Abschlussbericht zum Verbundprojekt

Femtosekundenlaser-Strukturierung und Oberflächenfunktionalisierung zur Minimierung der elektrischen Kontakt- und Massentransportwiderstände bei gleichzeitiger Erhöhung der Lebensdauer von Protonenaustauschmembran(PEM)-Wasserelektrolyseuren (FemtoPEM)

Bericht des Instituts für Solarenergieforschung (ISFH)

Teilvorhaben: Beschichtung, physikalische Charakterisierung und Ex-situ Schnellalterungstests

Förderkennzeichen: 03SF0612B
Laufzeit des Vorhabens: 01.03.2021 – 31.05.2024

Projektleiter ISFH: Dr. Rolf Reineke-Koch (01.07.2021 - 31.12.2022)
Projektleiter ISFH: Dr. Arne Dittrich (01.01.2023 - 31.05.2024)
Koordinator Verbund: Prof. Dr.-Ing. Richard Hanke-Rauschenbach

Autoren: A. Dittrich, D. C. Walter

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Institut für Solarenergieforschung Hameln/Emmerthal (ISFH)
Am Ohrberg 1, 31860 Emmerthal
Tel. 05151-999-635, Email dittrich@isfh.de

GEFÖRDERT VOM
Bundesministerium für Bildung und Forschung

Projektträger Jülich
Forschungszentrum Jülich

Inhaltsverzeichnis

1. Kurzbericht ... 3
1.1. Aufgabenstellung und Stand der Technik ... 3
1.2. Ablauf des Vorhabens ... 4
1.3. Wesentliche Ergebnisse ... 4
2. Darstellung der erzielten Ergebnisse ... 5
2.1 AP 2.1 Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) ... 5
2.2 AP 2.2 Ex-situ Schnellalterungstests ... 6
2.3 AP 2.3 Physikalische Charakterisierung ... 13
3. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises ... 23
4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit ... 23
5. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans ... 24
6. Bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens ... 24
7. Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes ... 25
8. Literaturverzeichnis ... 25

1. Kurzbericht

1.1. Aufgabenstellung und Stand der Technik

Die Wasserelektrolyse mit Protonenaustauschmembran (auch PEM-Elektrolyse) gilt als eine der besten Möglichkeiten, Wasserstoff aus Erneuerbaren Energien herzustellen. Um die Kosten zu senken, müssen sich die Effizienz der Technologie und die Lebensdauer der eingesetzten Elektrolyseure allerdings erheblich steigern.
Hier setzt das Projekt FemtoPEM an. Ein für die Effizienz entschiedenes Bauteil einer klassischen PEM-Elektrolysezelle ist die poröse Transportschicht aus Titan (Ti-PTL), die ursprünglich für die Filtertechnik entwickelt wurde. Sie befindet sich auf der Anoden-Seite zwischen der Bipolarplatte, und der katalysatorbeschichteten Membran (siehe Abbildung 1). Die Ti-PTL hat die Aufgabe das zu spaltende Wasser zur Membran hin- und das produzierte Sauerstoffgas möglichst widerstandsarm abzutransportieren. Gleichzeit muss die Ti-PTL den elektrischen Strom möglichst verlustfrei zwischen Bipolarplatte und der Reaktionszone an der katalysatorbeschichteten Membran transportieren.
Die Idee des Projektes FemtoPEM ist nun die Ti-PTL über eine Oberflächenfunktionalisierung mittels Femtosekundenlaser-Strukturierung und physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) so zu bearbeiten, dass eine Minimierung der elektrischen Kontakt- und Massentransportwiderstände um mindestens 40% bzw. 55% erreicht wird. Die Oberflächenfunktionalisierung mittels PVD und deren Charakterisierung ist zentrale Aufgabe des ISFHs innerhalb des Projekts. Gleichzeitig soll eine Erhöhung der Lebensdauer bzw. Reduzierung der Degradationsrate erreicht werden.
Ein weiteres Ziel ist es die spezifischen Überspannungen und Verlustmechanismen, die einen Effizienzverlust verursachen, qualitativ und quantitativ zuordnen zu können. Überspannung in der Zelle können beispielweise durch eine ungleichmäßige Kontaktierung der Ti-PTL an die katalysatorbeschichtete Membran verursacht werden.
Des Weiteren sollen die im Verlauf des Projektes entwickelten und etablierten Methoden im Bereich der Oberflächenfunktionalisierung in einen industriell relevanten Prozess vorbereitet werden. Dies dient als wichtiger Baustein für aufbauende Projektvorhaben.

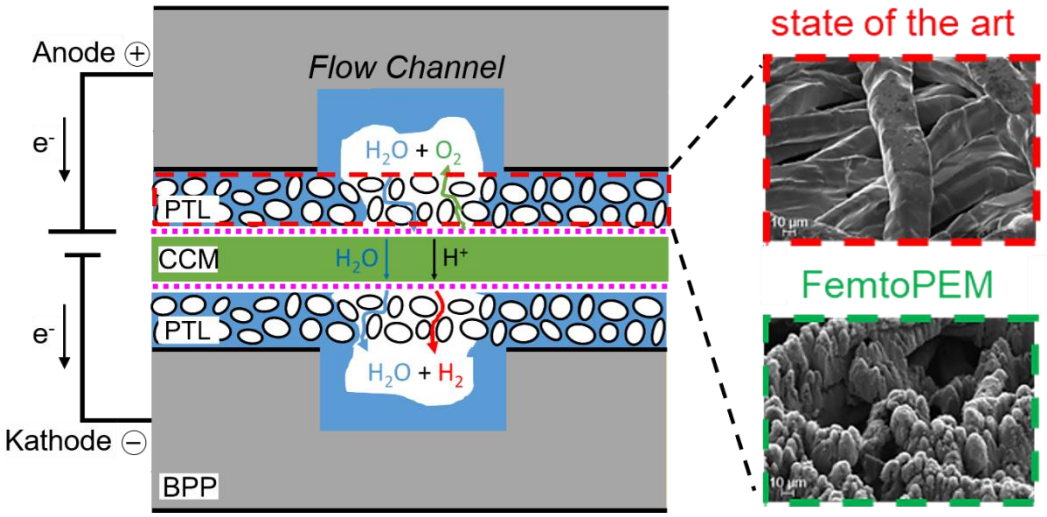

Abbildung 1: Schematischer Querschnitt einer PEM-Wasserelektrolysezelle einschließlich einer Verdeutlichung der neuartigen Oberflächenfunktionalisierung der Titan-basierten PTL-Komponente mit Laserstrukturierung und PVD-Beschichtung an der Anodenseite.

Das Konsortium des FemtoPEM-Projekts setzte sich aus dem Institut für elektrische Energiesysteme (IfES) der Leibniz Universität Hannover, dem Forschungszentrum Energiespeichertechnologien (EST) der Technischen Universität Clausthal und dem Institut für Solarenergieforschung (ISFH) zusammen. Zu den assoziierten Partnern gehörten BinNova GmbH & Co KG und Amphos GmbH.

1.2. Ablauf des Vorhabens

Die Bearbeitung des FemtoPEM-Projektes geschah in enger Zusammenarbeit und mit intensivem (Proben-) Austausch mit den Projektpartnern IfES und EST. Dabei hatte das EST in erster Linie die Aufgabe mithilfe eines Femtosekundenlasers die Oberfläche der Ti-PTLs unter Variation verschiedener Laserprozessparameter (u.a. Pulsenergie, Zeilenabstand und Prozessgasatmosphäre) zu strukturieren. Am IfES wurden dann die strukturierten Ti-PTLs vom EST sowie die beschichteten Ti-PTLs vom ISFH vor allem hinsichtlich ihrer Performance in der Elektrolysezelle unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Anpressdruck, etc.) gemessen.
Die wesentlichen Aufgaben des ISFHs bestanden zum einen darin, geeignete Parameter für Beschichtungen vielversprechender Materialien mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) zu finden und ex-situ Schnellalterungstests an modifizierten Ti-PTLs zur Untersuchung der Degradation durchzuführen. Zum anderen gehörte eine umfassende physikalische Charakterisierung der gelaserten und geätzten Strukturen sowie der Beschichtungen mittels Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie zu den Kernaufgaben. Dabei wurden gezielt Veränderungen der Oberflächen von modifizierten PTLs auf Grund der elektrochemischen Belastung in einer Elektrolysezelle untersucht.
Die agile ergebnisorientierte Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete und Teilaufgaben zwischen den Projektpartner führte dazu, dass neben der Laserstrukturierung am EST auch andere Methoden zur Oberflächenmodifikation wie Schleif- oder auch Ätzprozesse am ISFH durchgeführt wurden, um die Projektziele zu erreichen.

1.3. Wesentliche Ergebnisse

Bei der umfassenden Charakterisierung der gelaserten Ti-PTLs konnte eine raue Oberfläche mit konischen Laserstrukturen beobachtet werden, die wiederum mit einer Schicht aus feinen Nanopartikeln (Ablationsresten) bedeckt sind. Die Vergrößerung der Oberfläche im Vergleich zu einer nicht gelaserten Ti-PTL wurde vom EST quantifiziert und beträgt bis zu 300 %. Mittels Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und der Röntgendiffraktometrie (XRD) konnte die Bildung von Titannitrid (TiN) durch das Lasern in N_2-Atmosphäre nachgewiesen werden. Anders als erwartet, zeigten die laserstrukturierten Ti-PTLs bei den Messungen am IfES keine wesentliche Verbesserung der Elektrolyseperformance (siehe Bericht vom IfES).
Die Beschichtung der Ti-PTLs mit etwa ~ 50 nm dünnen Edelmetallschichten aus Iridium und Platin durch einen Magnetron-Sputterprozess zeigte bei den durchgeführten ex-situ Schnellalterungstests am ISFH sowie bei den Langzeitmessungen am IfES im Vergleich zur Referenz und anderen Modifikationen die geringste Degradation und die beste Elektrolyseperformance. Auch die in Salzsäure geätzten Ti-PTLs, bei denen mittels XRD die Bildung einer Titanhydrid-Schicht nachgewiesen wurde, schnitt bei den ex-situ Schnellalterungstests und den Langzeitmessungen deutlich besser ab als die unbehandelte Referenzprobe.
Die Beschichtung der Ti-PTLs mit unedlen Materialien wie Niob (Nb) und Titannitrid (TiN_x) sorgte hingegen sowohl bei den ex-situ Schnellalterungstests als auch bei der Langzeitmessungen für eine stärkere Degradation als bei der Referenzprobe. Eine Analyse der Ti-PTLs nach der Langzeitmessung offenbarte, dass ein oberflächennaher Einbau von Sauerstoff in die TiN_x-Beschichtung stattgefunden hatte, der zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstands führte. Bei der Nb beschichten Ti-PTL konnte nach der Langzeitmessung in der Elektrolysezelle sogar teilweise ein Auflösen der Nb-Schicht festgestellt werden.
Die Degradationsexperimente am ISFH haben insgesamt gezeigt, dass anhand der Ergebnisse der ex-situ Schnellalterungstests näherungsweise abgeleitet werden, wie sich die Degradation einer behandelten Ti-PTL bei einer Langzeitmessung im Vergleich zu einer unbehandelten Referenzprobe verhält.

2. Darstellung der erzielten Ergebnisse

Die Darstellung der erzielten Ergebnisse orientiert sich am Arbeitsplan des Projektantrags. Aufgrund der Themenvielfalt im FemtoPEM-Projekt ist es unmöglich, im Abschlussbericht alle Teilergebnisse aufzuführen. Die folgende Darstellung der erzielten Ergebnisse im Arbeitspaket 2 ist zum Teil Grundlage für zukünftige Veröffentlichungen.

2.1 AP 2.1 Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)

Das Arbeitspaket 2.1 verfolgte die Optimierung geeigneter Beschichtungsverfahren und Oberflächenmodifikationen für poröse Ti-Transportschichten (T-PTLs).
Die Beschichtung von porösen Transortschichten (PTLs) gehört mit zu den zentralen Aufgaben des ISFH innerhalb des Projekts. Die Funktion dieser Beschichtungen besteht zum einen darin, die katalytische Wirkung und elektrische Kontaktierung der Katalysatorschicht für die Wasserspaltung in der PEM-Elektrolysezelle zu verbessern und zum anderen einen Schutz vor Alterungseffekten durch den niedrigen pH-Wert und das hohe Potential im Bereich der Membran zu bieten, um dadurch Leistungsverluste zu vermeiden und die Langlebigkeit zu höhen.
Im Rahmen dieses Projektes werden insbesondere die Edelmetalle Ir und Pt sowie die nicht-edlen Materialien Ti, TiN_x und Nb hinsichtlich dieser Eigenschaften untersucht. Das Ziel dieses Arbeitspaketes ist die Ermittlung und Optimierung geeigneter Prozessparameter zur Herstellung der Katalysator- bzw. Korrosionsschutzschichten mit Hilfe der Ls900s VON ARDENNE- und der Co-Sputteranlage der Firma Dreebit GmbH.

Beschichtungsparameter	TiN_x (Ls900s)	Ir	Pt	Ti	Nb
Leistung [W]	1100 / 200 DC	400 DC	400 DC	400 DC	400 DC
Gasfluss [sccm]	30 Ar / 2 - 3 N_2 (PEM gesteuert)	43 Ar	43 Ar	43 Ar	43 Ar
Druck [mbar]	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$
Drosselventilstellung [%]	22	19	19	19	19
Probenrotation [rpm]	keine	13	13	13	13
Beschichtungsrate [nm/s]	1.03	0.24	0.587	0.196	0.259

Tabelle 1: Prozessparameter zur Herstellung der Katalysator- bzw. Korrosionsschutzschichten mit Hilfe der Ls900s VON Ardenne- und der Co-Sputteranlage der Firma Dreebit GmbH. Alle Beschichtungen wurden bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) durchgeführt.

Bei den Edelmetallbeschichtungen wurden bewusst dünne materialsparende Ti-Pt-(59 ± 4) nm und Ti-Ir-Doppelschichten (55 ± 4) nm auf den Ti-PTLs abgeschieden. Im Gegensatz dazu wurden bei den Beschichtungen der nicht-edlen Materialien dickere Ti-Nb-Doppelschichten (210 ± 10) nm und TiN_x-Einfachschichten (473 ± 11) nm gewählt. Auf den Ti-PTLs wurden Doppelschichtstapel mit einer darunter liegenden (12 ± 4) nm dünnen Ti-Schicht abgeschieden, um die Stöchiometrie der dünnen oberflächennahen nativen TiO_x-Schicht des PTL-Substrates zu beeinflussen.

Vor der Beschichtung wurden die Ti-PTLs in einem Ultraschallbad jeweils für drei Minuten in destilliertem Wasser, Aceton, Isopropanol und erneut in destilliertem Wasser gereinigt.
Die Bestimmung der Schichtdicken erfolgte sowohl mittels Profilometrie als auch über Aufnahmen von Querbrüchen einzelner Ti-Fasern mit Hilfe eines Rasterelektronen-mikroskops.

