaillierter in (b) dargestellt ....	48
<b>Abbildung 17:</b> Darstellung des ICR-Messprinzip.....	49
<b>Abbildung 18:</b> Bereiche der CCM REM Analysen: Anodeneinlass (a), Kathodenauslass (b), Kathodeneinlass (c) und Anodenauslass (d) am Beispiel einer Anodenhalbschale mit Au-Beschichtung .....	52
<b>Abbildung 19:</b> Darstellung der Spannung und des Stroms des SUCS-Zyklus mit der Bezeichnung der Zyklusschritte für eine RF von 70 % und eine Verweilzeit $\tau$ von 0,20 s (a), sowie eine RF von 140 % und einer Verweilzeit $\tau$ von 0,83 s (b). $T_{\text{Einlass}}$ beträgt für beide Parametervariationen 47 °C .....	58
<b>Abbildung 20:</b> Cell Reversal-Zyklus mit Darstellung der Zyklusschritte, Stackspannung und Strom. Die Parameter betragen $T_{\text{Einlass}}$ 40 °C und RF 120 %.....	61
<b>Abbildung 21:</b> Darstellung der potentiodynamischen CV-Messungen an Substraten aus 1.4404 ohne Beschichtung sowie mit den Beschichtungen Au, Cr/a-C, a-C/Stege und PNC/a-C (a) mit Markierungen der Potentiale, an denen die potentiostatischen Tests durchgeführt werden. Zusätzliche Darstellung der Ergebnisse bei höheren Stromdichten mit logarithmischer Skalierung (b) .....	64
<b>Abbildung 22:</b> Ergebnisse der potentiostatischen Wechselltests durchgeführt an dem Grundmaterial 1.4404 ohne Beschichtung und mit Au sowie Cr/a-C-Beschichtung mit Fotos der Oberflächen nach den Versuchen bei den Potentialwechseln zwischen 1200 mV <sub>SHE</sub> / 0 mV <sub>SHE</sub> (a) und 1600 mV <sub>SHE</sub> und 0 mV <sub>SHE</sub> (b) .....	67
<b>Abbildung 23:</b> Polarisationskurven vor den SUCS-Versuchen, nach 1000 und nach 2000 Zyklen für die Bedingungen $T_{\text{Einlass}}$ 47 °C, RF 70 %, $\tau$ 0,20 s (a) und $T_{\text{Einlass}}$ 47 °C, RF 140 %, $\tau$ 0,83 s (b) beim Start-up Prozess .....	69
<b>Abbildung 24:</b> Verlauf der durchschnittlichen Zellspannung bei einer Stromdichte von 1,5 A/cm <sup>2</sup> nach jeweils 100 SUCS-Zyklen mit den Bedingungen $T_{\text{Einlass}}$ 47 °C, RF 70 %, $\tau$ 0,20 s und $T_{\text{Einlass}}$ 47 °C, RF 140 %, $\tau$ 0,83 s (a) sowie die Darstellung der Abnahme der durchschnittlichen Zellspannung nach jeweils 500 SUCS-Zyklen (b) .....	70

**Abbildung 25:** Darstellung der Polarisationskurven BOL sowie nach 1000 und 2000 SUCS-Zyklen bei dem Einsatz der BP-Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat, Bedingungen  $T_{\text{Einlass}} 47\text{ °C}$ , RF 140 %,  $\tau 0,83\text{ s}$ ..... 72

**Abbildung 26:** Ergebnisse für die Durchschnittswerte des HFR und ICR beim Einsatz der Au-Beschichtung und der Parametervariationen (a) sowie die Widerstandswerte für alle Beschichtungen bei den Betriebsbedingungen  $T_{\text{Einlass}} 47\text{ °C}$ , RF 140 %,  $\tau 0,83$  (b)..... 74

**Abbildung 27:** Verlauf des ICR der insgesamt 36 Messpunkte als Durchschnittswerte von jeweils vier vermessen BPs von H<sub>2</sub>-Einlass bis H<sub>2</sub>-Auslass bei BPs mit den Beschichtungen Cr/a-C post-coat (a) und Cr/a-C pre-coat (b) ..... 76

**Abbildung 28:** Darstellung der Oberflächentopografie (a) und die Werte für die Kernrauhtiefe  $R_k$  (b) für die Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat gemessen vor und nach den SUCS-Zyklen auf den Stegen der Kathode, wo bei sich auf der Anode hier der Auslass befindet. Die Messfeldgröße beträgt  $0,55 \times 0,55\text{ mm}^2$  und die Fehlerbalken stellen die minimalen und maximalen Abweichungen von jeweils drei Messpunkten dar..... 78

**Abbildung 29:** Tiefenprofilerstellung der Beschichtungen Cr/a-C post-coat (a) und Cr/a-C pre-coat (b) durch das Abtragen der Oberfläche über insgesamt 50 min BOL und EOL ..... 81

**Abbildung 30:** REM-Darstellungen der CCMs vor den Tests (a) und nach der Anwendung des SUCS-Protokolls am H<sub>2</sub> Einlass (b) und Auslass (c) und dem Einsatz metallischer BPs mit Cr/a-C pre-coating. Je CCM wird von oben nach unten die Kathode, Membran und Anode dargestellt ..... 83

**Abbildung 31:** Anteile an Metallionen bei einer unbenutzten CCM und CCMs nach der Anwendung von 2000 SUCS-Zyklen und dem Einsatz der BP-Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat. .... 86

**Abbildung 32:** Polarisationskurven BOL, nach 100 Cell Reversal-Zyklen und EOL für die Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat. Es werden die Durchschnittswerte aus zwei Versuchen mit Fehlerbalken für die Abweichungen dargestellt ..... 87

**Abbildung 33:** Verlauf der Leistungspunkte bei einer Stromdichte von  $0,65\text{ A/cm}^2$  (a) sowie der Zellspannungen im negativen Bereich während der Cell Reversal-Events bei den Stromdichten  $0,2\text{ A/cm}^2$  und  $0,65\text{ A/cm}^2$  (b) nach jeweils fünf Cell Reversal-Zyklen bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums beim Einsatz der Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und pre-coat ..... 90

**Abbildung 34:** Degradationsmechanismen auf Grund von erhöhten Potentialen auf der Anode durch Cell Reversal-Events mit der Korrosion des Kohlenstoffträgermaterials (I) und der Bildung von Oberflächenoxiden (II) [138] ..... 93



<b>Abbildung 35:</b> Impedanzspektren beim Einsatz der unterschiedlichen BP-Beschichtungen Au (a), Cr/a-C post-coat (b) und Cr/a-C pre-coat (b) vor und nach der Anwendung des Cell Reversal-Zyklus .....	96
<b>Abbildung 36:</b> Darstellung der durchschnittlichen Widerstandswerte HFR und ICR beim Einsatz der verschiedenen BP-Beschichtungen unter dem Einfluss von Cell Reversal-Events. Die Widerstandswerte sind bezogen auf die Aktivfläche der BP von 300 cm <sup>2</sup> , die Fehlerbalken stellen den Bereich dar, in dem sich alle Ergebnisse bewegen .....	98
<b>Abbildung 37:</b> ICR nach Zuordnung der jeweiligen Messstelle mit den Durchschnittswerten von je zwei vermessenen BPs mit den Beschichtungen Cr/a-C post-coat (a) und Cr/a-C pre-coat (b).....	99
<b>Abbildung 38:</b> REM Analysen der Anode auf den Stegen im Bereich der ersten Umlenkung beim Einsatz der Beschichtungen Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat vor (a, b) und nach (c, d) den Cell Reversal-Versuchen mit EDX Aufnahmen von ausgewählten Bereichen.....	102
<b>Abbildung 39:</b> Tiefenprofilerstellung der Beschichtungen Cr/a-C post-coat (a) und Cr/a-C pre-coat (b) BOL und EOL an den Positionen mit erhöhten ICR-Werten und Oberflächenveränderungen des Wasserstoffauslasses (EOL 1) und der ersten Umlenkung der BP (EOL 2) auf den Stegen der Anode .....	105
<b>Abbildung 40:</b> Bindungsenergien von Chrom nach den Cell Reversal-Versuchen für die Beschichtungen Cr/a-C post-coat (a) und Cr/a-C pre-coat (b).....	107
<b>Abbildung 41:</b> Schematische Darstellung der Unterschiede des Einflusses erhöhter Potentiale auf die Beschichtungen Cr/a-C post-coat (a) und Cr/a-C pre-coat (b).....	109
<b>Abbildung 42:</b> Durchschnittliche Abnahme der Katalysatordicke der Anode beim Einsatz der unterschiedlichen BP-Beschichtungen (a) sowie REM-Aufnahmen einer unbenutzten CCM (b) und einer CCM nach den Cell Reversal-Versuchen an zwei verschiedenen Positionen exemplarisch beim Einsatz der BP-Beschichtung Cr/a-C pre-coat (c-d). Dabei ist jeweils oben die Kathode, in der Mitte die Membran und unten die Anode dargestellt .....	110
<b>Abbildung 43:</b> Metallionenanalyse (ICP-OES) einer unbenutzten CCM sowie von CCMs nach den Cell Reversal-Versuchen beim Einsatz der BP-Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat.....	112
<b>Abbildung 44:</b> Polarisationskurven beim Einsatz der Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat über den Verlauf der Cell Reversal-Zyklen.....	114
<b>Abbildung 45:</b> Verlauf der Zellspannung (bei 0,65 A/cm <sup>2</sup> ) während der Anwendung des Cell Reversal-Zyklus (a) und detaillierte Darstellung von Zyklus 100-135 (b) für die verschiedenen Beschichtungskonfigurationen .....	115

**Abbildung 46:** Ergebnisse der in-situ CV Messungen für die Anode (a) und Kathode (b) beim Einsatz der BP-Beschichtung Au sowie die Ergebnisse für die Anode (c) und Kathode (d) beim Einsatz der BP-Beschichtung a-C/Stege BOL, nach 50 und 100 Zyklen sowie EOL ..... 118

**Abbildung 47:** Ergebnisse der in-situ CV Messungen für die Anode (a) und Kathode (b) beim Einsatz der BP-Beschichtung PNC/a-C post-coat sowie die Ergebnisse für die Kathode (c) beim Einsatz der BP-Beschichtung PNC/a-C pre-coat BOL, nach 50 und 100 Zyklen sowie EOL... 119

**Abbildung 48:** ECSA der Anode (a) und Kathode (b) über den Verlauf der Cell Reversal-Zyklen beim Einsatz der BP-Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat (nur ECSA der Kathode)..... 121

**Abbildung 49:** Verlauf des CO<sub>2</sub>-Gehalts gemessen am Anodenauslass (a) und die dazugehörige Stackspannung (b) über drei Cell Reversal-Zyklen und dem Einsatz von Au-beschichteten BPs ..... 123

**Abbildung 50:** Verlauf des CO<sub>2</sub>-Gehalts über einen kompletten Cell Reversal-Versuch mit insgesamt 137 Zyklen (a) mit Detailansicht der letzten Zyklen (b) beim Einsatz von BPs mit der Beschichtung Au ..... 124

**Abbildung 51:** Durchschnittlicher CO<sub>2</sub>-Gehalt je Cell Reversal-Zyklus (a) mit detaillierter Darstellung der letzten ca. 20 Zyklen (b) und Summe des erzeugten CO<sub>2</sub> über alle Zyklen (c) beim Einsatz der BP-Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat ..... 125

**Abbildung 52:** Übersicht der Impedanzspektren (a) und detaillierte Darstellung zur Ermittlung des HFR (b) beim Einsatz der BP-Beschichtung a-C/Stege ..... 127

**Abbildung 53:** HFR (a) und ICR (b) über den Verlauf der Cell Reversal-Versuche beim Einsatz der BP-Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat ..... 129

**Abbildung 54:** Kernrauhtiefe und Topografie von metallischen BPs mit der Beschichtung a-C/Stege gemessen auf den Stegen und den unbeschichteten Kanalstrukturen ..... 131

**Abbildung 55:** Vergleich der Kernrauhtiefe und Oberflächentopografie der Beschichtungen Au, PNC/a-C post- und pre-coat BOL/EOL ..... 132

**Abbildung 56:** Darstellung der REM- und EDX-Analysen der Beschichtung a-C/Stege BOL/EOL durchgeführt auf den Stegen (a, c) und im unbeschichteten Kanal (b, d)..... 134

**Abbildung 57:** Ergebnisse der REM- und EDX-Aufnahmen auf den Stegen der Beschichtungen PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat BOL (a, b) und nach den Cell Reversal-Versuchen im Bereich der veränderten Oberfläche (c, d) ..... 136

**Abbildung 58:** Bestandteile der Oberflächenschichten der Beschichtung a-C/Stege (a, b) und des unbeschichteten Kanals (c, d)..... 139

**Abbildung 59:** Tiefenprofilanalyse der BP-Beschichtungen PNC/a-C post-coat (a, b) und PNC/a-C pre-coat (c, d) vor und nach den Cell Reversal-Versuchen ..... 141

**Abbildung 60:** Analyse der CCMs auf Metallionen BOL und bei Einsatz der BP-Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat nach den Cell Reversal-Versuchen ..... 142

# Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Technische Ziele (Stand: 2017) für die Eigenschaften der BP für den Einsatz im Transportsektor nach [8] für 2020 und [39] für 2025 .....	18
<b>Tabelle 2:</b> Betriebsmodi mit den daraus folgenden Degradationsursachen und -effekten der Elektroden nach [86].....	26
<b>Tabelle 3:</b> Chemische Zusammensetzung nach Abnahmeprüfzeugnis des Edelstahl 1.4404 zur Anwendung als BP-Material.....	29
<b>Tabelle 4:</b> Übersicht der in der Arbeit eingesetzten BP-Beschichtungen sowie deren Zusammensetzung und Schichtdicken .....	31
<b>Tabelle 5:</b> Beschreibung der Zyklen für die in-situ CV-Messungen .....	40
<b>Tabelle 6:</b> Erfasste Elemente in Atom-% der Oberfläche der metallischen BPs mit den Beschichtungen Cr/a-C post-coat und pre-coat vor und nach der Anwendung des SUCS-Protokolls. Die farbliche Markierung dient zur besseren Veranschaulichung hoher und niedriger Werte. Wird als Wert 0 angegeben, so befindet sich der Anteil unterhalb der Nachweisgrenze .	80
<b>Tabelle 7:</b> Zusammenfassung der erreichbaren Cell Reversal-Zyklen und Spannungsabnahme bei der Aufnahme der Polarisationskurven beim Einsatz der BP-Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat. * bei einer Stromdichte von 0,7 A/cm <sup>2</sup> , ** bei einer Stromdichte von 1,2 A/cm <sup>2</sup> .....	89
<b>Tabelle 8:</b> Übersicht der Abnahme der Zellspannung im positiven und negativen Spannungsbereich (bei 0,65 A/cm <sup>2</sup> bzw. * bei 0,2 A/cm <sup>2</sup> ) über den Verlauf der Cell Reversal-Zyklen .....	92
<b>Tabelle 9:</b> Erfasste Elemente in Atom-% der Oberfläche der metallischen BPs mit den Beschichtungen Cr/a-C post-coat und pre-coat vor und nach der Anwendung des Cell Reversal Protokolls in den Bereichen mit Oberflächenveränderungen und erhöhten ICR-Werten. Die farbliche Markierung dient zur besseren Veranschaulichung hoher und niedriger Werte. Wird als Wert 0 angegeben, so befindet sich der Anteil unterhalb der Nachweisgrenze.....	104
<b>Tabelle 10:</b> Erfasste Elemente in Atom-% der Oberfläche der metallischen BPs mit den Beschichtungen a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und pre-coat BOL und EOL. Die farbliche Markierung dient zur besseren Veranschaulichung hoher und niedriger Werte. Wird als Wert 0 angegeben, so befindet sich der Anteil unterhalb der Nachweisgrenze.....	138
<b>Tabelle 11:</b> Bewertung und Vergleich der untersuchten BP-Beschichtungen, orientiert an [123] wobei ++ sehr gut, + gut, o neutral, – schlecht, – – sehr schlecht entspricht .....	144

## Abkürzungsverzeichnis

a-C	Amorpher Kohlenstoff
AST	Beschleunigter Stress Test (accelerated stress test)
BOL	Begin of life
BP	Bipolarplatte
CCM	Katalysatorbeschichtete Membran (catalyst coated membrane)
COR	Kohlenstoffoxidationsreaktion (carbon oxidation reaction)
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition)
CVM	Zellspannungsüberwachung (cell voltage monitoring)
DOE	U.S. Department of Energy
ECSA	Elektrochemisch aktive Oberfläche (electrochemically active surface area)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EOL	End of life
GDL	Gasdiffusionslage
GLC	Graphite-like carbon
HFR	Hochfrequenzwiderstand (high frequency resistance)
HOR	Wasserstoffoxidationsreaktion (hydrogen oxidation reaction)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy)
ICR	Durchgangswiderstand (interfacial contact resistance)
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (membrane electrode assembly)

OCV	Leerlaufspannung (open circuit voltage)
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion (oxygen evolution reaction)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (oxygen reduction reaction)
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
PNC	Plasmanitrocarburieren
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapor deposition)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF	Relative Feuchte
RTA	Potentialumkehrresistente Anode (reversal tolerant anode)
SUCS	Start-up/Kathoden-Sog (start-up/cathode-soak)
SUSD	Start-up/Shut-down
U.S. DRIVE	United States Driving Research and Innovation for Vehicle efficiency and Energy sustainability
WLI	Weißlichtinterferometrie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)

# Symbolverzeichnis

## Lateinische Symbole

$A_{Elektrode}$	Elektrodenfläche	$cm^2$
$a_i$	Aktivität des Elements i	—
$B_{Pt}$	Platinbeladung	$\frac{mg}{cm^2}$
$C_i$	Kapazität des Elements i	$F$
$c_R^*$	Konzentration des Reaktionsgases an der Elektrodenoberfläche	$\frac{mol}{l}$
$c_R^0$	Konzentration des Reaktionsgases im Flussfeld	$\frac{mol}{l}$
$E$	Potential	$V$
$E^0$	Normalpotential	$V$
$E_A$	Anodenpotential	$V$
$E_H^0$	Thermoneutrale Spannung	$V$
$E_K$	Kathodenpotential	$V$
$E_N$	Nernstspannung	$V$
$E_Z$	Zellspannung	$V$
$\Delta G$	Freie Enthalpie	$\frac{kJ}{mol}$
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie	$\frac{kJ}{mol}$
$H_{ads}$	Ladung Adsorption	$\frac{\mu A V}{cm^2}$
$H_{des}$	Ladung Desorption	$\frac{\mu A V}{cm^2}$
$I_{ICR}$	Strom bei Ermittlung der Durchgangsspannung	$A$
$i$	Stromdichte	$\frac{A}{cm^2}$
$i_0$	Austauschstromdichte	$\frac{A}{cm^2}$
$p_i$	Partialdruck des Elements i	$Pa$

## Symbolverzeichnis

---

$p_0$	Standarddruck	$Pa$
$p_T^{H_2O,sat.}$	Wassersättigungsdruck	$Pa$
$R_i$	Widerstand des Elements i	$\Omega$
$q_{Pt}$	spezifische Ladung der Platin-Oberfläche	$\frac{\mu C}{cm^2}$
$\Delta S$	Entropieänderung	$\frac{J}{K}$
$T_i$	Temperatur des Elements i	$K$
$T_0$	Referenztemperatur	$K$
$U_{BP}$	Durchgangsspannung durch Bipolarplatte	$V$
$U_{GDL}$	Durchgangsspannung durch GDL	$V$
$U_{ICR}$	Summe der Durchgangsspannung	$V$
$v$	Abtastrate	$\frac{mV}{s}$
$v_i$	Stöchiometrikoeffizient	–
$V^{FF}$	Volumen Flussfeld Bipolarplatte	$cm^3$
$V^{GDL}$	Volumen Gasdiffusionslage	$cm^3$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\frac{l}{min}$
$\dot{V}_{T,p,RH}^{Befeuchtet}$	Gasdurchsatz (befeuchtet) bei definierten Bedingungen	$\frac{l}{min}$
$\dot{V}_0^{Trocken}$	Gasdurchsatz (trocken) bei Standardbedingungen	$\frac{l}{min}$
$W_{el}$	Elektrische Arbeit	$W$
$z$	Ladungszahl	–

### Griechische Symbole

$\alpha$	Symmetriefaktor	–
$\eta_A$	Aktivitätsüberspannung	$V$
$\eta_D$	Diffusionsüberspannung	$V$

XX



$\eta_{th}$	thermodynamischer Wirkungsgrad	–
$\eta_w$	Widerstandsüberspannung	V
$\tau$	Verweilzeit Wasserstoff	s



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Zum Schutz der Umwelt und der Reduktion von Treibhausgasemissionen wie z. B. Kohlenstoffdioxid und Stickoxiden hat die Bundesregierung Deutschland im Jahre 2016 einen ambitionierten Klimaschutzplan vorgelegt, welcher im Jahre 2021 nochmals verschärft wurde [1], [2]. Darin ist verankert, dass die Treibhausgasemissionen bis 2030 im Vergleich zu 1990 um 65 % reduziert werden und im Jahre 2045 Klimaneutralität erreicht werden soll. Dafür ist u. a. eine Transformation des Verkehrssektors notwendig, welcher im Jahre 2014 18 % der gesamten Treibhausgasemissionen in Deutschland verursacht hat, wobei hier der Pkw Verkehr den größten Anteil darstellt [1]. Zur Erfüllung der angestrebten Ziele im Verkehrssektor sind neben dem Einsatz von rein batterieelektrisch betriebenen Fahrzeugen alternative Energieträger notwendig. Die Nutzung und erneuerbare Herstellung von Wasserstoff werden dabei forciert [3]. Wird Wasserstoff als Energieträger in Fahrzeugen eingesetzt, so fallen lokal keine Emissionen an und im Gegensatz zu rein batterieelektrisch angetriebenen Fahrzeugen entspricht die Betankungszeit und Reichweite Fahrzeugen, die mit konventionellen Kraftstoffen betrieben werden [4], [5].

Zur Mitführung des Wasserstoffs im Fahrzeug kommen zumeist Druckspeicher mit Drücken von 350-700 bar zum Einsatz [5]. Für die Nutzung des Wasserstoffs als Kraftstoff wird i. d. R. eine Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzelle eingesetzt. Diese wandelt in einer sogenannten "kalten" Verbrennung die gespeicherte chemische Energie des Wasserstoffs direkt in elektrische Energie um, welche dann von einem Elektromotor für den Antrieb des Fahrzeugs genutzt werden kann [6]. Der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle kann dabei bei über 60 % liegen, da hier – im Gegensatz zu Verbrennungsmotoren – keine thermodynamische Limitierung durch den Carnot-Prozess besteht [4]. Mittlerweile können Brennstoffzellenfahrzeuge im freien Verkauf erworben werden. So wurden im Jahr 2020 insgesamt ca. 11.000 Fahrzeuge von Toyota und Hyundai verkauft, welche mit Wasserstoff betrieben werden [7]. Im Vergleich zu Verbrennungsmotoren sind die Kosten der Brennstoffzelle hoch und die Großserienfertigung ist für Automobilhersteller nach wie vor eine große Herausforderung [8]. Hauptkostentreiber sind dabei die zwei Hauptkomponenten der Brennstoffzelle: Der Membran-Elektroden-Einheit (engl. *membrane electrode assembly*, MEA) und die Bipolarplatte (BP) [9].

Die MEA stellt die Schlüsselkomponente der PEM-Brennstoffzelle dar und dient als Separator von Anoden- und Kathodenseite, die nur für Protonen durchlässig ist [10]. Ihre Elektroden sind mit einem Katalysator belegt, welche die Moleküle der einströmenden Gase Wasserstoff und Sauerstoff aufspaltet, damit die Brennstoffzellenreaktion zur Stromerzeugung ablaufen kann [11].

Neben der MEA ist die BP eine der wichtigsten Komponenten. Die ist aus einer Anoden- und Kathodenhalbschale aufgebaut und muss einem großen Anforderungsprofil gerecht werden. Neben der Verteilung der Gase  $H_2$  und Luft über ein sogenanntes Flussfeld ist sie u. a. für die Kühlung der Zelle verantwortlich, leitet anfallende Feuchtigkeit ab, stellt eine elektrische Verbindung zwischen den Zellen her und sorgt für mechanische Stabilität [11]. Neben BPs aus Graphit oder Verbundmaterial mit Additiven auf Kohlenstoffbasis stellen BPs aus Metallen auf Grund ihres hohen Umformvermögens und ihrer Kosteneffizienz aktuell eine sehr gute Alternative dar [12].

Metallische BPs, welche aus austenitischen oder ferritischen Metallen bestehen, sind anfällig gegenüber Korrosion, die dazu führt dass sich auf der Oberfläche eine Passivschicht in der aggressiven Brennstoffzellenumgebung ausbildet [13], [14]. Dadurch verringert sich die Lebensdauer der BP, die elektrische Leitfähigkeit verschlechtert sich und Metallionen können aus der BP austreten und die MEA vergiften [13]. All diese Faktoren führen zu einer signifikanten Verschlechterung der Brennstoffzellenleistung. Zusätzlich können weitere Stressoren in Form von erhöhten Potentialen durch kritische Zustände im Brennstoffzellenbetrieb auftreten. Hier können vor allem Startvorgänge mit unerwünschten Gasbedingungen und die unzureichende Versorgung der Brennstoffzelle mit Wasserstoff eine Gefahr darstellen [15], [16].

Um die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen und eine hohe elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten sind bei BPs aus metallischem Grundmaterial Beschichtungen notwendig [17]. Beschichtungen aus Edelmetallen wie Platin oder Gold sind sehr beständig, ihre hohen Kosten stellen jedoch ein Hindernis für einen wirtschaftlichen Einsatz dar [18]. In den letzten Jahren sind Untersuchungen an Beschichtungen auf Kohlenstoffbasis in den Fokus gerückt, die auf Grund ihrer geringen Kosten, hohen Verfügbarkeit und ihres guten Eigenschaftsprofils die Anforderungen an die BP erfüllen können [19], [20]. Die Applikation der Beschichtungen erfolgt i. d. R. nachdem die BP umgeformt wurde (post-coat). Werden Beschichtungen jedoch direkt auf das metallische Grundmaterial vor der Umformung (pre-coat) in einem kontinuierlichem Bandprozess aufgetragen, sind weitere Kosteneinsparungen durch die Reduzierung von Produktionsschritten und kürzere Prozesszeiten möglich [21].

### **1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit**

Es gibt eine Vielzahl an Arbeiten, in denen kostengünstige Kohlenstoffbeschichtungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Schichtdicken für metallische BPs näher untersucht werden. Dabei werden meist nur beschichtete Glattbleche analysiert, wobei der Einfluss der Umformung sowie der Fertigungsabfolge (post-coat, pre-coat) und wie sich die partielle Beschichtung der BP auf die Degradation auswirkt nicht näher betrachtet werden kann. Zudem

werden die Materialien meist nur ex-situ in potentiodynamischen oder potentiostatischen Tests untersucht wodurch nur schwer bewertet werden kann, wie sich die Beschichtungen unter realen Betriebsbedingungen im Fahrzeug verhalten.

Um das Potential des pre-coat Verfahrens und der partiellen Beschichtung umfassend zu bewerten zu können, werden daher im Rahmen dieser Arbeit kostengünstige Beschichtungen auf Kohlenstoffbasis für metallische BPs mit unterschiedlichen Zwischenschichten und Kohlenstoffdeckschichten bei variierender Fertigungsabfolge (post-coat/pre-coat) und Beschichtungsfläche (komplett/partiell) auf ihr Verhalten unter anwendungsnahen Bedingungen im Brennstoffzellenbetrieb umfassend analysiert und bewertet. Dabei liegt der Schwerpunkt darauf, die Unterschiede hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Leistung im Brennstoffzellenbetrieb beim Einsatz der unterschiedlichen Beschichtungssystemen herauszuarbeiten. Außerdem erfolgt eine Gegenüberstellung zu einer konventionellen BP-Beschichtung aus Gold (Au) mit hoher Beständigkeit als Referenz. Insgesamt werden in dieser Arbeit fünf Beschichtungen auf Kohlenstoffbasis analysiert sowie die Referenzbeschichtung Au. Zur Beurteilung des Verhaltens der Beschichtungen, werden zunächst die zwei Betriebszustände Luft/Luft-Start und Zellspannungsumkehr durch Wasserstoffverarmung identifiziert, welche erhöhtes Schädigungspotential für die Beschichtungen haben. Anschließend werden auf Basis dieser schadhafte Zustände jeweils ein beschleunigter Stress Test (engl. *accelerated stress test*, AST) entwickelt, welcher sich am Realbetrieb eines Brennstoffzellenfahrzeugs orientieren. Die Zyklusentwicklung der ASTs wird immer mit BPs mit der Referenzbeschichtung Au durchgeführt. Von großer Bedeutung sind dabei die Betriebsparameter Temperatur und relative Feuchte (RF) der Reaktionsgase sowie die Zellspannungen und das daraus resultierende Halbzellenpotential. Die Anwendung dieser ASTs erfolgt auf der Ebene von sogenannten *Short Stacks* – Brennstoffzellenstapel mit geringer Zellenanzahl – mit einem Aufbau von 1-3 Zellen.

Vor den Versuchen werden ex-situ Untersuchungen, d. h. außerhalb des Brennstoffzellenaufbaus, an beschichteten Substraten und BPs durchgeführt. Somit kann zunächst die chemische Beständigkeit der Beschichtungen in potentiodynamischen und potentiostatischen Analysen beurteilt und verglichen werden. Zusätzlich werden der Durchgangswiderstand (engl. *interfacial contact resistance*, ICR), die Rauheit sowie die Zusammensetzung der Beschichtungen gemessen, wodurch spätere Veränderungen der Beschichtung und des Grundmaterials erfasst werden können. Der ICR ist ein entscheidender Parameter bei der Beurteilung von BPs, da er über das ohmsche Gesetz die elektrische Leitfähigkeit der BP bestimmt und somit direkt die Brennstoffzellenleistung beeinflusst [22]. Veränderungen der Oberflächenrauheit können über die Kontaktfläche der BP zur MEA ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit beeinträchtigen [23]. Bei der Oberflächenanalyse liegt neben bildgebenden Verfahren die Erfassung der vorliegenden Elemente im Vordergrund.

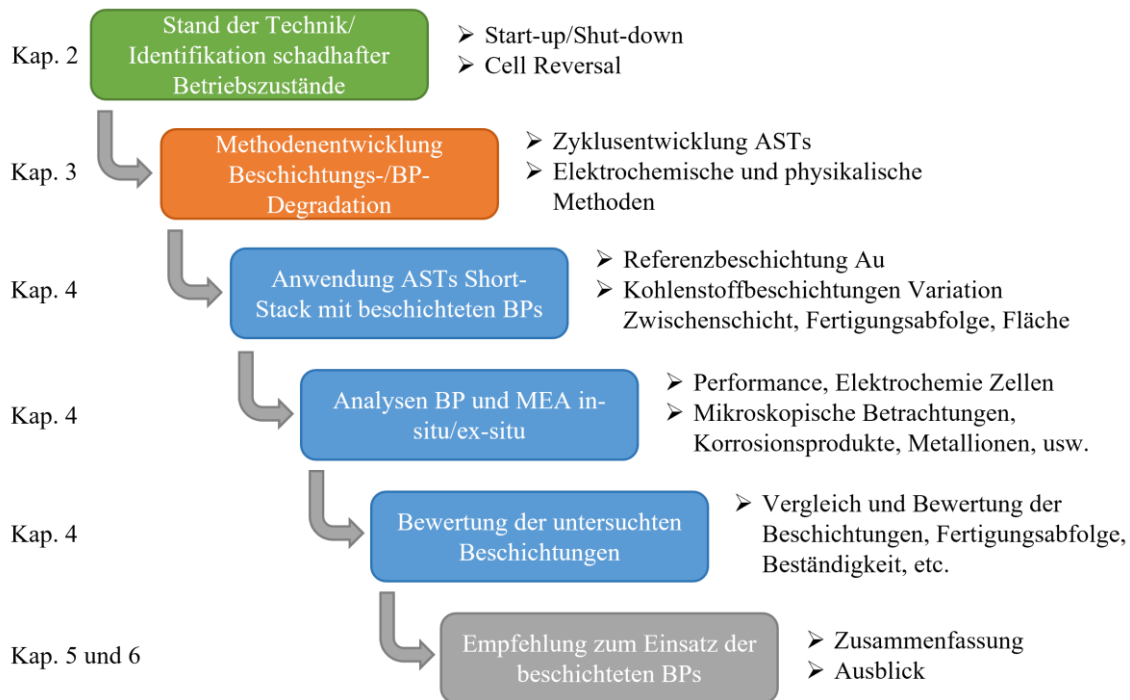
Dadurch kann der Einfluss der ASTs auf BPs mit pre-coating oder partieller Beschichtung in Bezug auf mögliche Schichtablösungen und der Bildung von Korrosionsprodukten im Vergleich zu konventionellen Beschichtungsmethoden beurteilt werden. Da mögliche Korrosionsvorgänge der BP auch die Leistung der MEA beeinflussen können, werden ihre Schichten auf Dickenveränderungen und Kontamination durch Metallionen untersucht.

Die Auswirkungen der ASTs auf die BPs und deren Beschichtungen während des Brennstoffzellenbetriebs werden durch in-situ Analysen untersucht. Die verlaufsmäßige Erfassung der Performance erfolgt über Polarisationskurven und Leistungspunkte. Zudem werden während des Betriebs elektrochemische Impedanzspektroskopien (EIS) durchgeführt. Durch dieses Messverfahren lassen sich wichtige Parameter wie Widerstände der Zellkomponenten oder Stofftransporteffekte feststellen [6]. Bei den Widerstandsmessungen wird eine Gegenüberstellung zu den ex-situ Messungen durchgeführt, womit der Einfluss möglicher BP-Degradation auf die Performance der Brennstoffzelle bestimmt wird. Im späteren Verlauf werden als in-situ Analysen zusätzlich Messungen der Cyclovoltammetrie (CV) und CO<sub>2</sub>-Analysen der Abgase genutzt. CV-Messungen werden angewandt um z. B. Veränderungen der Reduktions- und Oxidationsreaktionen sowie Katalysatoreigenschaften der MEA feststellen zu können [24], [25]. Hier steht ebenfalls im Vordergrund, ob die Beschichtung und die Fertigungsabfolge (post-coat/pre-coat) einen Einfluss auf die Ergebnisse der CV-Messungen haben. Die CO<sub>2</sub>-Messungen dienen dazu, korrodierten Kohlenstoff der MEA und der BP-Beschichtungen aufgrund der ASTs zu erfassen. Dabei werden die Beschichtungen mit der Referenzbeschichtung Au verglichen und analysiert, ob eine mögliche Korrosion der Kohlenstoffbeschichtungen mit einem veränderten CO<sub>2</sub>-Anteil korreliert und welchen Einfluss die gewählte Methode zur Applikation der Beschichtung (post-coat/pre-coat, komplett/partiell) dabei hat.

Ziel der Versuche und Analysen ist, eine Bewertung abgeben zu können, ob und unter welchen Bedingungen kostengünstige Kohlenstoffbeschichtungen für metallische BPs eingesetzt werden können und ob weitere Kosteneinsparungen durch die Anwendung von pre-coatings und partiellen Beschichtungen ohne Nachteile gegenüber den konventionellen Methoden möglich sind. Eine abschließende Bewertung der Beschichtung und ein Vergleich untereinander ergänzt die zuvor beschriebenen Analysen.

In der vorliegenden Arbeit werden zuerst die zu beantwortenden Forschungsfragen in Kapitel 1.3 vorgestellt. Anschließend wird in Kapitel 2 der aktuelle Stand der Technik der PEM-Brennstoffzellentechnologie dargestellt, wobei hier der Fokus auf die metallische BP gelegt wird. Dabei stehen die Herstellungsabfolge und bisherige Untersuchungen von Kohlenstoffbeschichtungen, sowie sich die hier vorliegende Arbeit davon abgrenzt im Vordergrund. Zusätzlich werden die Degradationsmechanismen durch schadhafte

Betriebszustände der Brennstoffzelle vorgestellt. Der nächste Abschnitt (Kapitel 3) befasst sich mit den hier eingesetzten Materialien und Anlagen, sowie mit der detaillierten Erläuterung der angewandten Methoden. Die Analysen werden dabei in ex-situ und in-situ unterteilt. Ein größerer Abschnitt nimmt dabei die Vorstellung der entwickelten ASTs ein, da diese die Degradation der Brennstoffzellenkomponenten bestimmen und alle nachfolgenden Analysen beeinflussen. Das darauffolgende Kapitel 4 beschäftigt sich mit der umfangreichen Darstellung und Analyse der Ergebnisse der Versuche sowie deren Diskussion. Das Kapitel ist dabei in drei große Blöcke unterteilt. Kapitel 4.1 zeigt den Einfluss von Luft/Luft-Starts auf die Kohlenstoffbeschichtungen post- und pre-coat sowie den Vergleich zur Referenzbeschichtung Au. Die gleichen Beschichtungen werden danach (Kapitel 4.2) unter dem Einfluss von Zyklen des zweiten ASTs – der Zellumkehr bzw. Cell Reversal – analysiert. Kapitel 4.3 führt drei neue BP-Beschichtungen auf Kohlenstoffbasis ein, wobei hier neben der unterschiedlichen Fertigungsabfolge (post-coat/pre-coat) auch die partielle Beschichtung der BP unter dem Einfluss von Cell Reversal-Events betrachtet wird. Im letzten Unterkapitel 4.4 wird eine Bewertung und ein Vergleich der Beschichtungen untereinander durchgeführt. Kapitel 5 und 6 stellen die Zusammenfassung der Ergebnisse sowie einen Ausblick für weitergehende Analysen dar. Der Fokus der Zusammenfassung liegt auf der Abgrenzung des post-coat- und des pre-coat-Verfahrens und der partiellen Beschichtung sowie der Beantwortung der in Kapitel 1.3 gestellten Forschungsfragen. Der Aufbau der Arbeit ist nachfolgend in Abbildung 1 dargestellt.



**Abbildung 1:** Aufbau der vorliegenden Arbeit mit stichpunktartiger Erläuterung der wichtigsten Inhalte und Zuordnung der jeweiligen Kapitel

## 1.3 Forschungsfragen

Die Forschungsfragen stellen die zentralen Themenpunkte dar, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit beantwortet werden sollen. Dabei stehen die Möglichkeiten neuer Anwendungsmöglichkeiten von Kohlenstoffbeschichtungen und deren Beschichtungsprozesse im Fokus. Die drei Forschungsfragen lauten:

- Ist der Einsatz von kostengünstigen Beschichtungen auf Kohlenstoffbasis auf metallischen Bipolarplatten unter dem Einfluss realer, schädigender Betriebszustände möglich?
- Wie verhalten sich Kohlenstoffbeschichtungen, wenn sie zur weiteren Kosteneinsparung in einem kontinuierlichem Bandprozess vor der Umformung im pre-coat Prozess aufgetragen werden und welche Unterschiede können im Vergleich zum herkömmlichen post-coat Prozess herausgearbeitet werden?
- Können Kohlenstoffbeschichtungen zur Einsparung von Beschichtungsmaterialien und Prozesszeiten für metallische BPs auch eingesetzt werden, wenn sie partiell aufgetragen werden und kommt es an den Positionen ohne Beschichtung zu erhöhter Degradation?



Die Beantwortung dieser Fragen trägt dazu bei, einen wirtschaftlicheren Einsatz von metallischen BPs zu ermöglichen und somit die Gesamtkosten der PEM-Brennstoffzelle zu reduzieren.

## 2 Stand der Technik

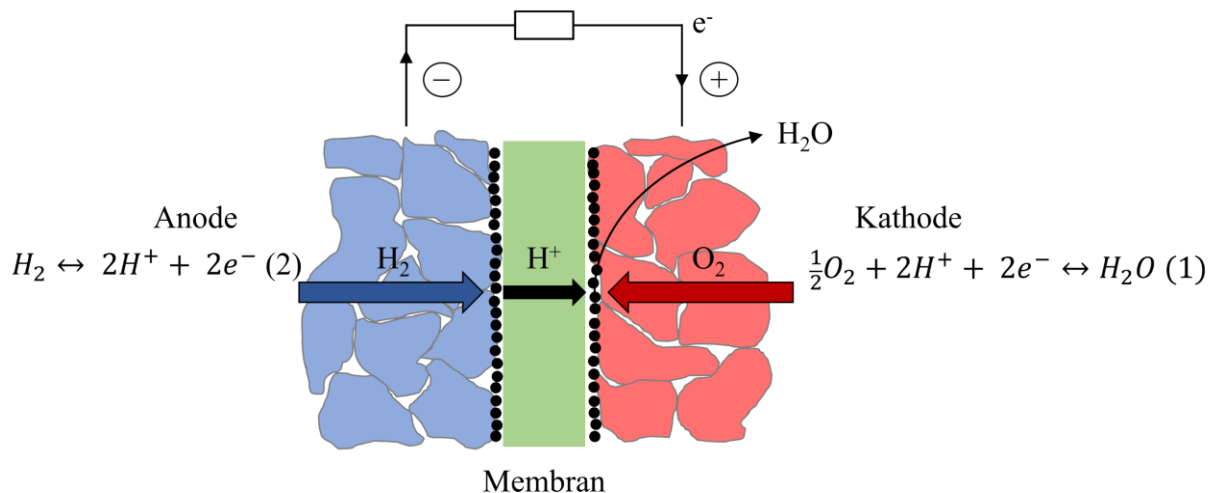
Die Vielzahl der Brennstoffzellentechnologien können entsprechend ihrer optimalen Anwendungstemperatur in Nieder-, Mittel- und Hochtemperaturbrennstoffzellen unterteilt werden [6]. Eine weitere Unterscheidung ist nach dem eingesetzten Elektrolyt der Brennstoffzelle möglich, wobei dieser meist auch für die Namensgebung der Zelle verantwortlich ist [6]. Die Brennstoffzellen unterliegen dabei alle dem gleichen chemischen Prinzip [26]. Für Anwendungen im Automobilbereich kommen PEM-Brennstoffzellensysteme zum Einsatz, welche mit einer Anwendungstemperatur von ca. 80 °C den Niedertemperaturbrennstoffzellen zugeordnet werden können [4], [5]. Sie besitzen einen festen Elektrolyt und können mit einer hohen Leistungsdichte und dynamischem Betriebsverhalten die Anforderungen im Verkehrssektor erfüllen [27].

### 2.1 Funktionsprinzip und Aufbau der PEM-Brennstoffzelle

Zur Erzeugung von elektrischer Leistung wird in einer PEM-Brennstoffzelle die im Wasserstoff gespeicherte chemische Energie durch eine kalte Verbrennung mit Sauerstoff umgewandelt [6]. Die Wasserstoff- und Sauerstoffseite der Brennstoffzelle sind durch den Elektrolyten – die PEM – getrennt, der nur für Protonen durchlässig ist. Die Wasserstoffelektrode stellt dabei die Anode dar (Minuspol) und die Sauerstoffelektrode die Kathode (Pluspol). Eine Katalysatorschicht, die den Ablauf der Brennstoffzellenreaktion ermöglicht, ist jeweils auf der Anode und der Kathode aufgetragen [6].

#### 2.1.1 Thermodynamik

Die Teilreaktionen der Brennstoffzellen-Elektroden sind zum einen die Reduktion von Sauerstoff (engl. *oxygen reduction reaction*, ORR) und zum anderen die Oxidation von Wasserstoff (engl. *hydrogen oxidation reaction*, HOR) [10]. Die Reaktionen stellen sich in einer Prinzipdarstellung der Elektroden und PEM folgendermaßen dar (siehe Abbildung 2) [28].



**Abbildung 2:** Teilreaktionen in der PEM-Brennstoffzelle mit vereinfachter Darstellung der Elektroden und Membran. Eigene Darstellung nach [28]

Eine Reduktion bezeichnet einen Prozess, bei dem Elektronen aufgenommen werden, wohingegen bei einer Oxidation Elektroden abgegeben bzw. freigesetzt werden. Bezogen auf die Brennstoffzelle bedeutet das, dass an der Kathode jeweils zwei Elektronen von einem Sauerstoffatom aufgenommen werden können [29]. Zusammen mit jeweils zwei Protonen findet dabei die ORR zu Wasser statt (Gleichung (1)). Die Zuführung der benötigten Teilchen wird durch die HOR auf der Anode gewährleistet. Dabei werden die Wasserstoffmoleküle wie in Gleichung (2) dargestellt in jeweils zwei Protonen und Elektronen je Wasserstoffatom gespalten. Durch die PEM können die positiv geladenen Protonen direkt zur Kathode wandern, während sie für die negativ geladenen Elektronen unpassierbar ist. Dadurch müssen sie über einen äußeren Stromkreis zur Kathode fließen und dabei elektrische Arbeit verrichten [10], [29]. Somit ergibt sich aus der Redoxreaktion des Gesamtprozesses von Anode und Kathode folgende Zellgleichung [6]:



Zur Bestimmung elektrochemischer Kennwerte der Brennstoffzelle kann die Änderung der Gibbsschen freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  herangezogen werden. Aus der Änderung der Gibbsschen freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  ergibt sich die maximale elektrische Arbeit  $W_{el}$ , die ein Prozess bei konstanter Temperatur und konstantem Druck leisten kann [26]. Die Änderung der freien Reaktionsenthalpie lässt sich über die Enthalpie  $H$ , die Temperatur  $T$  und die Entropie  $S$  nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung folgendermaßen berechnen [30]:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4)$$

Die Entropie stellt den Wärmeanteil der freien Reaktionsenthalpie dar und ist kleiner in Wasserdampf bei Temperaturen über 100 °C im Vergleich zu Flüssigwasser [6]. Zudem wird durch die freie Reaktionsenthalpie die reversible Spannung einer elektrochemischen Reaktion dargestellt, wodurch sich über die Faraday Konstante  $F$  und Ladungszahl  $z$  folgende Verknüpfung ergibt [6], [26]:

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E^0 = W_{el} \quad (5)$$

Werden Indizes mit dem Zusatz  $^0$  angegeben, so bedeutet das, dass sie unter Standardbedingungen (25 °C, 101.325 Pa) ermittelt werden. Bei der PEM-Brennstoffzelle mit der Redoxreaktion aus Wasserstoff und Sauerstoff erhält man somit bei der Gesamtreaktion nach Gleichung (3) das Normalpotential  $E^0$  bezogen auf ein Mol des Ausgangsproduktes  $H_2$  unter Standardbedingungen [29]:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{z \cdot F} = \frac{-237,3 \cdot 10^3 \frac{J}{mol}}{2 \cdot 96485 \frac{As}{mol}} = 1,23 V \quad (6)$$

$E^0$  wird auch als die reversible Zellspannung unter Standardbedingungen bezeichnet. Bei der Bestimmung der Spannung  $E^0$  wird die Reaktionsenthalpie durch die Überführung des flüssigen Produktwasser in die Gasphase und der nicht nutzbaren Verdampfungswärme reduziert [6]. Wird angenommen, dass auch die Entropieanteil der Verdampfungswärme genutzt werden kann, wird das theoretisch erreichbare Potential mit dem oberen Heizwert  $\Delta H^0$  berechnet. Dabei ist  $\Delta H^0$  betragsmäßig größer als  $\Delta G^0$ . Somit kann analog der Herleitung der reversiblen Zellspannung die thermoneutrale Spannung  $E_H^0$  berechnet werden [6]:

$$E_H^0 = -\frac{\Delta H^0}{z \cdot F} = \frac{-285,13 \cdot 10^3 \frac{J}{mol}}{2 \cdot 96485 \frac{As}{mol}} = 1,48 V \quad (7)$$

Dieser Spannungswert kann in der realen Anwendung der Brennstoffzelle jedoch nicht erreicht werden. Aus den abgeleiteten Spannungen ergibt sich der thermodynamische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle nach folgender Gleichung (8) [30]:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{E^0}{E_H^0} = \frac{1,23 V}{1,48 V} = 0,83 \quad (8)$$

Somit beträgt der theoretisch erreichbare Wirkungsgrad 83 %, so lange Standardbedingungen vorliegen. Im Realbetrieb kann dieser Wirkungsgrad jedoch nicht erreicht werden, weshalb i. d. R. nur eine Spannung von ca. 1,0 V ohne das Fließen eines äußeren Stroms erreicht wird [4], [10]. Die Differenz der Spannung resultiert aus der Kombination unterschiedlicher Effekte, die in der

Brennstoffzelle auftreten können [11]. Auf der einen Seite kommt es zum Übertritt von  $H_2$  von der Anode durch die Membran zur Kathode und internem Stromfluss [11]. Zusätzlich ergibt sich ein Mischpotential an der Kathode, bei welchem gleichzeitig Sauerstoff reduziert sowie Platin (und Verunreinigungen) oxidiert werden [10], [11].

Die PEM-Brennstoffzelle wird in den wenigsten Fällen bei Standardbedingungen betrieben. Weicht man von diesen ab, kommt es zu weiteren Spannungsverlusten auf Grund von Temperatur- und Druckveränderungen. Dadurch erreicht man, solange kein Strom fließt, die sogenannte Nernstspannung [26]:

$$E_N = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{\prod a_{\text{Produkte}}^{v_i}}{\prod a_{\text{Edukte}}^{v_i}} \quad (9)$$

wobei  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $a$  die Aktivität des jeweiligen Redoxpartners und  $v_i$  den jeweiligen Stöchiometrikoeffizient darstellt. Bezogen auf die Gesamtreaktion der PEM-Brennstoffzelle (Gleichung (3)) kann Gleichung (10) folgendermaßen dargestellt werden [26]:

$$E_N = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{1/2}} \quad (10)$$

Anstatt von Konzentrationen, können bei idealen Gasen näherungsweise Partialdrücke verwendet werden. Damit kann die Nernstgleichung bei beliebiger Temperatur ( $T \neq T_0$ ) und beliebigen Drücken des Wasserstoffs und Sauerstoffs in folgender Form beschrieben werden [6], [26]

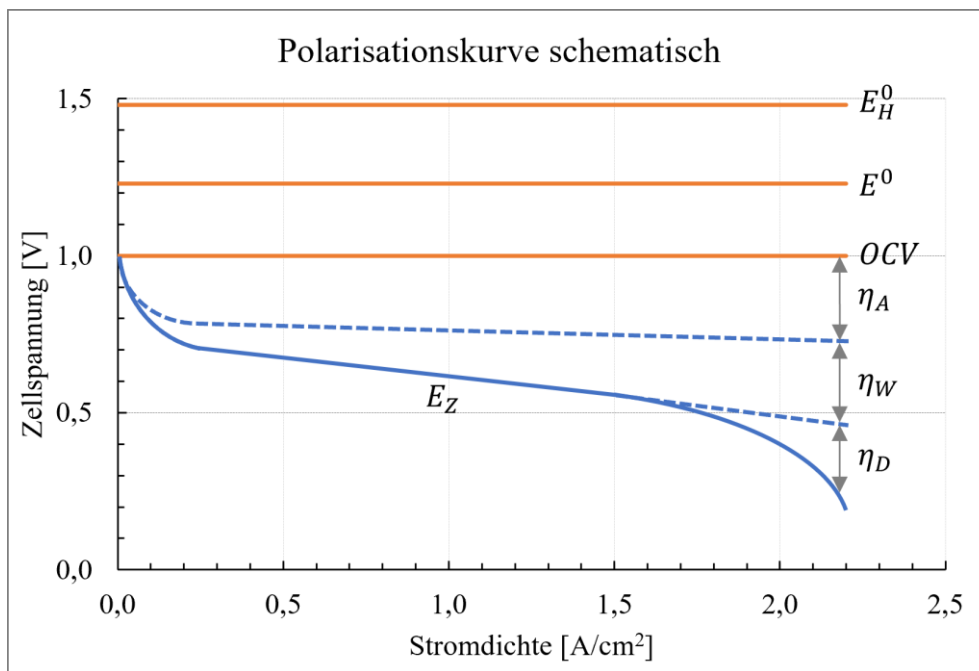
$$E_N = E^0 + \frac{\Delta S}{z \cdot F} (T - T_0) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \quad (11)$$

Weitere Details und Erläuterungen zur Herleitung der Temperatur- und Druckabhängigkeit über die Nernstgleichung kann in [26] nachgelesen werden. Eine umfassende Beschreibung der Thermodynamik liefert außerdem das Werk des Handbook of Fuel Cells [31].

### 2.1.2 Kinetik

In Kapitel 2.1.1 wurde die Nernstspannung  $E_N$  vorgestellt, welche bei offenem Stromkreis um die Differenz des Einflusses von Temperatur, Druck und Konzentration vom Normalpotential reduziert wird. Durch Nebenreaktionen kann auch die Nernstspannung nicht mehr erreicht werden und es treten weitere Verluste auf, woraus die Zellspannung  $E_Z$  resultiert [29]. Dabei spielen kinetische Prozesse in der Brennstoffzelle eine Rolle. Die Kinetik wird dabei von der Geschwindigkeit der ablaufenden elektrochemischen Prozesse in der Brennstoffzelle, d. h. von den Übertragungsprozessen der Ionen an der Phasengrenze von Elektrode zu Elektrolyt, bestimmt [26]. Die Elektrodenkinetik wird dabei je nach anliegendem Strom von einer sogenannten

Überspannung beeinflusst, wobei immer die langsamere Reaktion die Kinetik dominiert [6]. Dabei gibt es eine starke Abhängigkeit der Überspannung von der Temperatur sowie der eingesetzten Elektrode und des Elektrolyten [6]. Eine charakteristische Strom-Spannungs-Kurve – auch Polarisationskurve – der PEM-Brennstoffzelle mit den jeweiligen nach Stromdichtebereich dominierenden Überspannungen Aktivierungsüberspannung  $\eta_A$ , Widerstandsüberspannung  $\eta_W$  und Diffusionsüberspannung (auch Konzentrationsüberspannung)  $\eta_D$  stellt sich folgendermaßen dar (siehe Abbildung 3)[11]:



**Abbildung 3:** Polarisationskurve einer PEM-Brennstoffzelle schematisch dargestellt mit den dominierenden Verlustmechanismen und der resultierenden Zellspannung  $E_Z$ . Eigene Darstellung nach [11]

Selbst wenn kein Strom fließt, kann die Nernstspannung nicht erreicht werden und ist dementsprechend im realen Brennstoffzellenbetrieb reduziert. Dies ist auf die Mischpotentialausbildung zurückzuführen, wie in Kapitel 2.1.1 erläutert wurde. Die resultierende Spannung wird auch als Leerlaufspannung (engl. *open circuit voltage*, OCV) bezeichnet [6], [10]. Nachfolgend werden die auftretenden Überspannungen und wie daraus die Zellspannung  $E_Z$  resultiert näher erläutert.

### Aktivierungsüberspannung

Aktivierungsüberspannungen treten verstärkt bei geringen Strömen auf und sind Spannungsverluste, die ihre Ursache in der Durchtrittsreaktion der Elektronen an den Phasengrenzflächen von Elektrode und Elektrolyt haben [10]. Die Geschwindigkeit, mit der die Ladung die Grenzflächen passieren kann, ist stark abhängig von den MEA-Komponenten sowie der Temperatur im Grenzbereich [29]. Die Aktivierungsüberspannung wird bei der PEM-Brennstoffzelle überwiegend von der ORR am Kathodenkatalysator bestimmt und kann mit der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden [6], [11]. Die Butler-Volmer-Gleichung ist zur Beschreibung der Aktivierungsüberspannung jedoch meist unhandlich und kann vereinfacht durch die Tafel-Gleichung dargestellt werden, welche die Butler-Volmer-Gleichung vor allem bei hohen Überspannungen sehr gut abbildet [28]:

$$\eta_A = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \ln \frac{i}{i_0} \quad (12)$$

Dabei steht  $i$  für die Stromdichte,  $i_0$  für die Austauschstromdichte und  $\alpha$  für den Symmetriefaktor. Die anderen Parameter sind durch die vorherigen Gleichungen bekannt. Genauere Details zur Butler-Volmer-Gleichung und den Annahmen zur Vereinfachung zur Tafel-Gleichung können [26] entnommen werden.

### Widerstandsüberspannung

Bei steigender Stromdichte werden Widerstandsüberspannungen dominierend, wobei die Spannung in diesem Bereich fast linear abfällt [10]. Die Widerstandsüberspannungen sind auf ohmsche Widerstände  $R_{Ohm}$  zurückzuführen, welche durch den Ionentransport durch den Elektrolyten und die Leitung der Elektronen durch die Zellkomponenten sowie die elektrische Kontaktierung der Brennstoffzellenkomponenten erzeugt werden [29]. Die Komponente mit dem größten Widerstand stellt bei der PEM-Brennstoffzelle der Elektrolyt dar. Da die Brennstoffzelle in der Anwendung meist in diesem Bereich betrieben wird, ist hier für eine verbesserte Leistung der Einsatz eines Elektrolyten mit hoher Leitfähigkeit entscheidend [6]. Die Widerstandsüberspannung lässt sich folgendermaßen darstellen [6]:

$$\eta_W = i \cdot R_{Ohm} \quad (13)$$

### Diffusionsüberspannung

Bei hohen Stromdichten hemmt die unzureichende Zuführung der Edukte in den Reaktionsbereich die Leistung [10]. Da vor allem auf der Kathodenseite durch Stickstoff in der Umgebungsluft und anfallendes Produktwasser die Sauerstoffdiffusion verringert und somit nicht genug Sauerstoff an

die Elektrode gelangt, kommt es bei erhöhten Stromdichten zu einem stärkeren Spannungsabfall, der Diffusionsüberspannung [29]. Durch eine Verbesserung der Elektrodenmaterialien und Gasströmung kann die Brennstoffzelle jedoch bis zu einem gewissen Grad auch bei höheren Stromdichten ohne größere Spannungsverluste betrieben werden [6]. Die Vorgänge der Diffusion von Gasen lassen sich entsprechend der Nernstgleichung wie folgt darstellen [26]:

$$\eta_D = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c_R^0}{c_R^*} \quad (14)$$

Dabei steht  $c_R^0$  für die im Flussfeld vorhandene Konzentration des Reaktionsgases, während  $c_R^*$  die an der Katalysatorschicht vorhandene Konzentration des Reaktionsgases bezeichnet. Bei der Berücksichtigung der Verluste durch die Mischpotentialbildung sowie der Überspannungen setzt sich die reale Zellspannung  $E_Z$  ausgehend vom OCV folgendermaßen zusammen [11]:

$$E_Z = OCV - \eta_A - \eta_W - \eta_D \quad (15)$$

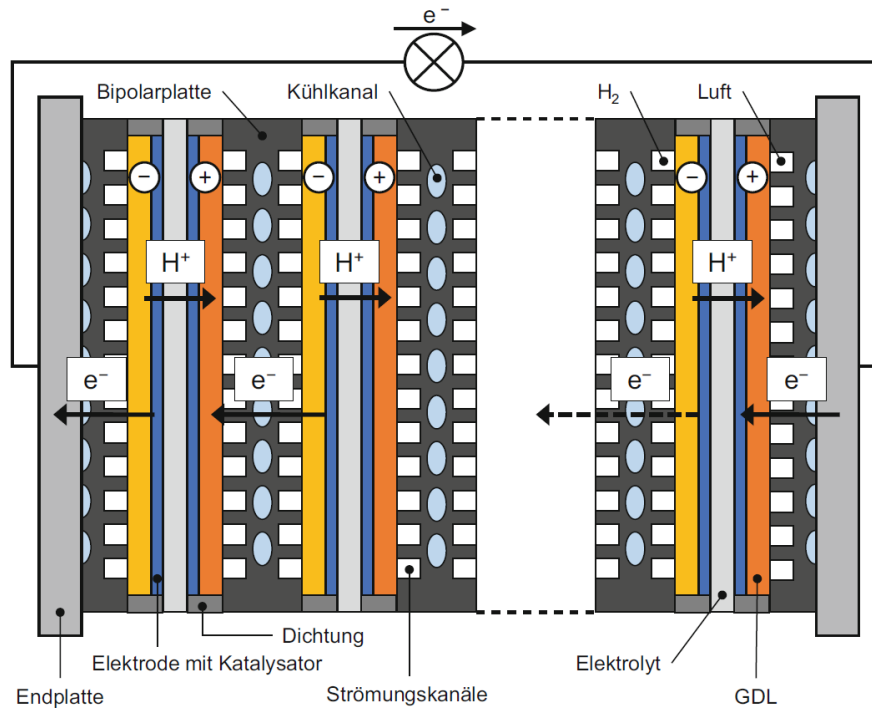
Da die Aktivierungs- und Diffusionsüberspannung jeweils für Anode und Kathode berücksichtigt werden müssen, kann dies für die separaten Überspannungen aufgeteilt werden [11]:

$$E_Z = OCV - (\eta_{A_{Anode}} + \eta_{A_{Kathode}}) - \eta_W - (\eta_{D_{Anode}} + \eta_{D_{Kathode}}) \quad (16)$$

### 2.1.3 Brennstoffzellenaufbau und -komponenten

Für die Durchführung der Brennstoffzellenreaktion müssen die verschiedenen Komponenten zu Einzelzellen verbaut werden. Die wichtigsten Komponenten dabei sind die MEA mit der Elektrolytmembran und den Elektroden mit jeweils einer dazugehörigen Gasdiffusionslage (GDL) sowie der BP [4]. Der Verbund aus jeweils einer MEA, zwei GDLs sowie den Bipolarplattenhalbschalen bildet eine Einzelzelle, welche die reale Zellspannung  $E_Z$  von typischerweise 1,0 V unter OCV-Bedingungen liefert [4]. In Brennstoffzellenstacks für die Anwendung im Fahrzeug werden Hunderte von Einzelzellen verbaut und in Serie geschaltet, wodurch Spannungen von mehreren 100 V erreicht werden können [4]. Um eine möglichst hohe Leistungsdichte zu erreichen, steht dabei eine kompakte Bauweise des Stacks mit Einzelzellendicken von 1-1,2 mm im Vordergrund, womit in heutigen Brennstoffzellenfahrzeugen spezifische Leistungen zwischen 3-3,5 kW/l möglich sind [29]. Der generelle Aufbau einer Zelle und der Zusammenschluss zu einem Brennstoffzellenstack ist nachfolgend abgebildet (siehe Abbildung 4).



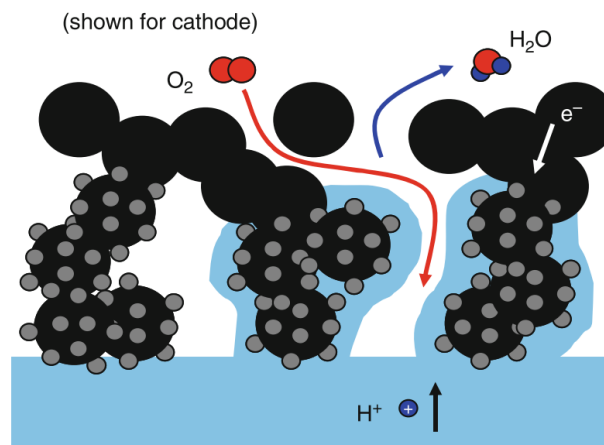


**Abbildung 4:** Aufbau eines PEM-Brennstoffzellenstacks mit gestapelten Einzelzellen [29]

### Membran-Elektroden-Einheit

Die MEA ist die wichtigste Komponente der PEM-Brennstoffzelle und ist maßgeblich verantwortlich für die zur Verfügung stehende Leistung. Sie ist schichtweise aufgebaut, wobei in ihrer Mitte die dem Brennstoffzellentyp namensgebende Polymerelektrolytmembran platziert wird [6]. Als der bekanntesten Vertreter für eine solche Membran kann Nafion<sup>®</sup> von DuPont genannt werden. Dabei handelt es sich um ein Copolymer bestehend aus Tetrafluorethylen und Sulfonylfluoridvinylether [11]. Durch seine Struktur erreicht das Material eine hohe Beständigkeit bei Oxidations- und Reduktionsreaktionen [11]. Die PEM dient als Separator von Anoden- und Kathodenseite, die nur durchlässig für Protonen ist und bei ausreichender Befeuchtung eine sehr gute Leitfähigkeit erreichen kann [6]. Die Protonenleitfähigkeit wird durch die in den Poren der Membran gebundenen Sulfonsäuregruppen ermöglicht [6][26]. Wenn Wasser vorhanden ist, können die  $H^+$ -Protonen in den Poren  $H_3O^+$  formen und bei ausreichender Befeuchtung der Membran zwischen den Sulfonsäuregruppen transportiert werden [26]. Somit können die Protonen des befeuchteten Wasserstoffs beim Einströmen in die Anode die PEM zur Kathode passieren. Damit die eigentliche Brennstoffzellenreaktion stattfinden kann, wird die Membran im Siebdruckverfahren von beiden Seiten mit einer porösen Kohlenstoffstruktur beschichtet, welche mit einem Katalysator belegt ist [6]. Als Katalysatormaterial kommt überwiegend Platin zum Einsatz, wobei sich hier Pt-Partikel im nm-Bereich bewegen [6]. Die genaue Position der reaktiven

Zone befindet sich in der sogenannten Drei-Phasen-Grenze, an der die elektronenleitende, die ionenleitende und die Gasphase zusammentreffen [28]. Die schematische Darstellung der porösen Kohlenstoffstruktur des Katalysators mit Pt-Partikeln und elektrochemischen Reaktion der Kathode in der Drei-Phasen-Grenze ist in Abbildung 5 dargestellt.



**Abbildung 5:** Prinzipdarstellung der Katalysatorstruktur und Reaktion in der Drei-Phasen-Grenze am Beispiel der Kathode [28]

Um auf Grund der hohen Kosten von Pt die benötigte Pt-Menge zu reduzieren und Spannungsverluste zu reduzieren, welche durch die Kinetik der ORR auf der Kathode am größten ausfallen, liegt der Fokus bei der Katalysatorentwicklung darauf, die massenspezifische elektrochemisch aktive Oberfläche (engl. *electrochemically active surface area*, ECSA) des Platins zu erhöhen [32], [33]. Die ECSA stellt eine wichtige Leistungskennzahl für die Katalysatorcharakterisierung der PEM dar. Dieser Wert korreliert direkt mit dem Verlust sowie der Agglomeration von Pt-Partikeln durch Degradationseffekte und der Menge an für die Brennstoffzellenreaktion benötigtem Katalysatormaterial [34]. Typische Werte für Pt-Beladungen der Katalysatorfläche liegen zwischen 0,1-0,6 mg/cm<sup>2</sup> (Stand 2018) [29].

### Gasdiffusionslage

Die GDL ist eine poröse Schicht, welche die MEA in ihrer Funktion unterstützt. Sie wird direkt auf die Katalysatorschichten der MEA aufgebracht und hat die Funktion, die einströmenden Gase auf Anode und Kathode gleichmäßig über die Katalysatorfläche zur Durchführung der HOR und ORR durch Diffusion zu verteilen [29], [35]. Außerdem reguliert sie die Wasser- und Wärmemenge in der MEA. Mit den Reaktionsgasen gelangt Wasserdampf in die MEA, um eine

ausreichende Befeuchtung zu gewährleisten. Gleichzeitig führt sie Produktwasser ab, das bei der Brennstoffzellenreaktion entsteht, um ein Blockieren der Katalysatorschichten zu vermeiden. Zudem leitet sie die erzeugte Wärme von der MEA zur BP, wo sie durch das durchströmende Kühlmittel abtransportiert werden kann. Da die GDL auch für den Elektronentransfer zwischen der MEA und BP verantwortlich ist, muss sie eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Aus diesem Grund kommt zum Aufbau der porösen Struktur der GDL überwiegend Kohlenstoff zum Einsatz, das als Kohlefasergewebe oder Kohlenstoffpapier ausgeführt wird [5], [29], [35]. Häufig wird zusätzlich eine mikroporöse Schicht aus Kohlenstoff und einem hydrophobem Bindematerial wie z. B. PTFE in die Struktur der GDL beim Übergang zur Katalysatorschicht integriert, damit anfallendes Produktwasser noch schneller abtransportiert und der Kontaktwiderstand zwischen den Komponenten verringert werden kann [29], [35].

Für das Zusammenspiel zwischen GDL und dem Flussfeld der BP ist eine gute mechanische Kontaktierung notwendig, damit der Widerstand zwischen den Komponenten und damit Spannungsverluste möglichst klein sind [36], [37]. Dabei spielt die Verpressung des Brennstoffzellenstacks eine große Rolle, wobei mit steigendem Druck der Kontaktwiderstand von GDL und BP geringer wird. Dies konnte auch in Messungen des Hochfrequenzwiderstands (engl. *high frequency resistance*, HFR) nachgewiesen werden, welcher sich durch stärkere Verpressung ebenfalls reduziert. Jedoch können ab einem bestimmten Druck andere Nachteile für das System entstehen, wie z. B. dass die Porosität der GDL abnimmt und Massentransportverluste zunehmen [36], [37].

