

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR SOLARE ENERGIESYSTEME, ISE

CHARAKTERISIERUNG METALLISCHER BI-POLARPLATTEN

CHARAKTERISIERUNG METALLISCHER BIPO- LARPLATTEN

Dr. Anneke Georg

Ulf Groos

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
in Freiburg

1

Elektrochemischer Messaufbau und Messverfahren

Die elektrochemischen Korrosionsmessungen werden mit der elektrochemischen Zelle "FlexCell" von Gaskatel durchgeführt. Sie besteht aus chemisch stabilem PTFE und wird über elektrische Heizelemente und einen Temperaturfühler mit Regelung temperiert. Die zu untersuchende, flache Arbeitselektrode wird über eine O-Ring-Dichtung gegen die Öffnung im PTFE-Block gepresst. Die Gegenelektrode besteht aus einer Platin-Draht-Spirale. Als Referenzelektrode wird eine Reversible Wasserstoff-Elektrode (RHE), die "HydroFlex" von Gaskatel, verwendet. Dies ist eine Pt/Pd-Wasserstoff-Elektrode mit eigener Wasserstoffversorgung. Sie enthält keinen Innenelektrolyten, weshalb sie in jedem Elektrolyten verwendet werden kann, ohne dass Diffusionspotentiale entstehen oder Ionen ausgetragen werden. Das Referenzpotential entspricht in guter Näherung dem Anodenpotential in der Brennstoffzelle. Alle hier angegebenen Potentiale beziehen sich auf die RHE.

Als Elektrolyten schlagen wir 1 mM H_2SO_4 ($\text{pH} \approx 3$) mit 0.1 mg/l HF vor. Dies simuliert die Bedingungen in der Brennstoffzelle und entspricht in etwa den Testbedingungen, die vom DOE (US department of energy) empfohlen werden. Für anodische Bedingungen wird der Elektrolyt mit Argon gespült, um Sauerstoff zu entfernen, für kathodische Bedingungen mit Sauerstoff. Andere Elektrolyten sind nach Absprache möglich.

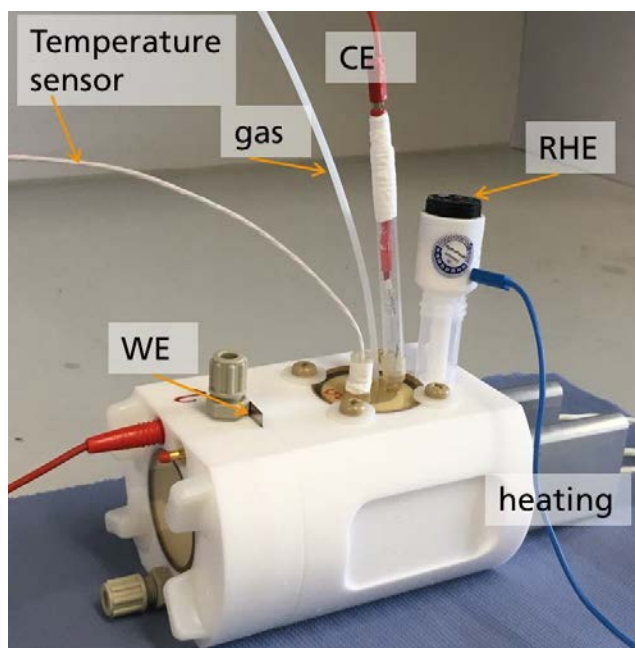


Abb. 01 Elektrochemische Testzelle (3-Elektrodenaufbau)
WE: Arbeitselektrode (working electrode),
CE: Gegenelektrode (counter electrode),
RHE: Reversible Wasserstoff Referenzelektrode, elektrische Heizung, Gasspülung mit Ar oder O_2)

1.1

Messverfahren

Die Tests sind angelehnt an die Empfehlungen des DOE, gehen aber darüber hinaus. Für jede Beschichtung wird ein potentiodynamischer Scan zwischen -0.1 V und +1.5 V, empfohlen, mit einer Scangeschwindigkeit von 0.1 mV/s. Dabei wird Sauerstoff mit Hilfe von Argon herausgespült, um die Nebenreaktionen mit Sauerstoff zu reduzieren. Auf diese Weise können die unterschiedlichen elektrochemischen Prozesse untersucht

werden, und die Stabilität der Schichten kann entsprechend den Empfehlungen des DOE abgeschätzt werden.

