



- Abschlussbericht zum Projekt HynnoCells -
- Teil II: Eingehende Darstellung -

Zuwendungsempfänger:

Forschungszentrum Jülich GmbH:

- Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IMD-2)
- Elektrochemische Verfahrenstechnik (IET-4)

Förderkennzeichen: 03ZU1115JC

Laufzeit des Vorhabens: 01.10.2021 - 30.09.2024

Berichtszeitraum: 01.10.2021 - 30.09.2024

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	iii
1. Eingehende Darstellung der Ergebnisse	4
1.1. Arbeitspaket 1 - Werkstoffidentifikation.....	4
1.2. Arbeitspake 2 - Identifikation der Herstelltechnik.....	4
1.3. Arbeitspaket 3 – Herstellung der Probenkörper für Beschichtungs-untersuchungen.....	5
1.4. Arbeitspaket 4 - Beschichtungsversuche.....	5
1.5. Arbeitspaket 5 - Elektrochemische Charakterisierung	9
1.6. Arbeitspaket 6 – Skalierung der Prozesskette	18
2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	18
3. Angemessenheit und Notwendigkeit der geleisteten Aufwände.....	18
4. Nutzung und Verwertbarkeit der Ergebnisse	18
5. Fortschritt des Stands der Technik während der Projektlaufzeit	18
6. Veröffentlichung der Ergebnisse.....	19

Abkürzungsverzeichnis (Erweiterung)

FZJ	Forschungszentrum Jülich
PTL	Porous Transport Layer
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
CGS	Kaltgasspritzen
PVD	Physical Vapor Deposition, hier: Magnetron-Sputtern
PEMWE	Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyse
TiN	Titannitrid
Ti	Titan
W	Wolfram
Nb	Niob
Ta	Tantal
316l	316l oder 1.4404 ist ein säurebeständiger, austenitischer CrNiMo-Stahl mit ca. 17 % Cr, ca. 12 % Ni und mind. 2,0 % Mo.
XRD	Röntgendiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskop
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
BSE	Back-scattered Electron Detector
ICP-OES	Induktiv gekoppelte Plasma-Optische Emissionsspektroskopie
ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma-Massespektroskopie
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode
ICR	Kontaktwiderstand (engl.: Interfacial contact resistance)
TiEM	Titanstreckmetall (engl.: titanium expanded metal)
316lEM	Edelstahlstreckmetall (engl.: 316l expanded metal)

1. Eingehende Darstellung der Ergebnisse

1.1. Arbeitspaket 1 – Werkstoffidentifikation

Im Rahmen des Projekts wurde eine systematische Werkstoffidentifikation durchgeführt, um alternative Beschichtungen zur herkömmlichen Edelmetallschutzschicht zu entwickeln. Die zu untersuchenden Beschichtungsmaterialien wurden mittels Literaturrecherche anhand folgender Kriterien ausgewählt: Das Material sollte elektrisch leitfähig sein und elektrochemisch stabil bis zu 2 V vs SHE unter sauren Bedingungen ($\text{pH} < 1$). Außerdem wurde nach Materialien die leitende oder sehr dünne Oxidschichten bilden gesucht.

Gleichzeitig wurde ein zweiter Ansatz zur Kosten- und Materialreduktion von PTLs verfolgt, bei dem die verwendete Menge an Titan eingespart werden sollte.

1.1.1. Ersetzen der Edelmetallschutzschicht

Aus der Recherche zu Beschichtungsmaterialien aus der Brennstoffzellenforschung, Studien zur elektrochemischen Stabilität von leitfähigen Metallen in saurer Umgebung oder verwandten Forschungsgebieten haben sich folgende Materialien als mögliche Beschichtungen für Anoden-PTLs herauskristallisiert: Titanitrid, Titanoxynitrid, Titanheptoxid, Niob, Tantal und Wolfram.

Über die Verwendung von TiN als Kontaktschicht auf der Anoden-PTL gab es eine Veröffentlichung, welche über eine thermische Nitrierung einer Titan-PTL hergestellt wurde und deren Leistung nahe der mit Goldbeschichtung entsprach, jedoch ohne Untersuchung von Langzeitstabilität [1].

Berichte zur Korrosionsstabilität von Titanoxynitrid und Titanheptoxid beschränkten sich auf elektrochemische Untersuchungen im Dreielektrodenaufbau [3, 4]. Berichte zum Einsatz in PEM-Elektrolyseuren gab es nicht.

In einer Studie von Kellenberger et al. [5] wurde eine 30 μm dicke, korrosionsstabile Nb-Beschichtung entwickelt, die mittels APS auf Kupfer-Bipolarplatten aufgebracht wurde. Nb wurde ebenfalls als erfolgreicher Platinersatz in einer Studie von Stiber et al. genannt [8].

Tantal und Wolfram wurden ebenfalls nur unter simulierten Bedingungen im Dreielektrodenaufbau auf ihre Stabilität getestet [6].

1.1.2. Ersetzen des Titan-Substrats

Untersuchungen aus vorherigen Projekten am IET-4 (Nest PEL II), sowie weitere Studien ergaben, dass Edelstahl als Substrat für Anoden-PTLs in der PEM Wasserelektrolyse potenziell einsetzbar ist [7, 8].

1.2. Arbeitspaket 2 - Identifikation der Herstelltechnik

1.2.1. Thermisches Spritzen

Thermisches Spritzen, insbesondere Kaltgasspritzen (engl. Cold Gas Spraying, CGS) und Vakuum-Plasmaspritzen (engl. Vacuum Plasma Spraying, VPS) wurden als geeignete Methode identifiziert, mit denen es möglich ist Metalle mit einer hohen Depositionseffizienz auf Streckmetalle aus Titan oder Edelstahl abzuscheiden. Beim Kaltgasspritzen, welches unter Normalatmosphäre stattfindet, verhindert die verhältnismäßige niedrige Depositionstemperatur, dass das Spritzmaterial oder die Substrate während der Deposition oxidieren. Dies wird bei VPS dadurch erreicht, dass der Beschichtungsprozess sich in einer mit einem Inertgas gefüllten Niederdruckkammer befindet. Beim thermischen Spritzen handelt es sich um *line-of-sight* Prozesse, die es ermöglichen, poröse Strukturen zu beschichten, ohne

deren Öffnungen zu verschließen, sofern die Partikelgröße des eingesetzten Pulvers zur Beschichtung geringer ist als die kleinsten Poren des Substrats.

1.2.2. Physikalischen Gasphasenabscheidung

Magnetron Sputtern und andere Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. Physical Vapour Deposition, PVD) können ebenfalls genutzt werden, um verschiedene PTLs aus unterschiedlichen Materialien zu beschichten. Wie beim thermischen Spritzen handelt es sich hier um einen skalierbaren und automatisierbaren Prozess, der bereits in vielen Feldern der Industrie Anwendung findet. Bei PVD-Prozessen handelt es sich um Vakuumprozesse, was zum einen die Abscheidung von unterschiedlichsten Materialien mit minimalen Verunreinigungen oder Oxidationen ermöglicht, zum anderen aber meist zu weitaus geringeren Abscheidungsraten als bei thermische Spritzprozessen führt. PVD ermöglicht die Beschichtung von Substraten mit sehr filigranen Strukturen wie z. B. die Streckmetall-Vlies- oder Streckmetall-Sinterkörper-Kombination von GKN. Zusätzlich kann mit PVD eine zusätzliche Schicht (z. B. Pt oder Nb) auf eine PTL aufgebracht werden, die zuvor mittels thermischen Spritzens beschichtet wurde.

1.3. Arbeitspaket 3 – Herstellung der Probenkörper für Beschichtungsuntersuchungen

Da die von Bender hergestellten Streckmetalle nahezu ideale Substrate für die Schichterstellung darstellten, wurden keine eigenen im Antrag als optional gekennzeichneten Arbeiten zur Herstellung von Substraten über pulvertechnologische Routen durchgeführt.

1.4. Arbeitspaket 4 – Beschichtungsversuche

1.4.1. Ersetzen des Titan-Substrats

Der CGS-Prozess wurde erfolgreich angepasst, sodass es möglich ist, die 130 µm dünnen Streckmetalle (Bender) aus Edelstahl zu beschichten, ohne deren Öffnungen zu verschließen, ohne die Substrate durch die starke Gasströmung zu zerstören und ohne Oxidation der Substrate oder des Spritzmaterials (siehe Abbildung 1a und b). Die Abscheidung von Titan erfolgt dabei mit einer hohen Depositionseffizienz. Für eine optimale Anhaftung der Titanpartikel auf dem Streckmetall erwies sich eine Gaseinlasstemperatur von 900 °C als geeignet. Zusätzlich sollte eine Spritzdistanz von mindestens 100 mm und eine Kanonen-Geschwindigkeit von mindestens 1000 mm/s gewählt werden, um die thermische Belastung des Streckmetalls gering zu halten. Ebenso sollten die beim thermischen Spritzen sehr verbreiteten Vorheizzyklen der Substrate unmittelbar vor dem Beschichten weggelassen werden. Durch Variieren der Pulverförderrate konnten unterschiedliche Schichtdicken zwischen 30 und 60 µm erreicht werden. Es war außerdem möglich, mehrlagige Proben aus zusammengeschweißten Streckmetallen zu beschichten.