## 2.2 Bipolarplatte

Die BP ist mit der MEA und GDL eine entscheidende Komponente für den Betrieb der PEM-Brennstoffzelle mit einem großen Anforderungsprofil. Zusammengesetzt aus einer Anoden- und Kathodenhalbschale, dient die BP als Separator der Wasserstoff- von der Luftseite und verteilt über ein sogenanntes Flussfeld die einströmenden Gase möglichst gleichmäßig zur GDL, von wo sie dann in die MEA bis zum Katalysator diffundieren können [11], [38]. Gleichzeitig führt sie im Betrieb auch überschüssige Gase sowie anfallendes Produktwasser aus dem Stack und leitet über integrierte Kühlkanäle die anfallende Wärme ab. Bipolarplatten leiten außerdem den Strom von Zelle zu Zelle und benötigen daher eine hohe Leitfähigkeit und einen geringen Kontaktwiderstand zur GDL. Des Weiteren stabilisiert sie die MEA, wodurch die BP eine hohe mechanische Festigkeit bei möglichst geringem Gewicht in kompakter Bauweise aufweisen soll. Auf Grund der aggressiven Umgebung im Brennstoffzellenbetrieb bei ca. 80 °C in Verbindung mit saurem Wasser ist zudem eine hohe Beständigkeit der BP notwendig, um eine hohe Lebensdauer zu gewährleisten [11], [38]. Eine Querschnittszeichnung von Bipolarplatten im Verbund mit MEA

und GDL mit Flussfeldern und Kühlkanälen ist in Abbildung 4 ersichtlich.

Nach dem *Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan* des U.S. Department of Energy (DOE) [8] und der *Fuel Cell Technical Team Roadmap* der U.S. Department of Energy und United States Driving Research and Innovation for Vehicle efficiency and Energy sustainability (U.S. DRIVE) Partnership [39] werden die spezifischen Anforderungen an die BP für den Transportsektor mit konkreten Werten folgendermaßen beschrieben (siehe Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Technische Ziele (Stand: 2017) für die Eigenschaften der BP für den Einsatz im Transportsektor nach [8] für 2020 und [39] für 2025

<b>Eigenschaft</b>	<b>Einheit</b>	<b>Ziel 2020</b>	<b>Ziel 2025</b>
<b>Kosten</b>	\$/kW	3	2
<b>Gewicht</b>	kg/kW	0,4	0,18
<b>H<sub>2</sub>-Permeation</b>	Std cm <sup>3</sup> /(sek cm <sup>2</sup> Pa) bei 80 °C, 3 atm 100 % relative Feuchte	< 1,3 x 10 <sup>-14</sup>	2 x 10 <sup>-6</sup>
<b>Korrosion, Anode</b>	μA/cm <sup>2</sup>	< 1 ohne aktive Spitze	< 1 ohne aktive Spitze
<b>Korrosion, Kathode</b>	μA/cm <sup>2</sup>	< 1	< 1
<b>Elektrische Leitfähigkeit</b>	S/cm	> 100	> 100
<b>Flächenspezifischer Widerstand</b>	Ωcm <sup>2</sup>	< 0,01	< 0,01
<b>Biegefestigkeit</b>	MPa	> 25	> 40
<b>Dehnung</b>	%	40	40

Da die BP ca. 80 % des Gesamtgewichts sowie 45 % der Kosten des Brennstoffzellenstacks ausmacht und zur Erreichung der technischen Ziele in Tabelle 1, spielt die Materialauswahl eine entscheidende Rolle für den wirtschaftlichen Einsatz der PEM-Brennstoffzelle [40]. Seit langer Zeit sind Graphit- und Carbon-basierte BPs der Maßstab beim Einsatz in der PEM-Brennstoffzelle auf Grund ihrer sehr guten elektrischen Leitfähigkeit und hohen Korrosionsbeständigkeit [41], [42]. Sie haben jedoch entscheidende Nachteile wie z. B. hohe Herstellkosten und H<sub>2</sub>-Permeabilität sowie eine geringe mechanische Stabilität [41], [42]. Eine neuartige Alternative dazu

können BPs aus Compositmaterial sein, welche aus einem Polymer mit leitfähigen Füllstoffen bestehen und im Spritzgussverfahren hergestellt werden können [43]. Problematisch ist hierbei jedoch der benötigte Anteil an Füllstoffen zur Gewährleistung der elektrischen Leitfähigkeit, wodurch der Produktionsprozess anspruchsvoll wird [12]. Mittlerweile gibt es viele Untersuchungen zum Einsatz von metallischen BPs, welche auf Grund ihrer günstigen Herstellbarkeit durch Umformverfahren wie Serienprägen die Industrialisierung der PEM-Brennstoffzelle ermöglichen können [43], [44]. Zusätzlich weisen sie eine geringe Gasdurchlässigkeit, hohe mechanische Stabilität sowie gute elektrische und thermische Leitfähigkeit auf [43], [44]. Als Material steht dabei wegen seiner geringen Kosten und guten Verarbeitbarkeit Edelstahl im Vordergrund [45]. Dabei stellt jedoch die Brennstoffzellenumgebung eine Herausforderung dar, was nachfolgend näher erläutert wird.

### 2.2.1 Degradation von metallischen Bipolarplatten

Im Brennstoffzellenbetrieb sind die BPs i. d. R. Temperaturen von 80 °C einer sauren Umgebung (pH 2-4) ausgesetzt [46]. Geht man nach dem Pourbaix-Diagramm, bilden sich bei diesen Bedingungen und einem typischen Betriebspunkt der PEM-Brennstoffzelle bei einem Potential von 0,7 V und 1,0 A/cm<sup>2</sup> Stromdichte bei Fe Korrosionsprodukte und das Material löst sich auf [5], [47]. Cr bildet in diesem Bereich durch Oxidation eine Passivschicht mit hoher Stabilität aus (Oxidationszustand +3), was die gute Korrosionsbeständigkeit von Edelstahl für den Einsatz von metallischen BPs erklärt [47], [48]. Die Passivschicht, welche sich auf der Oberfläche des Edelstahlsubstrats bildet, hat in der Regel eine sehr geringe Dicke von ca. 1,5-2,0 nm [49]. Dabei besteht die inneren Schicht überwiegend aus Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und die Deckschicht aus einer Zusammensetzung aus Fe-Oxiden, Cr-Oxiden und Hydroxiden [49]. Yang et al. haben Unterschiede in der Ausbildung der Passivschicht beim Einsatz des Edelstahls 1.4404 als metallische BPs nach simulierter Anoden- und Kathodenumgebung nachgewiesen [46]. Dabei ist die ausgebildete Passivschicht in der Anodenumgebung stabiler, da hier der Anteil an Cr-Oxiden höher ist [46]. Der Potentialbereich, in dem man sich im Brennstoffzellenbetrieb bewegt spielt eine große Rolle für die Korrosion der BP und definiert, in welchem Bereich man sich befindet: Im aktiven, passiven oder transpassiven Bereich [49]. Shores et al. haben dazu ex-situ Polarisationsversuche am Edelstahl 1.4404 in einer 0,1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösung mit pH-Wert von 1 bei 80 °C durchgeführt [49]. Im aktiven Bereich bei sehr geringen Potentialen findet eine Übergangsphase zwischen der Auflösung des Edelstahls und der Bildung der schützenden Oxidschicht statt. Der größte Bereich, in dem die Brennstoffzelle auch häufig betrieben wird, stellt den passiven Bereich dar [49]. Hier stellt sich ein Gleichgewicht ein und die Passivschicht bietet einen zuverlässigen Schutz vor der Korrosion des Grundmaterials bis ca. 1,0 V<sub>SHE</sub> [49]. Bei

höheren Potentialen bewegt man sich im transpassiven Bereich, wo sich die Passivschicht auflöst und es zu Lochkorrosion des Grundmaterials kommen kann [49]. Obwohl die BP in der PEM-Brennstoffzelle über die GDL direkt mit der MEA verbunden ist, ist nach Hinds et al. das ankommende Potential an der BP geringer als das Potential der Elektroden [50]. In verschiedenen Untersuchungen, wie z. B. in-situ SUS-D-Versuchen in einem Einzellaufbau mit 100 % RF der Gase und beim Einsatz von metallischen BPs aus dem Edelstahl 1.4404, ist der gemessene Korrosionsstrom der BP geringer im Vergleich zum Korrosionsstrom der GDL. Die Potenzialunterschiede sind auf die schwache Ionenleitfähigkeit der wässrigen Phase in der GDL zurückzuführen [50].

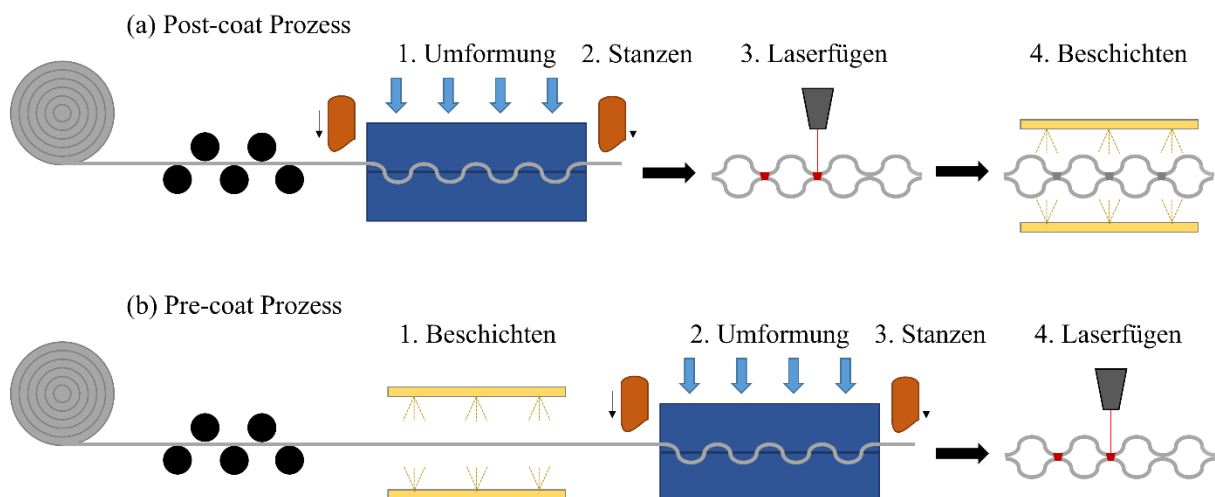
Die Bildung der Passivschicht führt bei Edelstahl zu einer deutlichen Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit, sie stellt jedoch auch ein großes Hindernis für den Brennstoffzellenbetrieb dar, indem sie die elektrische Leitfähigkeit signifikant reduziert und sich somit die Leistung der Brennstoffzelle verschlechtert [38]. Kommt es zur Auflösung der Passivschicht und Korrosion des Grundmaterials, treten weitere negative Effekte auf. Durch Oberflächenveränderungen der BP kann sich der Kontakt zur GDL verschlechtern, wodurch der Widerstand zwischen den beiden Komponenten steigt [12]. Die Korrosionsprodukte in Form von Metallionen können zudem insbesondere zur Kontamination und Vergiftung der Membran der MEA führen, wodurch sich die Performance im Betrieb und die Lebensdauer der Zelle drastisch verringern können [51]–[53]. Dabei wird die Protonenleitfähigkeit der Membran verringert, indem sich Kationen einlagern und die  $H^+$ -Ionen verdrängen, wobei dies vorrangig durch Kationen mit höherer Valenz stattfindet [49], [53]. Durch die höhere Affinität der Kationen zu den Sulfonsäuregruppen und deren Einlagerung können die Kationen den Ladungsausgleich der Sulfonsäuregruppen in Anspruch nehmen, welche den Protonen dann nicht mehr zur Verfügung stehen [54]. Allerdings gibt es Unterschiede in der Gefährlichkeit der verschiedenen Metallionen [55]. Fe-Ionen sind dabei besonders kritisch, da sie durch die Fenton-Reaktion aus  $H_2O_2$  freie Radikale bilden können, welche die Degradation der Membran beschleunigen und dadurch zu einem deutlichen Leistungsabfall führen [56]–[58].

Aus diesen Gründen ist es erforderlich, die Oberfläche der metallischen BP zu modifizieren oder Beschichtungen einzusetzen und somit die Korrosionsbeständigkeit und elektrischer Leitfähigkeit zu erhöhen sowie zu verhindern, dass Metallionen aus dem Grundmaterial austreten können [38].

### 2.2.2 Herstellung von metallischen Bipolarplatten

Die Herstellung der metallischen Bipolarplatte kann vereinfacht dargestellt in vier Schritte unterteilt werden: Strukturieren, Stanzen, Fügen und Beschichten [59]. Beim Strukturieren erhält das Grundmaterial seine Form und das charakteristische Flussfeld, wobei eine BP-Halbschale

entsteht. Dabei wird häufig das Prägen eingesetzt, welches einen hohen Industrialisierungsgrad hat und auch schon bei den Brennstoffzellenfahrzeugen Toyota Mirai oder Hyundai NEXO zum Einsatz kommt [60]. Bei der Formgebung gibt es aber auch viele innovative Ansätze wie z. B. das Walzprägen oder die additive Fertigung von metallischen BPs, die in Zukunft vielversprechende Alternativen darstellen können [61], [62]. Anschließend wird die BP-Halbschale durch z. B. Stanzen ausgeschnitten und im nächsten Schritt jeweils zwei BP-Halbschalen mit einem Fügeverfahren wie dem Laserfügen zu einer BP verbunden [59]. Es wird angestrebt, dies zur Kostenreduktion in einem kontinuierlichen Produktionsprozess durchzuführen, wobei der Beschichtungsprozess der BPs häufig den letzten Bearbeitungsschritt darstellt [59], [60]. Dies wird auch als das sogenannte post-coating bezeichnet und soll verhindern, dass Risse in der Beschichtung entstehen oder Schweißnähte durch den Fügeprozess freiliegen können. Bei der Veränderung der Reihenfolge im Herstellprozess bietet das pre-coating – das Beschichten des Grundmaterials vor der Umformung – großes Potential wodurch die Produktionskosten weiter reduziert werden können [60]. Dadurch, dass direkt das Stahlband beschichtet wird, kann ein Bandprozess von Beschichten, Prägen bis zum Stanzen realisiert werden. Zudem wird das Handling erleichtert, indem nicht einzelne Platten beschichtet werden müssen. Somit kann der Produktionsprozess besser automatisiert und die Produktionsgeschwindigkeit erhöht werden [60]. Die unterschiedliche Fertigungsabfolge von metallischen BPs und die Vorteile der Prozessabfolge des pre-coatings sind in Abbildung 6 ersichtlich.



**Abbildung 6:** Fertigungsabfolge von metallischen BPs im post-coat Prozess (a), eigene Darstellung nach [59], und im pre-coat Prozess (b)

### 2.2.3 Beschichtungen für metallische Bipolarplatten

Beschichtungen für metallische BPs können überwiegend in zwei Hauptkategorien eingeteilt werden; Beschichtungen auf Basis von Metall und auf Basis von Carbon [43]. Bei metallischen Beschichtungen kommen häufig Metallnitride oder Metallcarbide zum Einsatz, um sogenannte *pin-holes* in der Schicht zu vermeiden [12], [19]. Auch Edelmetalle wie Gold oder Platin sind mögliche Beschichtungen. Sie haben zwar ausgezeichnete Eigenschaften bzgl. der elektrischen Leitfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit, sind aber auf Grund ihrer Kosten als Beschichtungen für metallische BPs nur für wenige Anwendungsfelder geeignet [19], [43]. Bei den Kohlenstoffbeschichtungen kommt z. B. graphen- oder graphit-basierter sowie amorpher Kohlenstoff (a-C) zum Einsatz [12].

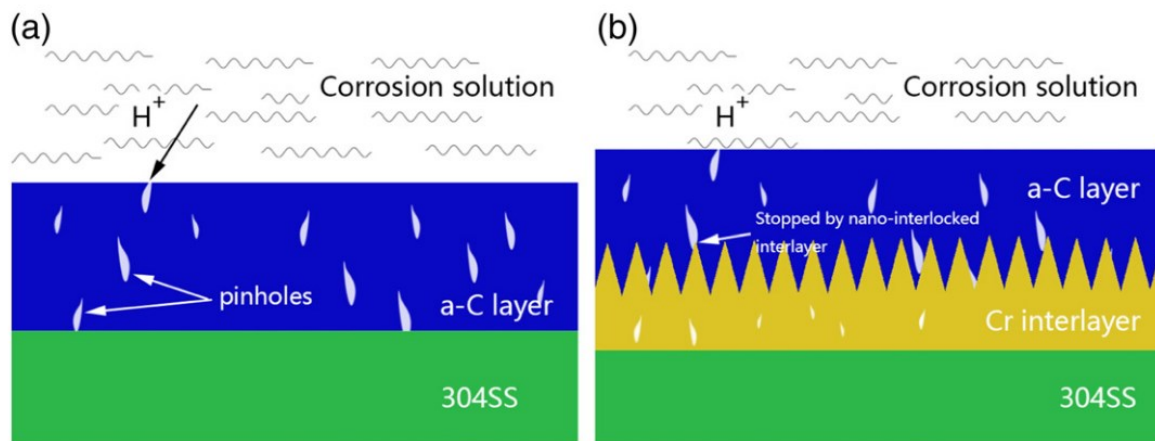
In den letzten Jahren haben die amorphen Kohlenstoffschichten für metallische BPs immer mehr an Attraktivität gewonnen, da sie kostengünstig sind, eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit erreichen können und eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen, um der Brennstoffzellenumgebung standzuhalten [60]. Dabei gibt es eine große Variation an Parametern, welche die Eigenschaften der Beschichtung beeinflussen. Von Bedeutung ist dabei u. a. ob und welche Zwischenschicht zum Einsatz kommt, welche Schichtdicke die C-Beschichtung aufweist und wie sich die Morphologie der Beschichtung zusammensetzt. Zusätzlich sind die genutzten Oberflächenbehandlungsverfahren entscheidend. Außerdem spielt die Fertigungsabfolge (post-coat oder pre-coat) eine große Rolle. Aus diesem Grund wurden auf diesem Gebiet schon viele Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse nachfolgend dargestellt werden. Hier stehen vor allem die Analyse der Performance und Beständigkeit der Beschichtungen im Vordergrund. Bei der Beschichtung des Grundmaterials 1.4404 mit a-C kann der ICR auf Werte von unter  $10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  reduziert werden [63]. Im Vergleich dazu erhält man für unbeschichtete Substrate ICR-Werte von bis zu  $650 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ , was auf die gebildete Passivschicht auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Des Weiteren kann die Korrosionsbeständigkeit von Edelstahl, überprüft in elektrochemischen ex-situ-Versuchen zur Simulation der Brennstoffzellenumgebung, durch die Beschichtung mit a-C signifikant verbessert werden und schneidet auch besser als metallische Beschichtungen, wie z. B. aus Chrom, ab [63], [64].

Bei der Betrachtung der Eigenschaften der Beschichtung vor und nach elektrochemischen Alterungseinflüssen müssen dabei weitere Faktoren berücksichtigt werden. Zwar können nach simulierter Anoden- und Kathodenumgebung immer noch sehr gute ICR-Werte erreicht werden, die Erhöhungen betragen jedoch bis zu  $\sim 100\%$  im Vergleich zu vor den Versuchen [65]. Dabei kann auch ein erhöhter Anteil an Fe-Ionen gemessen werden und es wird angenommen, dass sich  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bildet, welches die Oberfläche zwischen der a-C Schicht und dem Grundmaterial beeinflusst und somit die Leitfähigkeit verschlechtert. Dies wird darauf zurückgeführt, dass sich Defekte in



der a-C Schicht bei der Beschichtung der Substrate bilden, in die ein Elektrolyt eindringen und über die Betriebsdauer der Brennstoffzelle zu Korrosion am Grundmaterial führen kann.

Dies macht den Einsatz von Zwischenschichten sinnvoll. Durch das Einbringen einer Zwischenschicht wie z. B. aus Chrom kann durch eine feste Verbindung mit der a-C Deckschicht das Eindringen von Elektrolyten gestoppt und die Korrosionsbeständigkeit und Langlebigkeit erhöht werden [66]. Dieser Vorgang ist nachfolgend in Abbildung 7 dargestellt.



**Abbildung 7:** Vergleich des Eindringens des Elektrolyts bei einer a-C-Beschichtung (a) und bei einer a-C-Beschichtung mit zusätzlicher Cr-Zwischenschicht (b) auf einem Substrat aus 1.4301<sup>1</sup>

Weitere Analysen mittels der *ab initio* Methode von a-C Deckschichten mit Zwischenschichten aus Cr, Ti oder W zeigen ebenfalls, dass die Verwendung dieser Übergangsschichten die graphitische Umwandlung der a-C-Struktur beim Beschichtungsprozess und die Bindungsstärke zwischen Zwischenschicht und Deckschicht verbessern kann [67]. Die Verbesserungen durch Zwischenschichten wie Cr spiegeln sich auch in elektrochemischen Analysen bei simulierten Brennstoffzellenbedingungen wider. Hier können nochmals verbesserte Korrosionseigenschaften im Vergleich zum Einsatz von a-C Schichten ohne Zwischenschicht beobachtet werden [66]. Zusätzlich kann der ICR-Wert von beschichteten Edelstahlsubstraten mit einer Zwischenschicht auf Cr-Basis und a-C Deckschicht auf Werte unter  $3 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  gesenkt werden [68]–[70]. Diese können sich jedoch trotz Zwischenschicht nach elektrochemischen Korrosionstests auf Grund von Sauerstoffabsorption auf der Oberfläche erhöhen [71]. Außerdem kann die Korrosionsbeständigkeit mit veränderten Cr-Anteilen bei Cr-C Multischichten variieren [70].

<sup>1</sup> Wiederveröffentlicht aus [66] mit Erlaubnis von Elsevier.

Des Weiteren beeinflusst die Morphologie der Kohlenstoffbeschichtung deren elektrische Leitfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit. In vielen Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass ein hoher  $sp^2$ -Kohlenstoff Atomgehalt und eine dichtere Schichtmorphologie den Kontaktwiderstand verringern und die Korrosionsbeständigkeit verbessern [72]. Die Hybridisierung kann durch die Variation verschiedener Beschichtungsprozessparameter wie z. B. Abscheidungszeiten, Schutzgasflussraten oder Leistungen beeinflusst werden [65], [73], [74].

Neben dem Einsatz von Beschichtungen haben auch Methoden zur Oberflächenbehandlung das Potential, die Anforderungen für metallische BPs für den Einsatz in der Brennstoffzelle zu erfüllen. Dazu gehört auch das Plasmanitrocarburieren (PNC), welches normalerweise für den Einsatz zur Härtung der Randflächen von Zahnrädern, Zylinderbuchsen und Bauteilen für Werkzeugmaschinen genutzt wird [75]. Es handelt sich um eine Oberflächenmodifikation, bei der durch das Einbringen von  $N_2$  das Gefüge in der Randschicht des Grundmaterials verändert wird und so eine höhere Verschleißbeständigkeit und Härte sowie eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit erreicht werden [75]. Beim Einsatz für metallische BPs konnten bei der Anwendung von Plasmanitrierverfahren am Grundmaterial 1.4404 und 1.4401 neben einer erhöhten Beständigkeit gegen Korrosion in simulierter Brennstoffzellenumgebung geringe ICR-Werte nachgewiesen werden [76]–[78].

Viele Untersuchungen wurden überwiegend an beschichteten Glattblechen durchgeführt, wobei weder der Einfluss der Umformung noch der Fertigungsabfolge (post-coat, pre-coat) beachtet wird. In einer ersten Beurteilung von 1.4404 Substrat mit a-C, aufgetragen im pre-coat-Verfahren und definierten Umformgraden unter dem Einfluss von potentiostatischen Korrosionstests, konnte ein erhöhter Korrosionsstrom mit steigendem Umformgrad gemessen werden [79]. Im Förderprojekt *miniBIP* wurden amorphe Kohlenstoffschichten mit Zwischenschicht im pre-coat Verfahren untersucht [80]. Dabei konnte das große Potential der Beschichtungen aufgezeigt werden, in dem sowohl vor als auch nach der Anwendung von ASTs und Dauerläufen teilweise sehr gute ICR-Werte gemessen wurden. Es wurde dabei jedoch auch aufgezeigt, dass noch großes Verbesserungspotential besteht. Zudem wurde nachgewiesen, dass es durch den Umformvorgang zu Rissbildungen in der Beschichtung kommt. Weitere Untersuchungen der Fertigungsabfolge konzentrieren sich auf Metallnitridschichten (TiN, CrN, ZrN), welche auf dem Grundmaterial 1.4404 mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapor deposition*, PVD) aufgebracht wurden [21], [81]–[83]. Diese Schichten wurden vor und nach der Umformung durch Kaltumformung und Hydroforming auf die Unterschiede bzgl. des Korrosionsverhaltens (potentiostatisch, potentiodynamisch) und der elektrischen Leitfähigkeit untersucht. Dabei zeigte sich, dass die post-coat beschichteten Bleche generell besser in den elektrochemischen Korrosionstests abschneiden als die pre-coat Substrate, sich das Korrosionsverhalten jedoch mit

erhöhter Beschichtungsdicke angleicht. Bei der Betrachtung der ICR-Werte stellt sich dies anders dar. Hier werden überwiegend verbesserte elektrische Leitwerte bei der Beschichtung vor der Umformung mit anschließender Alterung beobachtet, als bei umgeformten und anschließend beschichteten Substraten, welche Alterungseinflüssen ausgesetzt wurden.

## **2.3 Leistungsabnahme im Brennstoffzellenbetrieb**

Auf Grund der Bedingungen in der Brennstoffzelle kommt es in Abhängigkeit des jeweiligen Betriebszustandes zu Degradationseffekten, welche die Leistung und Lebensdauer der Komponenten herabsetzen [84]. Daher ist für die Massentauglichkeit von PEM-Brennstoffzellen im Transportsektor die Beständigkeit des Brennstoffzellenstacks eines der zentralen Themen. Nach dem Bericht der U.S. DRIVE Partnership wird bis zum Jahre 2025 eine Lebensdauer des Stacks bei Brennstoffzellenfahrzeugen von 8.000 Stunden angestrebt, wobei die Leistung in dieser Zeit um nicht mehr als 10 % abnehmen darf [39].

### **2.3.1 Degradation nach Betriebsmodi**

Die Leistungsabnahme des Brennstoffzellenstacks wird von Degradationseffekten der Katalysatorschichten der MEA dominiert [85]. Hier kann es im Betrieb zu unerwünschten Effekten wie dem Ablösen von Pt-Partikeln und der Diffusion durch das Ionomer, die Korrosion der Kohlenstoffträgerschicht mit Pt-Agglomeration, der Erzeugung von Radikalen oder der Absorption von schädlichen Stoffen durch die Medien und Komponenten der Brennstoffzelle kommen [86]. Die Degradation ist dabei jedoch nicht nur auf die MEA beschränkt, sondern kann auf Grund des direkten Kontakts auch die GDL und BP betreffen, was je nach Ausmaß ebenfalls gravierende Effekte auf die Leistung der Brennstoffzelle haben kann [87].

Die Degradation der Brennstoffzellenkomponenten ist maßgeblich vom Betriebszyklus und den Bedingungen wie Temperatur oder relativer Feuchte abhängig. Nach Kocha [86] können die Betriebszustände in Brennstoffzellenfahrzeugen, welche zur Degradation der Elektroden führen, wie folgt eingeteilt werden.

**Tabelle 2:** Betriebsmodi mit den daraus folgenden Degradationsursachen und -effekten der Elektroden nach [86]

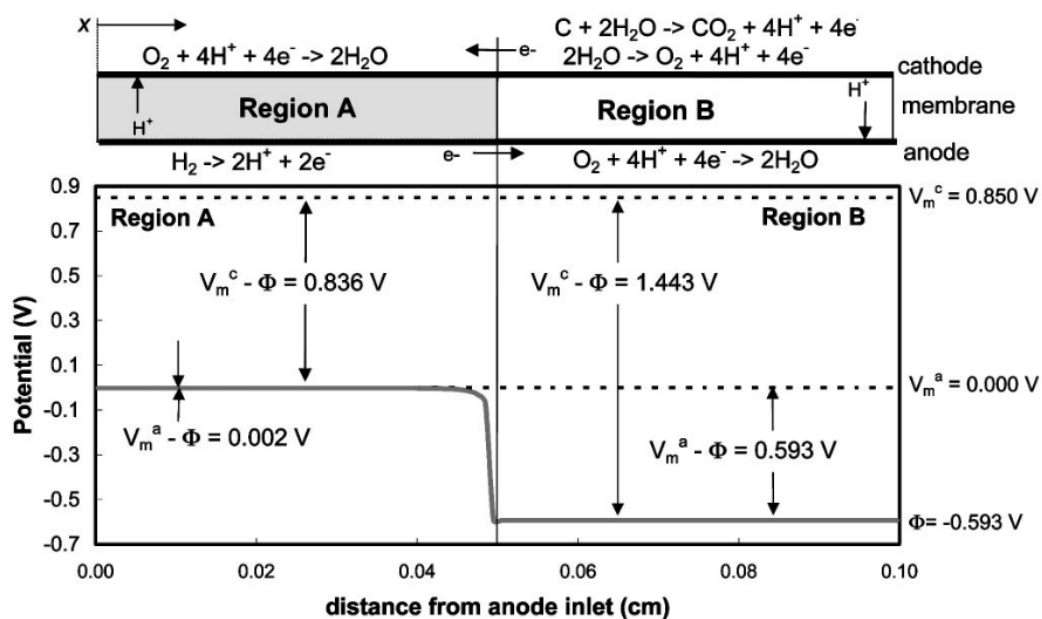
Betriebsmodus, Umgebung	Ursache der Degradation	Degradationseffekt
OCV/geringe Last	Bildung von Peroxidradikalen	Membrandegradation, Verlust von Pt (→ ECSA Abnahme)
Beschleunigung/ Tempoverringerung	Potentialzyklisierung der Kathode	Pt-Auflösung, Partikelwachstum, Verlust von Pt (→ ECSA Abnahme)
Start-up/Shut-down	Kathodenpotential erreicht ~1,5 V	Korrosion der Kohlenstoffkatalysatorschicht der Kathode, Pt-Partikel Agglomeration
Qualität der Umgebungsluft	Aufnahme von Luftverunreinigungen	Vergiftung des Kathodenkatalysators
Temperaturen unter dem Nullpunkt	Gefrorenes Wasser, Wasserstoffverarmung	Korrosion der Kohlenstoffkatalysatorschicht der Anode, Elektrodendegradation

### 2.3.2 Start-up/Shut-down und Wasserstoffverarmung

Kritisch für die Lebensdauer der Brennstoffzelle ist vor allem das Auftreten von erhöhten Potentialen im Betrieb, da mit steigendem Potential auch die Oxidationsrate des Kohlenstoffs der Katalysatorschicht steigt [88]. Da Start-up-Vorgänge über die Lebensdauer sehr oft durchgeführt werden, können diese über die Dauer einen größeren Einfluss auf die Abnahme der Leistung von Brennstoffzellenfahrzeugen haben.

Nach einer längeren Abstellzeit des Fahrzeugs kann Luft die ursprünglich mit Wasserstoff gefüllte Anodenseite der Brennstoffzelle verdrängen. Wird das Fahrzeug jetzt gestartet, kommt es zu einem sogenannten Luft/Luft Start-up, bei dem auf der Anode für kurze Zeit eine H<sub>2</sub>/Luft-Front entsteht, während auf der Kathode weiterhin Luft ist. Reiser et al. beschreiben dies als *Reverse-Current Decay Mechanism* [15]. Es entstehen zwei unterschiedliche Bereiche in einer Zelle: Während am

Anodeneinlass die normale Brennstoffzellenreaktion aus Wasserstoff auf der Anode und Luft auf der Kathode stattfinden kann, liegen im Bereich des Auslasses Luft/Luft-Bedingungen vor [15]. Dabei versorgt der H<sub>2</sub>/Luft-Bereich den Luft/Luft-Bereich mit Strom, wodurch es zu lokalen Potentialverschiebungen auf der Kathode auf bis zu ~1,44 V kommen kann [15], [89]. Bei diesem Potential kann es neben der Entwicklung von Sauerstoff zu starker Degradation durch Kohlenstoffkorrosion kommen [89]. Der Start-up Mechanismus mit den verschiedenen Regionen sowie auftretenden Potentialen und der Elektrochemie in einer Zelle bei Luft/Luft-Bedingungen vor dem Start kann detailliert in Abbildung 8 nachvollzogen werden.

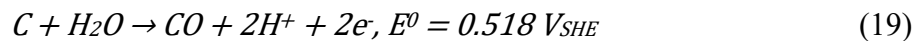
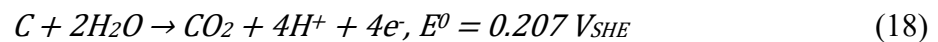
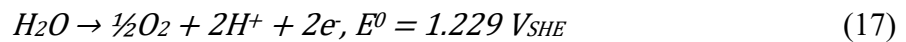


**Abbildung 8:** Darstellung einer Zelle während eines Luft/Luft Start-up Prozesses [15]

Gleiches kann auch nach dem Shut-down Prozess passieren. Luft kann von außen oder durch Diffusion durch die Membran auf die mit Wasserstoff gefüllte Anode gelangen, wo sich dann wiederum eine H<sub>2</sub>/Luft-Front bilden kann [15], [88].

Ein weiterer unerwünschter Zustand im Brennstoffzellenbetrieb, welcher ein großes Schädigungspotential darstellt, ist die Wasserstoffverarmung (engl. *fuel starvation*). Im Vergleich zu Luft/Luft Start-up Prozessen kommt es dabei nicht nur zur lokalen Unterversorgung mit Wasserstoff, sondern der Unterversorgung der gesamten Anode, wodurch sich die Zellspannung umkehrt [16], [90]. Dies wird auch als *Cell Reversal* bezeichnet. Wasserstoffverarmung kann u. a. dadurch auftreten, dass die Kanäle des Flussfelds der BP durch Flüssigwasser oder zugefrorene

Kanäle bei Start-up Prozeduren unter dem Nullpunkt blockiert sind oder bei dynamischen Betriebszuständen sich der Wasserstoffbedarf innerhalb von kurzen Zeitabständen ändert [90]–[93]. Somit kann die Anode die benötigten Protonen und Elektronen für die Brennstoffzellenreaktion nicht mehr zur Verfügung stellen und das Potential der Anode steigt, um durch die Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. *oxygen evolution reaction*, OER) durch Wasserelektrolyse den Strom aufrecht zu erhalten [94], [95]. Gleichzeitig kommt es zu Kohlenstoffkorrosion durch die Kohlenstoffoxidationsreaktion (engl. *carbon oxidation reaction*, COR), wobei die Wasserelektrolyse auf Grund der langsameren Kinetik der Kohlenstoffkorrosion dominiert und diese damit noch gering ausfällt [94]. Steht nicht mehr ausreichend Wasser in der Anode zur Verfügung steigt das Potential der Anode weiter und die Kohlenstoffkorrosion nimmt zu [94]. Nachfolgend sind die auftretenden Reaktionen der Wasserelektrolyse und COR bei Cell Reversal-Events durch Wasserstoffverarmung dargestellt [95], [96].



Das Halbzellenpotential steigt dabei schnell auf ca. 1,4 V<sub>RHE</sub>, was einer Zellspannung von ca. 2,1 V<sub>RHE</sub> entspricht und wobei es zu signifikanter Kohlenstoffkorrosion der Anodenkatalysatorschicht und CO<sub>2</sub>-Produktion auf der Anode kommt [16]. Dabei können sich Löcher in der Membran bilden, wodurch es innerhalb von kurzer Zeit zu einem Kurzschluss kommt und die Zelle unbrauchbar wird [97]. Um die Kohlenstoffkorrosion bei Cell Reversal-Events zu verringern und die Fähigkeit des Anodenkatalysator, Wasserstoffverarmung über einen längeren Zeitraum zu tolerieren, werden viele Untersuchungen zu Potentialumkehr resistenten Anoden (engl. *reversal tolerant anode*, RTA) durch die Einbringung von z. B. IrO<sub>2</sub> durchgeführt [97]. Diese favorisieren die Wasserelektrolyse zur OER um weitere Potentialerhöhungen zu verhindern und die COR gering zu halten [97].

### 3 Experimentelle Methoden und Untersuchungen

In diesem Kapitel werden zunächst die eingesetzten Materialien und Beschichtungen für die BP vorgestellt und der eingesetzte Brennstoffzellenprüfstand für die in-situ Versuche näher erläutert. Anschließend werden die Überprüfung der Beständigkeit der eingesetzten Beschichtungen für metallische BPs spezifische Messmethoden ausgewählt und angewandt. Dabei sollen die Beschichtungen zunächst nach ihrer Applikation qualifiziert werden und Unterschiede in der Fertigungsabfolge (post-coat, pre-coat) und der partiellen Beschichtung identifiziert werden. Anschließend liegt der Fokus darauf, ob die BP und die eingesetzten Beschichtungen während des Betriebs degradieren bzw. sich verändern und wenn ja, ob dies einen Einfluss auf die Performance der Brennstoffzelle hat. Die Entwicklung der beiden angewandten ASTs werden am Ende des Kapitels näher ausgeführt.

#### 3.1 Eingesetzte Materialien

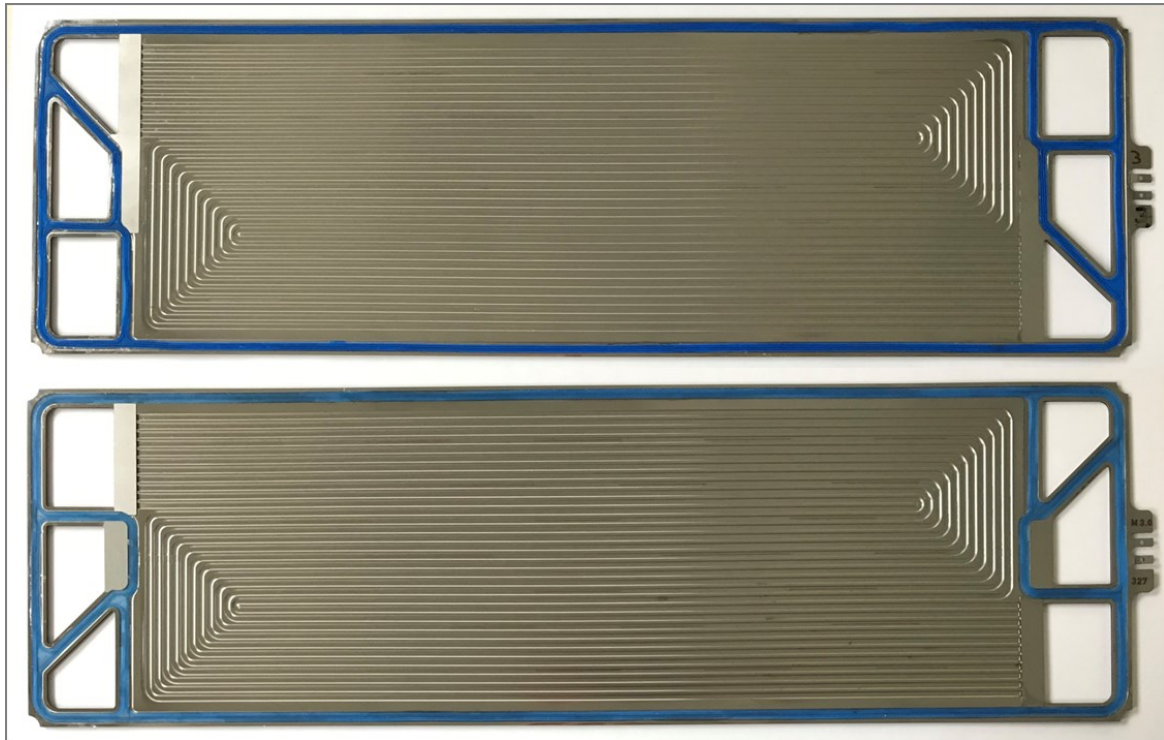
Wie bereits in Kapitel 1 beschrieben, werden in dieser Arbeit BPs aus metallischem Substratmaterial eingesetzt und untersucht. Dabei kommt das Substratmaterial 1.4404 zum Einsatz; es handelt sich hier um einen austenitischen Edelstahl, welcher auf Grund seines breiten Eigenschaftsprofils universell eingesetzt werden kann [98]. Das Material wird von der Firma Outokumpu bereitgestellt. Die genaue Zusammensetzung des genutzten Edelstahls mit seinen Bestandteilen ist nachfolgend in Tabelle 3 aufgeschlüsselt.

**Tabelle 3:** Chemische Zusammensetzung nach Abnahmeprüfzeugnis des Edelstahls 1.4404 zur Anwendung als BP-Material

Werkstoff-Nr.	Amerikanische Bezeichnung	Chemische Zusammensetzung in Massen-%						
		C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Andere
1.4404	316L	0,02	17,03	11,00	1,34	2,02	0,50	0,07

Durch seinen hohen Chrom- und Molybdängehalt besitzt das Material eine hohe Korrosionsbeständigkeit [98]. Für die Fertigung von metallischen BPs in großen Stückzahlen ist der Edelstahl nach Xu et al. zudem auf Grund seiner guten Umformbarkeit und seiner geringen Materialkosten sehr gut geeignet [60]. Das Flussfeld der BPs hat eine aktive Fläche von 300 cm<sup>2</sup> und verläuft serpentin förmig mit jeweils zwei Umlenkungen. Die eingesetzte

Bipolarplattengeometrie wurde bereits in anderen Arbeiten für verschiedene Untersuchungen genutzt [99]–[102]. Eine Darstellung der Bipolarplattenhalbschalen mit einer Beschichtung aus amorphem Kohlenstoff und Chromzwischen­schicht ist nachfolgend in Abbildung 9 aufgeführt.

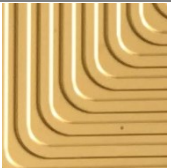



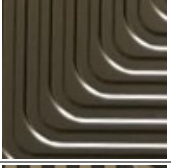
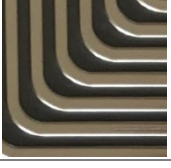


**Abbildung 9:** Darstellung von Anoden- und Kathodenhalbschale (von oben nach unten) der eingesetzten Bipolarplattengeometrie exemplarisch mit der Beschichtung Cr/a-C pre-coat

Der Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Untersuchung von Kohlenstoffbeschichtungen sowie ihrer Degradation unter erhöhten Potentialen und deren Einfluss auf die Brennstoffzellenperformance. Dabei werden die Kohlenstoffbeschichtungen, Zwischenschichten, Fertigungsabfolge und Applikationsfläche variiert. Die eingesetzten Beschichtungen sind in Tabelle 4 aufgeführt.



**Tabelle 4:** Übersicht der in der Arbeit eingesetzten BP-Beschichtungen sowie deren Zusammensetzung und Schichtdicken

Nr.	Bezeichnung	Zwischen-schicht	Deck-schicht	Dicke Zwischen-schicht	Dicke Deckschicht	Schicht-system auf BP
1	Referenz-beschichtung Au	-	Au	-	µm-Bereich	
2	Cr/a-C post-coat	Cr	a-C	90-100 nm	50-60 nm	
3	Cr/a-C pre-coat	Cr	a-C	90-100 nm	50-60 nm	
4	PNC/a-C post-coat	PNC	a-C	nm-Bereich	50-60 nm	
5	PNC/a-C pre-coat	PNC	a-C	nm-Bereich	50-60 nm	
6	a-C/Stege	-	a-C (partiell)	-	10-20 µm	

Als erste Beschichtung (siehe Tabelle 4, Beschichtung Nr. 1) wird die Referenzbeschichtung Au eingesetzt. Durch ihre hohe chemische Beständigkeit soll sie den auftretenden Potentialen standhalten und somit nur den Einfluss der angewandten Zyklen auf die MEA abbilden [60]. Somit ist eine Bewertung möglich, welchen Einfluss die Kohlenstoffbeschichtungen über den Verlauf des Brennstoffzellenbetriebs haben. Die Au-Beschichtung wird nach der Umformung der Bipolarplatte aufgetragen. Beschichtungsprozess und Dicke der Beschichtung sind hierbei nicht bekannt. Bei Analysen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) zeigt sich jedoch kein Signal für Fe, woraus abgeleitet werden kann,

dass sich die Beschichtungsdicke von Au im  $\mu\text{m}$ -Bereich befindet. Die Wahl für amorphe Kohlenstoffbeschichtungen (Tabelle 4, Beschichtung Nr. 2-5) ist darauf zurückzuführen, dass sie neben ihren geringen Kosten eine gute chemische Beständigkeit in der Brennstoffzellenumgebung aufweisen bei gleichzeitig guter elektrischer Leitfähigkeit mit ICR-Werten von unter  $10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  [12], [63], [72]. Darüber hinaus wurde nachgewiesen, dass diese Eigenschaften auch bei Schichtdicken im unteren nm-Bereich erreicht werden können [73]. Durch die sehr dünne Schicht wird die Menge des benötigten Materials verringert und die Prozesszeiten bei der Beschichtung können verkürzt werden. Die Vorteile dieses Vorgehens wurden bereits detailliert in Kapitel 2.2.3 ausgeführt.

Die hier eingesetzte a-C-Beschichtungen basieren auf *graphite-like carbon* (GLC) und wurden in Steinhorst et al. nach der Auftragung auf Metallstreifen des Grundmaterials 1.4404 charakterisiert [64]. Dort wird angenommen, dass die Beschichtung eine hohe  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung aufweist, da hohe Leitfähigkeitswerte gemessen werden können. So wird bei einer Anpresskraft der Elektroden von  $150 \text{ N/cm}^2$  ein ICR-Wert von  $5 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  gemessen. Durch einen hohen  $\text{sp}^2$ -Strukturanteil wird neben einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit ebenfalls die Korrosionsbeständigkeit erhöht [72].

Die Beständigkeit gegenüber Degradationseinflüssen kann durch die Einbringung einer Zwischenschicht noch weiter verbessert werden, da sie als zusätzliche Barriere wirkt, (vgl. Kapitel 2.2.3). Aus diesen Gründen wird für Beschichtung Nr. 2 und 3, wie in Tabelle 4 ersichtlich ist, eine Zwischenschicht aus Cr eingesetzt.

Für Beschichtung Nr. 4 und 5 kommt eine Zwischenschicht zum Einsatz, welche mittels PNC-Verfahren eingebracht wird. Dabei handelt es sich um eine Oberflächenmodifikation durch N und C, deren Vorteile bzgl. der Korrosionsbeständigkeit bei Edelstahl ebenfalls in Kapitel 2.2.3 besprochen wurde.

Das Auftragen der Cr/a-C- und PNC/a-C-Beschichtungen auf die Bipolarplatten bzw. auf das Stahlband wird beim Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahltechnik durchgeführt. Bei den Cr/a-C-Beschichtungen wird das short-pulsed Arc-Verfahren – auch als  $\text{spARC}^{\text{®}}$  bezeichnet – eingesetzt, welches mit dem PVD-Verfahren kombiniert wird. Bei Beschichtungsprozessen mittels PVD wird auf das zu beschichtende Substrat durch Überführung des Kathodenmaterials (Beschichtungsmaterial, auch als Target bezeichnet) in die Gasphase die Beschichtung aufgebracht. Dazu wird die Kammer evakuiert und ein Vakuum erzeugt. Dies wird vor jedem Beschichtungsprozess durchgeführt, sodass keine unerwünschten Elemente in die Kammer und die Beschichtung eingebracht werden. Zur Erzeugung der Gasphase und zum Herauslösen der Atome aus dem Target wird das  $\text{spARC}^{\text{®}}$ -Verfahren beim PVD genutzt. Dazu wird nach dem Herstellen des Vakuums eine Hochstromentladung (Kurzschluss) auf der Kathodenoberfläche

induziert und ein Lichtbogen erzeugt, wodurch das Beschichtungstarget lokal fokussiert verdampft. Die durch den Lichtbogen aus der Kathodenoberfläche herausgelösten Atome werden durch Kollisionen der emittierten Elektronen ionisiert und in Richtung des zu beschichtenden Substrats beschleunigt. Die Schichtbildung auf dem Substrat kann durch Parameteranpassungen im Beschichtungsprozess und der Variation der Beschichtungsdauer beeinflusst werden. Anders als bei konventionellen PVD-Beschichtungsprozessen für Hartstoffschichten wird das spARC®-Beschichtungsverfahren bei höheren Temperaturen um ca. 300 °C durchgeführt. Die Temperatur beim Beschichtungsprozess wird durch Temperatursensoren des Typs K gesteuert, welche möglichst nahe an dem zu beschichteten Substrat platziert werden. Für den Beschichtungsprozess werden Cr-Targets und reine C-Targets (99,9 %) genutzt. Die Targets werden nacheinander von dem Lichtbogen fokussiert und aufgedampft, sodass sich zuerst die Cr-Zwischenschicht und dann die Deckschicht aus amorphem Kohlenstoff auf der Werkstoffoberfläche ablegen. Damit man amorphe Kohlenstoffschichten mit einem hohen sp<sup>2</sup>-Bindungsanteil erhält, wird beim Beschichtungsprozess die Ionenenergie reduziert. Dies wird durch den Einsatz von Gleichstrom beim Ionisieren des C-Targets erreicht, wodurch geringere Maximalströme auftreten. Zudem muss der Prozess mit hohen Kammerdrücken durchgeführt werden, da dadurch die Stoßzahl der Ionen erhöht wird.

Zur Aufbringung der PNC-Schichten wird ebenfalls ein Vakuum benötigt. Durch den Einsatz von Plasma wird dabei in die Vakuumkammer eingebrachter Stickstoff ionisiert und zum Substrat beschleunigt. Beim Aufprall auf das Substrat kommt es in den oberflächennahen Bereichen zu Diffusion der Stickstoffionen, wodurch Gefügeänderungen stattfinden. Dieser Prozess findet bei Temperaturen  $\geq 350$  °C statt. Beim PNC-Verfahren wird auch Kohlenstoff in das Gefüge eingebracht. Hier wird der Kohlenstoff wie bei der Cr/a-C-Beschichtung mittels spARC®-Verfahren abgeschieden und eine a-C Deckschicht baut sich auf dem Material auf. Somit handelt es sich um einen Sonderfall des PNC-Verfahrens.

Vor den Beschichtungsprozessen wird eine Plasmafeinreinigung der Oberfläche des Substrats durchgeführt, um Verunreinigungen und Oxide zu entfernen. Je nach angewandter Fertigungsabfolge wird der Beschichtungsprozess direkt auf die verschweißten Bipolarplattenhalbschalen durchgeführt (post-coat) oder ein durchlaufendes Band des Grundmaterials wird beschichtet (pre-coat). Diese Unterschiede in der Fertigungsabfolge wurden in Kapitel 2.2.2 erläutert. Die Morphologie der Beschichtungen unterscheidet sich durch die abweichende Fertigungsabfolge nicht. Die Schichtdicken der amorphen Kohlenstoffschichten mit Zwischenschicht bewegen sich in einem ähnlichen Bereich, wobei es durch die unterschiedlichen Beschichtungsprozesse (post-coat und pre-coat) zu geringen Abweichungen kommen kann, wodurch die post-coat-Variante eine etwas höhere Schichtdicke aufweisen kann.

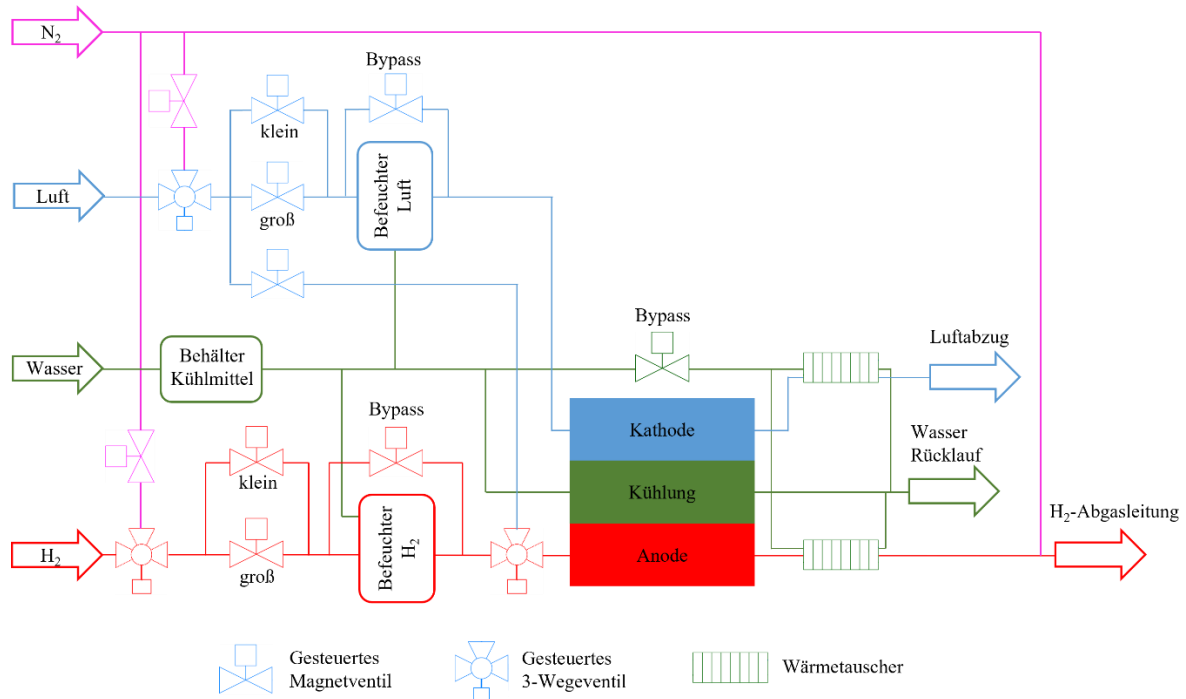
Mehr Informationen zu den Beschichtungen Cr/a-C und PNC/a-C sowie zur Entwicklung des Beschichtungsprozess im pre-coat-Verfahren können in den Berichten der Verbundprojekte *miniBIP – Metallische bipolare Platten aus beschichteten Hochleistungswerkstoffen - Oberflächenmodifikation metallischer Bipolarplatten für die Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle* [103] und *miniBIP II – Metallische bipolare Platten aus Bandprozessen zur Beschichtung und Umformung von Präzisionsband - Bandbeschichtungsprozess* [104] nachgelesen werden.

Bei Beschichtung Nr. 6 a-C/Stege handelt es sich ebenfalls um eine amorphe Graphitpartikelbeschichtung, die aber nur partiell auf den Stegen aufgetragen wird. Dadurch sollen Beschichtungsmaterial und Prozesszeiten beim Beschichtungsprozess reduziert werden. Anders als die anderen amorphen Kohlenstoffschichten in dieser Arbeit, wird die Beschichtung a-C/Stege post-coat in einem Roll-Druck-Verfahren auf den umgeformten BPs aufgetragen. Anschließend wird die Beschichtung in einem Ofenprozess getrocknet und ausgehärtet. Die Schichtdicke nach der Aushärtung bewegt sich in einem Bereich von 10-20 µm. Bei der Beschichtung handelt es sich um eine Eigenentwicklung der Dana Power Technologies Group.

Für die Versuche kommen je nach Testablauf zwei unterschiedliche MEAs zum Einsatz, was näher in dem jeweiligen Versuch spezifiziert wird. Beide MEAs besitzen eine Membran auf PFSA-Basis mit einer papierartigen GDL. Der Unterschiede zwischen den beiden MEAs liegt darin, dass eine über eine RTA verfügt, welche im Falle von Wasserstoffverarmung die Anodenkatalysatorschicht durch die OER schützt, was auch schon näher in Kapitel 2.3.2 erläutert wurde.

#### **Brennstoffzellenprüfstand**

Der Teststand, auf dem alle Brennstoffzellenversuche durchgeführt werden, ist ein Eigenbau der Firma MS2 Engineering und Anlagenbau GmbH. Ein Schema des Aufbaus ist nachfolgend in Abbildung 10 zu sehen.

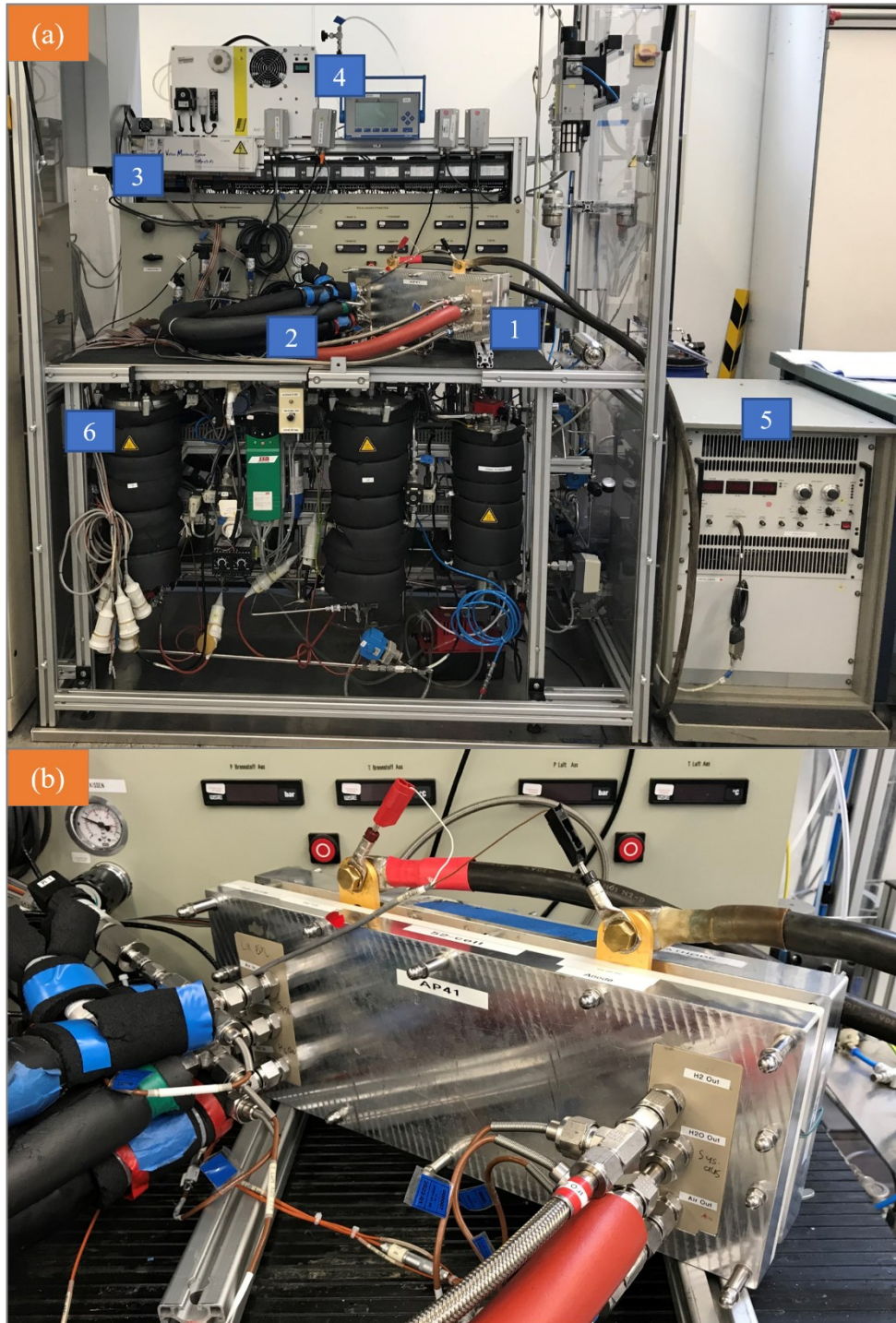


**Abbildung 10:** Vereinfachtes Schema des eingesetzten Teststands zur Darstellung der Gas- und Kühlmittelversorgung

Die Eingabe und Steuerung der verschiedenen Parameter des Teststands wird über LabView durchgeführt. Wie im Schema in Abbildung 10 zu sehen ist, kann der Teststand mit vier Medien versorgt werden: Wasserstoff, Luft, Stickstoff und Wasser. Wasserstoff und Stickstoff werden jeweils über Rohre aus Tanks zugeführt. Luft wird für die Sauerstoffversorgung für die Brennstoffzellenreaktion aus der Umgebung entnommen, wobei sie vor der Nutzung gefiltert, entwässert und entölt wird. Die Kühlung des Stacks erfolgt mittels deionisiertem Wasser. Die Steuerung der Parameter erfolgt über integrierte Sensoren und PID-Regler. Die Sensoren sind dabei sowohl direkt am Stackeinlass, als auch am -auslass angebracht, damit die Bedingungen im Stack geregelt werden können. Im Detail ist folgende Sensorik vorhanden: Taupunktsensoren zur Einstellung der RF der Gase (nur Einlass), Temperatursensoren für die Steuerung der Stackeinlasstemperatur und der Temperaturdifferenz über den Verlauf des Stacks (Einlass und Auslass) sowie Drucksensoren auf Anoden- und Kathodenseite zur Bestimmung der Drücke der Reaktionsgase (Einlass und Auslass). Die Befeuchtung der Gase erfolgt mit beheizten Verdampfungsbefeuchtern, wobei die Anoden- und Kathodenseite jeweils einen eigenen Befeuchter besitzt. Falls keine Befeuchtung erforderlich ist, können die Gase an den Befeuchtern vorbeigeführt werden. Die Temperatur der Gase wird durch Heizschläuche an den zuführenden Rohren aufrechterhalten. Die Regelung des Gasflusses von Wasserstoff und Luft kann, je nach der

Größe des Volumenstroms, durch jeweils zwei verschiedene von Magnetventilen gesteuerte Massendurchflussregler erfolgen. Bei einem Volumenstrom bis 3 l/min fließen die Gase durch einen kleinen Massendurchflussregler, über 3 l/min durch den großen. Dadurch wird eine hohe Genauigkeit auch bei kleinen Volumenströmen gewährleistet. Über ein 3-Wegeventil kann unbefeuchtete Luft der Anode zugeführt werden. Aus Gründen des Explosionsschutzes kann gleichzeitig kein Wasserstoff fließen. Diese Funktion wird für die Entwicklung des Start-up Protokolls benötigt, was in Kapitel 3.3.1 detailliert erläutert wird. Nach dem Passieren des Stacks fließen die Gase aus Anode und Kathode in jeweils getrennte Wärmetauscher, wodurch die Restwärme der Gase vom Wasser des Kühlkreislaufes genutzt werden kann. Zusätzlich kann gleichzeitig oder unabhängig voneinander Stickstoff durch die Anode und Kathode fließen. Dieser kann entweder abhängig von Wasserstoff oder Luft dosiert werden oder mit einem Anteil von 100 % fließen. Stickstoff wird für die Voltammetriemessungen (siehe Kapitel 3.2.1) und Spülung der Brennstoffzellenumgebung, wie z. B. für die Entwicklung des Cell Reversal-Protokolls in Kapitel 3.3.2, benötigt. Als sicherheitstechnische Maßnahme fließt nach dem Start des Brennstoffzellenteststands Stickstoff mit einem hohen Volumenstrom von 70 l/min in die Wasserstoffabgasleitung zur Inertisierung. Die Zellspannungen können einzeln über eine Zellspannungsüberwachung (engl. *cell voltage monitoring*, CVM) am Short Stack abgegriffen werden.

Der Teststand mit Testumgebung ist in Abbildung 11 zu sehen.



**Abbildung 11:** Teststand (a) mit Short Stack (1), Gasleitungen (2), CVM (3), Gasanalytik (4), elektrische Last (5) und Befeuchter/Kühlwasserversorgung (6). Zur besseren Veranschaulichung ist der Short Stack in (b) vergrößert dargestellt



## 3.2 Messmethoden und Charakterisierung

Zur Untersuchung der BPs mit den jeweiligen Beschichtungen kommen unterschiedlichste Messmethoden zum Einsatz. Diese werden in die zwei Kategorien „Elektrochemische Analysen“ und „Physikalische Analysen“ unterteilt. Die elektrochemischen Untersuchungen enthalten meist in-situ-Analysen des Verhaltens der Elektrodenmaterialien, während bei den physikalischen Untersuchungen überwiegend ex-situ-Analysen der unterschiedlich beschichteten BPs durchgeführt werden. Jede Messmethode wird kurz mit den konkreten Messbedingungen und Gleichungen vorgestellt, die wichtig für die Diskussion der Ergebnisse sind.

### 3.2.1 Elektrochemische Analysen

#### Polarisationskurven und Leistungspunkte

Um den Verlauf der Spannung der Brennstoffzelle bei verschiedenen Stromdichten messen zu können und somit mögliche Degradationseffekte durch die ASTs quantifizieren zu können, werden Polarisationskurven aufgenommen. Dazu wird nach einer Aufheizphase, bei der die Brennstoffzelle auf die gewünschte Temperatur  $T_{\text{Einlass}}$  von 65 °C gebracht wird, die Stromdichte in zehn Schritten absteigend unter  $\text{H}_2/\text{Luft}$ -Bedingungen (Anode/Kathode) von 1,5 A/cm<sup>2</sup> bis 0 A/cm<sup>2</sup> aufgenommen. Die genauen Schritte der Stromdichte betragen 1,5 A/cm<sup>2</sup>, 1,2 A/cm<sup>2</sup>, 1,0 A/cm<sup>2</sup>, 0,7 A/cm<sup>2</sup>, 0,5 A/cm<sup>2</sup>, 0,2 A/cm<sup>2</sup>, 0,1 A/cm<sup>2</sup>, 0,06 A/cm<sup>2</sup>, 0,01 A/cm<sup>2</sup> und 0 A/cm<sup>2</sup>. Die Stromdichte wird dabei 10 min konstant gehalten und für den Spannungswert der Durchschnitt gebildet. Bei 1,5 A/cm<sup>2</sup> wird auf Grund von Teststandsbeschränkungen der Durchschnittswert der Stromdichte über einen Zeitraum von 5 min ermittelt. Die Stöchiometrien bei der Aufnahme der Polarisationskurven betragen 2/2 (Anode/Kathode). Bei den Stromdichten 0,1 A/cm<sup>2</sup>, 0,06 A/cm<sup>2</sup> und 0,01 A/cm<sup>2</sup> werden die Stöchiometrien auf bis zu 2/4 erhöht, um einen ausreichenden Volumenstrom zu gewährleisten. Die Gasdrücke auf Anode und Kathode betragen 221.3/201.3 kPa<sub>abs</sub>. Die RF variiert und wird bei der Beschreibung der jeweiligen Versuche näher spezifiziert. Bei den Start-up/Shut-down-Versuchen (SUSD) werden die Polarisationskurven begin of life (BOL), nach jeweils 500 Zyklen und end of life (EOL) aufgenommen. Zusätzlich wird hier bei der Parametervariation nach jeweils 100 SUSD-Zyklen ein Leistungspunkt bei einer Stromdichte von 1,5 A/cm<sup>2</sup> und ansonsten gleichen Bedingungen wie bei den Polarisationskurven ermittelt.

Ähnlich ist es bei den Cell Reversal-Versuchen, wo die Aufnahme der Polarisationskurven auch bei BOL und EOL erfolgt. Zudem wird nach jeweils 50 Cell Reversal-Zyklen eine weitere Polarisationskurve aufgenommen. Die Leistungspunktaufnahme bei diesen Versuchen erfolgt in jedem Zyklus bei einer Stromdichte von 0,65 A/cm<sup>2</sup>, einem  $T_{\text{Einlass}}$  von 40 °C sowie einer RF von



120 %, welche teilweise etwas höher ausfallen kann. Zusätzlich wird die Spannung während der Cell Reversal-Events bei den Stromdichten  $0,2 \text{ A/cm}^2$  und  $0,65 \text{ A/cm}^2$  für jeden Zyklus über einen Zeitraum von 110 s aufgezeichnet. Dabei kann die Spannung im negativen Bereich nicht über die Spannungsüberwachung direkt an der Zelle mittels CVM angezeigt werden. Die Zellspannung  $V_{\text{Zelle}}$  wird daher über die gemessene Spannung am Stromkollektor  $V_{\text{Stack}}$  ermittelt. Anschließend wird der Spannungsverlust durch den Widerstand der BPs zum Stromkollektor mit dem Ohmschen Gesetz ermittelt und von der Spannung  $V_{\text{Stack}}$  abgezogen. Der Widerstand wird durch den Vergleich von  $V_{\text{Zelle}}$  und  $V_{\text{Stack}}$  durch die Spannungsmessung bei mehreren Lastpunkten annäherungsweise ermittelt.

Nach der Aufnahme der Polarisationskurven und der Leistungspunkte der SUS-D-Versuche findet eine Abkühlphase bei geringer Stromdichte ( $0,2 \text{ A/cm}^2$ ) statt, um die gewünschten Bedingungen für den folgenden AST zu erhalten.

