Gefördert durch:

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Schlussbericht

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

Autoren:
Dorian Hüne, Thomas Gimpel (TU Clausthal, Forschungszentrum Energiespeichertechnologien)

ZE: Forschungszentrum Energiespeichertechnologien – TU Clausthal Am Stollen 19A 38640 Goslar	Förderkennzeichen: 03SF0612A–C

Vorhabensbezeichnung:

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

Laufzeit des Vorhabens:
01.03.2021 – 31.05.2024

Berichtszeitraum:
01.03.2021 bis 31.05.2024

Inhalt

1. Kurzbericht 3

1.1 Aufgabenstellung und Stand der Technik 3

1.2 Ablauf des Vorhabens 4

1.3 Wesentliche Ergebnisse 4

2 Eingehende Darstellung 5

2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen 5

2.1.1 Femtosekundenlaserstrukturierung 5

2.1.2 Arbeitspaket 1.1: Optimierung der Laserparameter zur Strukturierung 6

2.1.3 Arbeitspaket 1.2: Integration von Fremdmaterial 9

2.1.4 Arbeitspaket 1.3: Fertigung von Elektroden 13

2.1.5 Arbeitspaket 1.4: Quantifizierung der Oberflächenvergrößerung 13

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 15

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 15

2.4 Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans 16

2.5 Bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens 16

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses 17

Publikationen 17

Vorträge 17

1 Literatur ..... Fehler! Textmarke nicht definiert.

1. Kurzbericht

1.1 Aufgabenstellung und Stand der Technik

Ziel von FemtoPEM war, mithilfe einer neuentwickelten Oberflächenfunktionalisierung - bestehend aus einer Femtosekundenlaser-Strukturierung sowie einer physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) - die elektrischen Kontakt- und Massentransportwiderstände der porösen Transportschichten (PTL) deutlich zu minimieren und gleichzeitig die Lebensdauer der Protonenaustauschmembran(PEM)-Wasserelektrolyseure zu erhöhen. Aufbauend auf „proof-of-concept"-Vorarbeiten galt es, die Laserstrukturierung und die PVD-Beschichtung für die, auf Titan-basierten, PTL-Oberflächen zu optimieren. Diese Optimierung wurde in experimentellen Elektrolyse-Versuchen im Labormaßstab mithilfe von neu- und weiterentwickelten elektrochemischen Charakterisierungsmethoden validiert. Darüber hinaus sollte eine direkte, verfahrenstechnische Verknüpfung der Laserstrukturierung und der PVD-Beschichtung untersucht und für den Einsatz als poröse Transportelektrode (PTE) vorbereitet werden. Ergänzende physikalische Messmethoden und modelltheoretische Beschreibungen inklusive einer energetischen Analyse bildeten die Basis für eine schnelle Weiterentwicklung und die anvisierte Überführung in industrierelevante Prozessketten und Skalierungen.

Ziel war es, im Vergleich zu kommerziellen PTLs, welche derzeit nicht für PEM-Wasserelektrolyseanwendungen designt sind und aus der Filterbranche stammen, die elektrischen Kontaktwiderstände um mindestens 40% sowie die Massentransportwiderstände um mindestens 55% zu senken und gleichzeitig die Lebensdauer zu erhöhen. Diese Optimierung sollte qualitativ und quantitativ den spezifischen Überspannungen mitsamt den Schlüsselparametern zugeordnet werden. Darüber hinaus sollte eine Überführung der neu entwickelten Schritte zur Oberflächenfunktionalisierung in industrierelevante Prozesse vorbereitet werden.

Die Wasserstoffgestehungskosten hängen zu ca. 70% von den Stromkosten ab und somit von der Umwandlungseffizienz des Elektrolyseurs. Daher führen die anvisierten Materialverbesserungen in FemtoPEM unmittelbar zu geringeren Kosten für die Produktion von (grünem) Wasserstoff und tragen zu einer günstigeren und nachhaltigeren Etablierung eines chemischen Energieträgers sowie zu einer erfolgreichen Energiewende bei. Das FemtoPEM-Vorhaben ist in Abbildung 1 schematisch zusammengefasst.

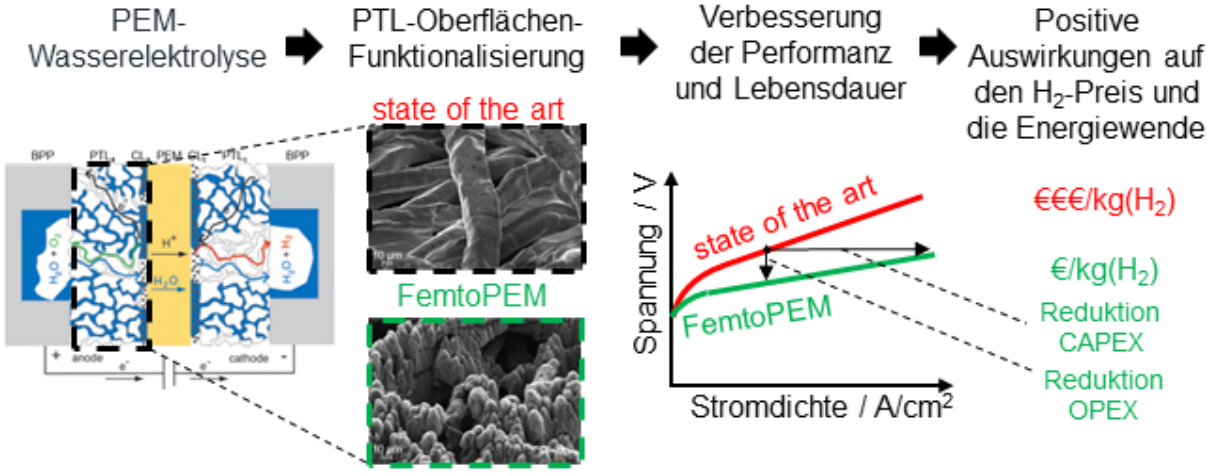

Abbildung 1 ***Die schematische Darstellung des FemtoPEM-Projektvorhabens zeigt die Oberflächenfunktionalisierung der Titan-basierten PTL-Komponenten mit Laserstrukturierung und PVD-Beschichtung, welche zu Verbesserungen der Performanz/Effizienz und der Lebensdauer führen und somit den H_2-Gestehungspreis senken (über OPEX und/oder CAPEX).***

1.2 Ablauf des Vorhabens

Bei der Femtosekundenlaserbearbeitung wird die Oberfläche eines beliebigen festen Materials mit ulktrakurzen Lichtpulsen (typ. $6 \cdot 10^{-14}$s) bestrahlt. Dabei wird die äußerste Oberfläche (wenige zehn Mikrometer) schlagartig verdampft, während das Material in der Tiefe nicht erwärmt wird. Dadurch bildet sich auf der Oberfläche eine einzigartige Oberflächenstruktur aus Gräben, Kegeln oder Schäumen aus. Um ein Material flächig zu bearbeiten, wird der Laserstrahl in parallelen Linien geführt und gleichzeitig eine hohe Pulswiederholrate (typ. mehrere kHz) eingesetzt. Aufgrund des empfindlichen Materials der PTL (20µm dicke, zu Platten gesinterte Titanfasern) wurden die Versuche auf einem sehr exakt steuerbaren Laborlasersystem durchgeführt. Die Bearbeitung wurde dabei in einer Prozesskammer unter leichtem Vakuum und ständiger Absaugung durchgeführt. Dies garantiert die Abfuhr ablatierter Partikel und erlaubte gleichzeitig die Durchströmung mit verschiedenen Prozessgasen. Dies erlaubt, wie auch eine vorherige PVD-Beschichtung der PTL, die chemische Modifikation der Strukturierten Oberfläche durch Integration dieser Fremdmaterialien.