Ebenfalls war es möglich dichte Titanschichten mit geringen Oxidanteilen auf Edelstahl Streckmetalle und Streckmetall-Vlies Kombinationen mit 8 und 22 µm dicken Vliesfasern von GKN mittels PVD zu beschichten, siehe Abbildung 1 c) und d).

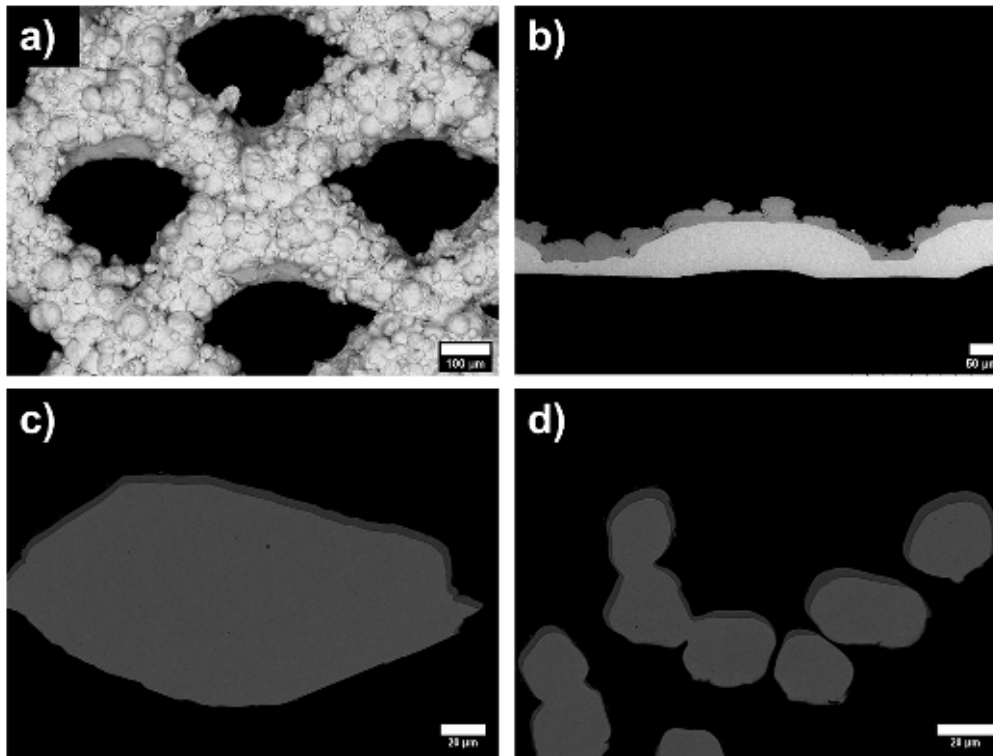


Abbildung 1: Rem-Aufnahmen (BSE) von Titanbeschichtung auf unterschiedlichen 316l Substraten. a): Draufsicht auf die abgeschiedene Titanschicht (CGS) auf einem 316l Streckmetall. b): Querschliff eines 316l Streckmetalls mit der Titanschicht (CGS) oben. c): Querschliff eines 316l Streckmetalls mit einer 3 µm dicken Titanschicht (PVD). d): Querschliff einer 316l Streckmetall-Vlies Kombinationen mit 22 µm dicken Vliesfasern und einer 3 µm dicken Titanschicht (PVD).

Die beschichteten PTLs wurden anschließend am IET-4 mittels Sputterns mit Platin beschichtet und in PEM-Testzellen getestet.

1.4.2. Ersetzen der Edelmetallschutzschicht

Thermisches Spritzen

Wie in 1.4.1 beschrieben, war es möglich die Depositionsparameter beim Kaltgasspritzen so zu optimieren, dass Streckmetalle mit unterschiedlichen Materialien (Ti, Nb, Ta) erfolgreich, d. h. ohne zusätzliche Oxidation oder Verschließung der Öffnungen, beschichtet werden konnten, siehe Abbildung 2. Dieselbe Prozessoptimierung erfolgte beim Vakuum-Plasmaspritzen, sodass Wolframschichten auf Titanstreckmetalle ohne signifikante Oxidation abgeschieden werden konnten. So war es möglich grundlegende Erkenntnisse in der Beschichtung dünner, poröser Substrate aufzubauen und verschiedene Materialien als potenziellen Ersatz zur konventionellen Edelmetallschutzschicht zu testen.

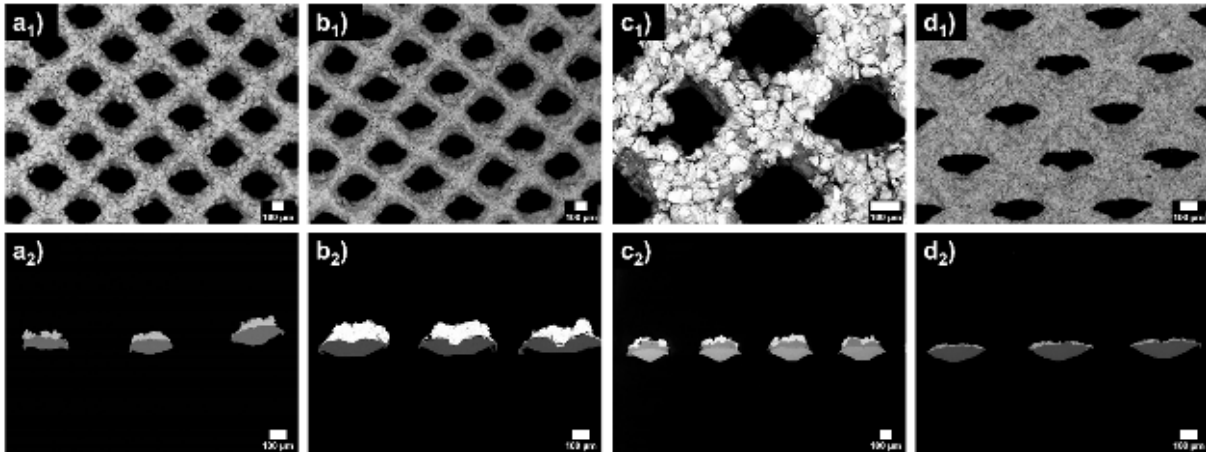


Abbildung 2: REM-Aufnahmen (BSE) von unterschiedlichen Beschichtungen auf verschiedenen Streckmetallen. Der Index 1 markiert dabei immer die Oberfläche der Schicht auf dem Streckmetall und der Index 2 den Querschliff. a_{1,2}) Niobschicht (CGS) auf Titanstreckmetall, b_{1,2}) Tantalschicht (CGS) auf Titanstreckmetall, c_{1,2}) Titan-Niob-Doppelschicht (CGS) auf 316l Streckmetall und d_{1,2}) Wolframschicht (VPS) auf Titanstreckmetall.

Neben den hier gezeigten Beschichtungen, wurden ebenfalls TiN- und Wolframbeschichtungen mittels APS erzeugt. Diese Methode hatte den Nachteil, dass es während der Deposition zur starken Oxidation des Spritzguts kam, weshalb die Widerstände der Beschichtungen für den Elektrolysebetrieb zu hoch waren.

Physikalische Gasphasenabscheidung

Sputtern zählt ebenfalls zu den Methoden, die optimiert werden konnten, um verschiedene Beschichtungen auf unterschiedliche Substrate aus Titan und Edelstahl aufzubringen. Eine der größten Herausforderungen war es dabei die Dichte der Schichten zu maximieren, da die Substrate viele Rundungen aufweisen. Dies war mit einer Optimierung der Parameter möglich. Abbildung 3 a_{1,2}) zeigt die ersten Ansätze eines ein Zweischichtsystems aus Titan und Niob und Abbildung 3 b_{1,2}) zeigt die verbesserte Beschichtung. Dafür wurde die Depositionstemperatur von etwa 400 °C auf 550 °C erhöht, der Bias von -90 V auf -200 V erhöht und der Kathodenstrom der Targets, und damit die Wachstumsrate, halbiert. Wie beim Vergleich von Abbildung 3 a₂) mit Abbildung 3 b₂) deutlich zu erkennen ist, wurde die Säulenstruktur verringert und die Dichte erhöht, was das unterliegende Substrat besser schützt. Dass die Erhöhung der Schichtdichte die Schutzwirkung erhöht, konnte außerdem durch den neuen Aufbau für Korrosionstests am IMD-2 bestätigt werden.