#### **Voltammetrie**

Zur ex-situ Qualifizierung der chemischen Beständigkeit der eingesetzten Beschichtungen und zur Bestimmung eventueller Einflüsse der Beschichtungen auf die in-situ Elektrodenvorgänge der Brennstoffzelle werden Voltammetrieverfahren eingesetzt. Die Voltammetrie ist dabei ein Überbegriff für verschiedene Analysemethoden von elektrochemischen Systemen, mit welchem Elektrodenvorgänge wie Redoxreaktionen und Adsorptionseffekte auf molekularer Ebene an einer Elektrode erfasst werden können [105]. In dieser Arbeit kommt die lineare (ex-situ) und zyklische (in-situ) Voltammetrie zum Einsatz. Bei beiden Methoden wird eine definierte Spannung und/oder ein definierter Potentialvorschub angelegt und der dabei resultierende Strom gemessen. Die zu untersuchende Probe stellt dabei die Arbeitselektrode dar, welche das veränderliche Potential erfährt. Bei der Bezugselektrode dagegen wird das Potential konstant gehalten und die Gegenelektrode ist für den Stromtransport durch den Elektrolyten zur Arbeitselektrode verantwortlich [105]. Bei der linearen Voltammetrie wird der Test nach dem Erreichen einer definierten Spannung beendet, während bei der zyklischen Voltammetrie – auch Cyclovoltammetrie (CV) – ein Rücklauf zum Startwert stattfindet [105]. Bei positiven Spannungspotentialen wird die anodische Reaktion (Oxidation) durchlaufen, während bei negativen Potentialen die Reduktion entsprechend der kathodischen Reaktion durchgeführt wird [106].

Zur Charakterisierung der chemischen Beständigkeit des Grundmaterials mit und ohne Beschichtungen mittels linearer Voltammetrie wird der elektrochemische Flachzellenbausatz Modell K0235 von Ametek Inc. verwendet. In der 3-Elektroden-Anordnung wird eine Referenzelektrode aus Ag/AgCl mit einem 3 M KCl-Elektrolyt, ein Pt-Gitter als Gegenelektrode

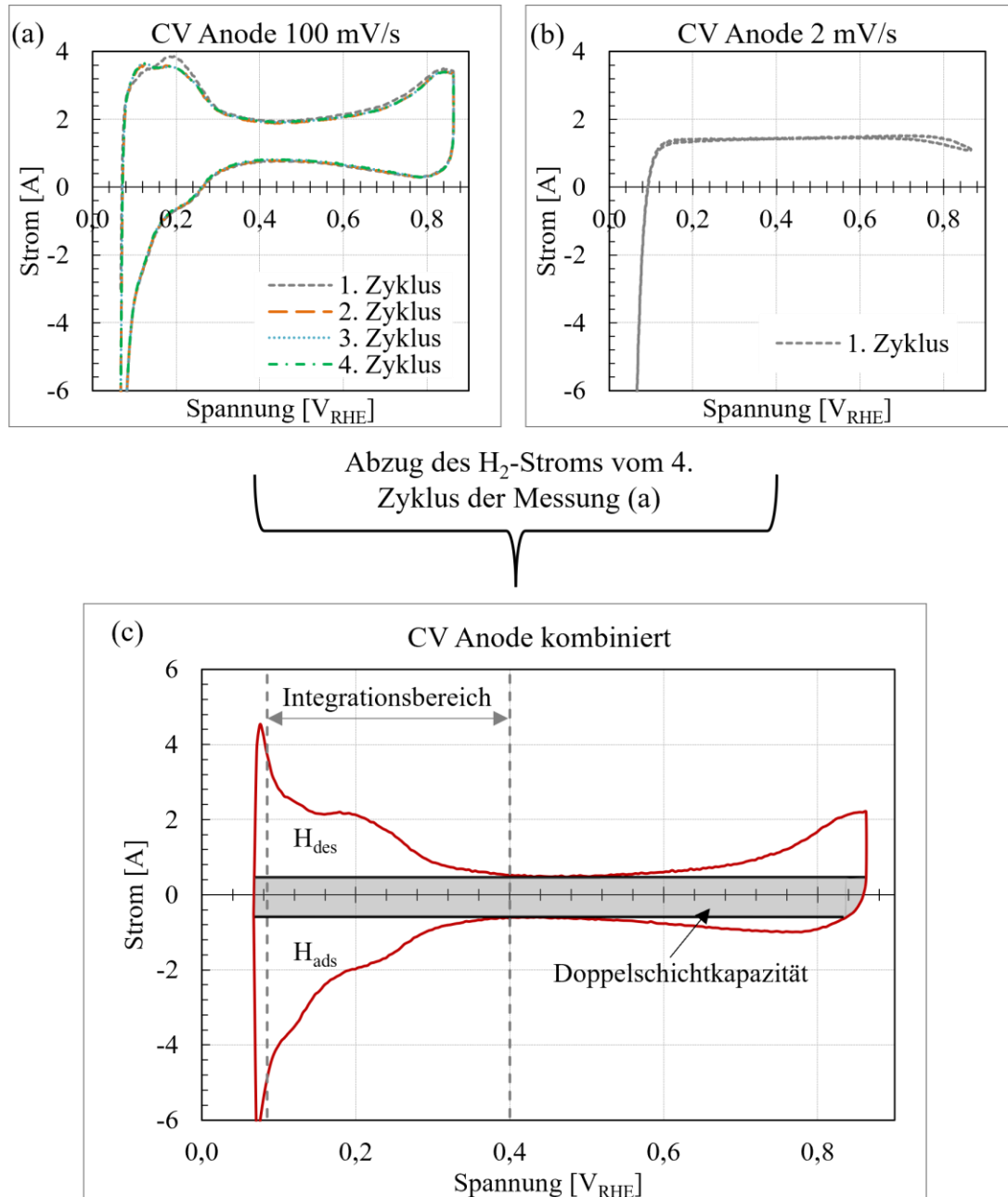
und das zu untersuchende Substrat als Arbeitselektrode verwendet. Die Arbeitselektrode wird senkrecht angebracht und ist immer als flache Probe ausgeführt. Die Fläche der Arbeitselektrode beträgt  $1,131 \text{ cm}^2$ . Die Messungen werden bei Raumtemperatur in einer  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung durchgeführt, die Rate der Potenzialänderung beträgt  $0,05 \text{ mV/s}$ . Zur Simulation von kurzzeitigen Potentialerhöhungen durch fehlerhafte Betriebszustände werden außerdem Halteversuche durchgeführt, bei denen die Spannung zwischen einem erhöhten Wert und Null gewechselt wird. Dabei wird das Potenzial insgesamt 600-mal angelegt ( $60 \text{ s } 1200 \text{ mV} / 60 \text{ s } 0 \text{ mV}$  gegen SHE bzw.  $60 \text{ s } 1600 \text{ mV} / 60 \text{ s } 0 \text{ mV}$  gegen SHE). Die ex-situ Analysen werden von der Mercedes-Benz AG in Stuttgart-Untertürkheim durchgeführt.

Die in-situ Analyse der Brennstoffzelle durch CV wird für eine Reihe an Versuchen sowohl an der Anode als auch an der Kathode unter  $\text{N}_2/\text{H}_2$ - bzw.  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Bedingungen durchgeführt. Dabei wird bei den Messungen mittels CV die untersuchende Elektrode als Arbeitselektrode unter  $\text{N}_2$ -Bedingungen betrieben, während die andere Elektrode unter  $\text{H}_2$ -Bedingungen die Referenzelektrode darstellt, wobei Referenz- und Gegenelektrode jeweils identisch sind. Als Teststandsbedingungen werden ein  $T_{\text{Einlass}}$  von  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  und eine RF von  $90 \%$  gewählt. Der Gasdruck beträgt  $201,3 \text{ kPa}_{\text{abs}}$  auf Anode und Kathode. Zur Aufprägung der gewünschten Parameter kommen die Arbeitsstationen IM6 und PP240 von Zahner zum Einsatz, welche potentiostatisch betrieben werden. Bevor die eigentlichen Messungen durchgeführt werden, wird der Katalysator über den Durchlauf einer Zyklisierung mit erhöhten Potentialen gereinigt. Dabei werden Verunreinigungen von der Oberfläche unter definierten Bedingungen in insgesamt vier Zyklen entfernt. Die genaue Darstellung der CV-Messungen mit Reinigung ist in der Reihenfolge ihrer Anwendung in Tabelle 5 abgebildet.

**Tabelle 5:** Beschreibung der Zyklen für die in-situ CV-Messungen

CV-Programm	Spannungsvorschub	Minimaler Spannungswert	Maximaler Spannungswert	Zyklen
<b>Reinigung</b>	$100 \text{ mV/s}$	$100 \text{ mV}$	$1200 \text{ mV}$	4
<b>Messung hoher Vorschub</b>	$100 \text{ mV/s}$	$65 \text{ mV}$	$865 \text{ mV}$	4
<b>Messung geringer Vorschub</b>	$2 \text{ mV/s}$	$65 \text{ mV}$	$865 \text{ mV}$	1

Es werden mehrere Zyklen gefahren, um zu gewährleisten, dass sich das Spektrum nicht mehr verändert. Direkt im Anschluss wird eine Messung mit erhöhtem Vorschub (100 mV/s) durchgeführt und hier ebenfalls vier Zyklen aus den bereits genannten Gründen durchgeführt. Diese Aufnahmen für die Anode direkt nach der Konditionierung sind als Beispiel exemplarisch mit einem Einzellenaufbau und Au-Beschichteten BPs in Abbildung 12a abgebildet. Wie zu sehen ist, liegen die Kurven beim Durchlauf von Zyklus 2-4 direkt übereinander, so dass keine Veränderung des Spektrums mehr zu erwarten ist. Zur Auswertung wird daher nur Zyklus 4 verwendet. Die letzte Messung wird mit den gleichen Potentialgrenzen (untere Grenze: 65 mV; obere Grenze: 865 mV) bei jedoch viel geringerem Spannungsvorschub (2 mV/s) in einem Zyklus durchgeführt (siehe Abbildung 12b). Dabei wird der Strom, welcher aus der Permeation des Wasserstoffs durch die Membran resultiert ermittelt. Dieser kann aus dem vierten Zyklus der ersten Messung zur Korrektur der Doppelschichtkapazität errechnet werden kann, womit sich das Spektrum wie in Abbildung 12c darstellt. So werden nur noch Prozesse an der Elektrodenoberfläche abgebildet.



**Abbildung 12:** Anoden CV-Einzellenaufbau mit Au beschichteten BPs mit einem Vorschub von 100 mV/s über vier Zyklen (a) einem Vorschub von 2 mV/s (b) und nach Herausrechnen des H<sub>2</sub>-Stroms (c)

Mit Hilfe dieses Spektrums und weiterer Parameter kann die ECSA des jeweiligen Katalysators bestimmt werden, ein wichtiger Kennwert zur Charakterisierung des Katalysators und dessen Performance. Dabei sind die typischen Reaktionen die H-Adsorption und –Desorption [107], wie in Gleichung (20) beschrieben:



Der Strom wird über die Spannung im Bereich der H-Adsorption und -Desorption der gemessenen CV-Kurve integriert, wodurch man die Ladungen  $H_{ads}$  und  $H_{des}$  erhält (siehe auch Abbildung 12c). Die Integration wird in einem Potentialbereich von 85 mV bis 400 mV durchgeführt. Die untere Grenze wird so gewählt, da trotz der Korrektur um die Wasserstoffentwicklung diese durch die Messung mit 2 mV/s nicht vollständig erfasst und herausgerechnet werden kann. Somit werden die Spitzen durch die Wasserstoffoxidation und -entwicklung zu Beginn und Ende der Messung für die Berechnung des ECSA nicht beachtet. Die obere Grenze beschreibt näherungsweise den Punkt des maximalen, die untere Grenze den Punkt des minimalen kapazitiven Stroms. Der Mittelwert wird anschließend durch die Abtastrate  $v = 100 \text{ mV/s}$  geteilt. Zusätzlich werden der integrierte Strom mit der spezifischen Ladung der Pt-Oberfläche mit  $q_{Pt} = 210 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$  [107], die Platinbeladung  $B_{Pt}$  und die geometrische Fläche der Elektrode mit  $A_{Elektrode} = 300 \text{ cm}^2$  in Bezug gesetzt. Somit ergibt sich zur Ermittlung der ECSA folgende Gleichung (21):

$$ECSA = \frac{(|H_{ads}| + |H_{des}|) \cdot \frac{1}{2}}{v \cdot q_{Pt} \cdot B_{Pt} \cdot A_{Elektrode}} \quad (21)$$

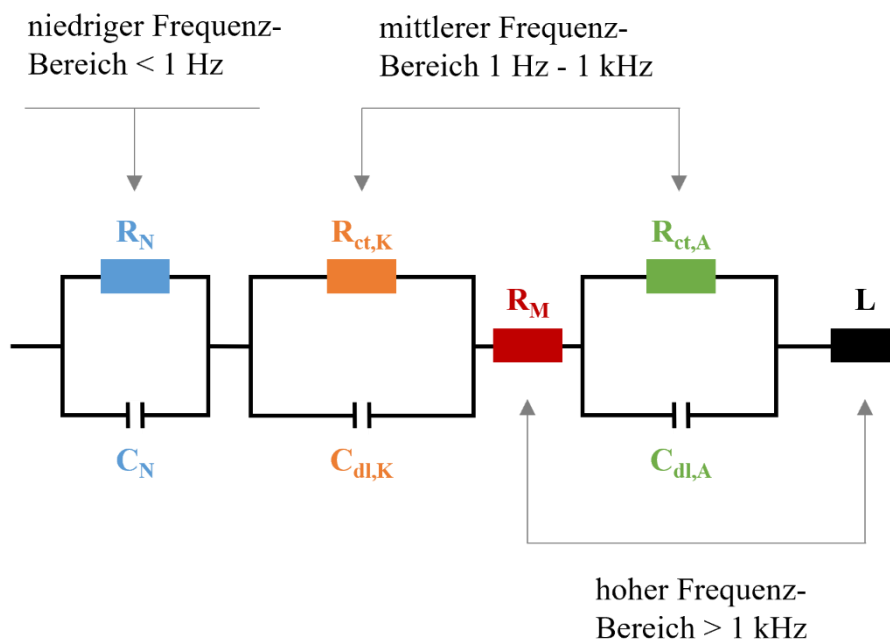
Da die Platinbeladung  $B_{Pt}$  nicht bekannt ist, wird diese so gewählt, dass der jeweils höchste Wert bei der Ermittlung der ECSA von Anode und Kathode vor der Anwendung von ASTs auf 100 % normiert wird. Dieser Wert wird anschließend auch für die anderen Berechnungen herangezogen, sodass der prozentuale Unterschied zwischen den verschiedenen Beschichtungen und ASTs ermittelt werden kann.

### Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Als weitere Messmethode für in-situ Analysen kommt die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) zum Einsatz. Damit werden die kinetischen Reaktionen der Brennstoffzelle während der Durchführung der ASTs sowie vor und nach den Tests bewertet. Im Fokus liegt dabei vorrangig der Einfluss der BP und ob eine mögliche Degradation die Performance der Brennstoffzelle durch eine Veränderung des ohmschen Widerstands der BPs und der angewandten Beschichtungen beeinflusst.

Bei dem EIS-Verfahren wird durch eine Anregung eines Systems durch ein sinusförmiges Eingangssignal ein Ausgangssignal mit der gleichen Frequenz generiert [108]. Das Ausgangssignal antwortet dabei jedoch mit einer vom Eingangssignal verschiedenen Amplitude und Phase. Über die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung kann ein Impedanzspektrum aufgenommen werden, welches Aufschluss über das frequenzabhängige Verhalten des Systems gibt [108]. Das Eingangssignal ist dabei konstant und entweder eine

Wechselspannung (potenstioatisch) oder ein Wechselstrom (galvanostatisch), während die Frequenz variabel ist [106]. Zur Beschreibung eines Impedanzspektrums können die Systemkomponenten der Brennstoffzelle in einem Ersatzschaubild dargestellt werden. Dabei ist eine Zuordnung des Membranwiderstands sowie des Durchtrittswiderstands durch die Elektroden ( $R_M$ ), den Durchtrittsreaktionen HOR und ORR an den Elektroden ( $R_{ct,A}$  und  $R_{ct,K}$ ), sowie der Diffusionseffekte durch den Nernst-Widerstand ( $R_N$ ) über entsprechende Frequenzbereiche möglich [108]. Das Ersatzschaubild für eine PEM-Brennstoffzelle mit porösen Elektroden mit den jeweiligen Frequenzbereichen ist in Abbildung 13 dargestellt.

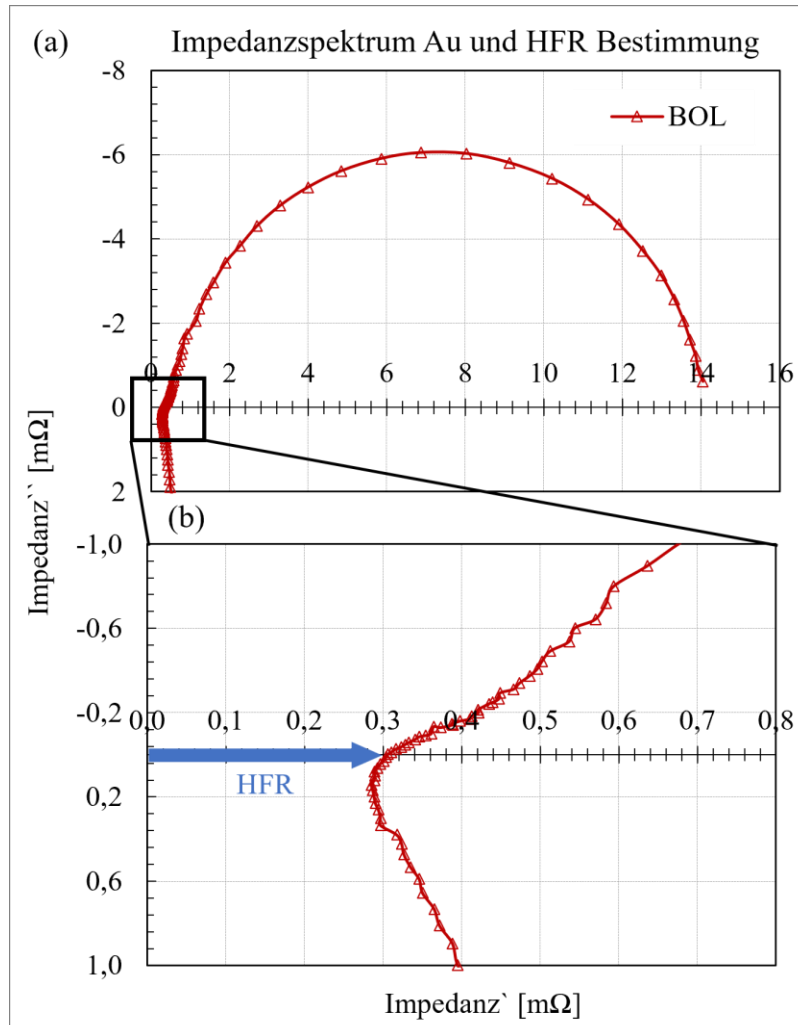


**Abbildung 13:** Ersatzschaltplan einer PEM-Brennstoffzelle mit porösen Elektroden und die Zuordnung der jeweiligen Frequenzbereiche. Eigene Darstellung nach [6], [108]

Dabei entsprechen  $C_{dl,A}$  und  $C_{dl,K}$  der Doppelschichtkapazitäten von Anode bzw. Kathode und  $C_N$  ist die Nernst-Kapazität.  $L$  entspricht der Kabelinduktivität, welche jedoch nur bei Frequenzen  $> 100$  kHz einen merklichen Einfluss hat und somit für die Messungen in dieser Arbeit als vernachlässigbar angenommen wird [106].

Da der Einfluss des Durchtrittswiderstands der BP in dieser Arbeit betrachtet werden soll, ist die Analyse des hochfrequenten Bereichs von großer Bedeutung. Vereinfacht beschrieben setzt der HFR sich aus dem Widerstand der MEA und dem Widerstand der mit der MEA in Kontakt stehenden BPs zusammen.

Wie bei den Messungen der Voltammetrie, kommt bei den Impedanzmessungen ebenfalls die elektrochemische Arbeitsstation IM6 von Zahner zum Einsatz. Diese wird galvanostatisch bei einem konstanten Strom von 2 A betrieben. Dabei wird ein Frequenzbereich von 100 kHz bis 100 mHz durchlaufen, um ein gesamtes Impedanzspektrum darstellen zu können. Die Amplitude beträgt 0,1 A<sub>Ac</sub>. Die Anode (Gegen-/Referenzelektrode) und Kathode (Arbeitselektrode) werden während der Messungen unter H<sub>2</sub>/Luft-Bedingungen bei T<sub>Einlass</sub> von 65 °C und RF von 90 % betrieben. Die Drücke an Anode und Kathode betragen 221,3 kPa<sub>abs</sub> bzw. 201,3 kPa<sub>abs</sub>. Das Spektrum wird in einem sogenannten Nyquist-Diagramm dargestellt. Durchgeführt werden die Impedanzmessungen bei jedem Versuch BOL/EOL sowie teilweise auch im Verlauf der ASTs. Zur Veranschaulichung eines Impedanzspektrums ist in Abbildung 14a exemplarisch eine Aufnahme an einem Einzellaufbau mit Au beschichteten BPs direkt nach der Konditionierung aufgetragen.



**Abbildung 14:** Impedanzspektrum (a) und Detailaufnahme zur Darstellung der Ermittlung des HFR (b) bei einem Einzellaufbau mit Au beschichteten BPs

Zu Beginn der Messung wird der hochfrequente Bereich durchlaufen, wo die induktiven Ströme durch die Zelle dominieren. Hier wird auch der HFR über den Schnittpunkt des Spektrums mit der  $x$ -Achse ermittelt, was detailliert in Abbildung 14a nachvollzogen werden kann. Um einen Bezug zur Aktivfläche ( $A_{\text{Aktivfläche}} = 300 \text{ cm}^2$ ) herstellen zu können, wird der HFR außerdem mit dieser multipliziert. Danach dominieren im mittleren Frequenzbereich ohmsche Widerstände und Ladungstransferprozesse, bevor gegen Ende der Kurve Diffusionsprozesse in den Fokus rücken.

### Gasanalytik $\text{CO}_2$

Die Gasanalytik wird als Anhaltspunkt und mögliche Quantifizierung zur Kohlenstoffkorrosion genutzt. Wie bereits beschrieben, kommt es zur Kohlenstoffkorrosion der Katalysatormaterialien und möglicherweise der BP-Beschichtungen, wenn erhöhte Potentiale wie z. B. bei Cell Reversal-



Events auftreten (siehe Kapitel 2.3.2). Dabei wird ein Teil des Kohlenstoffs in  $\text{CO}_2$  umgewandelt, welches mittels der Implementierung einer Gasanalytik gemessen werden kann. Die Gasanalytik wird nur bei den Cell Reversal-Versuchen durchgeführt, wodurch das Gas am Anodenauslass der Brennstoffzelle für die Analysen genutzt wird. Bevor das Gas analysiert werden kann, ist eine Aufbereitung notwendig: Das Gas muss heruntergekühlt und die Feuchtigkeit abgeschieden werden. Dafür kommt ein Messgasaufbereiter des Typs RAE-S der Firma JCT Analysetechnik GmbH zum Einsatz (siehe Abbildung 15-1). Das zu analysierende Gas passiert die Anlage, wo es auf ca.  $5\text{-}10\text{ }^\circ\text{C}$  abkühlt und gleichzeitig die Feuchtigkeit durch eine integrierte Kondensatpumpe abtransportiert wird. Dabei werden konstant  $60\text{ l/h}$  des Gases zur Aufbereitung zugeführt. Anschließend wird das Gas in das Analysegerät NGA 2000 MLT1 T-IR der Firma Rosemount geleitet (siehe Abbildung 15-2). Das Messprinzip beruht auf der Analyse von Infrarotstrahlung. Die Wellenlänge der absorbierten Strahlung gibt Rückschlüsse über das jeweilige Gas, die Absorptionsstärke über die Konzentration des Gases in ppm. Näheres zur Messmethode und zum Aufbau des Geräts kann der Bedienungsanleitung entnommen werden [109]. Als Messbereich werden  $0\text{-}2000\text{ ppm CO}_2$  gewählt. Nach dem Passieren des Analysegeräts wird das Gas der Abgasleitung zugeführt. Bevor das Analysegerät in den Versuchen mit AST eingesetzt wird, wird eine Kalibrierung durchgeführt. Die Kalibrierung des Nullpunkts wird mit der Zuführung von Stickstoff durchgeführt, die Kalibrierung des  $\text{CO}_2$ -Anteils mit der Umgebungsluft.

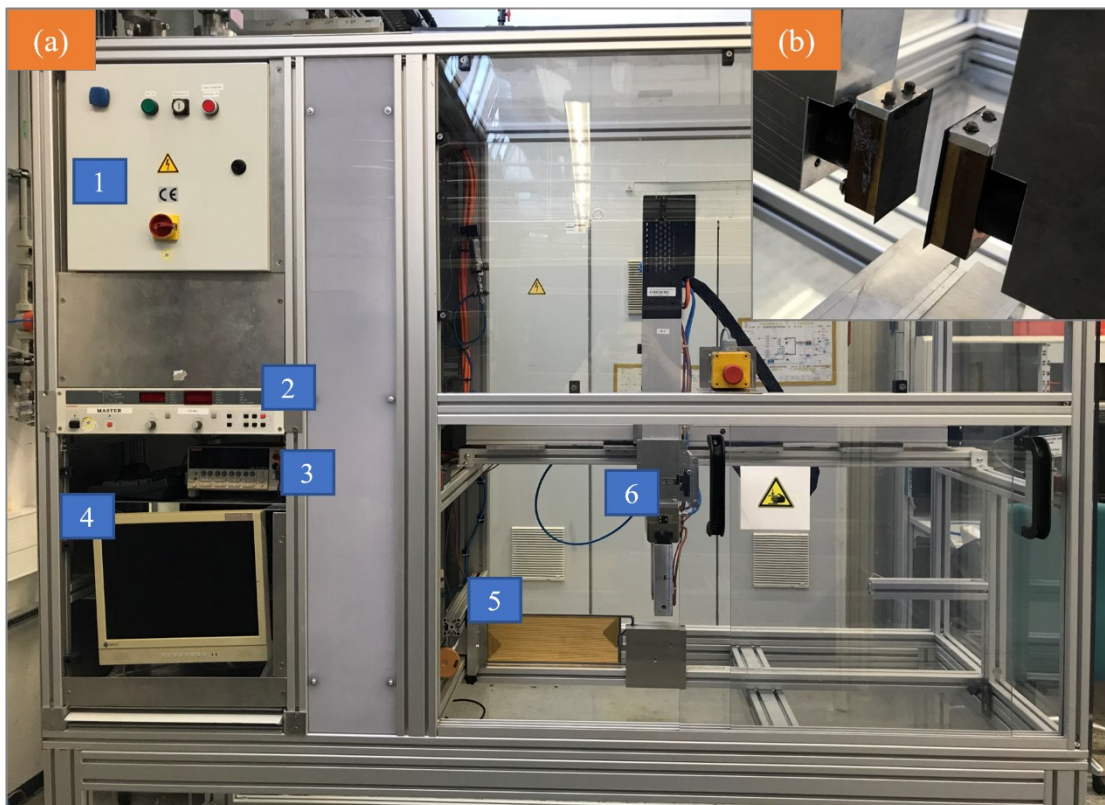


**Abbildung 15:** Hardware für die Gasanalytik der Auslassgase des Brennstoffzellenstacks (1: Messgasaufbereiter, 2: Analysegerät). Die genauere Position im Teststand kann Abbildung 11 entnommen werden

#### 3.2.2 Physikalische Analysen

##### Messung des Durchtrittswiderstands ICR

Die Bedeutung der elektrischen Leitfähigkeit der BP wurde in Kapitel 2.2 ausführlich besprochen. Damit diese möglichst hoch ist, muss der ICR nach dem Ohmschen Gesetz möglichst gering sein. Die Messung zur Ermittlung des ICR orientiert sich dabei an der von Davies et al. entwickelten Methode [22]. Diese Methode wurde in gleicher Weise oder abgewandelter Form bis heute in vielen weiteren Veröffentlichungen zur Messung von Bipolarplattenmaterialien eingesetzt, wie beispielsweise in [13], [64], [82], [110] beschrieben wird. Zur Messung des ICR wird eine Messanlage der cellcentric GmbH & Co. KG genutzt (siehe Abbildung 16).



**Abbildung 16:** ICR-Anlage (a) mit Schaltschrank (1), elektrischer Last (2), Spannungswandler (3), PC zur Steuerung (4), zu vermessender BP (5), Linearachsensystem mit pneumatischem Greifer und Elektroden (6). Der Greifer mit den Elektroden ist detaillierter in (b) dargestellt

Die zu vermessende BP wird in der Anlage fixiert und zwei jeweils gegenüberliegende goldbeschichtete Kupferelektroden angepresst. Eine GDL von Toray (TGP-H-060) wird zuvor auf die Elektroden aufgebracht, welche nach jeweils zehn vermessenen BPs ersetzt wird. Bei der

Anpressung der Elektroden wird ein Druck von  $0,4 \pm 0,02 \text{ N/mm}^2$  gewählt, der dem Druck der Verpressung des Brennstoffzellenstacks im Betrieb entspricht. Der Druck wird pneumatisch gesteuert. Das Messprinzip kann in Abbildung 17 nachvollzogen werden.

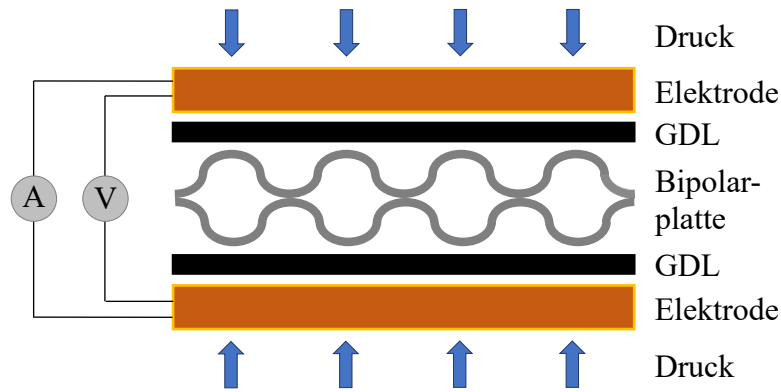


Abbildung 17: Darstellung des ICR-Messprinzip<sup>2</sup>

Der ICR setzt sich bei diesem Messaufbau aus der gemessenen Spannung durch die beiden GDLs und die BP

$$U_{ICR} = U_{GDL} + U_{BP} \quad (22)$$

sowie des angelegten Stroms ( $I_{ICR} = 10 \text{ A}$ ) und der Oberfläche der Elektroden

$$A_{Elektroden} = 25 \text{ mm} \cdot 40 \text{ mm} = 100 \text{ mm}^2 \quad (23)$$

zusammen. Um den Widerstand der GDL berechnen zu können, wird jeweils eine Messung nur mit verpressten GDLs vor ( $U_{GDL_1}$ ) und nach ( $U_{GDL_2}$ ) der Abrasterung der BP durchgeführt. Der aus beiden Werten errechnete Mittelwert der Spannungen wird anschließend von der Messung mit BP subtrahiert. Es ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der Kanalstruktur der BPs die effektive Kontaktfläche zwischen GDL und BP weniger als  $100 \text{ mm}^2$  beträgt. Dies bedeutet, dass der ICR der BP höher ist als der des nicht umgeformten Substrats. Auf Basis dessen wird der ICR der BP an der definierten Messstelle nach der folgenden Gleichung (24) auf der Grundlage des Ohmschen Gesetzes berechnet.

$$ICR = \frac{\left( U_{GDL} + U_{BP} - \frac{(U_{GDL_1} + U_{GDL_2})}{2} \right)}{I_{ICR}} \cdot A_{Elektroden} \quad (24)$$

<sup>2</sup> Darstellung basierend auf [100]. Wiederveröffentlicht mit Erlaubnis von Elsevier. Gleiches gilt für Abbildung 19.

Die Spannung wird an jedem Messpunkt jeweils 10 s nach dem Verpressen der Elektroden aufgezeichnet. Jede Platte wird über ihre gesamte aktive Fläche an 36 Punkten gemessen und daraus ein Mittelwert gebildet. Vor jeder neuen Messreihe werden zunächst zwei Messungen an Dummy-Platten durchgeführt, um das System auf eine konstante Betriebstemperatur zu bringen. Um den Einfluss der ASTs zu bewerten, werden die Messungen bei jeder Versuchsreihe BOL und EOL durchgeführt.

#### **Ermittlung der Kernrautiefe $R_k$ durch Weißlichtinterferometrie**

Zur weiteren Qualifizierung der BPs wird die Topografie und Rauheit der Oberfläche näher betrachtet. Dazu wird die Kernrautiefe  $R_k$  gemessen und das Oberflächenprofil abgebildet. In verschiedenen Veröffentlichungen wurde gezeigt, dass diese Parameter einen signifikanten Einfluss auf den ICR und die Performance der BP haben können [23], [111]–[113]. Durch eine erhöhte Rauheit der Oberfläche der BP wird die Kontaktfläche zur GDL verringert und der Stromfluss über die geringeren Kontakte verengt, wodurch die Spannung an den Grenzflächen abfällt und sich der ICR erhöht. Im Brennstoffzellenaufbau ist dabei auch von entscheidender Bedeutung, wie sich die geometrischen Strukturen der Grenzflächen von BP und GDL zusammenfügen [111].

Die Messung der Oberflächenbeschaffenheit wird mittels Weißlichtinterferometrie (WLI) durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein kontaktloses Messverfahren, das sich die Interferenz von einer Lichtquelle mit breitem Spektrum (Weißlicht) zu Nutze macht, um Höhenprofile im Nanometerbereich abbilden zu können [114]. Zunächst wird dabei der von der Lichtquelle ausgesendete Strahl in Proben- und Referenzstrahl aufgespalten. Der Probenstrahl trifft dabei auf das Messobjekt und der Referenzstrahl auf einen Spiegel und die reflektierte Strahlung wird überlagert. Durch unterschiedliche Kohärenzlängen können somit Informationen über die Oberfläche gewonnen werden [114].

$R_k$  ist als die Tiefe des Rauheitskernprofils in der DIN EN ISO 13565-2: 1998 definiert [115]. Dieser Wert kann anhand der Abbott-Kurve abgeleitet werden, die die Unterschiede in der Profilform einer Oberfläche veranschaulicht. Dafür werden die reduzierte Spitzenhöhe  $Rp_k$  und die reduzierte Riefentiefe  $Rv_k$  ausgeschlossen. Als Messgerät wird das NewView 9000 Profilometer von Zygo verwendet. Für die Übersichtsmessungen der Oberflächentopografie beträgt die Größe der Messfelder  $0,55 \cdot 0,55 \text{ mm}^2$ . Zur Bestimmung der Kernrauhigkeit werden pro BP drei Detailmessungen mit einer Messfeldgröße von  $0,55 \cdot 0,55 \text{ mm}^2$  an drei benachbarten Stegen oder Kanälen durchgeführt. Auch hier werden die Messungen für einen Vergleich jeweils BOL und EOL durchgeführt. Die Analysen werden von der Mercedes-Benz AG in Stuttgart-Untertürkheim durchgeführt.

#### **Mikroskopische Analysen der Bipolarplatten und katalysatorbeschichteten Membranen**

Für die Beurteilung von möglichen Veränderungen der Bipolarplattenbeschichtungen durch die Anwendung der ASTs sind weitere Analysen der Oberfläche nötig. Dafür kommt die Rasterelektronenmikroskopie (REM) zum Einsatz, um die Strukturen detailliert betrachten zu können. Gleichzeitig werden auch Aufnahmen mittels EDX durchgeführt, um eine Aussage über die Zusammensetzung der vorliegenden Bestandteile der Beschichtung und des Bipolarplattengrundmaterials treffen zu können. Das EDX wird als Erweiterung des REM eingesetzt, wobei Auflösungen im  $\mu\text{m}$ -Bereich erreichbar sind [116]. Dabei wird die Oberfläche des zu untersuchenden Werkstücks mit einem feinen Elektronenstrahl energetisch angeregt. Die ausgesendete Röntgenstrahlung ist elementspezifisch, wodurch eine genauere Zuordnung ermöglicht wird [116].

Mittels dieser mikroskopischen Analyse werden nicht nur die BPs näher betrachtet, sondern auch die mit Katalysator beschichteten Membranen (engl. *catalyst coated membranes*, CCMs). Durch die hohe Auflösung der verschiedenen Schichten (Anode, Membran, Kathode) durch das REM kann deren Dicke und somit Veränderungen zwischen BOL und EOL bestimmt werden. Dies dient dazu, einen möglichen Einfluss der Bipolarplattenbeschichtung auf die Dickenveränderung der CCM-Schichten unter dem Einfluss der ASTs zu erkennen und quantitativ zu ermitteln.

Die Bipolarplattenanalysen werden mit dem Supra 40VP von Zeiss durchgeführt. Zur Platzierung im REM werden die zu untersuchenden Bereiche der BP mit einer Größe von  $2 \cdot 2 \text{ cm}^2$  ausgeschnitten. Der Arbeitsabstand beträgt 8,5 mm und als beschleunigende Spannung wird 5 kV gewählt. Für die Elementerfassung mittels EDX kommt die Analyseeinheit Oxford INCA Energy 3502 zum Einsatz. Dabei wird ebenfalls ein Arbeitsabstand von 8,5 mm und eine beschleunigte Spannung von 5 kV gewählt.

Für die Analyse der CCM kommt ein anderes REM zum Einsatz, das MIRA 3 XMU von Tescan. Die Probengröße der CCM-Ausschnitte beträgt  $1 \cdot 1 \text{ cm}^2$  und die Probenpräparation, bevor die Ausschnitte unter dem REM analysiert werden können, wird mit dem Ion Milling System von Hitachi durchgeführt. Dabei werden die Proben mit einem Ar-Ionenstrahl poliert. Die anschließenden Analysen mittels REM werden mit den Konfigurationen für WD von 15,2 mm und EHD von 15 kV durchgeführt. Die Messungen werden an vier charakteristischen Positionen der CCM durchgeführt: Anodeneinlass/-auslass und Kathodeneinlass/-auslass (siehe Abbildung 18).



**Abbildung 18:** Bereiche der CCM REM Analysen: Anodeneinlass (a), Kathodenauslass (b), Kathodeneinlass (c) und Anodenauslass (d) am Beispiel einer Anodenhalschale mit Au-Beschichtung

Über das Bildbearbeitungsprogramm ImageJ wird die durchschnittliche Dicke der CCM-Komponenten durch die Messung der Fläche der jeweiligen Komponente geteilt durch die Gesamtlänge der Fläche ermittelt.

Wie bei allen vorherigen Messungen werden auch bei den REM- und EDX-Messungen die Analysen jeweils vor und nach den in-situ Brennstoffzellenversuchen durchgeführt. Die Aufnahmen der untersuchten Materialien werden von der Mercedes-Benz AG in Stuttgart-Untertürkheim und der ATU GmbH – Analytik für Technik und Umwelt in Herrenberg vorgenommen.

#### **Röntgenphotoelektronenspektroskopie**

Das Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Verfahren (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) nutzt anders als das EDX-Verfahren primär monochromatische Röntgenstrahlung für die Analyse von Werkstoffen [116]. Es ist ein vielfältiges Messverfahren, mit dem sich u. a. Multielementanalysen und die Bestimmung von Bindungszuständen von Elementen durchführen lassen. Durch den Röntgenstrahl werden zunächst Photoelektronen an der Oberfläche der zu untersuchenden Probe (in der Regel handelt es sich dabei um Mg-K $\alpha$ - oder Al-K $\alpha$ -Strahlung) emittiert. Durch die Bestimmung ihrer kinetischen Energie kann die Bindungsenergie ermittelt werden, welche einem Element und dessen jeweiliger Oxidationsstufe zugeordnet werden kann. Neben der Erfassung des chemischen Zustands des jeweiligen Elements ist ein großer Vorteil gegenüber dem EDX Verfahren, dass die Oberfläche sehr genau im niedrigen Nanometerbereich (Informationstiefe ca. 0,5-5 nm) detektiert werden kann [116].

Die XPS-Messungen kommen zum Einsatz, um zuvor mittels REM und EDX betrachtete Oberflächenstrukturen der BPs detaillierter analysieren zu können. Dabei können die Unterschiede der Zusammensetzung der Kohlenstoffbeschichtungen im Hinblick auf die Fertigungsabfolge und der Einfluss der ASTs analysiert werden. Außerdem können auch vorliegende Korrosionsprodukte

genau bestimmt werden, was für die elektrische Leitfähigkeit der BP und eine mögliche Vergiftung der MEA von Bedeutung ist. Kombiniert werden die Messungen mit einer Tiefenprofilanalyse mit Feinvermessungen durch die Abtragung von Oberflächenschichten durch Ionensputtern.

Durchgeführt werden die XPS-Analysen mit dem Axis Nova ESCA System von Kratos. Der Winkel der Elektronen beträgt 90 Grad. Für die Erstellung der Übersichtsspektren wird eine Punktgröße von  $300 \cdot 700 \mu\text{m}^2$  verwendet. Das Sputtern für die Tiefenprofilanalyse wird mittels Ar-Ionen durchgeführt. Dabei wird eine Ionenenergie von 4000 eV über einen variablen Zeitraum – je nach untersuchter Probe – verwendet. Die Fläche des Sputterabtrags beträgt dabei  $3000 \cdot 3000 \mu\text{m}^2$ . Die Messung der Bindungsenergien wird verteilt über die Sputterzeit mehrmals auf einer Fläche von  $110 \cdot 110 \mu\text{m}^2$  vorgenommen. Dabei werden die Elemente C, O<sub>2</sub>, Cr, Fe und N in 0,1-eV-Schritten gemessen. Zur Durchführung der Messungen werden Ausschnitte aus der BP mit einer Größe von  $2 \cdot 2 \text{ cm}^2$  genutzt. Wie ein Teil der REM- und EDX-Messungen werden die XPS-Aufnahmen von der ATU GmbH – Analytik für Technik und Umwelt in Herrenberg durchgeführt.

#### **Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma**

Wenn Metallionen aufgrund erhöhter Potentiale aus den BPs herausgelöst werden, kann dies zu einer Kontamination und Vergiftung der Membran der CCM führen. Durch die Verdrängung von Protonen von den sauren Stellen zu den Sulfonsäuregruppen der Polymerelektrolytmembran wird die Protonenleitfähigkeit drastisch verringert [117]. Der Einfluss von Kontamination der CCM durch Metallionen auf die PEM-Brennstoffzellenperformance wurde bereits in anderen Arbeiten näher untersucht, wie z. B. in [52], [118]. Das Ergebnis dieser Arbeiten ist, dass Metallionen die Leistung der Brennstoffzelle signifikant verschlechtern können. Aus diesen Gründen werden die CCMs, welche in den Versuchen mit den beschichteten BPs eingesetzt werden, näher auf Metallionen untersucht. Beim Vergleich mit einer unbenutzten CCM wird analysiert, ob der Einsatz der Kohlenstoffbeschichtungen post-coat und pre-coat zu einem Herauslösen von Metallionen der Zwischenschicht oder des Grundmaterials führt und ob diese Ionen in der CCM detektiert werden können. Dabei steht wie bei allen bisherigen Analysen zudem der Einfluss des Einsatzes des pre-coat Verfahren und der partiellen Beschichtung im Vordergrund. Die Referenzbeschichtung Au dient dabei als Abgrenzung zu einer chemisch beständigen Beschichtung.

Als Analyseverfahren kommt die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*, ICP-OES) Verfahren zum Einsatz. Dabei wird die zu untersuchende Lösung mit den enthaltenen Ionen zunächst zerstäubt und in Aerosole umgewandelt [119]. Diese Aerosole werden im Plasma angeregt, wobei



die enthaltenen Ionen eine charakteristische Strahlung mit elementspezifischer Wellenlänge abgeben, welche entsprechend zugeordnet werden kann [119].

Für die Analyse der Metallionen wird die zu untersuchende CCM-Probe für den Erhalt der Lösung zunächst in einer Mischung aus HCl:HNO<sub>3</sub> im Verhältnis 3:1 für drei Stunden bei einer Temperatur von 95-100 °C aufgeschlossen. Anschließend werden die Bestandteile mittels ICP-OES mit dem Agilent ICP-OES-Spektrometer der Serie 720 mit einer Leistung von 1,2 kW und einem Plasmagasvolumenstrom von 16.500 nccm bestimmt. Für jede CCM werden drei Proben (Einlass, Mitte, Auslass) mit einer Größe von 3 · 3 cm<sup>2</sup> in einer Lösung untersucht und ein Profil für den Anteil der Metallionen erstellt. Durchgeführt werden die Messungen von der ATU GmbH – Analytik für Technik und Umwelt in Herrenberg.

### 3.3 Methodik zur Validierung der Degradation von Bipolarplatten

Bei der Entwicklung der in-situ Zyklen findet eine Orientierung am Realbetrieb der PEM-Brennstoffzelle statt und es wird berücksichtigt, welche Betriebszustände ein großes Schädigungspotential für die Brennstoffzellenkomponenten und insbesondere für die BP darstellen. SUSVD-Vorgänge und die Wasserstoffverarmung wurden als besonders gefährlich identifiziert, da dabei stark erhöhte Potentiale auftreten können (siehe Kapitel 2.3.2). Um die Testzeit zu reduzieren und unterschiedliche Beschichtungssysteme für metallische BPs untersuchen zu können, werden diese Zyklen als ASTs entwickelt.

#### 3.3.1 Start-up/Shut-down

Der Einfluss von SUSVD-Prozessen unter Luft/Luft-Bedingungen auf die Degradation der Brennstoffzelle wurde ausführlich in Kapitel 2.3.2 diskutiert. Die Entwicklung des SUSVD-Zyklus wird in Bezug auf den Ablauf und die Parameter sehr nahe am realen Fahrzyklus konzipiert. Da die Luft/Luft-Bedingungen nur während des Anfahrens herrschen und während des Abschaltens ein H<sub>2</sub>-Übertritt an der Kathode durchgeführt wird, wird der Zyklus in den weiteren Erläuterungen als Start-up/Kathoden-Sog (engl. *start-up/cathode-soak*, SUCS) bezeichnet. Alle SUCS-Zyklen werden bei einer Temperatur von 47 °C durchgeführt. Dies ist der niedrigste mögliche Wert, der aufgrund von Prüfstandsbeschränkungen bei der Temperaturregelung der Befeuchter möglich ist. Abbildung 19 zeigt den Strom und die durchschnittliche Zellspannung für die verschiedenen Phasen eines Zyklus mit den verschiedenen Betriebsbedingungen. Im Einzelnen setzt sich ein Zyklus wie folgt zusammen:



## 1. Luftspülung

Um einen Luft/Luft-Start zu simulieren, muss die Anode zunächst mit Luft gefüllt werden. Dazu wird die Anodengaszufuhr über ein 3-Wege-Ventil von H<sub>2</sub> auf Luft umgestellt. Dabei findet kein Luftstart statt, da auf der Kathode aufgrund eines zuvor durchgeführten Übergangs von der Anode bereits H<sub>2</sub> vorhanden ist. Dies stellt einen späteren Zyklusschritt dar. Da die Luft aus Sicherheitsgründen nicht durch den H<sub>2</sub>-Befeuchter strömen darf und der Prüfstand nur mit einem Befeuchter ausgestattet ist, wird hier unbefeuchtete Luft genutzt. Um die gewünschte Zellbefeuchtung während des Startvorgangs zu erreichen, wird die Kathode weiterhin mit befeuchteter Luft angeströmt. Zur Überprüfung, ob die gewünschte Befeuchtung vorliegt, werden vorab Analysen mittels Impedanzmessungen durchgeführt. Da die vorliegende Feuchte im Stack direkt den HFR beeinflusst, kann somit ermittelt werden, ob die Zellen ausreichend befeuchtet sind. Zusätzlich wird der Luftstrom an der Anode nach 60 s von 3,5 l/min auf 2 l/min reduziert, um den Anteil an trockener Luft gering zu halten. Insgesamt dauert dieser Zyklusabschnitt 160 s. Von großer Bedeutung sind in diesem Schritt die einzelnen Zellspannungen. Diese müssen vor dem Startvorgang 0 V<sub>Zelle</sub> betragen, damit die O<sub>2</sub>-Konzentration an Anode und Kathode gleich ist. Die O<sub>2</sub>-Konzentration an der Anode kann über die Nernst-Gleichung (siehe Kapitel 2.1.1 Gleichung (9)) bestimmt werden. Dabei ist  $E$  das Potential der Halbzelle,  $E^0$  das Standardpotential der Halbzelle,  $R$  die universelle Gaskonstante  $8,314 \frac{J}{mol \times K}$ ,  $T$  die Temperatur in K,  $z$  die Anzahl der Elektronen ( $z = 4$ ),  $F$  die Faraday-Konstante  $96485,332 \frac{C}{mol}$  und  $a$  die Aktivität des jeweiligen Redoxpartners mit den jeweiligen Stöchiometrikoeffizienten  $\nu_i$ .

$$E_{Zelle} = E_K - E_A = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{[p_{O_2}]_K^{\frac{1}{2}} \cdot [p_{H_2}]_K}{[p_{H_2O}]_K} -$$

$$E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{[p_{O_2}]_A^{\frac{1}{2}} \cdot [p_{H_2}]_A}{[p_{H_2O}]_A} \quad (25)$$

Anstelle von Konzentrationen werden für die Gase Partialdrücke verwendet. In dem hier dargestellten Fall sind  $[p_{O_2}]_x$ ,  $[p_{H_2}]_x$  und  $[p_{H_2O}]_x$  die Partialdrücke von O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und Wasser bei der Kathode und Anode. Gleichung (25) kann vereinfacht wie folgt gekürzt werden:

$$E_{Zelle} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{[p_{O_2}]_K}{[p_{O_2}]_A} \quad (26)$$

Durch Umstellen der Gleichung (26) kann die O<sub>2</sub>-Konzentration an der Anode mit folgender Gleichung (27) berechnet werden:

$$[p_{O_2}]_A = [p_{O_2}]_K \cdot (e^{(E_{Zelle} \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T})})^{-1} \quad (27)$$

Aufgrund des kontinuierlichen Luftstroms an der Kathode vor dem Startvorgang entspricht die O<sub>2</sub>-Konzentration auf der Kathodenseite  $[p_{O_2}]_K$  der O<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre ( $[p_{O_2}]_K = 0,21$ ).

## 2. Start-up

Da sich nun sowohl an der Anode als auch an der Kathode nur Luft im Brennstoffzellensystem befindet, wird der Startvorgang durchgeführt. Befeuchteter Wasserstoff strömt dabei mit einem definierten Volumenstrom auf die Anode. Je nach Parametersatz beträgt der H<sub>2</sub>-Volumenstrom 8 l/min oder 1,8 l/min bei einem Eingangsdruck von 121,3 kPa<sub>abs</sub>. In der Kathode beträgt der Luftstrom 8 l/min mit dem gleichen Eingangsdruck wie H<sub>2</sub>. Die Verweilzeit  $\tau$ , die H<sub>2</sub> benötigt, um den Anodenraum vom Einlass bis zum Auslass vollständig zu passieren beträgt 0,20 s bzw. 0,83 s. Die Verweilzeit  $\tau$  kann mittels Gleichung (28) berechnet werden [120]:

$$\tau = \frac{V^{FF} + V^{GDL}}{\dot{V}_{T,p,RF}^{Befeuchtet}} = \frac{V^{FF} + V^{GDL}}{\dot{V}_0^{Trocken} \cdot \frac{p_0}{p_{Gas}} \cdot \frac{T}{T_0}} \quad (28)$$

Dabei betragen die Referenzwerte für die Temperatur  $T_0 = 273,15 \text{ K}$  und für den atmosphärischen Druck  $p_0 = 101,3 \text{ kPa}_{abs}$ .  $V^{FF}$  ist das Volumen des Flussfelds der BP, durch das das Gas strömt ( $V^{FF} = 5,1 \text{ cm}^3$ ).  $V^{GDL}$  entspricht dem freien Volumen der GDL. Da der Wert von  $V^{GDL}$  nicht bekannt ist, werden zwei Referenzwerte aus anderen Veröffentlichungen benutzt und daraus der Mittelwert gebildet ( $V^{GDL} = 4,11 \text{ cm}^3$ ) [89], [120].  $\dot{V}_{T,p,RF}^{Befeuchtet}$  ist der tatsächliche Gasdurchsatz (befeuchtet) bei der Temperatur T, der relativen Feuchte RF und dem Zelldruck  $p_{Zelle}$ .  $\dot{V}_{T,p,RF}^{Befeuchtet}$  lässt sich aus dem Gasdurchsatz (trocken) unter Standardbedingungen  $\dot{V}_0^{Trocken}$ , dem Wassersättigungsdruck  $p_T^{H_2O,sat}$  und dem idealen Gasgesetz mit  $p_{Gas} = p_{Zelle} - p_{H_2O} = p_{Zelle} - RF \cdot p_T^{H_2O,sat}$  berechnen.

Während des Startvorgangs bewegt sich die durchschnittliche Zellspannung von 0 V<sub>Zelle</sub> bis 1,05 V<sub>Zelle</sub>. Die Gase fließen unter den gegebenen Bedingungen 12 s lang. Bei einer Erhöhung von  $\tau$  verlängert sich die Gasflusszeit, da der geringere H<sub>2</sub>-Durchfluss an der Anode mehr Zeit benötigt, um den Short Stack durch das Rohrsystem zu erreichen. Außerdem wird die Zeit der Spülung mit H<sub>2</sub> nach dem Startvorgang verlängert, damit genügend Wasserstoff zur Aufrechterhaltung der Spannung im nachfolgenden Zyklusschritt zur Verfügung steht.

### 3. Normalbetrieb

Beim anschließenden Normalbetrieb wird das Fahren bei niedriger Last über 60 s simuliert. Dabei beträgt die Stromdichte  $0,1 \text{ A/cm}^2$  unter normalen Gasbedingungen. Der Volumenstrom von  $\text{H}_2$ /Luft (Anode/Kathode) beträgt dabei 12/14 l/min, der Druck 121,3/111,3  $\text{kPa}_{\text{abs}}$ .

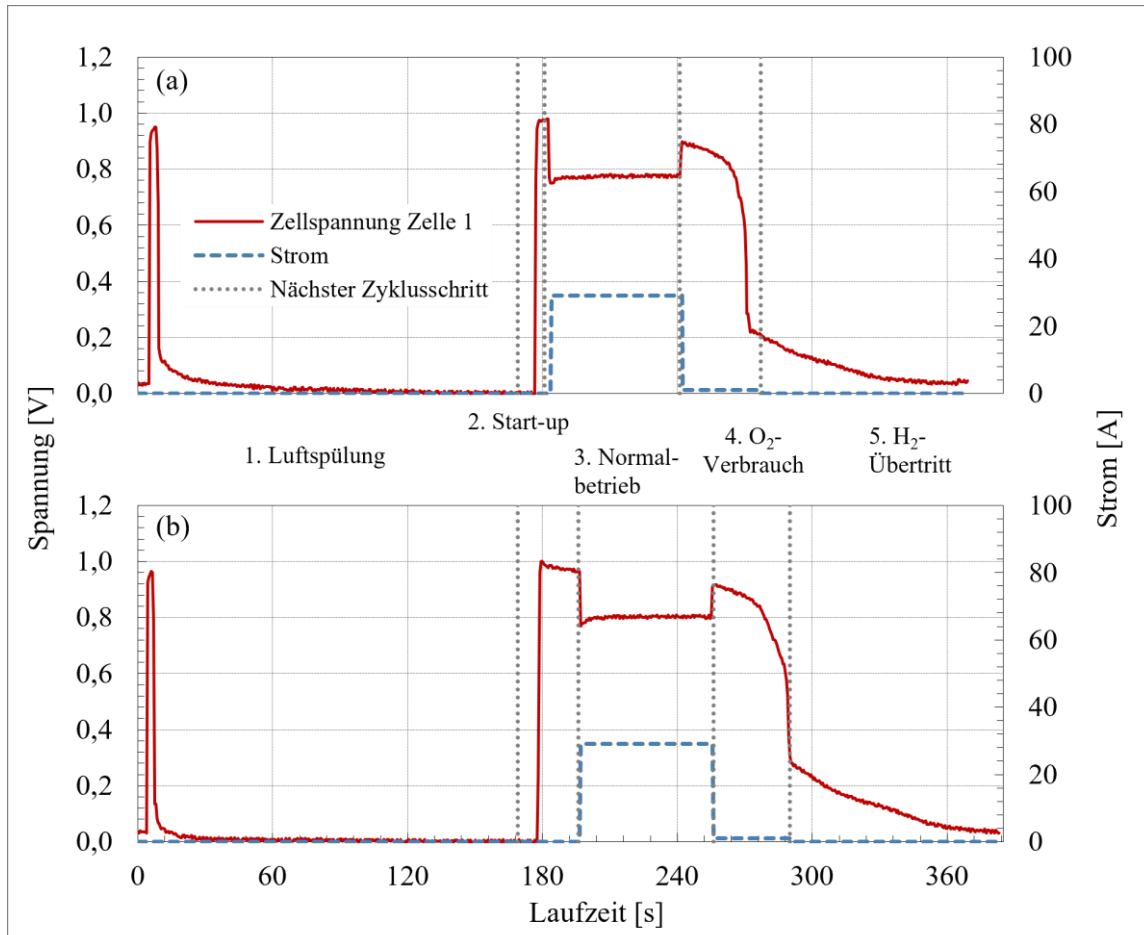
### 4. $\text{O}_2$ -Verbrauch

Im Realbetrieb würde im nächsten Schritt das Fahrzeug für das Abschaltverfahren vorbereitet werden. Im Zyklus fließt nun Wasserstoff weiterhin zur Anode mit einem Volumenstrom von 12 l/min, während der Luftstrom zur Kathode gestoppt wird. Durch gleichzeitiges Anlegen eines geringen Stroms von 2 A wird der Sauerstoff an der Kathode langsam verbraucht. Dadurch fällt die Spannung langsam ab. Bei einer Stackspannung von  $0,6 \text{ V}_{\text{Stack}}$  wird der Strom abgeschaltet. Dieser Zyklusschritt hat eine Dauer von ca. 25-35 s.

### 5. $\text{H}_2$ -Übertritt

Im letzten Zyklusschritt wird der Volumenstrom des Wasserstoffs konstant auf 12 l/min gehalten. Da im vorigen Schritt die Luft an der Kathode weitgehend verbraucht wurde und keine weitere Luftzufuhr erfolgt, findet ein Wasserstoffsog statt, bei dem  $\text{H}_2$  von der Anode zur Kathodenseite diffundiert. Dadurch sinkt die durchschnittliche Zellspannung weiter auf  $0,05 \text{ V}_{\text{Zelle}}$  über einen Zeitraum von 90 s.

Insgesamt dauert ein kompletter Zyklus zwischen 360 und 385 s. Der Zyklus wird pro Experiment 2000 Mal wiederholt.



**Abbildung 19:** Darstellung der Spannung und des Stroms des SUCS-Zyklus mit der Bezeichnung der Zyklusschritte für eine RF von 70 % und eine Verweilzeit  $\tau$  von 0,20 s (a), sowie eine RF von 140 % und einer Verweilzeit  $\tau$  von 0,83 s (b).  $T_{\text{Einlass}}$  beträgt für beide Parametervariationen 47 °C

### 3.3.2 Wasserstoffverarmung

Um den Einfluss von Wasserstoffverarmung und der daraus folgenden Umkehrung der Zellspannung in den negativen Bereich – dem sogenannten Cell Reversal – auf die Brennstoffzelle und die metallischen BP mit unterschiedlichen Beschichtungen zu bewerten, wird ein Alterungszyklus entwickelt. Detaillierte Erläuterungen zur Ursache und Auswirkung der Wasserstoffverarmung auf die Lebensdauer der Brennstoffzellenkomponenten kann Kapitel 2.3.2 entnommen werden. Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Zyklus basiert auf dem Zyklus von Bentele et al., in welchem ein kontinuierlicher Wechsel von Normalbetrieb und Cell Reversal-Betrieb durchgeführt wird [96]. Ziel ist es, ein realistisches Szenario der H<sub>2</sub>-Unterversorgung zu simulieren, wie es beim Betrieb mit blockierten Flussfeldkanälen der BPs, z.B. durch Eis oder Wasser, auftreten kann [121]. Im angewandten Cell Reversal-Zyklus wird ein normaler

Fahrzeugbetrieb durch einen konstanten Lastpunkt nach jedem Cell Reversal-Event simuliert, bis die resultierende Spannung im negativen Bereich unter dem Schwellenwert von  $-1,8 V_{\text{Stack}}$  liegt. Der Spannungswert des Stacks wird so gewählt, weil über das CVM Spannungswerte im negativen Bereich nicht darstellbar sind, wie in Kapitel 3.2.1 erläutert wurde. Die Gastemperatur am Einlass des Stacks beträgt während des gesamten Prüfzyklus  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , um die Bedingungen beim Anfahren des Fahrzeugs zu simulieren. Es wird eine Überbefeuchtung der Zelle von  $120\%$  angestrebt, um den Einfluss von Flüssigwasser zur Erzeugung eines ionischen Kontakts zwischen MEA und BP in bestimmten Bereichen des Flussfelds zu untersuchen. Die Befeuchtung kann auch teilweise etwas höher ausfallen. Der Cell Reversal-Zyklus, der in Abbildung 20 dargestellt ist, setzt sich wie folgt zusammen:

#### **1. Leerlaufspannung, OCV**

Zu Beginn des Zyklus und nach jedem weiteren Cell Reversal-Zyklus wird die Vorbereitung auf den Normalbetrieb durchgeführt. Dies wird unter  $\text{H}_2/\text{Luft}$ -Bedingungen (Anode/Kathode) über den Zeitraum von  $145\text{ s}$  durchgeführt. Der Volumenstrom liegt dabei konstant bei  $8/8\text{ l/min}$  (Anode/Kathode). Dabei bleibt der Strom bei  $0\text{ A}$ , wodurch eine Leerlaufspannung vorliegt. Der Wasserstoff sowie die Luft fließen während dieses Zyklusschrittes durch den Befeuchter.

#### **2. Normalbetrieb, Leistungspunktaufnahme**

Im zweiten Zyklusschritt wird ein Normalbetrieb durchgeführt, um eine Fahrt des Fahrzeugs zu simulieren. Zudem wird der Normalbetrieb dazu genutzt, einen Leistungspunkt bei konstanten Bedingungen aufzunehmen und somit einen Vergleich der Zellspannung über den Verlauf der Cell Reversal-Zyklen durchführen und ein Spannungsprofil aufzeichnen zu können. Der Normalbetrieb findet bei einer Stromdichte von  $0,65\text{ A/cm}^2$  über einen Zeitraum von  $120\text{ s}$  statt. Davor wird ein Übergang von  $0\text{ A/cm}^2$  auf die Stromdichte von  $0,3\text{ A/cm}^2$  durchgeführt, welche für  $30\text{ s}$  gehalten wird. Der direkte Lastsprung auf  $195\text{ A}$ , was der Stromdichte  $0,65\text{ A/cm}^2$  entspricht, wäre andernfalls zu groß. Durch diesen Übergang kann sich die Zellspannung zunächst auf niedrigerem Niveau stabilisieren. Dieser Schritt wird unter  $\text{H}_2/\text{Luft}$ -Bedingungen (Anode/Kathode) durchgeführt, wobei der Volumenstrom der Gase  $2,7/6,5\text{ l/min}$  beträgt, was einer Stöchiometrie von  $2/2$  im Leistungspunkt entspricht. Die Drücke betragen dabei  $151,3/131,3\text{ kPa}_{\text{abs}}$  (Anode/Kathode).

#### **3. $\text{N}_2$ -Spülung**

Anschließend wird die Vorbereitung auf die Wasserstoffunterversorgung und somit auf das Cell Reversal-Event durchgeführt. Dafür muss der gesamte Wasserstoff aus dem Anodenkreislauf entfernt werden, was durch Spülen mit  $\text{N}_2$  erreicht wird. Um die gewünschten Feuchtebedingungen

beibehalten zu können, fließt der Stickstoff dabei durch den Anodenbefeuchter. Da dieser auch komplett mit  $H_2$  aus dem vorangegangenen Normalbetrieb gefüllt ist, muss die  $N_2$ -Spülung mit einem hohen Volumenstrom über einen ausreichenden Zeitraum durchgeführt werden. Vorversuche haben ergeben, dass der Stickstoffspülvorgang für 170 s durchgeführt werden sollte, wobei in 130 s davon ein hoher Volumenstrom von 8 l/min beibehalten werden soll. Auf der Kathode fließt dabei parallel über den gesamten Zeitraum weiterhin Luft mit ebenfalls überwiegend 8 l/min, damit es zu keinen erhöhten Druckdifferenzen zwischen Anode und Kathode kommt, was zu einer Belastung der MEA führen könnte.

#### 4. Reversal 0,2 A/cm<sup>2</sup>

Im vierten Zyklusschritt findet nun die Zellumkehr bzw. das Cell Reversal statt. Dabei soll eine Wasserstoffverarmung beim Anfahrvorgang simuliert werden. Daher wird ein niedriges Lastniveau von 60 A gewählt, was einer Stromdichte von 0,2 A/cm<sup>2</sup> entspricht. Die Zellspannung springt dabei sofort in den negativen Bereich, was durch die gründliche  $N_2$ -Spülung in Schritt drei gewährleistet wird. Die Gasbedingungen dabei sind nach wie vor  $N_2$ /Luft (Anode/Kathode) mit einem Volumenstrom von 1,5/2,1 l/min und Druck von 131,3/116,3 kPa<sub>abs</sub> über einen Zeitraum von 110 s.

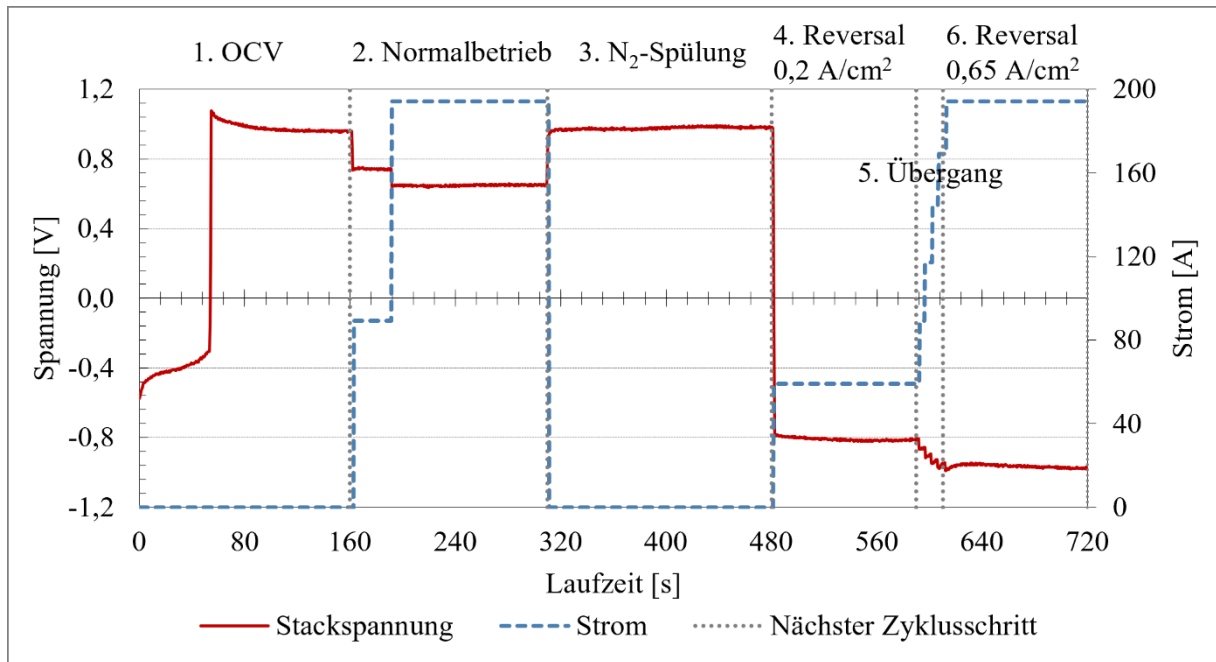
#### 5. Übergang

Vorversuche haben gezeigt, dass bei negativer Zellspannung und einem zu großem Lastsprung von 60 A auf 195 A es zu einem kurzzeitig starken Abfallen der Spannung bis auf unter -1,8 V<sub>Stack</sub> kommen kann. Da die Spannung sich dadurch unter dem Schwellenwert befindet, wird der Test frühzeitig abgebrochen. Um dies zu verhindern, wird ein Übergang in kleineren Lastsprüngen über insgesamt 20 s implementiert. Die Stromdichte wird somit schrittweise von 90 A/cm<sup>2</sup> über 118 A/cm<sup>2</sup> und 145 A/cm<sup>2</sup> bis 170 A/cm<sup>2</sup> erhöht und nach jedem Schritt das neue Lastniveau für 5 s gehalten. Es liegen nach wie vor die Bedingungen  $N_2$ /Luft (Anode/Kathode) vor und der Volumenstrom sowie der Gasdruck wird zur Vorbereitung auf den letzten Zyklusschritt gleich zu Beginn auf 2,7/6,5 l/min bzw. 151,3/131,3 kPa<sub>abs</sub> erhöht.