Im Verlauf des Projekts wurde zunächst eine ganze Serie an Prozessparametern (Laserpulsenergie/fluenz, Anzahl repetitiver Laserpulse pro Punkt auf der Oberfläche, Zeilenabstand der bearbeiteten Linien, Prozessgasatmosphäre) zur Strukturierung von PTLs variiert, um unterschiedliche Strukturmotive erzeugen zu können. Diese Strukturmotive wurden Elektronenmikroskopisch und vom Partnerinstitut IfES hinsichtlich ihrer Elektrolyseperformance untersucht. Im weiteren Verlauf des Projekts wurden zusätzliche Materialien in die PTL integriert, vor allem um die Korrosionsrate und somit Verschleiß der Komponente zu senken. So wurden chemische und strukturelle Modifikationen iterativ optimiert und durch neue Prozessierungen wie Schleifen oder Ätzen ergänzt. Gleichzeitig wurden durch physische und elektrochemische Analysen die Auswirkungen der Strukturierung auf das Imprint-Verhalten in die empfindliche Katalysatorschicht untersucht.

1.3 Wesentliche Ergebnisse

Das wesentliche Ergebnis ist die Erprobung unterschiedlicher Optimierungsmethoden zur Verbesserung von Haltbarkeit und Performanz der PTL. Hierzu zählen Laserstrukturierung, Lasermaterialintegration, Beschichtung, Schleifverfahren und Ätzverfahren. Im Laufe des Projekts wurde eine Vielzahl von Variationen dieser Optimierungen erprobt und die Kombination untereinander getestet. Hierdurch wurden nicht nur Verfahren entwickelt, sondern auch das Verständnis der Interaktion zwischen PTL und CCM erweitert.

Das EST beschäftigte sich hierbei vor allem mit der Laserstrukturierung und gleichzeitiger Materialintegration zur Korrosionsreduktion.

Die Strukturierung ist in der Lage, die Oberfläche um bis zu 300% zu erhöhen und sich maßgeblich auf das Eindruckverhalten der PTL in die CCM auszuwirken. So ist eine moderate Strukturierung in der Lage, eine gleichmäßigere Kontaktierung zu gewährleisten. Hierdurch drücken sich obenliegende Fasern nicht länger so tief in die CCM, wodurch das Risiko von Beschädigungen der Schicht reduziert wird.

Die chemische Funktionalisierung der Oberfläche ist in der Lage, sich maßgeblich auf die Korrosionsrate der Komponente auszuwirken. Eine Integration von Ruthenium oder Iridium ist in der Lage, die Korrosionrate von nitridierten Oberflächen zu halbieren. Allerdings ist sie zum jetzigen Zeitpunkt aufgrund des Materialverbrauchs nicht wirtschaftlich.

Die Auswertung der Laserstrukturierung auf die Elektrolyseperformance wurde vom IfES analysiert und ist dem entsprechenden Bericht zu entnehmen.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen

2.1.1 Femtosekundenlaserstrukturierung

Die Femtosekundenlaserbearbeitung stellt eine einzigartige Methode der Materialfunktionalisierung dar. Auf jeder festen Materie lässt sich die Oberfläche mit diesem physikalischen Prozess strukturell anpassen, ohne in die Tiefe des Materials einzudringen. Die Strukturentwicklung beruht auf dem extrem kurzen Energieeintrag von Lichtpulsen ausreichender Energie für die Dauer einiger Femtosekunden, die zur schlagartigen Verdampfung und Wiederablagerung des Materials führt. Dabei können unterschiedlichste Strukturmotive wie Gräben, homogene konische Flächen oder Schäume erzielt werden. Da der Prozess teilweise auf Selbstorganisation beruht, wird generell eine hohe Homogenität erzielt. Die Einstellbarkeit der gewünschten Struktur erfolgt durch die Prozessparameter Laserpulsenergie, Größe des Laserfokuspunkts (bzw. beides kombiniert zur Laserfluenz), Anzahl repetitiver Laserpulse pro Punkt auf der Oberfläche (typ. als Schreibgeschwindigkeit des über die Oberfläche bewegten Laserstrahls bezeichnet), Zeilenabstand des linienweise über die Oberfläche gerasterten Laserstrahls und schließlich sekundäre Parametern wie die Prozessgasumgebung oder verwendete Materialien. Für das vorliegende Projekt wurde für die meisten Versuche ein hochgenauer Laborlaserprozessstand (Abbildung 2) verwendet, welcher auf einem Ti:Saphirlaser beruht, der eine Pulslänge von 60 fs, eine maximale Leistung um 2,5 W, eine typ. Repetitionsrate von 10 kHz und eine Wellenlänge von 800 nm aufweist. Die Strukturierung erfolgt dabei in einer Prozesskammer unter leichtem Unterdruck (800 mbar) und unter ständigen Prozessgasstrom, um ablatiertes Material zu entfernen und eine chemische Modifikation zu erwirken. Die meisten Versuche wurden unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt, da sich Titan hierdurch nitridieren lässt (Bildung von TiN). Titannitrid ist leitfähig und korrosionsbeständig. Weiterhin sorgt es dafür, dass die Bildung von dielektrischem Titanoxiden eingeschränkt, allerdings nicht vollständig verhindert wird.

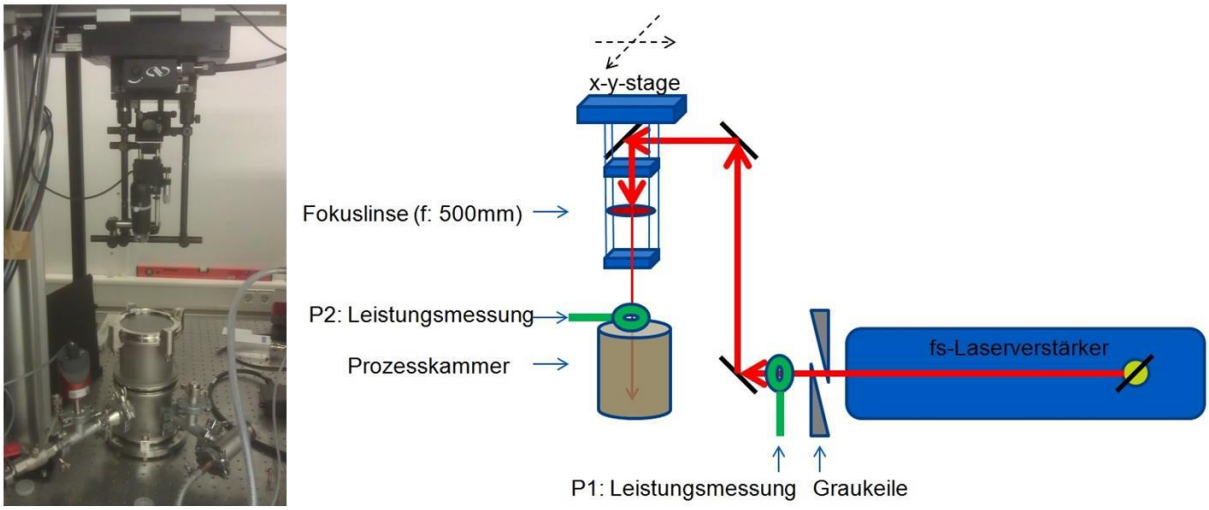

Abbildung 2: Laserprozesskammer und Linsensystem zur Fokussierung und rasterweisen Steuerung des Laserstrahls (links) und schematische Skizze des Prozessaufbaus (rechts).