2.2 AP 2.2 Ex-situ Schnellalterungstests

Im folgenden Arbeitspaket geht es insbesondere um das Alterungs- bzw. Korrosionsverhalten von beschichteten Ti-PTLs inklusive der nachträglichen Charakterisierung mittels REM und ICP-MS-Analysen. Um die Vergleichbarkeit zwischen den ex-situ Schnellalterungstests und den Langzeitmessungen innerhalb einer Elektrolysezelle sicherzustellen, wurden die Alterungstests direkt an Ti-PTLs an Stelle von Ti-Blechen durchgeführt.
Für die ex-situ Schnellalterungstests wurden 3 x 5 cm² und 0.5 mm Dicke Ti-PTLs der Firma Beakert (Bekipor, 2GDL20-0,5) verwendet. Eine davon wurde als unbehandelte Referenzprobe verwendet und zwei weitere wurden am EST in Goslar laserstrukturiert. Der Laserprozess wurde in N_2-Atmosphäre bei einer Laserleistung von 1.2 W, einem Zeilenabstand von 40 µm und einer Pulszahl von 200 durchgeführt. Für die Untersuchung der Korrosions- bzw. Alterungseigenschaften von beschichteten Ti-PTL wurden verschiedene Katalysator- und Korrosionsschutzschicht beidseitig auf die jeweiligen Ti-PTL abgeschieden. Dazu gehören TiN_x-, Ti/Ir-, Ti/Pt- und Ti/Nb-Schichten. Eine der TiN_x-beschichteten Ti-PTL wurde vorab einem Ar-Ionen-Plasmaätzschritt unterzogen, um die Haftung der TiN_x-Schicht zu verbessern und die native TiO_x-Schicht möglichst zu entfernen. Die jeweiligen Prozessparameter und Schichtdicken sind in Abschnitt 2.1 aufgelistet. Neben der Untersuchung von beschichteten Ti-PTLs wurde ebenfalls eine Ti-PTL untersucht, die vorher am IfES in 37%igen HCl ca. 7 Min bei 56 °C geätzt wurde. Durch diese Art der Behandlung entsteht eine TiH_x-Schicht an der Oberfläche der Ti-Fasern (siehe Abbildung 14 in Kapitel AP 2.3).
Die ex-situ Schnellalterungstest werden mit Hilfe der Korrosionsmesszelle FlexCell der Firma Gaskatel durchgeführt. Hierbei wird eine zu testende Probe mit Hilfe zweier O-Ring Dichtungen an der Korrosionsmesszelle abgedichtet, damit keine säurehaltige Flüssigkeit austreten kann. Aufgrund der Porosität und Kapillarität der Ti-PTLs, mussten diese vor dem Schellalterungstest abgedichtet werden (siehe auch Abbildung 3). Hierbei wurde das Wachs mit einem speziellen Wachsschmelzer verflüssigt und kreisförmig um die zu belastende Stelle mit Hilfe einer Schablohne in die Ti-Fasern infiltriert. Beim Einbau in die Korrosionsmesszelle drückt die O-Ring Dichtung dann direkt auf den wachsinfiltrierten Bereich der PTL und sorgt so für eine gute Dichtigkeit.
Die zu messende Probe wird als Arbeitselektrode in der Messzelle eingebaut und an den Potentiostaten (Biologic, EC-Lab V 11.36) angeschlossen. In der Korrosionsmesszelle befindet sich 0.5 mol/l Schwefelsäure (H_2SO_4). Das Potential der Probe wird dabei gegen eine Referenz-Elektrode (reversible Wasserstoffelektrode (RHE) der Firma Gaskatel) gemessen. Die Messung findet bei Raumtemperatur statt und startet zunächst mit einer vierstündigen Messung der offenen Klemmspannung, damit sich ein elektrochemisches Gleichgewicht ausbilden kann. Direkt danach erfolgt eine LSV-Messung (engl. linear sweep voltammetry), bei der die Spannung an der Arbeitselektrode ausgehend von der offenen Klemmspannung mit einer Änderungsrate von 10 mV/Minute auf 1.35 V vs. RHE erhöht wird.
Die maximale Spannung wurde auf 1.35 V vs. RHE begrenzt, um eine potentielle Gasbildung an der eingebauten mit Ir beschichteten Ti-PTL ab ca. 1.4 V vs. RHE zu verhindern, da dies die Benetzung auf der PTL-Oberfläche reduziert und den zu messenden Strom stark beeinflusst.
Die stärkste Korrosionsbelastung während des Schnelltests, die auf die Probe wirkt, erfolgt im dritten Abschnitt bei der sogenannten CA-Messung (engl. Chronoamperometry). Hierbei wird die Probe weitere 12 h bei einer angelegten Spannung von 1.35 V gehalten. Die Dauer des Schnelltests liegt je nach Lage des offenen Klemmenpotentials bei insgesamt ca. 19 h.

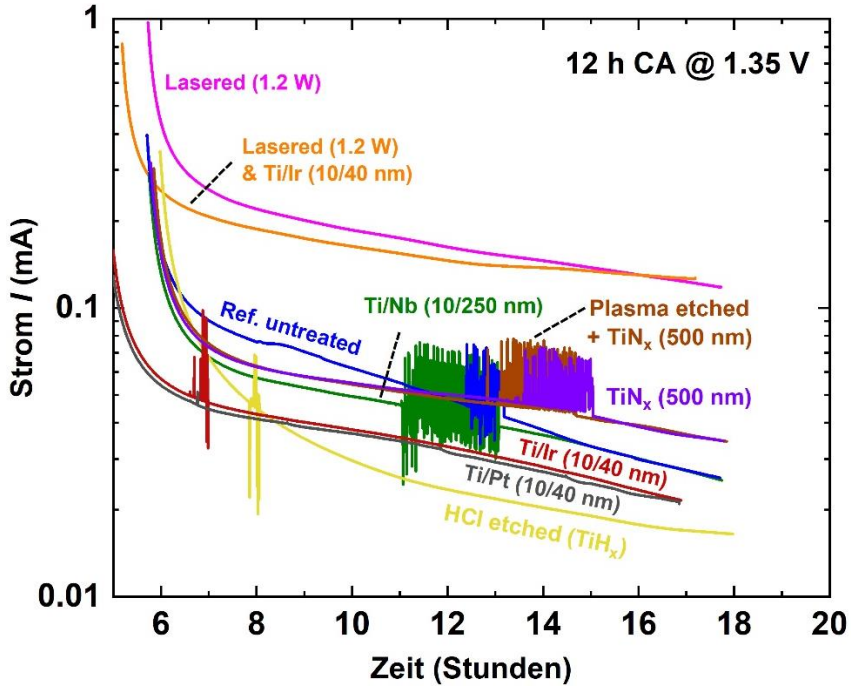

Abbildung 2: Ergebnis des Schnellalterungstests in der Korrosionsmesszelle. Zu sehen ist der gemessene Strom *I* während der CA-Messung (engl. Chronoamperometry) in Abhängigkeit der Belastungsdauer. Die blaue und pinke Kurve zeigt den gemessenen Strom der unbehandelten bzw. der bei 1.2 W gelaserten Ti-PTL. Die Messkurve der gelaserten und Ti/Ir-beschichten ist in Orange und die der HCl geätzten Ti-PTL in Gelb dargestellt. Die Messkurve der Ti/Nb-, Ti/Ir- und Ti/Pt-beschichteten Ti-PTL ist in Grün, Rot und Grau dargestellt. Die braune bzw. violette Kurve zeigt den Strom einer TiN_x-beschichteten PTL, die vorher mit bzw. ohne Plasmaätzen behandelt wurde.

In Abbildung 2 ist der Strom *I*, der während der CA-Messung gemessen wurde, in Abhängigkeit der Belastungsdauer dargestellt. Der gemessene Strom ist dabei ein Maß dafür, wie stark der chemische Umsatz an der Grenzfläche zwischen Proben und Elektrolyt erfolgt. Der chemische Umsatz kann beispielsweise durch eine Oxidationsreaktion an der Metalloberfläche oder eine Korrosionsreaktion hervorgerufen werden.
Bei allen gemessenen PTLs in Abbildung 2 ist zu erkennen, dass der Strom zu Beginn der CA-Messung innerhalb weniger Stunden zunächst stark (teilweise bis zu einer Größenordnung) abfällt. Im weiteren zeitlichen Verlauf der Belastungsdauer fällt der Strom bei allen Proben immer weniger ab. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich bei allen PTLs langsam ein stationärer Zustand einstellt. Wir schreiben diesen Abfall der allmählichen Bildung einer Titanoxidschicht auf den unbeschichteten Oberflächen zu. Hin und wieder taucht in den Messkurven ein Rauschen im Messsignal auf, welches durch unbekannte Störsignale bei der Messdatenaufnahme am Potentiostaten verursacht wurde und leider nicht zu vermeiden war.
Die (orange und pinke) Messkurve des Stroms der gelaserten Ti-PTL zeigt einen vielfach höheren Verlauf als die der unbehandelten Ti-PTL (blau). Verursacht wird dies vermutlich durch die Vergrößerung der Oberfläche beim Laserprozess. Der Strom der gelaserten und Ti/Ir-beschichteten Ti-PTL verläuft zu Beginn unterhalb der gelaserten Ti-PTL ohne Schutzschicht und zeigt damit zunächst eine leichte Verbesserung. Nach etwa 16 Stunden Belastungsdauer liegen beide Messkurven jedoch wieder auf dem gleichen Niveau, sodass am Ende keine Schutzwirkung durch die Beschichtung auf der laserstrukturierten Oberfläche erreicht werden konnte.

Den niedrigsten Verlauf des Stroms von allen Proben zeigt die HCl geätzte Ti-PTL. Dies offenbart, dass die TiH_x-Schicht, die sich beim HCl-Ätzschritt gebildet hat, im Vergleich zu den anderen Ti-PTLs resistenter gegenüber der elektrochemischen Reaktion an der Oberfläche ist. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass vermutlich alle Ti-Fasern der HCl geätzten PTL durch

eine TiH_x-Schicht an der Oberfläche geschützt werden. Bei den beschichteten PTL hingegen könnten innenliegende und verschatte Ti-Fasern möglicherweise nicht an der Oberfläche durch eine Schicht geschützt werden.
Die Messergebnisse der beschichteten Ti-PTL zeigen, dass sich besonderes die Ti/Ir- und die Ti/Pt-beschichtet PTL als geeignete Schutzschicht erwiesen haben (rote und graue Kurve). Denn beide Strom-Kurven verlaufen annähernd identisch und liegen deutlich unterhalb der blauen Messkurve der Referenz-PTL. Der Strom der Ti/Nb-beschichtet PTL (grüne Kurve) zeigt zunächst einen niedrigeren Verlauf im Vergleich zur Referenzkurve der unbehandelten Ti-PTL, jedoch gleicht sich dieser nach etwa 15 Stunden Belastungsdauer der Referenzkurve wieder an. Somit ist die Ti/Nb-Beschichtung nicht in der Lage den Alterungseffekt durch die Korrosion über einen längeren Zeitraum hinaus zu verbessern. Ein ähnliches Verhalten zeigen die beiden TiN_x-beschichteten PTL. Hier liegt der Strom (braune und violette Kurve) im Zeitintervall zwischen ca. 7 und 12 Stunden auch zunächst unterhalb der unbehandelten Referenz-PTL. Im weiteren Verlauf nach 12 Stunden Belastungsdauer übersteigt der Strom jedoch deutlich den der unbehandelten Referenz-PTL, sodass am Ende sogar eher eine Verschlechterung des Alterungseffektes festgestellt werden konnte. Der vorab durchgeführte Ar-Ionen-Plasmaätzschritt hat im Vergleich zur vorher nicht plasmabehandelten Ti-PTL keinen Unterschied bei der Alterung der TiN_x-beschichteten PTL verursacht.
Beim Vergleich mit den Langzeit-Elektrolysemessungen vom Projektpartner IfES lässt sich ein ähnliches Degradationsverhalten feststellen. Denn PTLs, die insbesondere am Ende der Expositionszeit in der Korrosionsmesszelle eine im Vergleich zur Referenz niedrigere bzw. höhere passivierende Stromdichte zeigten, haben bei der Elektrolyse-Langzeitmessung ebenfalls eine geringe bzw. stärkere Zelldegradation gezeigt (siehe Bericht IfES, Kap. 1.3). Somit geben die Ergebnisse des ex-situ Schnellalterungstests den richtigen Trend in Bezug auf das Alterungsverhalten unter Elektrolysebedingungen im Vergleich zu einer Referenzprobe wider.

Im Folgenden werden nun die im Schnellalterungstest erzeugten Korrosionsschäden untersucht. Hierbei werden insbesondere die Proben genauer untersucht, die im Vergleich zur Referenzprobe eine höhere Stromdichte aufgezeigt hatten. Eine äußerliche Veränderung der Probe vor und nach dem ex-situ Schnellalterungstests konnte beispielsweise bei der gelaserten Probe bereits mit bloßem Auge beobachtet werden (Abbildung 3 zeigt eine Fotoaufnahme einer Probe vor und nach Schnellalterung). Es ist zu erkennen, dass nach dem Schnellalterungstest der belastete Bereich (kreisförmige Fläche) deutlich heller geworden ist und somit einer Veränderung an der Oberfläche stattgefunden haben muss. Der weiße Bereich der PTL gehört dabei zu dem wachsinfiltrierten Bereich, der zusammen mit der O-Ring Dichtung das Abdichten der Korrosionsmesszelle ermöglicht.

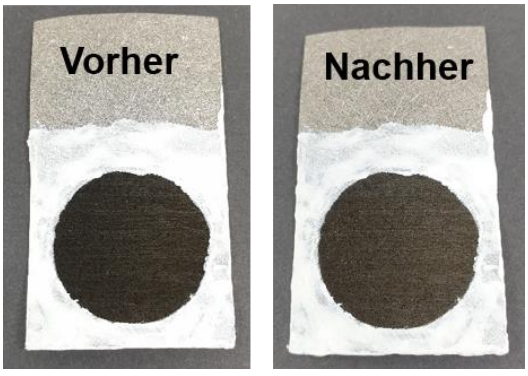

Abbildung 3: Fotoaufnahme einer gelaserten (1.45 W) Ti-PTL mit Wachsabdichtung jeweils vor und nach dem Schnellalterungstest in 0.5 mol/l Schwefelsäure (H_2SO_4).

Um nun mikroskopisch die Veränderungen des gelaserten Bereichs vor und nach dem ex-situ Schnellalterungstests zu untersuchen, wurde jeweils eine REM-Untersuchung durchgeführt. Dazu ist in Abbildung 4a eine REM-Aufnahme von der Oberfläche einer gelaserten Ti-Faser vor dem Test dargestellt. Die morphologische Eigenschaft der gelaserten Ti-Oberfläche zeichnet sich durch eine charakteristische wellenartige Laserstruktur in Form von Stegen und Tälern aus, die mit feinkrümeligen TiN-haltigen Ablationsresten bedeckt sind (siehe auch Abbildung 10 in Abschnitt 2.3). Eine TiN-Phase konnte mittels Röntgendiffraktometrie (XRD-Analyse) an der Oberfläche der gelaserten Ti-PTL nachgewiesen werden (siehe erster Zwischenbericht).