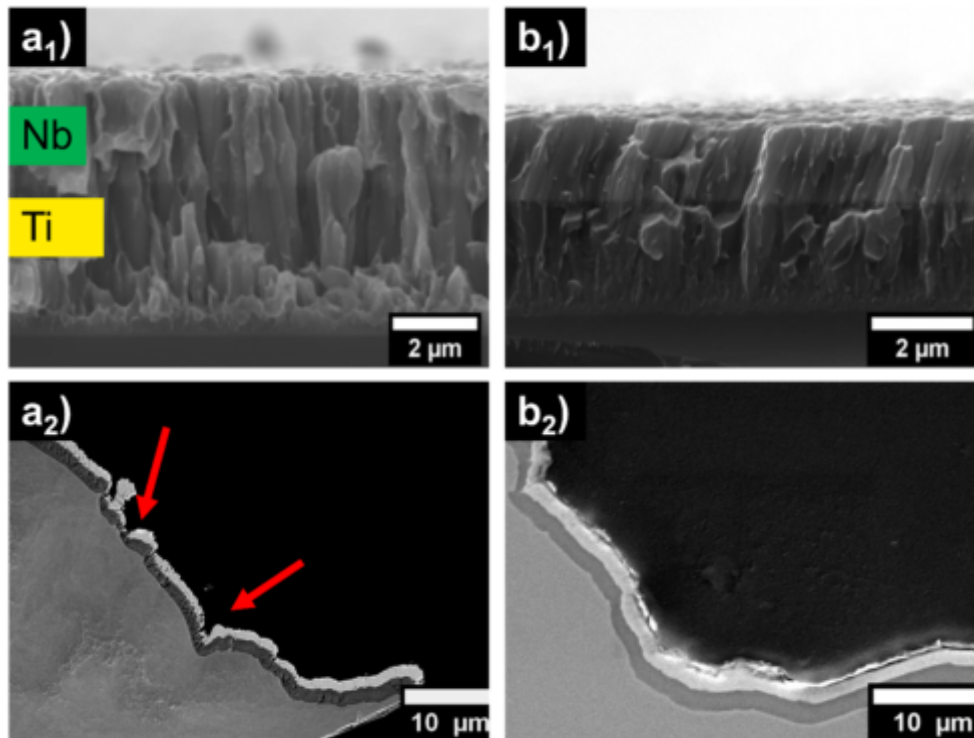


Abbildung 3: Rem-Aufnahmen (BSE) von einer Ti-Nb-Doppelschicht (PVD) auf einem Siliziumwafer (a_1 , b_1) und auf einem 316l Streckmetall (a_2 , b_2). Die Depositionsparameter von a_1 und a_2 sind identisch, ebenso die von b_1 und b_2 . Es ist klar zu erkennen, dass eine Anpassung der Parameter von a nach b die Dichte der Schicht deutlich erhöht hat.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen war es möglich, eine Vielzahl an weiteren dichten PVD-Schichten zu erzeugen, siehe Abbildung 4. Darunter zählen Niob- und Tantalschichten, eine TiN-NbN Doppelschicht und unterschiedliche Legierungen. Die Legierungen bestehen jeweils aus Titan und einem Metall mit einer anderen Wertigkeit:

- Titan mit 3 at.% Nb,
- Titan mit 6 at.% Nb,
- Titan mit 28 at.% Nb,
- Titan mit 6 at.% Ta.

Da die Legierungen sehr vielversprechend in ersten Zelltest am IET-4 waren, wurde ein Patent für diese Art von Legierungen eingereicht.

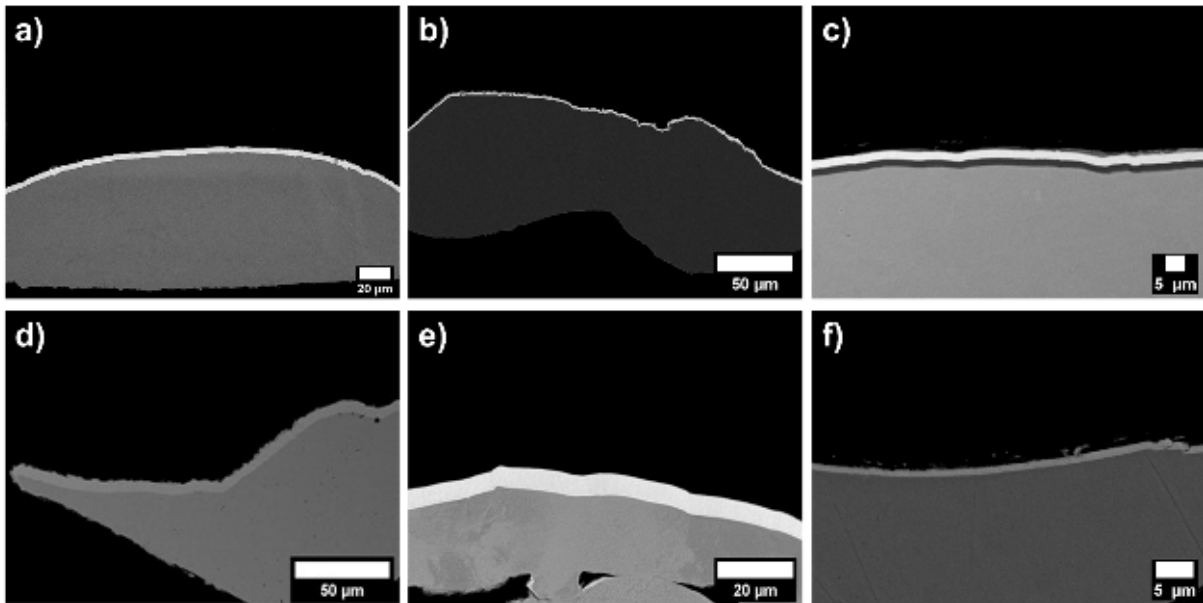


Abbildung 4: Rem-Aufnahmen unterschiedlicher PVD-Schichten. a) Nb auf Titanstreckmetall. b) Ta auf Titanstreckmetall. c) TiN-NbN-Doppelschicht auf Edelstahlstreckmetall. d) TiNb Legierung mit 6 at.% Niob auf Titanstreckmetall e) TiNb Legierung mit 28 at.% Nb auf Titanvlies f) TiTa Legierung mit 6 at.% Ta auf Titanstreckmetall

1.5. Arbeitspaket 5 - Elektrochemische Charakterisierung

1.5.1. Vorcharakterisierung durch Korrosionsexperimente am IMD-2

Am IMD-2 wurde ein, ähnlich zu dem am IET-4 bestehender, Dreielektrodenaufbau für Korrosionsexperimente aufgebaut. Mit diesem konnten hergestellte Schichten schnell intern getestet werden. So konnten Herstellungsparameter optimiert werden, z. B. hinsichtlich der Dichte der Schicht und verschiedene Materialien bzw. Materialkombinationen getestet werden. Dies ermöglicht es, eine Vorauswahl zu treffen, bevor PTLs beschichtet und am IET-4 in PEM-Testzellen untersucht wurden.

Um die Bedingungen auf der Anodenseite während der PEM-Elektrolyse zu simulieren, wurden die Proben bei 80 °C einem niedrigen pH-Wert zwischen 2 und 0 bei einer Spannung zwischen 1,7 und 2 V vs. Ag/AgCl und Zeiträumen zwischen 1 und 10 h statisch polarisiert. Als Elektrolyt wurde eine mit Schwefelsäure angesäuert Lösung aus 0,1 M Na₂SO₄ verwendet. Die Degradation der unterschiedlichen Proben wurde verglichen und bewertet, um die Korrosionsstabilität zu beurteilen. Dafür wurden Korrosionsstrom und Korrosionspotential vor und nach der statischen Polarisierung verglichen. Des Weiteren wurden die Proben optisch und mittels EDX analysiert. Elementanalysen (ICP-OES) des Elektrolyten nach dem Korrosionstest gaben ebenfalls Aufschluss darüber, wie gut das unterliegende Substrat z. B. Edelstahl von der Schutzschicht während der Polarisierung geschützt wurde. Außerdem wurden Kontaktwiderstände am IET-4 vor und nach dem Korrosionstest gemessen.

Abbildung 5 zeigt die ICP-OES Analyse (links) und die am IET-4 gemessenen Kontaktwiderstände (rechts) unterschiedlicher PVD-Proben. Bei der Analyse der Elemente im Elektrolyten lässt sich erkennen, dass beim unbeschichteten Substrat (316l) am meisten Fe, Cr und Ni im Elektrolyten gefunden wurden, was für die höchste Auflösung und die geringste Korrosionsbeständigkeit während der Polarisierung spricht. Die Menge an Fe, Cr und Ni wurde durch die Titanschicht (316l_Ti_1) und durch die TiN-NbN-Doppelschicht (316l_TiN_NbN)

zunächst reduziert, was einen erhöhten Schutz beweist. Noch mehr Schutz vor der Korrosion wurden durch die beiden verbesserten Ti-Nb-Doppelschichten erreicht.