2.1.2 Arbeitspaket 1.1: Optimierung der Laserparameter zur Strukturierung

Für die Strukturierung der PTL ist es essentiell den Einfluss der verschiedenen Laserparameter (Leistung, Laserpulse pro Spot, Abstand der Raster-Zeilen etc.) auf die resultierenden Strukturen zu verstehen und auf das zugrundeliegende Material zu optimieren. Für die Strukturierung mussten Parameter gewählt werden, die gleichzeitig eine größtmögliche Oberflächenvergrößerung gewährleisten, ohne die inhärent positiven Eigenschaften des Materials zu mindern. Dies erforderte eine Strukturierung, welche die Fasern des Materials nicht zu stark beschädigen und potentiell zu einer schlechteren Kontaktierung in der Zelle führt. Weiterhin sollten die Poren des Materials nicht durch wiedererstarrte Ablationsprodukte verstopft werden, was den Massentransport von Wasser und Gas im Elektrolysebetrieb behindern könnte. Grundlegend führt die Strukturierung der PTLs zur Bildung folgender Strukturen auf der Oberfläche, die in Abbildung 3 dargestellt sind:

- LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structures). Hierbei handelt es sich um ein periodisches, wellenartiges Muster auf der Oberfläche, dessen Größe der Wellenlänge des Lasers entspricht (in diesem Fall ca. 800nm). LIPSS entstehen schon bei sehr geringen Fluenzen.
- Konus-Strukturen: Mit zunehmender Laserleistung bilden sich zunehmend hohe Konus-Strukturen mit einem Durchmesser von ca. 20µm. Die Koni „wachsen“ jedoch nicht aus dem Material, sondern entstehen durch Ablation in den Gräben dazwischen, da der Laser dort hinein reflektiert wird. Somit werden diese Gräben mit hohen Laserleistungen so tief, dass die Fasern der PTL durchtrennt werden.
- Wiedererstarrtes Ablationsmaterial: Ein Teil des abgetragenen Materials erstarrt sofort nach der Ablation als feine, körnige Struktur auf der Oberfläche der PTL, bevor es durch den Gasfluss aus der Kammer entfernt wird. Da der Laserstrahl genug Energie einbringt um diese Partikel mit der Oberfläche zu „verschweißen“ sind sie fest daran gebunden. Die Partikel haben eine Größe von ca. 10-100nm.

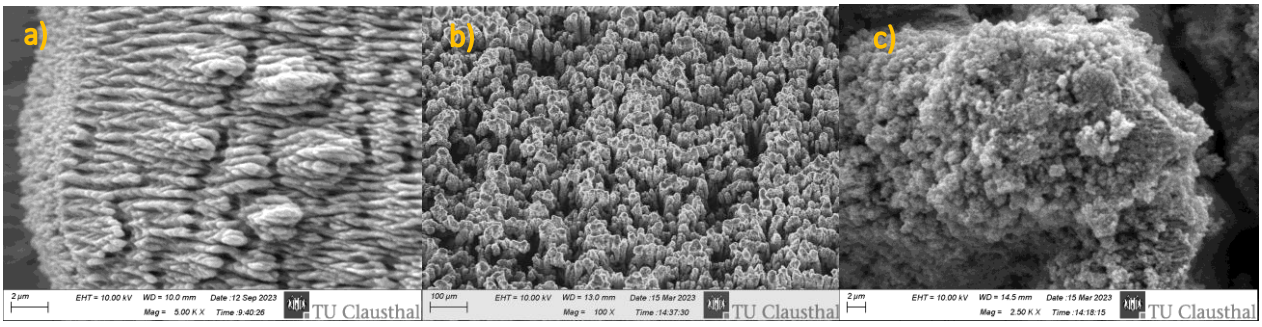

Abbildung 3: Entstehende Laserstrukturen. a) LIPSS b) Konus-Strukturen c) Wiedererstarrtes Ablationsmaterial

Im Laufe des Projekts wurden die Laserparameter für die optimale Performance in Zusammenarbeit mit dem IfES iterativ bestimmt. Endgültig zeigten sich Strukturierungen mit 1,2W Laserleistung (entspricht einer Fluenz von ca. 2,4 J/cm^{-2}) bei 200 Pulsen pro Spot und 40µm Zeilenabstand (40µm Zeilenüberlappung bei 80µm Spotdurchmesser) als optimal.

Dies lässt sich auch an den hinterlassenen Abdrücken in der Katalysatorschicht beobachten. Diese weiche Schicht aus Iridium und Nafion ist eine der teuersten Komponenten des PEM-Stacks. Beim verpressen der Zelle wird die PTL in diese Schicht hineingedrückt. Durch die hohe

mechanische Belastung kann es zu Rissen kommen, die die Degradation der Komponente beschleunigen. Eine Strukturierung der PTL kann hier zu einem gleichmäßigeren Imprint führen, da inherente Höhenunterschiede ausgeglichen werden und die Konus-Strukturen die Faser am tiefen Eindringen hindern. Sind die Koni allerdings zu hoch, wird der großflächige Kontakt vollständig unterbunden. Dieser Effekt ist in Abbildung 4 gezeigt.

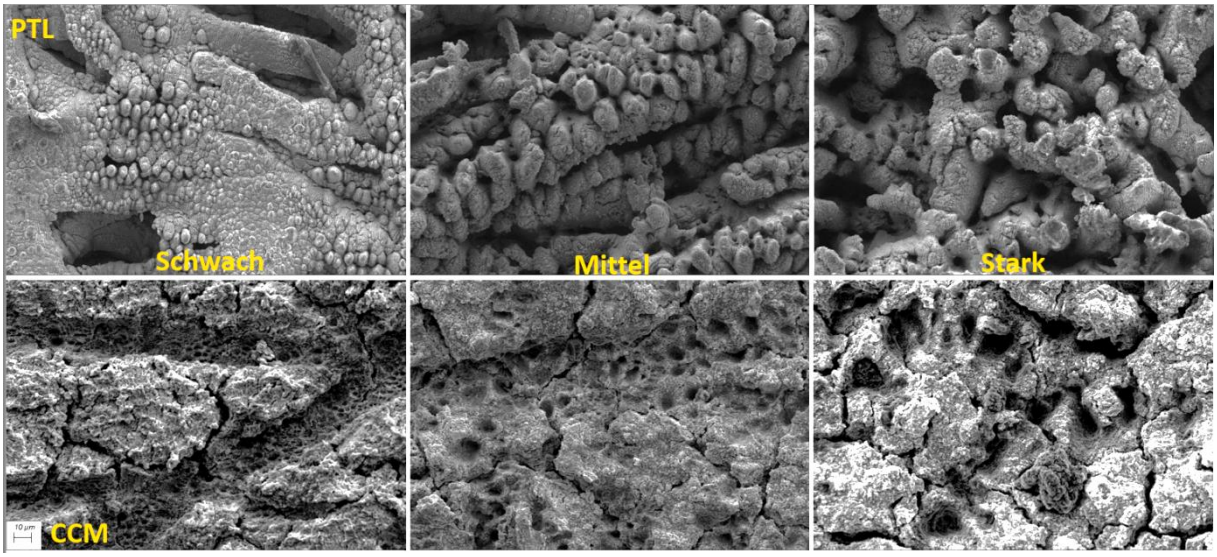

Abbildung 4: Abdrücke unterschiedlich stark strukturierter PTLs (oben) in der Katalysatorschicht (unten)

Wie zu sehen ist, werden selbst schwache (< 1W) Strukturen im Nanometerbereich gut in die Katalysatorschicht übertragen, während das Einpressverhalten der Fasern gegenüber der unbehandelten PTL kaum bis gar nicht verändert wird. Da die Elektrolyseperformance mit dieser Art der Strukturierung dennoch stark abnimmt ist zu vermuten, dass die Schicht eine nachträgliche Oxidation fördert und die chemische Modifikation in diesem Fall für den negativen Einfluss verantwortlich ist.
Bei einer mittelstarken (1,2W)-Strukturierung bilden sich größere Koni, die tiefer in die Katalysatorschicht eingepresst werden. Hierdurch wird die Einpresstiefe der Fasern verringert und die resultierenden „Gräben“ zeigen deutlich weniger scharfe Kanten, während eine vollflächige Kontaktierung weiterhin gewährleistet ist. Zur eindeutigen Bestimmung, ob sich dieser Einfluss maßgeblich auf die Lebenszeit der Komponente auswirkt sind Langzeitmessungen nötig.
Bei einer sehr starken Strukturierung (>1,5W) werden die entstehenden Koni derart hoch, dass die Spitzen die Katalysatorschicht durchdringen und die Membran ein weiteres Einsinken verhindert. Eine vollflächige Kontaktierung der Fasern ist hierdurch nicht länger gewährleistet und eine drastische Reduzierung der Kontaktfläche und Katalytisch aktiver Zentren ist die Folge.