Als Testpotential empfehlen wir 0.8 V. Dies ist eine typische Betriebsspannung in Brennstoffzellen. Von früheren Messungen ist bekannt, dass bei diesem Potential der Edelstahl 316L passiviert. Oberhalb von 0.9 V, beginnt die Transpassivierung. Unterhalb von 0.8 V wird vermehrt O_2 reduziert. Um einem Gleichgewichtszustand möglichst nahe zu kommen, werden lange Messzeiten von mindestens 24 h benötigt.

Zusätzlich sind potentiostatische Messungen bei weiteren Spannungen sinnvoll, z.B. 0 V, 1.0 V und 1.4 V. 0 V entspricht in etwa dem Anodenpotential, 1 V der Leerlaufspannung in der Brennstoffzelle. Beim Starten der Brennstoffzelle nach längerer Pause können an der H_2/O_2 -Front kurzzeitig (für Sekundenbruchteile) lokal hohe Spannungen bis 1.4 V auftreten. Diese Spannung sollte eine BPP also kurzzeitig aushalten.

Unserer Erfahrung nach ist die Reproduzierbarkeit gut. Um die Reproduzierbarkeit und Fehler zu kontrollieren und Ausreißer zu erkennen, wird empfohlen, die Messungen mit je zwei oder drei gleichen Proben durchzuführen, je nach Homogenität der Beschichtung.

Potentiostatische Messungen werden nicht nur durchgeführt, um den Strom zu messen, der im Idealfall (in der Realität oft nicht) nach 24 h bei 0.8 V dem Korrosionsstrom entspricht, sondern auch um die BPP zu altern. In der Realität ist der Korrosionsstrom oft von Nebenreaktionen wie der Sauerstoff-Reduktion überlagert. Deshalb ist es notwendig, die BPP nach der potentiostatischen Messung zu charakterisieren, insbesondere den Kontaktwiderstand zu messen. Auch die ICP-MS Analyse des Elektrolyten ist zu empfehlen, um evtl. herausgelöste Ionen zu detektieren.

1.2

Elementanalyse des Elektrolyten

Die Elementanalyse des Elektrolyten mit ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectroscopy) ist sehr hilfreich, um die Stabilität und die Schutzwirkung einer Beschichtung nach Alterung zu beurteilen.

1.3

Untersuchung der Oberfläche mit REM/EDX

Oberflächenveränderungen können mit REM (Rasterelektronenmikroskop) und EDX (energy dispersive x-ray) untersucht werden: Risse mit REM und die Elementzusammensetzung der Oberfläche mit EDX.

2

Widerstandsmessungen

Es gibt zwei am Fraunhofer ISE entwickelte Widerstands-Messvorrichtungen. Die erste ist für Kontaktwiderstände an metallischen Bipolarplatten am besten geeignet. Die zweite kann dies im Prinzip auch, ist aber für GDLs optimiert, ist klein und leicht transportierbar und kann sowohl für In-Plane als auch Through-Plane Messungen verwendet werden.

2.1

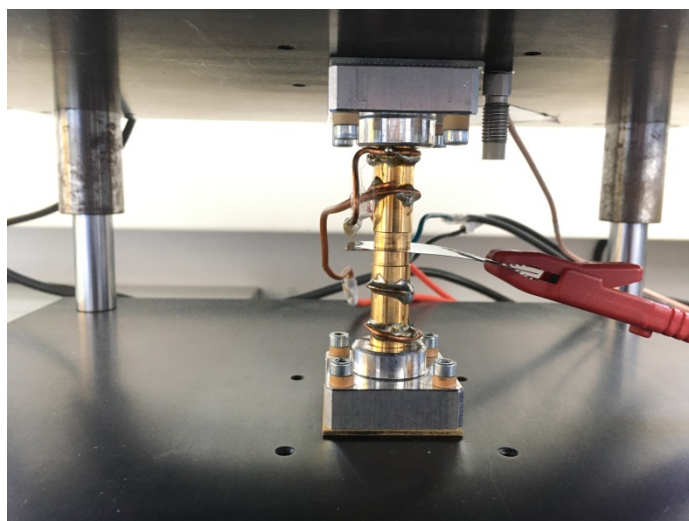
Kontaktwiderstand

Der Kontaktwiderstand (interfacial contact resistance, ICR) zwischen BPP und GDL (Gasdiffusionslage) wird mit einer am Fraunhofer ISE entwickelten Messapparatur gemessen, wobei die BPP zwischen zwei goldbeschichteten Stempeln gegen eine GDL gepresst wird.