316I_Ti_Nb_2 wurde dabei bei einer um 150 °C erhöhten Temperatur gegenüber 316I_Ti_1 und 316I_TiN_NbN beschichtet, was zu einer dichteren Schicht geführt hat. Diese Schicht konnte noch weiter verbessert werden. Neben der Temperatur wurde bei 316I_Ti_Nb_3 noch der Bias erhöht und die Wachstumsrate verringert, siehe Kapitel 1.4.2., was zu einer noch dichteren Schicht geführt hat, woraufhin die geringste Menge an Edelstahlbestandteilen im Elektrolyten gefunden wurden.

Die Einschätzung wurden auch bei der Messung der Kontaktwiderstände bestätigt, da die Probe 316I_Ti_Nb_3 den geringsten Widerstand nach dem Korrosionstest aufweist.

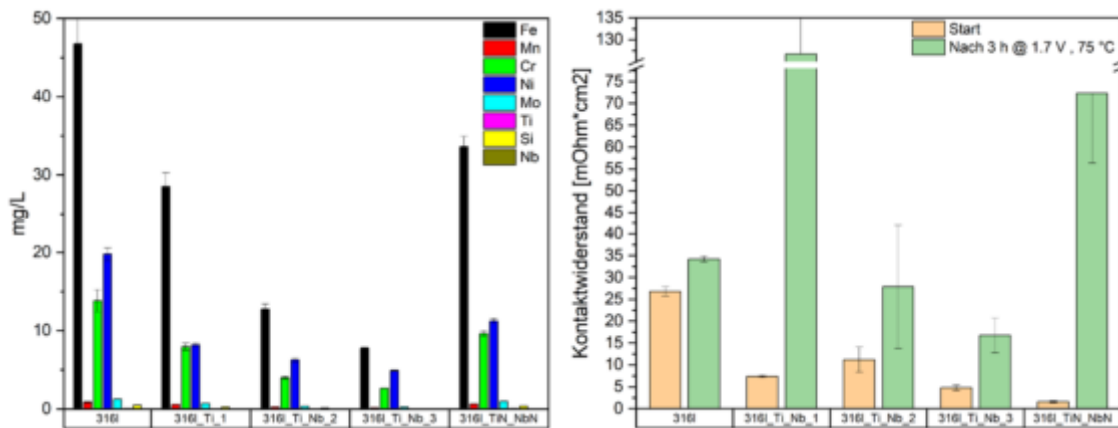


Abbildung 5: Links: Analyse der Elemente die nach der statischen Polarisation im Elektrolyten gefunden wurden. Rechts: Kontaktwiderstand vor und nach der statischen Polarisation. Die statische Polarisation dauerte 3 Stunden bei 80 °C, 1,7 V vs. Ag/AgCl bei pH-Wert 2 in einem Elektrolyten aus 0,1 M Na₂SO₄ der mit Schwefelsäure angesäuert wurde.

1.5.2. PEMWE Einzelzelltests am IET-4: Ersetzen der Edelmetallschutzschicht

Ergebnisse mit thermisch gespritzten Beschichtungen

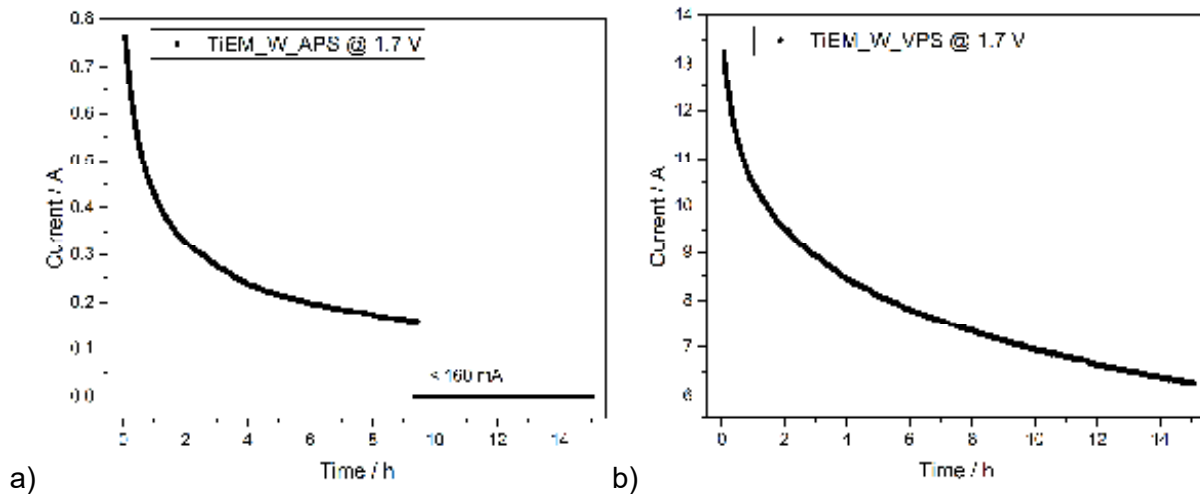
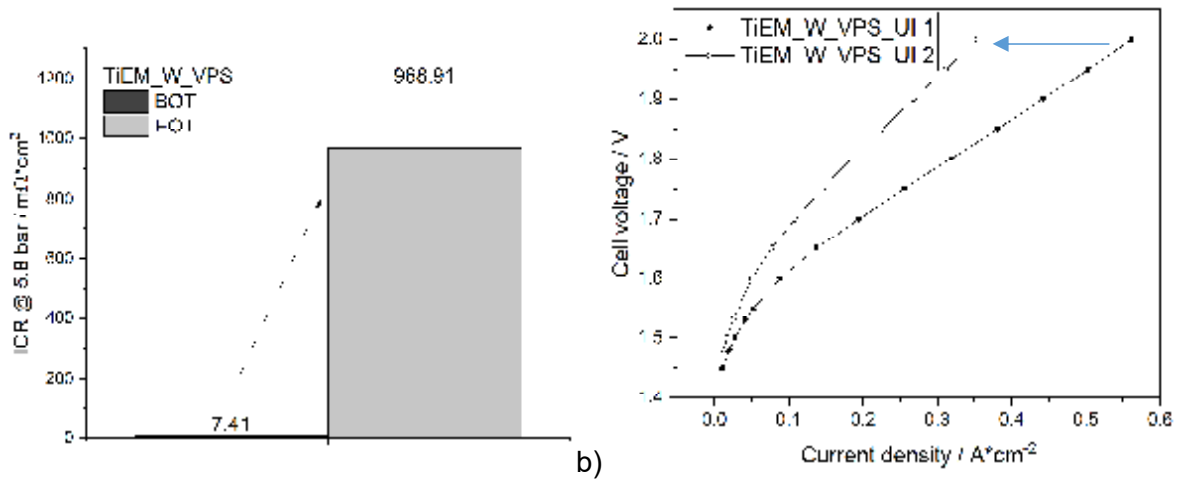


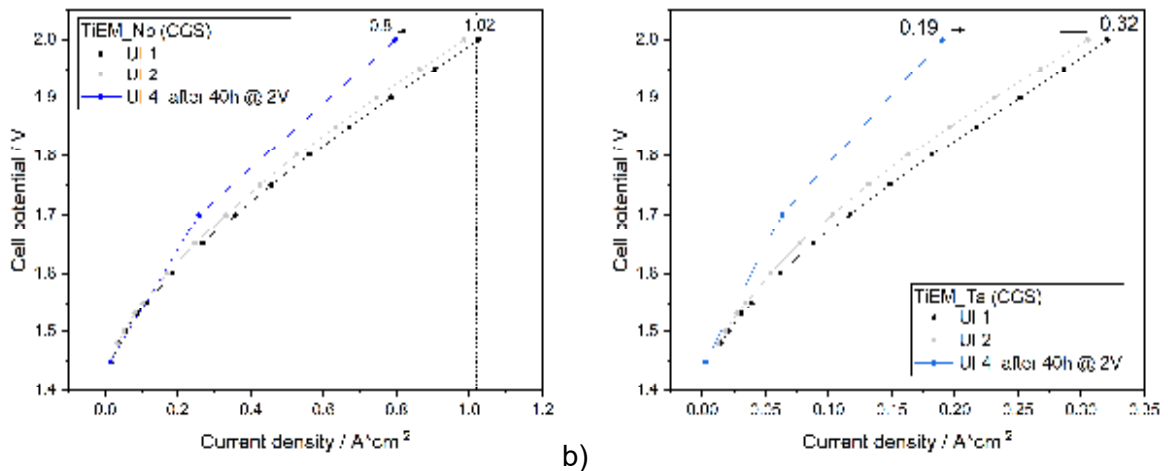
Abbildung 6: Stromverlauf während des Einfahrens bei 1.7 V Zellspannung von PEME Einzelzellen (17.64 cm², 80°C) mit wolframbeschichteten Anoden-PTLs mit a) Titan-Streckmetall mit Wolfram-APS Beschichtung und b) Titanstreckmetall mit Wolfram-VPS Beschichtung.