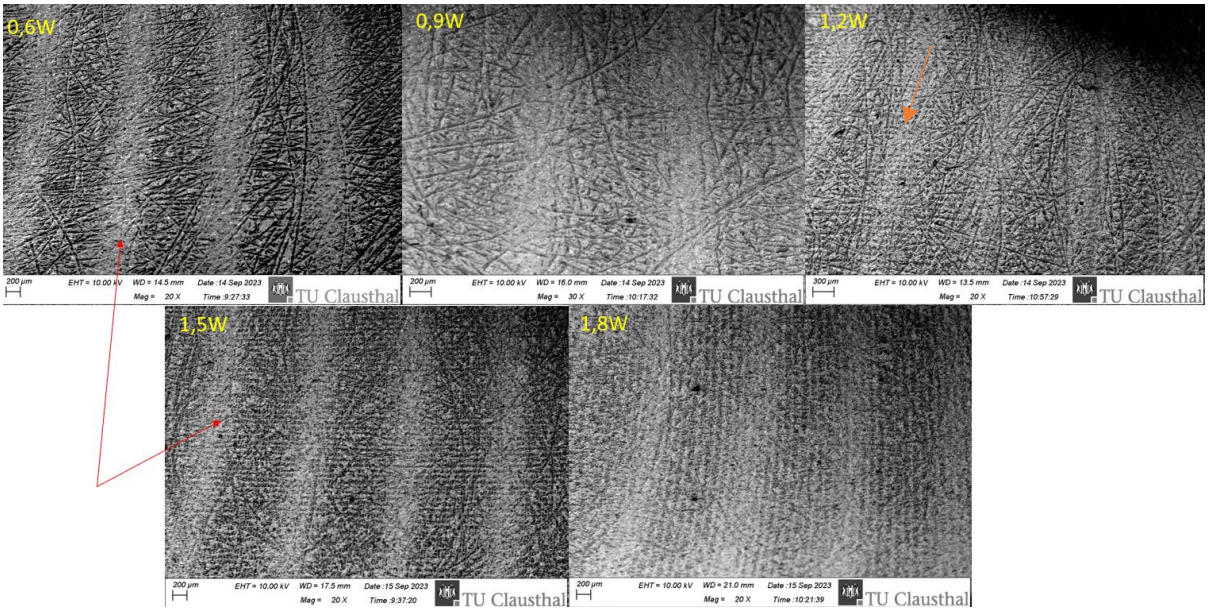

Abbildung 5: Abdrücke des Flow-Fields in der Katalysatorschicht

Abbildung 5 zeigt die Katalysatorschicht bei deutlich geringerer Vergrößerung. Gut zu sehen sind hier die tiefen Fasereindrücke bei schwach strukturierter PTL. Es zeigt sich jedoch auch, dass sich das Flow-Field auf der Bipolarplatte stark auf das Einpressverhalten auswirkt. Auf den Stegen des Flow Fields kommt es zu tiefer Einpressung, während die Katalysatorschicht dazwischen (siehe Pfeil) nur von den oben liegenden Fasern kontaktiert wird. Bei der mit 1,2W strukturierten PTL lässt sich eine deutlich verbesserte Kontaktierung dieser Bereiche erkennen. Interessant ist hierbei, dass nicht nur eine Kontaktierung durch die Spitzen der Koni stattfindet, sondern auch Fasern vermehrt eingepresst werden.
Bei einer stärkeren Strukturierung nimmt dieser Effekt für die ganze Katalysatorschicht ab. Die hohen Koni sorgen vollflächig für eine verminderte Einpressung der Fasern. Die an der stärksten strukturierten Probe lässt hier beinahe keine Fasereindrücke mehr erkennen. Zwar kontaktieren die Spitzen auch hier den Bereich in den Gräben des Flow Fields, insgesamt ist die Kontaktfläche jedoch stark verringert. Eine Beschädigung von Katalysatorschicht oder Membran durch die tiefen Eindrücke kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.
Aus diesen Gründen wurde sich im Laufe des Projekts für die 1,2W-Proben entschieden. Es wurde sich zusätzlich darauf konzentriert, den negativen chemischen Einfluss durch die Laserprozessierung durch Ätzverfahren auszugleichen, die Oxide beseitigen und Schutzschichten wie beispielsweise Titanhydrid auf der Oberfläche bilden.

Zur zeitlichen Optimierung der Iterationen wurde versucht, einen Trocken-Stack zur Bestimmung des Kontaktwiederstands zu entwickeln, dies wurde jedoch aufgrund mangelnder Korrelation mit der Elektrolyseperformance nicht weiterverfolgt.

Eine alternative zur vollflächigen Strukturierung stellte die punktuelle Strukturierung dar, die das „bohren“ von Löchern normal zur Probenoberfläche erlaubt, wie in Abbildung 6 gezeigt. Idee war hier, dass diese künstlichen Poren einen direkten Weg für den Massentransport bieten können, in der Praxis zeigte sich jedoch eine Verschlechterung der Elektrolyseperformance. Eine mögliche Ursache ist die Reduktion der Oberfläche durch die Löcher.

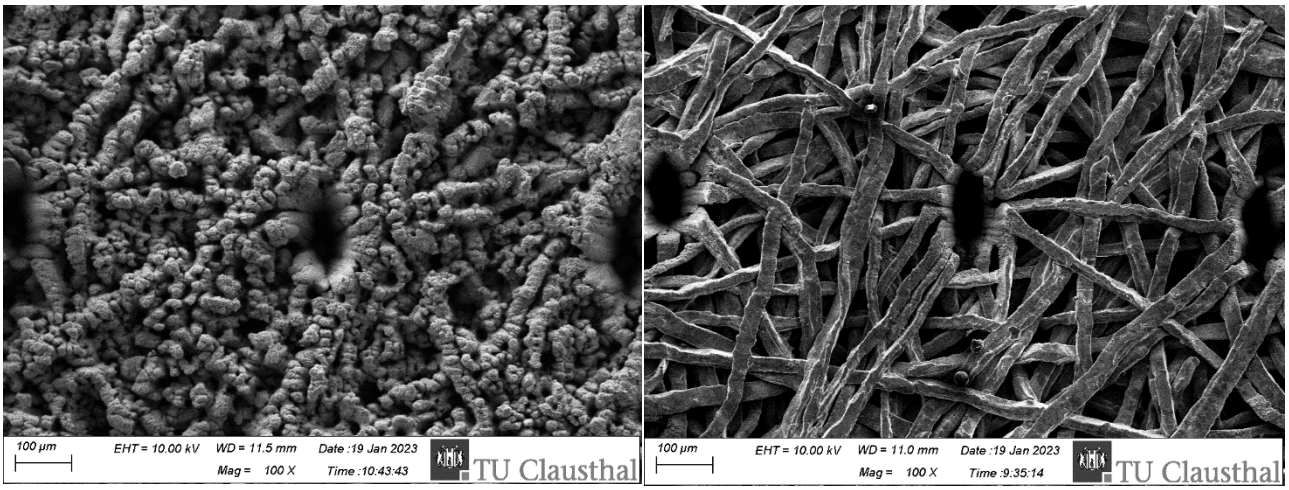

Abbildung 6: Lochstrukturen in Strukturierten (links) und unstrukturierten (rechts) PTLs

2.1.3 Arbeitspaket 1.2: Integration von Fremdmaterial

Um die Lebenszeit der Komponenten zu verlängern und in Zukunft eine direkte Integration des benötigten Katalysatormaterials in die PTL zu erlauben, wurde die gezielte Veränderung der Oberflächenchemie erforscht. Hierbei können während des Laserprozesses sowohl Materialien aus der Prozessgasatmosphäre als auch aus Sputterschichten eingebracht werden. Das Prinzip ist Schematisch in Abbildung 7 dargestellt.