#### 6. Reversal 0,65 A/cm<sup>2</sup>

Der letzte Zyklusschritt simuliert ein Cell Reversal-Event während der Fahrt. Die Stromdichte beträgt dabei 0,65 A/cm<sup>2</sup> und die Gasbedingungen  $N_2$ /Luft (Anode/Kathode) liegen seit Schritt vier mit einer theoretischen Stöchiometrie (falls Wasserstoff fließen würde) von 2/2 vor. Der Volumenstrom und der Druck sind Schritt fünf zu entnehmen. Dieser Zyklusschritt dauert, ebenfalls wie Schritt vier, 110 s. Die Zellspannung bewegt sich jetzt in der Regel auf dem niedrigsten Niveau.

Insgesamt dauert ein kompletter Cell Reversal-Zyklus mit Übergängen zwischen den Zyklusschritten 720 s mit einer Gesamtzeit im negativen Spannungsbereich von 240 s. Nach 50 Cell Reversal-Zyklen wird eine Polarisationskurve aufgezeichnet, ebenso am Ende des Tests, wenn das Abbruchkriterium von  $E \leq -1,8 \text{ V}_{\text{Stack}}$  während der Wasserstoffverarmung auftritt. Der Grenzwert wird so gewählt, um zu vermeiden, dass es auf Grund der Cell Reversal-Events zur Bildung von Löchern in der Membran und zu einem möglichen Kurzschluss kommt.



**Abbildung 20:** Cell Reversal-Zyklus mit Darstellung der Zyklusschritte, Stackspannung und Strom. Die Parameter betragen  $T_{\text{Einlass}} 40 \text{ °C}$  und  $\text{RF } 120 \text{ \%}$ <sup>3</sup>

<sup>3</sup> Darstellung basierend auf [102]. Wiederveröffentlicht mit Erlaubnis von Elsevier.

## 4 Versuchsergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Arbeit in vier Unterkapiteln dargestellt und diskutiert. Die Unterteilung erfolgt dabei nach den eingesetzten Beschichtungen und dem angewandten AST. In Kapitel 4.1 werden neben der Referenzbeschichtung Au die Beschichtungen Cr/a-C, aufgetragen vor und nach der Umformung, unter der Anwendung des SUCS-Zyklus detailliert untersucht. Im darauffolgenden Kapitel 4.2 werden die gleichen Beschichtungen unter dem Einfluss der Cell Reversal-Zyklen analysiert. Kapitel 4.3 stellt die Betrachtung der BP-Beschichtungen a-C/Stege und PNC/a-C post-coat/pre-coat unter der Belastung erhöhter Potentiale durch Cell Reversal-Events dar. Außerdem findet ein Vergleich zur Au-Beschichtung als Referenz statt. Im letzten Unterkapitel 4.4 wird eine Bewertung und ein Vergleich der BP-Beschichtungen untereinander durchgeführt. Teile der hier vorgestellten Ergebnisse finden sich im Abschlussbericht des Verbundprojektes *miniBIP II – Metallische bipolare Platten aus Bandprozessen zur Beschichtung und Umformung von Präzisionsband - Brennstoffzellenerprobung* [122].

### 4.1 Einfluss von Start-up/Shut-down Prozessen auf Cr/a-C post-/pre-coat

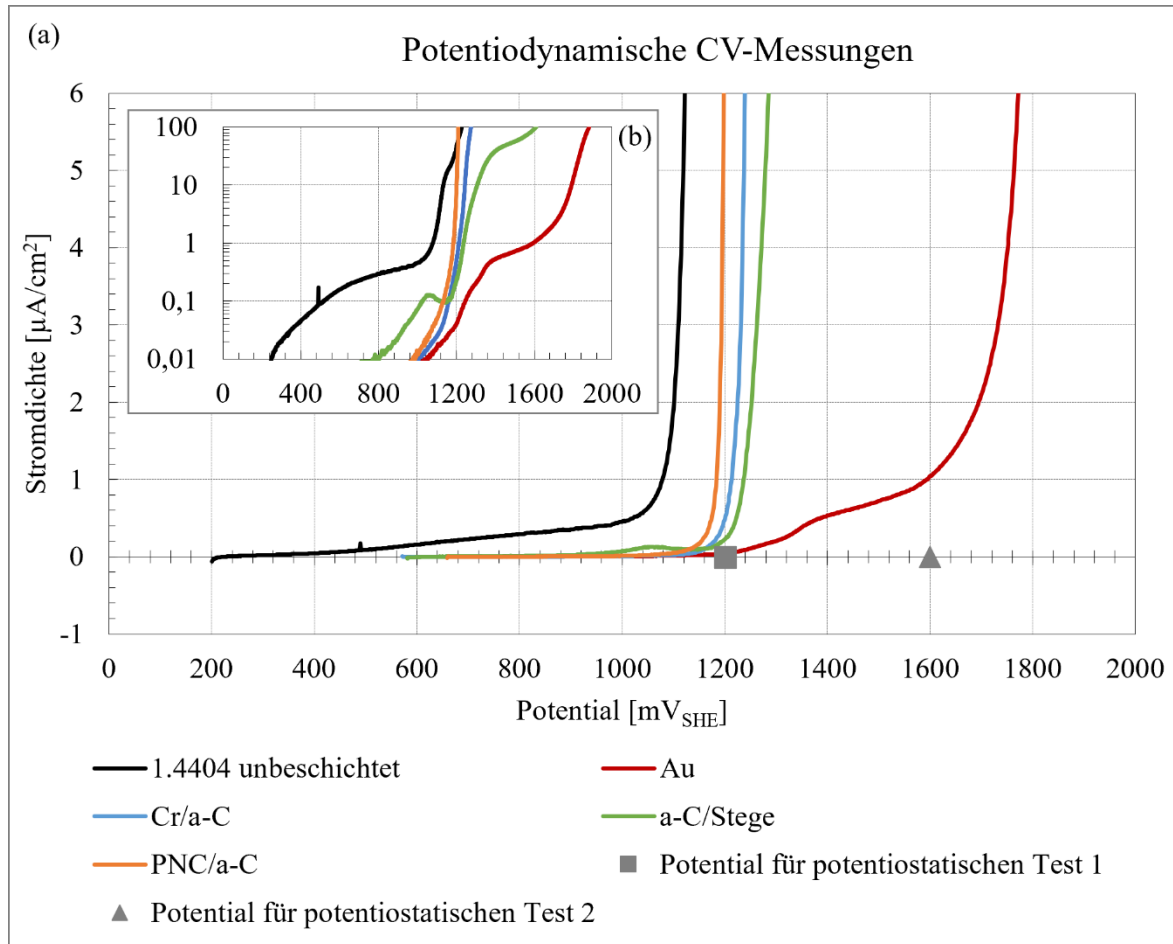
Als erste Beurteilung der Stabilität der Beschichtungen wird eine ex-situ Charakterisierung mittels potentiostatischer und potentiodynamischer CV durchgeführt. Dabei werden für einen umfassenden Vergleich alle eingesetzten Beschichtungen analysiert und gegenübergestellt. Um den möglichen Einfluss der BP-Beschichtung auf die Performance der Brennstoffzelle im realen Brennstoffzellenbetrieb und die Degradation der Komponenten unter dem Einfluss von erhöhten Potentialen bewerten zu können, kommt der SUCS-Zyklus (siehe Kapitel 3.3.1) zum Einsatz. Dieser wird zunächst an einem Aufbau mit drei Zellen mit Au beschichteten BPs mit Variation von RF und der Verweilzeit  $\tau$  entwickelt, um eine möglichst hohe Degradation zu erreichen. Anschließend wird das Protokoll auf Stackaufbauten mit jeweils drei Zellen und Cr/a-C post-coated und Cr/a-C pre-coated BPs angewandt und die Unterschiede durch verschiedene Analysen und Methoden evaluiert. Bei diesen Versuchen kommt eine MEA ohne RTA zum Einsatz. Ein Großteil der Ergebnisse in diesem Unterkapitel wird in der Veröffentlichung *Investigation of the Effect of Carbon Post- vs Pre-coated Metallic Bipolar Plates for PEMFCs – Start-Up and Shut-Down* von Müller et al. beschrieben [100].

#### 4.1.1 Ex-situ Qualifizierung durch Cyclovoltammetrie-Messungen

Die erste Qualifizierung des Grundmaterials und der Beschichtungen wird mittels ex-situ CV-Messungen an BP-Flachproben durchgeführt. Ein Großteil der Analysen wurde bei der Mercedes-



Benz AG in Stuttgart-Untertürkheim im Rahmen des Verbundvorhabens *miniBIP II – Metallische bipolare Platten aus Bandprozessen zur Beschichtung und Umformung von Präzisionsband - Bipolarplattenherstellung, Stackintegration und Gesamtbewertung* durchgeführt [123]. Die Analysen finden bei Raumtemperatur in einer Lösung aus 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und mit einer Referenzelektrode aus Ag/AgCl statt. Details zu Messmethode und Messbedingungen lassen sich Kapitel 3.2.1 entnehmen. Die Ergebnisse der potentiodynamischen CV-Analysen des unbeschichteten Grundmaterials 1.4404, der Referenzbeschichtung Au sowie der Kohlenstoffbeschichtungen mit Zwischenschicht Cr/a-C, der partiellen Beschichtung a-C/Stege und des Schichtsystems PNC/a-C appliziert auf Glattblechen sind in Abbildung 21a aufgetragen. Bei den Systemen Cr/a-C und PNC/a-C erfolgt der Auftrag mittels kontinuierlicher Bandbeschichtung. Für eine bessere Visualisierung des Materialverhaltens der Beschichtungen bei höheren Stromdichten sind die Ergebnisse bis zu einer Stromdichte von 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  mit logarithmischer Skalierung in Abbildung 21b dargestellt.



**Abbildung 21:** Darstellung der potentiodynamischen CV-Messungen an Substraten aus 1.4404 ohne Beschichtung sowie mit den Beschichtungen Au, Cr/a-C, a-C/Stege und PNC/a-C (a) mit Markierungen der Potentiale, an denen die potentiostatischen Tests durchgeführt werden. Zusätzliche Darstellung der Ergebnisse bei höheren Stromdichten mit logarithmischer Skalierung (b)<sup>4</sup>

Bei der Analyse des Basismaterials geht die Stromdichte zunächst bei einem Potential ab 400  $\text{mV}_{\text{SHE}}$  in einen flachen überwiegend linearen Anstieg über. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Passivschicht, die sich bei Edelstählen durch die Aussetzung des Materials an Sauerstoff auf der Oberfläche bildet, sich kontinuierlich durch die Potentialerhöhung auflöst, in dem man sich vom passiven in den transpassiven Bereich bewegt (siehe Kapitel 2.2.1). Ab einem Potential von ca. 1050  $\text{mV}_{\text{SHE}}$  geht die kontinuierliche Zunahme der Stromdichte in einen starken Anstieg über. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es zu einer Auflösung von Fe in der sauren Lösung kommt und dabei ein höherer faradayscher Strom fließt.

Für das Basissubstrat mit der Au-Beschichtung beträgt die Stromdichte bis zu einem Potential von

<sup>4</sup> Darstellung basierend auf [100]. Wiederveröffentlicht mit Erlaubnis von Elsevier. Gleiches gilt für die Abbildungen 22-31.

ca. 1200 mV<sub>SHE</sub> annähernd 0 μA/cm<sup>2</sup>. Anschließend steigt die Stromdichte gleichmäßig an, bevor diese ab ca. 1600 mV<sub>SHE</sub> stärker ansteigt. Laut Schwämmlein et al. tritt bei einem Potential von ca. 1300 mV<sub>RHE</sub> eine Au-OH Bildung auf, wobei der Maximalwert für die Stromdichte bei ca. 1600 mV<sub>RHE</sub> erreicht wird [124]. Dies deckt sich mit den Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit. Auf Grundlage dessen wird angenommen, dass es zu keiner Korrosion der Beschichtung kommt und die Oberfläche passiviert wird, was in der Zunahme der Stromdichte resultiert.

Beim Einsatz der Cr/a-C Beschichtung kommt es erst bei einem höheren Potential als beim unbeschichteten Grundmaterial 1.4404 zu einer Erhöhung der Stromdichte, jedoch liegt es weit unterhalb des starken Anstiegs der Au-Beschichtung. Auch hier bleibt die Stromdichte über einen längeren Zeitraum bei annähernd 0 μA/cm<sup>2</sup> und steigt dann ab ca. 1170 mV<sub>SHE</sub> stark an. Dieser Anstieg stellt die Oxidation der Beschichtung und den Verlust der Schutzschicht dar, gefolgt von der oxidativen Fe-Auflösung.

Die Beschichtung PNC/a-C verhält sich ähnlich der Beschichtung Cr/a-C. Auch hier bleibt die Stromdichte über lange Zeit bei annähernd 0 μA/cm<sup>2</sup>, gefolgt von einem plötzlichen Anstieg bei ca. 1150 mV<sub>SHE</sub>. Auch hier kommt es zum Verlust der Beschichtung, und selbst die durch plasmanitrocarburieren veränderten Oberflächenbereiche bieten bei diesem Potential keinen Schutz mehr, sodass das Grundmaterial freigelegt wird.

Bei der Beschichtung a-C/Stege kommt es trotz einer wesentlich größeren Dicke (siehe Tabelle 4) ebenfalls zu einem frühen Anstieg der Stromdichte und Auflösung der Beschichtung in einem Potentialbereich von ca. 1200 mV<sub>SHE</sub>, ähnlich den anderen untersuchten Kohlenstoffbeschichtungen. In der Literatur wird berichtet, dass der Einsatz einer Zwischenschicht die Korrosionsbeständigkeit in potentiodynamischen Tests verbessert [69]. Es konnte aber auch herausgefunden werden, dass die Korrosionsbeständigkeit mit geringerer Dicke der Kohlenstoffbeschichtung auf Grund der Gefahr von Lochkorrosion abnimmt [125]. Somit wird die fehlende Zwischenschicht bei der Beschichtung a-C/Stege in Bezug auf die Korrosionsbeständigkeit durch die höhere Dicke der Beschichtung im μm-Bereich ausgeglichen, was die ähnlichen Verläufe der Kurven der Kohlenstoffbeschichtungen bei den potentiodynamischen Versuchen erklärt.

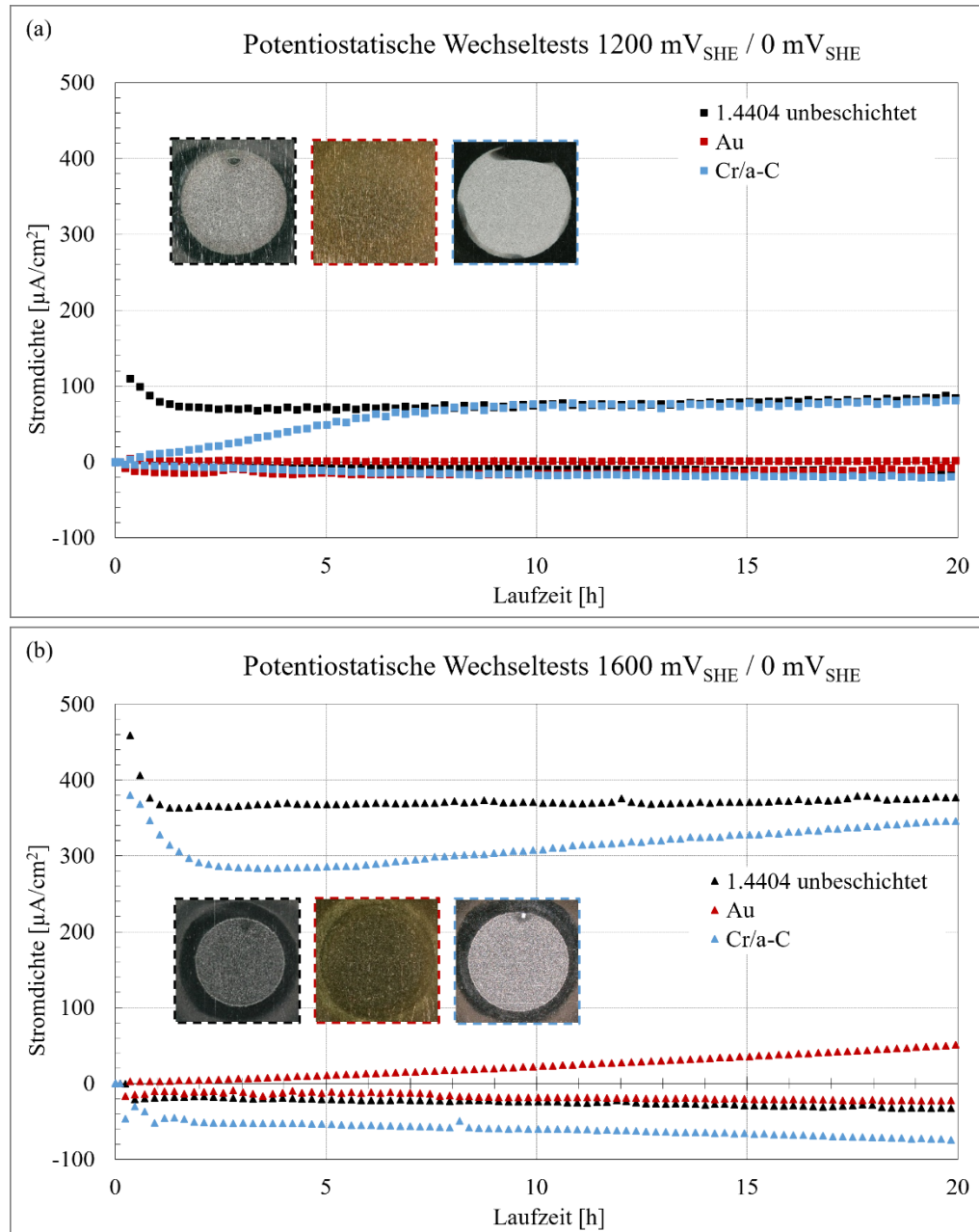
Die Beschichtungen Au und Cr/a-C werden dem Einfluss von Luft/Luft Start-up Prozessen ausgesetzt, dabei können Potentiale über 1,0 V<sub>Zelle</sub> auftreten (siehe Kapitel 2.3.2). Um dies zu simulieren, werden die mit Au und Cr/a-C beschichteten Glattbleche in potentiostatischen Wechseltests gepulsten Potentialen von über 1000 mV ausgesetzt und mit dem Verhalten des unbeschichteten Grundmaterials verglichen. Dabei wird jeweils ein Versuch pro Beschichtung bei Potentialwechseln zwischen 1200 mV<sub>SHE</sub> und 0 mV<sub>SHE</sub> sowie 1600 mV<sub>SHE</sub> und 0 mV<sub>SHE</sub> durchgeführt und jeder siebte Wert ausgewertet. Jedes Potential wird für 60 s gehalten, bevor

gewechselt wird. Jeder Versuch wird über einen Zeitraum von 20 Stunden durchgeführt, was 1200 Potentialwechseln entspricht. Die Bedingungen wie Temperatur, eingesetzte Lösung, etc. sind ansonsten identisch zu den potentiodynamischen Versuchen.

Beim unbeschichteten Basismaterial 1.4404 kommt es unter dem Einfluss der Wechseltests mit einem Potential bis 1200 mV<sub>SHE</sub> (siehe Abbildung 22a) sofort zur Auflösung der Passivschicht. Dies korreliert mit dem Stromanstieg in diesem Potentialbereich während der potentiodynamischen Messungen (siehe Abbildung 21a). Entsprechend erzeugen die 1600 mV<sub>SHE</sub> Potentialpulse ebenfalls von Beginn an hohe Stromdichten ( $> 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

Au-beschichteter Edelstahl zeigen beim Pulspotential von 1200 mV<sub>SHE</sub> (siehe Abbildung 22a) über die gesamte Versuchsdauer von 20 Stunden keine Erhöhung der Stromdichte. Auch die Probenoberfläche bleibt unverändert. Schon bei den potentiodynamischen Versuchen (siehe Abbildung 21a) wurde hier eine Stromdichte von nahezu  $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  gemessen. Im Vergleich dazu, beträgt die Stromdichte bei den potentiodynamischen Tests mit Au-Beschichtung ca.  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei einem Potential von 1600 mV<sub>SHE</sub>. Dies spiegelt sich auch in den potentiodynamischen Versuchen (siehe Abbildung 22a) wider. Das Potential von 1600 mV<sub>SHE</sub> reicht zwar nicht aus, um das Basismaterial freizulegen, die Stromdichte steigt aber stetig bis auf ca.  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  bis zum Ende des Tests an.

Cr/a-C-beschichteter 1.4404-Stahl zeigt unter dem Einfluss von gepulsten Potentialen von 1200 mV<sub>SHE</sub> (siehe Abbildung 22a) einen kontinuierlichen Anstieg der Stromdichte, die sich nach ca. 8 Stunden auf einem Niveau um  $72 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  einpendelt. Dieser Wert ist identisch zur Stromdichte des Basismaterials, was bedeutet, dass die Schutzfunktion der Beschichtung nicht mehr vorhanden ist. Bei 1600 mV<sub>SHE</sub> (siehe Abbildung 22b) kommt es direkt zu Beginn zu einer Auflösung der Beschichtung und kann unter diesen Bedingungen keinen Schutz des Grundmaterials gewährleisten. Dies zeigt, dass die amorphe Kohlenstoffschicht mit Chromzwischen-schicht unter den beschriebenen Bedingungen und den gepulsten Potentialen nur bedingt Schutz für das Grundmaterial bietet. Somit können die erhöhten Potentiale bei den SUCS-Zyklen problematisch für das Beschichtungssystem sein. Zumindest bei Potentialen von 1200 mV<sub>SHE</sub> kann die Beschichtung über einen gewissen Zeitraum standhalten. Zudem muss beachtet werden, dass die Potentiale bei Luft/Luft Start-ups i. d. R. nicht über einen Zeitraum von 60 s und nur lokal auftreten [126].



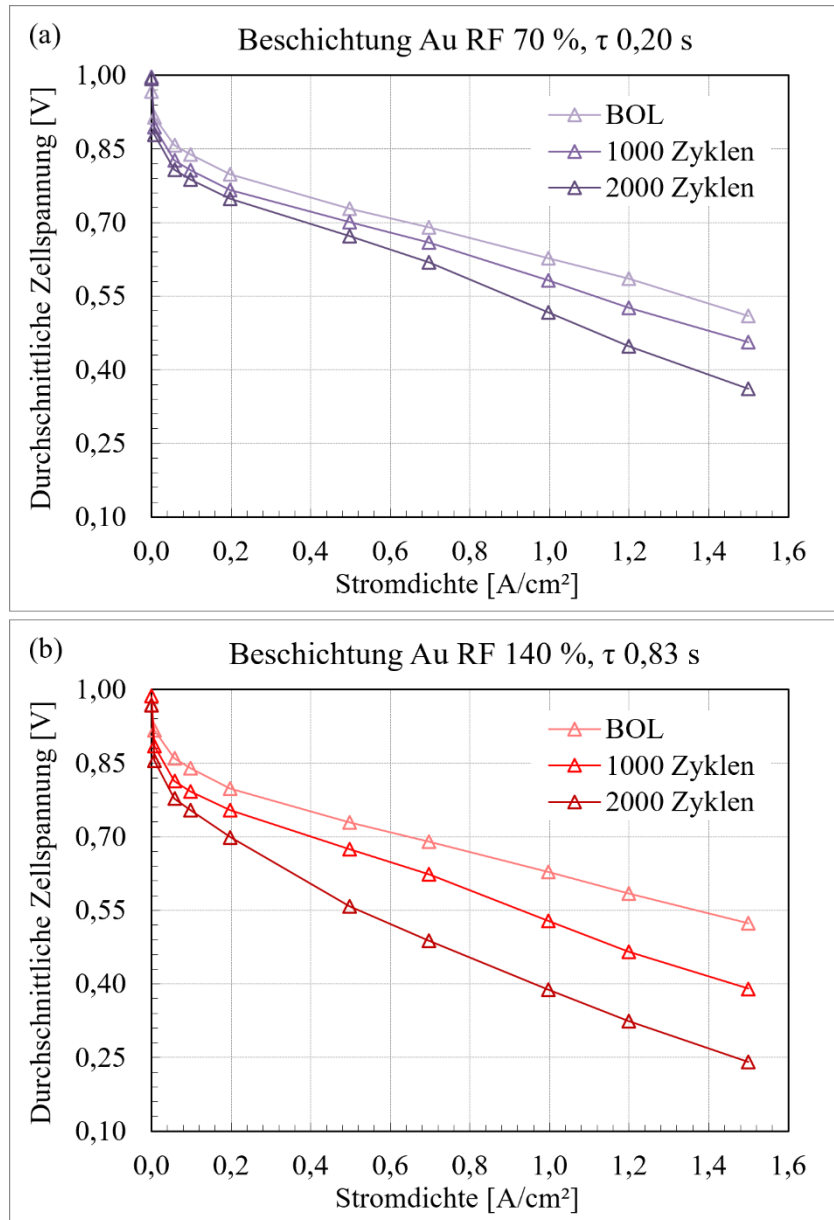
**Abbildung 22:** Ergebnisse der potentiostatischen Wechseltests durchgeführt an dem Grundmaterial 1.4404 ohne Beschichtung und mit Au sowie Cr/a-C-Beschichtung mit Fotos der Oberflächen nach den Versuchen bei den Potentialwechseln zwischen  $1200 \text{ mV}_{\text{SHE}} / 0 \text{ mV}_{\text{SHE}}$  (a) und  $1600 \text{ mV}_{\text{SHE}}$  und  $0 \text{ mV}_{\text{SHE}}$  (b)

#### 4.1.2 Einfluss von Parametervariationen auf die Referenzbeschichtung Au

Zunächst wird eine Variation von  $RF$  und  $\tau$  während der SUCS-Zyklisierung an Short Stacks mit Au-beschichteten BPs durchgeführt. Dies wird aus dem Grund durchgeführt, da Au eine ausreichende Stabilität gegenüber den erhöhten Potentialen, die lokal auf der Kathode auftreten

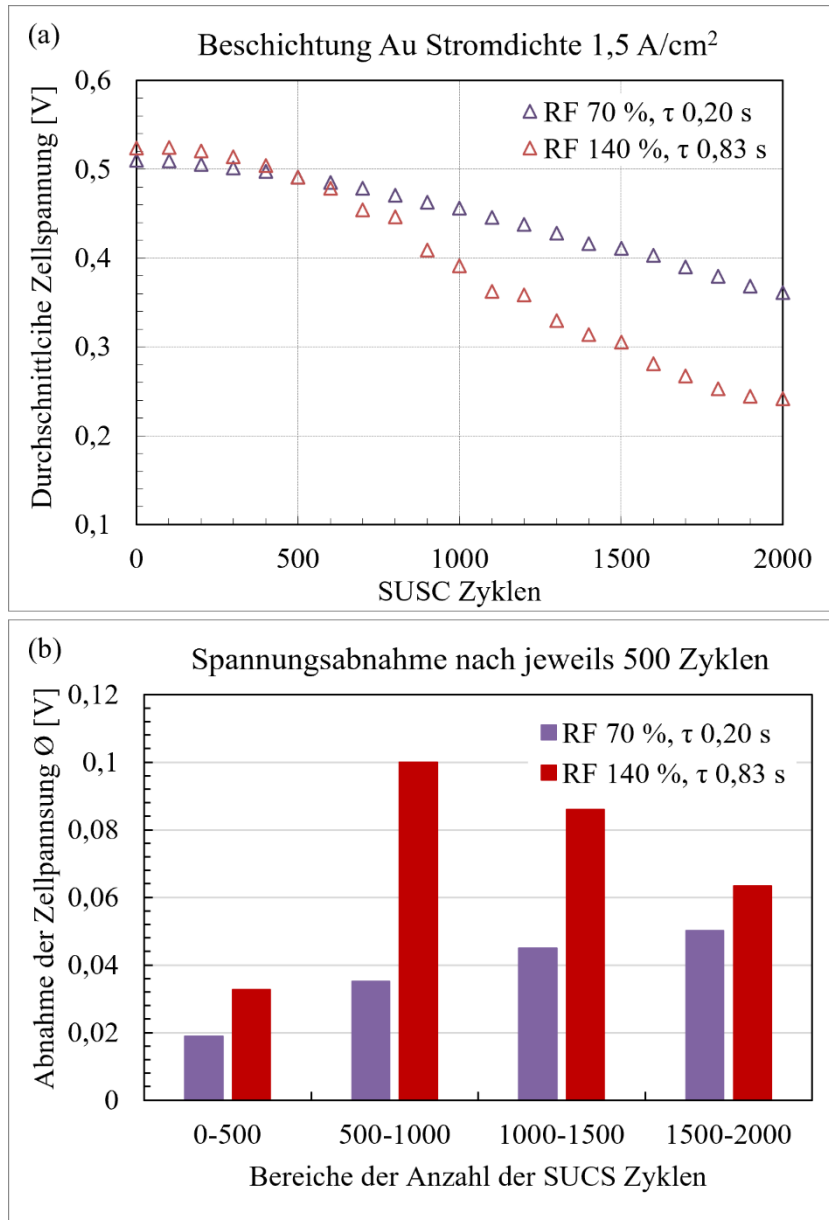
können, besitzen sollte und damit nur der Einfluss der MEA abgebildet wird. Die ex-situ CV-Messungen in Kapitel 4.1.1 haben gezeigt, dass Au gegenüber diesen Potentialen beständig ist. Somit ist durch den Vergleich der Au-Beschichtungen mit den Cr/a-C-Beschichtungen das Erkennen eines möglichen Einflusses der Beschichtung auf den Spannungsverlauf möglich. Nachfolgend sind die Polarisationskurven, erfasst unter den Bedingungen  $T_{\text{Einlass}}$  von 65 °C und RF von  $80 \pm 5$  % beim Einsatz von Au-beschichteten BPs unter den SUCS-Parametern RF von 70 %,  $\tau$  von 0,20 s (Abbildung 23a) sowie RF von 140 % und  $\tau$  von 0,83 s (Abbildung 23b) vor der Anwendung des SUCS-Protokolls, nach 1000 und 2000 Zyklen aufgetragen.

Die Variation der Parameter wird so gewählt, da mit einer Überbefeuchtung der Gase eine bessere ionische Anbindung der BP zur MEA besteht und somit eine größere Schädigung der Bipolarplattenoberfläche zu erwarten ist. Durch die Erhöhung der Verweilzeit  $\tau$  sollte es zudem zu einer weiteren Zunahme der Degradation kommen. Bei beiden Parametervariationen kann eine deutliche Abnahme der durchschnittlichen Zellspannung beobachtet werden. Die Abnahme bei einer Stromdichte von  $1,5 \text{ A/cm}^2$  beträgt durchschnittlich im Vergleich zu BOL nach 1000 Zyklen 11 % bzw. 25 % sowie nach 2000 Zyklen 30 % bzw. 54 % für die Parameter RF 70 %,  $\tau$  0,20 s und RF 140 %,  $\tau$  0,83 s. Die Zunahme der Performancedegradation durch die Veränderung der Feuchtebedingungen im Stack deckt sich mit den Erfahrungswerten aus der Literatur [127], [128], [129]. Durch die Erhöhung von RF verbessert sich die Protonenleitfähigkeit, wodurch bei erhöhten Potentialen, wie sie bei Luft/Luft Start-ups auftreten können, die Kohlenstoffkorrosion der Kathode beschleunigt wird. Des Weiteren kommt es bei einer Erhöhung von  $\tau$  und damit einer anodenseitigen Verlängerung des Bestehens der  $\text{H}_2$ /Luft- Front zu einer Erhöhung der Dauer und des Ausmaßes der Potenzialverschiebung, was ebenfalls eine beschleunigte Korrosion der Anodenkatalysatorschicht nach sich zieht [130].



**Abbildung 23:** Polarisationskurven vor den SUCS-Versuchen, nach 1000 und nach 2000 Zyklen für die Bedingungen  $T_{\text{Einlass}} 47\text{ °C}$ , RF 70 %,  $\tau$  0,20 s (a) und  $T_{\text{Einlass}} 47\text{ °C}$ , RF 140 %,  $\tau$  0,83 s (b) beim Start-up Prozess

Für eine genauere Analyse der durchschnittlichen Zellspannung wird nach jeweils 100 SUCS-Zyklen ein Leistungspunkt bei einer Stromdichte von  $1,5\text{ A/cm}^2$  aufgenommen. Der Verlauf der Leistungspunkte bis zum Ende der Versuche nach 2000 SUCS-Zyklen ist für die beschriebenen Parametervariationen nachfolgend in Abbildung 24a dargestellt. Zusätzlich ist die Spannungsabnahme nach jeweils 500 SUCS-Zyklen dargestellt (siehe Abbildung 24b).



**Abbildung 24:** Verlauf der durchschnittlichen Zellspannung bei einer Stromdichte von 1,5 A/cm<sup>2</sup> nach jeweils 100 SUCS-Zyklen mit den Bedingungen  $T_{\text{Einlass}} 47\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RF 70 %,  $\tau$  0,20 s und  $T_{\text{Einlass}} 47\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RF 140 %,  $\tau$  0,83 s (a) sowie die Darstellung der Abnahme der durchschnittlichen Zellspannung nach jeweils 500 SUCS-Zyklen (b)

Die Werte nach 200 und 300 Zyklen für den ersten Parametersatz (RF 70 %,  $\tau$  0,20 s) sind interpoliert auf Grund einer Fehlfunktion der elektrischen Last. Zu Beginn ist die Abnahme der durchschnittlichen Zellspannung relativ gering und beträgt nach 500 SUCS-Zyklen 19 mV für RF 70 %,  $\tau$  0,20 s und 33 mV bei höherer RF und Verweilzeit. Bei der Durchführung von mehr SUCS-Zyklen kommt es zu einem stärkeren Spannungsabfall, insbesondere bei den Bedingungen von RF

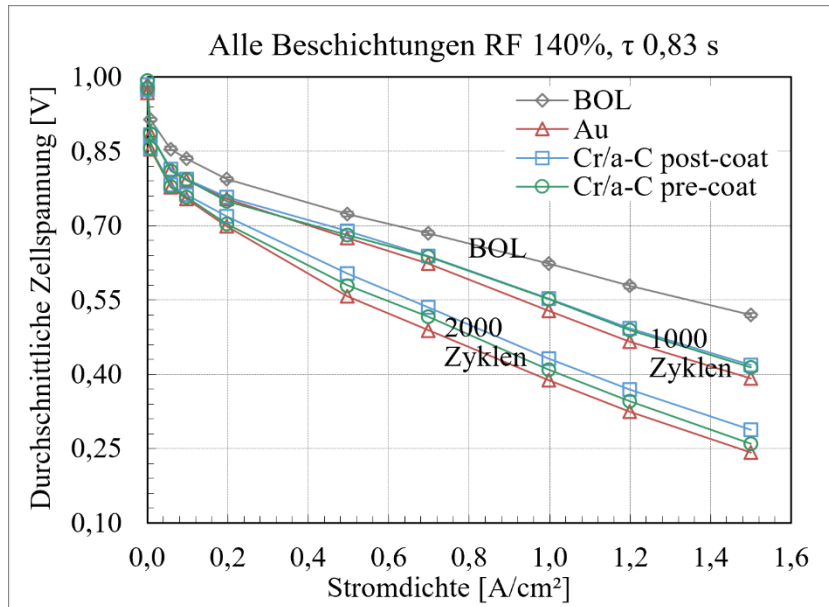


140 % und  $\tau$  0,83 s. Die Abnahme der Spannung ist dabei von Zyklus 500-1500 relativ inhomogen und beträgt dabei insgesamt 186 mV. Der Abfall verringert sich jedoch in den letzten 500 Zyklen und der Verlauf flacht in den letzten 500 Zyklen ab. Die Spannungsabnahme beträgt EOL im Vergleich zu BOL 282 mV. Über den gesamten Verlauf des Versuchs sind dies 141  $\mu$ V/SUCS. Bei RF 70 % und  $\tau$  0,20 s nimmt die Abnahme Spannung in den ersten 500 SUCS-Zyklen erst leicht zu, um dann abzunehmen und erreicht den maximalen Abfall zwischen 1500-2000 Zyklen, der 50 mV beträgt. Insgesamt beträgt der Verlust der Spannung bei dieser Parameterkonfiguration 149 mV, was einer Abnahme von 75  $\mu$ V/SUCS entspricht.

Wie in Abbildung 24b spielt es für die Spannungsabnahme neben der gewählten Betriebsparameter eine größere Rolle, ob man sich am Anfang, in der Mitte oder am Ende der SUCS-Zyklen befindet. Da der Performanceverlust auch mit der Pt-Fläche zusammenhängt, kann dazu eine Erklärung in Gasteiger et al. gefunden werden [131]. Bis zu einem gewissen Grad an Korrosion der Kohlenstoffkatalysatorschicht der Kathode und somit dem Verlust an Pt-Fläche kommt es zu keiner Leistungsabnahme und die Spannung kann sich sogar noch erhöhen. Bei einem Verlust zwischen 5-10 % der Katalysatorschicht kommt es schließlich zu einem starken Leistungsabfall, was auf das Kollabieren der porösen Kohlenstoffstruktur zurückzuführen ist. Wenn die poröse Struktur bereits kollabiert ist, wirkt sich die weitere Kohlenstoffkorrosion weniger stark auf die Spannungsabnahme aus.

### 4.1.3 Unterschiede beim Vergleich der Fertigungsabfolge

Nachdem durch die Parametervariation an Short Stacks mit Au beschichteten BPs abgeschlossen ist, wird der Parametersatz mit dem größeren Schädigungspotential für die BPs mit den Beschichtungssystemen auf Kohlenstoffbasis Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat angewandt. Dabei handelt es sich um die Bedingungen von RF 140 % und  $\tau$  0,83 s. Die Ergebnisse der Polarisationskurven BOL sowie nach 1000 und 2000 SUCS-Zyklen für die Beschichtungen Cr/a-C post-/pre-coat und zum Vergleich zur einer hochbeständigen Au-Beschichtung sind nachfolgend in Abbildung 25 aufgetragen.



**Abbildung 25:** Darstellung der Polarisationskurven BOL sowie nach 1000 und 2000 SUCS-Zyklen bei dem Einsatz der BP-Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat, Bedingungen  $T_{\text{Einlass}} 47\text{ °C}$ , RF 140 %,  $\tau$  0,83 s

Da die Unterschiede der Zellspannungen BOL für die verschiedenen Beschichtungen nur sehr gering ausfallen, werden die einzelnen Werte für jede Stromdichte gemittelt und in einer Polarisationskurve dargestellt. Die geringen Abweichungen ( $+4\text{ mV}_{\text{Zelle\_Durchschnitt}}$  und  $-5\text{ mV}_{\text{Zelle\_Durchschnitt}}$ ) sind mit Fehlerbalken dargestellt.

Nach insgesamt 1000 SUCS-Zyklen liegen die Kurven immer noch sehr dicht zusammen und die Spannungen bewegen sich bei der Maximalstromdichte von  $1,5\text{ A/cm}^2$  im Bereich um  $\sim 400\text{ mV}$ . Damit beträgt die prozentuale Abnahme im Vergleich zu BOL 25 %, 20 % und 20 % (BP-Beschichtungen: Au, Cr/a-C post-coat, Cr/a-C pre-coat). Somit sind nach der Hälfte des Versuchs keine Unterschiede in der Performance zwischen den Kohlenstoffbeschichtungen bzw. der Fertigungsabfolge zu erkennen und die Au-Beschichtung schneidet sogar am schlechtesten ab, wobei die Differenz gering ist.

Nach weiteren 1000 SUCS-Zyklen haben sich die Unterschiede weiter vergrößert, sind jedoch nach wie vor von geringem Ausmaß. Die Spannung beträgt hier bei der Stromdichte  $1,5\text{ A/cm}^2$  für die Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat  $242\text{ mV}$ ,  $288\text{ mV}$  und  $260\text{ mV}$ . Insgesamt hat die Spannung bei der Maximalstromdichte damit im Durchschnitt nach 2000 SUCS-Zyklen im Vergleich zu BOL um 54 %, 45 % und 50 % abgenommen, was einer Degradationsrate von  $141\text{ }\mu\text{V/SUCS}$ ,  $117\text{ }\mu\text{V/SUCS}$  und  $127\text{ }\mu\text{V/SUCS}$  entspricht. Trotz der geringfügigen Unterschiede im Spannungsverlauf wird angenommen, dass dies zumindest nicht allein auf den

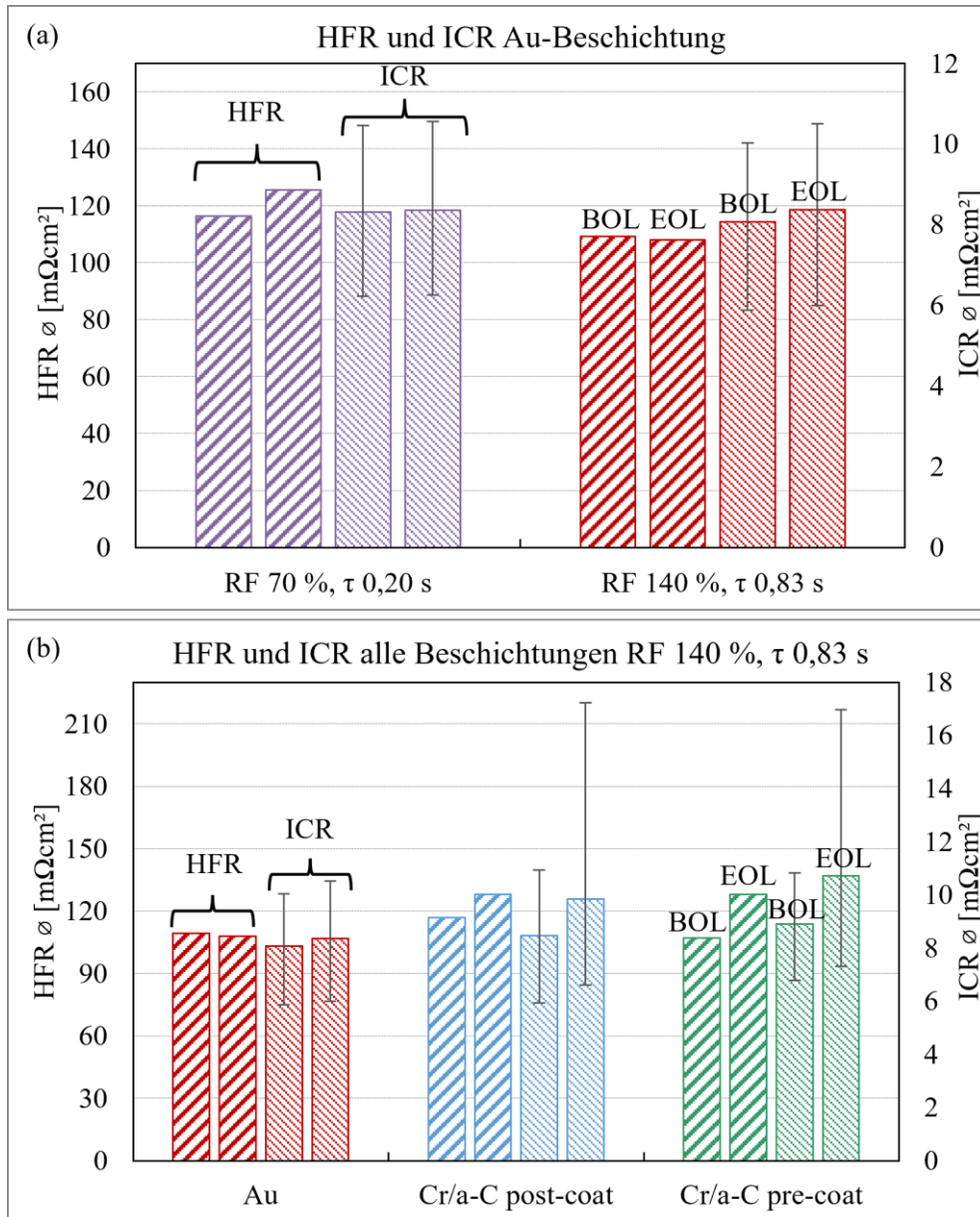
Einsatz von unterschiedlichen Beschichtungen und Fertigungsabfolgen zurückzuführen ist, sondern mehrere Faktoren dafür verantwortlich sind. Dabei handelt es sich z. B. um fertigungsbedingte Schwankungen der MEA oder geringfügige Abweichungen der Bedingungen bei über 2000 SUCS-Zyklen. Ein Hauptfaktor ist sicherlich der Unterschied in der Korrosion in der Kohlenstoffstruktur der Katalysatorschicht der Kathode beim Start-up Prozess. Zwischen dem Verlust von 5-10 % dieser Schicht kann die Spannungsabnahme in einem kleinen Bereich größere Schwankungen aufweisen [131]. Somit ist zunächst kein eindeutiger negativer Einfluss der Fertigungsabfolge pre-coat im Vergleich zu post-coat bei der Kohlenstoffbeschichtung mit Zwischenschicht Cr/a-C, auch im Vergleich zum beständigen post-coating Au, auf die Leistung im Brennstoffzellenstack nach 2000 SUCS-Zyklen messbar. Um darauf eine genauere Auskunft geben zu können, werden dazu in den nächsten Kapiteln genauere Analysen durchgeführt und diskutiert.

#### 4.1.4 In-situ und ex-situ Widerstandsanalysen

Um den Einfluss der BP-Beschichtung auf die Leistung und möglichen Veränderungen durch z. B. Korrosion der Bipolarplattenoberfläche quantifizieren zu können, werden Widerstandsmessungen durchgeführt. Durch ex-situ EIS-Analysen wird der HFR ermittelt, während man durch ex-situ Leitfähigkeitsmessungen den ICR erhält. Die Messungen erfolgen dabei vor und nach den SUCS-Versuchen. Zunächst wird die Auswirkung der Zyklusvariation auf Au beschichtete BPs betrachtet. Dafür sind die Durchschnittswerte des HFR und ICR, welche sich aus den drei Zellen des Brennstoffzellenstacks zusammensetzen, bezogen auf die Aktivfläche der BP von  $300 \text{ cm}^2$  in Abbildung 26a aufgetragen. Die Fehlerbalken stellen dabei die Bereiche dar, in denen sich alle Ergebnisse bewegen.

Beim HFR sind die Widerstände der gesamten Zelle enthalte, also neben dem Kontaktwiderstand von BP und MEA auch der Membranwiderstand (siehe Kapitel 3.2.1). Aus diesem Grund ist der HFR schon vor den Versuchen um ein Vielfaches größer als der ICR, welcher nur den Widerstand der BP darstellt. BOL können für den HFR Werte um ca.  $110 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  und für den ICR Werte um ca.  $8 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  bei den Au beschichteten BPs gemessen werden. Die ex-situ Widerstandswerte (ICR) erfüllen damit die Anforderungen an metallische BPs von unter  $10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ , welche vom DOE und U.S. DRIVE als Zielwert für das Jahr 2020 und 2025 festgelegt wurden [8], [39]. Die geringen Schwankungen des ICR um den Durchschnittswert (ca.  $\pm 2 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ) ist auf Ungleichmäßigkeiten im Beschichtungsprozess der BPs, Messungenauigkeiten und Geometrieinflüsse zurückzuführen. Nach den Versuchen sind sowohl für die Betriebsbedingungen von RF 70 % und  $\tau$  0,20 s als auch für RF 140 % und  $\tau$  0,83 s kaum Unterschiede des HFR und ICR im Vergleich zu vor den Versuchen zu erkennen. Dies zeigt, dass

selbst unter verschärften Bedingungen mit erhöhter Feuchte und Verweilzeit des Wasserstoffs die Au-Beschichtung hochbeständig gegenüber den hohen Potentialen beim Start-up Prozess ist. Dies deckt sich mit Erkenntnissen aus anderen Veröffentlichungen [60]. Somit wird bei der Messung der Performance (Kapitel 4.1.2) und des HFR beim Einsatz von BPs mit Au-Beschichtung nur der Einfluss der MEA abgebildet.



**Abbildung 26:** Ergebnisse für die Durchschnittswerte des HFR und ICR beim Einsatz der Au-Beschichtung und der Parametervariationen (a) sowie die Widerstandswerte für alle Beschichtungen bei den Betriebsbedingungen  $T_{Einlass}$  47 °C, RF 140 %,  $\tau$  0,83 (b)

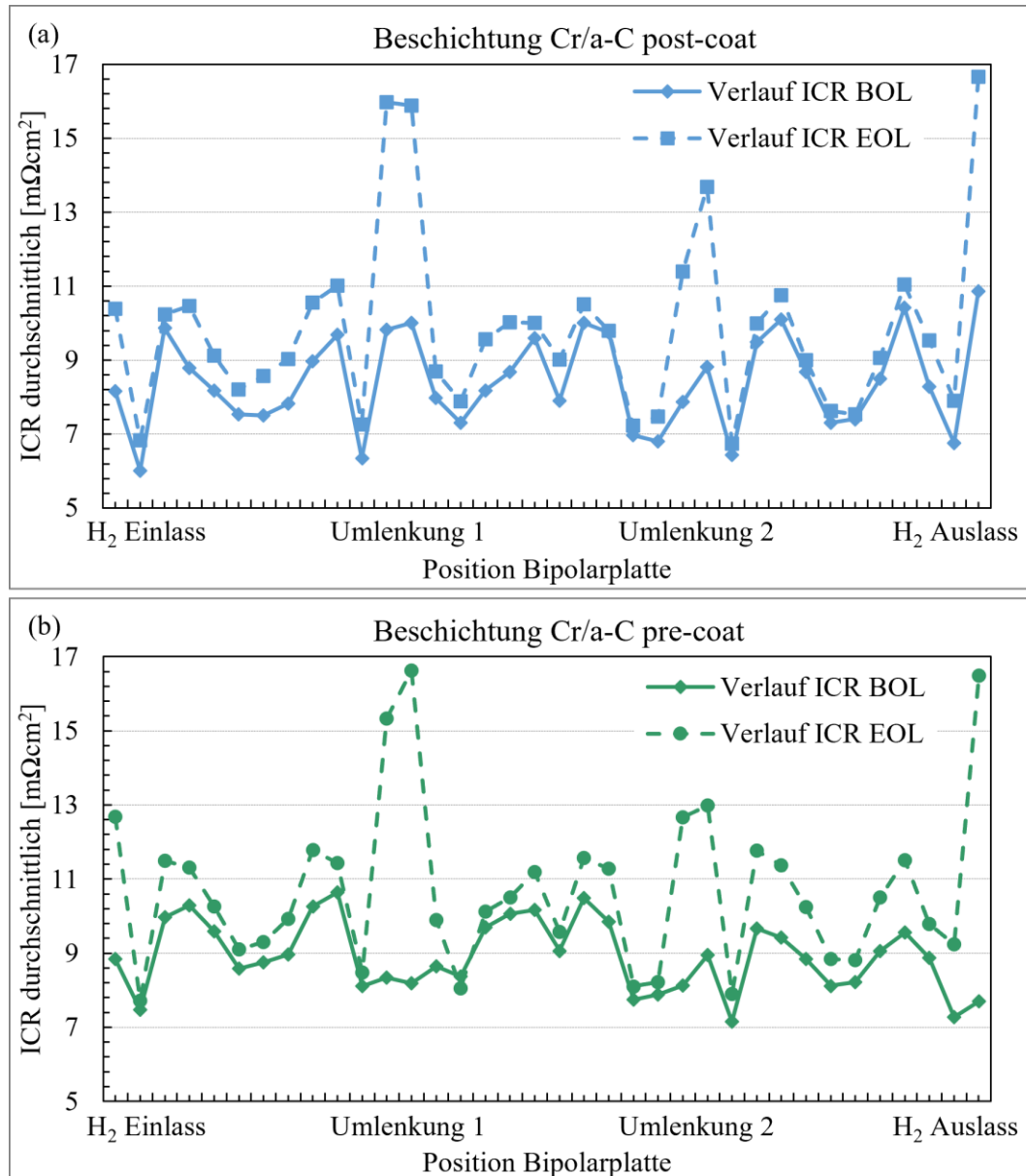
Um die Widerstände der BPs mit Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat zu vergleichen und den Einfluss der SUCS-Zyklen herauszuarbeiten, sind die Ergebnisse des HFR und ICR für diese Schichten in Abbildung 26b abgebildet. Zur direkten Gegenüberstellung zur hochbeständigen Referenzbeschichtung, werden die Ergebnisse der Au-Schicht nochmals kompakt dargestellt.

Die Kohlenstoffbeschichtungen weisen, wie die Au-Beschichtung, geringe ICR-Werte auf und betragen  $8,46 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  (post-coat) und  $8,91 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  (pre-coat) BOL, wodurch ebenfalls die formulierten Anforderungen des DOE und U.S. DRIVE erfüllt werden ( $\text{ICR} < 10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ) [8] [39]. Diese Werte bestätigen die sehr gute elektrische Leitfähigkeit des Beschichtungssystems, welche für Kohlenstoffbeschichtungen mit Zwischenschicht auch schon in anderen Arbeiten nachgewiesen wurde [68]–[70]. Dies wurde in Kapitel 2.2.3 näher beschrieben. Die Schwankungen um den Durchschnittswert sind bei den Cr/a-C-Beschichtungen von geringem Ausmaß und auf die schon erwähnten Einflüsse wie Ungleichmäßigkeiten im Beschichtungsprozess, der Messungenauigkeit und den Geometrieinflüssen der BP zurückzuführen. Der Unterschied in der Herstellungsabfolge des Cr/a-C Schichtsystems ist mit einer durchschnittlich von  $0,45 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  bei pre-coat im Vergleich zu post-coat gering. Beim HFR kommt es sogar zu einer geringen Abnahme um  $10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ , was aber im Bereich der Messungenauigkeit liegt.

Beim Vergleich BOL und EOL gibt es unabhängig der Fertigungsabfolge Unterschiede zwischen der beständigen Au-Beschichtung und der amorphen Kohlenstoffschicht Cr/a-C. Nach den SUCS-Versuchen sind deutliche Unterschiede bei den Widerständen, vor allem beim ICR, messbar. Die Zunahme des ICR nach den SUCS-Zyklen beträgt  $16,43 \%$  und  $20,28 \%$  im Vergleich zu BOL, während sich der HFR um  $9,40 \%$  und  $19,62 \%$  bei Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat erhöht. Dies legt die Vermutung nahe, dass Veränderungen der BP und ihre Beschichtung zu Widerstandserhöhungen führen. Diese haben, wie in Kapitel 4.1.3 gezeigt wurde, zwar nicht unmittelbar Einfluss auf die Performance, könnten aber bei einem längeren Betrieb zu einer weiteren Verschlechterung der Leitfähigkeit der BPs und somit zu einer Leistungsverminderung der Brennstoffzelle führen. Die pre-coat-Beschichtung schneidet bei den Widerstandserhöhungen schlechter ab, was einen möglichen Einfluss der Fertigungsabfolge wahrscheinlich macht. Zusätzlich erhöhen sich die EOL-Maximalwerte des IRC der Kohlenstoffbeschichtung stark und es werden Werte von  $17,23 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  (post-coat) und  $16,96 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  (pre-coat) gemessen.

Zur Überprüfung, in welchen Bereichen der BP diese hohen Werte auftreten und ob dies auf die Bipolarplattengeometrie oder andere Einflüsse zurückzuführen ist, können die insgesamt 36 ICR-Messpunkte des gemessenen Bereichs der BP zugeordnet werden. Der Verlauf ist dabei für Cr/a-C post-coat (siehe Abbildung 27a) und Cr/a-C pre-coat (siehe Abbildung 27b) sehr ähnlich.

Generell sind alle ICR-Werte EOL höher als BOL, was die höheren Durchschnittswerte bestätigen.



**Abbildung 27:** Verlauf des ICR der insgesamt 36 Messpunkte als Durchschnittswerte von jeweils vier vermessen BPs von H<sub>2</sub>-Einlass bis H<sub>2</sub>-Auslass bei BPs mit den Beschichtungen Cr/a-C post-coat (a) und Cr/a-C pre-coat (b)

Die Maximalwerte lassen sich unabhängig der Fertigungsabfolge im Bereich der Umlenkungen und des H<sub>2</sub>-Auslasses der BP messen. Die erhöhten Werte nach den SUCS-Zyklen bei den Umlenkungen können darauf zurückgeführt werden, dass sich auf Grund der Geometrie hier

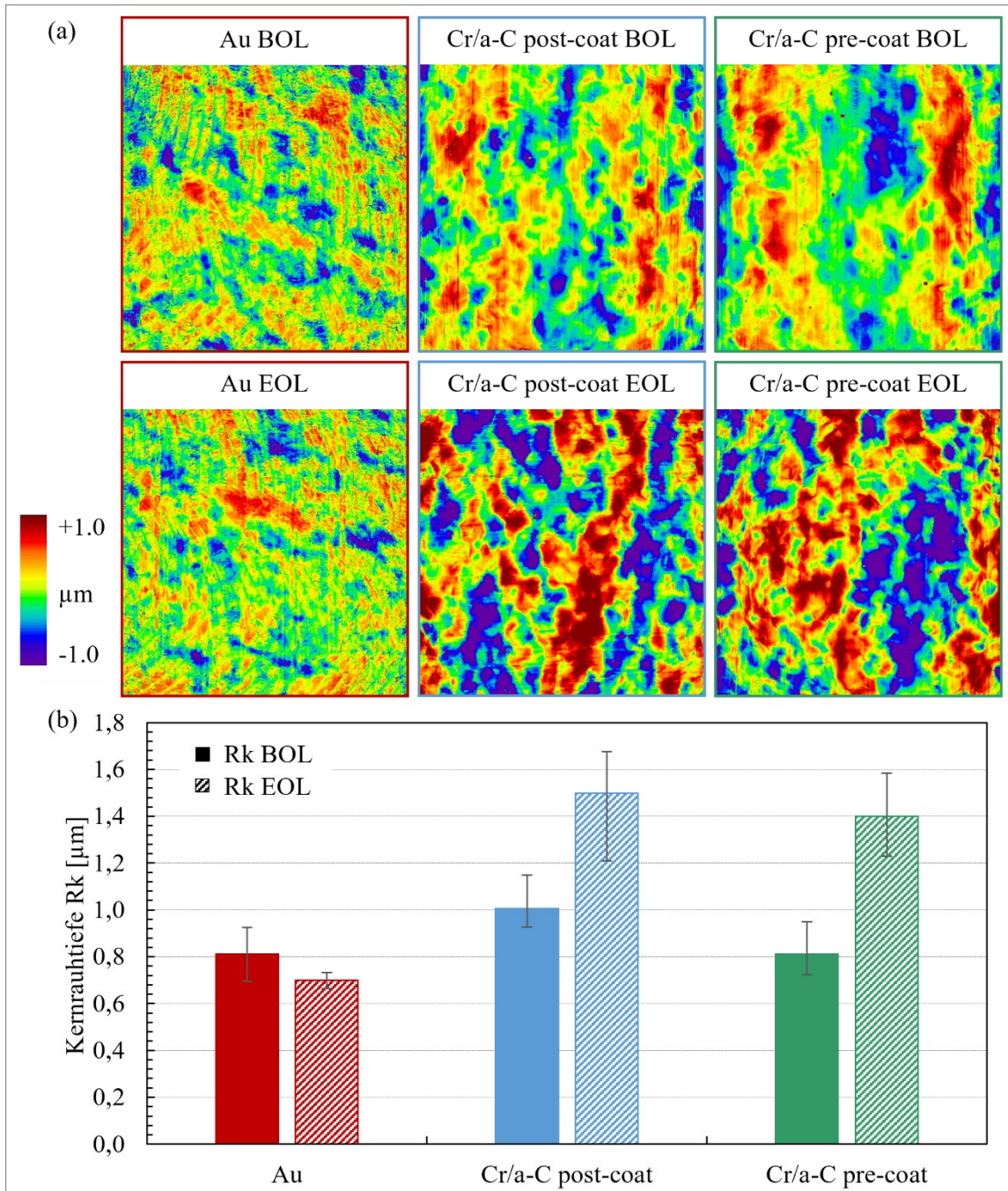
Wasseransammlungen bilden können, welche die Ionenleitfähigkeit zwischen BP und MEA verbessern und Degradationsmechanismen beschleunigt werden. Eine erhöhte Degradation am H<sub>2</sub>-Auslass bei Luft/Luft Start-up Prozessen ist aus der Literatur bekannt [126]. Da der Wasserstoff am Einlass einströmt, besteht die Luft/Luft-Gasfront mit den erhöhten Potentialen am Auslass für einen längeren Zeitraum, wodurch bei jedem SUCS-Zyklus eine höhere Schädigung auftreten kann. Dies kann auch die BP-Oberfläche beeinflussen, wodurch sich die Leitfähigkeit verschlechtert. Nachfolgende Analysen und Betrachtungen der Oberfläche der Bereiche mit signifikant erhöhten ICR-Werten sollen darüber mehr Informationen liefern.

#### **4.1.5 Betrachtung der Kernrautiefe $R_k$ der Bipolarplattenoberflächen**

Für ein besseres Verständnis der Erhöhungen des ICR der BPs mit Kohlenstoffbeschichtung und Zwischenschicht werden zunächst Oberflächenanalysen mittels WLI durchgeführt, wodurch die Oberflächentopografie dargestellt werden kann und die Kernrautiefe  $R_k$  ermittelt wird. Wie in den Analysen zuvor findet eine Gegenüberstellung zur Au-Beschichtung statt. Die Analysen finden vor und nach den SUCS-Versuchen auf den Stegen der Kathode statt, welche dem Anodenauslass des Wasserstoffs gegenüberliegen. In diesen Bereichen werden die Maximalwerte des ICR EOL gemessen (siehe Abbildung 27). Bei der Kernrautiefe wird aus drei Messpunkten der Durchschnittswert gebildet und die maximalen und minimalen Werte als Fehlerbalken dargestellt.

Bei der Oberflächentopografie der BPs mit Au-Beschichtung (siehe Abbildung 28a) ist die Struktur nach den SUCS-Versuchen sehr ähnlich im Vergleich zu BOL. Entsprechend dazu sind auch die Werte für  $R_k$  (siehe Abbildung 28b) beim Vergleich BOL/EOL sehr ähnlich. Es kommt sogar zu einer geringen Abnahme und die Werte betragen 0,81  $\mu\text{m}$  (BOL) und 0,70  $\mu\text{m}$  (EOL). Die Abweichungen um den Durchschnittswert sind sehr gering. Die Ergebnisse bestätigen die zuvor erläuterten Theorien: Auf Grund der hohen chemischen Beständigkeit von Au kommt es im Falle der Anwendung des SUCS-Protokolls zu keiner Veränderung der Oberflächenstruktur durch die erhöhten Potentiale.





**Abbildung 28:** Darstellung der Oberflächentopografie (a) und die Werte für die Kernrauhentiefe  $R_k$  (b) für die Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat gemessen vor und nach den SUCS-Zyklen auf den Stegen der Kathode, wo bei sich auf der Anode hier der Auslass befindet. Die Messfeldgröße beträgt  $0,55 \times 0,55 \text{ mm}^2$  und die Fehlerbalken stellen die minimalen und maximalen Abweichungen von jeweils drei Messpunkten dar

Dies stellt sich bei der Cr/a-C-Beschichtung, aufgetragen nach und vor der Umformung, anders dar. Nach den Versuchen kommt es unabhängig der Fertigungsabfolge zu deutlichen



Veränderungen der Oberflächenstruktur (siehe Abbildung 28a). Es sind mehr dunkel eingefärbte Bereiche zu erkennen, was bedeutet, dass die Anzahl an Tälern und Bergen zugenommen hat. Dadurch kommt es auch zu einer Zunahme der Extremwerte. Die Unterschiede der Oberflächentopografie bezogen auf die Fertigungsabfolge post-coat und pre-coat sind nur gering. Analog zur Veränderung der Struktur der Beschichtung, nimmt auch die Kernrautiefe für beide Beschichtungsvarianten (siehe Abbildung 28b) deutlich zu. Während die Werte für  $R_k$  vor den Versuchen im Mittel  $1,00 \mu\text{m}$  bzw.  $0,81 \mu\text{m}$  betragen, erhöhen sie sich EOL auf  $1,50 \mu\text{m}$  bzw.  $1,40 \mu\text{m}$ , was einer Zunahme von 49,29 % und 72,63 % entspricht. Die Erhöhung für die pre-coat Variante fällt zwar höher aus, der Durchschnittswert ist aber niedriger als bei der post-coat Schicht. Bei den Messungen kann kein größerer Unterschied in der Fertigungsabfolge der Cr/a-C Schicht gemessen werden.

Die Veränderung der Oberfläche und erhöhten Kernrautiefenwerte können auf korrosive Prozesse zurückgeführt werden. Ein Elektrolyt kann in die Täler des Schichtgefüges eindringen und bewirkt hier zusammen mit den erhöhten Potentialen beim Start-up-Prozess Auflösungen des amorphen Kohlenstoffs. Die höheren  $R_k$ -Werte korrelieren zudem mit den Ergebnissen der ICR-Messungen aus Kapitel 4.1.4. Diese Korrelation deckt sich mit Analysen und Ergebnissen aus anderer Veröffentlichung, wie in 3.2.2 beschrieben wurde. Erhöhte Rauheitswerte der Oberfläche der BP führen zu einer Verringerung der Kontaktfläche zur GDL und verschlechtern somit die elektrische Anbindung, wodurch sich der Übergangswiderstand durch einen Spannungsabfall erhöht. Zudem hat ebenfalls einen Einfluss, wie sich die Struktur der BP-Oberfläche in die Struktur der GDL einfügen kann.

Zur genaueren Analyse, inwieweit auch Korrosionsprodukte vorliegen und wie sich die Cr/a-C Beschichtung vor und nach den Versuchen darstellt, folgt eine genauere Betrachtung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche.