Wie in 1.4.2 dargestellt, wurden Titanstreckmetalle mittels APS und VPS mit Wolfram beschichtet. Während mit der APS-Beschichtung aufgrund von Oxidation während des Beschichtungsprozesses und damit verbundenem Übergangswiderstand der PTL bereits zu Testbeginn kaum Elektrolyse betrieben werden konnte (Abbildung a), konnte mit der VPS Beschichtung anfangs eine mittlere Stromdichte erreicht werden, welche jedoch innerhalb des Einfahrprozesses von 15 h stark abnahm (Abbildung b). Danach wurden zwei UI-Kurven aufgezeichnet, welche eine weitere starke Performanceabnahme zeigten (Abbildung 6b). Die Ursache der starken Leistungsabnahme liegt in der Zunahme des Kontaktwiderstands der PTL von 7.4 auf 969 mΩ*cm² (Abbildung 6a) durch Oxidation, welche anhand von EDX-Analysen nachgewiesen werden konnte. Zur Analyse der PTL-Widerstände wurde am IET-4 ein neuer Messaufbau entwickelt und in Betrieb genommen, mit welchem definierte Drücke angefahren werden können und so Anpressdrücke realisiert werden, welche einer mittleren Druckverteilung in PEMWE Einzelzellen entsprechen.

Wie bereits in 1.4.2 dargestellt, konnten Streckmetalle ohne Verschluss der Öffnungen mittels Kaltgasspritzen mit Niob und Tantal beschichtet werden. Die Anfangsstromdichten lagen mit 1 A/cm² und 0.32 A/cm² jedoch hinter der Zielstromdichte von 2.44 A/cm², es war eine schnelle Abnahme der Stromdichte nach 40 h Elektrolysebetrieb zu beobachten (Abbildung 7a und b).



a) Kontaktwiderstand (ICR) des Wolfram-VPS beschichteten Streckmetalls vor und nach dem PEMWE-Zelltest außerhalb der Elektrolysezelle gemessen zwischen zwei goldbeschichteten Kupferblöcken bei einem Anpressdruck von 5.8 bar; b) UI-Kurven @ 80°C (17.64 cm^2 aktive Fläche) mit Wolfram-VPS beschichteter Anoden-PTL, Substrat: Titan-Streckmetall (TiEM).



a) UI-Kurven @ 80°C (17.64 cm^2 aktive Fläche) mit via Kaltgasspritzen beschichteten Anoden PTLs (Titan-Streckmetalle, TiEM) a) mit Niobbeschichtung; b) mit Tantalbeschichtung.

Ergebnisse mit Beschichtungen physikalischer Gasphasenabscheidung

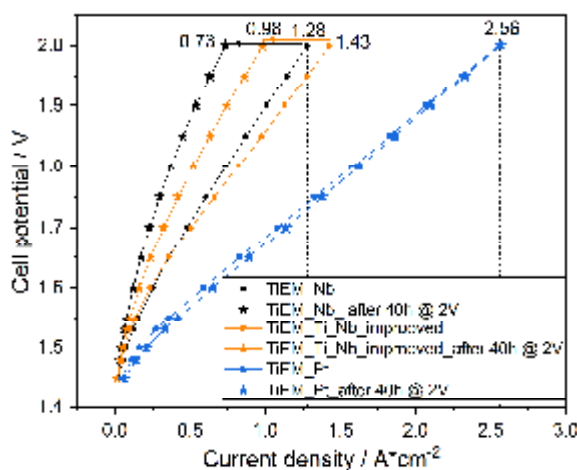


Abbildung 8: UI-Kurven @ 80°C (17.64 cm^2 aktive Fläche) mit Nb-beschichteten (PVD) Titan-Streckmetallen.

Zur Untersuchung, ob die Beschichtungsmethode und Morphologie der Beschichtung einen Einfluss auf die Zellperformance hat, wurden Niobbeschichtungen außer über den in 1.4.2 beschriebenen thermischen Spritzprozess auch mittels physikalischer Gasphasenabscheidung auf Streckmetalle von **Bender**, Titansinterkörper PTLs von **GKN** sowie kommerziell erhältliche Titanvliese von Bekaert aufgebracht. Eine exemplarische Übersicht der Ergebnisse gibt Abbildung 8, welche Ergebnisse mit Niobschichten auf Titanstreckmetallen zeigt. Ergebnisse mit allen anderen PTL-Substraten waren ähnlich bis übereinstimmend mit den Ergebnissen auf Streckmetallen. Durch die in 1.4.2 beschriebene Optimierung der Beschichtungsparameter von gesputterten Niobbeschichtungen konnte die Anfangsstromdichte von 1.28 A/cm^2 auf 1.43 A/cm^2 erhöht werden. Eine Abnahme der Stromdichte während des Elektrolysebetriebs konnte dadurch jedoch nicht verhindert werden. Bereits nach einer Betriebsdauer von 40 h sank die Stromdichte um 0.55 A/cm^2 (TiEM_Nb) bzw. 0.45 A/cm^2 (TiEM_Ti_Nb_improved). Zudem blieben die erreichten Stromdichten hinter der Zielstromdichte für Titanstreckmetalle von 2.56 A/cm^2 , welche mit Platinbeschichtung erreicht werden konnten (Abbildung 8, blaue Kurven). Weitere Iterationen von Niobbeschichtungen, teilweise mit einer Titan-Zwischenschicht, wurden auf Titan- und Edelstahlstreckmetallen appliziert und in PEMWE Einzelzellen getestet. Mit Nb beschichteten 316l Streckmetallen wurden nach den Zelltests Eisen und Chrom per EDX auf der MEA detektiert und die Konzentrationen von Fe und Cr im Wasser am Auslass der Zellen war etwas höher bei einfach mit Nb beschichteten Edelstahl-PTLs als mit zweifach mit Titan und Niob beschichteten 316l-PTLs. Die Verbesserung der Korrosionsstabilität bei Verwendung einer Titan-Zwischenschicht auf Edelstahlstreckmetall mit Niobbeschichtung könnte entweder auf die höhere Gesamtdicke der Zweifachbeschichtung oder die bessere Haftung von Titan auf Edelstahl im Vergleich zu Niob zurückzuführen sein. Insgesamt konnte die Dichte der Niobschicht und damit die Anfangszellperformance verbessert werden, jedoch führte die Oxidation von Niob auch bei diesen Schichtsystemen zu keiner anwendungsrelevanten Performance. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Korrosion insbesondere auf der Rückseite der Edelstahlstreckmetalle auftrat, da die Platinbeschichtung in diesem Bereich nicht ausreichend haftete. Dies erschwert eine direkte Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit der Ti+Nb-Schicht auf der Vorderseite, da der beobachtete Stromdichteabfall nicht eindeutig dieser Schicht zugeordnet werden kann. Im Vergleich dazu zeigte die verbesserte Ti+Nb-Schicht im Korrosionstest mit dem Drei-Elektroden-Aufbau eine deutlich höhere Stabilität als die erste Version, was darauf hindeutet, dass der tatsächliche Schutzmechanismus der Schicht in der Elektrolysezelle möglicherweise durch die unzureichende Platinhaftung auf der Rückseite der Streckmetalle überlagert wurde.

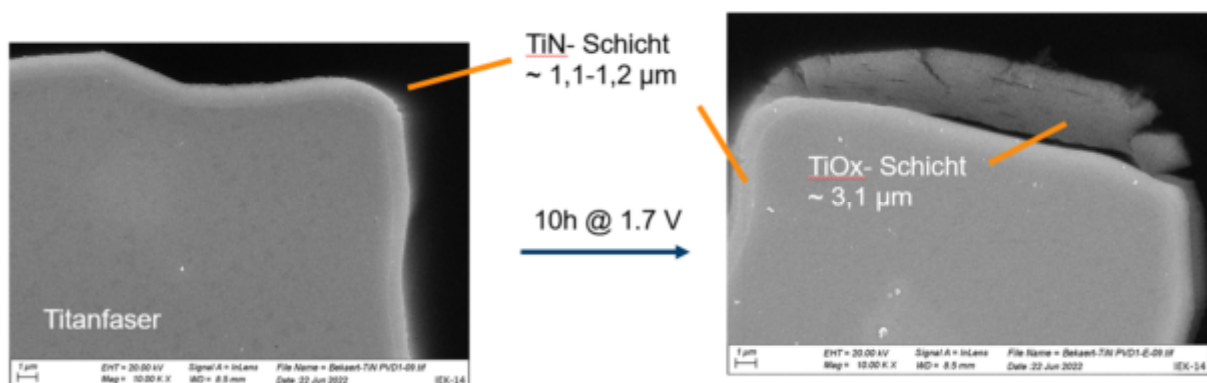


Abbildung 9: Rechts: Querschnitt eines mit TiN besputterten Titanvlieses (Bekaert); Links: Querschnitt einer TiN beschichteten Titanfaser mit via EDX nachgewiesener Oxidation nach 10 h Elektrolysebetrieb bei 1.7 V.