Im Laufe des Projektes wurde die Integrierung von Ruthenium und Iridium aus Sputterschichten untersucht, die vom Partnerinstitut ISFH erzeugt wurden. Als Prozessgase wurden Stickstoff verwendet, um TiN zu erzeugen, sowie Argon, um eine chemische Modifikation zu verhindern.

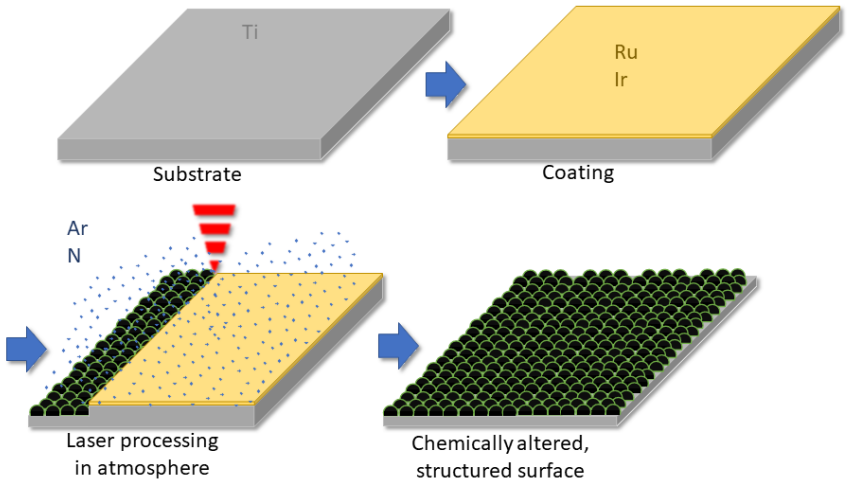

Abbildung 7: Schematisches Vorgehen bei der Laserinduzierten chemischen Oberflächenmodifizierung

Um eine Verfälschung der Messwerte durch auf die Rückseite der Fasern aufgebrachtes Material sowie unmodifiziertes Bulk-Material zu verhindern, wurden diese Untersuchungen auf Vollmaterial durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass eine Einbringung von bis zu ~9,5 at.-% Ruthenium und ~1 at.-% Iridium in eine Oberflächenschicht von 0,5-1µm Dicke möglich ist. Die EDX-Messwerte sind in Abbildung 8 gezeigt. Zur erfolgreichen Elementintegration muss der Laser bei maximaler Leistung mit möglichst wenigen Pulsen pro Spot betrieben werden, um eine repetitive Ablation der wiedererstarrten Schicht und einen daraus folgenden Abtransport des ablatierten Materials zu verhindern. Eine Strukturierung der Oberfläche findet hierbei nur noch minimal statt. Um dieses Problem zu umgehen, muss die Oberfläche erst strukturiert, anschließend beschichtet und diese Schicht im letzten Schritt integriert werden. Dies könnte durch einen leistungsfähigeren Laser umgangen werden, der nicht zu Verfügung stand.

Ein weiteres Problem stellt der Bedarf des Verfahrens an die Schichtdicke der Sputterschicht dar. Der endgültige Elementargehalt steigt mit der Schichtdicke an. Für die oben genannten Elementargehalte ist eine Sputterschicht von annähernd 2µm Dicke nötig. Kommerzielle Beschichtungen mit Iridium oder Ruthenium, die als Korrosionsschutz auf die PTL aufgebracht werden, sind 20-100nm dick. Da es sich sowohl bei Iridium als auch Ruthenium um teure Metalle handelt und ein Großteil der Sputterschicht bei der Behandlung durch Ablation und Absaugung entfernt wird, ist dieses Verfahren zwar grundsätzlich möglich, jedoch nicht wirtschaftlich durchführbar, verstärkt durch den erhöhten Zeitbedarf eines nachgelagerten Integrierungsprozesses. Im Laufe des Projektes wurde sich deshalb dafür entschieden, eine Strukturierung durchzuführen und dabei die Prozessoberfläche mit Stickstoff aus der Prozessoberfläche zu nitridieren und anschließend eine dünne (20-100nm) Beschichtung mit Iridium aufzubringen, ohne diese in die Oberfläche zu integrieren. Dieses nachträgliche Verfahren wurden durch diverse Ätzverfahren und Beschichtungsvariationen erweitert.

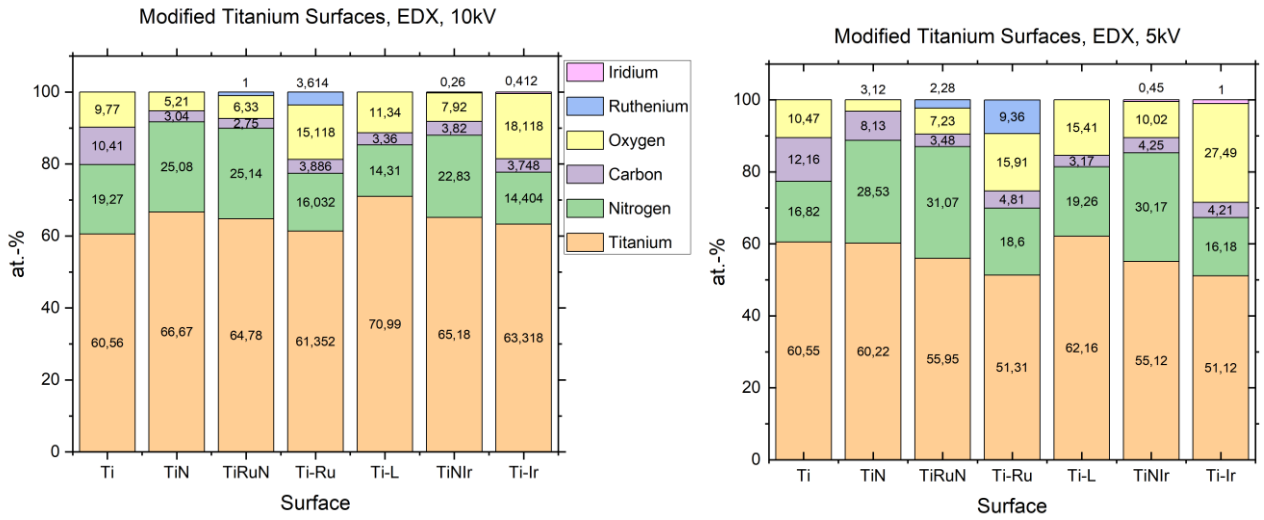

Abbildung 8: EDX-Messungen verschieden modifizierter Titanoberflächen. Links: Messungen bei 10kV Beschleunigungsspannung, entspricht einer Eindringtiefe von ca 1µm, Rechts: Messungen bei 5kV Beschleunigungsspannung, entspricht einer Eindringtiefe von ca 0,5µm. Proben wurden Nitriert (N) und/oder Iridium (Ir) oder Ruthenium (Ru) aus einer Sputterschicht integriert. Probe Ti-L wurde unter Argon gelasert, hier wurden keine zusätzlichen Elemente integriert. Ti ist unbehandelt und dient als Referenz.