### 4.1.6 XPS-Messungen zur Analyse der Fertigungsabfolge

Da in den zuvor durchgeführten Untersuchungen nachgewiesen wurde, dass bei der amorphen Kohlenstoffschicht in manchen Oberflächenbereichen Veränderungen stattfinden, soll dies mit XPS-Messungen näher quantifiziert werden. Durch diese Messmethode können die Elemente auf der Oberfläche mit ihrem genauen atomaren Anteil und in dem vorliegenden Bindungszustand ermittelt werden. Außerdem ist es möglich, durch das Abtragen von Oberflächenschichten ein Tiefenprofil der Beschichtung mit Feinvermessungen der Elemente C, Cr und Fe zu erstellen. Da bei den Au-Beschichtungen nach den Versuchen keine Veränderungen bezüglich der Widerstände und Rauheitswerte festgestellt werden konnten, werden diese Analysen nur für die Cr/a-C-Beschichtungsvarianten durchgeführt. Je Variante (post-coat/pre-coat) und Zustand (BOL/EOL)

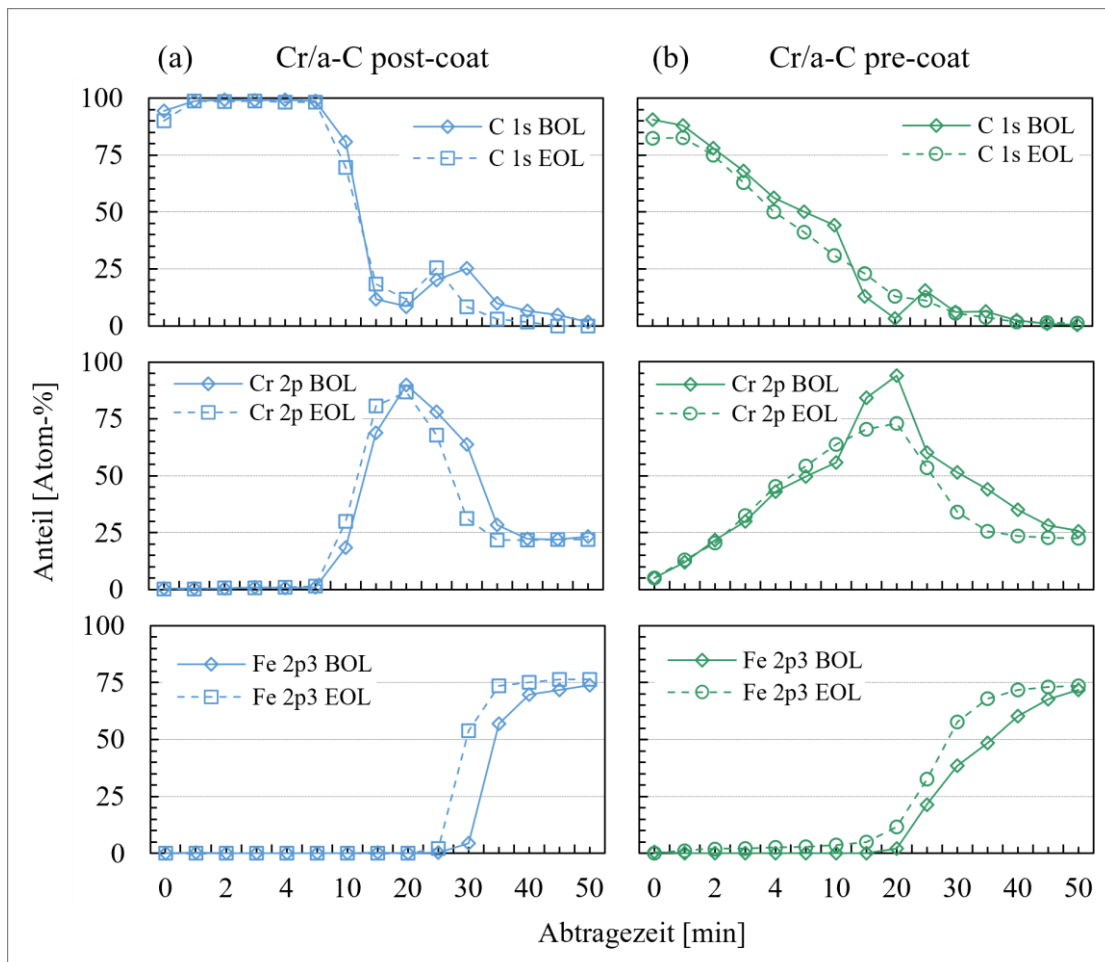
wird ein Übersichtsspektrum und Tiefenprofil mit den Messbedingungen erstellt, wie sie in Kapitel 3.2.2 bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie beschrieben werden. Die Messungen werden auf den Stegen der Kathode, wobei sich auf der Anode hier der Auslass befindet durchgeführt. Beim Vergleich der Elementanteile der Übersichtsmessung der Oberfläche (siehe Tabelle 6) vor den Versuchen sind die größten Unterschiede in den Anteilen an Kohlenstoff messbar. Der C-Anteil beträgt 91,46 Atom-% für die post-coat und 85,29 Atom-% für die pre-coat Variante. Danach folgt der Sauerstoffanteil mit 5,94 Atom-% und 7,56 Atom-%. Bei Cr/a-C pre-coat kann außerdem ein Cr-Anteil von 5,84 Atom-% gemessen werden. Andere Elemente liegen nur in sehr geringen Anteilen vor.

**Tabelle 6:** Erfasste Elemente in Atom-% der Oberfläche der metallischen BPs mit den Beschichtungen Cr/a-C post-coat und pre-coat vor und nach der Anwendung des SUCS-Protokolls. Die farbliche Markierung dient zur besseren Veranschaulichung hoher und niedriger Werte. Wird als Wert 0 angegeben, so befindet sich der Anteil unterhalb der Nachweisgrenze

Probe	Na	Fe	F	Cr	O	N	K	Ca	C	Ar	Cl	Si
Cr/a-C post-coat BOL	0,33	0,25	0	0,67	5,94	0,87	0,14	0,1	91,46	0,24	0	0
Cr/a-C post-coat EOL	0,84	0,32	2,13	0,64	10,71	1,93	0,82	0,17	81,69	0,17	0,15	0,43
Cr/a-C pre-coat BOL	0,26	0	0	5,84	7,56	0,57	0	0,07	85,29	0,32	0,08	0
Cr/a-C pre-coat EOL	0,65	0,82	2,36	2,91	15,16	1,61	1,13	0,12	73,95	0,31	0,11	0,88

Die Unterschiede im Anteil des Kohlenstoffs fallen bei der Tiefenprofilerstellung deutlicher aus. Dabei ist zu erkennen, dass bis zu einer Abtragezeit von ca. 5 min der Kohlenstoffanteil bei der post-coat-Beschichtung (siehe Abbildung 29a) bei fast 100 Atom-% liegt, bevor es zu einer Abnahme kommt und die Zwischenschicht freigelegt wird, was in einer starken Zunahme des Cr-Anteils resultiert. Das Grundmaterial in Form von Fe wird erst deutlich später nach ca. 30 min Oberflächenabtragung freigelegt. Bei Cr/a-C pre-coat (siehe Abbildung 29b) verringert sich der Kohlenstoffanteil kontinuierlich von Beginn an mit steigender Abtragezeit. Im gleichen Ausmaß wie die Abnahme des C-Anteils nimmt der Cr-Anteil zu. Fe wird hier bereits nach 20 min Abtragezeit freigelegt. Die Ergebnisse zeigen, dass es durch den Umformprozess zur Rissbildung in der Oberfläche kommt, wodurch die Überdeckung durch den amorphen Kohlenstoff abnimmt

und die Cr-Zwischenschicht teilweise freigelegt wird. Erhöhte Cr-Anteile direkt auf der Oberfläche der pre-coat Variante im Vergleich zu post-coat, wo nur geringe Anteile von unter 1 Atom-% erfasst werden, unterstützen dies. Das Grundmaterial wird dabei jedoch nicht freigelegt, da die Chrombeschichtung eine weitere Rissausbreitung verhindert. In einer Publikation von Giorgio et al. wurde die gleiche Beschichtung Cr/a-C nach der Auftragung auf dem Stahlband untersucht, jedoch ohne das Material umzuformen [132]. Beim Vergleich mit der post-coat Variante konnten sie ein fast identisches Tiefenprofil mit hohem C-Anteil nachweisen, was die Theorie der Rissbildung durch Umformung weiter unterstützt. Defekte in Form von Mikrorissen auf der Oberfläche durch den Umformprozess konnten ebenfalls von Turan et al. nachgewiesen werden, welche Beschichtungen auf Metallnitridbasis bzgl. ihrer Fertigungsabfolge (post-coat, pre-coat) verglichen haben [83].



**Abbildung 29:** Tiefenprofilerstellung der Beschichtungen Cr/a-C post-coat (a) und Cr/a-C pre-coat (b) durch das Abtragen der Oberfläche über insgesamt 50 min BOL und EOL

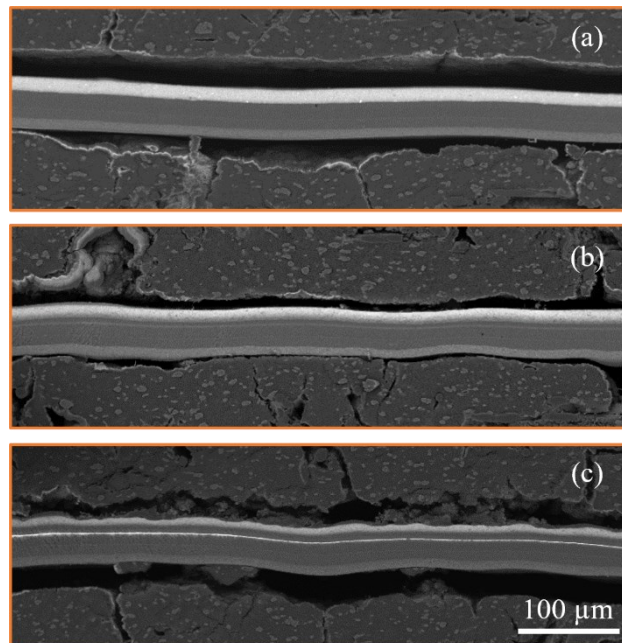
Bei der Analyse Oberflächenbestandteile der Cr/a-C-Beschichtung mit veränderlicher Fertigungsabfolge nach der Anwendung der SUCS-Zyklen gemessen auf den Stegen der Kathode gegenüberliegend des Anodenauslasses, nimmt der C-Anteil um 9,77 Atom-% (post-coat) und 11,34 Atom-% (pre-coat) ab (siehe Tabelle 6). Gleichzeitig können höhere Sauerstoffanteile von 10,71 Atom-% und 15,16 Atom-% festgestellt werden. Die erhöhten Sauerstoffanteile könnten auf Oxidationsprozesse durch die erhöhten Potentiale zurückzuführen sein. Weitere Erhöhungen in geringem Ausmaß können für Bestandteile wie F, N, K oder Si nachgewiesen werden. Die Ergebnisse decken sich mit Untersuchungen von Bi et al., welche den Einfluss von erhöhten Potentialen bis zu 1,6 V<sub>SHE</sub> auf amorphe Kohlenstoffschichten näher analysiert haben [71]. Durch die Potentiale kommt es zu Sauerstoffabsorption auf der Oberfläche, was neben der Hybridisierung des Kohlenstoffs auch den ICR beeinflussen kann.

Weitere Tiefenprofilanalysen mit Feinmessungen nach den Versuchen in den gleichen Oberflächenbereichen zeigen für Cr/a-C post-coat nach wie vor einen hohen Kohlenstoffanteil bis zu einer Abtragezeit von ca. 5 min (siehe Abbildung 29). Der Cr-Anteil sinkt nach der SUCS-Zyklisierung etwas früher ab zugunsten eines ansteigenden Anteils an Eisen nach ca. 25 min. Im Falle des Cr/a-C pre-coatings kommt es nach den Versuchen zu einer kontinuierlichen Exposition und zu einem schnelleren Anstieg des Fe-Gehalts nach den SUCS-Zyklen im Vergleich zu den Messungen zu Beginn der Lebensdauer mit zunehmender Abtragezeit der Oberfläche. Der Chromgehalt ist dabei nach einer Sputterzeit von 15 min leicht reduziert. Der Verlauf des Kohlenstoffanteils ist fast identisch im Vergleich zu BOL. Somit können sowohl für die post-coat als auch für die pre-coat-Beschichtung keine deutlichen Abtragungen auf makroskopischer Ebene durch die erhöhten Potentiale bei den Start-up Prozessen festgestellt werden. Die etwas frühere Freilegung des Grundmaterials kann auf Schwankungen im Beschichtungsprozess, der Dicke der Cr-Zwischenschicht und die Messungenauigkeit zurückgeführt werden. Die genauere Analyse der Bindungsenergien der metallischen Elemente Cr und Fe zeigt außerdem, dass es trotz des erhöhten Sauerstoffanteil auf der Oberfläche des Kohlenstoffs nicht zur Bildung von Oxiden kommt bzw. diese nicht nachgewiesen werden können.

Nach den ex-situ-Analysen in Kapitel 4.1.1 hat die Beschichtung Cr/a-C unter den erhöhten Potentialen, wie sie bei Startvorgängen auftreten können, keine ausreichende Stabilität. Die geringen Veränderungen der BP-Oberfläche trotz des Einflusses der erhöhten Potentiale unter den SUCS-Zyklen könnten darauf zurückgeführt werden, dass nach Hinds et al. die auftretenden Potentiale an den Pt-Elektroden nicht vollständig bei der BP auf Grund der Limitierung der Strompfade der Ionen zwischen den Komponenten ankommen [50].

#### 4.1.7 Einfluss der Beschichtung auf die Dickenänderung der CCM

Weitere Analysen sollen mögliche Degradationseinflüsse der eingesetzten Beschichtung und Fertigungsabfolge der metallischen BP auf die CCM ermöglichen. Dazu werden REM-Analysen an einer unbenutzten CCM, sowie an CCMs nach Abschluss der SUCS-Zyklisierung unter den Bedingungen  $T_{\text{Einlass}} 47\text{ °C}$ , RF 140 %,  $\tau 0,83\text{ s}$  und beim Einsatz der BP-Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat durchgeführt. Zur visuellen Veranschaulichung der Veränderungen der CCM durch die Luft/Luft Start-up Prozesse, ist dazu exemplarisch der Ausschnitt einer neuen CCM (siehe Abbildung 30a) sowie Ausschnitte einer CCM EOL aus den Bereichen des H<sub>2</sub>-Einlasses (siehe Abbildung 30b) und des H<sub>2</sub>-Auslasses (siehe Abbildung 30c). Als BP-Beschichtung kommt dabei für den Aufbau des Brennstoffzellenstacks Cr/a-C pre-coat zum Einsatz.



**Abbildung 30:** REM-Darstellungen der CCMs vor den Tests (a) und nach der Anwendung des SUCS-Protokolls am H<sub>2</sub> Einlass (b) und Auslass (c) und dem Einsatz metallischer BPs mit Cr/a-C pre-coating. Je CCM wird von oben nach unten die Kathode, Membran und Anode dargestellt

Für alle Beschichtungsvarianten wird nach den Versuchen eine deutliche Abnahme der Katalysatorschicht der Kathode festgestellt. Bei der Katalysatorschicht der Anode und der Membran kommt es nur zu geringfügigen Änderungen. Die Dickenabnahme der Kathode fällt je nach betrachtetem Bereich unterschiedlich stark aus. So fällt die Abnahme beim Anodeneinlass

eher moderat aus, während beim Auslass die höchsten Werte erreicht werden (siehe Abbildung 30b-c). Hier beträgt die Dickenabnahme für die Kathode beim Einsatz der BP-Beschichtungen Au, Cr/a-C pre-coat und Cr/a-C post-coat 50 %, 38 % und 48 %. Dabei muss ein größerer Messfehler einbezogen werden, da die Ausdünnung der Katalysatorschicht ungleichmäßig ist, wie in Abbildung 30c zu sehen ist. Eine erhöhte Ausdünnung des Kathodenkatalysators bei Luft/Luft Start-up Prozessen im Bereich des H<sub>2</sub>-Auslasses wird auch in anderen Veröffentlichungen beschrieben [89], [133]. Dies wird durch den sogenannten pseudo-kapazitiven Effekt begründet [126]. Dieser schwächt die COR im Bereich des H<sub>2</sub>-Einlasses durch die Aufladung der Elektroden ab. Der pseudo-kapazitive Effekt fällt bei Startvorgängen stärker aus im Vergleich zu Stopvorgängen. Wie in Abbildung 30c zu sehen ist, lagert sich zudem durch die SUCS-Zyklen Pt in der Form eines Bandes in der Membran ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die erhöhten Potentiale gelöste Pt-Ionen mit Wasserstoff reagieren, welcher durch die Membran von der Anode zur Kathode diffundiert [134]. Dadurch bilden die Pt-Partikel ein definiertes Platinband, welches in der Ionomerphase ausfällt. Die genaue Lage des Bands wird durch die Partialdrücke der Gase auf Anode und Kathode bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen somit, dass es zur erwartbaren Kohlenstoffkorrosion der Kathodenkatalysatorschicht bei Luft/Luft Start-up Prozessen, vor allem am Wasserstoffauslass, kommt. Dabei führt der Einsatz der Cr/a-C-Beschichtung unabhängig der Fertigungsabfolge nicht zu einer erhöhten Abnahme der Katalysatorschicht im Vergleich zur hochbeständigen Beschichtung aus Au. Die Dickenabnahme der Kathode fällt bei den Kohlenstoffschichten sogar geringer aus. Dies ist jedoch nicht auf Beschichtungseinflüsse zurückzuführen, sondern auf die unregelmäßige Korrosion der Katalysatorschicht, wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben wurde. Die Ergebnisse der Analysen stimmen mit den durchgeführten Untersuchungen von Eom et al. überein [135]. In ihrer Veröffentlichung wurde u. a. die Ausdünnung der Kathode unter dem Einfluss von simulierten Luft/Luft Start-ups und dem Einsatz von metallischen BPs (Basismaterial 1.4404) ohne und mit CrN-Beschichtung sowie graphitischen BPs untersucht. Dabei konnte keine Beschichtungs- oder Materialabhängigkeit beobachtet werden.

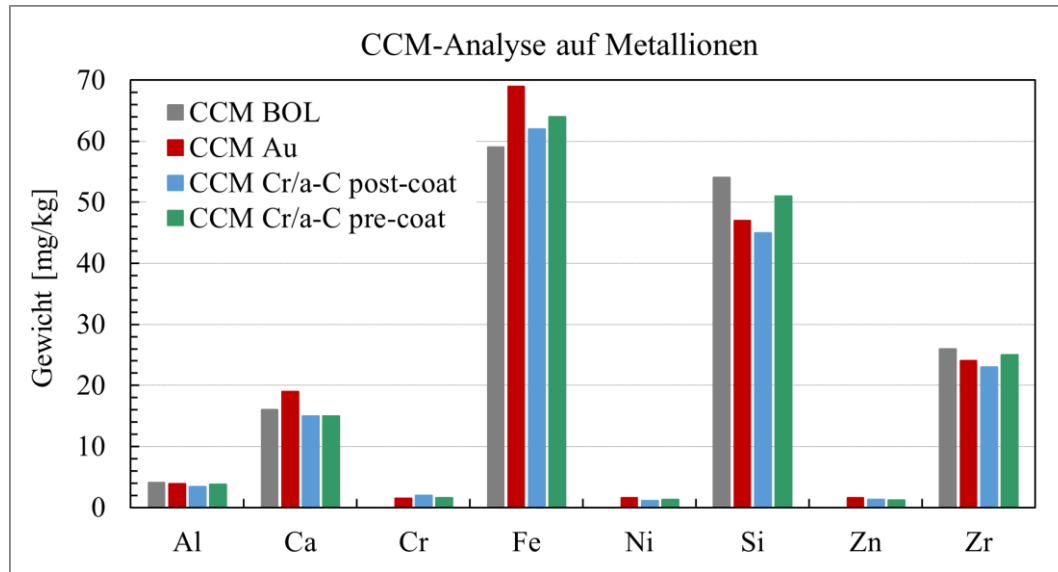
### 4.1.8 Analyse der CCMs auf Metallionen

Die Gefahr von Metallionen, welche aus dem Grundmaterial austreten können, wurde in Kapitel 2.2.1 erläutert. Da bei dem Cr/a-C pre-coating durch den Umformprozess die Cr-Zwischenschicht teilweise freigelegt wird (siehe Kapitel 4.1.6), ist dies bei dieser Beschichtungsvariante besonders kritisch. In in-situ-Tests von Sulek et al. wurde der Einfluss von Cr, das in der vorliegenden Arbeit als Zwischenschicht eingesetzt wird, als Kontaminationselement auf PEMs näher untersucht [118]. Es wurde festgestellt, dass Cr<sup>3+</sup>-Ionen die Leistung deutlich verringern, allerdings in

geringerem Maße als  $\text{Fe}^{2+}$ .

Die Analyse der Metallionen wird mittels ICP-OES durchgeführt, wobei je Messwert drei Ausschnitte mit einer Größe von  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  aus der CCM in einer Lösung aufgeschlüsselt und anschließend die Bestandteile ermittelt werden. Die Ergebnisse dazu ohne die Basiskomponenten des Katalysators sowie ohne Natrium für eine CCM BOL, und CCMs EOL mit dem Einsatz von metallischen BPs mit den Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat sind in Abbildung 31 dargestellt.

Die Unterschiede zu BOL und zwischen den Beschichtungen sind gering. Zwar kommt es im Vergleich zu den Anteilen vor den Tests zu einem Anstieg der Anteile von Cr, Fe, Ni und Zn. Dabei beträgt die Zunahme unabhängig der Beschichtung jedoch nur wenige mg/kg. Bei Si und Zr kommt es sogar zu einer leichten Abnahme der Signale. Dass bei der CCM BOL schon zu Beginn ca. 59 mg/kg Fe enthalten sind, ist darauf zurückzuführen, dass diese Anteile im Produktionsprozess der MEA eingebracht werden. Dass keine erhöhten Metallionenanteile beim Einsatz der Cr/a-C-Beschichtungen nach den SUCS-Versuchen nachgewiesen werden können, spricht für die gute Beständigkeit des Beschichtungssystems, auch in der pre-coat Variante. Durch die gemessenen erhöhten Sauerstoffkonzentrationen auf der Oberfläche der pre-coat-Chrom-/Kohlenstoffbeschichtung (siehe Kapitel 4.1.6) ist es zwar sehr wahrscheinlich, dass oxidative Prozesse auf der Chromzwischen-schicht stattfinden können, die Potentiale beim Luft/Luft Start-up Prozess aber nicht ausreichen, um Cr-Ionen in großem Umfang zu lösen und zur CCM zu transportieren. Auf Grund der erläuterten Ergebnisse kann daher für den angewandten SUCS-Zyklus eine zusätzliche Verschlechterung der Leistung aufgrund der Vergiftung des Metalls beim Aufbringen der Cr/a-C-Beschichtung ausgeschlossen werden. Auch die veränderliche Fertigungsabfolge hat dabei keinen negativen Einfluss.



**Abbildung 31:** Anteile an Metallionen bei einer unbenutzten CCM und CCMs nach der Anwendung von 2000 SUCS-Zyklen und dem Einsatz der BP-Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat.

## 4.2 Verhalten von Cr/a-C post-/pre-coat bei Wasserstoffverarmung

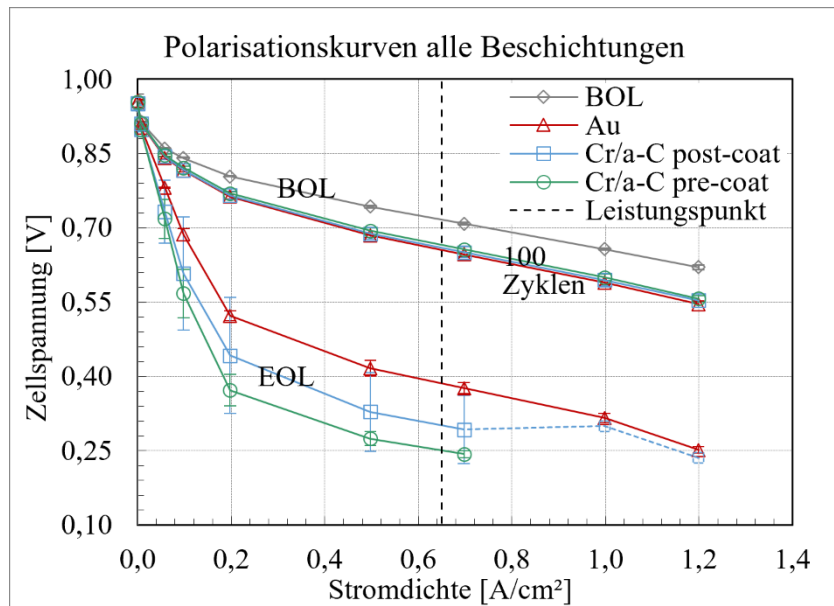
Die in Kapitel 4.1 in ex-situ Untersuchungen und unter SUCS-Zyklen analysierten BP-Beschichtungen (Au, Cr/a-C post-coat und pre-coat) werden in diesem folgenden Abschnitt dem Einfluss von schädigender Wasserstoffverarmung im Brennstoffzellenbetrieb mit resultierendem Cell Reversal unterzogen. Der für die Versuche entwickelte Zyklus wurde detailliert in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Über den Verlauf der Cell Reversal-Events finden sowohl in-situ Analysen sowie die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen außerhalb der Brennstoffzelle (ex-situ) statt, um die Beständigkeit der Kohlenstoffbeschichtungen und den Einfluss der Fertigungsabfolge beurteilen zu können. Bei diesen Versuchen kommt eine MEA mit RTA zum Einsatz um die Testdauern verlängern zu können. Teile der Ergebnisse sind auch in den Veröffentlichungen *Influence of Cell Reversals on Cr/a-C Pre-coated vs Post-coated Metallic Bipolar Plates in Automotive PEMFC Systems* und *Can metallic bipolar plates with low-cost Cr/a-C coating withstand cell reversal events in PEMFCs? Post-coated vs pre-coated BPs* von Müller et al. erschienen [101], [102].

### 4.2.1 Zellspannung abhängig von der Fertigungsabfolge

Zur Betrachtung der Zellspannungen und Performance der Brennstoffzellen mit BPs mit verschiedenen Beschichtungen unter dem Einfluss von Cell Reversal-Events werden im Gegensatz zu den SUCS-Versuchen Brennstoffzellenstacks mit nur einer Zelle eingesetzt. Die Bedingungen



während des Zyklus sind dabei für alle Versuche mit  $T_{\text{Einlass}}$  von  $40\text{ °C}$  und RF von  $120\%$  identisch und das Abbruchkriterium der Tests beträgt  $E \leq -1,8 V_{\text{Stack}}$ . Je Beschichtung werden zwei Versuche durchgeführt und aus den gemessenen Spannungen der Durchschnittswert gebildet. Dazu sind in Abbildung 32 die Polarisationskurven BOL, nach 100 Cell Reversal Zyklen und EOL der verschiedenen Short Stack-Aufbauten mit jeweils einer Zelle mit BPs mit den Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat dargestellt. Da die Spannungen BOL, wie bei den SUCS-Versuchen in Kapitel 4.1.3 unter dem Einsatz einer anderen MEA, unabhängig der BP-Beschichtung und Fertigungsabfolge sehr dicht zusammen liegen, wird zur besseren Darstellung eine Kurve aus Mittelwerten aller Versuche gebildet. Die Fehlerbalken stellen die maximalen positiven und negativen Abweichungen vom Durchschnittswert dar. Wird bei den EOL-Kurven kein gemeinsamer Durchschnittswert bei höheren Stromdichten erreicht, so wird diese für den Versuch, bei der diese erreicht wurde, gestrichelt dargestellt (wie bei Cr/a-C post-coat). Zusätzlich zeigt die Abbildung, dass bei einer Stromdichte von  $0,65\text{ A/cm}^2$  jeweils Leistungspunkte aufgezeichnet werden. Bei der Aufnahme der Polarisationskurven beträgt  $T_{\text{Einlass}}$   $65\text{ °C}$ ,  $RF_{\text{Anode}}$   $70 \pm 12\%$  und  $RF_{\text{Kathode}}$   $85 \pm 5\%$ . Auf Grund von Beschränkungen des Teststands beträgt die maximal aufnehmbare Stromdichte bei diesen Versuchen  $1,2\text{ A/cm}^2$ .



**Abbildung 32:** Polarisationskurven BOL, nach 100 Cell Reversal-Zyklen und EOL für die Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat. Es werden die Durchschnittswerte aus zwei Versuchen mit Fehlerbalken für die Abweichungen dargestellt<sup>5</sup>

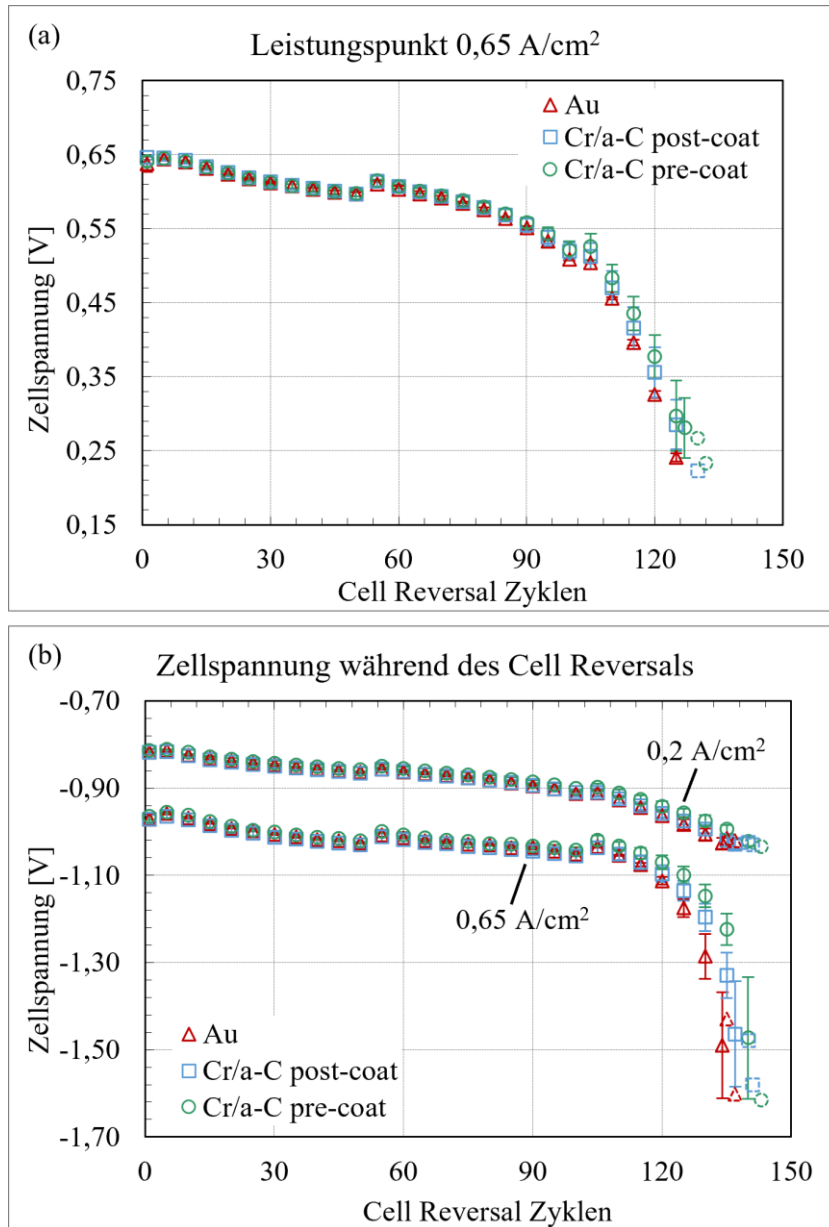
<sup>5</sup> Darstellung basierend auf [102]. Wiederveröffentlicht mit Erlaubnis von Elsevier. Gleiches gilt für die Abbildungen 33, 36-43.

Passend zu der Darstellung der Polarisationskurven sind in Tabelle 7 die erreichbaren Cell Reversal-Zyklen bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums  $E \leq -1,8 V_{\text{Stack}}$ , die maximal erreichbare Stromdichte EOL sowie die Spannungsabnahme durch die Anwendung der Cell Reversal-Events für den jeweiligen Versuch aufgelistet. Die Anzahl an durchführbaren Cell Reversal-Zyklen ist beschichtungsunabhängig in einem engen Bereich von 134-143 Zyklen. Nach insgesamt 100 Cell Reversal Zyklen nimmt die Spannung für alle Beschichtungskonfigurationen in geringem Ausmaß um 10-12 % ab. Am Ende der Versuche kommt es zu einem deutlichen Einbruch der Zellspannungen, wobei sich die Spannungen je nach Beschichtungskonfiguration z. T. deutlich unterscheiden und nicht mehr bei allen Aufnahmen der Polarisationskurven die Maximalstromdichte erreicht werden kann. Beim Einsatz der Au-Beschichtung ist dies möglich, wobei die Spannungsabnahme durchschnittlich 59 % im Vergleich zu BOL beträgt. Bei der Performance Analyse der Cr/a-C post-coat-Beschichtung kann nur im zweiten der beiden Versuche die Stromdichte von  $1,2 \text{ A/cm}^2$  bei der Aufnahme der Polarisationskurven EOL erreicht werden, während im ersten Versuch die maximale Stromdichte  $0,7 \text{ A/cm}^2$  beträgt. Bei dem Einsatz der amorphen Kohlenstoffbeschichtung mit Chromzwischen-schicht und der pre-coat Fertigungsabfolge kann für beide Versuche nur noch eine maximale Stromdichte von  $0,7 \text{ A/cm}^2$  erreicht werden, wodurch die durchschnittliche Spannungsabnahme EOL für diese Beschichtungskonfiguration am größten ist.

**Tabelle 7:** Zusammenfassung der erreichbaren Cell Reversal-Zyklen und Spannungsabnahme bei der Aufnahme der Polarisationskurven beim Einsatz der BP-Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat. \* bei einer Stromdichte von  $0,7 \text{ A/cm}^2$ , \*\* bei einer Stromdichte von  $1,2 \text{ A/cm}^2$

		Au	Cr/a-C post-coat	Cr/a-C pre-coat			
<b>Cell Reversal-Zyklen bis <math>E \leq -1,8 \text{ V}_{\text{Stack}}</math></b>	Versuch 1	134	137	140			
	Versuch 2	137	141	143			
<b>Maximal erreichbare Stromdichte EOL [<math>\text{A/cm}^2</math>]</b>	Versuch 1	1,2	0,7	0,7			
	Versuch 2	1,2	1,2	0,7			
<b>Spannungsabnahme bei <math>1,2 \text{ A/cm}^2</math> nach 100 Zyklen im Vergleich zu BOL in [mV] und [%]</b>	Durchschnitt	75	12	70	11	60	10
	Versuch 1	376**	60**	482*	68*	472*	67*
<b>Spannungsabnahme EOL im Vergleich zu BOL in [mV] und [%]</b>	Versuch 2	362**	58**	390**	62**	459*	65*
	Durchschnitt	369** 332*	59** 47*	416*	59*	466*	66*

Wie schon bei den Polarisationskurven in Abbildung 32 zu sehen ist, schwanken vor allem die EOL-Ergebnisse je nach eingesetzter Beschichtung. Um den Beschichtungseinfluss genauer beurteilen zu können, wird nach jedem Cell Reversal-Zyklus ein Leistungspunkt bei einer Stromdichte von  $0,65 \text{ A/cm}^2$  (Bedingungen  $T_{\text{Einlass}} 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , RF 120 %) über einen Zeitraum von 2 min aufgenommen. Die Ergebnisse nach jeweils fünf Cell Reversal-Zyklen für die beschriebenen Beschichtungen sind dazu in Abbildung 33a aufgetragen. Wie bei den Polarisationskurven ist auch hier jeder aufgetragene Spannungswert der Mittelwert aus zwei gemessenen Werten, mit Fehlerbalken für die minimale und maximale Abweichung. Zudem können nicht für jeden Versuch bis zu gleichen Zyklusanzahl ein Leistungspunkt aufgenommen werden. Ist keine Erfassung eines gemeinsamen Spannungswerts der zwei Versuche je Beschichtung mehr möglich, werden die Einzelwerte gestrichelt dargestellt.



**Abbildung 33:** Verlauf der Leistungspunkte bei einer Stromdichte von  $0,65 \text{ A/cm}^2$  (a) sowie der Zellspannungen im negativen Bereich während der Cell Reversal-Events bei den Stromdichten  $0,2 \text{ A/cm}^2$  und  $0,65 \text{ A/cm}^2$  (b) nach jeweils fünf Cell Reversal-Zyklen bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums beim Einsatz der Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und pre-coat

Über den Verlauf der Cell Reversal-Zyklen kann für alle eingesetzten Beschichtungen ein sehr ähnlicher Spannungsverlauf beobachtet werden. Durch die Aufnahme der Polarisationskurven nach 50 und 100 Zyklen kommt es zu kurzfristigen Erholungen der Zellspannung. Tabelle 8 zeigt eine Übersicht über die Abnahme der Zellspannungen beim Einsatz der verschiedenen Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat bei der Aufnahme der Leistungspunkte

und im negativen Spannungsbereich. Bis zum 100. Zyklus kommt es zu einem stetigen Spannungsverlust von ca. 20 % für alle Beschichtungsvarianten, anschließend beschleunigt sich die Abnahme der Spannung drastisch und die letzten Leistungspunkte können in einem Zyklusbereich von 125-132 aufgenommen werden. Obwohl an diesem Punkt das Abbruchkriterium noch nicht erreicht wird, ist es nicht mehr möglich, weitere Leistungspunkte aufzunehmen. Der letzte durchschnittliche Leistungspunkt aus zwei Versuchen kann nur bis 127 Zyklen aufgenommen werden. Dabei fällt die Abnahme der Spannung in den letzten 25-27 Zyklen mehr als doppelt so hoch aus wie in den 100 Zyklen zuvor. Insgesamt bewegt sich die Spannungsabnahme EOL im Vergleich zu BOL im Bereich zwischen 56-62 %.

Analog zu der Aufnahme der Leistungspunkte kann die durchschnittliche Zellspannung während der Cell Reversal-Events im negativen Bereich erfasst werden (siehe Abbildung 33b). Dabei wird die Spannung bei den Stromdichten  $0,2 \text{ A/cm}^2$  und  $0,65 \text{ A/cm}^2$  jeweils über 110 s gemittelt. Wie bei den Leistungspunkten sind auch hier Fehlerbalken zur Darstellung der Abweichungen aufgetragen sowie Punkte, für die kein Durchschnittswert mehr ermittelt werden kann, gestrichelt dargestellt. Wie in Kapitel 3.2.1 erläutert wurde, ist die Aufnahme der Zellspannung bei stark negativen Werten über die CVM nicht möglich, weshalb die Zellspannung  $V_{\text{Zelle}}$  über  $V_{\text{Stack}}$  ermittelt wird.

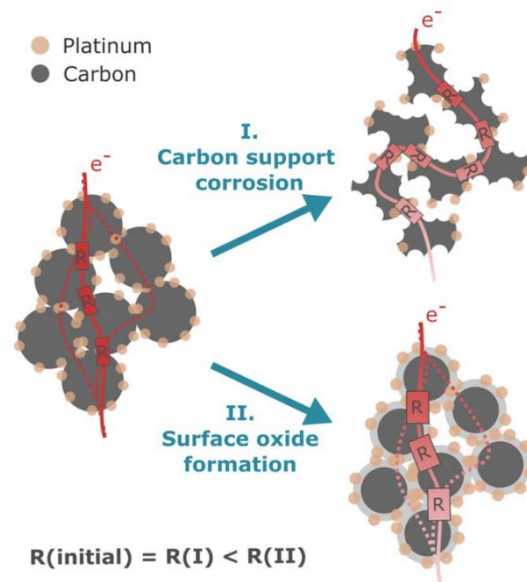
**Tabelle 8:** Übersicht der Abnahme der Zellspannung im positiven und negativen Spannungsbereich (bei 0,65 A/cm<sup>2</sup> bzw. \* bei 0,2 A/cm<sup>2</sup>) über den Verlauf der Cell Reversal-Zyklen

<b>Durchschnittliche Spannungsabnahme im Vergleich zu BOL</b>	<b>Au</b>	<b>Cr/a-C post- coat</b>		<b>Cr/a-C pre-coat</b>		
<b>Im positiven Spannungsbereich</b>						
<b>Nach 50 in [mV] und [%]</b>	41	6	49	8	43	7
<b>Nach 100 Zyklen in [mV] und [%]</b>	129	20	126	19	119	18
<b>Letzter aufnehmbarer Durchschnittswert in [mV] und [%]</b>	397	62	361	56	360	56
<b>Im negativen Spannungsbereich</b>						
<b>Nach 50 Zyklen in [mV] und [%]</b>	44* 55	5* 6	48* 59	6* 6	44* 57	5* 6
<b>Nach 100 Zyklen in [mV] und [%]</b>	94* 80	11* 8	93* 84	11* 9	87* 79	11* 8
<b>Letzter aufnehmbarer Durchschnittswert in [mV] und [%]</b>	208* 519	25* 53	211* 493	26* 51	208* 509	26* 53

Bei beiden gemessenen Stromdichten kommt es – wie auch bei der Aufnahme der Leistungspunkte – unabhängig von Beschichtung oder Fertigungsabfolge nur zu einem geringen Spannungsabfall von ca. 10 % bis ca. 100 Cell Reversal-Zyklen bei den Stromdichten 0,2 A/cm<sup>2</sup> und 0,65 A/cm<sup>2</sup>. Der Einfluss von Wasserstoffverarmung auf die Brennstoffzelle wurde in vielen anderen Arbeiten näher betrachtet und auch dabei konnte die Aufrechterhaltung eines Spannungsplateaus über einen gewissen Zeitraum beobachtet werden [92], [95], [96], [136]. In der Arbeit von Hong et al. wird dies näher beschrieben [95]. Durch das Ansteigen des Anodenpotentials wird ein längeres Plateau bei einer Zellspannung von -1,3 V und einer Stromdichte von 0,2 A/cm<sup>2</sup> erreicht. Auf der Anode tritt dabei OER bei gleichzeitig COR im niedrigen Umfang auf. Als Kathodenreaktion findet ORR statt, wie sie auch im normalen Brennstoffzellenbetrieb durchgeführt wird. Nach einer bestimmten Zeit kommt es zur Deaktivierung der RTA [137]. Dadurch kann keine OER mehr stattfinden und das Anodenpotential steigt weiter an, sodass eine Zellspannung von -1,5 V bis -2,0 V erreicht wird, bei dem es zu COR im großen Umfang kommt, bis die Spannung schließlich noch stärker einbricht. In der vorliegenden Arbeit geht das Plateau bei der Stromdichte 0,2 A/cm<sup>2</sup> gegen Ende des Cell

Reversal-Versuchs nur langsam in einen negativen Trend über, bei der Stromdichte von  $0,65 \text{ A/cm}^2$  hingegen kann ein ähnlicher Verlauf wie von Hong et al. beschrieben beobachtet werden, wo es nach ca. 100 Zyklen zu einem drastischen Abfall der Zellspannung kommt. Dies ist auf die abnehmende OER-Aktivität der RTA und der dominierenden COR auf der Anode zurückzuführen. Der Anstieg der COR korreliert auch mit den gemessenen Spannungen der Leistungspunkte im Zyklusbereich 100-143 (siehe Abbildung 33a). Hier beträgt die jeweilige Abnahme der durchschnittlichen Zellspannung 439 mV, 410 mV und 431 mV beim Einsatz der Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat. Bei der Stromdichte von  $0,2 \text{ A/cm}^2$  kommt es in diesem Bereich zu einer deutlich geringeren Abnahme der Spannung. Insgesamt beträgt die durchschnittliche Spannungsabnahme bei einer Stromdichte von  $0,65 \text{ A/cm}^2$  von BOL zu EOL für alle Beschichtungen ca. 500 mV.

Auf Grund der dominierenden COR kommt es zum Einbruch der Spannung [95]. Durch die Kohlenstoffkorrosion verringern sich die Kontaktflächen der Kohlenstoffpartikel des Anodenkatalysators [138]. Es kommt zum Kollabieren der Katalysatorschicht der Anode. Dadurch gibt es weniger Möglichkeiten für den Elektronentransport. Gleichzeitig kann es durch die hohen Potentiale zur Bildung von funktionalen, sauerstoffbasierten Gruppen in der Anodenkatalysatorschicht kommen, wodurch der Ohmsche Widerstand steigt (siehe Abbildung 34).



**Abbildung 34:** Degradationsmechanismen auf Grund von erhöhten Potentialen auf der Anode durch Cell Reversal-Events mit der Korrosion des Kohlenstoffträgermaterials (I) und der Bildung von Oberflächenoxiden (II) [138]

Diese Mechanismen finden unabhängig von der eingesetzten Beschichtung statt. Das Kollabieren der Anodenkatalysatorschicht und der dadurch verbundene starke Spannungsabfall findet zudem nicht nach einer definierten Anzahl an Cell Reversal-Zyklen statt, so dass bei der Aufnahme der Polarisationskurven nach der Anwendung des Cell Reversal-Protokolls eine unterschiedlich fortgeschrittene Anodendegradation bestehen kann. Zudem kann es Schwankungen in der Qualität der CCMs geben. Diese Gründe erklären die z. T. großen Unterschiede in der Performance der EOL-Polarisationskurven. Ein Einfluss der Beschichtung kann daher hier nicht eindeutig durch die Analyse der Performance nachgewiesen werden und es sind nachfolgend genauere Untersuchungen notwendig. Durch die Betrachtung der nahezu identischen Polarisationskurven nach 100 Zyklen sowie des sehr ähnlichen Verlaufs der Leistungspunkte bei allen Beschichtungsvarianten lässt sich zunächst kein Einfluss der Cr/a-C Beschichtung und deren Fertigungsabfolge auf die Leistung der Brennstoffzelle im Vergleich zur Au-Referenzbeschichtung erkennen. Ob die Beschichtungen dennoch einen Einfluss auf die Unterschiede in den Polarisationskurven EOL haben und wie groß dieser ist, wird mit den nachfolgenden Analysen näher untersucht.

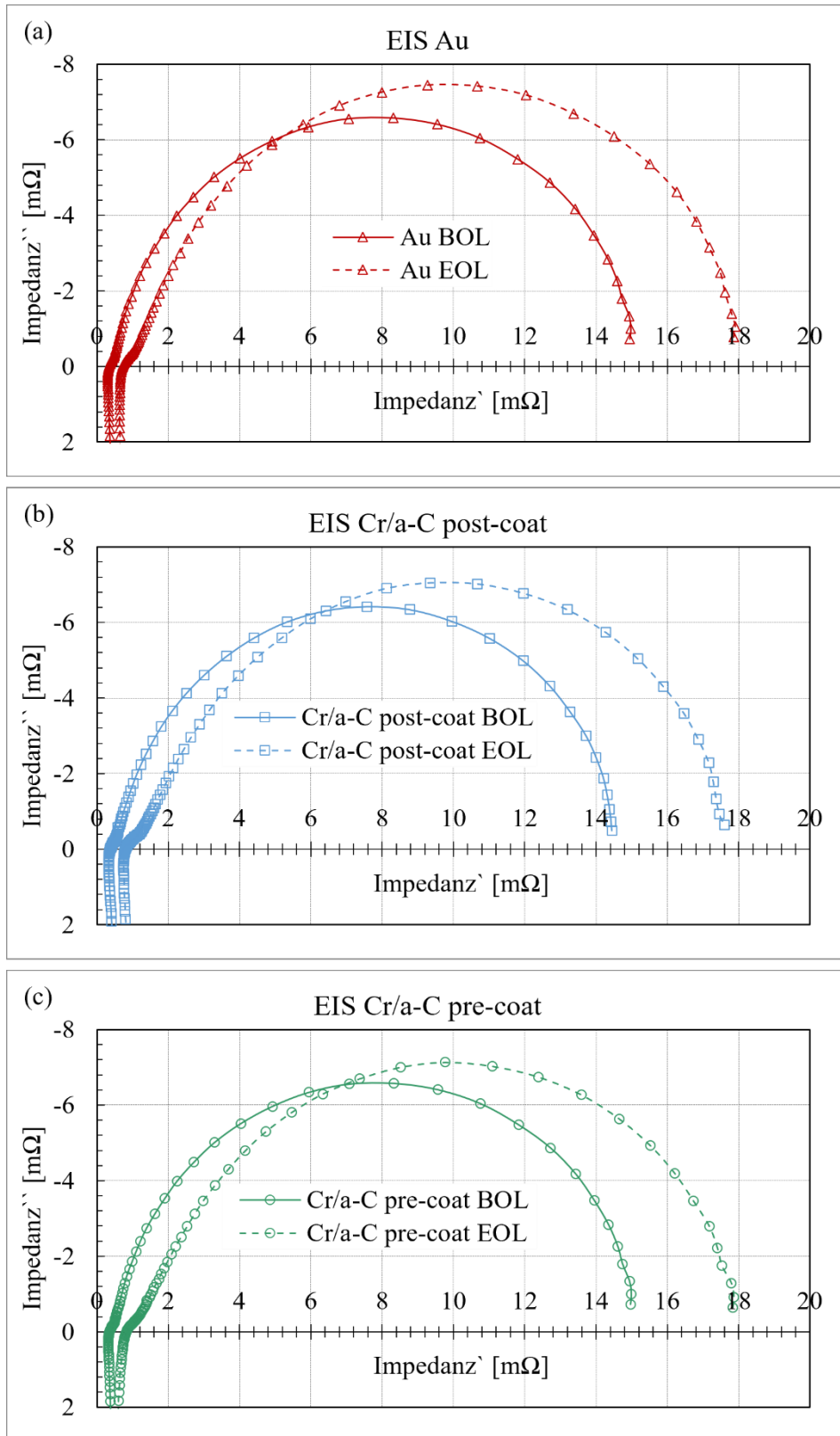
### 4.2.2 Impedanzmessungen und Widerstandsanalyse in-situ und ex-situ

EIS-Messungen geben Auskunft über die Widerstände und den Stofftransport in der Zelle. Diese Analysen werden in-situ mit  $T_{\text{Einlass}} 65\text{ °C}$  und RF 90 % durchgeführt. Dafür wird eine Messung nach der Konditionierung und eine anschließende Vergleichsmessung nach den Cell Reversal-Zyklen für jede Beschichtungskonfiguration durchgeführt. Die Impedanzspektren beim Einsatz von BPs mit den Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat bei einem Short Stack mit einer Zelle sind in Abbildung 35a-c ersichtlich.

Der Verlauf der Spektren ist sowohl vor als auch nach der Anwendung der Cell Reversal-Zyklen für alle Beschichtungen sehr ähnlich. Nach den Versuchen kommt es zu Verschiebungen der Kurven in allen Frequenzbereichen, was wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben bedeutet, dass sich der ohmsche Widerstand (HFR) und die kinetischen Reaktionen der Brennstoffzelle (HOR, ORR, Diffusionseffekte) verschlechtern. Dieses Verhalten korreliert mit den zuvor durchgeführten Analysen der Polarisationskurven und Leistungspunkte. Da Veränderungen der BPs neben einem veränderten Widerstand der MEA direkt den HFR beeinflussen können, wird dieser näher betrachtet. Der HFR wird dem ICR der BPs, welcher ex-situ gemessen wird, gegenübergestellt. Durch den Vergleich kann der Anteil des Widerstands der BPs am HFR nach möglichen Oberflächenveränderungen durch den Einfluss der erhöhten Potentiale bestimmt und somit der Einfluss der jeweiligen Beschichtung am Spannungsabfall über den Verlauf der Cell Reversal-Zyklen bewertet werden. Die Ergebnisse des HFR und ICR für die eingesetzten Beschichtungen

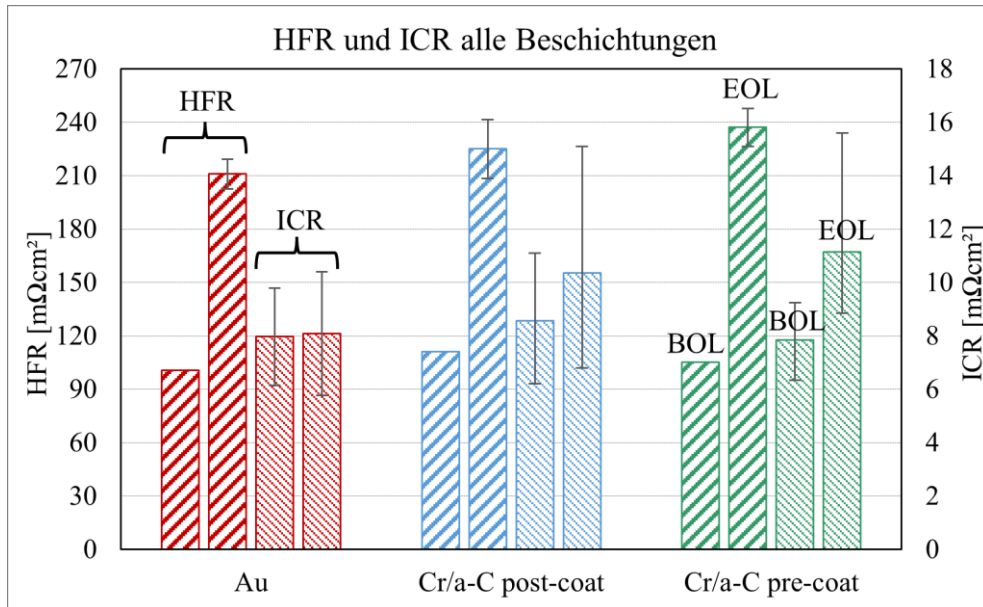


sind in Abbildung 36 ersichtlich. Bis auf den HFR BOL setzen sich alle Widerstandswerte aus den Ergebnissen von vier BPs aus jeweils zwei Cell Reversal-Versuchen zusammen. Die Fehlerbalken stellen den Bereich dar, in dem sich alle gemessenen Werte bewegen.



**Abbildung 35:** Impedanzspektren beim Einsatz der unterschiedlichen BP-Beschichtungen Au (a), Cr/a-C post-coat (b) und Cr/a-C pre-coat (b) vor und nach der Anwendung des Cell Reversal-Zyklus

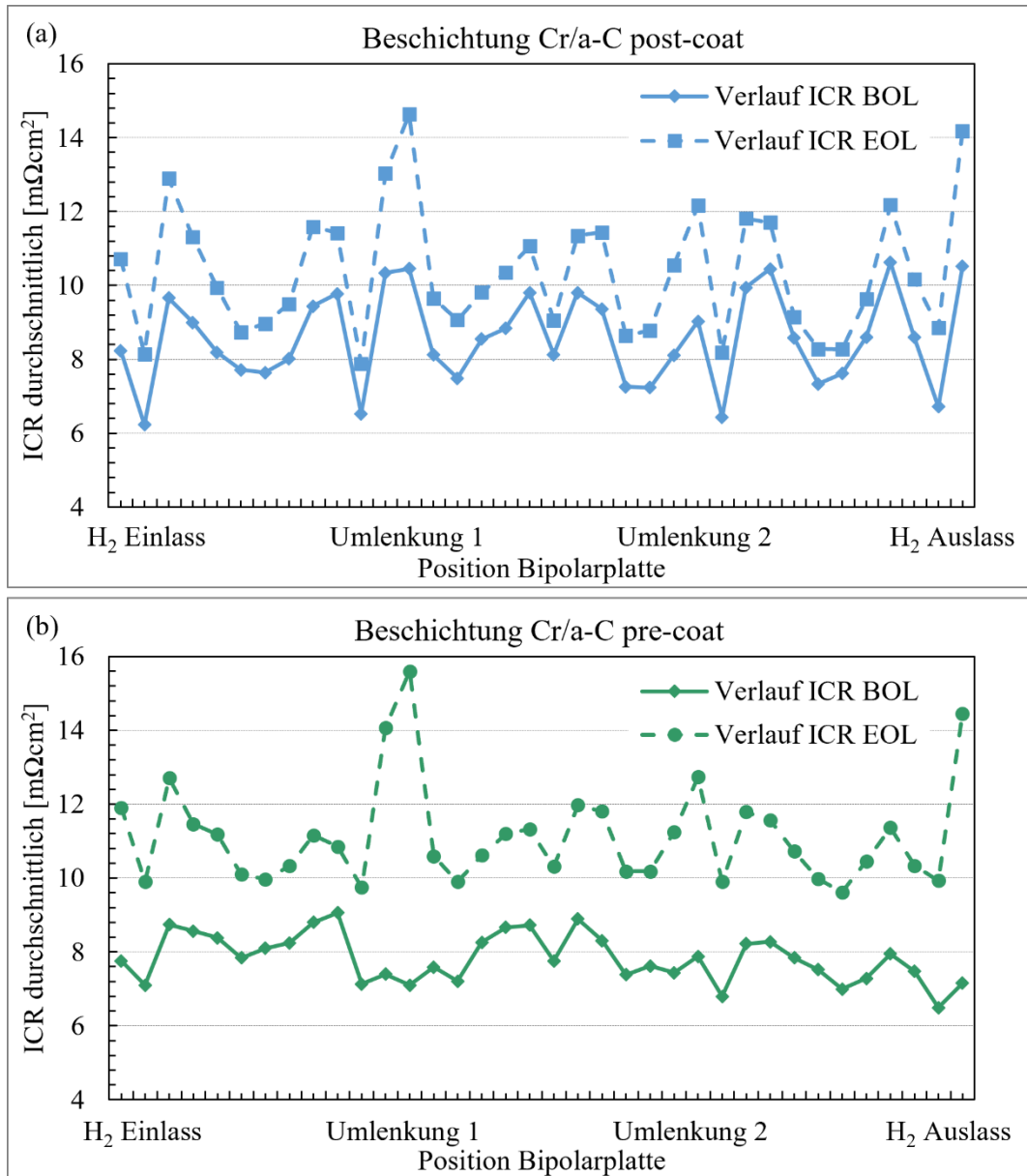
Die Unterschiede sowohl beim HFR als auch beim ICR sind vor den Tests gering und die Werte liegen zwischen  $101 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  und  $111 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  bzw.  $7,83 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  und  $8,57 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ . Dies zeigt, dass die Umformung von Stahlband mit der Cr/a-C-Beschichtung keine erkennbare Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit verursacht. Betrachtet man die Ergebnisse nach den Cell Reversal-Versuchen, so ist der HFR für alle Varianten im Durchschnitt um 110 %, 103 % und 126 % (Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat) stark erhöht. Diese signifikanten Zunahmen des HFR unter Wasserstoffverarmung decken sich mit den Untersuchungen von Zhou et al. [139]. Wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, führen Marić et al. die Verschlechterung der Performance durch Erhöhung des HFR nach Cell Reversal-Versuchen auf die Korrosion der Anodenkatalysatorschicht und die daraus resultierende Kontaktverringerng von BP und MEA sowie zwischen den Kohlenstoffpartikeln zurück [138]. Ein weiterer Grund könnte sein, dass die elektrische Leitfähigkeit der BP aufgrund von Oberflächenveränderungen stark abgenommen hat. Daher ist ein genauere Blick auf die ICR-Werte der BPs sinnvoll. Vergleicht man die Werte vor und nach den Cell Reversal Tests für die BP-Beschichtung Au, so zeigt sich wie auch schon bei den SUCS-Versuchen keine Veränderung des ICR, während er für beide Kohlenstoffbeschichtungen mit Chromzwischen-schicht mit einem deutlichen Anstieg der Maximalwerte zunimmt. Die pre-coat Variante ist dabei stärker betroffen und der Anstieg des ICR beträgt im Durchschnitt 21 % für Cr/a-C-post-coat und 42 % für Cr/a-C pre-coat. Allerdings sind die absoluten Erhöhungen des ICR mit  $1,79 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  (post-coat) und  $3,31 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  (pre-coat) gering im Vergleich zur Erhöhung des HFR. Anhand der Differenz des ICR lässt sich über das Ohmsche Gesetz berechnen, welchen Einfluss die BPs mit den Cr/a-C-Beschichtungen EOL im Vergleich zu BOL auf den Spannungsanstieg bei der Aufnahme von Polarisationskurven und Leistungspunkten haben. Bei der höchsten Stromdichte ( $1,2 \text{ A/cm}^2$ ), die bei der Messung der Polarisationskurven erreicht wird, führt dies zu einem Spannungsanstieg von  $2,15 \text{ mV}_{\text{Zelle}}$  für die post-coat-Variante und  $3,97 \text{ mV}_{\text{Zelle}}$  für die pre-coat-Variante. Dies lässt den Schluss zu, dass der elektrische Widerstand der BPs nur einen geringen Beitrag zum HFR leistet und der Anstieg somit überwiegend auf die Veränderung der Anodenkatalysatorschicht der CCM zurückzuführen ist.



**Abbildung 36:** Darstellung der durchschnittlichen Widerstandswerte HFR und ICR beim Einsatz der verschiedenen BP-Beschichtungen unter dem Einfluss von Cell Reversal-Events. Die Widerstandswerte sind bezogen auf die Aktivfläche der BP von  $300 \text{ cm}^2$ , die Fehlerbalken stellen den Bereich dar, in dem sich alle Ergebnisse bewegen

Da die Werte des ICR über 36 Messpunkte pro BP ermittelt werden, können die Widerstände als Durchschnittswerte von jeweils vier vermessenen BPs den genauen Positionen auf den BPs zugeordnet werden. So lässt sich feststellen, wo die gemessenen Maximalwerte auftreten. Betrachtet man dabei die Werte für den ICR vor den Tests für die Beschichtungen Cr/a-C post-coat (siehe Abbildung 37a) und Cr/a-C pre-coat (siehe Abbildung 37b), so sind für beide Beschichtungsvarianten nur geringe Abweichungen in den Werten zu erkennen. Dies wurde bereits in Kapitel 4.1.4 bei der Analyse der Beschichtungen vor der Anwendung der SUCS-Versuche beobachtet. Da bei der post-coat Variante keine Risse in der Oberfläche auftreten sollten, werden Abweichungen auf Messungenauigkeiten des Prozesses und leichte Schwankungen im Anpressdruck der Elektroden zurückgeführt. Wie bereits beschrieben, kommt es nach den Cell Reversal-Versuchen zu einem Anstieg der ICR mit erhöhten Maximalwerten für beide Beschichtungen. Im Vergleich zu BOL sind alle EOL-Werte höher. Die höchsten ICR-Werte können im Bereich der ersten Umlenkung der BP und am Wasserstoffauslass gemessen werden. Im Bereich der ersten Umlenkung sind durch die Überbefeuchtung der Gase von 120 % Wasseransammlungen zu erwarten, wobei eine höhere Schädigung der Beschichtung durch die bessere ionische Kontaktierung von BP und MEA sehr wahrscheinlich ist. Hier sind auch Oberflächenveränderungen sichtbar, die im nächsten Kapitel näher betrachtet werden. Dabei kann

die Bildung von möglichen Korrosionsprodukten zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes führen. Für ein besseres Verständnis der auftretenden Oberflächenveränderungen werden nun die Ergebnisse der REM-, EDX- und XPS-Messungen vorgestellt und diskutiert.



**Abbildung 37:** ICR nach Zuordnung der jeweiligen Messstelle mit den Durchschnittswerten von je zwei vermessenen BPs mit den Beschichtungen Cr/a-C post-coat (a) und Cr/a-C pre-coat (b)

### 4.2.3 Oberflächenbetrachtung der Bipolarplatten mittels REM und EDX

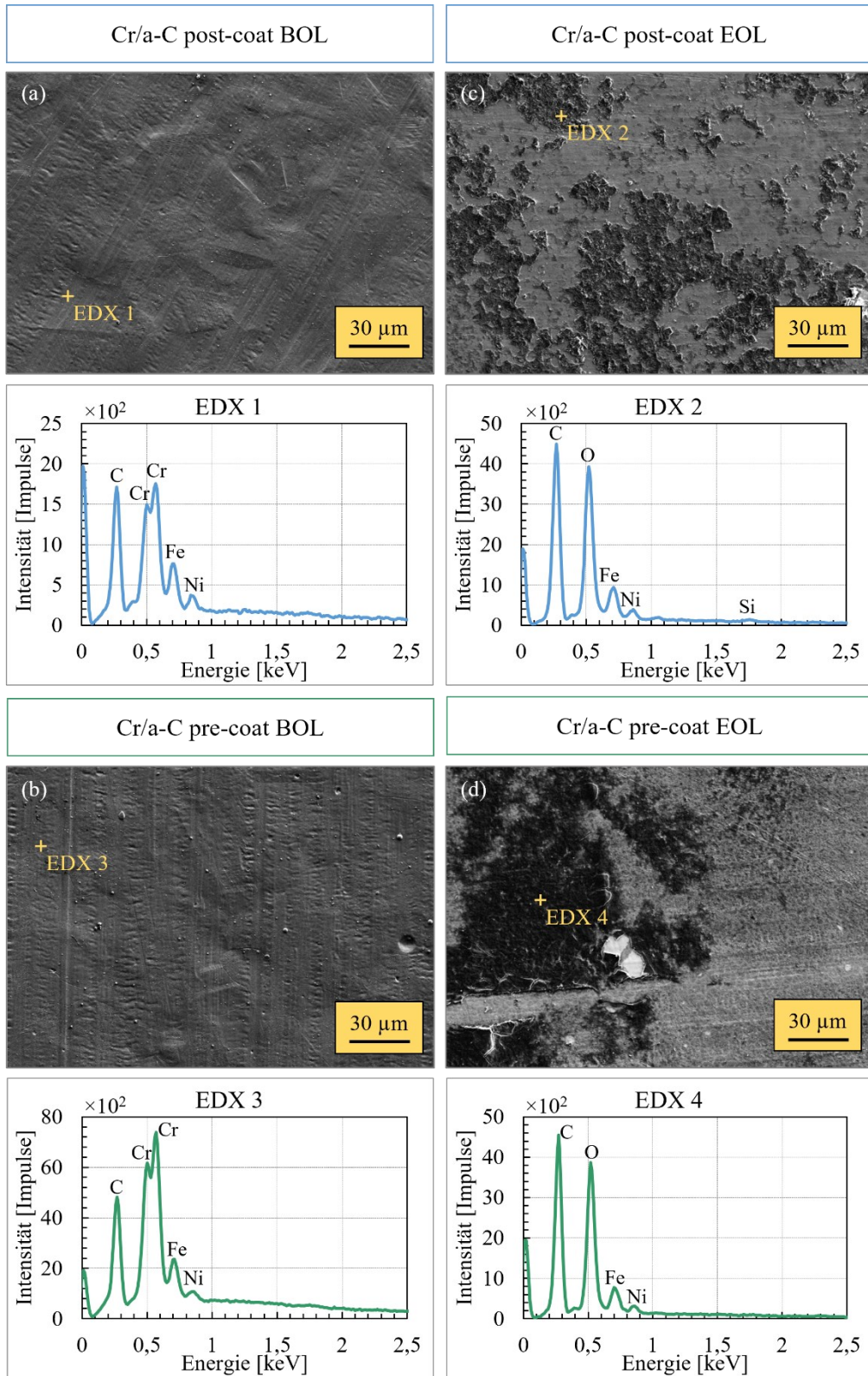
Erhöhte Widerstandswerte der metallischen Bipolarplatten mit Kohlenstoffbeschichtung und Chromzwischen­schicht können durch Oberflächenveränderungen verursacht werden. Um dies zu überprüfen, werden erste mikroskopische Analysen mittels REM und EDX durchgeführt. Bei beiden Beschichtungsvarianten sind nach den Cell Reversal-Zyklen Beschädigungen auf der Oberfläche erkennbar. Die detaillierten Ergebnisse der REM- und EDX-Analysen für die Beschichtungen Cr/a-C post- und pre-coat vor den Cell Reversal-Events sind in Abbildung 38a-b und nach den Cell Reversal-Events in Abbildung 38c-d dargestellt.

Betrachtet man die beiden Kohlenstoffbeschichtungen vor den Tests, so sind bei den REM-Aufnahmen kaum Unterschiede zu erkennen. Die Korngrößen lassen sich erahnen und Kratzer, die durch den Werkzeugkontakt beim Umformprozess entstanden sind, sind deutlich zu erkennen. Mögliche Rissbildungen durch den pre-coat Prozess sind hier nicht abbildbar. Bei den EDX-Spektren gibt es Unterschiede bei der Betrachtung der Fertigungsabfolge der ungetesteten Materialien. Die Cr-Spitze fällt bei der pre-coat-Variante deutlich höher aus, was darauf hindeutet, dass die Oberflächenschicht durch den Umformprozess beschädigt wurde und mehr Anteile von der Zwischenschicht gemessen werden. Sonst zeigen sowohl die post-coat- als auch die pre-coat-Variante überwiegend die Kohlenstoff-Deckschicht mit geringen Anteilen an Fe und Ni, welche im Grundmaterial enthalten sind.

Betrachtet man die REM-Analysen nach den Cell Reversal-Tests, so ist bei den Analysen der dunkleren Bereiche zu erkennen, dass für beide Kohlenstoffschichten eine hohe Sauerstoffspitze in einem sehr ähnlichen Bereich gemessen werden kann. Außerdem nimmt der Anteil an Kohlenstoff zu. Die Chromzwischen­schicht kann nicht mehr gemessen werden. Bi et al. untersuchten ebenfalls erhöhte Potentiale bis zu  $1,6 V_{SHE}$  auf amorphen Kohlenstoffschichten und stellten die Veränderung der Hybridisierung des Kohlenstoffs aufgrund von einer hoher Sauerstoffaufnahme fest [71]. Daher wird angenommen, dass der Elektronenstrahl aufgrund der hohen Sauerstoffabsorption die Cr-Zwischenschicht nicht mehr erreicht. Dies könnte auch erklären, warum bei den EDX-Messungen Cr nach der Durchführung der Cell Reversal-Zyklen nicht mehr gemessen werden kann, obwohl hier BOL ein starkes Signal mit ausgeprägten Spitzen besteht. Dies betrifft sowohl die post-coat-, als auch die pre-coat-Variante. Darüber hinaus lässt sich bei den Messungen nach den Versuchen vermuten, dass Oxidationsprozesse stattfinden und sich dadurch Korrosionsprodukte wie z. B. Chromoxid bilden können.

Im Unterschied zu den SUCS-Versuchen in Kapitel 4.1, kommt es bei der Anwendung des Cell Reversal-Zyklus zu deutlichen Veränderungen der Oberfläche. Obwohl die ankommenden Potentiale an der BP nach Hinds et al. [50] lokal verringert sein könnten, sind die weitaus höheren Potentiale durch die Wasserstoffverarmung offenbar ausreichend, um die Beschichtung durch

Wasseransammlungen im Bereich der Umlenkungen zu beschädigen. Da die Oberfläche von Sauerstoff und Kohlenstoff bedeckt ist, lässt sich anhand der REM- und EDX-Analysen nicht feststellen, in welchem Umfang die Veränderungen der Beschichtung stattfinden. Zur Klärung dieser Fragen und da eine Schichtdicke im Bereich von nm mit EDX-Messungen nur schwer zu analysieren ist, sind XPS-Analysen für eine genaue Bestimmung der vorliegenden chemischen Elemente notwendig, die im Folgenden erläutert werden.