Beim Vergleich mit der REM-Aufnahme von der gelaserten Ti-Faser nach dem ex-situ Schnellalterungstest fällt sofort auf, dass die feinkrümeligen Ablationsreste verschwunden sind (siehe Abbildung 4b).
Die groben wellenartigen Laserstrukturen in Form von Stegen und Tälern sind hingegen unverändert vorhanden und scheinen resistenter gegenüber der 0.5 mol/l Schwefelsäure zu sein. Dadurch, dass die feinkrümeligen Ablationsreste entfernt wurden, wird die durch den Laser angeschmolzene Oberflächenfeinstruktur sichtbar.

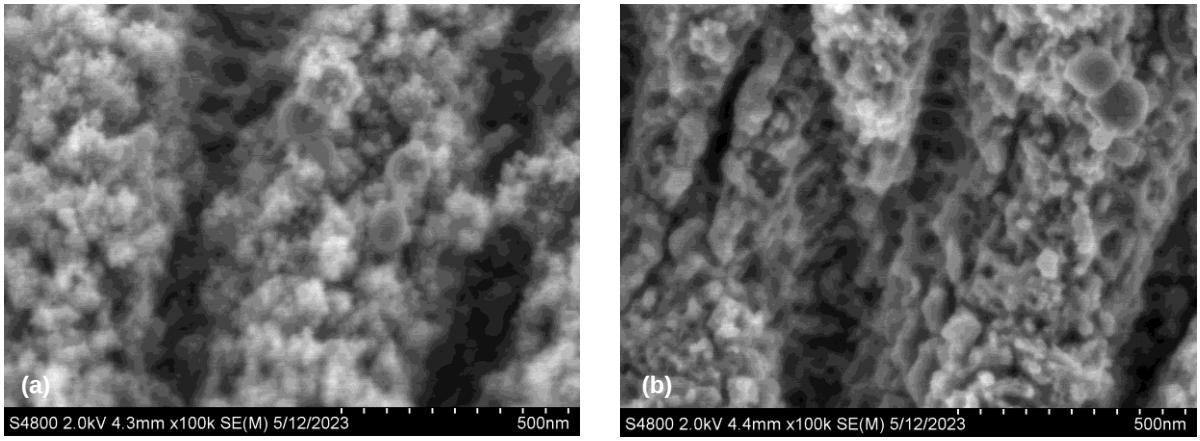

Abbildung 4: REM-Aufnahme von der Oberfläche einer gelaserten Ti-Faser vor (a) und nach (b) dem ex-situ Schnellalterungstest in 0.5 mol/l Schwefelsäure (H_2SO_4) bei einer Belastungsdauer von ca. 19 Stunden.

Der ex-situ Schnellalterungstest der gelaserten und mit Ti/Ir beschichteten Ti-PTL aus Abbildung 2 hat gezeigt, dass die Stromdichte im Vergleich zur nicht gelaserten Ti-PTL mit derselben Beschichtung sehr viel geringer ist. Hierbei stellt sich nun die Frage, ob dies ausschließlich durch eine vergrößerte Oberfläche hervorgerufen wurde oder doch die Schutzwirkung der Ti/Ir-Schicht auf der porösen Oberflächenstruktur der gelaserten PTL nicht ausreichend ist.
Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen wurden mit Hilfe der Energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) im sogenannten „Mapping"-Modus ortsaufgelöste Aufnahmen der spezifischen Elementzusammensetzung von der gelaserten und mit Ti/Ir beschichteten Ti-PTL nach dem ex-situ Schnellalterungstest angefertigt.

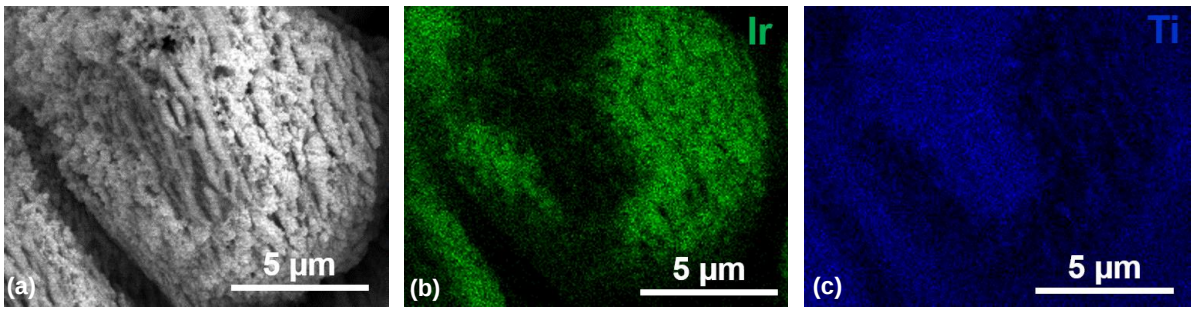

Abbildung 5: Ergebnis der Energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) im sogenannten „Mapping"-Modus von der Oberfläche einer gelaserten und mit Ti/Ir beschichteten Ti-PTL nach dem ex-situ Schnellalterungstest: (a) REM-Aufnahme des analysierten Bereichs, sowie die ortsaufgelösten Elementverteilung des selben Bildausschnittes in Grün von Ir (b) und in Blau von Ti (c).

In Abbildung 5a ist dazu eine REM-Aufnahme des analysierten Bereichs dargestellt. Es zeigt die kegelförmige Struktur, die größtenteils von einer porösen, krümeligen Schicht aus Ablationsresten bedeckt ist. Lediglich im Bereich der Kegelspitze kommt die charakteristische wellenartige Laserstruktur zum Vorschein, auf der keine Schicht aus Ablationsresten zu

beobachten ist. Es liegt also die Vermutung nahe, dass sich an dieser Stelle die Schicht aufgrund von Korrosionsbelastung durch den Test abgelöst hat. Wo genau noch eine Ti/Ir-Beschichtung vorhanden ist und wo nicht mehr, lässt sich mit Hilfe einer einfachen REM-Aufnahme nur schwer feststellen. Daher sind in den Abbildung 5b undAbbildung 5c nun die ortsaufgelösten Elementverteilungen von Ir (grün) und von Ti (blau) des selben Bildausschnittes wie in Abbildung 5a dargestellt. Hieraus geht hervor, dass überall dort wo sich die krümelige Schicht aus Ablationsresten noch befindet auch ein verstärktes Ir-Signal detektiert werden konnte. An der Spitze des Kegels wo sich die Ablationsresten abgelöst haben, ist nur ein sehr schwaches Ir-Signal zu sehen. Im Gegensatz dazu ist genau an dieser Stelle das Ti-Signal mit am größten. Dies zeigt, dass sich die krümelige Schicht aus Ablationsresten beim ex-situ Schnellalterungstest teilweise ablöst und damit geht auch die darauf befindliche Ti/Ir-Schutzschicht an dieser Stelle verloren. Dies begünstig dann wiederum die beschleunigte Alterung an diesen Stellen und erklärt insgesamt das Verhalten der Stromdichte der gelaserten beschichteten und der nur gelaserten PTL.

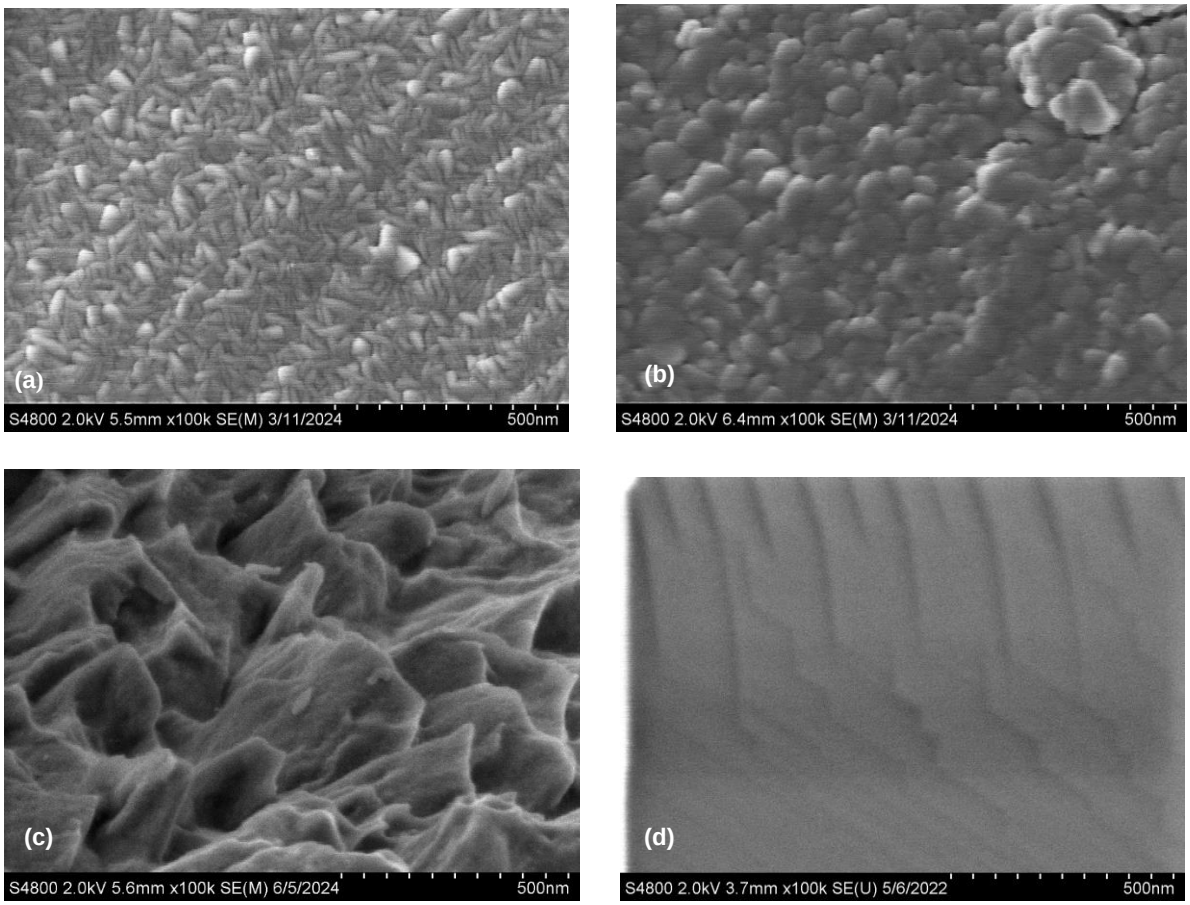

Abbildung 6: REM-Aufnahme von der Oberfläche der mit Ti/Nb- (a), der mit TiN_x-beschichteten (b) sowie der HCL behandelten Ti-PTL (c) nach dem ex-situ Schnellalterungstest. Zum Vergleich ist in (d) ist zusätzlich eine Nahaufnahme von der Oberfläche einer unbehandelten Ti-Faser dargestellt.

Um zu klären ob die Ti/Nb- bzw. die TiN_x-Schichten auf der nicht gelaserten Ti-PTL sich ggf. auch abgelöst haben, wurden nach dem ex-situ Schnellalterungstest hochaufgelöste REM-Aufnahmen von der Oberfläche aufgenommen (siehe Abbildung 6a und b). Für einen besseren Vergleich der Oberflächenmorphologie zwischen beschichtet und unbeschichteter Ti-Faser wurde zusätzlich eine hochauflösende REM-Aufnahme von der Oberfläche einer unbehandelten Ti-Faser aufgezeichnet (siehe Abbildung 6d). Diese zeigt eine glatte Ti-Oberflächenstruktur mit vereinzelten Stufenversetzungen, die vermutlich bei der Produktion der Ti-PTL entstanden sind. Beim Vergleich der Oberflächenstrukturen zwischen

unbehandelter und beschichteter Ti-Faser wird sofort deutlich, dass sowohl die Ti/Nb- als auch die TiN_x-Schicht auch noch nach dem ex-situ Schnellalterungstest vorhanden ist. Denn diese zeigen die typische Oberflächenmorphologie in Form von rundlichen bzw. stäbchenförmigen Kristallen, die durch das säulenförmige Wachstum dünner Schichten entstehen. Auch die Oberflächenstruktur der HCL geätzten PTL in Abbildung 6c zeigt auch nach dem ex-situ Schnelltest noch die typische raue Oberfläche, die bereits vorher durch die HCl Behandlung entstanden ist (vgl. Abbildung 13 in Abschnitt 2.3).
Im Vergleich zu den Schnellalterungstests ist in Abbildung 16 (in Abschnitt 2.3) der Zustand der Schichten nach erfolgter Langzeitbelastung in einer PEM Elektrolysezelle gezeigt.
Inwiefern sich die verschiedenen Beschichtungen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung verändert haben könnten, wird in einem nächsten Schritt mit Hilfe einer Röntgendiffraktometrie-Analyse unter streifendem Einfall (GIXRD-Analyse) untersucht.

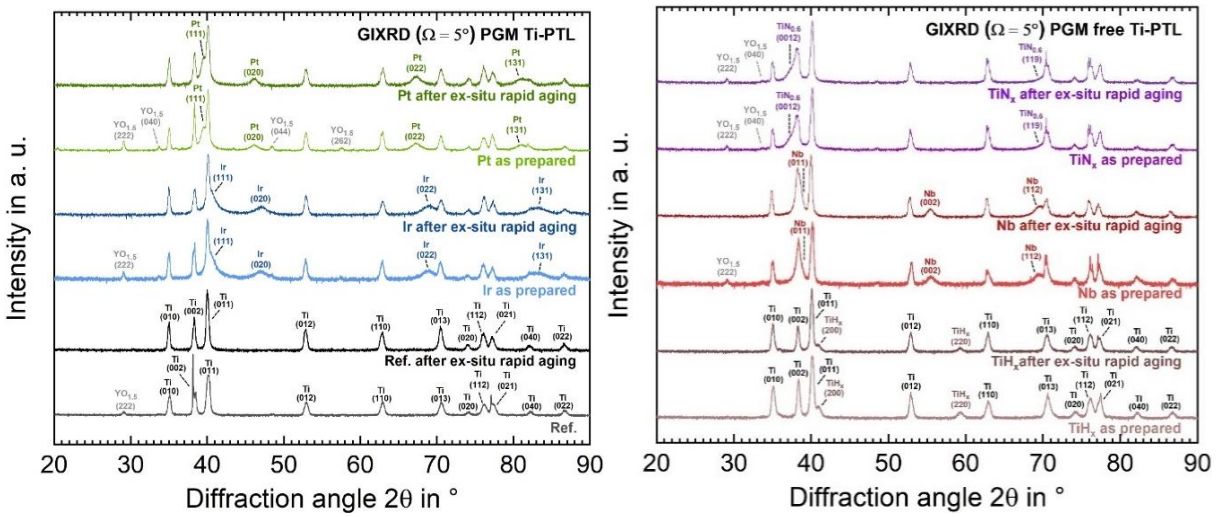

Abbildung 7: GIXRD-Spektren von Pt und Ir beschichteten PTLs vor und nach dem ex-situ Schnellalterungsprozess zur Beurteilung einer potentiellen Veränderung der chemischen Zusammensetzung PTLs.