Abbildung 9 zeigt zwei Querschnitte eines mit Titanitrid besputterten Titanvlieses. Auf dem linken Bild ist der initiale Zustand der TiN-Beschichtung gezeigt und rechts die oxidierte Schicht nach Elektrolysebetrieb. Der Einfluss der sich während des Elektrolysebetriebs bildenden Oxidschicht spiegelte sich auch anhand der Strom-Zeitkurve bei 1.7 V wieder. Während zu Testbeginn 1 A/cm² erreicht wurden, war nach 10 h aufgrund des starken Anstiegs des PTL-Widerstands aufgrund der Oxidation des Titanitrids kein Elektrolysebetrieb mehr möglich. Zudem wurden TiN-Beschichtung mittels APS deponiert und gasnitrierte PTLs im Elektrolysebetrieb getestet. Mit einer gasnitrierten PTL war der Elektrolysebetrieb über 10 h hinaus möglich, jedoch bei einer geringen Stromdichte von 0.08 A/cm². Mit der APS-Beschichtung wurde nur eine Stromdichte von 0.066 A/cm² erreicht, welche bereits in der ersten Stunde um 37% abnahm. Analog zu dem Zweischichtsystem Titan-Niob (PVD) wurde ein Zweischichtsystem aus Titanitrid und Niobnitrid auf ein Titanstreckmetall deponiert. Die maximal erzielten Stromdichten waren 0.04 A/cm². Nitride sind folglich aufgrund schneller Oxidation und dem damit verbundenen Anstieg des Kontaktwiderstands nicht als PTL-Beschichtung geeignet.

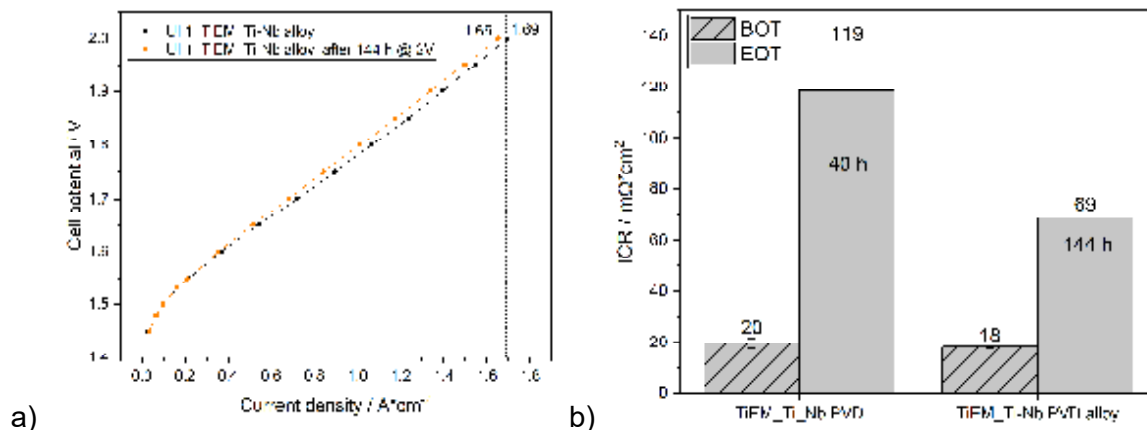


Abbildung 10: a) UI-Kurven @ 80°C (17.64 cm² aktive Fläche) mit Titan-Niob Legierungsbeschichtung (PVD) auf Titanstreckmetallen; b) Kontaktwiderstände (ICR) von Titanstreckmetallen mit reiner Titan und Niob-Beschichtung und Titan-Niob-Legierungsbeschichtung vor und nach 40 h bzw. 144 h PEMWE-Zelltest außerhalb der Elektrolysezelle gemessen zwischen zwei goldbeschichteten Kupferblöcken bei einem Anpressdruck von 5.8 bar.

Nachdem reine Beschichtungen von Niob aufgrund von Oxidation nicht weiter optimiert werden konnten, wurden Legierungen der Metalle mit Titan erprobt. Abbildung 10a zeigt UI-Kurven mit einer Titan-Niob PVD-Legierungsbeschichtung, mit welcher über 144 h, im Gegensatz zu einer reinen Nb-Beschichtung in Kontakt mit der Anoden-Katalysatorschicht (Abbildung 8), eine nahezu stabile Zellperformance erzielt werden konnte (Abbildung 10a). Eine Ursache für diesen unterschiedlichen Verlauf sind die in Abbildung 10b gezeigten Entwicklungen der PTL-Widerstände. Die Widerstandszunahme der reinen Niobbeschichtung fiel trotz kürzerer Versuchsdauer größer aus, als bei der Legierungsbeschichtung. Auffällig ist jedoch, dass die Zellperformance mit der Legierungsbeschichtung trotz Zunahme des ex-situ gemessenen PTL-Widerstands nahezu stabil blieb. Hier wäre anhand der Widerstandszunahme eine stärkere Abnahme der Stromdichte zu erwarten. Daher ist zu vermuten, dass weitere Effekte wie die thermische Leitfähigkeit der PTL und dem damit verbundene Einfluss auf die Kinetik der Wasserspaltung eine Rolle spielen und/oder die Querleitfähigkeit der Katalysatorschicht eine Widerstandszunahme der PTL bis zu einem bestimmten Punkt kompensieren kann. Gleichartige und weitere Legierungsbeschichtungen verschiedener Zusammensetzungen wurden auf Titanstreckmetallen und Titanvliesen getestet. Mit einer Legierungsbeschichtung auf Titanvlies konnte eine maximale Stromdichte von 2 A/cm² erreicht werden, welche auch nach 144 h stabil blieb. Dies entspricht der während

des Projekts höchsten gemessenen Stromdichte ohne Edelmetallbeschichtung. Zukünftig ist zu untersuchen, ob diese Stabilität auch über längere Versuchszeiten erhalten bleibt.

Zusammenfassend unterlagen alle getesteten edelmetallfreien Beschichtungsmaterialien einer Zunahme des Widerstands aufgrund von Oxidation und sind daher noch nicht als Ersatz für Platin einsetzbar. Eine Optimierung von edelmetallfreien Legierungsbeschichtungen ist möglicherweise dennoch eine Möglichkeit einen stabilen Elektrolysebetrieb aufrechtzuerhalten, da mit diesen auf Titanvliesen über 144 Betriebsstunden eine stabile maximale Stromdichte von 2 A/cm^2 bei 2 V Zellspannung erzielt werden konnte, was einer um etwa 31 % verringerten Leistung im Vergleich zu platinbeschichteten Titanvlies-PTLs entspricht.

Die Untersuchungen im Rahmen des Projekts zeigten, dass unter den extrem korrosiven Bedingungen an der Anodenseite von PEM-Elektrolyseuren nahezu alle ausgewählten Materialien zu Korrosion oder Oxidbildung neigen. So bildeten sich beispielsweise bei Schutzschichten aus TiN, welche mittels APS, PVD und Gasnitrieren aufgebracht wurden, während des Elektrolysebetriebs Passivschichten aus Ti_yO_x . Da das Oxid weniger leitfähig ist als TiN oder reines Titan wurde der Elektrolysebetrieb durch die Oxidbildung reduziert. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Wolfram (APS und VPS), Niob (APS, CGS, PVD), Niobnitrid (PVD) und Tantal (CGS, PVD) beobachtet. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass eine Verwendung dieser undotierten Materialien, welche sich nach Ergebnissen der Literaturrecherche aufgrund ihrer sehr guten elektrischen Leitfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit in anderen Anwendungsgebieten als potenziell geeignete Beschichtungen herauskristallisiert hatten, als Schutzschicht in der PEMWE nicht sinnvoll ist. Mit diesen Ergebnissen wurde der Fokus auf Materialien, die leitfähige Oxidschichten bilden können, verschoben. Erste Ergebnisse von unterschiedlichen Materialkombinationen, die mittels PVD erzeugt wurden, sind vielversprechend und sollen in zukünftigen Projekten weiter untersucht werden.