Abb. 02 Messvorrichtung für Through-Plane Leitfähigkeiten (Kontaktwiderstand, Interfacial Contact Resistance ICR). Der Druck wird über ein Gewicht (Wasserkannister) eingestellt.

Der Strom (meist 1 A/cm^2) wird durch die Zylinder geleitet, die Spannung an der Oberseite der BPP wird mit einer Krokodilklemme abgegriffen.



Wir schlagen die GDL: SGL 29 BA vor, die aus demselben Material wie SGL 29 BC besteht, aber keine MPL (microporous layer) hat, was für die Kontaktwiderstandsmessung von Vorteil ist. Andere GDLs sind nach Absprache möglich. Der Druck wird über ein Gewicht (meist auf 140 N/cm^2) eingestellt. Die Druckverteilung ist sehr homogen.

Widerstandsmessungen

Jede BPP-Probe wird an 5 Punkten mit GDL gemessen. Vor und nach diesen 5 Messungen wird die GDL allein gemessen, um die Beiträge der GDL zum Widerstand getrennt zu ermitteln und vom Gesamtwiderstand abziehen zu können.

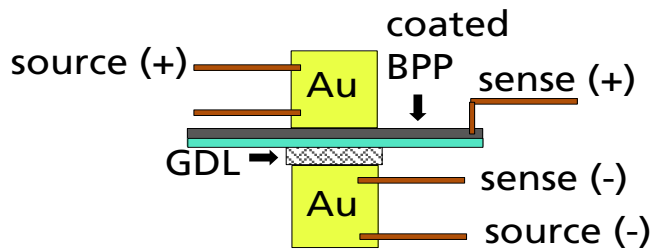


Abb. 03 Schema des Messaufbaus aus Abb. 02

2.2

In-Plane- und Through-Plane Widerstand

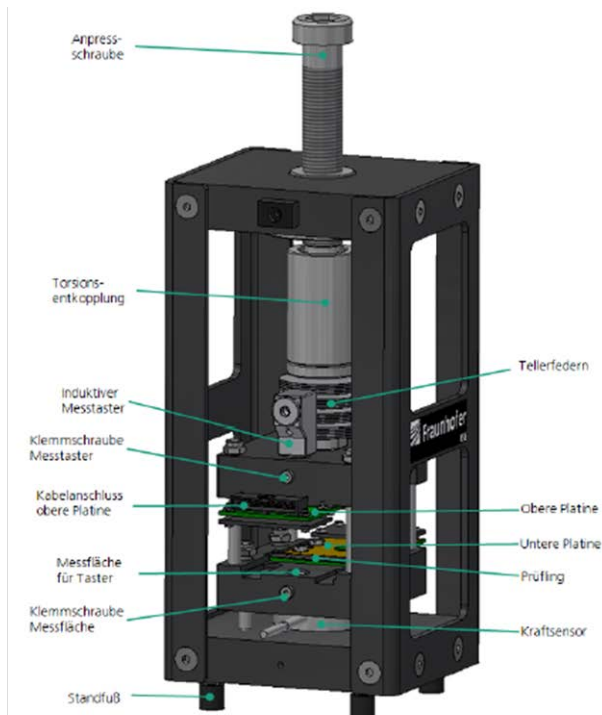


Abb. 04 Vorrichtung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Kraft-Weg-Charakteristik von Gasdiffusionslagen (GDL)

Die Vorrichtung soll dazu dienen, die elektrische Leitfähigkeit und die Kraft-Weg-Charakteristik von Gasdiffusionslagen (GDL) zu bestimmen, die in PEM-Brennstoffzellen zum Einsatz kommen. Der zu untersuchende Prüfling wird zwischen zwei Messflächen verpresst und mit Strom beaufschlagt. Die resultierende Potentialdifferenz wird gemessen und hieraus die elektrische Leitfähigkeit ermittelt. Es kann sowohl die In-Plane- als auch die Through-Plane-Leitfähigkeit des Prüflings bestimmt werden.

Über die Anpressvorrichtung kann eine definierte Kraft auf den Prüfling aufgebracht werden. Sowohl die Kraft als auch die Dickenänderung der Probe werden mit Sensoren erfasst.

Die Funktionsfähigkeit der Vorrichtung wurde im Rahmen eines FAT (Factory Acceptance Test) am Fraunhofer ISE überprüft und bestätigt.