In Abbildung 7a sind dazu die GIXRD-Spektren der edelmetallbeschichteten und unbeschichteten PTLs jeweils vor und nach dem ex-situ Schnellalterungstest dargestellt. Hierbei konnten keine Veränderungen bei den typischen Röntgenreflexen der Ti- [3] bzw. endsprechenden Ir- [4] bzw. Pt-Phase [5] festgestellt werden.
Auch bei den edelmetallfreien PTLs Abbildung 7b, die mit Nb und TiN_x beschichtet bzw. mit HCl behandelt wurden, sind vor und nach dem Test in den GIXRD-Spektren keine wesentlichen Veränderungen bei den typischen Röntgenreflexen der TiH_x- [1,2], Nb- [6] und $TiN_{0.6}$-Phase [7] zu erkennen.
Dies erlaubt die Schlussfolgerung, dass durch die ex-situ Schnellalterungstest sich weder eine der Beschichtungen noch die gebildete TiH_x-Verbindung aufgelöst oder chemisch so verändert hat, dass hinterher eine Veränderung mittels GIXRD detektiert werden konnte.
Auffällig sind die Röntgenreflexe der $YO_{1.5}$-Phase [8], die insbesondere in den GIXRD-Spektren vor dem ex-situ Schnellalterungstest zu erkennen sind. Verursacht wurde dies durch Verunreinigungen in Form von kleinen Partikeln an der PTL Oberfläche, die bereits im Ausgangsmaterials vorhanden waren und nicht durch die Reinigung im lösungsmittelhaltigen Ultraschallbad entfernt werden konnten. Nur die HCl-Behandlung zur Herstellung der TiH_x-PTL hat die YO_x-Partikel bereits vor dem Test erfolgreich entfernen können. Nach dem Test sind die Röntgenreflexe der $YO_{1.5}$-Phase bei allen PTLs bis auf bei der TiN_x-beschichteten PTL verschwunden, da vermutlich die dickere TiN_x-Beschichtung die YO_x-Partikel vor dem Auflösen in der Schwefelsäure schützen konnte.

Eine weitere Möglichkeit das Alterungs- bzw. Korrosionsverhalten der Proben nach dem ex-situ Schnellalterungstests zu bewerten, ist ein quantitativer Nachweis über die Konzentration der Korrosionsprodukte im Elektrolyten. Die Spurenanalyse verschiedener Metalle wird dabei durch eine ICP-MS-Analyse (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) ermöglicht.
Zur Konzentrationsbestimmung der Metallionen wurden nach dem ex-situ Schnellalterungstest 2.5 ml des Elektrolyten aus der jeweiligen Korrosionsmesszelle entnommen. Diese Proben wurden vor der Messung gefiltert und anschließend 1:5000 in 2 % HNO_3 + 0.5 % HCl verdünnt. Nach dem Filtern konnten keine Partikel mit bloßem Auge im Partikelfilter beobachtet werden. Für die Messung mit dem ICP-MS-Analysegerät wurden insgesamt aus jeder Probe zwei Messlösungen erstellt und in Zentrifugenröhrchen abgefüllt. Die quantitative Bestimmung der Metallionenkonzentration erfolge hierbei mit entsprechenden Kalibrierlösungen.

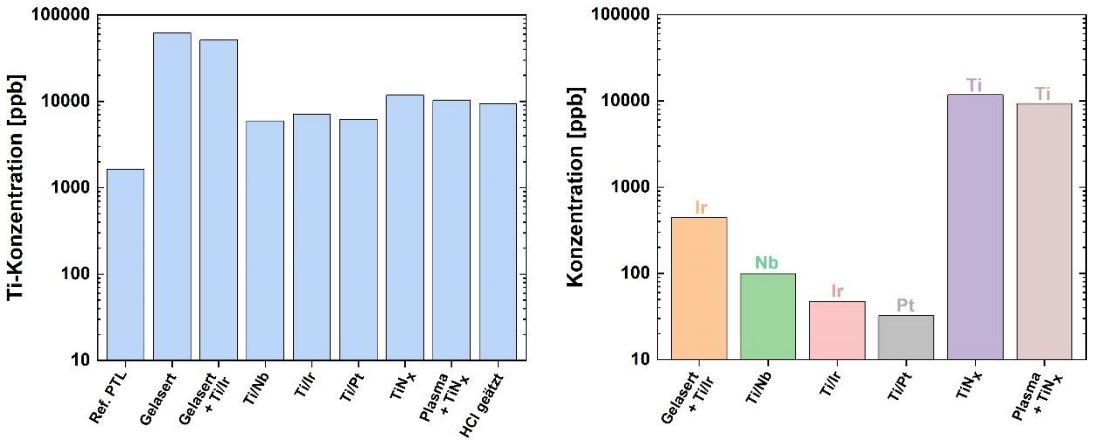

Abbildung 8: Ergebnis der ICP-MS-Analyse zur Bestimmung der Ti-Konzentration im Elektrolyten von allen untersuchten Proben (a) bzw. der Konzentration des Beschichtungsmaterials der jeweilig beschichteten Probe nach dem ex-situ Schnellalterungstest.

In Abbildung 8a ist das Ergebnis der ICP-MS-Analyse zur Bestimmung der Ti-Konzentration im Elektrolyten nach dem Schnellalterungstest von allen untersuchten Proben aufgeführt. Da alle gemessenen PTLs aus dem Grundmaterial Ti bestehen und innen gelegene Ti-Fasern der PTL kaum mit Schutzschichten beschichtet werden können, ist es plausibel, dass eine Ti-Verunreinigung in allen gemessen Proben vorliegt. Besonders bei den gelaserten Proben ist die Ti-Konzentration mit ca. 61000 ppb am höchsten. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Beobachtungen aus dem Schnellalterungstest, denn dort zeigten die gelaserten PTLs ebenfalls die höchsten Stromdichten während der CA-Messung. Im Gegensatz dazu wurde die geringste Ti-Konzentrationen mit ca. 1700 ppb bei der unbehandelten Referenz-Ti-PTL gemessen und liegt damit eine Größenordnung niedriger als bei den gelaserten Proben. Die HCl geätzte und alle beschichteten Ti-PTLs zeigen Ti-Konzentrationen im Bereich zwischen 5900 und 11700 ppb. Da sowohl die TiN_x als auch die Ti/Ir-, Ti/Pt-, Ti/Nb-Doppelschichten Ti enthalten, ist eine mögliche Erklärung der erhöhten Ti-Konzentration im Vergleich zur Referenz, dass sich Ti-Ionen aus der Beschichtung gelöst haben und somit zu einer Erhöhung der Ti-Konzentration im Elektrolyten beigetragen haben.
Da die HCl geätzte PTL eine sehr raue Oberfläche hat (vgl. Abbildung 13d), könnte die höhere Ti-Konzentration im Vergleich zur Referenz-PTL durch die größere Oberfläche und damit vergrößerte Grenzfläche zwischen Elektrolyt und PTL entstanden sein.
Zusätzlich verfügt die HCl geätzte PTL über eine deutlich dünnere oder sogar keine TiO_x-Schicht an der Oberfläche, sodass diese Schicht, anders als bei der Referenz-PTL, die Ti-Fasern vermutlich nicht vor einer Korrosionsreaktion schützen kann.
Um diesen Sachverhalt näher aufzuklären, sind an dieser Stelle jedoch weitere Untersuchungen nötig.
Die Abbildung 8b zeigt die Konzentration der Metallionen im Elektrolyten, die sich vom jeweiligen Beschichtungsmaterial der beschichteten Ti-PTL beim ex-situ Schnellalterungstest gelöst haben. Die geringste Konzentration konnte erwartungsgemäß bei den Ti/Pt und Ti/Ir-beschichteten PTL mit 32 ppb bzw. 47 ppb gemessen werden. Da diese PTLs beim

Schnellalterungstest ebenfalls sehr niedrige passivierende Stromdichten gezeigt haben, unterstreicht dies die gute Korrosionsbeständigkeit dieser Materialien. Die gelaserte und Ti/Ir-beschichtete PTL zeigt mit 443 ppb eine höhere Ir-Konzentration. Erklärt werden kann dies zum einen durch die größere Oberfläche und zum anderen dadurch, dass sich das beschichtete poröse Substratmaterial während des Schnellalterungstests von der PTL ablöst (vgl. Abbildung 5) und somit auch größere Anteile der Ir-Beschichtung in Lösung übergehen können.
Die höchste Konzentration von Metallionen im Elektrolyten zeigten die TiN_x-beschichteten PTL mit ca. 11700 ppb. Da das PTL-Substrat aus Ti besteht kommen in diesem Fall sowohl das Substrat als auch die abgeschiedene Schicht als Quelle in Frage. Ein Vergleich mit der unbehandelten Referenz legt nahe, dass das nachgewiesene Ti vornehmlich aus der Schicht kommt. Da auch die Ströme der TiN_x-beschichteten PTL beim Schnellalterungstest höher als bei der Referenz-PTL waren, ist es sehr wahrscheinlich, dass ein Großteil der Ti-Ionen durch die Korrosion an der TiN_x-Schicht in den Elektrolyten gelangt sind. Allerdings hat die REM-Untersuchung aus Abbildung 6b gezeigt, dass sich nach dem Schnellalterungstest weiterhin eine geschlossene TiN_x-Schicht auf den Ti-Faser befindet, sodass wir einen vergleichsweise homogenen Abtrag der Schicht vermuten.
Insgesamt bestätigen die ICP-MS-Analysen den Trend des Alterungs- bzw. Korrosionsverhaltens, der bei den ex-situ Schnellalterungstests und bei den Elektrolyse-Langzeitmessungen (siehe Abschlussbericht vom Projektpartner IfES) beobachtete werden konnte.

2.3 AP 2.3 Physikalische Charakterisierung

Ein wissenschaftlicher Fokus des Projektes liegt auf dem Interface zwischen der Katalysatorschicht (IrO_x) auf der Membran und der Ti-PTL. Ziel ist es mit Hilfe einer in N_2-Atmosphäre gelaserten Ti-PTL die Elektrolyse-Performance gegenüber einer unbehandelten Referenz-PTL zu verbessern. Zum einem sollte die Oberflächenvergrößerung, die durch den Laserprozess hervorgerufen wird, eine Verbesserung der Kontaktierbarkeit der Katalysatorschicht bewirken und zum anderen die sich bildende TiN_x-Schicht an der PTL-Oberfläche vor einer möglichen Alterung, hervorgerufen durch Oxidation, der PTL während der Elektrolyse schützen.
Um die mikroskopischen Veränderungen der Ti-PTLs vor und nach dem Laserprozess zu untersuchen, wurde jeweils eine REM-Analyse durchgeführt. Hierzu ist in Abbildung 9a bzw. in Abbildung 9b eine REM-Aufnahme von der Oberfläche (Betrachtungswinkel um 70° verkippt) einer unbehandelten bzw. einer bei 1.75 W gelaserten Ti-PTL dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich konusförmige Laserstrukturen gebildet haben, die mit einer Schicht aus porösen Ablationsresten bedeckt sind. Die Vergrößerung der Oberfläche im Vergleich zu der nicht gelaserten Ti-PTL wurde vom EST quantifiziert und beträgt bis zu 300%. Eine Verringerung der Pulsenergie auf 1.0 W führt dabei zu kleineren konusförmigen Strukturen, die weniger tief in die obersten Fasern der Ti-PTL dringen (vgl. Abbildung 9c). Wird die Ti-PTL vor dem Laserprozess beispielsweise mit einem rauen sandgestrahlten Ti-Blech oberflächennah leicht abgeschliffen, so lässt sich eine homogenere Höhenverteilung der konusförmigen Strukturen erreichen (siehe Abbildung 9d). Mit Hilfe dieses Prozesses kann eine deutlich homogenere Kontaktfläche zwischen der katalysatorbeschichteten Membran und der Ti-PTL erreicht werden.

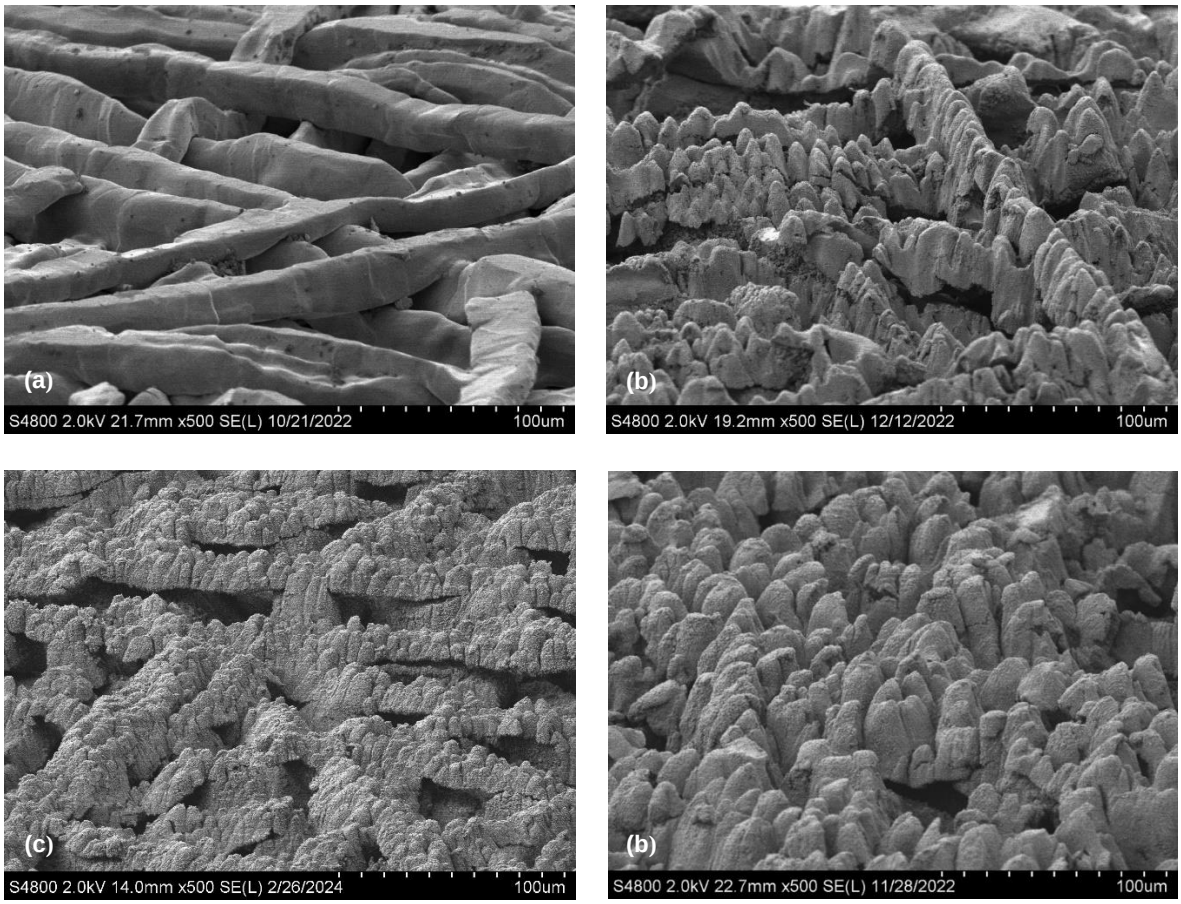

Abbildung 9: REM-Aufnahme von der Oberfläche (Betrachtungswinkel um 70° verkippt) einer unbehandelten (a), einer bei 1.75 W gelaserten (b), einer bei 1.0 W gelaserten (c) und einer geschliffenen und anschließend bei 1.75 W gelaserten Ti-PTL (d). Durch das vorherige Schleifen der Ti-PTL wird nach dem Lasern eine deutlich homogenere Kontaktfläche an der Oberfläche erzeugt.