1.5.3. PEMWE Einzelzelltests am IET-4: Ersetzen des Titan-Substrats

Zur Reduktion des Titangehalts von Anoden-PTLs waren zwei verschiedene Edelstahlsubstrate im PEMWE-Einzelzelltest: 316l Streckmetalle von **Bender** und 316l Streckmetall-Vlies Kombinationen mit 8 und 22 μm dicken Vliesfasern von **GKN**. Als Korrosionsschutz kamen wie in 1.4.1 beschrieben Titanbeschichtungen via PVD und Kaltgasspritzen zum Einsatz. Während die Vliese aufgrund ihres, im Vergleich zu den Streckmetallen, geringeren Porendurchmessers nur mittels PVD beschichtet werden konnten, war es möglich die Korrosionsschutzwirkung einer dickeren Kaltgasbeschichtungen auf Streckmetallen zu testen. Alle PTLs wurden zusätzlich mit einer dünnen Pt-Kontaktschicht besputtert ($37.5 \pm 1.4 \text{ nm}$).

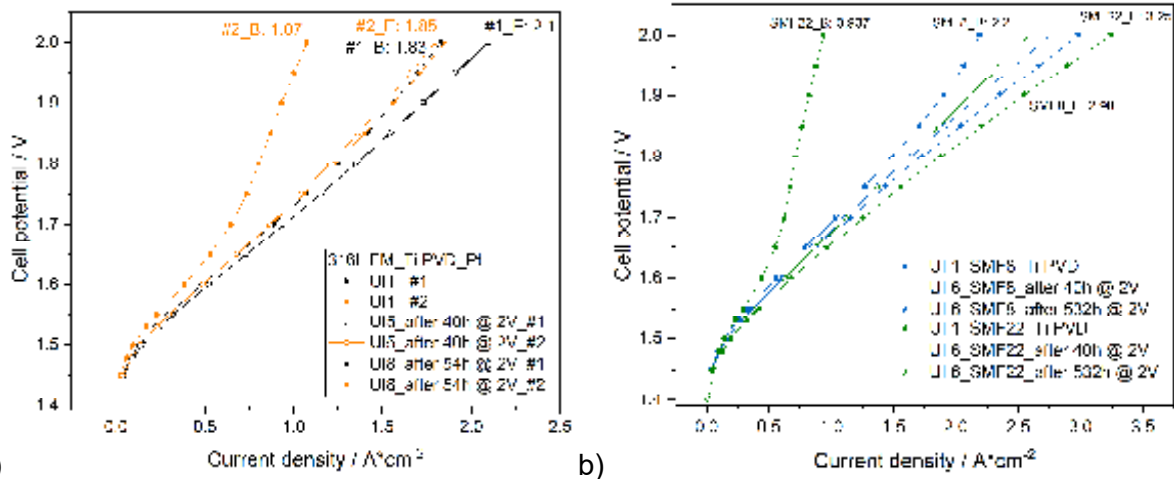


Abbildung 11: UI-Kurven @ 80°C (17.64 cm² aktive Fläche) mit Titan beschichteten (PVD) Edelstahl-PTLs; a) Zwei gleichartige PEMWE-Einzelzellen mit 316l Streckmetallen (Bender); b) 316l Streckmetall-Vlies (GKN) mit 8 µm (SMF8) und 22 µm Fasern (SMF22).

Die in Abbildung 1c und d dargestellten 316l Streckmetall-Vlies PTLs mit einer durchschnittlichen Faserdicke von 22 µm und 8 µm wurden in PEMWE-Einzelzellen zu Testbeginn nach einem 15-stündigen Einfahrschritt (BOT) nach 40 h und 532 h Betrieb bei 2 V mittels UI-Kurve charakterisiert (Abbildung 11b). Die starke Verschiebung der Kurven von Testbeginn und nach 40 h zu höheren Stromdichten zeigt, dass, anders als mit Standard-PTLs, der Einfahrprozess nach dem 15-stündigen Einfahrschritt noch nicht abgeschlossen war. Obwohl die Versuchsdauer mit Titan-PVD beschichteten 316l Streckmetallen kürzer war, war auch mit diesen PTLs ein längerer Einfahrprozess von mindestens 40 h zu beobachten (Abbildung 11a). Unabhängig des PTL Substrats war bei allen vier PEMWE Einzelzellen eine Verbesserung der Performance zu sehen, bei den Streckmetall-Vlies-Kombinationen bis in den Bereich von Standard-PTLs und darüber hinaus (Abbildung 11b, SMF8_E und SMF22_E). Ob der gesamte gemessene Strom von 3.25 A/cm² auf Elektrolyse zurückzuführen ist oder Nebenreaktionen durch Edelstahlkorrosion dazu beigetragen haben, ist nicht auszuschließen, jedoch aufgrund der niedrigen gefundenen Konzentrationen an Edelstahlbestandteilen im Wasser der Zellausgänge mittels ICP-MS Analyse unwahrscheinlich. Auch Kurzschlüsse sind nicht auszuschließen aber ebenfalls unwahrscheinlich, da kein Stromfluss unterhalb der Zersetzungsspannung beobachtet wurde.

Anhand der Zellperformance und der niedrigen Konzentration an Edelstahlbestandteilen im Wasser der Zellausgänge, sowohl mit den Streckmetallen als auch den Vliesen, ist davon auszugehen, dass bereits mit den vergleichsweise dünnen PVD-Beschichtungen eine hinreichende Korrosionsstabilität erreicht werden kann. Weitere Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Zellperformance sind jedoch nötig, da die maximale Stromdichte der beiden Zellen mit titanbeschichteten 316l-Streckmetallen zwischen 1.85 und 2.1 A/cm² streute und es Unterschiede der aus Impedanzspektren extrahierte Ladungstransfer-Widerstände gab, was sich in der Lage der UI-Kurven widerspiegelt.

Die in Abbildung 1a und b gezeigten Edelstahl-Streckmetalle mit Titan-Kaltgasschicht wurden ebenfalls als Anoden-PTLs in PEMWE Einzelzellen auf ihren Einfluss der elektrochemischen Performance der Elektrolyse charakterisiert. Dabei wurden verschieden dicke Kaltgasbeschichtungen von 33 µm, 48 µm und 60 µm deponiert. Der Vergleich mit einer durchschnittlichen UI-Kurve mit Standard Titan-PTLs (Pt beschichtetes Titanvliese von

Bekaert) zeigt, dass eine Anfangsperformance nahe des Standards erzielt werden konnte (2.3 A/cm² – 2.5 A/cm² bei 2V).

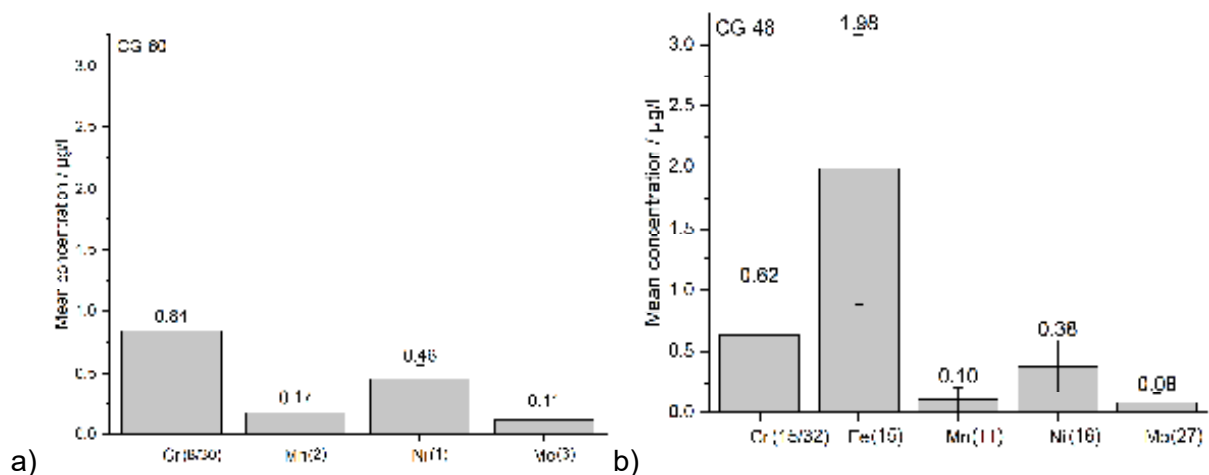


Abbildung 12: Mittlere Konzentrationen von Fe, Cr, Mn, Ni und Mo aus dem Anoden- und Kathodenauslass während 1000-stündiger PEMWE-Einzelzellentests bei 2 V mit 316L-Mesh-Anoden-PTLs mit verschiedenen dicken Ti-Schutzbeschichtungen. Die Anzahl der Proben, in denen der jeweilige Analyt gefunden wurde, ist in Klammern angegeben; a) PEMWE-Einzelzellentest mit 60 ± 16 µm beschichteten PTLs (CG-60); b) PEMWE-Einzelzellentest mit 48 ± 16 µm beschichteten PTLs (CG-60).