Der zu untersuchende Prüfling wird horizontal zwischen zwei Platinen verpresst. Beide Platinen sind baugleich und mit stromführenden und spannungsmessenden Kontaktflächen und Kabeln ausgestattet. Mittels der Elektroden wird elektrischer Strom über den Prüfling geleitet, während die Sense-Kontakte die Potentialdifferenz erfassen. Sowohl die Bereitstellung des elektrischen Stroms, als auch die Spannungsmessung erfolgen mit Hilfe des Messgeräts Keysight U3606B.

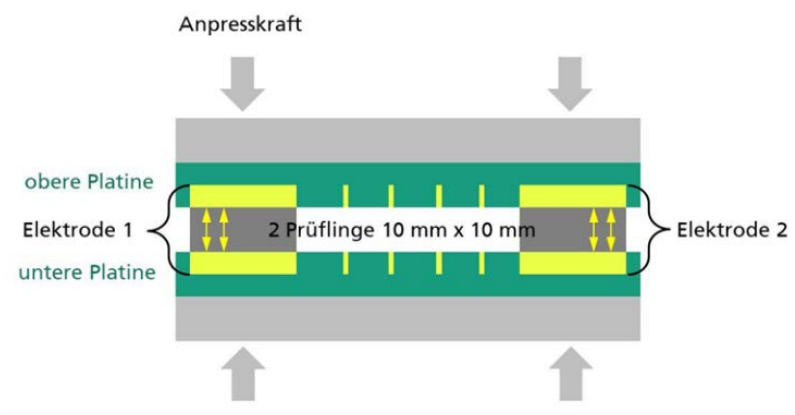
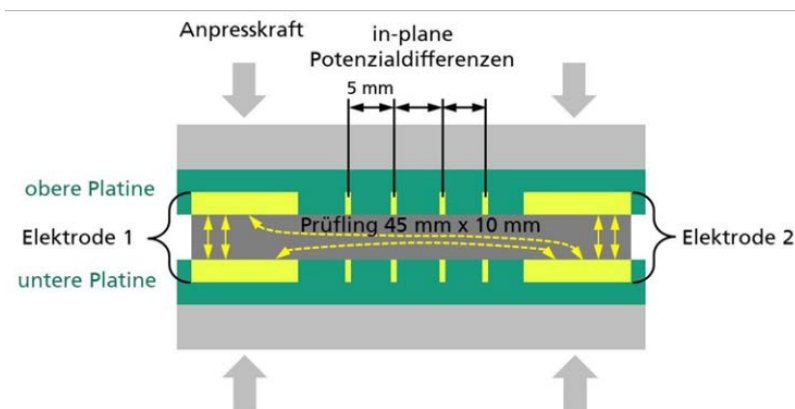


Abb. 05 Schema der Vorrichtung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Kraft-Weg-Charakteristik von Gasdiffusionslagen (GDL)



3

Beispielmessungen

3.1

Elektrochemische Messungen

Bei unbeschichtetem Edelstahl erkennt man im CV die verschiedenen elektrochemischen Prozesse bei den verschiedenen Potentialen:

Bei niedrigen Potentialen knapp unter 0 V gibt es einen leichten Peak für aktive Korrosion (Metallauflösung). Mit steigendem Potential geht man in den Passivierungsbereich über, mit dem typischerweise sehr kleinen und nahezu konstantem Strom (der auch hier in weitem Bereich bis 1 V noch $<1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ist). Bei hohen Potentialen sieht man ab etwa 1,1 V den Stromanstieg, der auf die Transpassivierung zurückzuführen ist. Bei noch höheren Potentialen trägt auch die Wasseroxidation mit Sauerstoffbildung zum Strom bei. Dieser Sauerstoff wird bei etwa 0,8 V im Rückwärtsscan wieder reduziert. Bei -0,1 V wird der Strom dann von der Wasserreduktion (Wasserstoffbildung) dominiert.