Zur Identifikation der oberflächennahen Nitride nach der Laserbearbeitung in N_2-Atmosphäre wurde am ISFH eine Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall (GIXRD) durchgeführt. In Abbildung 10 ist das GIXRD-Spektrum der Ti-PTL, die in N_2-Atmosphäre gelasert wurde, im Vergleich zu einer unbehandelten Ti-PTL inklusive Literaturdaten dargestellt. Das XRD-Spektrum der unbehandelten Ti-PTL (unteres Spektrum) zeigt, wie erwartet, die typischen Beugungsreflexe der Ti-Phase, die sehr gut mit den Literaturdaten für Ti [3] übereinstimmen und auch im Spektrum der gelaserten Ti-PTL auftauchen (blau markierte Reflexe). Das GIXRD-Spektrum der in N_2-Atmosphäre gelaserten Ti-PTL (oberes Spektrum) zeigt neben den typischen Ti-Reflexen weitere Beugungsreflexe, die eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten der TiN-Phase [9] zeigen (orange markierte Reflexe).

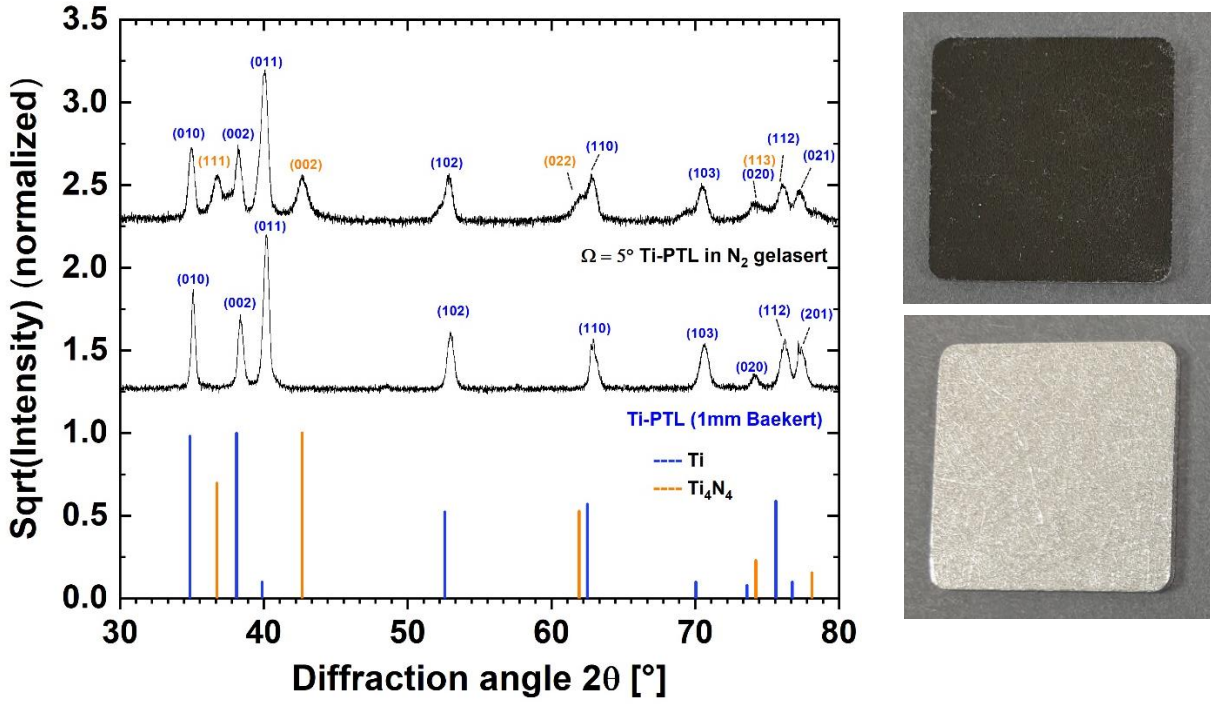

Abbildung 10: GIXRD-Spektrum einer Ti-PTL, die in N_2-Atmosphäre gelasert wurde, im Vergleich zu einer unbehandelten Ti-PTL zur Identifikation oberflächennaher Nitride nach der Laserbearbeitung inklusive Probenfotos. Zur besseren Einordnung der Ergebnisse sind zusätzlich Literaturdaten von Ti [3], TiN [9] aufgeführt worden.

Die Bildung einer stickstoffhaltigen TiN_x-Verbindung durch Lasern der Ti-PTL in einer N_2-Atmosphäre konnte zusätzlich mit Hilfe einer EDX-Analyse (engl. energy dispersive x-ray spectroscopy) bestätigt werden. Hierzu wurde ein EDX-Spektrum eines großflächigen Bereiches an der Oberfläche der gelaserten Ti-PTL (vgl. Abbildung 9b) aufgenommen. Anhand des EDX-Spektrums konnte dann die Konzentration der detektierten Elemente bestimmt werden. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 2 dargestellt. Ähnlich wie bei der XRD-Messung zuvor, zeigt auch die EDX-Analyse einen signifikanten Stickstoffanteil an der Oberfläche der Probe. Dieser liegt bei etwa (31 ± 5) at.%. Da die Detektionstiefe der EDX-Messung auf der gelaserten Ti-PTL vermutlich größer ist als die Schichtdicke der oberflächennahen TiN_x-Ablationsreste, ist die bestimmte Ti-Konzentration sehr wahrscheinlich höher, als ihr Anteil in den reinen TiN_x-Ablationsresten ist. Auffällig ist außerdem, dass zusätzlich ein Sauerstoffanteil von etwa (8 ± 1) at.% detektiert wurde, der auf die Bildung einer unerwünschten TiO_x-Verbindung hindeutet. Da keine Reflexe einer kristallinen TiO_x-Phase im GIXRD-Spektrum aus Abbildung 10 detektiert werden konnten, handelt es womöglich um eine amorphe TiO_x-Verbindung. Ob Sauerstoff bereits direkt beim Laserprozess oder erst im Nachhinein hinzugekommen ist, kann an dieser Stelle jedoch nicht abschließend geklärt werden.

Element	Konzentration [at.%]
Kohlenstoff	5 ± 1
Stickstoff	31 ± 5
Sauerstoff	8 ± 1
Titan	56 ± 2

Tabelle 2: Gemessene EDX-Element-konzentration einer in N_2 Atmosphäre gelaserten Ti-PTL.

Die Messungen von gelaserten Ti-PTLs in der Elektrolysezelle am IfES waren wider Erwarten nicht sehr vielversprechend. Im Laufe des Projekts stellte sich heraus, dass möglicherweise die porösen TiN_x-haltigen Ablationsreste an der Oberfläche der gelaserten Ti-PTL (vgl. Abbildung 4a) die elektrischen Kontakteigenschaften zur Katalysatorschicht negativ beeinflussen könnten. Auch der geringe Sauerstoffanteil, der über die EDX-Analyse nachgewiesen wurde, deute zusätzlich auf die Bildung einer schlecht leitenden TiO_x-Verbindung in den Ablationsreste hin.

Um diesen Einfluss näher zu untersuchen, ist es nötig die Ablationsreste über ein nasschemisches Ätzverfahren zu entfernen. Dazu wurden zwei verschiedene Ätzlösungen ausprobiert, die üblicherweise Bestandteil einer sogenannten RCA-Reinigung in der Silicium-Solarzellen-Herstellung sind.
Die erste Ätzlösung bestand aus „Ammoniakwasser“ (NH_4OH). Hierbei wurden 100 ml einer 25%igen Ammoniaklösung mit 500 ml DI-Wasser gemischt und auf 80 °C erhitzt. Zusätzlich wurde etwa 30 ml Wasserstoffperoxid (H_2O_2, 30%) hinzugegeben.
Zum Ansetzen der zweiten sogenannten „Piranha“-Ätzlösung wurden 225 ml einer 96%igen Schwefelsäure (H_2SO_4) mit 450 ml Wasserstoffperoxid (H_2O_2, 30%) vermischt und ebenfalls auf 80 °C temperiert.
Für eine erste Versuchsreihe wurden 1.0 W gelaserte Ti-PTLs je vier, fünf, sieben und zehn Minuten in die entsprechende Ätzlösung getaucht. Im Anschluss wurden die Proben dann einer REM-Analyse unterzogen. Hierdurch konnte eine ideale Ätzzeit von fünf bzw. vier Minuten für die „Piranha“- bzw. für die NH_4OH-Ätzlösung festgestellt werden, bei der die Ablationsreste annähernd vollständig entfernt wurden, ohne dabei die Laserstrukturen zu schädigen. Die Abbildung 11 zeigt die mikroskopischen Veränderungen der 1.0 W gelaserten und geätzten Proben vor (siehe Abbildung 11a) und nach dem Ätzschritt in der „Piranha“- (siehe Abbildung 11b) bzw. in der NH_4OH-Ätzlösung (siehe Abbildung 11c).

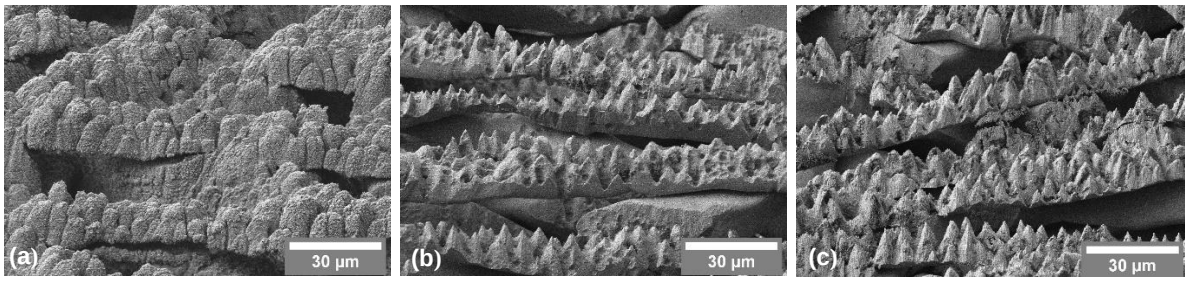

Abbildung 11: REM-Aufnahmen von 1.0 W gelaserten Ti-PTLs ohne nachträglichem Ätzschritt (a) und nach fünf bzw. vier Minuten in einer „Piranha“- (b) bzw. NH_4OH-Ätzlösung (c).

In beiden REM-Aufnahmen der geätzten PTLs sind im Vergleich zur unbehandelten PTL kaum noch poröse Ablationsreste auf den konusförmigen Laserstrukturen zu erkennen. Stattdessen sind blanke konusförmige Laserstrukturen zu sehen, die nach oben hin deutlich spitzer zulaufen als vor dem Ätzschritt in Abbildung 11a. Mithilfe von GIXRD Messungen ($\Omega = 5°$) konnte ebenfalls nachgewiesen werden, dass sich mit beiden Ätzverfahren weitestgehend alle TiN_x-haltigen Ablationsreste entfernen lassen und sich keine tieferliegende Schicht TiN_x bildet. Dazu sind in Abbildung 12 GIXRD-Spektren von 1 W gelaserten Ti-PTLs, die mit einer „Piranha“- (pinkes Spektrum) bzw. einer NH_4OH-Ätzlösung (violettes Spektrum) behandelt wurden, im Vergleich zu einer unbehandelten (blaues Spektrum) und einer gelaserten Ti-PTL (rotes Spektrum) dargestellt.
Das GIXRD-Spektrum der 1 W gelaserten Ti-PTL ohne nachträglichem Ätzschritt (rotes Spektrum) zeigt ausgeprägte und klar erkennbare Beugungsreflexe der TiN-Phase (grün markierte Peaks) mit den charakteristischen Hauptreflexen bei $2\theta = 36.77°$ und $2\theta = 42.64°$, die eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten für TiN [9] (grüne Linien) zeigen. In den Spektren der nachträglich geätzten PTLs sind diese Hauptreflexe kaum noch zu erkennen. Daher unterscheiden sich die Spektren fast gar nicht von der unbehandelten Referenz-PTL, bei der ausschließlich die typischen Reflexe der Ti-Phase [3] zu erkennen sind. Des Weiteren ist festzuhalten, dass sich keine weiteren kristallinen Verbindungen wie TiO_x oder TiH_x beim Ätzprozess gebildet haben.

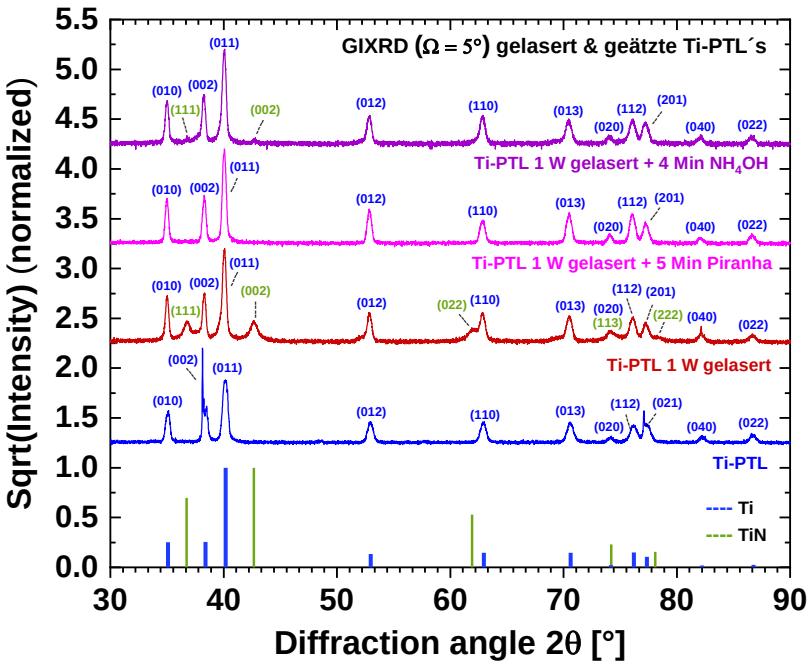

Abbildung 12: GIXRD-Spektren von 1 W gelaserten Ti-PTL ohne nachträglichem Ätzschritt (rot), mit Ätzschritt in einer „Piranha"- (pink) bzw. einer NH_4OH-Ätzlösung (violett). Zusätzlich ist das Spektrum einer unbehandelten Ti-PTL (blau) und Literaturdaten der Ti- [3] und der TiN_x-Phase [9] (blaue und grüne Linien) aufgeführt worden.