**Abbildung 38:** REM Analysen der Anode auf den Stegen im Bereich der ersten Umlenkung beim Einsatz der Beschichtungen Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat vor (a, b) und nach (c, d) den Cell Reversal-Versuchen mit EDX Aufnahmen von ausgewählten Bereichen



#### 4.2.4 Chemische Analysen der Schichtzusammensetzungen durch XPS

Die REM- und EDX-Analysen haben gezeigt, dass sich die Oberfläche der BPs mit Kohlenstoffbeschichtung aufgrund der Cell Reversal-Versuche verändert. Die XPS-Analysen werden durchgeführt, um die Zusammensetzung der Elemente vor und nach den Tests detailliert bestimmen zu können. Im Vergleich zur EDX-Methode haben diese Analysen den Vorteil, dass sie eine Informationstiefe im einstelligen nm-Bereich des zu untersuchenden Substrats ermöglichen. Zudem sind über die charakteristischen Bindungsenergien der emittierten Elektronen Rückschlüsse auf die Oxidationszustände möglich.

Zunächst wird eine Messung der Oberfläche der Beschichtungen Cr/a-C post- und pre-coat vor den Experimenten durchgeführt und mit den Ergebnissen nach den Cell Reversal-Events in zwei verschiedenen Bereichen verglichen: Im Auslassbereich der Anode, wo erhöhte ICR-Werte gemessen werden und im Bereich der Umlenkungen der BPs, wo die sichtbaren Veränderungen bereits mit REM und EDX beobachtet werden und die ICR-Werte ebenfalls erhöht sind. Alle Messungen werden auf den Stegen der Anode durchgeführt, da durch die erhöhten Potentiale durch Cell Reversal-Events überwiegend die Anode betroffen ist und Degradationseffekte auf den Stegen am stärksten ausfallen auf Grund des direkten Kontakts der BP mit der GDL. Die Übersicht über die Anteile der nachgewiesenen Elemente in direkt auf der Oberfläche für die verschiedenen Bereiche in Atom-% BOL und EOL ist in Tabelle 9 dargestellt.

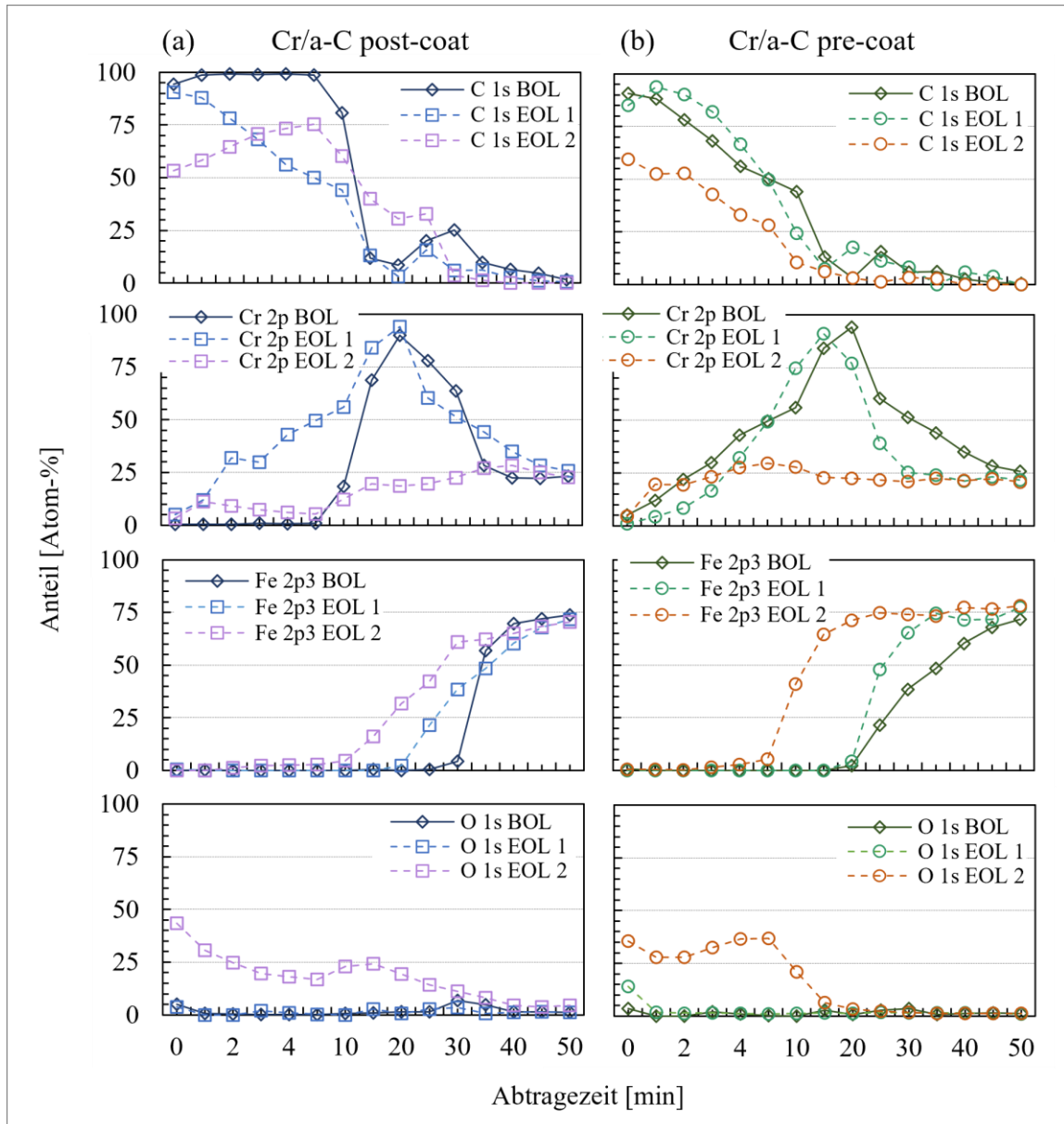
Die Ergebnisse vor den Tests wurden schon in Kapitel 4.2.4 vorgestellt und näher beschrieben. Nach den Cell Reversal-Versuchen ist der Kohlenstoffgehalt bei beiden Beschichtungsvarianten im Anodenauslassbereich auf den Stegen reduziert, die Werte betragen 79,3 Atom-% (post-coat) und 74,3 Atom-% (pre-coat). Darüber hinaus steigt der Sauerstoffgehalt auf 13,4 Atom-% bzw. 16,6 Atom-% an. Andere Elemente sind nur in geringem Umfang vorhanden. Bei den beiden Beschichtungsvarianten Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat ist der Kohlenstoffgehalt mit 49,4 Atom-% bzw. 58,4 Atom-% in den veränderten Oberflächenbereichen auf den Stegen der ersten Umlenkung der Anode nach den Cell Reversal-Versuchen stark reduziert. Darüber hinaus ist der Sauerstoffgehalt mit mehr als 30 Atom-% deutlich erhöht. Wie bereits zuvor beschrieben (siehe Kapitel 4.2.3), haben Bi et al. auch einen erhöhten Anteil an Sauerstoff in der a-C-Schicht durch erhöhte Potentiale gemessen [71]. Außerdem kann sich aufgrund von Unregelmäßigkeiten und kleinen Defekten in der Beschichtung der Elektrolyt ansammeln und es kommt zu Lochfraßkorrosion [66]. Zudem wird davon ausgegangen, dass sich dadurch die Oberfläche vergrößert, wodurch sich auch die Menge des absorbierten Sauerstoffs erhöht, was die in diesen Bereichen gemessenen hohen Werte erklärt. Die erhöhten Sauerstoffmengen auf der Oberfläche korrelieren mit höheren ICR-Werten in diesen Bereichen, was auch mit den Studien von Bi et al.

übereinstimmt [71]. Der Cr-Gehalt liegt bei 2,5 Atom-% (post-coat) und 3,5 Atom-% (pre-coat). Das Basismaterial in Form von Fe ist an den gemessenen Stellen noch nicht freigelegt.

**Tabelle 9:** Erfasste Elemente in Atom-% der Oberfläche der metallischen BPs mit den Beschichtungen Cr/a-C post-coat und pre-coat vor und nach der Anwendung des Cell Reversal Protokolls in den Bereichen mit Oberflächenveränderungen und erhöhten ICR-Werten. Die farbliche Markierung dient zur besseren Veranschaulichung hoher und niedriger Werte. Wird als Wert 0 angegeben, so befindet sich der Anteil unterhalb der Nachweisgrenze

Probe	Na	Fe	F	Cr	O	N	K	Ca	C	Ar	Cl	Si
Cr/a-C post-coat BOL	0,33	0,25	0	0,67	5,94	0,87	0,14	0,10	91,46	0,24	0	0
Cr/a-C pre-coat BOL	0,26	0	0	5,84	7,56	0,57	0	0,07	85,29	0,32	0,08	0
Cr/a-C post-coat EOL 1 Anodenauslass	0,90	0,26	0,92	0,75	13,44	1,64	0,55	0,17	79,34	0,23	0,10	1,70
Cr/a-C pre-coat EOL 1 Anodenauslass	1,04	0,73	0,79	0,90	16,57	3,61	1,16	0,20	74,25	0,13	0,19	0,37
Cr/a-C post-coat EOL 2 Umlenkung 1	0,16	0,60	0,37	2,45	33,83	1,18	0,38	0	49,38	0	0	11,65
Cr/a-C pre-coat EOL 2 Umlenkung 1	0,50	0,68	0,17	3,50	32,50	3,06	0,38	0,14	58,43	0	0,09	0,45

Da diese Analysen nur die unmittelbare Oberfläche abdecken, werden zusätzlich Tiefenprofile mit Feinmessungen der Elemente C, Cr, Fe und O erstellt, um die Unterschiede zwischen den Schichten nach der Beschichtung und vor der Beschichtung genauer zu bestimmen. Die Ergebnisse der Tiefenprofile der Beschichtungen Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat sind nachfolgend in Abbildung 39 dargestellt.

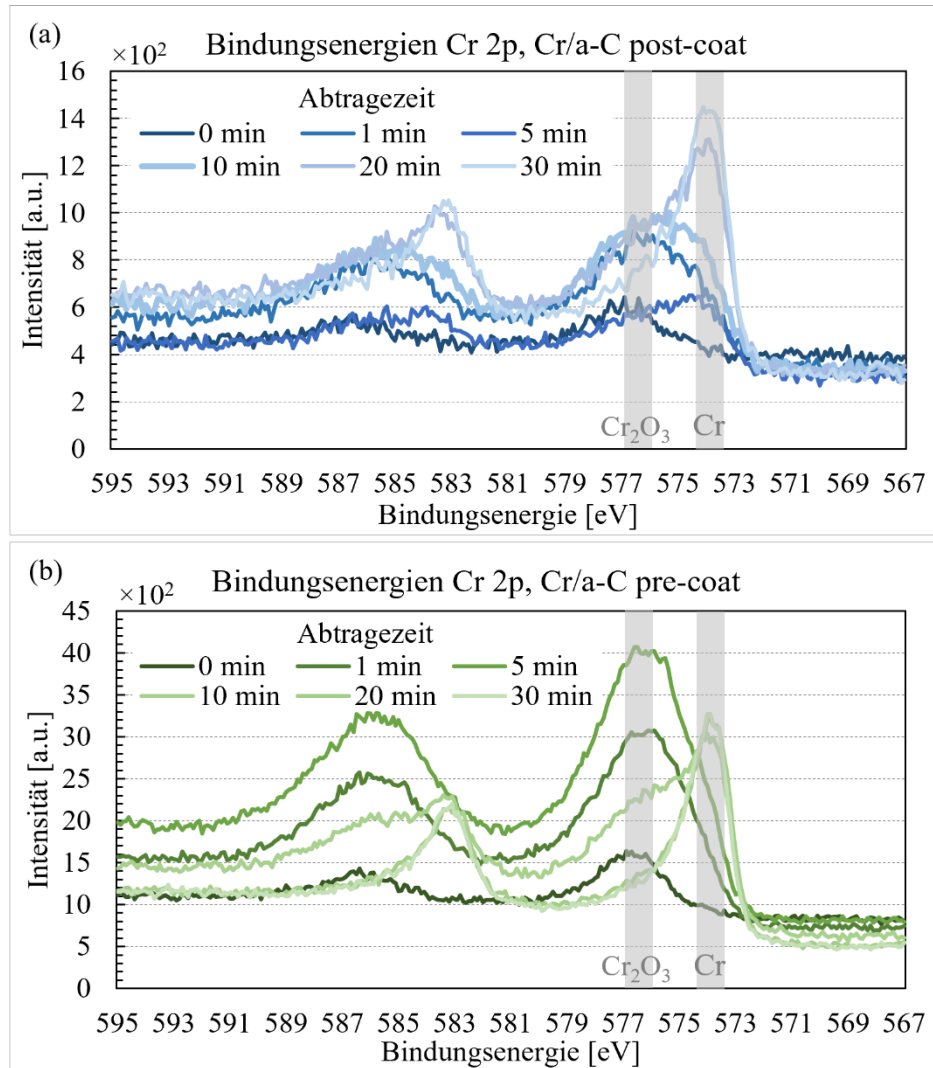


**Abbildung 39:** Tiefenprofilerstellung der Beschichtungen Cr/a-C post-coat (a) und Cr/a-C pre-coat (b) BOL und EOL an den Positionen mit erhöhten ICR-Werten und Oberflächenveränderungen des Wasserstoffauslasses (EOL 1) und der ersten Umlenkung der BP (EOL 2) auf den Stegen der Anode

Wie bei den Übersichtsmessungen in Tabelle 9, wurden auch die Tiefenprofile der Ergebnisse vor den Versuchen schon an anderer Stelle genauer besprochen (siehe Kapitel 4.1.6) und werden hier nochmals für einen besseren Vergleich zu den Ergebnissen nach den Versuchen aufgeführt. Bei der Betrachtung des EOL Tiefenprofils auf den Stegen des Wasserstoffauslasses für die Cr/a-C post-coat-Beschichtung (siehe Abbildung 39a) ist eine kontinuierliche Abnahme des C-Gehalts mit fortschreitender Abtragezeit zu erkennen. Auch der Cr-Gehalt der Zwischenschicht steigt früh

an. Insgesamt ist der Verlauf sehr ähnlich wie bei Cr/a-C pre-coat BOL. Es ist anzunehmen, dass die erhöhten Potenziale zu einer Ausdünnung der Kohlenstoffschicht oder zur Bildung von Mikrorissen führen, wodurch die Cr-Zwischenschicht schneller freigelegt wird. Infolgedessen wird auch Fe mit einer 10 Minuten kürzeren Abtragezeit freigelegt. Das Tiefenprofil der Cr/a-C pre-coat Schicht ist in diesem Bereich EOL im Vergleich zu BOL fast identisch. Mögliche Oberflächenveränderungen im Bereich des H<sub>2</sub>-Austritts können hier erhöhte ICR-Werte erklären. Im Bereich der ersten Umlenkung auf den Anodenstegen EOL ist der C-Anteil bei beiden Beschichtungskonfigurationen deutlich reduziert. Bei Cr/a-C post-coat steigt der Anteil mit zunehmender Abtragezeit zunächst wieder an, bevor er abfällt. Vermutlich werden zunächst Oberflächenverunreinigungen entfernt, wodurch mehr C freigelegt wird. Bei Cr/a-C pre-coat (siehe Abbildung 39b) ist wie bei BOL, nur auf niedrigerem Niveau, eine kontinuierliche Abnahme des C-Anteils zu verzeichnen. Bei beiden Varianten wird das Basismaterial in Form von Fe nach einer deutlich kürzeren Abtragezeit freigelegt (post-coat BOL 35 min, EOL 15 min und pre-coat BOL 25 min, EOL 10 min), gleichzeitig gibt es keine Spitze mehr bei der Feinmessung von Cr. Betrachtet man den Verlauf der Sauerstoffkonzentration in diesem Bereich, so ist diese bei beiden Beschichtungsvarianten über einen langen Zeitraum bis in den Bereich des Grundmaterials sichtbar erhöht. Da dies das Vorhandensein von Cr- und Fe-Oxiden sehr wahrscheinlich macht, müssen die elementaren Zusammensetzungen genauer betrachtet werden, was nachfolgend erläutert wird.

Um festzustellen, welcher Bindungszustand vorliegt, muss die Bindungsenergie der Elektronen des jeweiligen Elements betrachtet werden. Damit lässt sich feststellen, ob für die CCM schädliche Korrosionsprodukte vorhanden sind. Hier ist vor allem die Cr-Zwischenschicht von Bedeutung, da sie – zumindest bei der pre-coat Variante – bereits vor den Versuchen in geringem Umfang (~ 6 Atom-%) vorhanden ist. Dementsprechend sind die Bindungsenergien von Cr auf der BP für den Bereich der ersten Umlenkung auf den Stegen der Anode nach den Cell Reversal-Versuchen nach jedem Abtrageschritt unten in Abbildung 40a-b dargestellt.



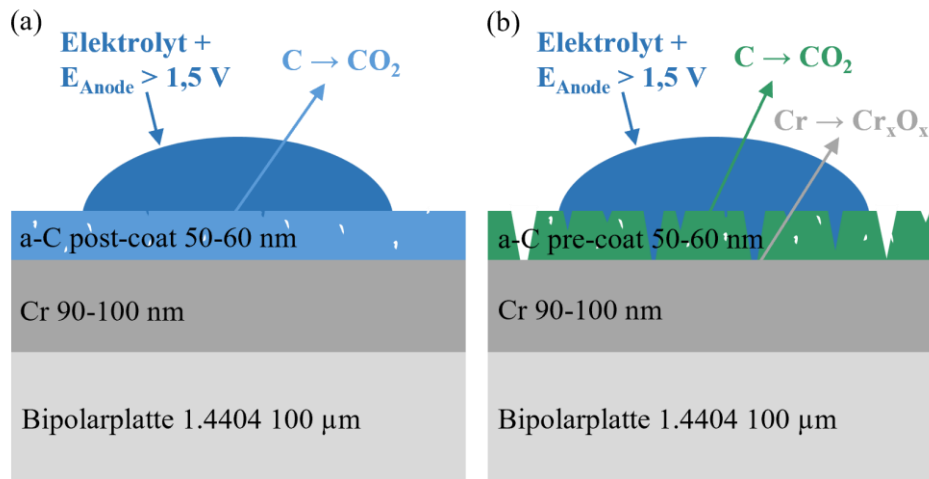
**Abbildung 40:** Bindungsenergien von Chrom nach den Cell Reversal-Versuchen für die Beschichtungen Cr/a-C post-coat (a) und Cr/a-C pre-coat (b)

Bei der Auswertung kann mit Hilfe der Analyse der Spitzen der Bindungszustand bestimmt werden, in dem sich das betrachtete Element befindet. Es treten jeweils zwei Spitzen auf, da es bei den p-Elektronen auf Grund der Spin-Bahn-Wechselwirkungen zu einer Aufspaltung in p<sub>3/2</sub> und p<sub>1/2</sub> Elektronen kommt, wobei das Mengenverhältnis 2:1 beträgt. Daher wird nur die Spitze bei p<sub>3/2</sub> unter 580 eV zur Auswertung genutzt.

Sowohl für Cr/a-C post-coat als auch für Cr/a-C pre-coat können an der Oberfläche Bindungsenergien von 576,2 eV bis 576,6 eV für Cr gemessen werden, was der Verbindung Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entspricht. Betrachtet man die Bindungsenergien von Fe, so können für beide Varianten Werte von 709,2 eV bis 709,9 eV an der Oberfläche gemessen werden. Dies entspricht den Verbindungen FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Somit sind für beide Beschichtungsvarianten potenziell schädliche

Korrosionsprodukte vorhanden. Weiterhin kann genauer analysiert werden, in welcher Tiefe bzw. in welchem Ausmaß die korrosiven Elemente nachgewiesen werden können. Während  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in der post-coat-Variante nur bis zu einer Abtragezeit von 1 min vorhanden ist, kann Cr in diesem Zustand in der pre-coat-Variante bis zu einer Abtragezeit von 5 min gemessen werden. Dies stützt die Vermutung, dass durch die Rissbildung bei der Umformung des beschichteten Substrats die Beschichtung aufgrund der Vorschädigung anfälliger für korrosive Angriffe ist. Dies könnte auch zu einem höheren Metallionengehalt in der CCM aufgrund der Auswaschung der Korrosionsprodukte und zu einer beschleunigten Degradation der Membran führen, worauf später noch näher eingegangen wird. Eisenoxide sind in tieferen Schichten bei beiden Beschichtungssystemen nicht nachweisbar. Mit fortschreitender Abtragezeit werden für beide Beschichtungen Bindungsenergien um 574 eV für Cr erreicht, was seinem elementaren Zustand entspricht. Bei Cr/a-C post-coat können im Gegensatz zu Cr/a-C pre-coat teilweise auch Chromoxide in Form von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bis zu einer Abtragezeit von 15 min gemessen werden. Allerdings sind die Spitzen nur schwach ausgeprägt. Dass die Chromoxide bei der pre-coat-Variante nicht mehr in tieferen Schichten vorhanden sind, kann darauf zurückgeführt werden, dass die Cr-Schicht durch die weniger kompakte Kohlenstoffschicht beim Abtragen schneller entfernt wird. Für beide Beschichtungsvarianten kann ein erhöhter Sauerstoffgehalt im Schichtbereich, in dem die Oxide nachgewiesen werden können, gemessen werden. Der Bindungszustand des Sauerstoffs kann aufgrund der Vielzahl möglicher Bindungspartner nicht direkt zugeordnet werden, es wird aber davon ausgegangen, dass ein Großteil beider Beschichtungsvarianten aus Cr-Oxiden der Zwischenschicht stammt.

Basierend auf diesen Ergebnissen ist in Abbildung 41 für Cr/a-C post-coat (a) und Cr/a-C pre-coat (b) zusätzlich eine beispielhafte Darstellung der Schichtzusammensetzung und des Oberflächenverhaltens unter dem Einfluss erhöhter Potentiale durch Cell Reversal-Events dargestellt. Kleinere Defekte in den Kohlenstoffbeschichtungen, die unabhängig von der Fertigungsabfolge auftreten, werden mit weißen Punkten dargestellt. Bei der post-coat-Variante ist die Zwischenschicht durch die kompakte Struktur der Kohlenstoffbeschichtung geschützt. Somit wird zunächst nur die Kohlenstoffdeckschicht geschädigt, bevor die Chromschicht angegriffen wird. Durch die Rissbildung beim pre-coat-Prozess, kann der Elektrolyt schon von Beginn an bis zu Chrom-Zwischenschicht gelangen. In Kombination mit den erhöhten Potentialen auf der Anode kann es somit neben Kohlenstoffkorrosion ebenfalls zur Korrosion der Zwischenschicht in manchen Bereichen kommen.



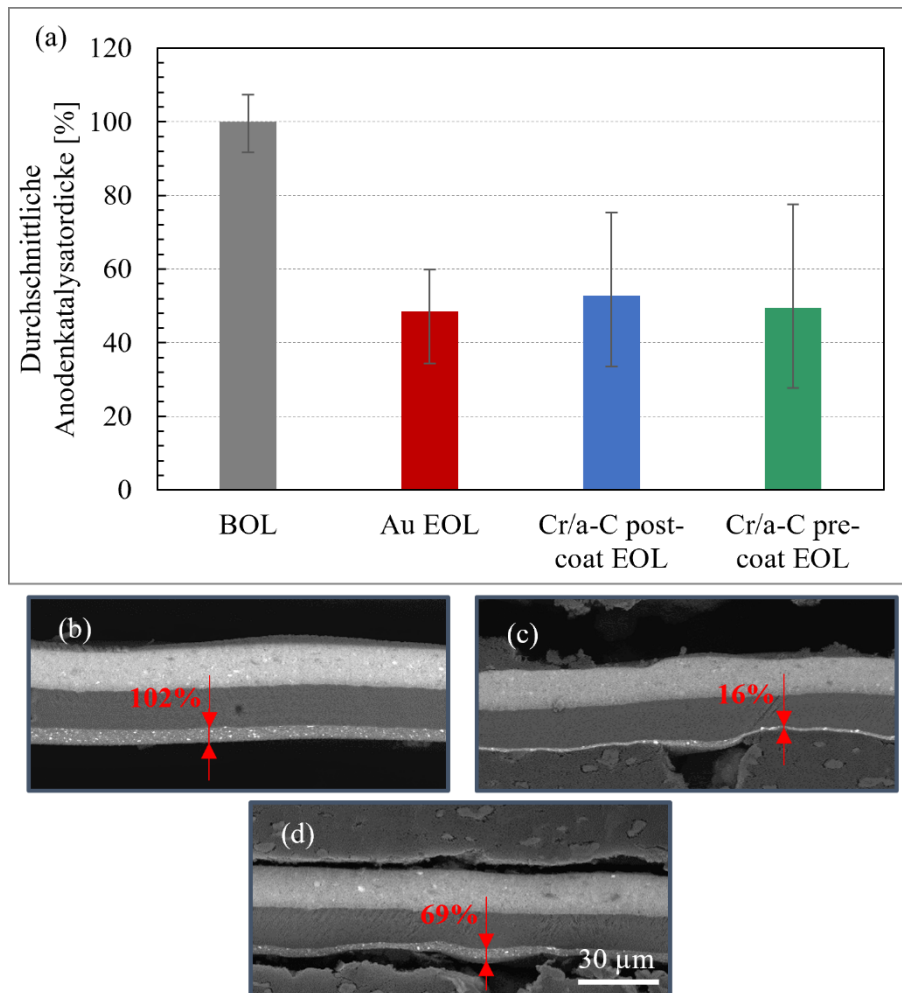
**Abbildung 41:** Schematische Darstellung der Unterschiede des Einflusses erhöhter Potentiale auf die Beschichtungen Cr/a-C post-coat (a) und Cr/a-C pre-coat (b)

Somit kann beobachtet werden, dass aufgrund der erhöhten Potentiale während der Cell Reversal-Events der Kohlenstoff auf der Anodenhälfte der BP bei beiden Beschichtungen insbesondere im Bereich der ersten Umlenkung geschädigt wird. Da die pre-coat-Variante bereits durch den Umformungsprozess geschädigt ist, werden Cr und Fe nach einer kürzeren Abtragezeit freigelegt, was bedeutet, dass die Dicke der Kohlenstoff-Deckschicht reduziert wird. Bei der Betrachtung der Bindungsenergien lassen sich sowohl bei Cr/a-C post-coat als auch bei Cr/a-C pre-coat in den oberflächennahen Bereichen überwiegend Cr-Oxide im Vergleich zum metallischen Cr nachweisen. Da Cr die Zwischenschicht bildet, ist es unmittelbar nach der obersten Kohlenstoffschicht auch der Umgebung in der Brennstoffzelle ausgesetzt. Das bedeutet, dass die Zwischenschicht nicht mehr ausreichend geschützt ist, sobald alterungsbedingt Risse in der Deckschicht auftreten oder diese bereits zu Beginn der Tests vorhanden sind (siehe Abbildung 41b). Jedoch schützt die Cr-Zwischenschicht das Grundmaterial, dass sich nur geringe Mengen an Fe-Oxiden bilden können. Aufgrund der Vorschädigung der pre-coat-Variante sind die Spitzen für die Cr-Oxide deutlicher ausgeprägt als bei der post-coat-Variante. Ob durch die korrosiven Prozesse Metallionen in die CCM gelangen können, wird in einem der folgenden Kapitel ermittelt.

#### 4.2.5 Analyse der Katalysatorschichtdicke

Da während der Cell Reversal-Versuche überwiegend Kohlenstoffkorrosion am Anodenkatalysator stattfindet, soll die Dicke der Katalysatorschichten analysiert werden. Außerdem soll damit überprüft werden, ob die unterschiedlichen Beschichtungen einen Einfluss auf die Dickenänderung haben. Für diese Auswertung werden 12 REM-Messungen pro

Konfiguration mit einer unbenutzten CCM und den CCMs nach den Versuchen und dem Einsatz der BP-Beschichtungen Au, Cr/a-C post- und pre-coat durchgeführt. Eine Übersicht der Durchschnittswerte der CCM-Anodendicke mit Fehlerbalken ist in Abbildung 42a dargestellt.



**Abbildung 42:** Durchschnittliche Abnahme der Katalysatordicke der Anode beim Einsatz der unterschiedlichen BP-Beschichtungen (a) sowie REM-Aufnahmen einer unbenutzten CCM (b) und einer CCM nach den Cell Reversal-Versuchen an zwei verschiedenen Positionen exemplarisch beim Einsatz der BP-Beschichtung Cr/a-C pre-coat (c-d). Dabei ist jeweils oben die Kathode, in der Mitte die Membran und unten die Anode dargestellt

Der Durchschnittswert der Ergebnisse einer unbenutzten CCM wird als Referenz für die Maximaldicke von 100 % festgelegt und dient somit als Berechnungsgrundlage der Dicke der anderen CCMs. Nach den Cell Reversal-Versuchen hat die Anodendicke der CCM mit den BP-Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat im Vergleich zur Dicke vor den Tests



durchschnittlich um 52 %, 47 % und 49 % abgenommen. Da die durchschnittliche Dickenabnahme der Anodenkatalysatorschicht für alle Beschichtungsvarianten in einem engen Bereich liegen, wird somit eine Beschichtungsabhängigkeit bei der Änderung der Dicke ausgeschlossen. Die Abnahme der Anodendicke erklärt die stark reduzierten Spannungswerte bei Betrachtung der Polarisationskurven EOL, wie in Kapitel 4.2.1 gezeigt wurde. Wie dort bereits erläutert, kollabiert die poröse Kohlenstoffschicht des Katalysators und der Wasserstoff kann nur schwer zu den Platinpartikeln transportiert werden, was die Leistung stark reduziert. Die Abnahmen sind für alle über das CCM verteilten Bereiche ähnlich, mit Ausnahme des H<sub>2</sub>-Auslasses, wo die Dickenabnahme geringer ist.

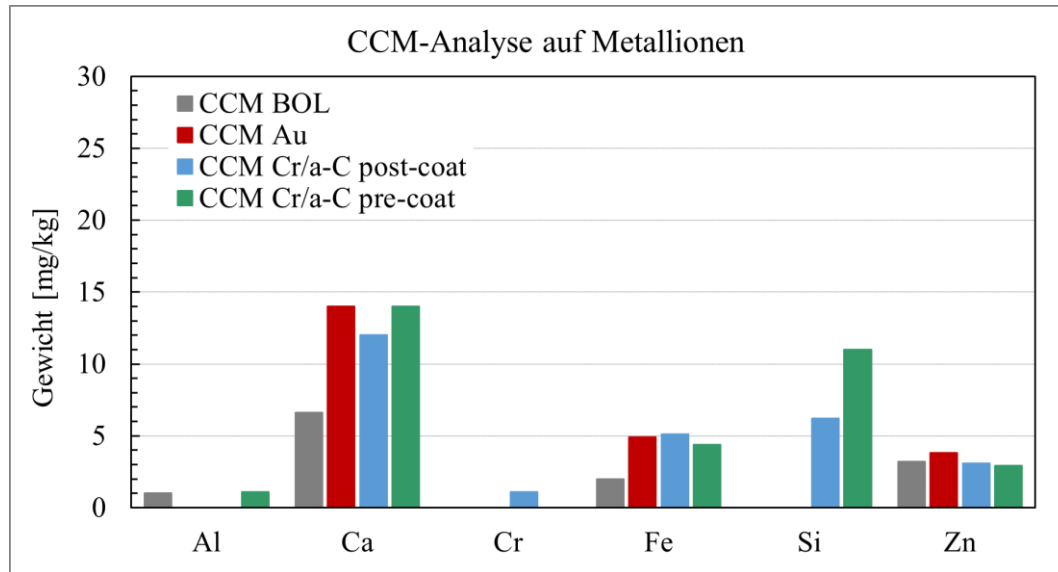
Die Dickenschwankungen nach den Tests sind auf den ungleichmäßigen Zusammenbruch des Anodenkatalysators an verschiedenen Stellen zurückzuführen. Um die Dickenunterschiede genauer zu zeigen, werden REM-Aufnahmen einer CCM BOL (Abbildung 42b) und nach den Tests exemplarisch mit der BP-Beschichtung Cr/a-C pre-coat an zwei Stellen (Abbildung 42c-d) angefertigt. Dabei befindet sich jeweils oben die Kathode, in der Mitte die Membran und unten die Anode. Die Diagramme zeigen deutlich, wie stark die Anodendicke nach den Tests variieren kann. Dies ist für alle CCMs EOL gleichermaßen zu beobachten.

Das Ausmaß der Dickenabnahme der Anodenkatalysatorschicht steht im Einklang mit den Ergebnissen von Marić et al. [138]. In ihrer Arbeit wurde die Wirkung der Pulsdauer bei Cell Reversal-Versuchen mit Anodenpotentialen von 0 bis > 1,4 V<sub>RHE</sub> an Einzelzellen untersucht. Die Anodenkatalysatorschicht verringerte sich im Vergleich zu einer frischen MEA bei einer längeren Cell Reversal Dauer um 33-44 % und bei einer kürzeren Cell Reversal Dauer auf ≤ 56 %.

#### **4.2.6 Analyse der CCM auf Metallionen aus den BPs**

Bei der Analyse der Oberflächenbestandteile nach den Cell Reversal-Versuchen wurde festgestellt, dass es zur Korrosion der Chrom-Zwischenschicht und teilweise des Grundmaterials der Bipolarplatte kommt (siehe Kapitel 4.2.4). Dadurch ist die Gefahr groß, dass dabei gelöste Metallionen in die Membran gelangen können. Die negativen Auswirkungen der Vergiftung der Membran durch Metallionen bzgl. Performance und Lebensdauer wurde bereits in Kapitel 2.2.1 diskutiert.

Um zu beurteilen, ob schädliche Metallionen durch Oberflächenbeschädigung des BP und Bildung von Korrosionsprodukten in die CCM gelangen können, werden auch hier Analysen mittels ICP-OES durchgeführt. Zum Vergleich werden die Ergebnisse einer CCM vor den Tests mit den Ergebnissen der CCMs nach den Cell Reversal-Versuchen mit den BP-Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat verglichen. Abbildung 43 zeigt die Anteile der relevanten Metallionen ohne die Basiskomponenten des Katalysators sowie ohne Na.



**Abbildung 43:** Metallionenanalyse (ICP-OES) einer unbenutzten CCM sowie von CCMs nach den Cell Reversal-Versuchen beim Einsatz der BP-Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat<sup>6</sup>

Es bestehen nur geringe Unterschiede zwischen CCM BOL und den CCMs mit den Beschichtungsvarianten. Geringe Anstiege sind bei Au, Cr/a-C post-coat sowie Cr/a-C pre-coat für die Elemente Ca und Fe zu verzeichnen. Der größte Anstieg ist für Si bei Cr/a-C pre-coat mit insgesamt 11 mg/kg messbar, was vor den Tests nicht nachweisbar war.

Darüber hinaus kann der Anteil an enthaltenen Metallionen und enthaltenem Natrium für die jeweilige CCM aufsummiert<sup>7</sup> und untereinander verglichen werden. Die Basiskomponenten des Katalysators werden dabei nicht berücksichtigt. Dabei ergeben sich 62,8 mg/kg, 109,7 mg/kg, 120,5 mg/kg und 124,4 mg/kg für CCM BOL, Au, Cr/a-C post- und pre-coat. Der größte Teil des Anstiegs ist auf Natrium zurückzuführen, das BOL nicht vorhanden ist und nach den Versuchen 49 mg/kg, 51 mg/kg und 49 mg/kg (Au, Cr/a-C post-coat, Cr/a-C pre-coat) beträgt. Das Natrium wird schätzungsweise über das Wasser der befeuchteten Gase während der Zyklen eingebracht und ist kein Effekt der Degradation der BP-Beschichtungen. Ohne Natrium liegen die Metallionenwerte für CCM BOL, Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat bei 62,8 mg/kg, 60,7 mg/kg, 69,5 mg/kg und 75,4 mg/kg. Obwohl die erhöhten Potentiale während der Cell Reversal-Events ausreichen, um die Beschichtung in einigen Bereichen zu beschädigen und Cr- und Fe-Oxide zu bilden, werden diese somit nicht oder nur in sehr geringem Maße gelöst und in die CCM transportiert.

<sup>6</sup> Weitere Elemente können nicht aufgeführt werden, da sie der Geheimhaltung des CCM-Herstellers unterliegen.

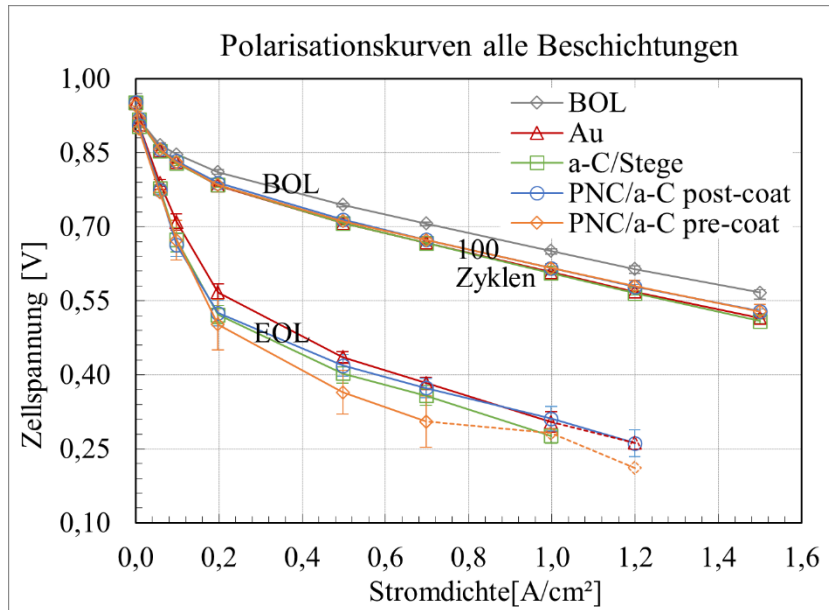
<sup>7</sup> Dabei sind auch die Metallionen aus weiteren Elementen enthalten, die einzeln auf Grund von Geheimhaltung nicht aufgeführt werden können.

### 4.3 Einfluss von Wasserstoffverarmung beim Einsatz der Beschichtungen a-C/Stege und PNC/a-C

Nachfolgend wird die partielle Beschichtung a-C/Stege für metallische BPs näher untersucht. Zusätzlich werden die amorphen Kohlenstoffschichten mit plasmanitrocarburiertes Zwischenschicht PNC/a-C unter dem Einfluss der unterschiedlichen Fertigungsabfolgen post-coat und pre-coat gegenübergestellt. Dabei soll herausgearbeitet werden, ob die Oberflächenmodifikation durch PNC einen besseren Schutz bietet als eine metallische Zwischenschicht aus Chrom. Wie in Kapitel 4.2 werden auch hier die Beschichtungen Cell Reversal-Events durch Wasserstoffverarmung ausgesetzt, da die Potentiale dabei weit höher sind als bei SUS-D-Prozessen (siehe Kapitel 2.3.2) und somit auch das Schädigungspotential steigt. Als zusätzliche Analysen werden in diesem Kapitel in-situ CV- und CO<sub>2</sub>-Messungen durchgeführt. Bis auf die Spannungsmessungen werden die in-situ-Messungen jeweils bei einem Versuchsdurchlauf mit dem Einsatz der verschiedenen Beschichtung durchgeführt. Wie schon beim vorherigen Kapitel kommt auch hier zur Erhöhung der Testzeit eine MEA mit RTA bei Aufbauten mit jeweils einer Zelle zum Einsatz.

#### 4.3.1 Polarisationskurven und Leistungspunkte

Die Aufnahme der Polarisationskurven und Leistungspunkte erfolgt hier analog wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Dabei ist jedoch eine Maximalstromdichte bis 1,5 A/cm<sup>2</sup> messbar. Für jede Beschichtungskonfiguration werden zwei Versuche durchgeführt und aus den Ergebnissen ein Mittelwert gebildet. Die Bedingungen während der Cell Reversal-Versuche betragen T<sub>Einlass</sub> 40 °C und RF 120 %, wobei auf Grund von Teststandsbeschränkungen die Drücke während des Spülens von H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> im Gegensatz zum in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Zyklus leicht erhöht wurden. Bei der Aufnahme der Polarisationskurven beträgt T<sub>Einlass</sub> 65 °C, RF<sub>Anode</sub> 75 ± 18 % und RF<sub>Kathode</sub> 85 ± 5 % und die Aufnahmedauer pro Leistungspunkt wird ebenfalls auf Grund von Teststandsbeschränkungen verkürzt. Die Ergebnisse der Polarisationskurven BOL, nach 100 Cell Reversal-Zyklen und nach Erreichen des Abbruchkriteriums beim Einsatz der BP-Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat ist nachfolgend in Abbildung 44a dargestellt.



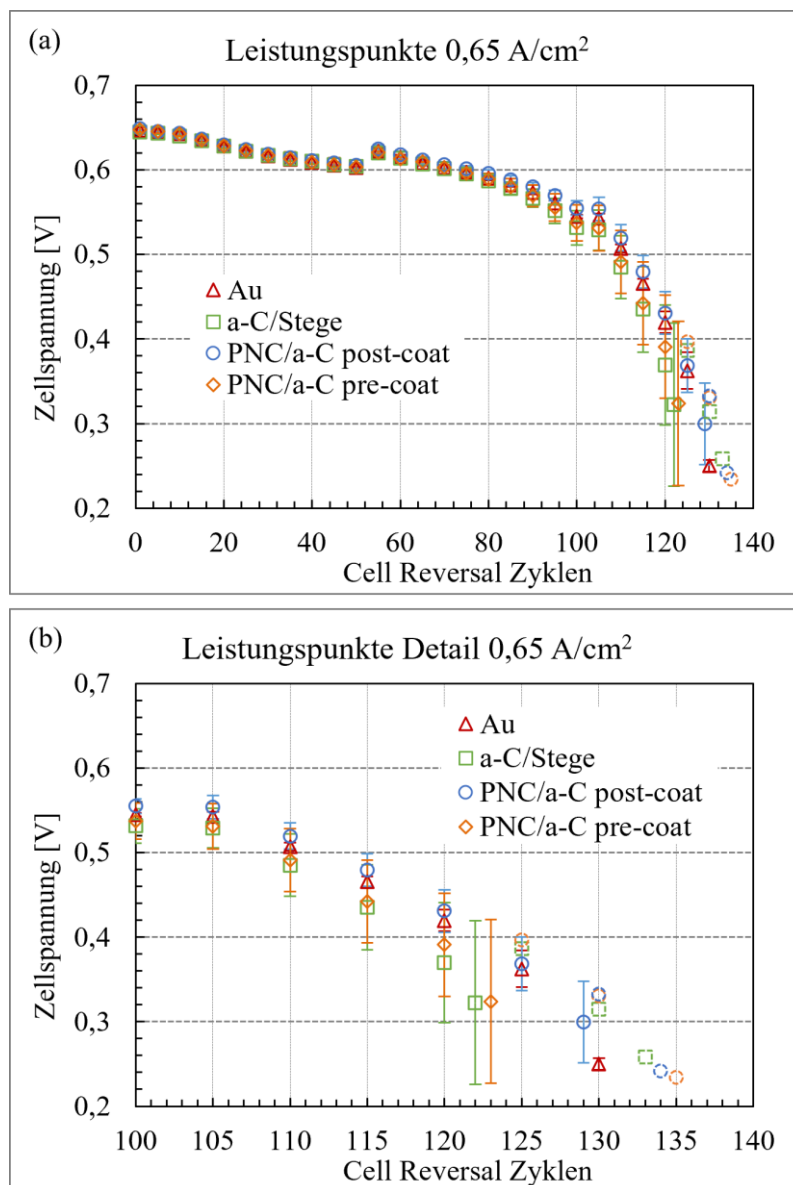
**Abbildung 44:** Polarisationskurven beim Einsatz der Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat über den Verlauf der Cell Reversal-Zyklen

Auch hier werden die Werte, die vor den Versuchen gemessen wurden, zu einer Kurve BOL zusammengefasst. Dabei schneidet die Konfiguration mit der BP-Beschichtung a-C/Stege mit einer durchschnittlichen Zellspannung von 554 mV bei einer Stromdichte von 1,5 A/cm<sup>2</sup> am schlechtesten ab und liegt somit ca. 16 mV niedriger als die anderen Beschichtungen. Ob dies abhängig von der Beschichtung ist, wird bei den ICR-Messungen genauer analysiert. Nach der Durchführung von 100 Cell Reversal-Zyklen beträgt die durchschnittliche Abnahme der Zellspannung bei 1,5 A/cm<sup>2</sup> für die Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat 55 mV, 46 mV, 40 mV und 58 mV, was einer prozentualen Abnahme von 7-10 % entspricht. Es kommt also unabhängig der eingesetzten Beschichtung nur zu einer moderaten Abnahme der Zellspannung, was sich mit den Untersuchungen aus Kapitel 4.2.1 deckt.

Nach Erreichen des Abbruchkriteriums kann bei keiner Einzelzelle mehr die Maximalstromdichte von 1,5 A/cm<sup>2</sup> erreicht werden. Erreichbar sind Stromdichten zwischen 0,7-1,2 A/cm<sup>2</sup>. Dabei kann die Zellspannung und erreichbare Stromdichte zwischen den beiden Versuchen je Beschichtung stark variieren. Ein Durchschnittswert für jede Beschichtung ist nur noch bei 0,7 A/cm<sup>2</sup> möglich. Hier beträgt die Abnahme der Zellspannung 324 mV, 346 mV, 335 mV und 403 mV für die Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat und das Abbruchkriterium wird jeweils nach 135/137, 126/142, 141/135 und 131/143 Cell Reversal-Zyklen erreicht. Für PNC/a-C post-coat ist noch ein Durchschnittswert bis 1,2 A/cm<sup>2</sup> erfassbar (Abnahme im Vergleich zu BOL um 58 %), für PNC/a-C pre-coat ist hier nur noch ein Wert

erfassbar. Bei a-C/Stege werden beide EOL Werte bis zur Stromdichte von  $1,0 \text{ A/cm}^2$  erfasst, wobei hier die Spannungsabnahme im Vergleich zu BOL 57 % beträgt.

Zur Beurteilung der Performance in engeren Schritten, werden Leistungspunkte bei einer Stromdichte von  $0,65 \text{ A/cm}^2$  und den Bedingungen  $T_{\text{Einlass}}$  von  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  und RF von 120 % aufgenommen. Die aufgenommenen Leistungspunkte nach jeweils 5 Cell Reversal-Zyklen für die untersuchten Beschichtungen sind nachfolgend dargestellt (siehe Abbildung 45).



**Abbildung 45:** Verlauf der Zellspannung (bei  $0,65 \text{ A/cm}^2$ ) während der Anwendung des Cell Reversal-Zyklus (a) und detaillierte Darstellung von Zyklus 100-135 (b) für die verschiedenen Beschichtungskonfigurationen

Wie bei der Untersuchung der Cr/a-C-Beschichtungen unter dem Einfluss von Cell Reversal-Events in Kapitel 4.2.1, wird auch hier für alle Beschichtungen ein sehr ähnlicher Spannungsverlauf bis 100 Zyklen beobachtet. In den ersten 100 Zyklen kommt es zu einer durchschnittlichen Abnahme der Zellspannung für alle Beschichtungen um ca. 105 mV was einem prozentualen Rückgang von ca. 16 % im Vergleich zu BOL entspricht. Nach dem Erreichen von ca. 100 Zyklen kommt nach und nach zu einem drastischen Einbruch der Zellspannung, bevor schließlich das Abbruchkriterium erreicht wird. Für eine bessere Darstellung des Spannungsverlaufs sind dazu die Spannung nochmals detailliert in Abbildung 45b aufgetragen. Die Unterschiede zwischen den eingesetzten Beschichtungen werden zum Ende hin immer größer und auch zu welchem Zyklus die letzte Aufnahme eines Leistungspunkt möglich ist variiert. So ist bei dem Einsatz der Beschichtung PNC/a-C post-coat zumindest bei einem der beiden Versuche je Beschichtung eine Leistungspunktaufnahme bis 135 Cell Reversal-Zyklen möglich, während bei Au letztmalig die Erfassung eines Wertes bis 130 Zyklen durchgeführt werden kann. Die Spannungsabnahme von Zyklus 100 bis zur Aufnahme des letztmöglichen Werts (Einzelwert oder Durchschnittswert) beträgt 295 mV, 274 mV, 313 mV und 303 mV (Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat). Somit beträgt die insgesamt Abnahme EOL im Vergleich zu den Spannungswerten vor den Cell Reversal-Versuchen 62 %, 60 %, 63 % und 64 %.

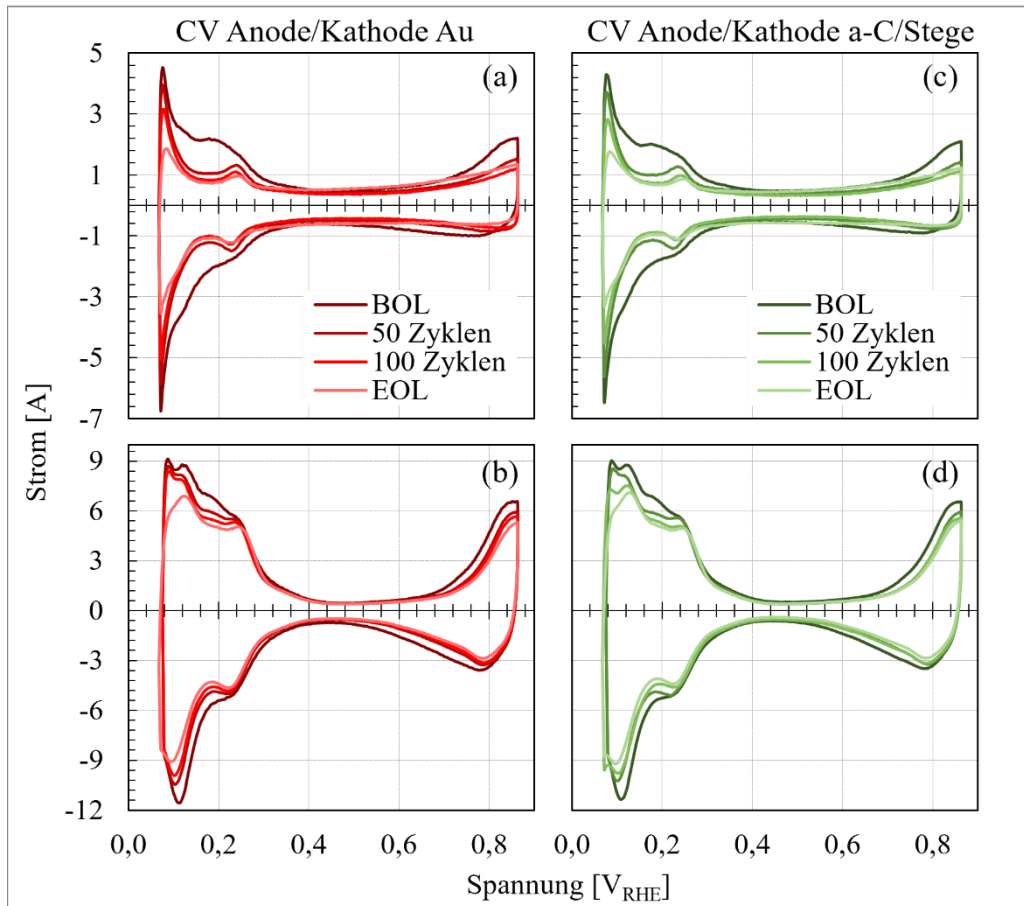
Die Unterschiede in der Performance der Polarisationskurven EOL und dem Erreichen von einer unterschiedlichen Anzahl von Cell Reversal-Zyklen, wurde schon in Kapitel 4.2.1 hinreichend erläutert: Da die Anodenkatalysatorschicht nicht bei jedem Versuch genau gleich degradiert und das Kollabieren der Schicht zu unterschiedlichen Zeitpunkten stattfinden kann, wird bei der Aufnahme der Polarisationskurven EOL jeweils ein anderer Stand der korrodierten Anodenschicht abgebildet. Zusätzlich bewegt sich die Abnahme der Leistungspunkte über den Verlauf der Zyklen in einem sehr ähnlichen Bereich, sodass ein Einfluss der Beschichtung sowie deren partielle Auftragung und Fertigungsabfolge auf die EOL-Performance unwahrscheinlich ist. Dies soll aber mit nachfolgenden Analysen genauer untersucht werden.

### 4.3.2 In-situ Cyclovoltammetrie-Messungen und elektrochemisch aktive Oberfläche

Zur Beurteilung der Reaktionen von Anode und Kathode über den Verlauf der Cell Reversal Zyklen, werden in-situ CV-Messungen durchgeführt. Dabei kann auch die ECSA bestimmt werden, wodurch Informationen über die Leistung des Katalysators gewonnen werden können. Die Ergebnisse werden in Bezug auf die unterschiedlichen BP-Beschichtungen gesetzt, um zu bestimmen, ob diese einen Einfluss auf die Katalysatorreaktionen oder ECSA haben und welche Rolle die partielle Beschichtung dabei spielt.

Beim CV der Anode und dem Einsatz der Au-Beschichtung (siehe Abbildung 46a) können bei der

Betrachtung der Kurve BOL zunächst die charakteristischen Pt/C Elektroden Eigenschaften beobachtet werden. Nach 50 Cell Reversal-Zyklen verändert sich der Verlauf der Kurve. Durch die Cell Reversal-Events kommt es zur Reinigung der Oberfläche des Anodenkatalysators, wodurch die Spitzen im Potentialbereich der H<sub>2</sub>-Adsorption und -Desorption zwischen 50-350 mV stärker ausgeprägt sind. Zeitgleich kommt es hier aber auch insgesamt zu einer deutlichen Reduzierung der H<sub>2</sub>-Adsorption und -Desorption. Zusätzlich findet eine deutliche Abnahme der Spitzen bei der Pt-Oxidation/-Reduktion im Bereich von 800-865 mV statt. Dies ist auf die Korrosion der Anodenkatalysatorschicht zurückzuführen. Dadurch geht neben Platin auch Kohlenstoff auf der Oberfläche verloren, wodurch weiteres an den Kohlenstoff angebundenes Platin verloren geht und nicht mehr für die Brennstoffzellenreaktion zur Verfügung steht. Dies begründet auch die Abnahme der Doppelschichtkapazität durch Kohlenstoffverlust. Dies setzt sich auch nach 100 Cell Reversal-Zyklen fort, wo die beschriebenen Mechanismen noch stärker ausgeprägt sind. Schließlich ist der Verlauf der CV-Kurve EOL am flachsten und die Spitzen haben die geringste Ausprägung im Potentialbereich von 800-865 mV der Pt-Oxidation/-Reduktion. Diese Beobachtungen decken sich auch mit Ergebnissen von Bentele et al. [96].



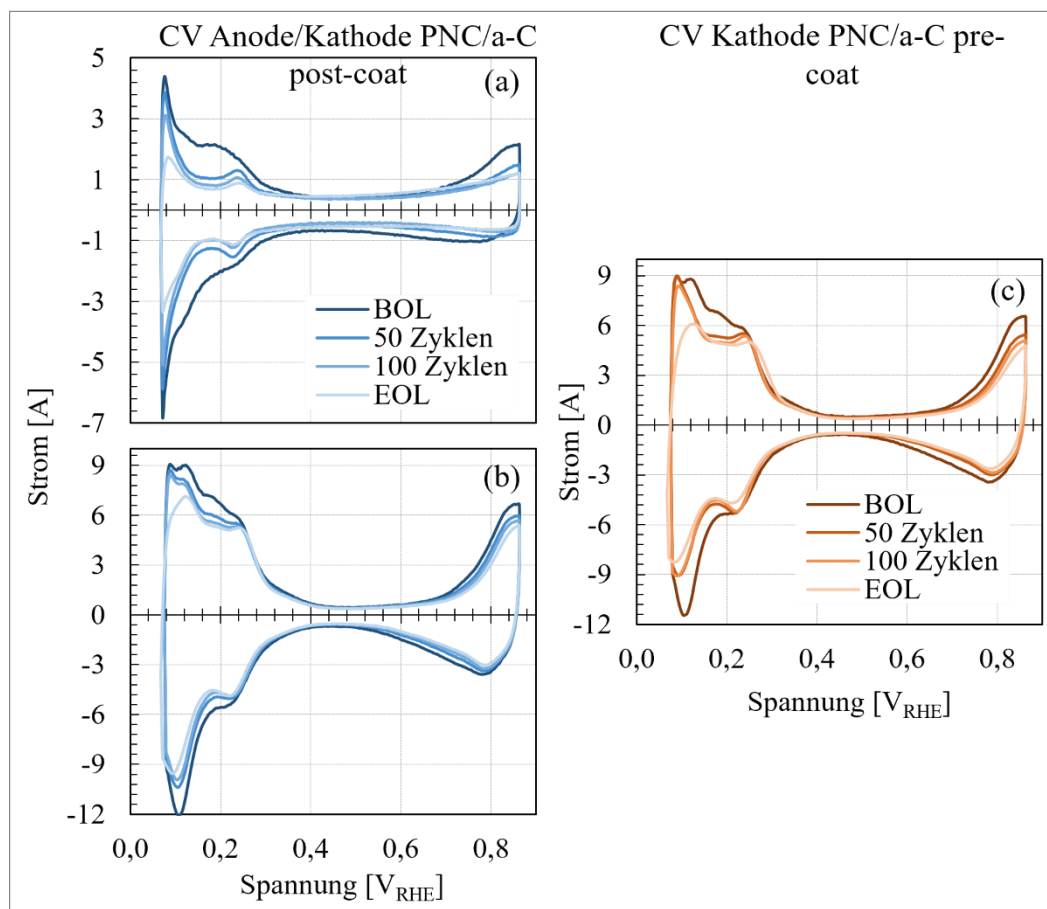
**Abbildung 46:** Ergebnisse der in-situ CV Messungen für die Anode (a) und Kathode (b) beim Einsatz der BP-Beschichtung Au sowie die Ergebnisse für die Anode (c) und Kathode (d) beim Einsatz der BP-Beschichtung a-C/Stege BOL, nach 50 und 100 Zyklen sowie EOL

Bei der Betrachtung der CV-Kurve der Kathode mit Au-beschichteten BPs (Abbildung 46b), ist zunächst für BOLD wie schon bei der Anode das typische Verhalten eines Pt/C Katalysators ersichtlich. Im Verlauf der Cell Reversal-Events bis 100 Zyklen kommt es nur zu geringfügigen Veränderungen des Kurvenverlaufs. Dies kann auch auf Reinigungseffekte der Oberfläche der Kathodenkatalysatorschicht zurückgeführt werden. Bei EOL liegt Vergleich zu BOLD kommt es jedoch auch zur Abnahme der H<sub>2</sub>-Adsorption und -Desorption sowie der Spitzen der Pt-Oxidation/-Reduktion in den Potentialbereichen 85-350 mV bzw. 800-865 mV.

Beim Einsatz der partiellen Kohlenstoffbeschichtung und der anschließenden der Betrachtung der CV-Kurven von Anode und Kathode (siehe Abbildung 46c-d) ist ein fast identischer Verlauf der Kurven, sowohl BOLD als auch über den Verlauf der Cell Reversal-Zyklen, im Vergleich zur Au-Beschichtung zu sehen. Das gleiche gilt beim Einsatz der PNC/a-C-Beschichtung aufgetragen mittels post-coat Prozess (siehe Abbildung 47a-b). Auch hier sind kaum Unterschiede beim im



Vergleich zum Einsatz von Au beschichteten BPs und der Fertigungsabfolge ersichtlich. Bei der Beschichtung PNC/a-C pre-coat sind auf Grund von Teststandeinschränkungen und fehlerhaften Messbedingungen nur die CV-Messungen der Kathode (siehe Abbildung 47c) vorhanden, welche einen ähnlichen Verlauf wie bei den anderen Beschichtungen aufweisen. Dies lässt den Schluss zu, dass die Beschichtung und Fertigungsabfolge auch nach der Anwendung der Cell Reversal-Zyklen keinen Einfluss auf die Anoden- und Kathodenelektrochemie hat.



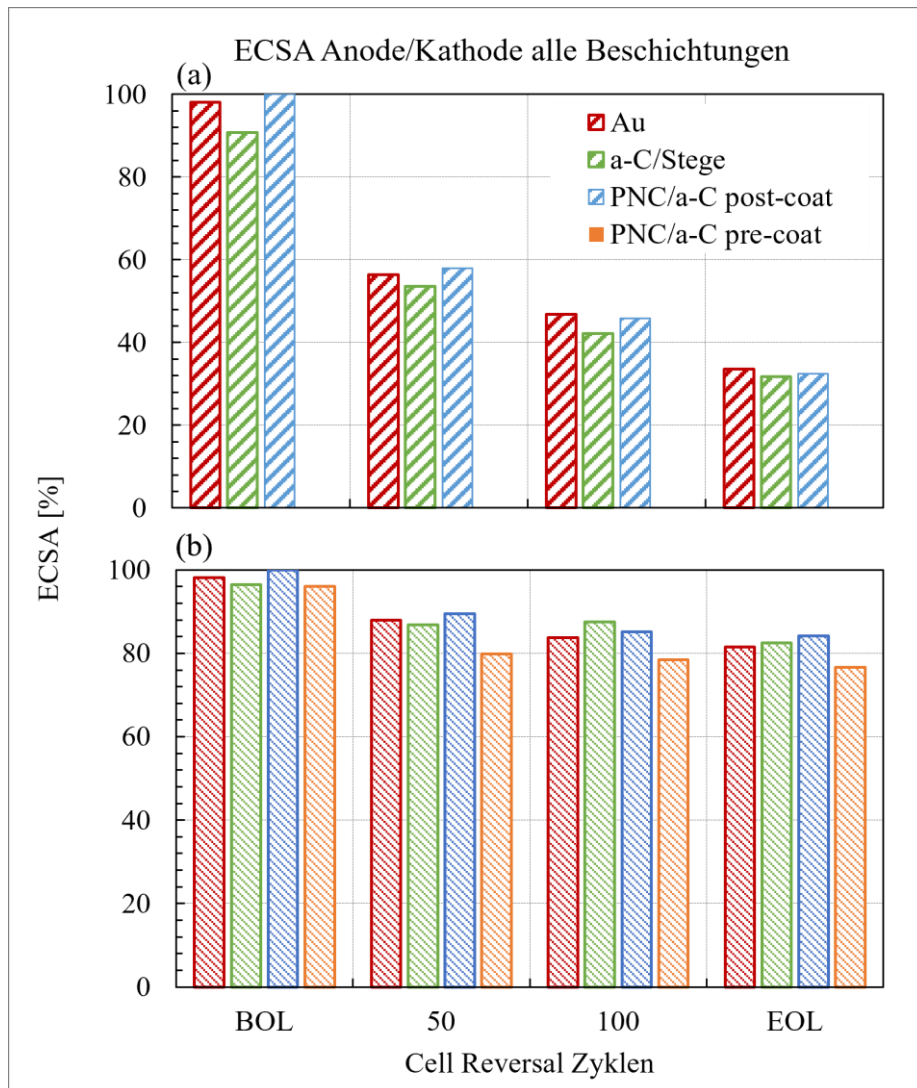
**Abbildung 47:** Ergebnisse der in-situ CV Messungen für die Anode (a) und Kathode (b) beim Einsatz der BP-Beschichtung PNC/a-C post-coat sowie die Ergebnisse für die Kathode (c) beim Einsatz der BP-Beschichtung PNC/a-C pre-coat BOL, nach 50 und 100 Zyklen sowie EOL

Um dies noch genauer verifizieren zu können, kann die ECSA betrachtet werden. Diese definiert die elektrochemisch aktive Oberfläche des jeweiligen Katalysators und dessen Ermittlung wird näher in Kapitel 3.2.1 erläutert. Bei der Betrachtung der ECSA der Anode (siehe Abbildung 48a) vor der Anwendung der Cell Reversal-Versuche bewegen sich die Werte für den Einsatz der

verschiedenen BP-Beschichtungen alle in einem engen Bereich. Die Abweichungen können auf Messungenauigkeiten bei den CV-Analysen oder Oberflächenverunreinigungen der Katalysatorschicht zurückgeführt werden. Nach 50 Cell Reversal-Zyklen kommt es zu einem signifikanten Rückgang der ECSA um 41,6 %, 37,2 % und 42,1 % (BP-Beschichtungen: Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat). Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die erhöhten Potentiale sich zu Beginn des Versuchs kleinere Pt-Partikel lösen. Diese besitzen eine große Oberfläche und tragen somit dementsprechend viel zur ECSA bei. Dies korreliert nicht mit der Abnahme der durchschnittlichen Spannung bei der Aufnahme der Polarisationskurven. Hier beträgt bei der maximalen Stromdichte von  $1,5 \text{ A/cm}^2$  der Rückgang der Spannung im Durchschnitt über alle Beschichtungen 6,1 %. Die Gründe dafür sind, dass die Kohlenstoffstruktur überwiegend stabil sowie porös bleibt und damit der Wasserstoff weiterhin zu den Pt-Partikeln transportiert werden kann. Dabei ist ihre Oberfläche auf Grund der hohen Reaktivität von Wasserstoff weiterhin ausreichend, sodass es nur zu einem geringen Rückgang der Spannung kommt. Ähnliches ist auch nach insgesamt 100 Cell Reversal-Zyklen zu beobachten. Der ECSA geht durchschnittlich um weitere 11,0 % zurück und liegt somit bei allen untersuchten Beschichtungen unter 50 %. Zeitgleich beträgt der Rückgang der durchschnittliche Zellspannung zwischen Zyklus 50 und 100 über alle Beschichtung 2,9 % bei der Maximalstromdichte ( $1,5 \text{ A/cm}^2$ ). EOL kann ein drastischer Einbruch der ECSA beobachtet werden, welcher nur noch  $32,6 \pm 0,9 \%$  für die Beschichtungskonfigurationen Au, a-C/Stege und PNC/a-C post-coat beträgt. Dies ist einerseits auf Kohlenstoffkorrosion und somit den Verlust von Trägermaterial mit angebundenem Pt durch die Potentiale auf der Anode, die gegen Ende der Cell Reversal-Versuche immer mehr steigen, zurückzuführen. Andererseits ist zu diesem Zeitpunkt die Kohlenstoffstruktur des Anodenkatalysator kollabiert (siehe 4.2.1 und 4.3.1), sodass der Wasserstoff nicht mehr zuverlässig zu den Pt-Partikeln transportiert werden kann. Insgesamt wird der Rückgang der ECSA auf der Anode somit vom HOR-Katalysator dominiert. Auf Grund der fehlenden Spektren für die Beschichtung PNC/a-C pre-coat kann kein ECSA für die Anode beim Einsatz dieser Beschichtung bestimmt werden. Auf Grund des ähnlichen Verhaltens der Polarisationskurven und Performance Punkte (siehe Kapitel 4.3.1) beim Vergleich der Beschichtungen sowie der CV-Kurven beim Einsatz von Au, a-C/Stege und PNC/a-C post-coat wird von einem ähnlichen Verlauf und somit ECSA der Anode bei der Anwendung der BP-Beschichtung PNC/a-C pre-coat ausgegangen.

Wird der ECSA der Kathode analysiert (siehe Abbildung 48b), so sind auch hier zu Beginn nur geringe Abweichungen zwischen den Beschichtungen ersichtlich. Es kommt zu einem geringen Rückgang der ECSA nach 50 Cell Reversal-Zyklen. Auf diesem Niveau verbleibt dieser bis zum Ende des jeweiligen Versuchs, sodass der ECSA 81,5 %, 82,5 %, 84,2 % und 76,7 % beim Einsatz

der Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat nach Erreichen des Abbruchkriteriums beträgt. Da bei Cell Reversal-Events das Potential auf der Kathode überwiegend konstant bleibt (siehe Kapitel 2.3.2), ist nicht zu erwarten, dass der moderate Rückgang auf Kohlenstoffkorrosion zurückzuführen ist. Vielmehr kann dies durch Oberflächenreinigungseffekte begründet werden.