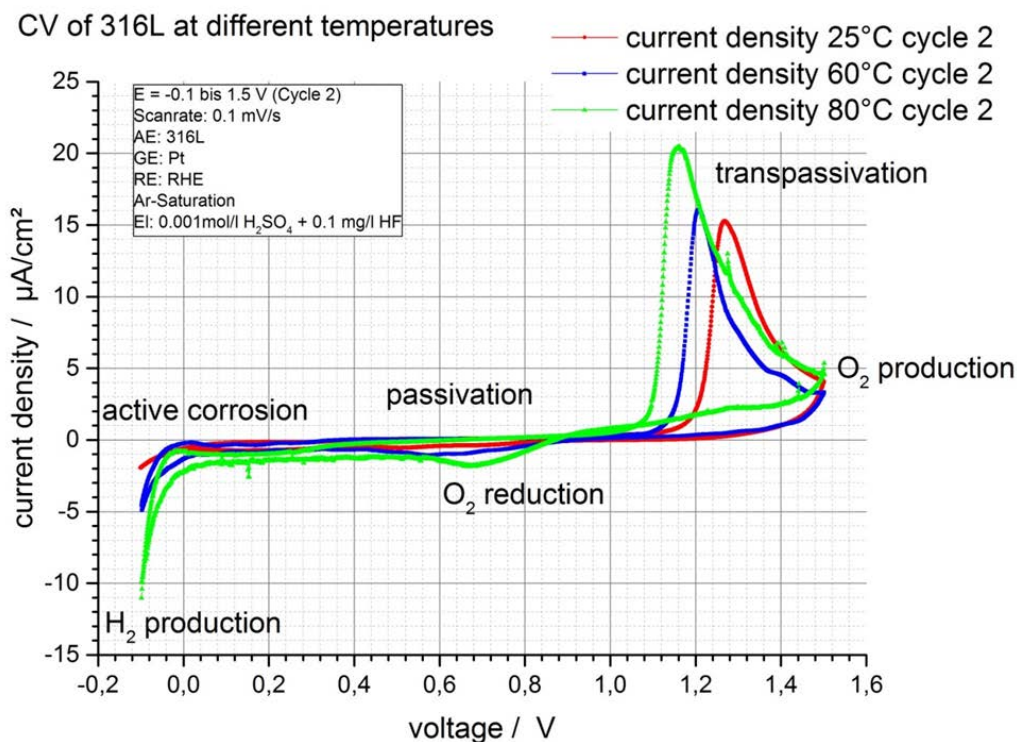


Abb. 06 CV von unbeschichtetem Edelstahl 316L bei verschiedenen Temperaturen

Bei potentiostatischen Messungen an Edelstahl bei 0,8 V (Abb. 07) ist der Strom zu Beginn positiv, fällt aber schnell ab auf einen Wert nahe Null. Dies liegt daran, dass die Metallauflösung und die Bildung der Passivierungsschicht, die am Anfang den Strom dominieren, durch die zunehmende Passivierung des Edelstahls immer stärker gehemmt werden. Nach einigen Stunden ist der Strom sogar leicht negativ (-50 bzw. $-120 \text{ nA}/\text{cm}^2$). Hier ist also der Korrosionsstrom nicht ablesbar, da er von Reduktionen (hier Sauerstoffreduktion) überlagert wird. Der Korrosionsstrom ist aber so klein, dass das DOE Target, gemäß dem in diesem Potentialbereich die Stromdichte $< 50 \text{ nA}/\text{cm}^2$ sein soll, hier aufgrund der guten Passivierung erreicht wird.

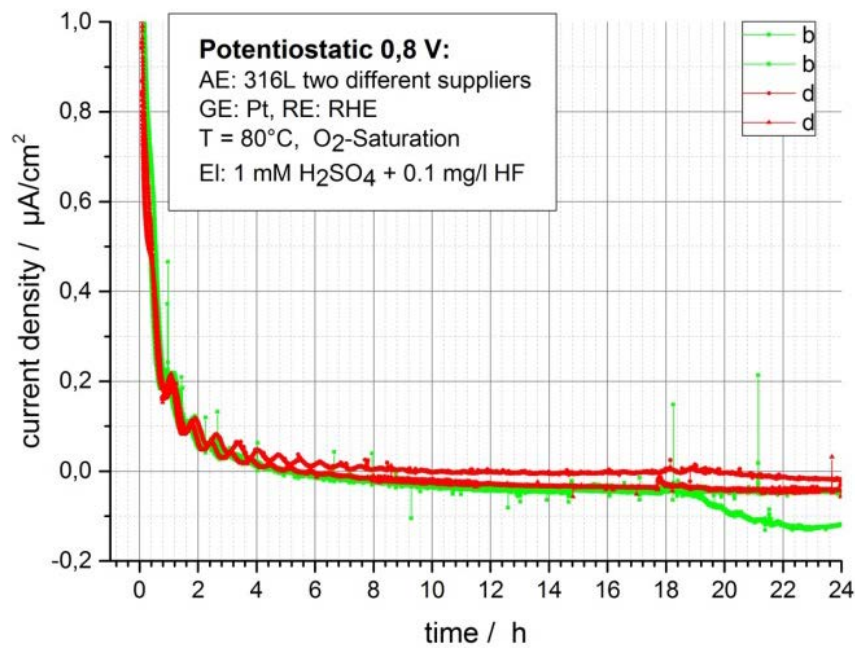


Abb. 07 Polarisation von unbeschichtetem Edelstahl 316L bei 0,8 V

Bei 1,4 V ist der Strom wesentlich höher und positiv, da sich im Transpassivierungsreich die Passivierungsschicht teilweise auflöst und umbildet.