Das Korrosionsverhalten der erzeugten Oberflächen wurde mit einer elektrochemischen Zelle in klassischem Drei-Elektroden-Aufbau untersucht. Dieser Aufbau ist in Abbildung 9 gezeigt.

Diese Untersuchungen wurden auf Titanblech durchgeführt, um die vollständige Oberfläche zu erfassen und es wurde kein Strukturierungs-Schritt vorangestellt um den Struktur-Einfluss auf diese Messungen gering zu halten. Die Messergebnisse sind in Abbildung 10 dargestellt.

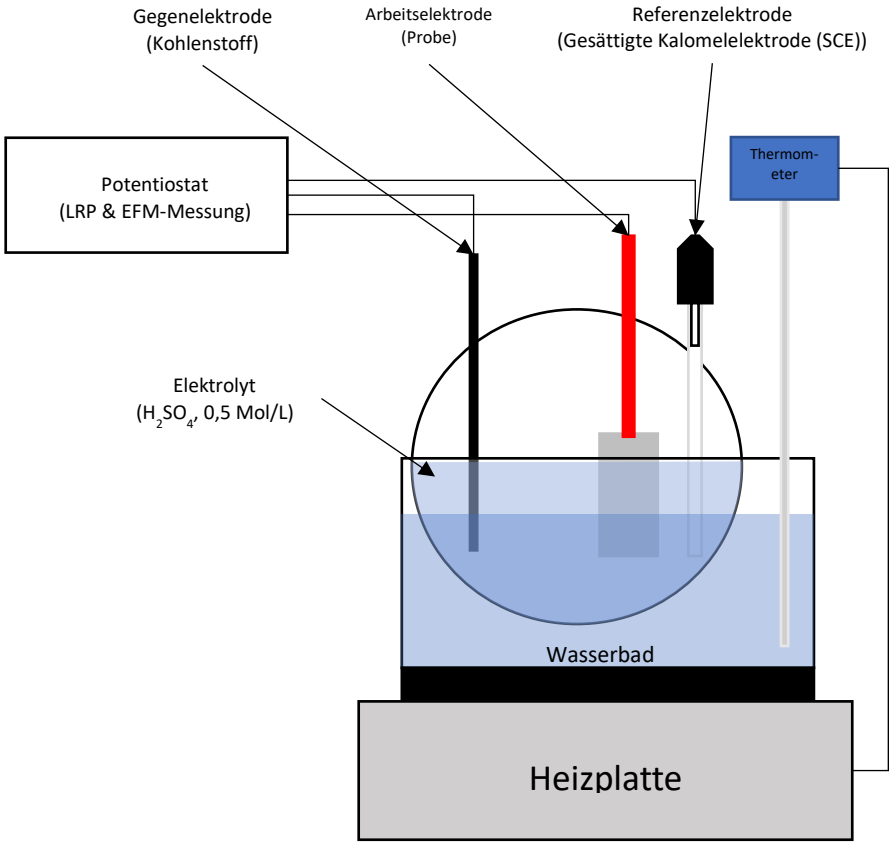

Abbildung 9: Aufbau der elektrochemischen Korrosionsmesszelle

Nitridierung der Oberfläche führt zu einem deutlich stärkeren Anstieg der Korrosionsrate als eine Prozessierung unter Argon. Dies wird mit der erhöhten Leitfähigkeit des Nitrids sowie der gehemmten Bildung von Titanoxiden auf der Oberfläche erklärt. Diese Oxide sind zwar ein wichtiger Faktor in der Korrosionsbeständigkeit von Titan, weisen allerdings eine schlechte elektrische Leitfähigkeit auf. In den elektrochemischen Messungen des IfES wurde bereits gezeigt, dass eine zu große Oxidschicht zu einer deutlichen Verschlechterung der Performanz führt. Der negative Einfluss der Nitrierung auf die Korrosionsrate kann durch die Integrierung von Iridium oder Ruthenium in die Oberfläche reduziert, wenn auch nicht ganz aufgehoben werden. In nicht nitridierten Oberflächen führt die Integration von Ir und Ru zu einer Erhöhung der Korrosionsrate. Auch hier ist wahrscheinlich die Leitfähigkeit oder Unterschiede in der Oberflächenstruk-

tur ein Grund für diesen Unterschied in den Messungen. Die Korrosionsströme und daraus resultierenden Korrosionsraten sind so niedrig (im Bereich einiger Nanoampere), dass schon geringe Abweichungen zu leichten Unterschieden des Ergebnisses führen können. Weiterhin finden die Messungen sehr nah an der Auflösungsgrenze des Potentiostaten statt.
Diese Ergebnisse wurden unter dem Titel „Influencing the corrosion rates of titanium and titanium nitride surfaces by incorporation of iridium or ruthenium during femtosecond laser treatment" bei dem Journal "Scientific Reports" zur Veröffentlichung eingereicht.

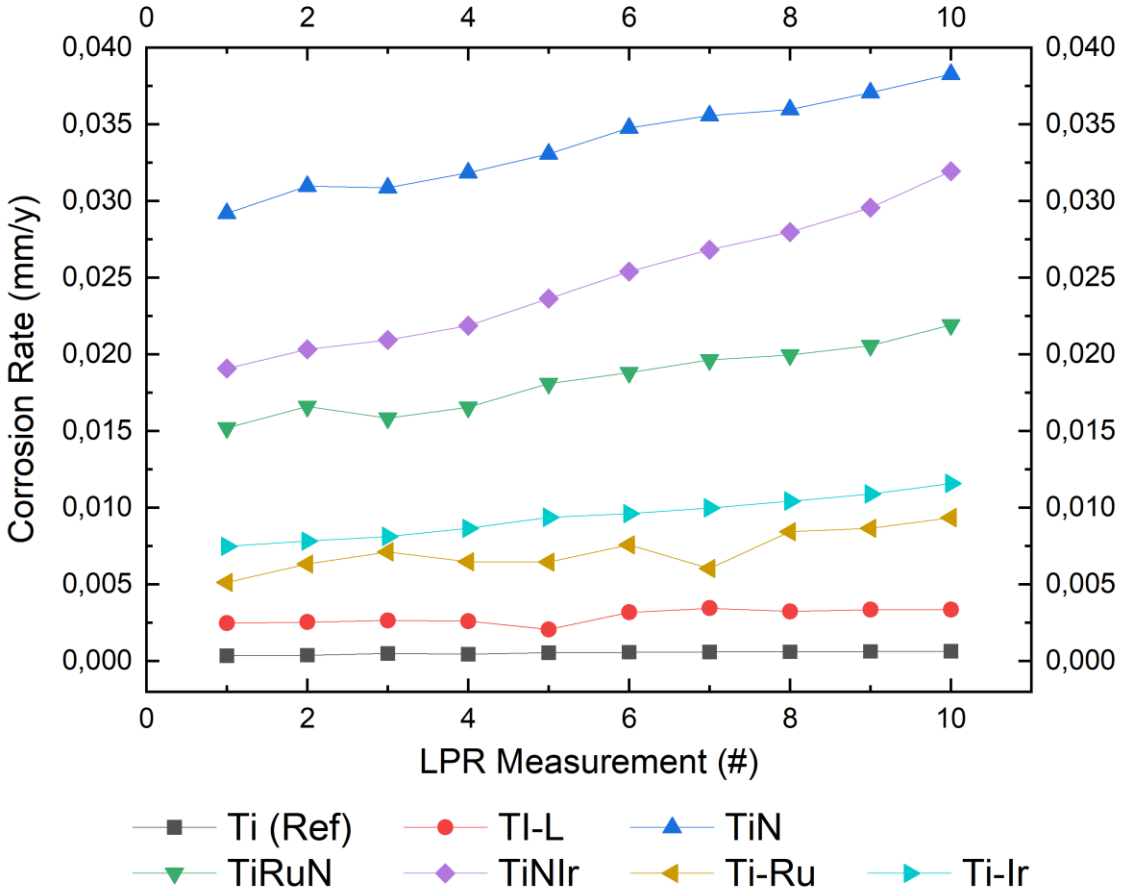

Abbildung 10: Elektrochemische Korrosionsraten von Titanoberflächen mit unterschiedlichen Elementintegrationen über zehn aufeinanderfolgende Messungen der Linearen Polarisationsresistenz (LPR)

2.1.4 Arbeitspaket 1.3: Fertigung von Elektroden

Im Rahmen des Projektes fand ein reger Probenaustausch zwischen den Instituten statt. Da das EST hierbei primär eine fertigende Rolle einnahm und die Analysen am ISFH und IfES durchgeführt wurden, sind die Details der Messreihen und die dazugehörigen Ergebnisse den jeweiligen Berichten zu entnehmen.