**Abbildung 48:** ECSA der Anode (a) und Kathode (b) über den Verlauf der Cell Reversal-Zyklen beim Einsatz der BP-Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat (nur ECSA der Kathode)

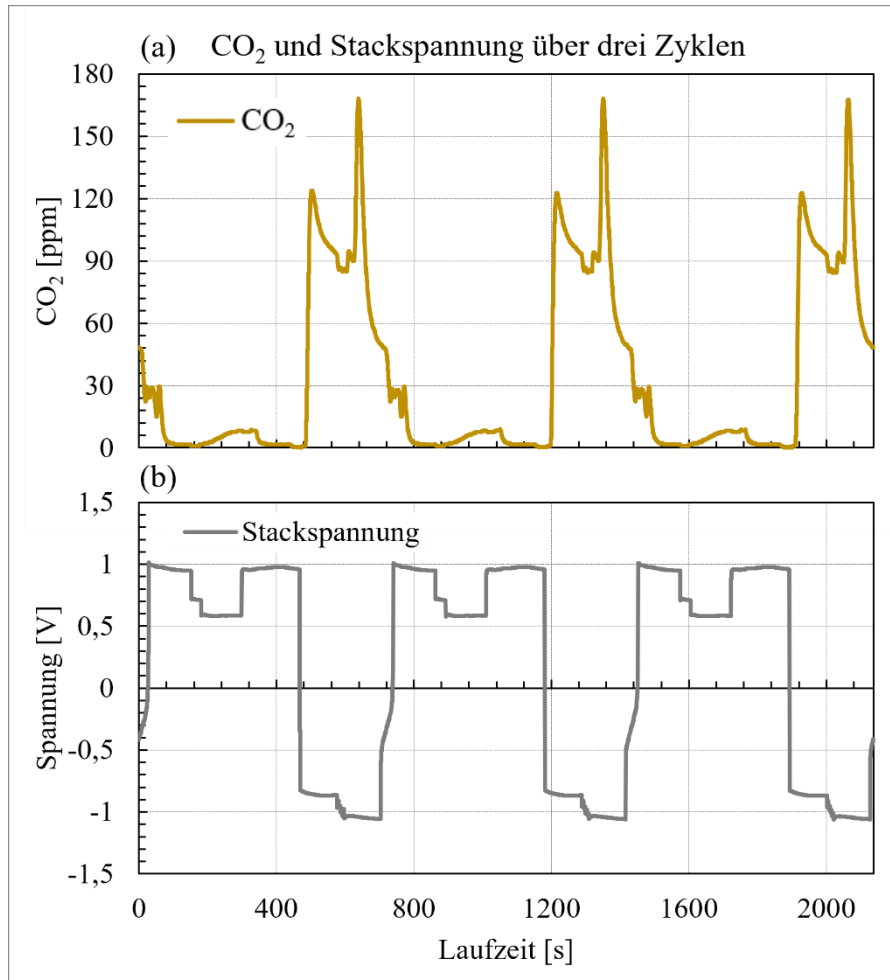
Insgesamt kann somit weder bei der Analyse der CV-Kurven noch bei der Bestimmung der ECSA ein Einfluss der Beschichtung ausgemacht werden. Die Kurvenveränderungen und Rückgänge der

ECSA überwiegend auf die Veränderung der Anodenkatalysatorschicht zurückzuführen, was sich jedoch nur teilweise bei der Betrachtung der Polarisationskurven (siehe 4.3.1) niederschlägt. Weitere Anhaltspunkte über mögliche Beschichtungsveränderungen durch korrosive Effekte sollen nachfolgend über weitere Methoden genauer analysiert werden.

### 4.3.3 CO<sub>2</sub> in-situ Messungen am Anodenauslass

Durch Cell Reversal-Events kommt es auf Grund von Wasserstoffverarmung zu Kohlenstoffkorrosion auf der Anode. Nach Gleichung (18) in Kapitel 2.3.2 entsteht dabei CO<sub>2</sub>. Da die neuartigen BP-Beschichtungen in dieser Arbeit eine Deckschicht auf Kohlenstoffbasis besitzen, entsteht bei einem möglichen Angriff der Beschichtung durch die erhöhten Potentiale ebenfalls CO<sub>2</sub>. Somit kann bei der Gegenüberstellung beim Einsatz der Referenzbeschichtung Au ohne Kohlenstoff der erzeugte CO<sub>2</sub>-Gehalt auf Grund von Kohlenstoffkorrosion des Anodenkatalysators bewertet werden. Anschließend kann durch den Vergleich zu den Kohlenstoffbeschichtungen analysiert werden, ob und in welchem Maße die Korrosion der Beschichtungen den CO<sub>2</sub>-Gehalt verändert. Dieser wird dem abgeführten Gas nach dem Anodenauslass entnommen, wobei das genaue Verfahren mit Messaufbau in Kapitel 3.2.1 erläutert wurde.

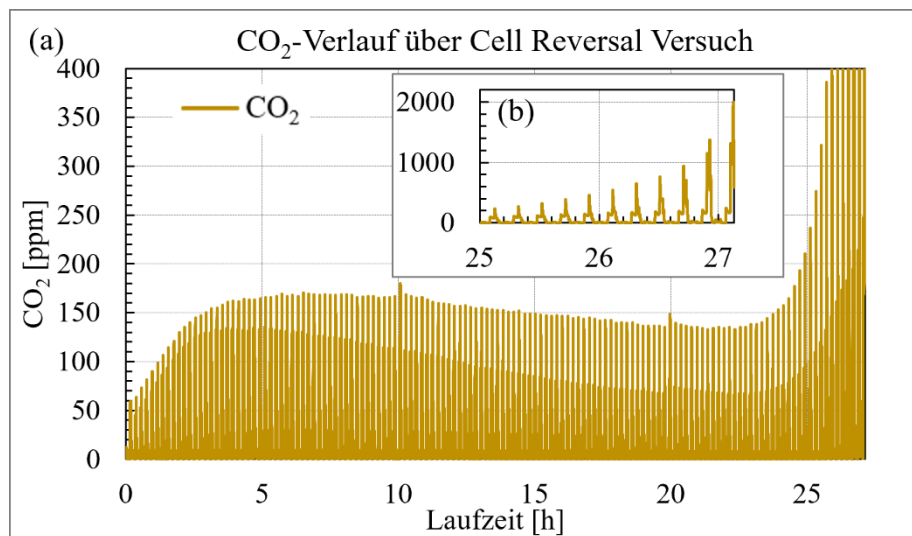
In Abbildung 49a wird zunächst der gemessene CO<sub>2</sub>-Anteil des Anodenabgases der dazugehörigen Stackspannung (siehe Abbildung 49b) gegenübergestellt, um beurteilen zu können, in welchem Bereich sich der CO<sub>2</sub>-Gehalt je Zyklus bewegt. Dafür werden exemplarisch die Cell Reversal-Zyklen 40-42 unter dem Einsatz von Au-beschichteten BPs gewählt. Dabei muss beachtet werden, dass es je nach Volumenstrom des Gases der Anode zu einer Zeitverzögerung zwischen gemessener Spannung und erfasstem CO<sub>2</sub>-Gehalt von ca. 20-30 s gibt, da das Gas am Auslass die Verrohrung sowie Gasaufbereitungsanlage und Messvorrichtung passieren muss.



**Abbildung 49:** Verlauf des CO<sub>2</sub>-Gehalts gemessen am Anodenauslass (a) und die dazugehörige Stackspannung (b) über drei Cell Reversal-Zyklen und dem Einsatz von Au-beschichteten BPs

Während den OCV-Bedingungen zu Beginn des Zyklus beträgt der CO<sub>2</sub>-Gehalt nahezu 0 ppm. Bei der Aufnahme des Leistungspunkts, wo die Stackspannung auf ca. 0,6 V abfällt, kann ein Anteil an CO<sub>2</sub> um 8 ppm gemessen werden. Durch die anschließende Spülung mit Stickstoff werden erwartungsgemäß keine Mengen an Kohlenstoffdioxid erfasst. Sobald die Stackspannung in den negativen Bereich geht, kommt es auf Grund der Kohlenstoffkorrosion zu einem sprunghaften Anstieg des CO<sub>2</sub>-Gehalts. Dieser flacht über die Dauer etwas ab, um bei der Erhöhung der Stromdichte von 0,2 A/cm<sup>2</sup> auf 0,65 A/cm<sup>2</sup> und somit zu einer niedrigeren Spannung einen Höchstwert auszubilden. Auch hier kommt es danach wieder zu einem Abfallen des CO<sub>2</sub>-Anteils der Abgase, der deutlicher ausfällt. Dabei spielen mehrere Faktoren eine Rolle. Einerseits kann durch die Veränderung des Volumenstroms und des Gasdrucks auf der Anode der erfasste CO<sub>2</sub>-Anteil variieren. Andererseits wird in den Untersuchungen von Borup et al. erläutert, dass es bei einem Potentialsprung zu einer kurzzeitigen Spitze im CO<sub>2</sub>-Gehalt mit anschließender

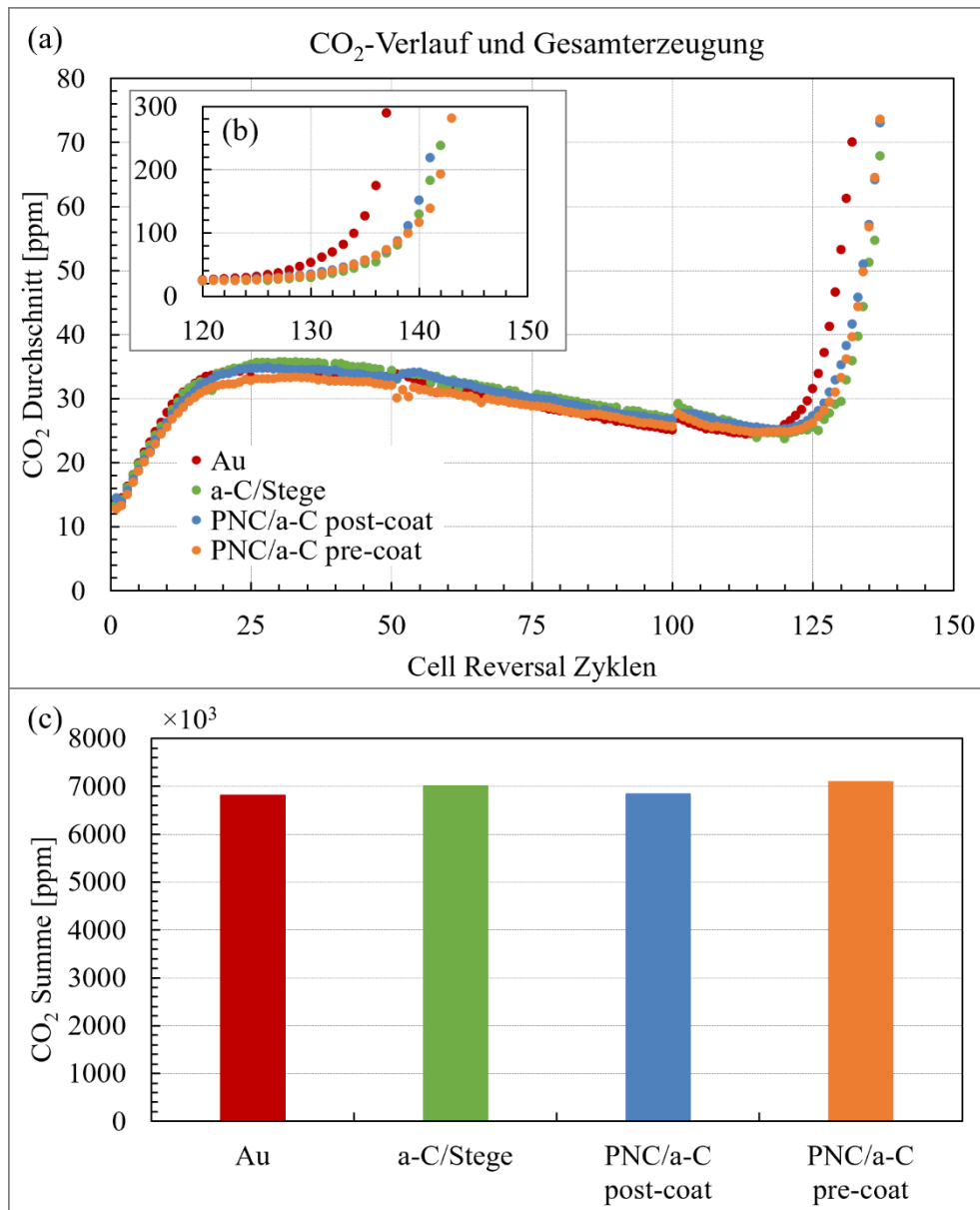
Abnahme der Rate an Kohlenstoffkorrosion durch die Bildung von passivierenden Oberflächenoxiden des Kohlenstoffs kommt [140]. Dabei wurden zwar nur Versuche mit einem Potential von bis zu  $0,95 V_{Zelle}$  untersucht, was den Vergleich zur vorliegenden Arbeit erschwert, jedoch einen Indikator der Abnahme des  $CO_2$ -Anteils auf ein geringeres Niveau liefern kann. Wie sich der Verlauf des gemessenen Kohlenstoffdioxids unter dem Einfluss eines kompletten Cell Reversal-Versuchs mit insgesamt 137 Zyklen und dem Einsatz von BPs mit Au-Beschichtung verhält, ist Abbildung 50a-b zu entnehmen.



**Abbildung 50:** Verlauf des  $CO_2$ -Gehalts über einen kompletten Cell Reversal-Versuch mit insgesamt 137 Zyklen (a) mit Detailansicht der letzten Zyklen (b) beim Einsatz von BPs mit der Beschichtung Au

Zu Beginn des Versuchs ist der gemessene  $CO_2$ -Anteil noch am niedrigsten und steigert sich dann kontinuierlich, um ein Plateau nach ca. 25 Cell Reversal-Zyklen und 5 Stunden Laufzeit zu erreichen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass es zunächst zur Reinigung der Oberfläche kommt (siehe Kapitel 4.3.2). Lim et al. beschreiben, dass beim Einsatz einer RTA über einen längeren Zeitraum die Wasserelektrolyse dominant ist und somit geringere Anteile an  $CO_2$  gemessen werden können [92]. Mit der abnehmenden Fähigkeit der Anode, die Wasserstoffentwicklung zu katalysieren, steigt das Anodenpotential auf ca. 1,7 V, die COR dominiert und der Kohlenstoffdioxidanteil steigt stark an. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, wodurch sich der Verlauf in Abbildung 50a und der starke Anstieg an gemessenem  $CO_2$  in den letzten zwei Stunden in Abbildung 50b erklären lässt. Die kurzen Spitzen nach 10 und 20 Stunden werden durch die kurz zuvor aufgenommenen Polarisationskurven und CV-Spektren generiert.

Zur Beurteilung des Beschichtungseinflusses der metallischen BP wird der Verlauf des durchschnittlichen  $\text{CO}_2$ -Gehalts über jeden Zyklus für je einen Cell Reversal-Versuch beim Einsatz der Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat in Abbildung 51a-b dargestellt.



**Abbildung 51:** Durchschnittlicher  $\text{CO}_2$ -Gehalt je Cell Reversal-Zyklus (a) mit detaillierter Darstellung der letzten ca. 20 Zyklen (b) und Summe des erzeugten  $\text{CO}_2$  über alle Zyklen (c) beim Einsatz der BP-Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat

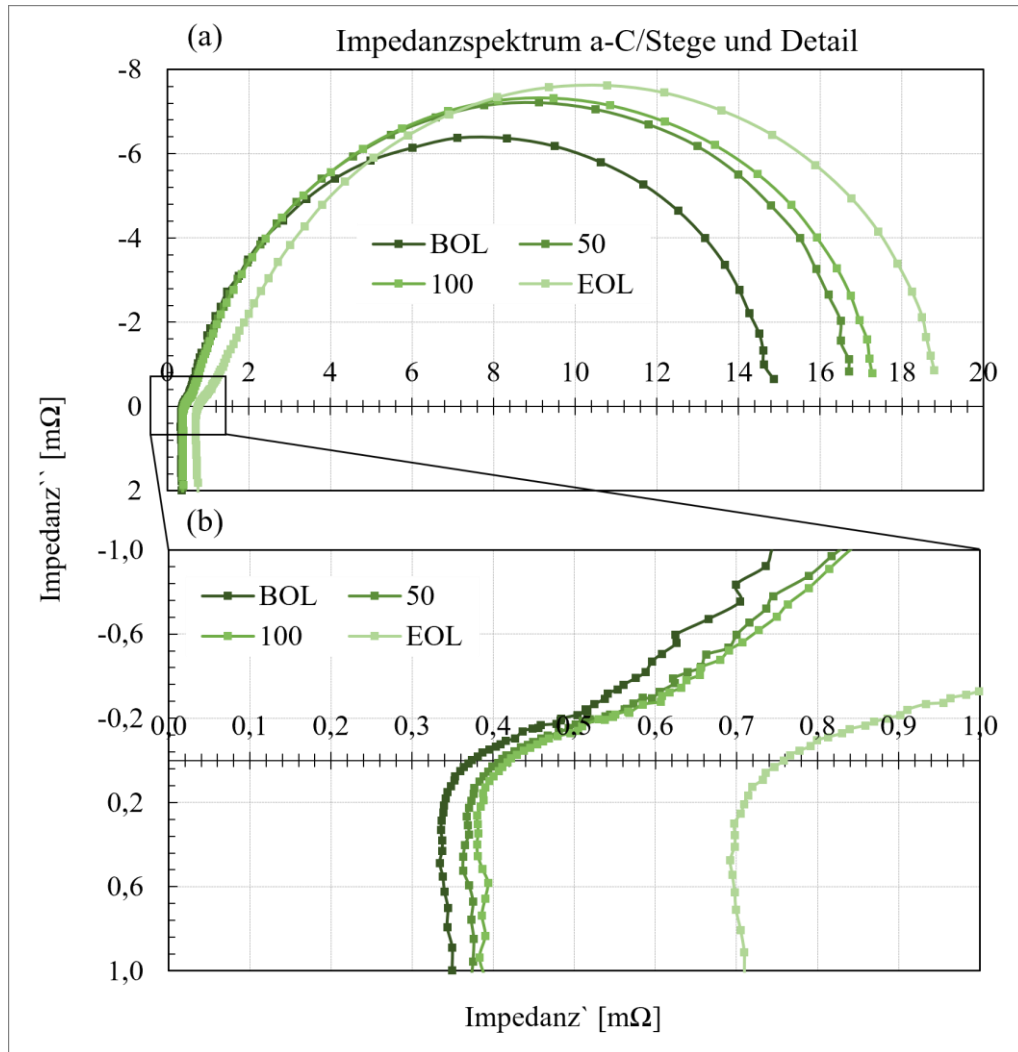
Die Kurven der unterschiedlichen Beschichtungen ist sehr ähnlich und entspricht dem Verlauf aus Abbildung 50a-b; nach einem kontinuierlichen Anstieg mit einer Plateaubildung sinkt der CO<sub>2</sub>-Gehalt wieder leicht ab, um gegen Ende des Versuchs stark anzusteigen. Auch hier ist eine kurzzeitige Veränderung nach der Aufnahme der Polarisationskurven und CV-Analysen zu beobachten. Die Unterschiede im Zeitpunkt des signifikanten Anstiegs von Kohlenstoffdioxid ist auf die ungleichmäßige Degradation und der Anodenkatalysatorschicht am Ende des Versuchs zurückzuführen (siehe Kapitel 4.3.1).

Zusätzlich kann die Summe an gemessenem Kohlenstoffdioxidanteil am Abgas der Kathode über jeweils einen Cell Reversal-Versuch ermittelt werden (siehe Abbildung 51c). Dabei ergeben sich Werte von  $6.808 \cdot 10^3$  ppm,  $7.007 \cdot 10^3$  ppm,  $6.833 \cdot 10^3$  ppm und  $7.086 \cdot 10^3$  ppm beim Einsatz der BP-Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat. Da bei der Au-Beschichtung kein CO<sub>2</sub> durch Kohlenstoff emittiert werden kann, stellt dies die Referenz dar. Im Vergleich dazu bewegen sich die anderen Beschichtungen wie schon bei dem Verlauf der Durchschnittswerte in Abbildung 51a-b in einem sehr engen Bereich. Somit wird davon ausgegangen, dass bei der Messung des CO<sub>2</sub>-Anteils im Anodenabgas nur Emissionen durch die COR des Anodenkatalysators gemessen werden und es nicht zur größeren Auflösung der Kohlenstoffdeckschichten kommt.

### 4.3.4 Hochfrequenz- und Durchgangswiderstands-Messungen

Bei den Untersuchungen der Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat werden die Impedanzmessungen engmaschiger durchgeführt, um ein besseres Verständnis dafür zu entwickeln, wie sich die Kinetik der Zelle unter dem Einfluss der Wasserstoffverarmung verhält. Die Messungen werden jeweils nach der Konditionierung sowie nach 50, 100 und nach Erreichen des Abbruchkriteriums ( $E \leq -1,8 V_{\text{Stack}}$ ) mit den in Kapitel 3.2.1 erläuterten Bedingungen durchgeführt. Die Impedanzspektren der Beschichtung a-C/Stege sind exemplarisch in Abbildung 52 dargestellt.



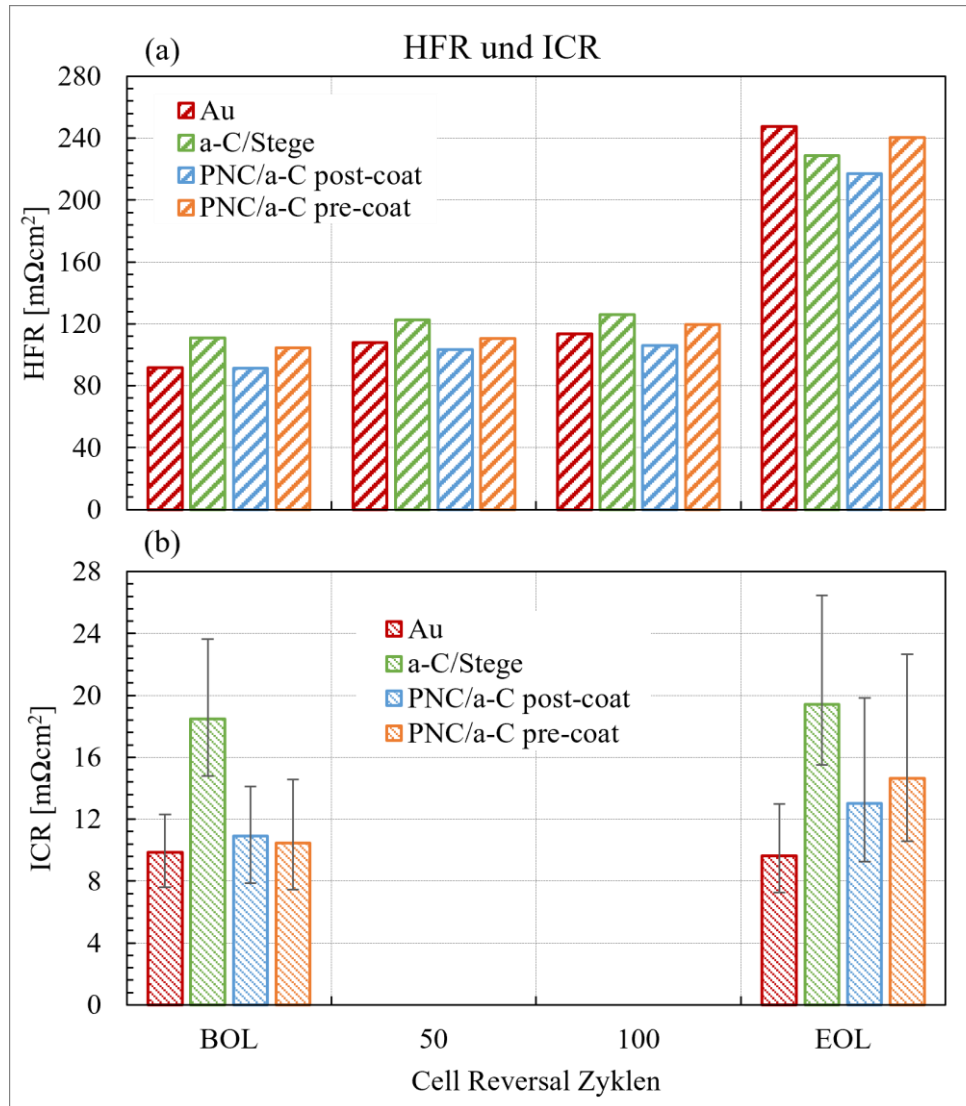


**Abbildung 52:** Übersicht der Impedanzspektrums (a) und detaillierte Darstellung zur Ermittlung des HFR (b) beim Einsatz der BP-Beschichtung a-C/Stege

Der Verlauf des Spektrums vor der Durchführung der Cell Reversal-Versuche ist sehr ähnlich wie bei den EIS-Messungen der Cr/a-C Beschichtungen in Kapitel 4.2.2. Nach 50 Cell Reversal-Zyklen kommt es einer deutlichen Veränderung beim Übersichtsspektrum im niederfrequenten Bereich (siehe Abbildung 52a). Hier dominieren die Verluste durch Diffusionseffekte. Dies korreliert mit der Abnahme der  $H_2$ -Desorption und -Adsorption der CV-Messungen in Kapitel 4.3.2. Nur geringfügige Änderungen bei niedrigen Frequenzen treten nach insgesamt 100 Cell Reversal-Zyklen auf. Hier ist auch die Änderung der Leistung der Brennstoffzelle und dem Einsatz der BPs mit der Beschichtung a-C/Stege gering, die zwischen Zyklus 50 und 100 bei der Maximalstromdichte von  $1,5 \text{ A/cm}^2$  um ca.  $18 \text{ mV}$  ( $\cong 3,5 \%$ ) abnimmt. Zu stärkeren Veränderungen des Impedanzspektrums in allen Frequenzbereichen und somit zur Erhöhung

signifikanten Erhöhung der Widerstände der Zelle kommt es nach dem Erreichen des Abbruchkriteriums ( $E \leq -1,8 V_{\text{Stack}}$ ), was auch in Kapitel 4.2.2 beobachtet werden konnte und auch mit den Ergebnissen der CV-Messungen übereinstimmt. Die drastische Erhöhung im hochfrequenten Bereich, in dem die ohmschen Widerstände dominieren und woraus sich der HFR bestimmen lässt, ist bei der detaillierten Darstellung des Spektrums (siehe Abbildung 52b) ersichtlich. Die Verläufe der Impedanzspektren sind beim Einsatz der anderen Beschichtungen sehr ähnlich und weisen nur geringe Abweichungen im Vergleich zur Beschichtung a-C/Stege auf. Da der HFR für die Qualifizierung der BPs einen wichtigen Parameter darstellt, wird dieser für die eingesetzten Beschichtungen über den Verlauf der Cell Reversal-Events ermittelt und ist in Abbildung 53a aufgetragen. BOL bewegen sich alle HFR-Werte in einem ähnlichen Bereich zwischen 91-111  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ . Wie schon bei den Detailaufnahmen der Impedanzspektren in Abbildung 52b ersichtlich wurde, erhöht sich der HFR nur geringfügig bei den Messungen nach 50 und 100 Cell Reversal-Zyklen. Nach 100 Cell Reversal-Zyklen erhöht sich der HFR für die Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat 113,4  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ , 126  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ , 105,9  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$  und 119,7  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ , was einer prozentualen Zunahme im Vergleich zu BOL von 24 %, 14 %, 16 % und 15 % entspricht. In den letzten ca. 30-40 Zyklen kommt es teilweise zu einer Verdopplung des HFRs auf 248  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ , 229  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ , 217  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$  und 240  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ . Dies korreliert mit dem Verlauf der Leistungspunkte in Kapitel 4.3.1 und wurde auch in 4.2.1 erläutert. Durch die nachlassende Fähigkeit zur Wasserelektrolyse des RTA dominiert die COR, welche zu einer starken Schädigung der porösen Anodenkatalysatorschicht und der signifikanten Zunahme des HFR führt.

Die Ergebnisse der ICR-Messungen, welche ex-situ BOL und EOL durchgeführt werden, sind im Vergleich in Abbildung 53b dargestellt.



**Abbildung 53:** HFR (a) und ICR (b) über den Verlauf der Cell Reversal-Versuche beim Einsatz der BP-Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat

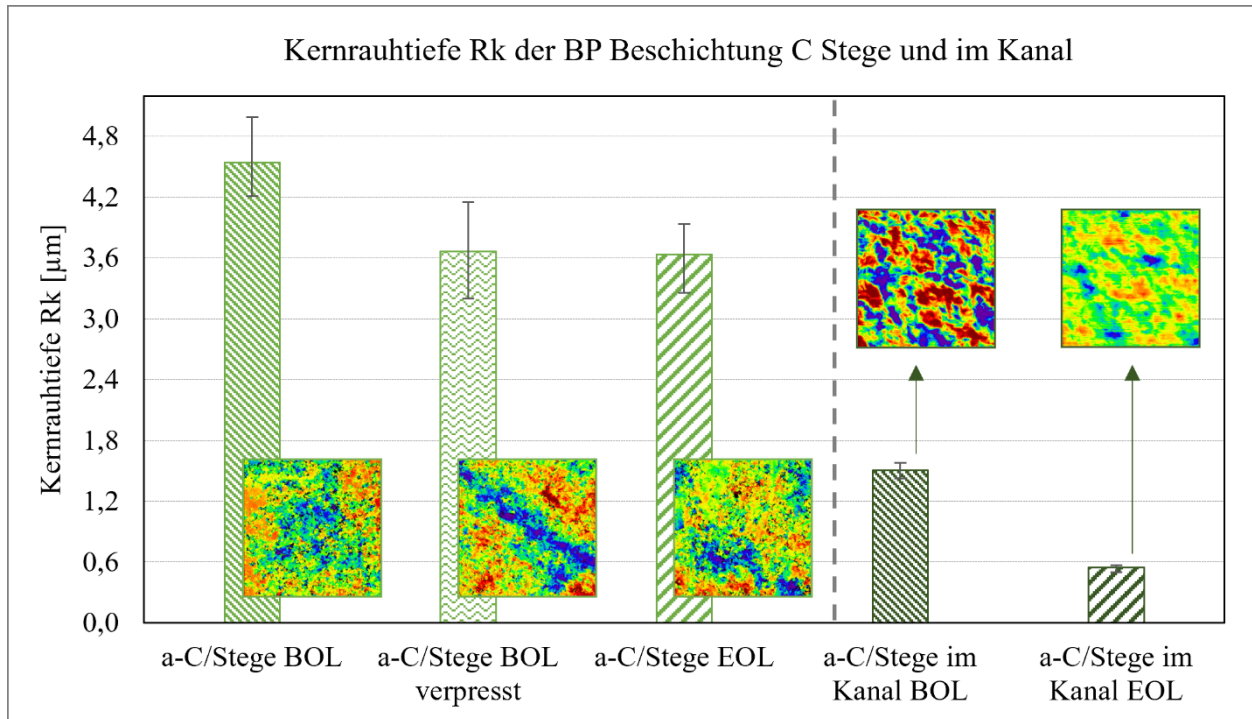
Die BP-Beschichtungen Au, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat bewegen sich mit geringen Abweichungen in einem Bereich von 9,9-10,9 mΩcm<sup>2</sup>. Im Gegensatz dazu wird bei der Beschichtung a-C/Stege ein weitaus höherer Wert mit einem ICR von durchschnittlich 18,5 mΩcm<sup>2</sup> mit erhöhten Abweichungen vom Mittelwert gemessen. Dies erklärt den höchsten Wert für den HFR gemessen BOL beim Vergleich der unterschiedlichen Beschichtungen. Es wird angenommen, dass die hohen ICR-Werte der Beschichtung a-C/Stege auf die höhere Dicke der Beschichtung im µm-Bereich und die andere Formulierung des Kohlenstoffs als bei den a-C-Beschichtungen zurückzuführen sind. Nach den Versuchen bleibt der ICR der Au-beschichteten BPs wie schon bei den vorangegangenen Tests fast konstant. Bei der Beschichtung a-C/Stege gibt

es nur geringfügige Veränderungen, der ICR-Wert erhöht sich um durchschnittlich  $1 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ . Dies spricht zunächst für eine gute Beständigkeit der Beschichtung gegenüber der Cell Reversal-Events. Bei den Kohlenstoffbeschichtungen mit PNC-Zwischenschicht kommt es zu deutlichen Erhöhungen des ICR nach den Versuchen. Die Erhöhungen betragen  $2,1 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  und  $4,2 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  für die Beschichtungen PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat, was einer prozentualen Zunahme von 19 % und 40 % entspricht. Die höchsten Werte EOL werden im Bereich der Umlenkungen der BPs gemessen. Die Erhöhungen des ICR und das schlechtere Abschneiden der pre-coat-Beschichtung ist sehr ähnlich dem Verhalten der Cr/a-C Beschichtungen, die ebenfalls unter dem Einfluss von Wasserstoffverarmung getestet wurden (siehe Kapitel 4.2.2). Die Zunahme des Widerstands der BPs hat bei der Maximalstromdichte ( $1,5 \text{ A/cm}^2$ ) jedoch nur eine geringe Zunahme der Zellspannung von wenigen mV zur Folge, was über das Ohmsche Gesetz bestimmt werden kann, wodurch die Erhöhung des HFR überwiegend von der Degradation der MEA bestimmt wird. Die Abweichungen der HFR-Werte EOL werden auf Grund dessen auf Unterschiede in der Degradation der Anodenkatalysatorschicht vorrangig gegen Ende der Cell Reversal-Versuche zurückgeführt.

Da der ICR immer auf den Stegen gemessen wird, kann bei dieser Messung keine Aussage über das Materialverhalten im unbeschichteten Kanalbereich beim Einsatz der partiellen Beschichtung a-C/Stege gemacht werden. Um dies und die Ursache der Zunahme der PNC/a-C-Beschichtungen näher zu untersuchen, werden nachfolgend Oberflächenanalysen der Schichten durchgeführt und diskutiert.

### 4.3.5 Analyse von Rauigkeitsveränderungen der Bipolarplattenoberflächen

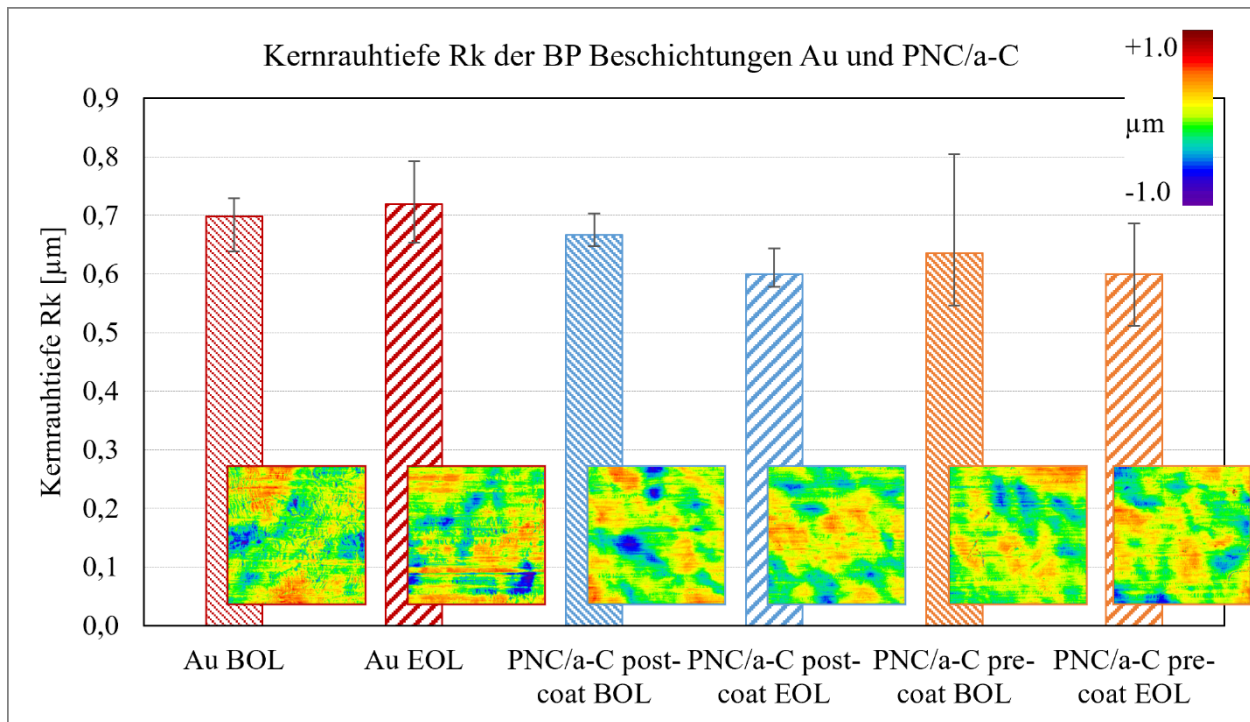
Wie in 4.1.5 zu sehen war, können erhöhte Potentiale zur Veränderung der Oberflächentopografie von Kohlenstoffbeschichtungen führen, wodurch auch die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst werden kann. Deshalb werden auch hier zur Überprüfung, welche Veränderungen an der Oberfläche der beschichteten BPs stattfinden können und ob diese einen Einfluss auf die Performance der Brennstoffzelle haben, Analysen der Topografie und Rauigkeit der BPs mit den unterschiedlichen Beschichtungen vor und nach den Cell Reversal-Versuchen durchgeführt. Die Analysen finden auf den Stegen der Anode im Bereich der Umlenkungen statt, da hier durch Wasseransammlungen ein größeres Schädigungspotential vorhanden ist. Bei der Beschichtung a-C/Stege werden aber auch Analysen im Kanal durchgeführt, da hier keine Beschichtung vorhanden ist. Je Messung wird aus drei Messwerten ein Durchschnittswert gebildet und die maximalen und minimalen Abweichungen als Fehlerbalken dargestellt. Die Ergebnisse der Kernrautiefe  $R_k$  für die Beschichtung a-C/Stege vor den Cell Reversal-Versuchen unverpresst/verpresst und EOL sind in Abbildung 54 aufgetragen.



**Abbildung 54:** Kernrauthtiefe und Topografie von metallischen BPs mit der Beschichtung a-C/Stege gemessen auf den Stegen und den unbeschichteten Kanalstrukturen

Die Kernrauthtiefe weist vor den Cell Reversal-Versuchen mit einem  $R_k$  von durchschnittlich  $4,54 \mu\text{m}$  sehr hohe Werte auf. Dies könnte, neben der höheren Dicke der Beschichtung, die erhöhten ICR-Werte (siehe Kapitel 4.3.4) schon vor der Anwendung der Cell Reversal-Zyklen erklären. Nach den Versuchen reduziert sich  $R_k$  auf den Stegen auf  $3,63 \mu\text{m}$ . Dieses Verhalten ist nicht direkt mit korrosiven Veränderungen der Oberfläche zu erklären. Da die Beschichtung anfällig gegenüber mechanischer Belastung ist, wird eine Gegenüberstellung zu einer BP mit der Beschichtung a-C/Stege vor dem Einsatz der Cell Reversal-Zyklen jedoch nach dem Verpressen im Stack durchgeführt. Dabei beträgt die Kernrauthtiefe  $3,67 \mu\text{m}$  und ist dabei fast identisch zu a-C/Stege EOL. Auch die Oberflächentopografie weist ein sehr ähnliches Muster auf. Somit wird angenommen, dass die Reduzierung von  $R_k$  nicht auf Einflüsse durch die Anwendung der Cell Reversal-Events zurückzuführen ist, sondern die Beschichtung durch das Verpressen im Stack geglättet wird. Im Kanal, wo das unbeschichtete Grundmaterial vorliegt, zeigt sich ein komplett anderes Bild. Hier ist die Kernrauthtiefe BOL mit  $1,51 \mu\text{m}$  deutlich geringer. Dies hat aber keinen Einfluss auf den ICR, da dieser nur über den Kontakt mit den Stegen ermittelt wird. Nach den Versuchen ist  $R_k$  auch hier reduziert und beträgt  $0,55 \mu\text{m}$  im Durchschnitt. Dies könnte auf korrosive Veränderungen im unbeschichteten Kanalbereich hindeuten, was durch weitere Oberflächenanalysen in Kapitel 4.3.6 und 4.3.7 untersucht wird.

Um die Oberflächentopografie der Au- und PNC/a-C-Beschichtung beurteilen, sind analog zu den Ergebnissen der Beschichtung a-C/Stege die Kernhautiefenwerte und eine Abbildung der Oberfläche in Abbildung 55 dargestellt.



**Abbildung 55:** Vergleich der Kernrauhentiefe und Oberflächentopografie der Beschichtungen Au, PNC/a-C post- und pre-coat BOL/EOL

Dabei liegen die BOL-Ergebnisse mit durchschnittlich  $0,69 \mu\text{m}$ ,  $0,67 \mu\text{m}$  und  $0,64 \mu\text{m}$  für die Beschichtungen Au, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat in einem sehr ähnlichen Bereich. Die Kernrauhentiefenwerte betragen damit nur ca.  $1/7$  der Werte von a-C/Stege, was auch mit den gemessenen ICR-Werten (siehe Kapitel 4.3.4) korreliert. Die Unterschiede zwischen PNC/a-C und a-C/Stege könnte neben der unterschiedlichen Zusammensetzung der Beschichtung auf die Unterschiede im Applikationsverfahren zurückzuführen sein. Zwischen PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat gibt es nur geringfügige Abweichungen. Die Werte für  $R_k$  bei PNC/a-C pre-coat schwanken etwas stärker, was auf den Umformprozess und die draus resultierende Rissbildung in der Beschichtungsstruktur zurückgeführt werden könnte. Dies muss jedoch noch durch andere Messmethoden (REM, EDX, XPS) überprüft werden. Auf Grund der ähnlichen Werte für  $R_k$  zeigen auch die Darstellungen der Oberflächentopografie ein sehr ähnliches Bild mit geringen Spitzen und Tiefen. Nach den Versuchen kommt es nur zu geringfügigen Veränderungen.

Die Rk Werte betragen EOL 0,72  $\mu\text{m}$ , 0,60  $\mu\text{m}$  und 0,60  $\mu\text{m}$  (BP-Beschichtungen Au, PNC/a-C post-coat, PNC/a-C pre-coat), was einem Unterschied im Vergleich zu BOL von +4,3 %, -10,5 % und -6,3 % entspricht. Da die Differenz zwischen BOL und EOL gering ausfällt und sich die Topografie der Oberfläche nicht verändert, wird nicht davon ausgegangen, dass die erhöhten Potentiale während der Cell Reversal-Events die Kernrautiefe in den untersuchten Regionen beeinflusst. Dabei hat auch die Fertigungsabfolge keinen Einfluss. Somit wird ausgeschlossen, dass dies die Veränderungen des ICR den PNC/a-C Beschichtungssystemen bewirkt.

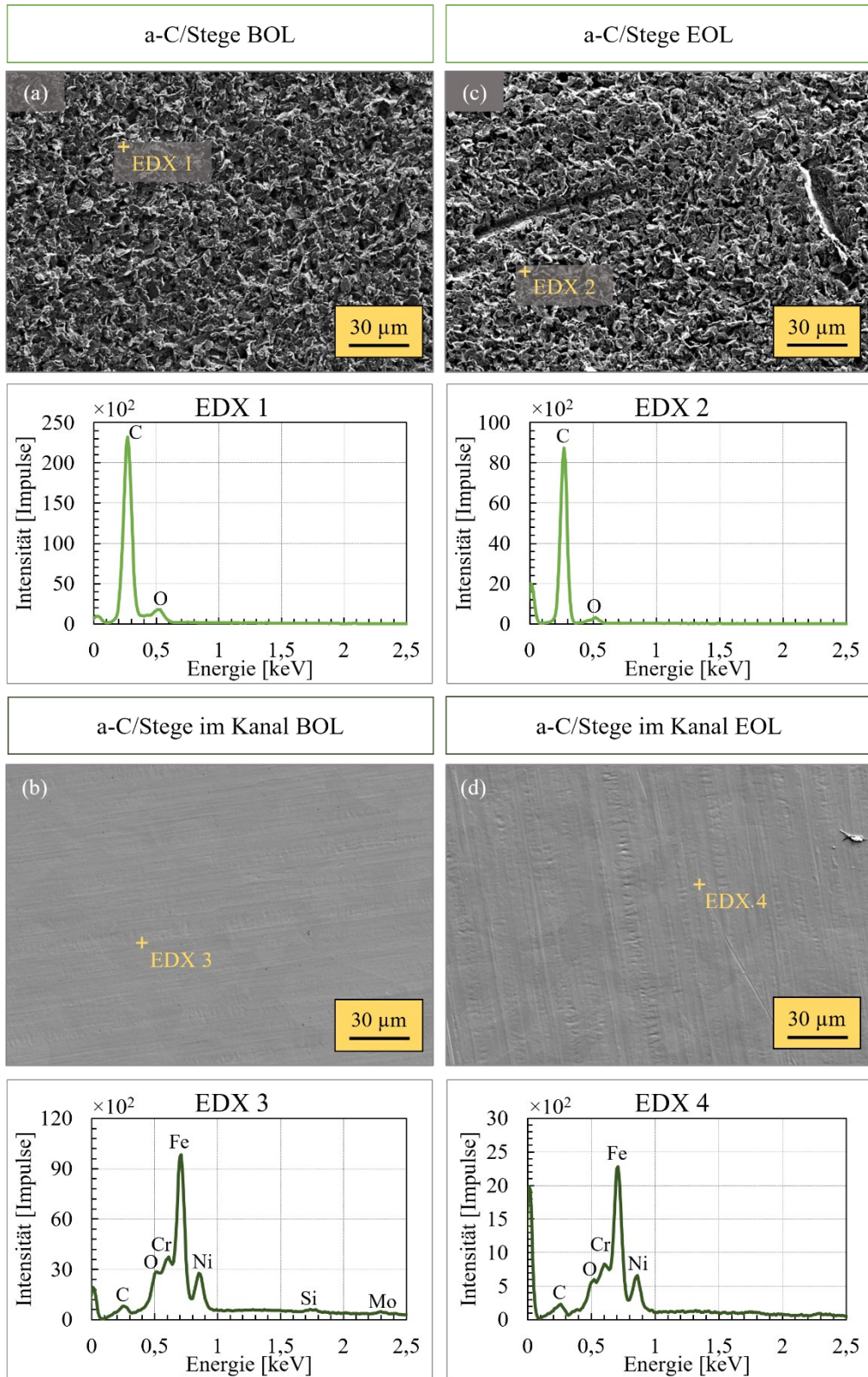
#### **4.3.6 Analyse der Bipolarplatten durch REM und EDX**

Wie schon bei den Rauheitsmessungen, findet auch die Analyse mittels REM und EDX in den kritischsten Bereichen mit Wasseransammlungen statt. Dies ist bei der ersten Umlenkung der Anode. Bis auf eine Ausnahme finden dabei alle Aufnahmen auf den Stegen statt, da hier ein direkter Kontakt zur CCM über die GDL besteht.

Zunächst werden die Untersuchungen bei der BP-Beschichtung a-C/Stege auf den Stegen durchgeführt. Bei den REM-Aufnahmen BOL (siehe Abbildung 56a) ist eine sehr grobe Oberfläche erkennbar. Dies erklärt auch die hohen Werte für die Kernrautiefe in Kapitel 4.3.5. Die Auswertung des EDX-Spektrums ergibt einen sehr hohen Anteil an Kohlenstoff mit einem geringen Sauerstoffgehalt. Das Grundmaterial in Form von Fe oder Cr kann durch die EDX-Analysen nicht erfasst werden, was durch die hohe Dicke der Kohlenstoffschicht im  $\mu\text{m}$ -Bereich begründet werden kann. Nach der Durchführung der Cell Reversal-Versuche zeigt sich in Abbildung 56c eine sehr ähnliche Oberflächenstruktur. Auffallend ist jedoch, dass sie jetzt von einigen Riefen durchzogen wird. Im Kapitel 4.3.5 wurde diskutiert, dass die Beschichtung stark auf mechanische Belastungen reagiert. Somit können durch die Handhabung und Verpressung der BPs sowie durch den Kontakt mit den Fasern der GDL-Abrücke entstehen. Ablösungen oder sonstige Veränderungen durch die Anwendung der erhöhten Potentiale sind nicht ersichtlich. Dies bestätigt auch das EDX-Spektrum, dass EOL fast identisch zu BOL ist.

Die gleichen Analysen werden auch im unbeschichteten Kanal der ersten Umlenkung der Anode durchgeführt, wo BOL eine glatte Oberfläche aufgenommen werden kann (siehe Abbildung 56b). Da die Passivschicht von Edelstahl in der Regel nur wenige nm Dick ist (siehe Kapitel 2.2.1) und der Elektronenstrahl bei der EDX-Messung tiefer eindringt, wird hier nur das Grundmaterial 1.4404 mit hohem Eisen- und Chromgehalt erfasst. Nach der Anwendung des Cell Reversal Protokolls zeigt sich ein sehr ähnliches Bild und die Oberfläche und das EDX-Spektrum sind fast identisch zu BOL (siehe Abbildung 56d).





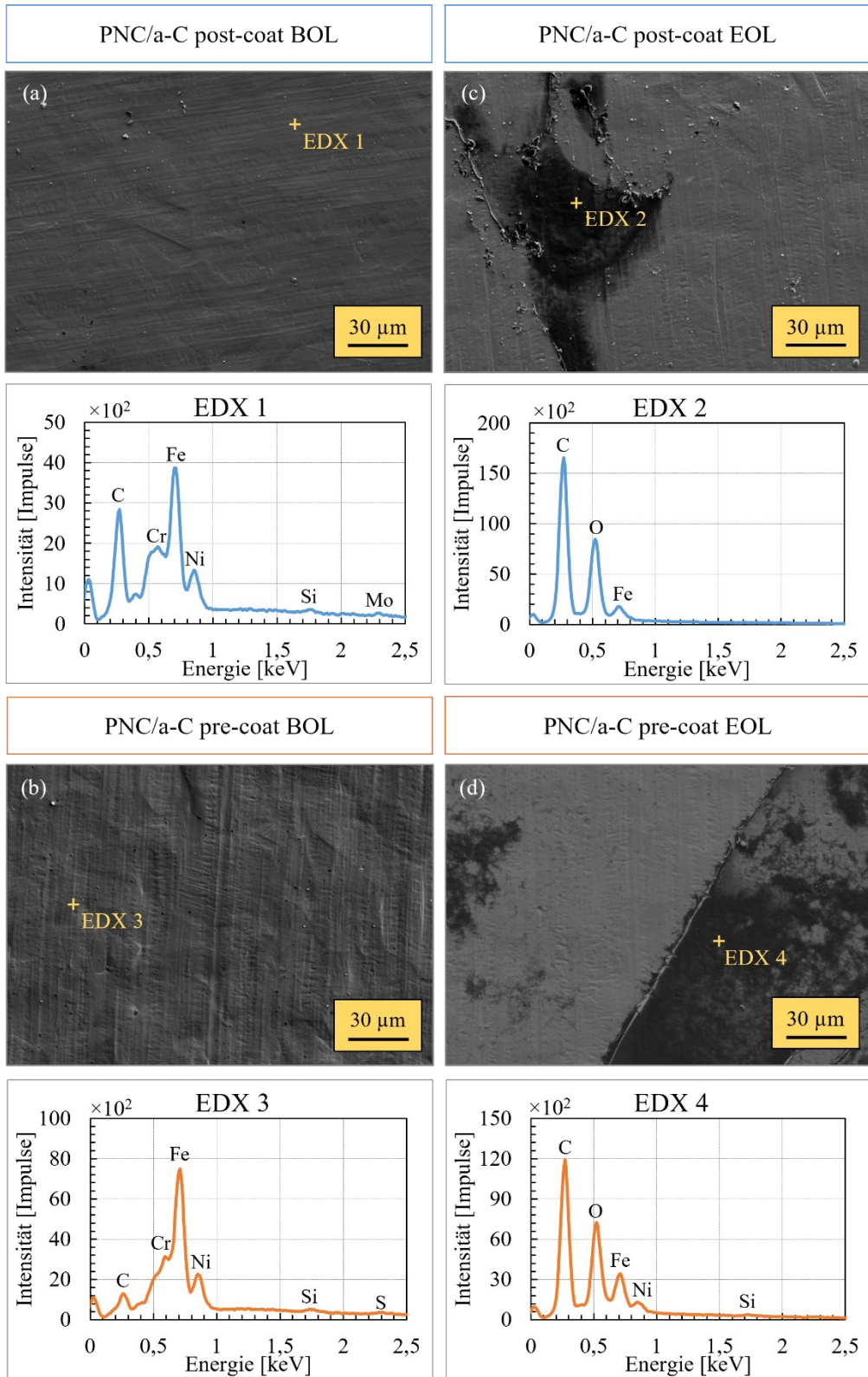
**Abbildung 56:** Darstellung der REM- und EDX-Analysen der Beschichtung a-C/Stege BOL/EOL durchgeführt auf den Stegen (a, c) und im unbeschichteten Kanal (b, d)



Somit können zunächst offensichtliche Veränderungen der unbeschichteten Oberflächenbereiche ausgeschlossen werden. Ob und wie sich die Passivschicht verändert, kann jedoch nicht erfasst werden. Zudem ist noch unklar, ob Korrosionsprodukte vorliegen, welche die CCM schädigen können. Dies wird durch die XPS-Analysen in Kapitel 4.3.7 näher untersucht.

In Abbildung 57a ist die REM- und EDX-Aufnahme der BP-Beschichtung PNC/a-C post-coat vor der Anwendung des ASTs ersichtlich. Es zeigt sich eine glatte Oberfläche, die ähnlich aussieht wie die Oberfläche des Grundmaterials (siehe Abbildung 56b), jedoch durch die amorphe Kohlenstoffbeschichtung dunkler ist. Im EDX-Spektrum zeigt sich eine erhöhter Kohlenstoffanteil für die Deckschicht sowie Teile des Grundmaterials, was an der geringen Dicke der Beschichtung liegt. Es ist auch möglich, dass die plasmanitrocarburierte Zwischenschicht erfasst wird. Da diese jedoch auch größtenteils aus Fe besteht, kann diese vom Grundmaterial hier nicht unterschieden werden. Ein leicht verändertes Bild vor den Versuchen zeigt sich für die Beschichtung PNC/a-C pre-coat (siehe Abbildung 57b). Die Unterschiede zur post-coat Variante liegen darin, dass die Oberfläche zerklüfteter aussieht, was auf den Umformprozess nach der Beschichtung zurückgeführt werden könnte. Beim EDX-Spektrum ist die Spitze für das Element Kohlenstoff geringer ausgeprägt. Dies liegt vermutlich daran, dass sich Risse in der Beschichtung durch die Umformung bilden und größere Teile der plasmanitrocarburierten Zwischenschicht und des Grundmaterials erfasst werden.

Nach der Durchführung der Cell Reversal-Versuche zeigen die Beschichtungen PNC/a-C post-coat (siehe Abbildung 57c) und PNC/a-C pre-coat (siehe Abbildung 57d) ein sehr ähnliches Verhalten sowohl optisch als auch bei der Elementerfassung. Im Bereich der ersten Umlenkung auf den Stegen sind deutliche Veränderungen von Oberflächenbereichen und im EDX-Spektrum zeigt sich, dass überwiegend Kohlenstoff und Sauerstoff auf der Oberfläche vorhanden ist. Es werden nur noch geringere Anteile vom Grundmaterial oder der Zwischenschicht erfasst. Dies deckt sich mit den Untersuchungen der Cr/a-C-Beschichtungen in Kapitel 4.2.3. Hier wird dieses Spektrum mit der Veränderung der Hybridisierung des Kohlenstoffs durch Sauerstoffabsorption begründet. Der erhöhte Sauerstoffgehalt macht auch die Bildung von Korrosionsprodukten wahrscheinlich. Um dies und den Unterschied der post-coat- und pre-coat-Variante sowie den Einfluss möglicher Rissbildungen näher zu untersuchen, werden nachfolgend XPS-Analysen durchgeführt und die Ergebnisse näher erläutert.



**Abbildung 57:** Ergebnisse der REM- und EDX-Aufnahmen auf den Stegen der Beschichtungen PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat BOL (a, b) und nach den Cell Reversal-Versuchen im Bereich der veränderten Oberfläche (c, d)

#### 4.3.7 Ermittlung der Oberflächenbestandteile der Bipolarplatten

Die Ermittlung der Oberflächenbestandteile und Tiefenprofilerstellung mit Feinvermessungen mittels XPS wird in den gleichen Bereichen durchgeführt, wie die REM- und XPS-Analysen; im Bereich der Wasseransammlungen der ersten Umlenkung. Bis auf die Konfiguration a-C/Stege Kanal werden dabei alle Messungen auf den Stegen durchgeführt.

Die Übersichtsmessung der Oberflächenbestandteile (siehe Tabelle 10) bei den Untersuchungen vor den Cell Reversal-Versuchen stimmen nur teilweise mit den EDX-Analysen überein. Elemente mit sehr geringen Anteilen ( $< 1$  Atom-%) werden für eine bessere Darstellung der Ergebnisse hier nicht aufgetragen. Bei der Beschichtung a-C/Stege befindet sich überwiegend Kohlenstoff (91,5 Atom-%) auf der Oberfläche, während im unbeschichteten Kanal Sauerstoff mit einem Anteil von 46,7 Atom-% das dominierende Element darstellt. Der hohe Sauerstoffanteil im Kanal ist auf die gebildete Passivschicht direkt auf der Oberfläche zurückzuführen. Auffällig ist der hohe C-Anteil von 32,8 Atom-% im unbeschichteten Bereich. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass entweder Kohlenstoff beim Beschichtungsprozess der Stege auch in geringen Mengen in den Kanal gelangt oder dieser sich nachträglich durch die Handhabung der Platten dort ablegt. Nach den Versuchen kommt es sowohl auf den Stegen als auch im Kanal nur zu geringfügigen Veränderungen. Der C-Anteil bei a-C/Stege bleibt über 90 Atom-% und der Sauerstoffanteil bleibt gering bei 6,3 Atom-%, was dafür spricht, dass die Kohlenstoffbeschichtung stabil bleibt und die Bildung von Korrosionsprodukten unwahrscheinlich ist. Im unbeschichteten Kanal kommt es EOL zu einer Zunahme des Kohlenstoffanteils um 6,2 Atom-%. Durch die weitere Handhabung der BPs und die anschließende Verpressung sowie den Betrieb kann sich wiederum etwas Kohlenstoff vom Steg im Kanal ablegen. Ansonsten ist das Oberflächenprofil EOL sehr ähnlich im Vergleich zu BOL.

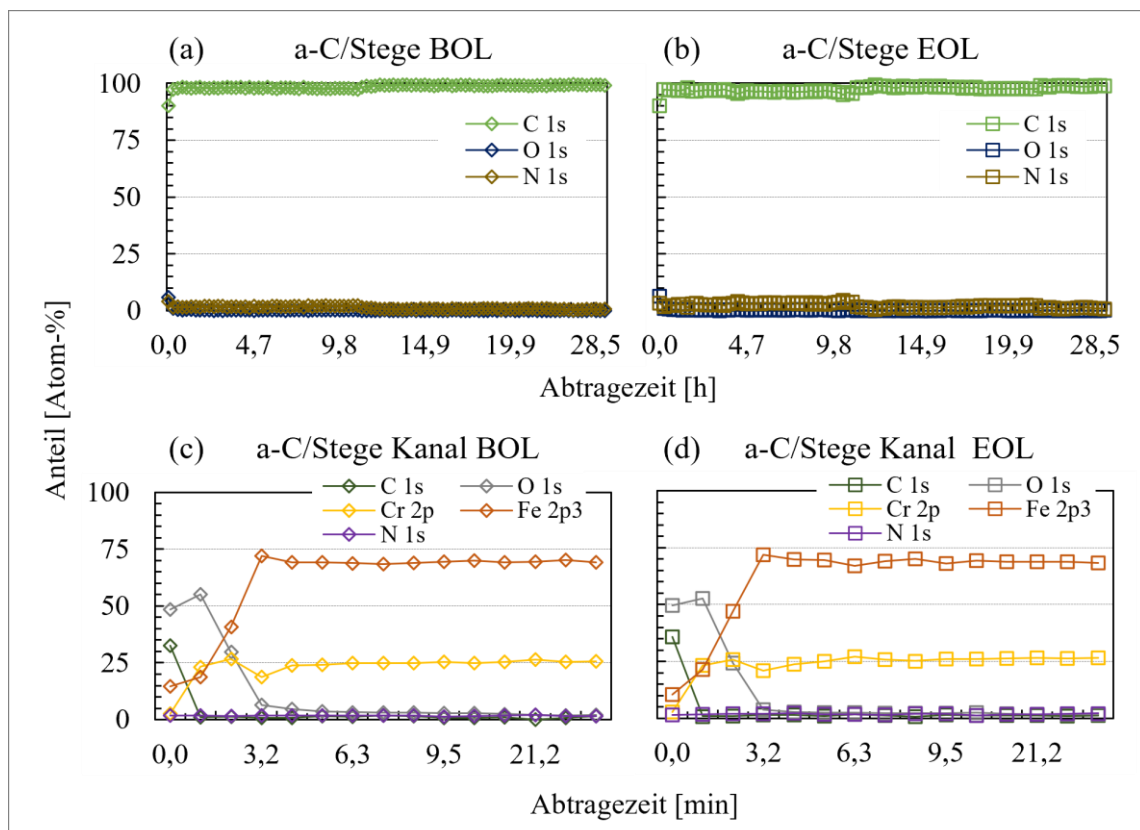
Bei den PNC/a-C-Beschichtungen BOL wird bei der post-coat-Variante überwiegend Kohlenstoff auf der Oberfläche mit einem Anteil von 92,5 Atom-% gemessen. Im Gegensatz dazu liegt der C-Anteil bei der pre-coat-Variante um über 23 Atom-% niedriger. Zusätzlich sind die Anteile für N, Cr und O deutlich höher. Dies hängt damit zusammen, dass durch den Umformprozess und der damit verbundenen Rissbildung, die durch Stickstoff veränderten Oberflächenbereiche freigelegt werden. Bei der Analyse der geschädigten Oberflächenbereiche nach den Cell Reversal-Versuchen ist der Kohlenstoffgehalt bei PNC/a-C post-coat deutlich reduziert auf 71,3 Atom-%, während er bei PNC/a-C pre-coat nur geringfügig auf 66,4 Atom-% abnimmt. Gleichzeitig wird für beide Beschichtung ein deutlich erhöhter Sauerstoffgehalt von 24,2 Atom-% und 28,3 Atom-% gemessen. Durch die erhöhte Absorption auf der Oberfläche der Beschichtungen kann sich der ICR-Wert erhöhen [71], was mit den Ergebnissen in den untersuchten Oberflächenbereichen aus Kapitel 4.3.4 übereinstimmt.

**Tabelle 10:** Erfasste Elemente in Atom-% der Oberfläche der metallischen BPs mit den Beschichtungen a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und pre-coat BOL und EOL. Die farbliche Markierung dient zur besseren Veranschaulichung hoher und niedriger Werte. Wird als Wert 0 angegeben, so befindet sich der Anteil unterhalb der Nachweisgrenze

Probe	Fe	F	Cr	O	N	C	Si
a-C/Stege BOL	0	0	0	5,55	2,90	91,54	0
a-C/Stege EOL	0	0,49	0	6,27	2,70	90,48	0,06
a-C/Stege Kanal BOL	14,50	0,42	1,82	46,73	1,52	32,83	2,17
a-C/Stege Kanal EOL	12,44	0,00	1,70	43,68	1,11	39,04	1,93
PNC/a-C post-coat BOL	0,05	0,00	0,39	5,51	1,61	92,45	0
PNC/a-C post-coat EOL	0,25	0,30	0,99	24,17	1,80	71,27	1,17
PNC/a-C pre-coat BOL	0,56	0	10,61	10,88	7,77	69,31	0,21
PNC/a-C pre-coat EOL	0,99	0,13	1,42	28,31	1,71	66,44	0,91

Tiefenprofile und die Bestimmung der genauen Bindungsenergien sollen Aufschluss darüber geben, ob durch die Versuche Beschichtungsmaterial abgetragen wird und ob Korrosionsprodukte vorliegen. Dafür werden die Elemente C, O, Cr, Fe und N näher betrachtet. Das Tiefenprofil der Beschichtung a-C/Stege ist vor und nach den Versuchen identisch (siehe Abbildung 58a-b) und bis auf die oberste Oberflächenschicht beträgt der Anteil an Kohlenstoff durchgehend mehr als 96 Atom-%. Die restlichen 4 Atom-% bestehen aus Stickstoff und Sauerstoff. Nach jeweils 30 Stunden Abtragezeit wird die Messung abgebrochen, da die Kohlenstoffdeckschicht nicht durchdrungen werden kann. Wie auch schon die REM- und EDX-Analysen gezeigt haben (siehe Kapitel 4.3.6), ist die Beschichtung sehr stabil und hat eine größere Dicke. Daher wird auf Basis der XPS-Analysen nicht davon ausgegangen, dass sich Kohlenstoff im größeren Umfang durch die Cell Reversal-Versuche lösen kann bzw. korrodiert wird. Dies steht auch im Einklang mit den CO<sub>2</sub>-Analysen (siehe Kapitel 4.3.3), wo keine erhöhten CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Vergleich zur Au-Beschichtung gemessen werden konnten.

Im Bereich des unbeschichteten Kanals wird bei der Erstellung des Tiefenprofils ersichtlich, dass Kohlenstoff nur in der obersten Oberflächenschicht vorliegt. In den oberen Schichten werden zu Beginn zudem für Cr und Fe Bindungsenergien gemessen, welche den Elementen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  entsprechen. Dies zeigt, dass sich hier die charakteristische Passivschicht von Edelstahl gebildet hat. Nach einer Abtragezeit von ca. 3 min ist die Passivschicht abgetragen und es liegt das Grundmaterial mit einem hohen Eisengehalt vor. Nach der Durchführung der Cell Reversal-Versuche ist im unbeschichteten Kanal die Materialzusammensetzung unverändert. Bis auf die oxidierte Passivschicht sind keine weiteren Korrosionselemente, auch nicht in tieferen Schichten, vorhanden. Somit kommt es wie schon auf den beschichteten Stegen auch in den unbeschichteten Kanalbereichen nicht zu korrosiven Effekten oder Materialabtrag. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass entweder keine ausreichende ionische Kontaktierung auf Grund der Entfernung zur MEA vorliegt, die Passivschicht eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit bietet oder die Potentiale nur sehr abgeschwächt ankommen. Dadurch wird die Annahme in Kapitel 4.3.5 widerlegt, dass sich durch Oxidation die Kernrautiefe  $R_k$  im Kanal ändert.

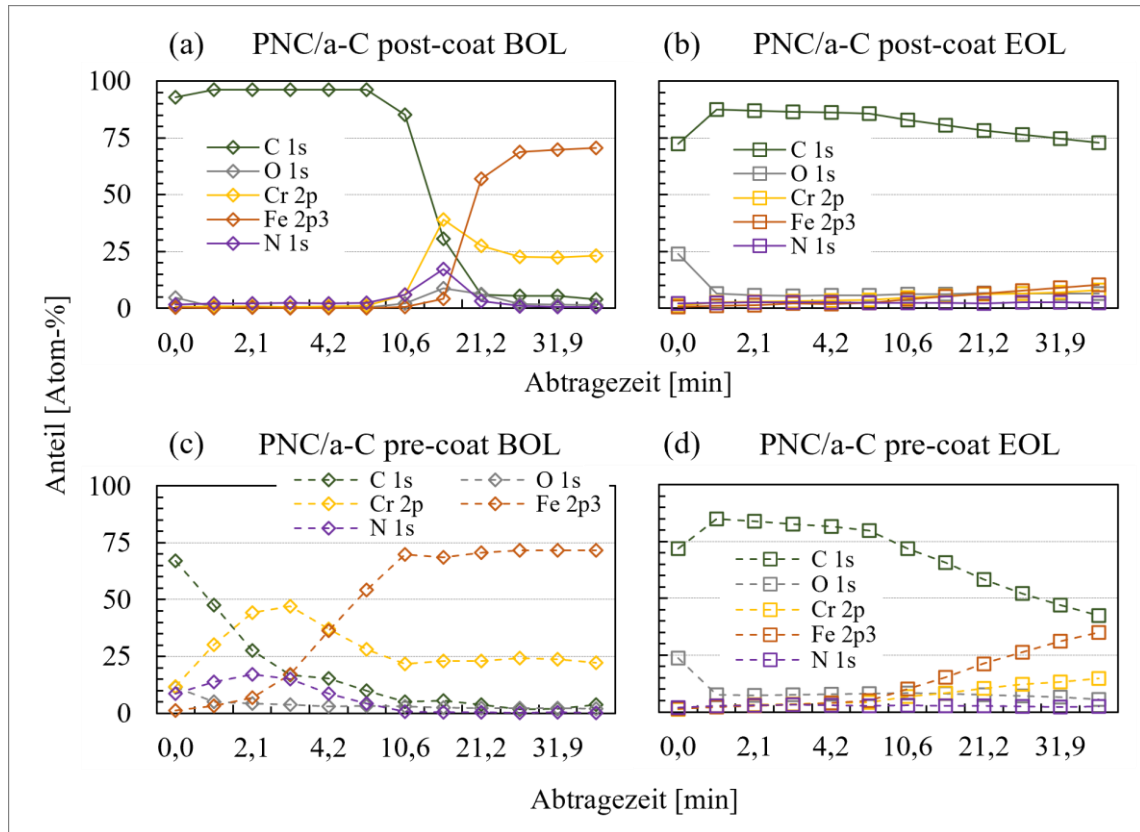


**Abbildung 58:** Bestandteile der Oberflächenschichten der Beschichtung a-C/Stege (a, b) und des unbeschichteten Kanals (c, d)

Wie schon bei den EDX- und REM-Analysen (siehe Kapitel 4.3.6) und der XPS-Oberflächenanalyse vermutet, gibt es gravierende Unterschiede im Tiefenprofil der Beschichtung PNC/a-C post-coat (siehe Abbildung 59a) und pre-coat (siehe Abbildung 59c) vor den Versuchen. Bei der post-coat Variante bleibt der C-Anteil bis zu einer Abtragezeit von ca. 5 min bei über 96 Atom-%, bevor der Kohlenstoffgehalt abnimmt und die Zwischenschicht in Form von Stickstoff und des Grundmaterials gemessen wird. Nach einer Abtragezeit von ca. 20 min wird nur noch das Grundmaterial des Edelstahls 1.4404 erfasst. Bei PNC/a-C pre-coat nimmt der Anteil an C von Beginn an kontinuierlich ab und Elemente der darunterliegenden Schicht werden freigelegt. Dies ist auf die Rissbildung durch den Umformprozess zurückzuführen, wie schon vermutet wurde und wie es auch bei der Beschichtung Cr/a-C pre-coat beobachtet werden konnte (siehe Kapitel 4.1.6). Das Grundmaterial wird dadurch bereits nach einer Abtragezeit von ca. 10 min komplett freigelegt. Dies macht diese Beschichtung damit auch anfälliger gegenüber äußeren Einflüssen, da die Schutzwirkung der Kohlenstoffdeckschicht dadurch abgeschwächt wird.