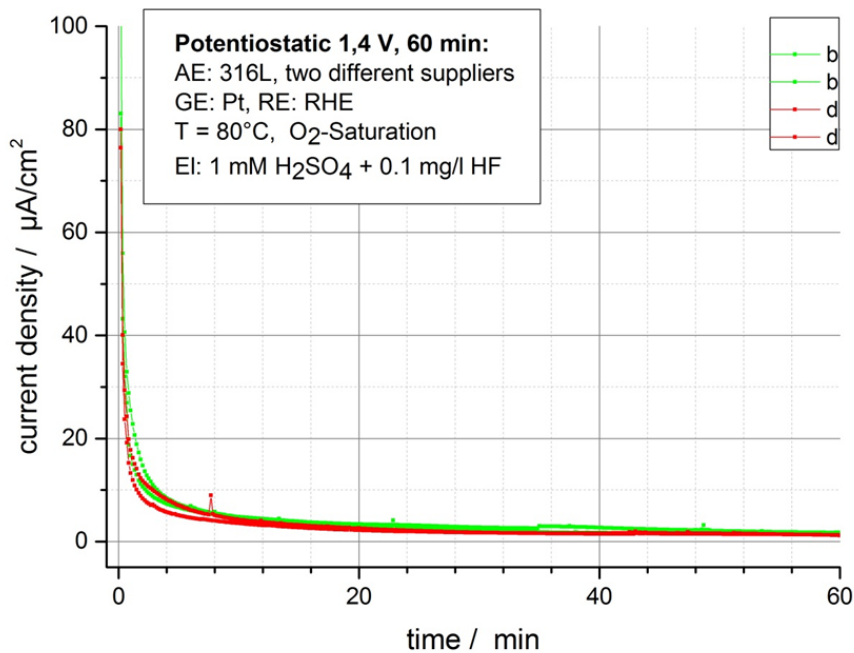


Abb. 08 Polarisation von unbeschichtetem Edelstahl 316L bei 1,4 V

Da die Korrosionsbeständigkeit oft nicht nur aus dem Strom ablesbar ist, ist es wichtig, die Proben vor und nach den elektrochemischen Messungen mit weiteren Methoden zu charakterisieren.

3.2

Elementanalyse mit ICP-MS

Mit Elementanalyse des Elektrolyten mit ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) nach den potentiostatischen Messungen kann man untersuchen, ob und in welchem Maß sich während des Tests Elemente aus Substrat und Beschichtung gelöst haben. Dies wurde für unbeschichteten und beschichteten Edelstahl durchgeführt.

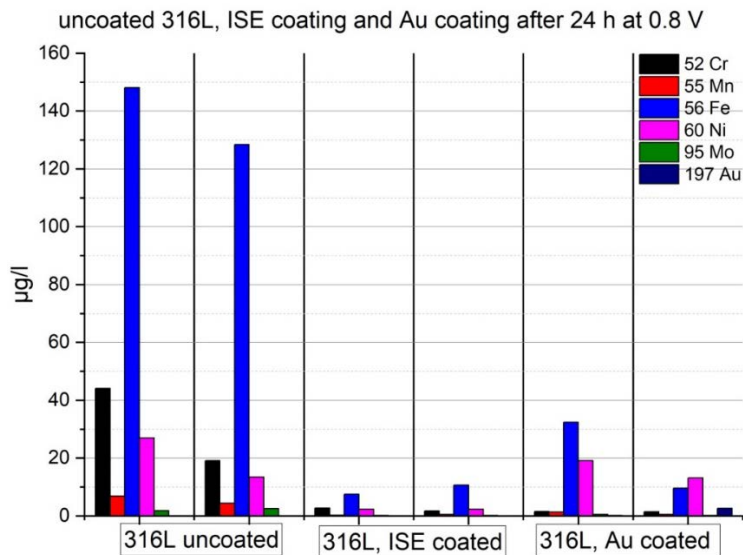


Abb. 09 ICP-MS-Analyse des Elektrolyten nach Polarisation bei 0,8V für unbeschichteten bzw. mit Au oder ISE-coating beschichteten Edelstahl.