2.1.5 Arbeitspaket 1.4: Quantifizierung der Oberflächenvergrößerung

Die Quantifizierung der Oberflächenvergrößerung ist ein wichtiger Schritt um den Einfluss der Strukturierung auf die Elektrolyse-Performance verstehen und bewerten zu können. Durch eine

Quantifizierung soll bestimmt werden, ob der beobachtete Effekt auf die Oberflächenvergrößerung oder andere Effekte zurückführbar ist. Weiterhin macht sie die Auswirkung der verschiedenen Laserparameter besser verständlich und umgeht das Problem der Subjektivität bei der rein optischen Bewertung mittels Rasterelektronenmikroskop.
Im Rahmen des Projekts wurde eine Messroutine für die Verwendung eines Laser-Scanning-Microscopes entwickelt.

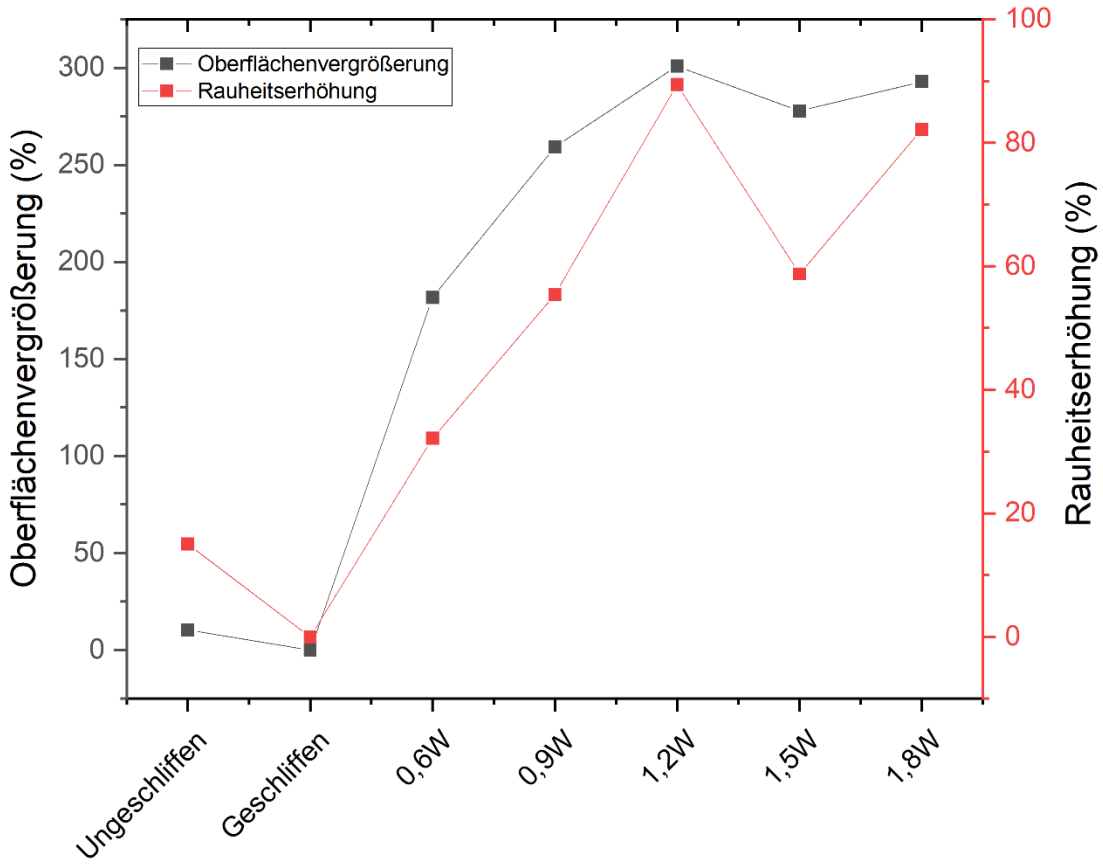

Abbildung 11: Auswirkung der Laserleistung auf die Rauigkeit und Oberflächenvergrößerung bei einer Strukturierung mit 40µm Zeilenabstand und 200 Pulsen pro Spot.

Abbildung 11 zeigt die normalisierte Oberflächenvergrößerung in Abhängigkeit von der Laserleistung, bzw. dem Schleifprozess. Gut lässt sich erkennen, dass mit dem Schleifen die effektive Oberfläche als auch die Rauigkeit abnehmen. Dieser Prozess soll vor allem höher liegende Fasern abtragen, um zu verhindern, dass sie darunterliegende vom Kontakt mit der Katalysatorschicht abhalten. Wir diese geschliffene PTL nun Laserstrukturiert, sorgen bereits niedrige Laserleistungen für einen starken Anstieg der Effektiven Oberfläche. Die hierbei entstehenden Strukturen sind sehr fein und bestehen vor allem aus wellenförmigen Mustern in der Größe der Laserwellenlänge, sowie niedrigen, konusförmigen Strukturen. Die Elektrolysemessung zeigte für diese, in der Theorie eher „harmlosen“ Strukturen eine starke Verschlechterung der Performance. Dies deutet darauf hin, dass bereits eine leichte Strukturierung zur Bildung einer verdickten Oxidschicht beiträgt und somit der positive Effekt der Struktur durch einen negativen, chemischen Effekt auf die Leitfähigkeit überschattet wird.
Mit steigender Laserleistung steigt die Oberflächenvergrößerung bis zu einer Laserleistung von 1,2W durch Zunahme der Konushöhe und -zahl sowie die Bildung von Nanostrukturen weiter