Insgesamt konnte mit Hilfe der Ätzvariationen gezeigt werden, dass sowohl ein kurzer „Piranha"- als auch ein NH_4OH-Ätzschritt in der Lage ist, die porösen Ablationsreste weitestgehend zu entfernen, ohne einen größeren Schaden an den kegelförmigen Laserstrukturen zu hinterlassen. Die Charakterisierung dieser Proben in der Elektrolysezelle am IfES deutet darauf hin, dass sich sowohl der HFR (high frequency resistance) als auch der Massentransport gegenüber einer nur gelaserten Probe deutlich verbessert hat (Details siehe Bericht vom IfES).
Eine weitere Modifizierungsmethode von Ti-PTLs, die bereits in der Literatur [10] (Bautkinova et al., 2023) beschreiben wurde, ist eine Behandlung der Ti-PTL mit hochkonzentrierter Salzsäure (HCl) zur Bildung einer oberflächennahen TiH_x-Verbindung. Da mit dieser Methode bereits vielversprechende Ergebnisse erzielt wurden und es noch kaum Elektrolyse-Langzeitstudien zu dieser Art der PTL-Modifizierung gab, wurde diese Behandlungsmethode ebenfalls vergleichend zu den Beschichtungen durchgeführt.
Erste Messungen der HCl geätzten Ti-PTLs in Elektrolysezelle am IfES haben tatsächlich sehr vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich ihrer Stabilität gezeigt. Im Folgenden soll nun die Frage beantwortet werden, wie sich die Ti-PTL während des HCl-Ätzschrittes verändert hat und wie der verbesserte HFR in der Elektrolysezelle im Vergleich zu einer unbehandelten Referenz-PTL erklärt werden kann.

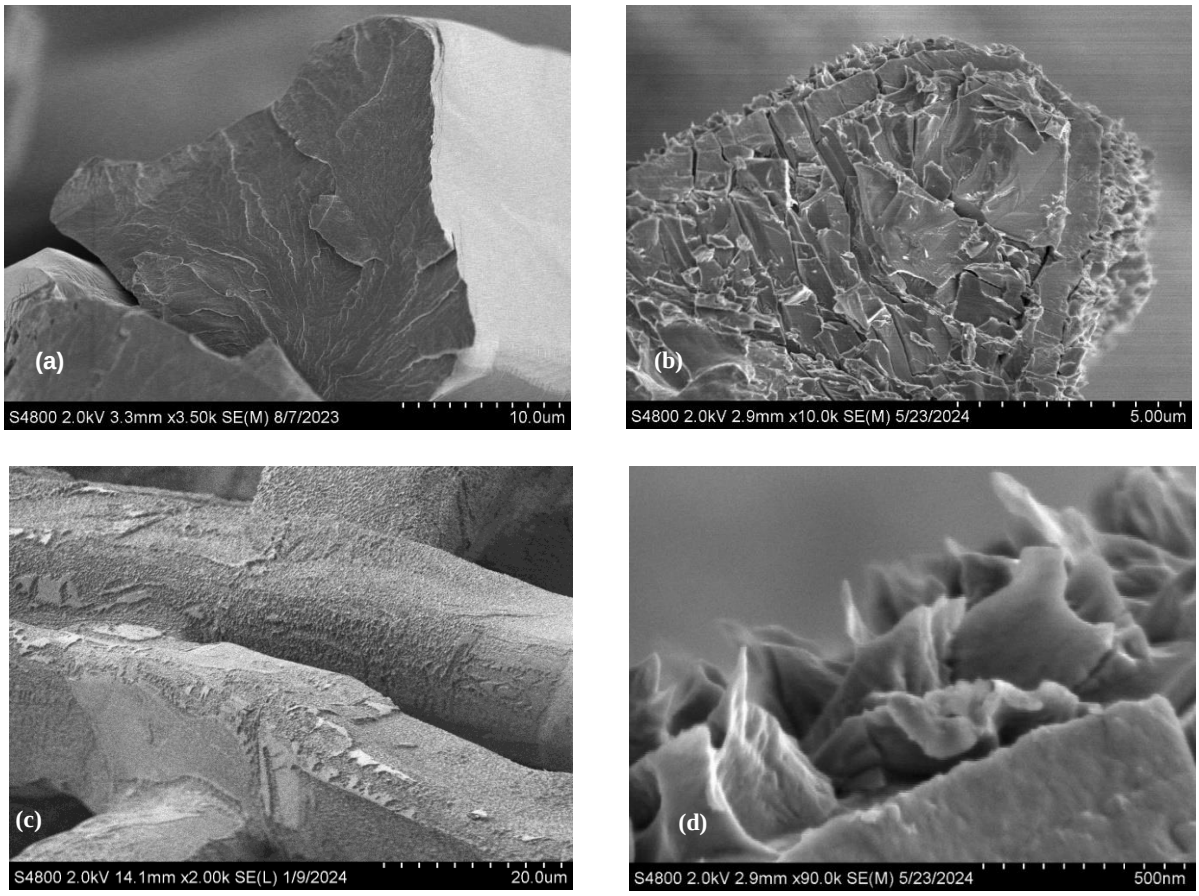

Abbildung 13: REM-Aufnahme vom Querbruch einer unbehandelten (a) und einer Ti-PTL, die mit einer 37%igen HCl ca. 7 Min bei 56 °C geätzt wurde (b bis d). In der Querbruchaufnahme (b) sind raue, angegriffene an der Oberfläche und spröde Bereiche im Inneren der Faser zu erkennen. Die Übersichtsaufnahme (c) zeigt raue, angegriffene und stellenweise glatte, scheinbar unberührte Bereiche an der Ti-Faseroberfläche. Die Nahaufnahme des Querbruchs (d) zeigt die raue Oberflächenmorphologie mit feinen Spitzen, die eine mittlere Höhe von (403 ± 71) nm haben.

Dazu sind in Abbildung 13 REM-Aufnahmen von der Oberfläche der Ti-PTL, die mit einer 37%igen HCl-Lösung ca. 7 Min bei 56 °C geätzt wurde, im Vergleich zu einer unbehandelten Ti-PTL dargestellt. Die Querbruchaufnahme der unbehandelten Ti-PTL in Abbildung 13a zeigt, einen annähernd glatten Bruch der Ti-Faser mit einer homogenen (inneren) Materialstruktur und planaren Oberfläche. Dagegen zeigt die Querbruchaufnahme der HCl geätzten Ti-Faser in Abbildung 13b eine spröde und brüchig wirkende Materialstruktur im Inneren der Ti-Faser. Dies ist ein Hinweis dafür, dass möglicherweise der Wasserstoff beim Ätzen bis in das Innere der Ti-Faser eindiffundiert und somit die Versprödung des Materials verursacht haben könnte. Die Übersichtsaufnahme aus Abbildung 13c offenbart, dass sich durch den Säureangriff einerseits großflächige raue Bereiche an der Ti-Faseroberfläche gebildet haben und andererseits vereinzelt glatte, scheinbar unberührte Bereiche übriggeblieben sind. Diese glatten Bereiche sind wahrscheinlich Überreste der oberflächennahen TiO_x-Schicht, die scheinbar sehr viel resistenter gegenüber der Säurebehandlung ist als das darunterliegende Ti-Metall und daher vermutlich von der Säure unterätzt wird.
Die Abbildung 13d zeigt eine Nahaufnahme des Querbruchs an der Ti-Faseroberfläche nach dem Ätzen. Es ist zu erkennen, dass sich eine raue, spitzenartige Struktur mit einer mittleren Höhe von (403 ± 71) nm gebildet hat. Die raue Oberflächenstruktur sorgt dabei für eine Oberflächenvergrößerung an den Ti-Fasern der PTL und vergrößert damit die Kontakt- bzw. Reaktionsfläche zur Membran. Dies könnte sich positiv auf den elektrischen Widerstand und auf die Reaktion der Wasserspaltung an der Grenzfläche zwischen der katalysatorbeschichteten Membran (CCM) und geätzter Ti-PTL in der Elektrolysezelle auswirken. Zugleich könnte auch die größtenteils abgetragene TiO_x-Schicht an der Oberfläche

zu einem besseren elektrischen Kontakt zwischen CCM und geätzter Ti-PTL sorgen. Diese beiden Effekte könnten die beobachtete bessere Performance der HCl geätzten Ti-PTL in der Elektrolysezelle erklären.
Neben der beobachteten Veränderung der Oberflächenmorphologie stellt sich nun die Frage, ob es ebenfalls eine Änderung in der chemischen Zusammensetzung an der Ti-Oberfläche gegeben haben könnte. Häufig beobachtet man an solch rauen Ti-Oberflächen eine schnelle erneute Bildung einer TiO_x-Schicht, die sich negativ auf die elektrischen Kontakteigenschaften in der Elektrolysezelle auswirken würde.
Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen, wurde die geätzte Ti-PTL einer GIXRD-Analyse zur Bestimmung einer möglichen TiH_x-Phase unterzogen.

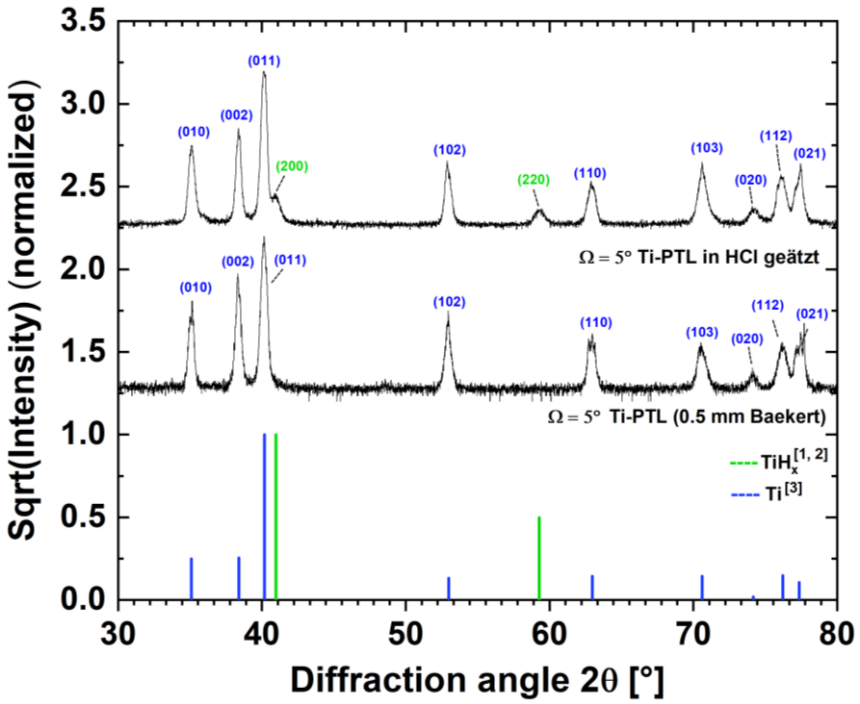

Abbildung 14: GIXRD-Spektrum von der Ti-PTL, die mit HCl geätzt wurde, im Vergleich zu einer unbehandelten Ti-PTL zur Identifikation einer oberflächennahen TiH_x-Phase. Zur besseren Einordnung der Ergebnisse sind zusätzlich Literaturdaten von TiH_x [1, 2] und Ti [3] (grüne und blaue Linien) aufgeführt worden.

In Abbildung 14 ist das GIXRD-Spektrum der Ti-PTL, die mit HCl geätzt wurde, im Vergleich zu einer unbehandelten Ti-PTL inklusive Literaturdaten von Röntgenreflexen der TiH_x- [1,2] und Ti-Phase [3] (grüne und blaue Linien) dargestellt. Die PTLs wurden dabei unter einem streifenden Einfallswinkel von $\Omega = 5°$ vermessen, da dies insbesondere das Röntgensignal aus den oberflächennahen Bereichen der PTL hervorhebt. Das GIXRD-Spektrum der unbehandelten Ti-PTL (unteres Spektrum) zeigt wie erwartet die typischen Beugungsreflexe der Ti-Phase, die sehr gut mit den Literaturdaten für Ti [3] übereinstimmen. Beim Vergleich mit dem GIXRD-Spektrum der HCl geätzten PTL (oberes Spektrum) fällt sofort auf, dass zwei zusätzlich Reflexe bei $2\theta = 40.95°$ und bei $2\theta = 59.26°$ auftauchen. Diese Reflexe konnten der literaturbekannten TiH_x-Phase [1, 2] zugeordnet werden.
Die GIXRD-Analyse zeigt somit, dass während des HCl-Ätzschrittes ebenfalls eine Änderung in der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche in Form der Bildung einer TiH_x-Schicht stattgefunden hat. Neben der beobachteten Oberflächenvergrößerung könnte auch diese zusätzliche Schicht ein Grund dafür sein, weshalb sich die Performance der geätzten PTL in der Elektrolysezelle im Vergleich zu einer unbehandelten Referenz-PTL verbessert hat.

Um die morphologischen Eigenschaften der verschiedenen Beschichtungen näher zu untersuchen, wurden REM-Aufnahmen erstellt. Insbesondere sind diese Untersuchung wichtig

um die beschichteten Ti-PTLs vor und nach den Elektrolyse-Langzeittest vergleichen zu können. Hierzu war es vorab nötig die beschichteten Ti-PTLs unter Verwendung von tiefkaltem flüssigem N_2 zu brechen, um einen möglichst glatten Querbruch der Ti-Fasern zu erhalten.