Für Langzeittests von 1000 h und zur Untersuchung der Korrosionsstabilität wurden die mit Titanbeschichteten 316L-Streckmetalle dem Projekt HyInnLyze übergeben. Hier zeigte sich, dass mit 60 µm dicken Beschichtung nach 1000 h eine verbesserte Zellperformance von 2.8 A/cm² bei 2V und eine hinreichende Korrosionsstabilität erzielt werden konnten. 316L-Streckmetall PTLs mit 33 µm und 48 µm dicken Kaltgasbeschichtungen waren ebenfalls für 1000 h im PEMWE-Einzelzelltest. Die höchsten erreichten Stromdichten betragen 2.86 A/cm² nach 166 Betriebsstunden. Jedoch fiel die Stromdichte der Zellen mit 48 µm beschichteten nach 1000 h auf 2.55 A/cm². Da sich die Kontaktwiderstände aller mit Titan-Kaltgas beschichteten Streckmetalle ähnlich und nur geringfügig um 1.8 mΩ* cm² anstiegen, ist der Performanceverlust mit 48 µm und 33 µm dicken Kaltgasbeschichtungen möglicherweise auf ein leicht höheres Korrosionslevel zurückzuführen, da mit diesen PTLs eine Emission von durchschnittlich 2 ± 1 µg/l Eisen detektiert wurde. Mit 60 µm Kaltgasbeschichtungen wurde kein Eisen im Wasser der Zellausgänge gefunden. Auch die Membran-Elektrodeneinheiten waren frei von Eisen nach dem Zelltest. Chrom, Mangan, Nickel und Molybdän wurde in bei allen Zelltests mit Titan-Kaltgas beschichteten 316L-Streckmetallen im Wasser gefunden, wobei mit der dünneren Beschichtung von 48 µm mehr Proben betroffen waren. Daher und aufgrund der Emission von Eisenionen ist davon auszugehen, dass mit 60 µm dicken Beschichtungen ein besserer Korrosionsschutz erzielt werden konnte. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass Elektrolyse mit edelstahlbasierten PTLs bei Verwendung einer hinreichend dicken Korrosionsschutzschicht für mindestens 1000 h möglich ist.

Zusammenfassend wurden 316L Streckmetalle (Bender) und 316L Streckmetall-Vlies Kombinationen mit 8 und 22 µm dicken Vliesfasern (GKN) erfolgreich mit Titan beschichtet, um Titan als Grundmaterial der PTL einzusparen. Für die Streckmetalle erwies sich sowohl die Beschichtung mittels CGS als auch PVD als geeignet, bei den Streckmetall-Vlies Kombinationen wurden mit dem PVD-Prozess Erfolge erzielt. In beiden Fällen wird neben Titan eine zusätzliche gesputterte Platinschicht benötigt, welche die Passivierung des Titans verhindert und als Kontaktschicht zur Katalysatorschicht dient. Sowohl die mit Titan beschichteten 316L Streckmetalle als auch die Streckmetall-Vlies Kombinationen erzielten

vielversprechende Resultate in den PEMWE-Testzellen und zeigen so eine effektive Möglichkeit den Titanverbrauch zu verringern.

1.6. Arbeitspaket 6 – Skalierung der Prozesskette

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Forschungszentrum Jülich	Kosten in €
Personal (primär Doktorand)	325134
Materialkosten wie Pulver (TiN, Ti, Nb) und Brennerersatzkomponenten	23975
Dienstreisen: primär die Summer School und EUROCORR2024	4697
Gesamt	353807
Geplant	335339
Differenz	18468

Der größte Posten waren die Personalkosten (33MM Doktorand (Tim Sievert) plus 1.5 MM betreuende Wissenschaftler). Zum Erreichen der Ziele war ein verstärkter Personaleinsatz nötig. Die Zusatzkosten werden vom Forschungszentrum getragen.

3. Angemessenheit und Notwendigkeit der geleisteten Aufwände

4. Nutzung und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse tragen wesentlich zur Forschung im Bereich der PEM-Elektrolyse bei. Durch die Untersuchung des Oxidationsverhaltens verschiedener Beschichtungen konnte nicht nur ein tiefergehendes Verständnis für die Stabilität potenzieller Schutzschichten gewonnen, sondern auch die Möglichkeit des Einsatzes von Edelstahl als kostengünstigere Alternative diskutiert werden. Die Vorstellung dieser Ergebnisse auf Konferenzen und Tagungen steigerte die Sichtbarkeit und den Mehrwert der Forschung für die Weiterentwicklung der PEM-Technologie.

Darüber hinaus wurde wertvolle Expertise in der Entwicklung dichter Korrosionsschutzschichten auf fragilen, porösen Substraten erlangt. Die Anwendung unterschiedlicher Beschichtungsmethoden eröffnet neue Wege für die gezielte Optimierung von Schutzschichten. Insbesondere zeigt sich die Möglichkeit, Titan über das Kaltgasspritzen (CGS) aufzubringen, wodurch Materialkosten reduziert und die industrielle Skalierbarkeit verbessert werden könnten.

5. Fortschritt des Stands der Technik während der Projektlaufzeit

Auf dem Gebiet der edelmetallfreien Beschichtungsmaterialien für Anoden-PTLs konnten wertvolle Erkenntnisse gewonnen werden, da neue Materialien auf ihre Oxidations- und Korrosionsstabilität geprüft wurden. Des Weiteren wurden neue Edelstahlschichten für Anoden-PTLs erfolgreich in PEMWE Einzelzellen eingesetzt.

6. Veröffentlichung der Ergebnisse

- T. Sievert, S. Zerressen, M. Bram, A. Glösen, K. Bender, O. Guillon, R. Vaßen: Cold Gas Spraying of Titanium on Stainless Steel to enhance Corrosion Protection inside Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers, Surface and Coatings Technology, RIPT-Special Issue, submitted 2024
- T. Sievert, S. Zerressen, M. Bram, A. Glösen, S. Uhlenbruck, O. Guillon, R. Vaßen: Development of coatings for corrosion protection inside PEM electrolyzers, Poster at European Corrosion Congress 2024
- T. Sievert, S. Zerressen, M. Bram, A. Glösen, K. Bender, O. Guillon, R. Vaßen: Deposition of titanium on stainless steel expanded metals using cold gas spraying as an alternative for titanium fleeces in PEM electrolyzers, Poster at 11 RIPT 2024
- T. Sievert, S. Zerressen, M. Bram, A. Glösen, K. Bender, O. Guillon, R. Vaßen: Development of protective coatings for stainless steel porous transport layers in PEM electrolyzers via cold gas spraying, Poster at Aachen Hydrogen Colloquium 2024
- S. Zerressen, T. Sievert, A. Glösen, R. Vaßen, M. Müller, K. Bender, U.-P. Apfel, R. Peters: Stainless steel based Porous Transport Layers for Polymer electrolyte water electrolysis cells, Poster at Aachen Hydrogen Colloquium 2024
- R. Vaßen, T. Sievert, M. Bram, S. Uhlenbruck, A. Glösen, S. Zerressen, K. Bender, O. Guillon: Corrosion Resistant Coatings for PEM Electrolysis, Presentation at Aachen Hydrogen Colloquium 2023
- T. Sievert, S. Zerressen, M. Bram, A. Glösen, S. Uhlenbruck, O. Guillon, R. Vaßen: Protective Coatings for Porous Transport Layers in PEM Electrolysis Cells, Poster at Aachen Hydrogen Colloquium 2022

Literatur:

[1] J. Mo et al. "Investigation of titanium felt transport parameters for energy storage and hydrogen/oxygen production", 2015, DOI 10.1016/j.ijhydene.2015.07.061.

[2] <https://www.magnelimaterials.com/what-we-do>, abgerufen am 21.02.2025

[3] H. Wakayama, "Low-Cost Bipolar Plates of Ti4O7-Coated Ti for Water Electrolysis with Polymer Electrolyte Membranes", 2021, DOI 10.1088/2053-1591/ad666e.

[4] F. M. El-Hossary et al., "Properties of Titanium Oxynitride Prepared by RF Plasma", 2015, DOI 10.4236/aces.2015.51001.

[5] A. Kellenberger et al. “Towards Replacing Titanium with Copper in the Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Water Electrolysis”, 2022, DOI 10.3390/ma15051628.

[6] S. Lædre et al., “Materials for Proton Exchange Membrane water electrolyzer bipolar plates”, 2017, DOI 10.1016/j.ijhydene.2016.11.106.

[7] N. F. Daudt et al., “Powder metallurgical production of 316L stainless steel/Niobium composites for Proton Exchange Membrane Electrolysis Cells”, 2019, DOI 10.1080/00325899.2019.1607461.

[8] S. Stiber et al., “A high-performance, durable and low-cost proton exchange membrane electrolyser with stainless steel components”, 2022, DOI 10.1039/D1EE02112E.