Der Verlauf des Tiefenprofils nach den Versuchen in den beschädigten Oberflächenbereichen der ersten Umlenkung der Anode ist bei den PNC/a-C-Beschichtungen unabhängig der Fertigungsabfolge sehr ähnlich (siehe Abbildung 59b und Abbildung 59d). Wie schon in Tabelle 10 ersichtlich war, liegt auf der Oberfläche überwiegend Kohlenstoff und Sauerstoff vor sowie geringe Anteile an N, Fe und Cr von der Zwischenschicht und dem Grundmaterial. Dabei ist unabhängig von der Fertigungsabfolge in der obersten Oberflächenschicht  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vorhanden, was zeigt, dass sich Korrosionsprodukte in den beschädigten Bereichen bilden können. Beim Abtragen der Oberflächenschichten nimmt der Anteil an Fe, Cr und N bis zu einer Abtragezeit von ca. 32 min kontinuierlich zu aber nur in geringem Umfang. Bei der pre-coat-Variante kommt es gegen Ende zu einer deutlicheren Zunahme von Fe und Cr. Es sind jedoch keine Korrosionsprodukte mehr vorhanden und der Sauerstoffanteil fällt schon nach dem Abtrag der ersten Schicht stark ab, wodurch die Korrosion von Fe und Cr als geringfügig bewertet werden kann. Am auffälligsten ist der Verlauf des C-Anteils der beiden Beschichtungen. Dieser bleibt über einen längeren Zeitraum auf einem hohen Niveau von bis zu über 80 Atom-%. Bei Untersuchungen von amorphen Kohlenstoffschichten unter erhöhten Potentialen beobachteten Bi et al. ebenfalls eine Veränderung der Hybridisierung des Kohlenstoffs [71]. Dies könnte in der vorliegenden Arbeit eine Begründung für den erhöhten Kohlenstoffanteil auch nach längerer Abtragezeit sein, indem der Kohlenstoff seine Hybridisierung verändert und somit schwerer durch den Ionenstrahl bei der Tiefenanalyse abgetragen werden kann. Dadurch könnte es auch zu weiteren ICR-Erhöhungen in diesen Bereichen kommen. Ein anderer Grund könnte in Ungleichmäßigkeiten im Beschichtungsprozess liegen, wodurch die Bereiche, die durch

Wasseransammlung einen besseren ionischen Kontakt zur GDL haben, durch Oxidation stärker reagieren können.

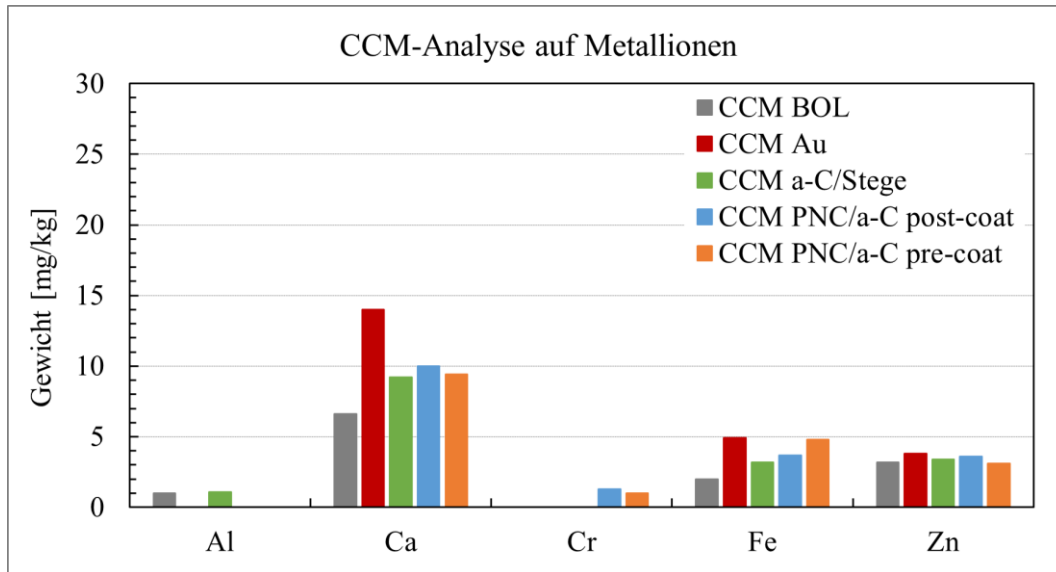


**Abbildung 59:** Tiefenprofilanalyse der BP-Beschichtungen PNC/a-C post-coat (a, b) und PNC/a-C pre-coat (c, d) vor und nach den Cell Reversal-Versuchen

Ob trotz der nachgewiesenen Stabilität der Passivschicht der unbeschichteten Kanalbereiche oder durch die Bildung der Korrosionsprodukte der PNC/a-C-Beschichtungen schädliche Metallionen in die CCM gelangen können, wird im abschließenden Unterkapitel 4.3.8 geklärt.

#### 4.3.8 Metallionenanalyse der CCMs

Wie bisher werden die ICP-OES Analysen EOL und BOL durchgeführt und die Ergebnisse der relevanten Elemente einer neuen CCM sowie CCMs nach den Versuchen beim Einsatz der BP-Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C pre-coat und PNC/a-C post-coat sind in Abbildung 60 ersichtlich.



**Abbildung 60:** Analyse der CCMs auf Metallionen BOL und bei Einsatz der BP-Beschichtungen Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat nach den Cell Reversal-Versuchen<sup>8</sup>

Die Ergebnisse von CCM BOL und CCM Au wurden aus Kapitel 4.2.6 übernommen und dienen hier der Gegenüberstellung zu den anderen BP-Beschichtungen. Si ist hier im Vergleich zu den Analysen der anderen Beschichtungen nicht aufgeführt, da dieses Element entweder nicht vorhanden ist oder unter der Nachweisgrenze der Messmethode liegt. Generell sind nur geringe Unterschiede zwischen den Beschichtungen ersichtlich. Bei den kritischen Elementen für die CCM wie Cr und Fe schneidet die Beschichtung a-C/Stege trotz unbeschichteter Kanalstrukturen sogar am besten ab. Bei den Beschichtungen PNC/a-C post-coat und pre-coat kommt es trotz der Beschädigungen der Oberfläche (siehe Kapitel 4.3.6) nicht zu einem erhöhten Anteil an Metallionen. Dabei hat auch das pre-coat-Verfahren keinen negativen Einfluss. In Summe können 62,8 mg/kg, 60,7 mg/kg, 52,9 mg/kg und 48,3 mg/kg Metallionen<sup>9</sup> für die CCMs BOL, Au, a-C/Stege, PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat gemessen werden. Dabei werden die Basiskomponenten der CCM und die Zunahme von Na durch die Befeuchtung während der Versuche vernachlässigt. Damit liegen die Werte nach den Versuchen sogar teilweise unter den Werten einer neuen CCM. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sich Ionen, die schon im Fertigungsprozess der MEA eingebracht wurden, durch den Betrieb und die Kohlenstoffkorrosion des Anodenkatalysators ausgeschwemmt werden.

Somit können wie in Kapitel 4.2.6 unter dem Einfluss der Cell Reversal-Events keine schädlichen

<sup>8</sup> Weitere Elemente können nicht aufgeführt werden, da sie der Geheimhaltung des CCM-Herstellers unterliegen.

<sup>9</sup> Dabei sind auch die Metallionen aus weiteren Elementen enthalten, die einzeln auf Grund von Geheimhaltung nicht aufgeführt werden können.



Metallionen beim Einsatz der partiellen Beschichtung a-C/Stege und den PNC/a-C-Beschichtungen in die CCM gelangen.

#### **4.4 Bewertung und Vergleich der Bipolarplattenbeschichtungen**

Nachdem die verschiedenen Beschichtungen für metallische BPs in ex-situ und in-situ-Versuchen kritischen Betriebsbedingungen ausgesetzt und die Materialien mit verschiedenen Messmethoden vor und nach den Versuchen analysiert wurden, wird in diesem abschließenden Kapitel eine Bewertung und ein Vergleich der Ergebnisse durchgeführt. Daraus können Empfehlungen für die zukünftige Anwendung von pre-coat- und partiellen Beschichtungen auf Kohlenstoffbasis abgeleitet werden und einen Ausblick geben, unter welchen Bedingungen diese Beschichtungen bei metallischen BPs eingesetzt werden können. Dabei ist vor allem die Abgrenzung zur Referenzbeschichtung aus Gold und den post-coat-Varianten entscheidend.

Bei dieser Bewertung fließen überwiegend die Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit ein. Weitere Anhaltspunkte liefern die Analysen des Verbundprojekts *miniBIP II – Metallische bipolare Platten aus Bandprozessen zur Beschichtung und Umformung von Präzisionsband - Bipolarplattenherstellung, Stackintegration und Gesamtbewertung* [123], wo ebenfalls Vergleiche eines Teils der in dieser Arbeit eingesetzten Beschichtungen durchgeführt wurden. Ebenfalls relevant ist der Vergleich mit Literaturwerten.

In Tabelle 11 ist die Bewertung und der qualitative Vergleich der für den Einsatz für metallische BPs wichtigsten Parameter der Beschichtungen abgebildet.

**Tabelle 11:** Bewertung und Vergleich der untersuchten BP-Beschichtungen, orientiert an [123] wobei ++ sehr gut, + gut, o neutral, – schlecht, -- sehr schlecht entspricht

	Beschichtung					
	Au	Cr/a-C post-coat	Cr/a-C pre-coat	PNC/a-C post-coat	PNC/a-C pre-coat	a-C/ Stege
<b>Materialkosten</b>	--	++	++	++	++	++
<b>Großserienfertigung/ Industrialisierung</b>	--	-	++	-	++	o
<b>Begin of life Performance (ICR- Wert)</b>	++	++	++	+	+	-
<b>Beständigkeit bei den ex-situ-Analysen mittels CV</b>	++	-	-	-	-	-
<b>Beständigkeit bei den in-situ-Analysen mittels ASTs</b>	++	+	o	+	+	++

Bei der Gegenüberstellung der Materialkosten der Beschichtung schneidet das Edelmetall Au mit Abstand am schlechtesten ab. Der wirtschaftliche Einsatz als Beschichtungsmaterial für metallische BPs ist somit schwer realisierbar [43]. Dagegen werden die Kohlenstoffbeschichtungen als sehr kostengünstig eingestuft [60]. Außerdem bewegen sich die Schichtdicken der Kohlenstoffbeschichtungen bis auf a-C/Stege im nm-Bereich, wodurch in Summe wenig Beschichtungsmaterial benötigt wird.

Bei der Beurteilung des Industrialisierungsgrads ist überwiegend die Fertigungsabfolge entscheidend. Die Beschichtung Au wird im post-coat Verfahren auf den BPs aufgebracht, wobei das Beschichtungsverfahren nicht bekannt ist. Es wird jedoch angenommen, dass die Beschichtung mittels PVD oder physikalischer Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapor deposition*, CVD) appliziert wird. Wie bereits in Kapitel 3.1 erläutert, werden die Beschichtungen Cr/a-C und PNC/a-C post-coat/pre-coat jeweils im PVD-Verfahren entweder auf der umgeformten BP oder dem Stahlband aufgebracht. Die Beschichtung a-C/Stege wird mittels eines Roll-Druck-Verfahrens im

post-coat-Prozess auf den Stegen der BPs aufgetragen und in einem nachfolgenden Prozess in einem Ofen ausgehärtet. Da im post-coat-Beschichtungsprozess CVD oder PVD jede BP einzeln in der Beschichtungsanlage platziert und nach der Beschichtung herausgenommen werden muss, werden diese Verfahren für die Großserienfertigung durch die zusätzlichen Prozessschritte und Taktzeiterhöhung im Vergleich schlechter bewertet. Kommt darüber hinaus eine Beschichtung aus Edelmetall wie Au zum Einsatz, reduziert sich der Industrialisierungsgrad auf Grund der hohen Kosten weiter. Dagegen kann die Industrialisierung durch den Einsatz der kontinuierlichen Bandbeschichtung der pre-coat-Varianten im PVD-Prozess und die sich daraus ergebenden Taktzeitverringerungen deutlich erhöht werden, wie auch schon in Kapitel 2.2.2 beschrieben wurde. Eine Aufstellung des Fraunhofer – Institut für Werkstoff- und Strahltechnik IWS zeigt auf, dass bei der Beschichtung im kontinuierlichen Bandprozess unter optimalen Bedingungen eine Kostenersparnis von 90 % im Vergleich zum post-coat-Prozess möglich ist [104]. Eine weitere Erhöhung der Industrialisierung wäre durch die Walzumformung möglich [61]. Die Beschichtung a-C/Stege wird zwar auch im post-coat-Verfahren aufgebracht, bietet aber einen höheren Industrialisierungsgrad im Vergleich zu Au, Cr/a-C post-coat und PNC/a-C post-coat. Aufgrund dieses Beschichtungsprozesses können die BPs nach der Umformung kontinuierlich auf einem Band verarbeitet werden und müssen nicht in einer Vakuumkammer platziert werden. Jedoch sind hier weitere Handhabungsschritte nach der Umformung nötig, welcher bei den pre-coat-Beschichtungen entfällt.

Zur Beurteilung der begin of life (BOL) Performance wird vor allem der gemessene ICR-Wert herangezogen, da der Durchgangswiderstand der BP über das Ohmsche Gesetz direkt die maximale Leistung im Brennstoffzellenbetrieb beeinflusst. Der Zielwert von  $< 10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  des DOE und U.S. DRIVE, festgelegt für das Jahr 2020 und 2025, wird hierbei als Richtwert herangezogen [8], [39]. Die Beschichtungen Au, Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat liegen in allen BOL-Messungen durchschnittlich unter dem Zielwert. Die Schichtsysteme PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat liegen mit einem ICR-Wert von durchschnittlich  $10,9 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  und  $10,5 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  leicht darüber. Lediglich die Beschichtung a-C/Stege liegt mit durchschnittlich  $18,5 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  deutlich über dem Zielwert und schneidet somit beim Vergleich des ICRs am schlechtesten ab.

Bei den ex-situ-Analysen mittels potentiodynamischen und potentiostatischen Versuchen (siehe Kapitel 4.1.1) zeigt die Au-Beschichtung die mit Abstand beste Beständigkeit, auch bei erhöhten Potentialen. Diese Erkenntnis deckt sich mit Ergebnissen der ex-situ Untersuchungen aus anderen Arbeiten, in denen ebenfalls eine hohe chemische Beständigkeit von Au-Beschichtungen – eingesetzt als Deck- oder Zwischenschicht – für den Einsatz bei metallischen BPs nachgewiesen wurde [141]–[143]. Bei den potentiodynamischen CV-Analysen zeigen alle untersuchten

Kohlenstoffbeschichtungen ein ähnliches Verhalten, wobei der Potentialanstieg weitaus früher erfolgt wie bei der Au-Beschichtung und somit die Beständigkeit gegenüber hohen Potentialen bei reiner Betrachtung der ex-situ-Analysen als gering eingestuft wird. Jedoch schneiden die Kohlenstoffbeschichtungen besser ab als das unbeschichtete Grundmaterial, was auch schon in weiteren Publikationen, in denen amorphe Kohlenstoffschichten mit und ohne Zwischenschicht analysiert wurden, nachgewiesen werden konnte [63], [66], [132]. Die CV-Analysen der Schichtsystemen Cr/a-C und PNC/a-C wurden nach der Applikation auf das Stahlband mittels kontinuierlicher Bandbeschichtung durchgeführt. Da der Prozess für die Beschichtung von Einzelteilen wie umgeformten BPs jedoch nach dem gleichen Prinzip erfolgt, wird der gleiche Bewertungsmaßstab auch für die post-coat-Varianten angewandt.

Nach der Durchführung in-situ-Versuche mittels ASTs kommt es weder bei den SUCS-Versuchen, noch bei den Cell Reversal-Tests zu Veränderungen bei den Au-beschichteten BPs. Auch der ICR bleibt im Vergleich zur Messung vor den Versuchen konstant. Somit zeigt die Au-Beschichtung wie schon in den ex-situ-Untersuchungen einen sehr guten Schutz des Grundmaterials 1.4404 vor erhöhten Potentialen in der Brennstoffzellenumgebung. Generell kann eine ähnliche Bewertung bei der Beschichtung a-C/Stege angewandt werden, da hier in den verschiedenen Analysen der Durchführung der ASTs nur geringfügige Veränderungen erfasst werden können. Bei der Beschichtung kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, dass Kohlenstoff in geringen Mengen abgetragen wird. Die Kohlenstoffbeschichtungen mit Zwischenschichten Cr/a-C post-coat/pre-coat und PNC/a-C post-coat/pre-coat sind überwiegend stabil, es gibt jedoch Teilbereiche, in denen es zur Erhöhung der ICR-Werte kommt, wobei die Zunahme bei den pre-coat-Schichtsystemen stärker ausfällt. Dies wirkt sich nur sehr geringfügig auf die erreichten Spannungen im Brennstoffzellenbetrieb aus. In den Teilbereichen, welche die Umlenkungen der BP darstellen, finden während der Cell Reversal-Versuche Oberflächenveränderungen statt. Bei der pre-coat-Variante der Beschichtung Cr/a-C können durch die Vorschädigung durch den Umformprozess mehr Korrosionsprodukte in den XPS-Messungen erfasst werden als bei der post-coat-Variante. Bei der PNC/a-C-Beschichtung werden unabhängig der Fertigungsabfolge ähnliche Oberflächenbestandteile nach den Versuchen gemessen.

Somit zeigt der Vergleich der angesetzten Parameter insgesamt, dass die Au-Beschichtung zwar eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit aufweist, jedoch auf Grund der hohen Materialkosten ein wirtschaftlicher Einsatz in der Großserienproduktion von metallischen BPs nicht sinnvoll ist. Im Gegensatz dazu sind die Kohlenstoffbeschichtungen sehr wirtschaftlich und weisen bis auf die Beschichtung a-C/Stege eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit mit niedrigen ICR-Werten auf. Durch den Einsatz des pre-coating-Prozesses kann der Industrialisierungsgrad im Vergleich zum post-coat-Prozess drastisch erhöht werden. Trotz schlechter Ergebnisse bei den ex-situ-Analysen

bieten die mit amorphem Kohlenstoff beschichteten BPs auch nach den ASTs einen guten Schutz des Grundmaterials, wobei Wasseransammlungen auf Grund Beschädigungen im Bereich der Umlenkungen der BPs vermieden werden sollten. Die Beständigkeit über einen längeren Zeitraum von >1000 Stunden wurde in dieser Arbeit versuchstechnisch nicht überprüft, weshalb keine abschließende Bewertung der Beschichtungen für die Langzeitanwendung im Brennstoffzellenbetrieb durchgeführt werden kann. Erste Anhaltspunkte liefern die im Projektbericht von Kinlechner beschriebenen Analysen, in denen die Schichtsysteme Cr/a-C und PNC/a-C pre-coat in einem Short Stack-Aufbau mit jeweils einer Zelle in einem 500 Stunden Dauerlauf charakterisiert und der Spannungsverlauf der Referenzbeschichtung Au gegenübergestellt wurden [123]. Während des Dauerlaufs wurden auch Start/Stop-Zyklen durchgeführt. Hier konnte beobachtet werden, dass sowohl beim Einsatz der Cr/a-C pre-coat-Schicht, als auch der PNC/a-C pre-coat-Beschichtung nach der Durchführung des Dauerlaufs die Stromdichte bei einer Spannung von 0,6 V auf einem ähnlichen Niveau wie beim Einsatz von BPs mit der Referenzbeschichtung Au liegt und somit keine erhöhte Leistungsabnahme durch die Anwendung der pre-coat-Abfolge bei den Kohlenstoffbeschichtungen gemessen werden kann.

## 5 Zusammenfassung

Bei der PEM-Brennstoffzelle stellt die Bipolarplatte neben der MEA den Hauptkostenfaktor dar, weshalb für deren Großserienfertigung kostenoptimierte Materialien und Produktionsprozesse notwendig sind. Gleichzeitig müssen eine ausreichende Stabilität und elektrische Leitfähigkeit der Bipolarplatte bei der Anwendung von verschiedenen Betriebsmodi und -zuständen über die Lebensdauer der Brennstoffzelle gewährleistet werden. Hier ist bei der Anwendung von metallischen Bipolarplatten neben dem Grundmaterial vorrangig die eingesetzte Beschichtung oder Oberflächenbehandlung ausschlaggebend.

In der vorliegenden Arbeit werden daher kostengünstige Beschichtungssysteme auf Basis von amorphem Kohlenstoff für metallische Bipolarplatten detailliert untersucht. Dabei wird der Schwerpunkt auf die Unterschiede der Fertigungsabfolge gelegt, d. h. ob die Beschichtung mittels physikalischer Gasabscheidung vor der Umformung (pre-coat) auf das Stahlband oder nach der Umformung (post-coat) auf die Bipolarplatte aufgetragen wird. Durch den pre-coat-Prozess kann im Vergleich zum konventionellen post-coat-Verfahren ein kontinuierlicher Bandprozess ermöglicht werden, wodurch Prozesszeiten und Produktionskosten eingespart werden können. Zusätzlich wird der Einfluss der alleinigen Beschichtung der Stege der umgeformten Bipolarplatten untersucht. Durch ein spezielles Roll-Druck-Verfahren ist hier beim Beschichten ebenfalls eine Verringerung der Prozesszeiten möglich. Die genauen Beschichtungssysteme sind Cr/a-C post-coat, Cr/a-C pre-coat, PNC/a-C post-coat, PNC/a-C pre-coat sowie a-C/Stege, wobei sich die Schichtdicke der Kohlenstoffdeckschicht bis auf a-C/Stege (10-20  $\mu\text{m}$ ) im nm-Bereich bewegt. Diese Beschichtungen werden jeweils der hochbeständigen Referenzbeschichtung Au, welche post-coat appliziert wird, gegenübergestellt.

Zur Qualifizierung der beschichteten Bipolarplatten werden die kritischen Betriebszustände Start-up/Shut-down unter Luft/Luft-Bedingungen (Anode/Kathode) und Cell Reversal durch Wasserstoffverarmung identifiziert, da die dabei auftretenden Potentiale große Schädigungen an den Komponenten des Brennstoffzellenstacks hervorrufen können. Auf Basis dieser Betriebszustände werden zwei beschleunigte Stresstests unter möglichst fahrzeugnahen Bedingungen auf Short Stack-Ebene entwickelt und auf Stackaufbauten mit Bipolarplatten mit den beschriebenen Kohlenstoffbeschichtungen angewendet. Dabei wird ein anwendungsnaher Temperaturbereich zwischen 40-47 °C gewählt. Bei der Entwicklung des Start-up/Shut-down-Zyklus zeigt sich, dass die Erhöhung von RF und Verringerung des H<sub>2</sub>-Volumenstroms zu einer zusätzlichen Spannungsabnahme um bis zu 24 % führt. Beide Zyklen werden daher mit einer Überbefeuchtung der Gase durchgeführt, um eine verbesserte ionische Anbindung der Bipolarplatte zur GDL mit erhöhtem Schädigungspotential zu gewährleisten.

Während der Durchgangswiderstand bei der Au-Beschichtung nach den Start-up/Shut-down-Versuchen fast unverändert ist, erhöht sich dieser bei den Bipolarplatten mit Cr/a-C post-coating und pre-coating um jeweils 16,4 % und 20,3 %, was jedoch keinen Einfluss auf den Verlauf der Polarisationskurven hat. Die Erhöhung der Widerstände, welche überwiegend im Bereich der Bipolarplattenumlenkungen und des Auslasses messbar sind, könnte auf die Erhöhung der Kernrautiefe und Veränderung der Oberflächentopografie zurückzuführen sein. Trotz der Vorschädigung des Cr/a-C pre-coatings durch den nachgelagerten Umformprozess bilden sich wie bei Cr/a-C post-coating keine Korrosionsprodukte durch die Start-up/Shut-down-Versuche und es kommt nur zu geringfügigen Veränderungen der Oberfläche, wodurch auch keine Metallionen in den Katalysator und die Membran eingebracht werden. Da ex-situ-Untersuchungen zeigen, dass sich die Kohlenstoffbeschichtungen bei den auftretenden Potentialen von Start-up/Shut-down Prozessen auflösen, wird abgeleitet, dass diese nicht vollständig bei der Bipolarplatte ankommen. Die Dicke des Kathodenkatalysators nimmt unabhängig von der Beschichtung und der Fertigungsabfolge zum H<sub>2</sub>-Auslass zunehmend um bis zu 50 % ab.

Werden die Beschichtungen Cr/a-C post-coat und Cr/a-C pre-coat noch höheren Potentialen durch Cell Reversal-Events ausgesetzt, so kommt es im Gegensatz zur Au-Beschichtung zu Veränderungen der Oberfläche auf der Anode. Dabei ist die pre-coat-Variante durch die Vorschädigung der Umformung stärker betroffen und die XPS-Analysen zeigen, dass die Cr/a-C-Beschichtungen im Bereich der ersten Umlenkungen der Bipolarplatte abgetragen wird und sich Korrosionsprodukte in Form von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Spuren von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und FeO bilden. Auf Grund der Überbefeuchtung sind die Bereiche der Umlenkung anfällig für Wasseransammlungen, sodass hier die elektrische Leitfähigkeit zwischen GDL und Bipolarplatte größer ist und somit eine Schädigung durch die erhöhten Potentiale stattfindet. Diese Schädigungen und die dadurch erhöhte Absorption von Sauerstoff an der Oberfläche führen zu einer durchschnittlichen Erhöhung der Durchgangswiderstandswerten der Bipolarplatten nach den Cell Reversal-Versuchen um 21 % und 42 % bei den Beschichtungen Cr/a-C post-coat und pre-coat, während der Widerstand für die Au-Beschichtung fast konstant bleibt. Dies hat jedoch nur geringfügige Auswirkungen auf den Spannungsverlauf beim Einsatz der Cell Reversal-Zyklen, welcher bis kurz vor dem Erreichen des Abbruchkriteriums nach 134-143 Zyklen sehr ähnlich ist. Die Unterschiede der stark abgefallenen Zellspannungen nach dem Abschluss der Versuche sind somit überwiegend von der Degradation des Anodenkatalysators abhängig, dessen Dicke beschichtungsunabhängig inhomogen um ca. 50 % abnimmt. Beim Vergleich zu Au werden beim Einsatz der Cr/a-C-Beschichtungen unabhängig der Fertigungsabfolge keine erhöhten Anteile an Metallionen im Katalysator und der Membran gemessen.

Ein ähnliches Verhalten der Zellspannung unter dem Einfluss von Cell Reversal-Events wie bei

den Cr/a-C-Beschichtungen zeigt sich beim Einsatz der amorphen Kohlenstoffbeschichtungen mit plasmanitrocarburiertes Zwischenschicht PNC/a-C post-coat und PNC/a-C pre-coat sowie der partiellen Beschichtung nur auf den Stegen a-C/Stege. Die elektrochemisch aktive Oberfläche des Platins des Anodenkatalysators nimmt bei allen Beschichtungsvariationen deutlich ab, während der Hochfrequenzwiderstand um über 100 % zunimmt, was den starken Spannungsabfall am Ende der Versuche erklärt. Die dominierende Korrosion der Anodenkatalysatorschicht lässt sich auch über CO<sub>2</sub>-Messungen am Anodenauslass nachweisen. Der gemessene CO<sub>2</sub>-Anteil nimmt gegen Ende des Versuchs durch die Auflösung der Kohlenstoffträgerstruktur des Katalysators stark zu, wobei die gemessenen Anteile für die Beschichtungen PNC/a-C post-coat/pre-coat und a-C/Stege im Vergleich zur Au-Beschichtung sehr ähnlich sind, sodass ein größerer Abtrag der Kohlenstoffdeckschichten ausgeschlossen werden kann. Während die Oberfläche der Beschichtung a-C/Stege stabil bleibt und auch im unbeschichteten Kanal keine korrosiven Veränderungen stattfinden, kommt es bei den PNC/a-C-Beschichtungen unabhängig der Fertigungsabfolge zu Oberflächenveränderungen im Bereich von Wasseransammlungen der ersten Umlenkung der Bipolarplatte. Anders als bei den Cr/a-C-Beschichtungen wird abgeleitet, dass es hier zu einer Veränderung der Hybridisierung des Kohlenstoffs kommt, wodurch sich auch der Durchgangswiderstand um 19 % (post-coat) bzw. 40 % (pre-coat) erhöht. Korrosionsprodukte bilden sich hier nur in geringem Ausmaß und bei der Analyse des Katalysators und der Membran auf Metallionen sind keine erhöhten Werte im Vergleich zur Au-Beschichtung messbar.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Beschichtungen mit Kohlenstoffdeckschicht Cr/a-C post-coat/pre-coat, PNC/a-C post-coat/pre-coat und a-C/Stege für den Einsatz bei der metallischen Bipolarplatte für die PEM-Brennstoffzelle überwiegend eine gute Stabilität unter fahrzeugnahen und kritischen Betriebszuständen mit hohen (lokalen) Potentialen aufweisen. Es wird jedoch abgeleitet, dass diese Potentiale nicht im vollen Umfang bei der Bipolarplatte ankommen und hierdurch der Schaden begrenzt wird. Wasseransammlungen sollten vermieden werden, da in diesen Bereichen Veränderungen und die Bildung von Korrosionsprodukten auftreten, wodurch sich der Durchtrittswiderstand erhöhen kann. Die pre-coat-Beschichtungssysteme sind im Vergleich zu den post-coat-Varianten stärker von den Degradationseffekten betroffen, was jedoch keine erhöhte Spannungsabnahme oder Schädigung der MEA bei den angewandten Zyklen zur Folge hat. Somit bieten kostengünstige Kohlenstoffbeschichtungen aufgetragen in einem kontinuierlichen Bandprozess im pre-coat-Verfahren ein großes Potential, die Wirtschaftlichkeit von metallischen Bipolarplatten in der Großserienfertigung zu erhöhen. Außerdem ist eine alleinige Beschichtung der Stege der Bipolarplatte möglich, ohne dass es zu korrosiven Effekten in den unbeschichteten Kanalbereichen kommt, da hier die erhöhten Potentiale nicht ankommen sowie die Oberfläche durch die Passivschicht des Edelstahl geschützt wird.



## 6 Ausblick

Die Kohlenstoffbeschichtungen wurden in der vorliegenden Arbeit auf den Einfluss von erhöhten Potentialen bei Start-up/Shut-down-Prozessen und unter Wasserstoffverarmung für Short Stackgrößen von ein bis drei Zellen untersucht. Die kritischen Betriebszustände wurden in beschleunigten Stress Tests ausgeführt, um mehr Versuche durchführen zu können. Aus diesem Grund fehlen Daten zur Langzeitbeständigkeit der Beschichtungen, d. h. die Frage nach der Lebensdauer über mehrere tausend Stunden kann nicht abschließend beantwortet werden. Somit sollten für die Simulation eines realen Einsatzes im Brennstoffzellenfahrzeug Lebensdauertests unter realen Fahrzyklen mit den verschiedenen Beschichtungen durchgeführt werden. Dabei kann verifiziert werden, ob die Rissbildung durch den pre-coat-Prozess und das teilweise Freilegen der Zwischenschicht über eine längere Laufzeit zu einer erhöhten Degradation im Vergleich zur post-coat-Variante oder einer hochbeständigen Bipolarplattenbeschichtung führt. Gleiches gilt für die partiellen Beschichtung und den Einfluss der unbeschichteten Kanalstrukturen.

Die in den Versuchen eingesetzten Bipolarplatten haben ein serpentinenförmiges Flussfeld. Aktuell kommen jedoch auch häufig Bipolarplatten mit parallel verlaufenden Flussfeldern zum Einsatz. Daher wäre die Anwendung der in dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen mit aktuellen Bipolarplattengeometrien mit parallelem Flussfeld sinnvoll. Hier könnten Wasseransammlungen, die sich als kritisch unter erhöhten Potentialen herausgestellt haben, besser vermieden werden, da keine Umlenkungen im Flussfeld vorhanden sind.

In der vorliegenden Arbeit wurde beschrieben, dass die Beschichtungen bei den in-situ-Versuchen dem Einfluss erhöhter Potentiale besser standhalten als in ex-situ-Untersuchungen. Aus diesem Grund wird abgeleitet, dass die auftretenden Potentiale im Betrieb am Katalysator nicht in vollem Umfang bei der Bipolarplatte ankommen. Daher sollte unter den angewandten Zyklen näher untersucht werden, wie die Potentialgradienten über das MEA-Schichtsystem tatsächlich sind. Somit könnte ein noch besseres Verständnis dafür entwickelt werden, inwieweit kritische Betriebsbedingungen die Bipolarplattendegradation beeinflussen.

Darüber hinaus können weitere Analysen an den untersuchten Beschichtungen durchgeführt werden. So ist die Hybridisierung des Kohlenstoffs, welche z. B. durch die Raman-Spektroskopie ermittelt werden kann, entscheidend für das Eigenschaftsprofil der Beschichtung. So erhöht sich durch eine höhere sp<sup>2</sup>-Hybridisierung u. a. die elektrische Leitfähigkeit des Kohlenstoffs. Deshalb sollte die Hybridisierung sowohl direkt nach der Applikation der Beschichtung als auch nach der Anwendung mit beschleunigten Stress Tests oder Lebensdauerversuchen analysiert werden, da diese sich u. U. durch den Betrieb verändern kann.



## Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, *Klimaschutzplan 2050 - Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung*, 2016
- [2] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, *Lesefassung des Bundes-Klimaschutzgesetzes 2021 mit markierten Änderungen zur Fassung von 2019*, 2021
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Die Nationale Wasserstoffstrategie*, 2020
- [4] J. Wind, Brennstoffzelle, in: *Elektrifizierung des Antriebsstrangs*, H. Tschöke; P. Gutzmer; T. Pfund (Hrsg.), Berlin: Springer-Verlag, 2019, S. 99–116
- [5] C. Mohrdieck; M. Venturi; K. Breitrück, Mobile Anwendungen, in: *Wasserstoff und Brennstoffzellen*, 2. Aufl., J. Töpler; J. Lehmann (Hrsg.), Berlin: Springer-Verlag, 2017, S. 59–113
- [6] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik*, 3. Aufl., Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2016
- [7] W. Tillmetz; A. Martin, *Wasserstoff auf dem Weg zur Elektromobilität*, Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2021
- [8] U.S. Department of Energy, Fuel Cells, in: *Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan*, 2017, S. 1–58
- [9] S. T. Thompson; B. D. James; J. M. Huya-Kouadio; C. Houchins; D. A. DeSantis; R. Ahluwalia; A. R. Wilson; G. Kleen; D. Papageorgopoulos, Direct hydrogen fuel cell electric vehicle cost analysis: System and high-volume manufacturing description, validation, and outlook, *Journal of Power Sources*, Bd. 399, S. 304–313, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.100
- [10] A. Heinzl; F. Mahlendorf; J. Roes, *Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung*, 3. Aufl., Heidelberg: C. F. Müller Verlag, 2006
- [11] X.-Z. Yuan; H. Wang, PEM Fuel Cell Fundamentals, in: *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, J. Zhang (Hrsg.), London: Springer-Verlag, 2008, S. 1–88
- [12] O. Ijaodola; E. Ogungbemi; F. N. Khatib; T. Wilberforce; M. Ramadan; Z. El Hassan; J. Thompson; A. G. Olabi, Evaluating the effect of metal bipolar plate coating on the performance of proton exchange membrane fuel cells, *Energies*, Bd. 11, Nr. 11, 2018, doi: 10.3390/en11113203
- [13] H. Wang; M. A. Sweikart; J. A. Turner, Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, Bd. 115, Nr. 2, S. 243–251, 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00023-5
- [14] H. Wang; J. A. Turner, Ferritic stainless steels as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, Bd. 128, Nr. 2, S. 193–200, 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.075
- [15] C. A. Reiser; L. Bregoli; T. W. Patterson; J. S. Yi; J. D. Yang; M. L. Perry; T. D. Jarvi, A reverse-current decay mechanism for fuel cells, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 8, Nr. 6, S. A273–A276, 2005, doi: 10.1149/1.1896466

- [16] M. P. Ralph, T. R.; Hoghart, Catalysis for Low Temperature Fuel Cells – Part II: The Anode Challenges, *Platinum Metals Review*, Bd. 46, Nr. 3, S. 117–135, 2002
- [17] S. Frangini; F. Zaza, Anti-Corrosion Methods for Fuel Cell Metal Bipolar Plates: A Review of Recent Patent Literature, *Recent Patents on Corrosion Science*, Bd. 1, Nr. 2, S. 93–107, 2011, doi: 10.2174/2210683911101020093
- [18] H. Tawfik; Y. Hung; D. Mahajan, Bipolar Plate Durability and Challenges, in: *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, M. M. Mench; E. C. Kumbur; T. N. Veziroglu (Hrsg.), Oxford: Elsevier Inc., 2012, S. 249–291
- [19] T. Wilberforce; O. Ijaodola; E. Ogungbemi; F. N. Khatib; T. Leslie; Z. El-Hassan; J. Thomposon; A. G. Olabi, Technical evaluation of proton exchange membrane (PEM) fuel cell performance – A review of the effects of bipolar plates coating, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 113, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109286
- [20] P. Yi; D. Zhang; D. Qiu; L. Peng; X. Lai, Carbon-based coatings for metallic bipolar plates used in proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 44, Nr. 13, S. 6813–6843, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.176
- [21] E. Dur; Ö. N. Cora; M. Koç, Effect of manufacturing process sequence on the corrosion resistance characteristics of coated metallic bipolar plates, *Journal of Power Sources*, Bd. 246, S. 788–799, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.036
- [22] D. P. Davies; P. L. Adcock; M. Turpin; S. J. Rowen, Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 30, Nr. 1, S. 101–105, 2000, doi: 10.1023/A:1003831406406
- [23] C. H. Lin, Surface roughness effect on the metallic bipolar plates of a proton exchange membrane fuel cell, *Applied Energy*, Bd. 104, S. 898–904, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.12.024
- [24] R. Bin Lin; S. M. Shih, Kinetic analysis of the hydrogen oxidation reaction on Pt-black/Nafion electrode, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Bd. 10, Nr. 4, S. 243–249, 2006, doi: 10.1007/s10008-005-0674-6
- [25] K. J. Rountree; B. D. Mccarthy; E. S. Rountree; T. T. Eisenhart; J. L. Dempsey, A Practical Beginner ' s Guide to Cyclic Voltammetry, *Journal of Chemical Education*, Bd. 95, Nr. 2, S. 197–206, 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361
- [26] R. O'Hayre; S.-W. Cha; W. G. Colella; F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, 3. Aufl., New Jersey: John Wiley & Sons, 2016
- [27] S. Mekhilef; R. Saidur; A. Safari, Comparative study of different fuel cell technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 16, Nr. 1, S. 981–989, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2011.09.020
- [28] G. G. Scherer, Fuel Cell Types and Their Electrochemistry, in: *Fuel Cells: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, K.-D. Kreuer (Hrsg.), New York: Springer Science+Business Media, 2013, S. 97–120
- [29] M. Klell; H. Eichseder; A. Trattner, *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik*, 4. Aufl., Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2018
- [30] W. Vielstich, Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparison to carnot

- cycles, in: *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, W. Vielstich; H. A. Gasteiger; A. Lamm; H. Yokokawa (Hrsg.), New Jersey: John Wiley & Sons, 2010
- [31] W. Vielstich; H. A. Gasteiger; A. Lamm; H. Yokokawa, *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2010
- [32] H. A. Gasteiger; S. S. Kocha; B. Sompalli; F. T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Applied Catalysis B: Environmental*, Bd. 56, S. 9–35, 2005, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.06.021
- [33] E. Padgett; V. Yarlalagadda; M. E. Holtz; M. Ko; B. D. A. Levin; R. S. Kukreja; J. M. Ziegelbauer; R. N. Andrews; J. Ilavsky; A. Kongkanand; D. A. Muller, Mitigation of PEM Fuel Cell Catalyst Degradation with Porous Carbon Supports, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 166, Nr. 4, S. F198–F207, 2019, doi: 10.1149/2.0371904jes
- [34] E. Brightman; G. Hinds; R. O. Malley, In situ measurement of active catalyst surface area in fuel cell stacks, *Journal of Power Sources*, Bd. 242, S. 244–254, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.046
- [35] A. El-Kharouf; T. J. Mason; D. J. L. Brett; B. G. Pollet, Ex-situ characterisation of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, Bd. 218, S. 393–404, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.099
- [36] T. J. Mason; J. Millichamp; P. R. Shearing; D. J. L. Brett, A study of the effect of compression on the performance of polymer electrolyte fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy and dimensional change analysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 38, Nr. 18, S. 7414–7422, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.04.021
- [37] J. Millichamp; T. J. Mason; T. P. Neville; N. Rajalakshmi; R. Jarvis; P. R. Shearing; D. J. L. Brett, Mechanisms and effects of mechanical compression and dimensional change in polymer electrolyte fuel cells - A review, *Journal of Power Sources*, Bd. 284, S. 305–320, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.111
- [38] D. J. L. Brett; N. P. Brandon, Review of materials and characterization methods for polymer electrolyte fuel cell flow-field plates, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Bd. 4, Nr. 1, S. 29–44, 2007, doi: 10.1115/1.2393303
- [39] United States Driving Research and Innovation for Vehicle efficiency and Energy sustainability Partnership, *Fuel Cell Technical Team Roadmap*, 2017
- [40] T. Wilberforce; J. Thompson; A. G. Olabi, Bipolar Plate Materials, in: *Encyclopedia of Smart Materials*, 2. Aufl., A.-G. Olabi (Hrsg.), Elsevier Inc., 2020
- [41] T. Wilberforce; O. Ijaodola; E. Ogungbemi; Z. El Hassan; J. Thompson; A. G. Olabi, Effect of Bipolar Plate Materials on Performance of Fuel Cells, in: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier Inc., 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11272-X
- [42] H. Tawfik; Y. Hung; D. Mahajan, Metal bipolar plates for PEM fuel cell – A review, *Journal of Power Sources*, Bd. 163, Nr. 2, S. 755–767, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.088

- [43] Y. Song; C. Zhang; C. Y. Ling; M. Han; R. Y. Yong; D. Sun; J. Chen, Review on current research of materials, fabrication and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 45, Nr. 54, S. 29832–29847, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.231
- [44] G. O. Mepsted; J. M. Moore, Performance and durability of bipolar plate materials, in: *Handbook of Fuel Cells*, W. Vielstich; H. A. Gasteiger; A. Lamm; H. Yokokawa (Hrsg.), John Wiley & Sons, Ltd., 2010
- [45] L. Peng; P. Yi; X. Lai, Design and manufacturing of stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 39, Nr. 36, S. 21127–21153, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.08.113
- [46] Y. Yang; X. Ning; H. Tang; L. Guo; H. Liu, Effects of passive films on corrosion resistance of uncoated SS316L bipolar plates for proton exchange membrane fuel cell application, *Applied Surface Science*, Bd. 320, S. 274–280, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.09.049
- [47] M. Pourbaix, *Lectures on electrochemical corrosion*, New York-London: Plenum Press, 1973
- [48] S. Mahiya; G. Lofrano; S. K. Sharma, Heavy metals in water, their adverse health effects and Biosorptive removal: A review, *International Journal of Chemistry*, Bd. 3, Nr. 1, S. 132–149, 2014
- [49] D. A. Shores; G. A. Deluga, Basic materials corrosion issues, in: *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, W. Vielstich; H. A. Gasteiger; A. Lamm; H. Yokokawa (Hrsg.), New Jersey: John Wiley & Sons, 2010
- [50] G. Hinds; E. Brightman, Towards more representative test methods for corrosion resistance of PEMFC metallic bipolar plates, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 40, Nr. 6, S. 2785–2791, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.085
- [51] 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, *Journal of Power Sources*, Bd. 165, Nr. 2, S. 739–756, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.012
- [52] V. Pupkevich; V. Glibin; D. Karamanov, The effect of ferric ions on the conductivity of various types of polymer cation exchange membranes, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Bd. 11, Nr. 10, S. 1429–1434, 2007, doi: 10.1007/s10008-007-0306-4
- [53] J. St-Pierre; D. P. Wilkinson; S. Knights; M. L. Bos, Relationships between water management, contamination and lifetime degradation in PEFC, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, Bd. 3, Nr. 2, S. 99–106, 2000
- [54] T. Okada, Effect of ionic contaminants, in: *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, W. Vielstich; H. A. Gasteiger; A. Lamm; H. Yokokawa (Hrsg.), New Jersey: John Wiley & Sons, 2010
- [55] Y. Xing; H. Li; G. Avgouropoulos, Research progress of proton exchange membrane failure and mitigation strategies, *Materials*, Bd. 14, Nr. 10, 2021, doi: 10.3390/ma14102591
- [56] T. Kinumoto; M. Inaba; Y. Nakayama; K. Ogata; R. Umebayashi; A. Tasaka; Y. Iriyama;

- T. Abe; Z. Ogumi, Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide, *Journal of Power Sources*, Bd. 158, Nr. 2, S. 1222–1228, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.043
- [57] L. Gubler; S. M. Dockheer; W. H. Koppenol, Radical ( $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$  and  $\text{HOO}\cdot$ ) Formation and Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 158, Nr. 7, S. B755–B769, 2011, doi: 10.1149/1.3581040
- [58] A. B. Laconti; H. Liu; C. Mittelstaedt; R. C. McDonald, Polymer Electrolyte Membrane Degradation Mechanisms in Fuel Cells - Findings Over the Past 30 Years and Comparison with Electrolyzers, in: *ECS Transactions*, Bd. 1, Nr. 8, 2006, S. 199–219, doi: 10.1149/ma2005-02/33/1186
- [59] J. Wind; A. LaCroix; S. Braeuninger; P. Hedrich; C. Heller; M. Schudy, Metal bipolar plates and coatings, in: *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, W. Vielstich; H. A. Gasteiger; A. Lamm; H. Yokokawa (Hrsg.), New Jersey: John Wiley & Sons, 2010
- [60] Z. Xu; D. Qiu; P. Yi; L. Peng; X. Lai, Towards mass applications: A review on the challenges and developments in metallic bipolar plates for PEMFC, *Progress in Natural Science: Materials International*, Bd. 30, Nr. 6, S. 815–824, 2020, doi: 10.1016/j.pnsc.2020.10.015
- [61] A. Bauer; S. Härtel; B. Awiszus, Manufacturing of Metallic Bipolar Plate Channels by Rolling, *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, Bd. 3, Nr. 2, 2019, doi: 10.3390/jmmp3020048
- [62] G. Yang; S. Yu; J. Mo; Z. Kang; Y. Dohrmann; F. A. List; J. B. Green; S. S. Babu; F. Zhang, Bipolar plate development with additive manufacturing and protective coating for durable and high-efficiency hydrogen production, *Journal of Power Sources*, Bd. 396, S. 590–598, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.06.078
- [63] K. Feng; Y. Shen; H. Sun; D. Liu; Q. An; X. Cai; P. K. Chu, Conductive amorphous carbon-coated 316L stainless steel as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 34, Nr. 16, S. 6771–6777, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.06.030
- [64] M. Steinhorst; M. Giorgio; S. Topalski; T. Roch, Investigation of carbon-based coatings on austenitic stainless steel for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells, produced by cathodic arc deposition, in: *FC<sup>3</sup> - 1st Fuel Cell Conference Chemnitz 2019*, 2019, S. 5–12
- [65] H. Li; P. Guo; D. Zhang; L. Liu; Z. Wang; G. Ma; Y. Xin; P. Ke; H. Saito; A. Wang, Interface-induced degradation of amorphous carbon films/stainless steel bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, Bd. 469, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228269
- [66] W. Mingge; L. Congda; H. Tao; C. Guohai; W. Donghui, Chromium interlayer amorphous carbon film for 304 stainless steel bipolar plate of proton exchange membrane fuel cell, *Surface and Coatings Technology*, Bd. 307, S. 374–381, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.069
- [67] X. Li; L. Li; D. Zhang; A. Wang, Ab Initio Study of Interfacial Structure Transformation of Amorphous Carbon Catalyzed by Ti, Cr, and W Transition Layers, *ACS Applied*

- Materials and Interfaces*, Bd. 9, Nr. 47, S. 41115–41119, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b12179
- [68] P. Yi; L. Peng; T. Zhou; H. Wu; X. Lai, Cr-N-C multilayer film on 316L stainless steel as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells using closed field unbalanced magnetron sputter ion plating, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 38, Nr. 3, S. 1535–1543, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.030
- [69] P. Yi; L. Peng; T. Zhou; H. Wu; X. Lai, Development and characterization of multilayered Cr-C/a-C:Cr film on 316L stainless steel as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, Bd. 230, S. 25–31, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.063
- [70] Y. Zhao; L. Wei; P. Yi; L. Peng, Influence of Cr-C film composition on electrical and corrosion properties of 316L stainless steel as bipolar plates for PEMFCs, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 41, Nr. 2, S. 1142–1150, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.047
- [71] F. Bi; X. Li; P. Yi; K. Hou; L. Peng; X. Lai, Characteristics of amorphous carbon films to resist high potential impact in PEMFCs bipolar plates for automotive application, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 42, Nr. 20, S. 14279–14289, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.113
- [72] R. Hu; J. Tang; G. Zhu; Q. Deng; J. Lu, The effect of duty cycle and bias voltage for graphite-like carbon film coated 304 stainless steel as metallic bipolar plate, *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 772, S. 1067–1078, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.09.169
- [73] P. Yi; D. Zhang; L. Peng; X. Lai, Impact of Film Thickness on Defects and the Graphitization of Nanothin Carbon Coatings Used for Metallic Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Bd. 10, Nr. 40, S. 34561–34572, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b08263
- [74] P. Yi; W. Zhang; F. Bi; L. Peng; X. Lai, Microstructure and properties of a-C films deposited under different argon flow rate on stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, Bd. 410–411, S. 188–195, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.10.054
- [75] W. Weißbach; M. Dahms; C. Jaroschek, *Werkstoffkunde*, 19. Aufl., Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2015
- [76] K. Lin; X. Li; Y. Sun; X. Luo; H. Dong, Active screen plasma nitriding of 316 stainless steel for the application of bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 39, Nr. 36, S. 21470–21479, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.04.102
- [77] R. Tian; J. Sun; L. Wang, Plasma-nitrided austenitic stainless steel 316L as bipolar plate for PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 31, Nr. 13, S. 1874–1878, 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.03.003
- [78] P. Kaestner; T. Michler; H. Weidner; K. Rie; G. Bräuer, Plasma nitrided austenitic stainless steels for automotive hydrogen applications, *Surface & Coatings Technology*, Bd. 203, Nr. 5–7, S. 897–900, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.08.024
- [79] D. Eckart; A. Bauer; T. von Unwerth; B. Awiszus, Experimentelle Fehlerursachen bei der



- Untersuchung von ertragbaren Schichtschädigungen in Hinblick auf das Korrosionsverhalten von beschichteten 1.4404-Metallfolien, in: *FC<sup>3</sup> - 1st Fuel Cell Conference Chemnitz 2019*, 2019, S. 13–24
- [80] L. A. Kinlechner; K.-P. Zurell, *Verbundvorhaben miniBIP – Metallische bipolare Platten aus beschichteten Hochleistungswerkstoffen - Brennstoffzellenintegration*, TIB – Technische Informationsbibliothek Hannover, 2016
- [81] E. Dur; Ö. N. Cora; M. Ko, Experimental investigations on the corrosion resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 36, Nr. 12, S. 7162–7173, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.014
- [82] C. Turan; Ö. N. Cora; M. Koç, Contact resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for PEM fuel cells - Investigations on the effect of manufacturing, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 37, Nr. 23, S. 18187–18204, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.042
- [83] C. Turan; Ö. N. Cora; M. Koç, Investigation of the effects of process sequence on the contact resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, Bd. 243, S. 925–934, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.182
- [84] J. Wu; X. Zi; J. J. Martin; H. Wang; J. Zhang; J. Shen; S. Wu; W. Merida, A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies, *Journal of Power Sources*, Bd. 184, Nr. 1, S. 104–119, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.06.006
- [85] L. Dubau; L. Castanheira; F. Maillard; O. Lottin; G. Maranzana; J. Dillet; J. Perrin; E. Moukheiber; G. De Moor; C. Bas; L. Flandin; N. Caqué, A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, Bd. 3, Nr. 6, S. 540–560, 2014, doi: 10.1002/wene.113
- [86] S. S. Kocha, Electrochemical Degradation: Electrocatalyst and Support Durability, in: *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, M. M. Mench; E. C. Kumbur; T. N. Veziroglu (Hrsg.), Academic Press, 2012, S. 89–214
- [87] F. A. De Bruijn; V. A. T. Dam; G. Janssen, Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components, *Fuel Cells*, Bd. 8, Nr. 1, S. 3–22, 2008, doi: 10.1002/fuce.200700053
- [88] H. Tang; Z. Qi; M. Ramani; J. F. Elter, PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode, *Journal of Power Sources*, Bd. 158, Nr. 2, S. 1306–1312, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.059
- [89] J. N. Schwämmlein; P. J. Rheinländer; Y. Chen; K. T. Freyer; H. A. Gasteiger, Anode Aging during PEMFC Start-Up and Shut-Down: H<sub>2</sub>-Air Fronts vs Voltage Cycles, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 165, Nr. 16, S. F1312–F1322, 2018, doi: 10.1149/2.0611816jes
- [90] S. D. Knights; K. M. Colbow; J. St-Pierre; D. P. Wilkinson, Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC, *Journal of Power Sources*, Bd. 127, Nr. 1–2, S. 127–134, 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.033

- [91] A. Taniguchi; T. Akita; K. Yasuda; Y. Miyazaki, Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation, *Journal of Power Sources*, Bd. 130, Nr. 1–2, S. 42–49, 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.035
- [92] K. H. Lim; W. H. Lee; Y. Jeong; H. Kim, Analysis of Carbon Corrosion in Anode under Fuel Starvation Using On-Line Mass Spectrometry in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 14, S. F1580–F1586, 2017, doi: 10.1149/2.0731714jes
- [93] W. Schmittinger; A. Vahidi, A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, Bd. 180, Nr. 1, S. 1–14, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.01.070
- [94] S. Ye, Reversal-tolerant Catalys Layers, in: *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, J. Zhang (Hrsg.), London: Springer-Verlag, 2008, S. 835–860
- [95] B. K. Hong; P. Mandal; J. G. Oh; S. Litster, On the impact of water activity on reversal tolerant fuel cell anode performance and durability, *Journal of Power Sources*, Bd. 328, S. 280–288, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.002
- [96] D. Bentele; K. Aylar; K. Olsen; E. Klemm; S. H. Eberhardt, PEMFC Anode Durability: Innovative Characterization Methods and Further Insights on OER Based Reversal Tolerance, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 168, Nr. 2, 2021, doi: 10.1149/1945-7111/abe50b
- [97] P. Mandal; B. K. Hong; J. G. Oh; S. Litster, Understanding the voltage reversal behavior of automotive fuel cells, *Journal of Power Sources*, Bd. 397, S. 397–404, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.06.083
- [98] U. Heubner, *Merkblatt 821 Edelstahl Rostfrei - Eigenschaften*, 5. Aufl., Düsseldorf: Informationsstelle Edelstahl Rostfrei, 2014
- [99] A. K. Talke, *Der Einfluss von ausgewählten Luftschadstoffen auf die Brennstoffzelle unter fahrzeugnahen Betriebsbedingungen*, Universität Duisburg-Essen, 2017
- [100] M.-V. Müller; M. Giorgio; P. Hausmann; L. Kinlechner; A. Heinzl; J. Schwämmlein, Investigation of the effect of carbon post- vs pre-coated metallic bipolar plates for PEMFCs – start-up and shut-down, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 47, Nr. 13, S. 8532–8548, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.179
- [101] M.-V. Müller; J. Schwämmlein, Influence of Cell Reversals on Cr/a-C Pre-coated vs Post-coated Metallic Bipolar Plates in Automotive PEMFC Systems, in: *FC<sup>3</sup> - 2nd Fuel Cell Conference Chemnitz 2022*, 2022, S. 97–108
- [102] M.-V. Müller; J. Schwämmlein, Can metallic bipolar plates with low-cost Cr/a-C coating withstand cell reversal events in PEMFCs? Post-coated vs pre-coated BPs, *Materials Today Energy*, Bd. 32, 2023, doi: 10.1016/j.mtener.2023.101247
- [103] T. Roch; H. Paschke; A. Zwick; T. Stucky, *Verbundvorhaben miniBIP – Metallische bipolare Platten aus beschichteten Hochleistungswerkstoffen - Oberflächenmodifikation metallischer Bipolarplatten für die Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle*, TIB – Technische Informationsbibliothek Hannover, 2016

- [104] M. Giorgio, *Verbundvorhaben miniBIP II – Metallische bipolare Platten aus Bandprozessen zur Beschichtung und Umformung von Präzisionsband - Bandbeschichtungsprozess*, TIB – Technische Informationsbibliothek Hannover, 2021
- [105] D. A. Skoog; J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, 4. Aufl., Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996
- [106] P. Kurzweil, *Angewandte Elektrochemie*, Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2020
- [107] K. Kinoshita; P. Stonehart, Preparation and Characterization of Highly Dispersed Electrocatalytic Materials, in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, J. O. Bockris; B. E. Conway (Hrsg.), Boston: Springer, 1977, S. 183–267, doi: 10.1007/978-1-4615-7452-1\_4
- [108] N. Wagner, Einsatz der Impedanzspektroskopie in der Brennstoffzellenforschung, *tm - Technisches Messen*, Bd. 78, Nr. 1, S. 30–35, 2011, doi: 10.1524/teme.2011.0073
- [109] Emerson Process Management, *Betriebsanleitung NGA 2000*, Hasselroth: Emerson Process Management, 2008
- [110] Y. Tang; W. Yuan; M. Pan; Z. Wan, Feasibility study of porous copper fiber sintered felt : A novel porous flow field in proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 35, Nr. 18, S. 9661–9677, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.101
- [111] A. Kraysberg; M. Auinat; Y. Ein-Eli, Reduced contact resistance of PEM fuel cell's bipolar plates via surface texturing, *Journal of Power Sources*, Bd. 164, Nr. 2, S. 697–703, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.11.033
- [112] L. Antoni; J. Andre; J.-P. Petit, Optimization of the Conductivity and Passivity Properties of Passive Films on Stainless Steels used as Bipolar Plates in PEFC, in: *ECS Transactions*, Bd. 17, Nr. 1, 2019, S. 383–392, doi: 10.1149/1.3142767
- [113] B. Avasarala; P. Haldar, Effect of surface roughness of composite bipolar plates on the contact resistance of a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, Bd. 188, Nr. 1, S. 225–229, 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.063
- [114] E. Hering; R. Martin, *Photonik Grundlagen, Technologie und Anwendung*, 1. Aufl., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006
- [115] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren DIN EN ISO 13565-2*, Berlin: Beuth Verlag, 1998
- [116] J. Bauch; R. Rosenkranz, *Physikalische Werkstoffdiagnostik*, Berlin: Springer Vieweg, 2017
- [117] J. Scherer; D. Münter; R. Ströbel, Influence of metallic bipolar plates on the durability of polymer electrolyte fuel cells, in: *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, F. N. Büchi; M. Inaba; T. J. Schmidt (Hrsg.), New York: Springer, 2009, S. 243–255
- [118] M. Sulek; J. Adams; S. Kaberline; M. Ricketts; J. R. Waldecker, In situ metal ion contamination and the effects on proton exchange membrane fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 21, S. 8967–8972, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.086
- [119] C. B. Boss; K. J. Fredeen, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively*

*Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*, 3. Aufl., Shelton (Connecticut): PerkinElmer, 2004

- [120] T. Mittermeier; A. Weiß; F. Hasché; G. Hübner; H. A. Gasteiger, PEM Fuel Cell Start-up/Shut-down Losses vs Temperature for Non-Graphitized and Graphitized Cathode Carbon Supports, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 2, S. F127–F137, 2017, doi: 10.1149/2.1061702jes
- [121] L. Hu; B. K. Hong; J. G. Oh; S. Litster, Robust Operation of Fuel Cell Systems in Subfreezing Conditions: A Material-Based Solution to Achieve Better Anode Durability, *ACS Applied Energy Materials*, Bd. 2, Nr. 10, S. 7152–7161, 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b01108
- [122] M.-V. Müller, *Verbundvorhaben miniBIP II – Metallische bipolare Platten aus Bandprozessen zur Beschichtung und Umformung von Präzisionsband - Brennstoffzellenerprobung*, TIB – Technische Informationsbibliothek Hannover, 2021
- [123] L. A. Kinlechner, *Verbundvorhaben miniBIP II – Metallische bipolare Platten aus Bandprozessen zur Beschichtung und Umformung von Präzisionsband - Bipolarplattenherstellung, Stackintegration und Gesamtbewertung*, TIB – Technische Informationsbibliothek Hannover, 2021
- [124] J. N. Schwämmlein; P. A. L. Torres; H. A. Gasteiger; H. A. El-Sayed, Direct PtSn Alloy Formation by Pt Electrodeposition on Sn Surface, *Scientific Reports*, Bd. 10, S. 1–12, 2020, doi: 10.1038/s41598-019-56749-5
- [125] K. Feng; Z. Li; H. Sun; L. Yu; X. Cai; Y. Wu; P. K. Chu, C/CrN multilayer coating for polymer electrolyte membrane fuel cell metallic bipolar plates, *Journal of Power Sources*, Bd. 222, S. 351–358, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.08.087
- [126] W. Gu; P. T. Yu; R. N. Carter; R. Makharia; H. A. Gasteiger, Modeling of Membrane-Electrode-Assembly Degradation in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cell - Local H<sub>2</sub> Starvation and Start-Stop Induced Carbon-Support Corrosion, in: *Modern Aspects of Electrochemistry No. 49 – Modeling and Diagnostics of Polymer Electrolyte Fuel Cells*, U. Pasaogullari; C.-Y. Wang (Hrsg.), New York: Springer, 2010, S. 45–88
- [127] J. H. Kim; Y. Yeon Jo; E. A. Cho; J. H. Jang; H. J. Kim; T.-H. Lim; I.-H. Oh; J. J. Ko; I. J. Son, Effects of Cathode Inlet Relative Humidity on PEMFC Durability during Startup–Shutdown Cycling, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 157, Nr. 5, S. B633–B642, 2010, doi: 10.1149/1.3327888
- [128] T. Mittermeier; A. Weiß; F. Hasché; H. A. Gasteiger, PEM Fuel Cell Start-Up/Shut-Down Losses vs Relative Humidity: The Impact of Water in the Electrode Layer on Carbon Corrosion, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 165, Nr. 16, S. F1349–F1357, 2018, doi: 10.1149/2.0931816jes
- [129] E. Brightman; G. Hinds, In situ mapping of potential transients during start-up and shut-down of a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, Bd. 267, S. 160–170, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.040
- [130] W. Gu; R. N. Carter; P. T. Yu; H. A. Gasteiger, Start/Stop and Local H<sub>2</sub> Starvation Mechanisms of Carbon Corrosion: Model vs. Experiment, in: *ECS Transactions*, Bd. 11, Nr. 1, 2019, S. 963–973, doi: 10.1149/1.2781008

- [131] H. A. Gasteiger; W. Gu; B. Litteer; R. Makharia; B. Brady; M. Budinski; E. Thompson; F. T. Wagner; S. G. Yan; P. T. Yu, Catalyst Degradation Mechanisms in PEM and Direct Methanol Fuel Cells, in: *Mini-Micro Fuel Cells*, S. Kakaç; A. Pramuanjaroenkij; L. Vasiliev (Hrsg.), Dordrecht: Springer, 2008, S. 225–233
- [132] M. Giorgio; M. Steinhorst; S. Topalski; T. Roch; C. Leyens, Development of a Graphite Coating and Its Transfer from Batch to Coil Process for Application in PEMFC for Hydrogen-Powered Vehicles, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, Bd. 12, Nr. 4, S. 58–67, 2022, doi: 10.4236/ampc.2022.124005
- [133] R. Lin; X. Cui; J. Shan; L. Técher; F. Xiong; Q. Zhang, Investigating the effect of start-up and shut-down cycles on the performance of the proton exchange membrane fuel cell by segmented cell technology, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 40, Nr. 43, S. 14952–14962, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.09.042
- [134] S. J. Paddison; H. A. Gasteiger, PEM Fuel Cells: Materials and Design Development Challenges, in: *Fuel Cells and Hydrogen Production*, T. E. Lipman; A. Z. Weber (Hrsg.), New York: Springer, 2012, S. 173–193
- [135] K. Eom; E. Cho; S. W. Nam; T. H. Lim; J. H. Jang; H. J. Kim; B. K. Hong; Y. C. Yang, Degradation behavior of a polymer electrolyte membrane fuel cell employing metallic bipolar plates under reverse current condition, *Electrochimica Acta*, Bd. 78, S. 324–330, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.06.024
- [136] E. You; S. W. Lee; D. You; B. Lee; C. Pak, Effect of Metal Composition and Carbon Cupport on the Durability of the Reversal-Tolerant Anode with IrRu Alloy Catalyst, *Catalysts*, Bd. 10, Nr. 8, 2020, doi: 10.3390/catal10080932
- [137] P. Mandal; B. K. Hong; J.-G. Oh; S. Litster, 3D Imaging of Fuel Cell Electrode Structure Degraded under Cell Voltage Reversal Conditions Using Nanoscale X-Ray Computed Tomography, in: *ECS Transactions*, Bd. 69, Nr. 17, 2015, S. 443–453, doi: 10.1149/06917.0443ecst
- [138] R. Marić; C. Gebauer; M. Nesselberger; F. Hasché, Towards a Harmonized Accelerated Stress Test Protocol for Fuel Starvation Induced Cell Reversal Events in PEM Fuel Cells: The Effect of Pulse Duration, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 167, Nr. 12, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abad68
- [139] X. Zhou; H. Ji; B. Li; C. Zhang, High-Repetitive Reversal Tolerant Performance of Proton-Exchange Membrane Fuel Cell by Designing a Suitable Anode, *ACS Omega*, Bd. 5, Nr. 17, S. 10099–10105, 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c00638
- [140] R. L. Borup; D. D. Papadias; R. Mukundan; D. Spornjak; D. A. Langlois; R. Ahluwalia; K. L. More; S. Grot, Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells during Drive Cycle Operation, in: *ECS Transactions*, Bd. 69, Nr. 17, 2015, doi: 10.1149/06917.1029ecst
- [141] Y. H. Yun, Deposition of gold-titanium and gold-nickel coatings on electropolished 316L stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 35, Nr. 4, S. 1713–1718, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.12.036
- [142] Y. Wang; D. O. Northwood, An investigation into the effects of a nano-thick gold interlayer on polypyrrole coatings on 316L stainless steel for the bipolar plates of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, Bd. 175, Nr. 1, S. 40–48, 2008, doi:

10.1016/j.jpowsour.2007.09.089

- [143] A. Kumar; M. Ricketts; S. Hirano, Ex situ evaluation of nanometer range gold coating on stainless steel substrate for automotive polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plate, *Journal of Power Sources*, Bd. 195, Nr. 5, S. 1401–1407, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.09.022