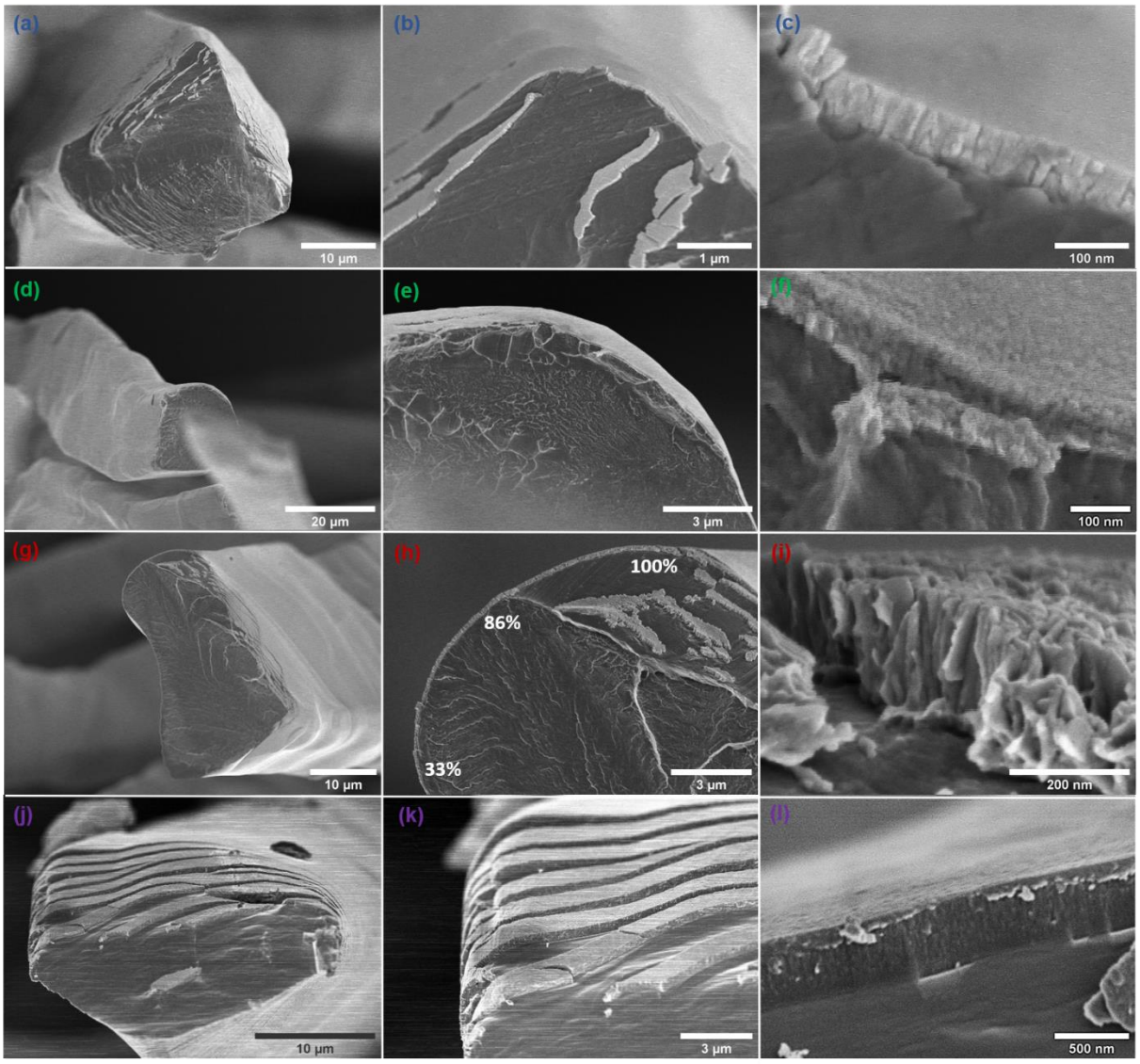

Abbildung 15: REM-Aufnahmen vom Querbruch einer (55 ± 5) nm dünnen Ti/Ir-Schicht (a bis c), einer (59 ± 4) nm dünnen Ti/Pt- Schicht (d bis e), einer (210 ± 10) nm dicken Ti/Nb-Schicht (g bis h) und einer (473 ± 11) nm dicken TiN_x-Schicht auf einer Ti-Faser (j bis l).

In Abbildung 15 sind REM-Aufnahmen mit verschiedenen Vergrößerungsfaktoren von Ti-Faserquerbrüchen mit einer (55 ± 5) nm dünnen Ti/Ir-Schicht (a bis c), einer (59 ± 4) nm dünnen Ti/Pt- Schicht (d bis e), einer (210 ± 10) nm dicken Ti/Nb-Schicht (g bis h) und einer (473 ± 11) nm dicken TiN_x-Schicht dargestellt (j bis l). Die Nahaufnahmen (c, f, i, l) der beschichteten Ti-Fasern stammen jeweils vom oberen Bereich der Ti-Faser, die beim Beschichtungsprozess in Richtung der Sputter-Quelle orientiert war. Anhand dieser Nahaufnahmen wurde mit Hilfe der Software ImageJ die Dicke der Beschichtung auf der Ti-Fasern bestimmt. Bei einigen Querbrüchen ist zu beobachten, dass sich die Ti-Faser beim Brechen plastisch verformt hat und sich zusätzlich mehrere Stufenversetzungen nahe der Bruchkante gebildet haben (siehe Abbildung 15a und j). Aufgrund es deutlichen sichtbaren Elementkontrastes in der REM-Aufnahme ist zu erkennen, dass die hell erscheinende Beschichtung entlang der Stufenversetzungen aufgerissen ist und dadurch viele kleine Bruchkanten in der sonst geschlossenen Schicht entstanden sind. Die Ti-Faser besitzt somit eine höhere Duktilität als die Beschichtung auf ihr. Aufgrund der runden Form der Ti-Fasern

nimmt die Schichtdicke vom oberen Bereich der Fasern (100%) bis zu den seitlichen Flanken (33%) kontinuierlich ab (vgl. Abbildung 15h). Dies zeigt, dass selbst in Bereichen, die leicht von der Sputter-Quelle abgeschattet sind, geringe Mengen Beschichtungsmaterial auf der Ti-Faser abgeschieden werden kann. Es gelingt also oberflächennahe Ti-Fasern zu großen Teilen mit dem Beschichtungsmaterial zu ummanteln.
Eine Analyse der Morphologie der einzelnen Schichten zeigt, dass bei allen Schichten bis auf die Pt-Schicht ein säulenartiges Schichtwachstum zu beobachten ist. Die Morphologie der Beschichtungen erstreckt sich dabei von sehr kleinen runden nanokristallinen Pt-Strukturen (siehe Abbildung 15f) bis hin zu größer gewachsenen säulenförmigen Nb-Kristallen, die eine Breite von 30 nm bis 40 nm erreichen (siehe Abbildung 15i). Dabei ist zu beobachten, dass die Kristallstruktur der Nb-Schicht etwas weniger kompakt gewachsen ist als bei den anderen Beschichtungen.

Nachdem die Elektrolyse-Langzeitmessungen am IfES abgeschlossen waren, wurden die getesteten PTLs für eine „End-Of-Life“ Charakterisierung zum ISFH geschickt. Hier wurden dann GIXRD-Messungen durchgeführt, um durch eine Phasenanalyse mögliche Degradationseffekte wie zum Beispiel eine Änderung der oberflächennahen chemischen Zusammensetzung zu ermitteln. Die Untersuchung der Morphologie mit Hilfe von REM-Querbruchaufnahmen war am ISFH nicht möglich, da sich die verwendeten 1 mm dicken Ti-PTLs nicht wie gewohnt in flüssigem N_2 brechen lassen. Daher wurden die PTLs im Anschluss am Institut für Werkstoffkunde (IW) in Hannover einer REM/EDX-Untersuchung unterzogen. Dort gibt es die Möglichkeit einzelne Ti-Fasern der PTL mit einem fokussierten Ionenstrahl durchzuschneiden, um glatte Querschnittsaufnahmen zu erhalten. Die Ergebnisse vom Institut für Werkstoffkunde (IW) sind im Bericht vom IfES detailliert aufgeführt.
Im Folgenden werden allein die Ergebnisse der „Begin-Of-Life“ und „End-Of-Life“ Charakterisierung mittels GIXRD-Messungen betrachtet:
In Abbildung 16 sind dazu die GIXRD-Spektren von Ir-, Nb- und TiN_x-beschichteten Ti-PTLs sowie der TiH_x behandelten und einer unbehandelten Ti-PTL vor und nach dem Langzeit-Elektrolysetest dargestellt. Das GIXRD-Spektrum der unbehandelten Referenz-Ti-PTL (schwarz) vor dem Langzeittest zeigt die typischen Reflexe der Ti-Phase [3]. Da das PTL-Ausgangsmaterial, wie bereits in Kapitel 2.2 (Abbildung 7) beschrieben, an der Oberfläche eine leichte Kontamination durch YO_x-Partikel aufweist, sind bei einigen Proben im GIXRD-Spektrum die Reflexe der $YO_{1.5}$-Phase sichtbar. Nach dem Langzeittest zeigt das GIXRD-Spektrum der Referenz-PTL bis auf das Verschwinden des (222)-Reflexes der $YO_{1.5}$-Phase keine wesentlichen Veränderungen, die auf eine Degradation hindeuten.
In den Vorher-Nachher GIXRD-Spektren der TiH_x behandelten PTL (braun) sind keine erheblichen Änderungen in den Röntgenreflexen der TiH_x-Phase erkennbar. Somit kann eine signifikante Degradation des TiH_x ausgeschlossen werden. Mit Hilfe der REM/EDX-Aufnahmen vom IW konnte diese Beobachtung ebenfalls bestätigt werden. Weiterhin ist auffällig, dass sowohl bei der TiH_x- als auch bei der TiN_x-Probe im Spektrum nach dem Langzeittest zwei breite und intensitätsschwache Reflexe einer womöglich nanokristallinen Ir-Phase [4] zu erkennen sind. Dies zeigt, dass geringe Mengen des Ir-Katalysatormaterials der CCM nach dem Ausbau an der PTL haften bleiben (insbesondere durch die raue TiH_x-Oberflächenstruktur).
Eine weitere auffallende Veränderung im Nachher-Spektrum der beiden PTLs (TiH_x und TiN_x) ist ein breiter und schwacher Reflex bei $2\theta = 27.5°$. Die Auswertung mit der Software HighScorePlus hat dabei ergeben, dass sowohl der (110)-Hauptreflex der Rutil-Struktur von IrO_2 [11] als auch von TiO_2 [12] diesem Reflex verursacht haben könnten. Einen Anhaltspunkt für der Vorhandensein von TiO_x liefern EDX-Mapping-Aufnahmen, die vom IW angefertigt wurden und sowohl beim TiH_x als auch bei TiN_x einen messbaren Sauerstoff-Anteil innerhalb der TiH_x bzw. TiN_x-Schicht offenbaren, sodass die Anwesenheit von TiO_x offensichtlicher erscheint.

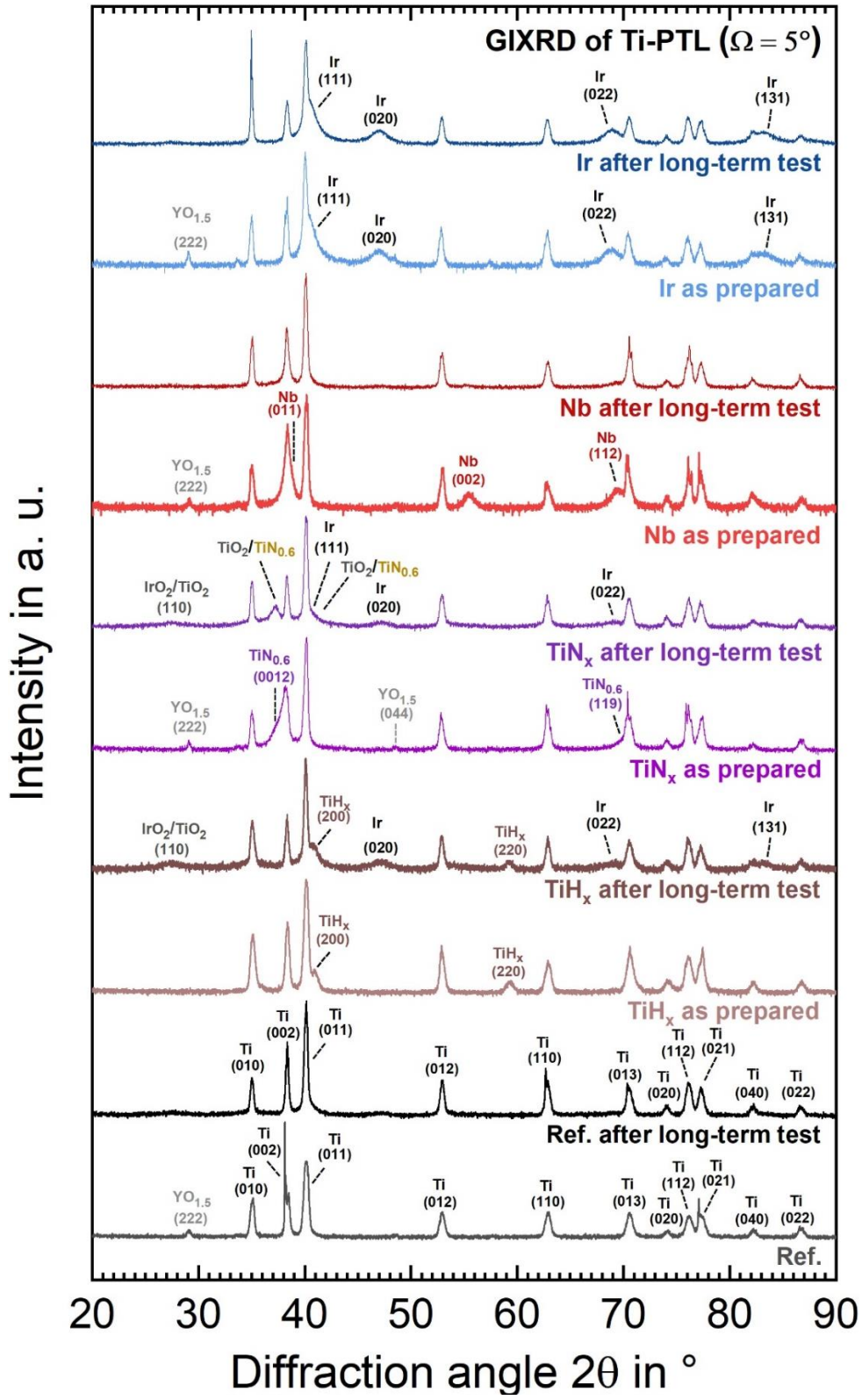

Abbildung 16: GIXRD-Spektren von Ir-, Nb- und TiN_x-beschichteten sowie der TiH_x behandelten und einer unbehandelten PTL vor und nach der Langzeit-Elektrolyse zur Beurteilung einer potentiellen Veränderung der chemischen Zusammensetzung der PTLs.