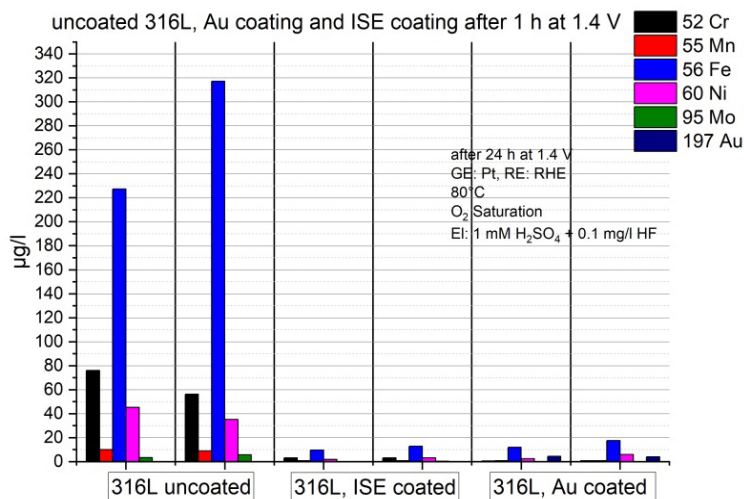


Abb. 10 ICP-MS Analyse des Elektrolyten nach Polarisation bei 1,4 V für unbeschichteten bzw. mit Au oder ISE-coating beschichteten Edelstahl.

Die beiden untersuchten Beschichtungen auf Edelstahl sind 20 nm galvanisch Gold und eine am ISE selbst entwickelte Beschichtung. Man erkennt, dass bei 0,8 V oder 1,4 V (und auch bei 0 V) sich teilweise Metalle aus dem unbeschichteten Edelstahl herauslösen. Diese wird aber durch die Beschichtung aus Gold oder ISE-coating weitgehend verhindert.

Selbst bei Langzeittests, bei dem einmal pro Tag eine Elektrolytprobe gezogen und analysiert wurde, zeigt sich eine konstant sehr geringe Metallauflösung.

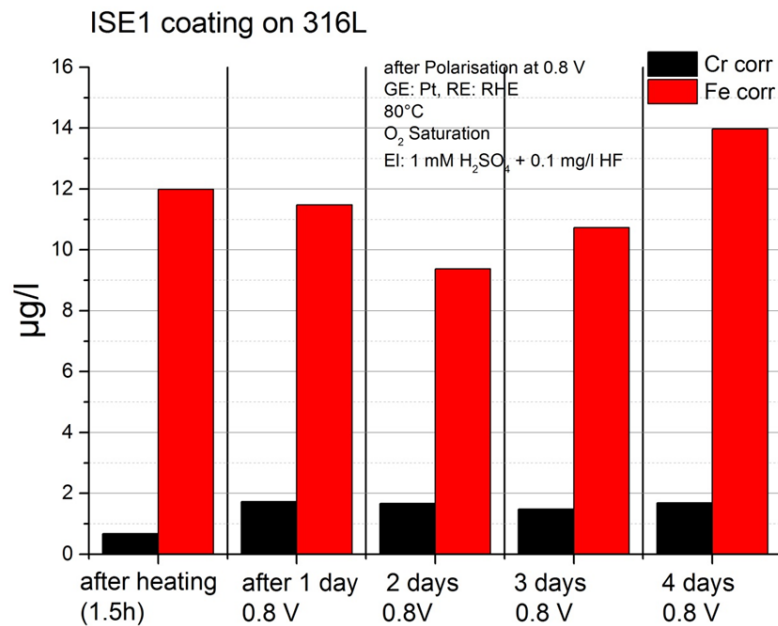


Abb. 11 ICP-MS Analyse des Elektrolyten während eines Langzeit-Tests bei 0,8V

Das am ISE selbst entwickelte und gesputterte Coating auf Edelstahl zeigt eine sehr gute elektrochemische Stabilität mit sehr geringer Metallauflösung bei 0 V, 0,8 V oder 1,4 V.

3.3

Oberflächenanalyse mit REM/EDX

Von frischen und gealterten BPP wurden REM-Aufnahmen durchgeführt. Ein Beispiel ist in Abb. 12 zu sehen. Es ist keine Veränderung der Oberfläche durch die Alterung bei 1,4 V zu erkennen.