Im GIXRD-Spektrum der TiN_x beschichteten PTL (violett) nach dem Langzeit-Elektrolysetest ist zusätzlich eine leichte Verschiebung des Reflexes der $TiN_{0.6}$-Phase [7] um ca. 0.5° zu beobachten. Hierbei hat sich der Schulterreflex bei $2\theta = 37.7°$ aus der Messung vor Belastung im Vergleich zur Messung nach Belastung zu einem kleineren Winkel von $2\theta = 37.2°$

verschoben. Eine derartige Reflexverschiebung deutet dabei auf eine Änderung der Stöchiometrie oder auf die Bildung einer neuen Phase hin. Die Auswertung mit der Software HighScorePlus ergab, dass sowohl die TiO_2-Phase [13] als auch die $TiN_{0.6}$-Phase in Frage kommen kann. Einen Hinweis auf die Existenz beider Phasen in der TiN_x-Beschichtung nach dem Langzeittest konnte das IW mit Hilfe einer EDX-Mapping-Aufnahme vom Querbruch der beschichteten Ti-Faser liefern. Bei dieser EDX-Analyse konnte sowohl ein deutliches Sauerstoff- als auch ein Stickstoff-Signal im oberen bzw. unteren Bereich der Schicht gemessen werden. Dies bestätigt die Existenz beider Phasen (TiO_2 und $TiN_{0.6}$) und erklärt somit die beobachteten Degradationseffekte beim Langzeitelektrolysetest.
Ein anderes Degradationsverhalten ist hingegen bei der Nb beschichteten Ti-PTL zu beobachten. Hier zeigt der Vergleich der beiden Spektren vor und nach Belastung (rote Spektren), dass die Reflexe der Nb-Phase [6] im Spektrum nach dem Langzeittest weitestgehend verschwunden sind. Auch diese Beobachtung konnte am IW durch die REM- bzw. EDX-Aufnahmen, die ein großflächiges Auflösen der Nb-Schicht nach dem Langzeittest zeigten, bestätigt werden. Das schlechtere Abschneiden der Nb beschichteten PTL im Vergleich zur Referenz innerhalb des Langzeit-Elektrolysebetriebs kann somit durch eine sich auflösende Beschichtung erklärt werden.
Die Ir beschichtete Ti-PTL zeigt im GIXRD-Spektrum vor und nach dem Langzeittest ein unverändertes Erscheinungsbild der Röntgenreflexe der Ir-Phase [4]. Es lässt sich somit keine Degradation der Ir beschichteten Ti-PTL durch die Langzeitbelastung in der Elektrolysezelle feststellen. Dies unterstreicht die chemische Stabilität der Edelmetallbeschichtung und erklärt die sehr guten Messergebnisse vom IfES in Bezug auf die langzeitstabile Performance in der Elektrolysezelle.

Insgesamt haben die Elektrolyse-Langzeitmessungen gezeigt, dass eine TiH_x-Behandlung und insbesondere eine dünne Edelmetallbeschichtung auf den Ti-PTLs mit Ir oder auch Pt einen verlustarmen Langzeitbetrieb einer Elektrolysezelle ermöglichen.

3. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Am Institut für Solarenergieforschung sind für die Bearbeitung der Projektaufgaben Gesamtausgaben in Höhe von 390354€ angefallen. Die wichtigsten Finanzierungspositionen waren Personalausgaben in Höhe von 323842€, allgemeine Verwaltungsausgaben in Höhe von 66404,90 €.

4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Wasserstoff aus regenerativen Quellen (sog. grüner Wasserstoff) spielt für die angestrebte Dekarbonisierung unseres Energiesystems eine entscheidende Rolle. Er dient dazu, als unerlässlicher Langzeit-Energiespeicher im Zusammenspiel mit dem Ausbau der erneuerbaren Energien, den Strombedarf insbesondere in Dunkelflauten zu überbrücken. Dieses Forschungsvorhaben leistet einen wichtigen Beitrag zur Steigerung der Effizienz und Lebensdauer der Wasserelektrolyse mittels Protonenaustauschmembran (PEM-Elektrolyse) und hat somit ein hohes Potential, einen durch seine Forschungsergebnisse zur Reduktion der weltweiten CO_2-Emissionen beizutragen.
Das ISFH ist eine gemeinnützige GmbH des Landes Niedersachsen und besitzt keine eigenen Mittel für größere Forschungsaktivitäten, sodass die Durchführung dieses Vorhabens nur mit substantieller Förderung ermöglicht werden konnte. Die Personal- und Verwaltungsausgaben waren zur Bearbeitung der beschriebenen Arbeitspakete nötig, um die Projektziele zu erreichen. Dazu gehörten die Arbeiten von AP 2.1 (siehe Kapitel 2.1), bei denen geeignete Parameter für Beschichtungen vielversprechender Materialien mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) ermittelt wurden. Auch wurden für AP 2.2 ex-situ Schnellalterungstests an modifizierten Ti-PTLs zur Untersuchung der Degradation erfolgreich

durchgeführt, bewertet und mit Langzeitelektrolysetest verglichen (siehe Kapitel 2.2). Darüber hinaus wurde eine umfassende physikalische Charakterisierung der gelaserten und geätzten Strukturen sowie der Beschichtungen mittels hochwertiger Messtechnik wie Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie realisiert (siehe AP 2.3 in Kapitel 2.3).

5. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die durchgeführten Arbeiten im Rahmen des Projekts FemtoPEM leisten nicht nur einen Beitrag zur Erhöhung der Effizienz und Lebensdauer des PEM-Elektrolyseurs, sondern auch einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der physikalischen Zusammenhänge an der Anoden-PTL-Katalysator-Grenzfläche. Insbesondere schließt das Projekt FemtoPEM Forschungslücken zum Thema Kontaktierung der Katalysatorschicht und Massentransport in der PEM-Elektrolysezelle im Hinblick auf verschiedene Eigenschaften der Oberflächenstruktur der Ti-PTL, die durch eine Laserstrukturierung (Vergrößerung der Oberfläche) oder auch durch einen Schleifprozess (glätten der Oberfläche) hervorgerufen werden.
Auch die Untersuchungen der beschichteten Ti-PTL mit verschiedenen Materialien hat u.a. gezeigt, dass bereits eine ca. 40 nm dünne Ir- bzw. Pt. Schicht ausreicht, um sowohl eine bessere Kontaktierung der Katalysatorschicht als auch eine verbesserte Langzeitstabilität gegenüber einer unbehandelten Referenz Ti-PTL zu erreichen. Dabei konnte zusätzlich festgestellt werden, dass auf eine Beschichtung der Grenzfläche zwischen PTL und Bipolarplatte verzichtet werden kann.
Für eine spätere Anwendung in der Industrie bedeutet dies, dass die Menge an seltene Erden wie z.B. Ir deutlich verringert werden kann. Somit können die Produktionskosten reduziert und eine bessere Nachhaltigkeit erreicht werden.
Durch das Projekt FemtoPEM ist es dem ISFH gelungen einen deutlichen Wissensfortschritt und eine vielseitige Forschungsinfrastruktur auf dem Gebiet PEM-Elektrolyse aufzubauen. Dies ermöglicht die Bearbeitung weiterführender Forschungsfragen im Rahmen neuer Forschungsprojekte mit relevanten Partnern aus Wissenschaft und Industrie sowie die Bearbeitung von direkten Industrieaufträgen in diesem Forschungsfeld. Zusätzlich werden die in diesem Vorhaben erlangten Erkenntnisse im Rahmen einer umfänglichen peer-reviewed Veröffentlichung der Forschungsgemeinschaft zugänglich gemacht (Stein et al., in preparation). Ein weiteres Verbundprojekt, welches die Ergebnisse dieses Vorhabens aufgreift und weiterentwickelt ist bereits in Planung.

6. Bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens

Die Technologie der PEM-Elektrolyse ist ein weltweit intensiv bearbeitetes Forschungsthema. Daher sind in der Zeit kurz vor und während der Projektlaufzeit einige Veröffentlichungen auf dem Gebiet der PTL-Optimierung mittels Laserstrukturierung, Beschichtungen oder auch chemischer Ätzverfahren erschienen, die teilweise sogar bereits in den Experimenten innerhalb dieses Projekts berücksichtig wurden.
Auf dem Gebiet der Laserbearbeitung von PTLs konnten Lee et al. [14] beispielsweise durch einen Ablationsprozess und einer nachträglichen Pt-Beschichtung auf der Ti-PTL, die auf Basis von gesinterten Ti-Partikel herstellt wurde, eine Verringerung des Zellpotenzials um 230 mV im Vergleich zu einer Referenz-PTL erzielen.
Ein weiterer Forschungsansatz zur Optimierung der PTL-Katalysator-Grenzfläche ist die Beschichtung der Ti-PTL mit dünnen Schichten aus Edelmetallen bzw. Edelmetalloxiden sowie anderer korrosionsstabilen Materialien. Hierzu konnten Fan et. al [15] aussichtsreiche Studien zu beschichteten Ti-PTLs auf Basis von IrO_2-, RuO_2-, und TaO_x veröffentlichen. Darüber hinaus konnten Stiber et al. [16] zeigen, dass eine etwa 15 µm dicke Nb/Ti-Beschichtung, die

mittels Plasmaspray-Verfahren aufgebracht wurden, eine Edelstahl-PTL während eines 1000 stündigen beschleunigten Belastungstest vollständig vor Korrosion schützt.
Auch Liu et al. [17] konnten erfolgversprechende Ergebnisse mit Hilfe von nasschemisch hergestellten TiN_x/TiO_x-Schichten auf Ti-PTLs erzielen. Sie erreichten durch diese Art der Beschichtung einen niedrigen Grenzflächenkontaktwiderstand von 1.0 mΩ cm^2 (bei 140 N/cm^2) und eine gute Korrosionsbeständigkeit (0.920 µA cm^{-2}).
Vielversprechende Ergebnisse konnten ebenfalls von Bautkinova et al. [1] durch ein nasschemisches Ätzverfahren mit konzentrierter Salzsäure (HCl) unter der Bildung einer TiH_x-Schicht auf der Ti-PTL gezeigt werden. Sie konnten den Oberflächenkontaktwiderstand zwischen der PTL und der Anodenkatalysatorschicht erheblich (um bis zu 12.2% gegenüber einer nicht geätzten Probe) verringern.

Insgesamt waren durch die in der Literatur bekannt gewordenen Ergebnisse keine Änderungen des FemtoPEM Projektes nötig, sondern bestätigen die hohe Relevanz, der in diesem Projekt anvisierten Ziele.

7. Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes

7.1 Publikationen

D. Hüne, A. Dittrich, B. Munirathinam and T. Gimpel: *„Influencing the corrosion rates of titanium and titanium nitride surfaces by incorporation of iridium or ruthenium during femtosecond laser treatment“*, Scientific Reports, (revised version in preparation).

L. Stein, A. Dittrich, D. Walter, P. Trinke, B. Bensmann and R. Hanke-Rauschenbach: *„A Comprehensive Degradation Study of PEMWE Porous Transport Layers: PGM, PGM-free Coatings and Titanium Hydride“*, Journal of the American Chemical Society, (in preparation).

7.2 Posterbeiträge

Arne Dittrich, Dominic Walter, Frank Wünsch, Lailah Helmich, Adrian Köhler und Rolf Reineke-Koch, Niedersächsisches Vernetzungsevent „Wasserstoff-Wirtschaft trifft Wasserstoff-Forschung“, Hannover, März 2023.

Arne Dittrich, Dominic Walter, Frank Wünsch, Lailah Helmich und Rolf Reineke-Koch, 3. Jahrestreffen des EFZN-Forschungsverbundes Wasserstoff Niedersachsen, Goslar, April 2022.

8. Literaturverzeichnis

[1] T. Bautkinova, N. Utsch, T. Bystron, M. Lhotka, M. Kohoutkova, M. Shviro, K. Bouzek: „Introducing titanium hydride on porous transport layer for more energy efficient water electrolysis with proton exchange membrane“, Journal of Power Sources, vol. 565, 2023.

[2] Tair-I Wu and Jiann-Kuo Wu: „Effects of electrolytic hydrogenating parameters on structure and composition of surface hydrides of CP-Ti and Ti–6Al–4V alloy”, Materials Chemistry and Physics vol. 74, pp. 5–12, 2002.

[3] Wyckoff, R. W. G.: „Crystal Structures”, vol. 1, pp. 7 - 83, 1963.
(COD database code: 9008517)

[4] Wyckoff, R. W. G.: „Crystal Structures”, vol. 1, pp. 7 - 83, 1963.
(COD database code: 9008470)

[5] Hull, A W, Physical Review (1,1893-132,1963/141,1966-188,1969), vol. 17, pp. 571 – 587, (1921). (COD database code: 1011109)
[6] Ling, C. D., Avdeev, M., Kharton, V. V., Yaremchenko, A. A., Macquart, R. B., Hoelzel, M., Chemistry of Materials, vol. 22, p. 532, (2010). (COD database code: 4000948)
[7] Lengauer, W., Ettmayer, P., Journal of the Less-Common Metals, vol. 120, pp. 153-159, (1986). (COD database code: 1100040)
[8] Baldinozzi, G., Berar, J.-F., Calvarin, G., Materials Science Forum, vol. 278, pp. 680 – 685, (1998). (COD database code: 1009013)
[9] Brager, A, Acta Physicochimica (USSR), vol. 9, pp. 617 - 632, (1939). (COD database code: 1011099)
[10] T. Bautkinova, N. Utsch, T. Bystron, M. Lhotka, M. Kohoutkova, M. Shviro, K. Bouzek: „Introducing titanium hydride on porous transport layer for more energy efficient water electrolysis with proton exchange membrane", Journal of Power Sources, vol. 565, 2023.
[11] Goldschmidt, V.M.: „Geochemische Verteilungsgesetze VII. Die Gesetze der Krystallochemie", pp. 1 - 117, (1926). (COD database code: 1538153)
[12] Khitrova, V.I.; Bundule, M.F.; Pinsker, Z.G.: „An electron-diffraction investigation of titanium dioxide in thin films",Kristallografiya, vol. 22, pp. 1253-1258, 1977. (COD database code: 1530150)
[13] Weirich, T.E., Winterer, M., Seifried, S., Fuess, H., Hahn, H.: „Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO_2", Ultramicroscopy, vol. 81, pp. 263 - 270, 2000. (COD database code: 1526931)
[14] J. K. Lee, T. Schuler, G. Bender, M. Sabharwal, X. Peng, A. Z. Weber, N. Danilovic: „Interfacial engineering via laser ablation for high-performing PEM water electrolysis", Applied Energy, vol. 336, 2023.
[15] Z. Fan, H. Yu, G. Jiang, D. Yao, S. Sun, J. Chi, B.Qin, Z. Shao: „Low precious metal loading porous transport layer coating and anode catalyst layer for proton exchange membrane water electrolysis", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 47, issue 44, pp. 18963-18971, 2022.
[16] S. Stiber, N. Sata, T. Morawietz, S. A. Ansar, T. Jahnke, J. K. Lee, A. Bazylak, A. Fallisch, A. S. Gago and K. A. Friedrich: „A high-performance, durable and low-cost proton exchange membrane electrolyser with stainless steel components", Energy Environ. Sci., vol. 15, issue 1, pp. 109-122, 2022.
[17] Y. Liu, S. Huang, D. Wang, H. Zhang, D. Shan, S. Peng, G. Shen, L. Wang and X. Wang: „Modifying Ti-Based Gas Diffusion Layer Passivation for Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis via Electrochemical Nitridation", ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 14, issue 13, pp. 15728-15735, 2022.