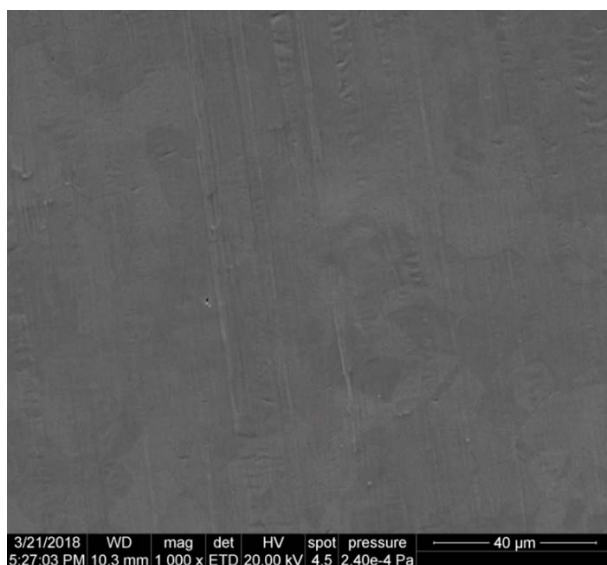


Abb. 12 REM-Bild einer Probe mit ISE coating nach 1 h Alterung bei 1,4 V

3.4

Kontaktwiderstände

Es wurden an jeweils fünf Punkten die Kontaktwiderstände zwischen GDL (SGL 29 BA) und den Bipolarplatten für frische und bei verschiedenen Potentialen gealterte Proben gemessen, und zwar mit einem Druck von 140 N/cm^2 und einer Stromdichte von 1 A/cm^2 . Einige Ergebnisse sind in Abb. 13 zu sehen. Aufgrund der Passivierung bereits an Luft sind die Kontaktwiderstände der unbeschichteten Edelstähle sehr hoch, deutlich über dem DOE Target von $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Auch die Kontaktwiderstände der gealterten Proben bleiben zu hoch.

Durch die Beschichtungen mit Gold oder mit ISE-coating wird der Kontaktwiderstand deutlich verbessert. Die Kontaktwiderstände beider Schichten sind sehr klein und bleiben auch nach der elektrochemischen Alterung bei 0 V , 0.8 V , 1.4 V und sogar 1.8 V nahezu unverändert.

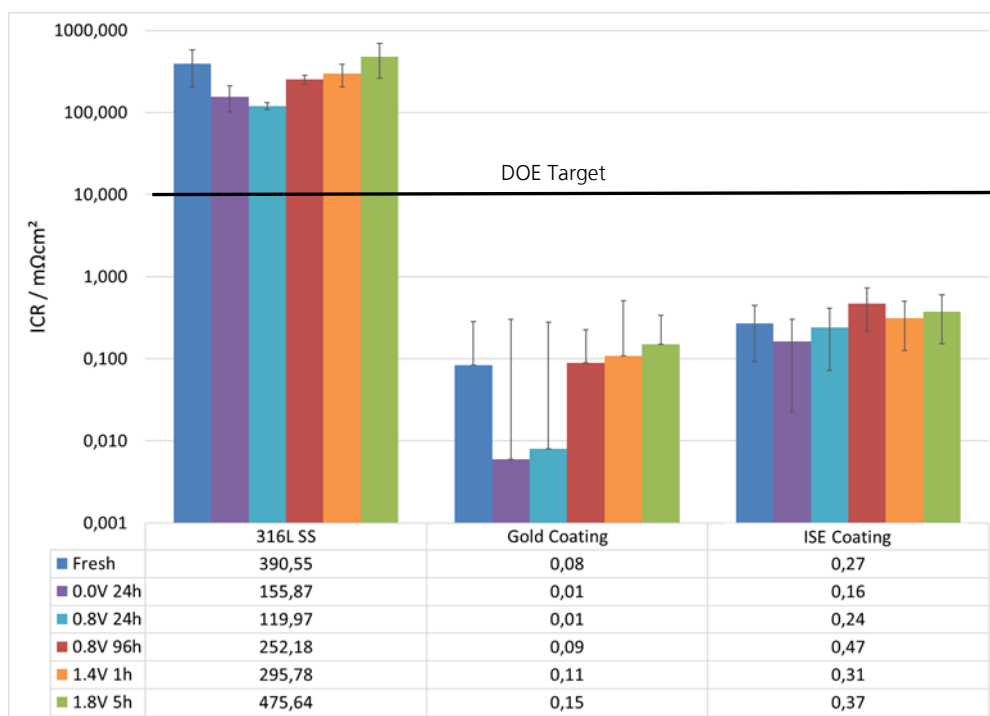


Abb. 13 Kontaktwiderstände von unbeschichtetem und beschichtetem Edelstahl 316 L vor und nach Alterung, in logarithmischer Auftragung