an. Eine weitere Erhöhung der Laserleistung über diesen Wert hinaus bietet keinen weiteren Vorteil, da sie zu einer weiteren Vertiefung der Gräben und Erhöhung der Konen führt. Hierdurch setzten die Spitzen der Konen auf der Membran auf und halten den Rest der PTL davon ab, die Katalysatorschicht zu kontaktieren.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigsten Finanzierungspositionen waren Personalkosten in Höhe von 210.165 € sowie Reise- und Verbrauchsmaterialkosten von 2475 € bzw. 16.023 €.
Die Personal- und Sachmittel wurden benötigt, um die beschriebenen Arbeiten an den Arbeitspaketen zu ermöglichen. Die Reisemittel, insbesondere für Fachtagungen, waren notwendig, um die Projektergebnisse zu kommunizieren sowie die Mitarbeitenden des Projekts über aktuelle Entwicklungen im Stand der Technik zu informieren. Für den Laserprozess und die Entwicklung von Korrosions und Leitfähigkeitsmessungen sind entsprechende Verbrauchsmittel wie insbesondere Prozessgase, Chemikalien und Kleinbauteile nötig gewesen.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Wasserstoff aus regenerativen Quellen (sog. grüner Wasserstoff) spielt für die angestrebte Defossilisierung unseres Energiesystems eine entscheidende Rolle. Die bisherigen Anstrengungen im Zuge der Energiewende beruhen hauptsächlich auf dem Ausbau der erneuerbaren Energien im Stromsektor (EE, u. a. Windkraft, Photovoltaik). Jedoch bedarf es eines chemischen Energieträgers für die Sektorenkopplung (Strom, Industrie, Mobilität, Wärme), als auch zum Ausgleich von Angebot und Nachfrage ab einem EE-Deckungsgrad von ca. 60-70% im Stromsektor. Hier bietet Wasserstoff hervorragende Vorrausetzungen in Bezug auf Herstellung, Transport, Lagerung und Nutzung.
In diesem Vorhaben wird die Herstellung des Wasserstoffs adressiert, bei der insbesondere die PEM-Wasserelektrolyse durch ihre Vorteile in puncto Flexibilität, Leistungsdichte und Gasreinheit gegenüber der klassischen alkalischen Elektrolyse und der Hochtemperatur-Elektrolyse als Schlüsseltechnologie angesehen wird. Unser Projektvorhaben zielte darauf ab, die Effizienz und Lebensdauer der PEM-Wasserelektrolyse zu erhöhen. Dies wirkt sich direkt auf die Wasserstoff-Gestehungskosten aus, welche zu ca. 70% von den Stromkosten abhängen.
Der Arbeitsbereich des EST konzentrierte sich hierbei auf die Strukturierung mittels Femtosekundenlaser. Als physikalische Technologie ohne nasschemische Prozesse und Abfälle stellt dieses Verfahren eine hochmoderne Technologie dar, die durch die zielgerichtete Oberflächenveränderung zahlreiche Materialien optimieren kann. Der vermehrte Einsatz dieser Methode ist sowohl im Sinne einer zukunftssicheren und nachhaltigen „grünen Technologie“ als auch im Sinne der effizienteren Elektrodenmaterialien, die mit dieser Technologie erhalten werden und damit direkt zum Erreichen der o.g. Ziele beitragen. Im Projekt FemtoPEM konnte gezeigt werden, wie sich die Strukturierung durch zahlreiche struktur- und chemische Effekte auf das PTL/CCM-Interface auswirkt. Dies steigert nicht nur das technische Verständnis zur Optimierung der Komponenten, sondern bietet in Kombination mit anderen Verfahren, wie bspw. Ätzen ein einfaches Verfahren zur Reduzierung von Kontakt- und Massentransportverlusten in der PEM-Elektrolyse.

2.4 Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die im Projekt gewonnen Erkenntnisse wurden auf Fachkonferenzen und in Form von wissenschaftlichen Veröffentlichungen präsentiert (siehe Kapitel 2.6). Das Projekt FemtoPEM leistet somit einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Anoden-PTL-Katalysator-Grenzfläche. Der Einfluss von Laserstrukturierungen oder geschliffenen PTLs auf die Kontaktierung der Katalysatorschicht und den Massentransport bestätigt die Relevanz einer erhöhten Oberfläche, die in anderen Ansätzen beispielsweise über eine mikroporöse Schicht (MPL) gewährleistet wird. Zudem ist die Laserstrukturierung an sich ein vielversprechendes Thema in den Materialwissenschaften. Insbesondere das Einlegieren von Fremdelementen in eine Oberfläche zur Änderung von Materialeigenschaften, wie die Korrosionsbeständigkeit, geht weit über die Anwendung in der Elektrochemie hinaus. Die Nutzung in weiteren Anwendungen sowie ein industrieller Transfer wird angestrebt.
Weiterhin flossen die Erkenntnisse aus FemtoPEM in verschiedene studentische Arbeiten ein und leisten somit einen Beitrag zur Ausbildung von Fachkräften im Bereich der elektrochemischen Energiesysteme.

2.5 Bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens

Sowohl über Femtosekundenlaserverfahren als auch PTL-Optimierung sind während der Projektlaufzeit zahlreiche Paper erschienen.
Beschichtungen sind ein wichtiger Forschungsansatz bei der Optimierung der PTL. So wurden in den Vergangenen Jahren zahlreiche Verfahren und Materialkombinationen erforscht, von denen auch einige in das Portfolio der FemtoPEM-Verfahren eingeflossen sind. Zu den Verwendeten Materialien zählen Iridium(oxid), Ruthenium(oxid), Niob, Vanadium, Titannitrid und weitere.
Einige Beispiele hierfür finden sich von folgenden Papern:

- Zhixuan Fan, Hongmei Yu, Guang Jiang, Dewei Yao, Shucheng Sun, Jun Chi, Bowen Qin, Zhigang Shao, *Low precious metal loading porous transport layer coating and anode catalyst layer for proton exchange membrane water electrolysis*, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 47, Issue 44, 2022, Pages 18963-18971, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.114.

- *Energy Environ. Sci.*, 2022,15, 109-122

- Daudt, N.F., Schneider, A.D., Arnemann, E.R. *et al.* Fabrication of NbN-Coated Porous Titanium Sheets for PEM Electrolyzers. *J. of Materi Eng and Perform* 29, 5174–5183 (2020). https://doi.org/10.1007/s11665-020-05026-y

Ein weiterer Ansatz ist die Generierung einer effizienten Oberflächenschicht durch unterschiedliche Ätzverfahren. So kann beispielsweise, wie von Bautkinova et Al. Gezeigt eine Titanhydrid-Schicht auf der Oberfläche erzeugt werden, indem die PTL in Salzsäure gekocht wird.

- Tereza Bautkinova, Nikolai Utsch, Tomas Bystron, Miloslav Lhotka, Martina Kohoutkova, Meital Shviro, Karel Bouzek, Introducing titanium hydride on porous transport layer for more energy efficient water electrolysis with proton exchange membrane, Journal of Power Sources, Volume 565, 2023, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232913.

Auf Basis dieser Forschung wurden in FemtoPEM mehrere Ätzverfahren erforscht, unter anderem HCl, Piranha-Lösung, Schwefelsäure und Flusssäure.

Die Optimierung der PTL erfolgt außerdem durch unterschiedliche Verfahren zur Erzeugung poröser Titan-Schichten. Hierzu zählen die klassische Faser-PTL, die zunehmen gradiert, d.h. mit zunehmender Porengröße in Richtung der Bipolarplatte verwendet wird. Auch Titan-Schäume finden Einsatz. Als weniger Kostenintensiver Ersatz für Titan wird teilweise beschichteter Edelstahl verwendet, kann allerdings zu einer Vergiftung der Membran durch herausgelöstes Eisen führen.

- Jason K. Lee, ChungHyuk Lee, Kieran F. Fahy, Pascal J. Kim, Jacob M. LaManna, Elias Baltic, David L. Jacobson, Daniel S. Hussey, Svenja Stiber, Aldo S. Gago, Kaspar A. Friedrich, Aimy Bazylak, *Spatially graded porous transport layers for gas evolving electrochemical energy conversion: High performance polymer electrolyte membrane electrolyzers*, Energy Conversion and Management, Volume 226, 2020, https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113545.

- Choi, Hyelim & Kim, Ok-Hee & Kim, Minhyoung & Choe, Heeman & Cho, Yong-Hun & Sung, Yung-Eun. (2014). Next-Generation Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cells Using Titanium Foam as Gas Diffusion Layer. ACS applied materials & interfaces. 6. 10.1021/am500962h.

- Michel Prestat, *Corrosion of structural components of proton exchange membrane water electrolyzer anodes: A review*, Journal of Power Sources, Volume 556, 2023, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232469.

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Die Projektergebnisse wurden im Rahmen von Publikationen und Tagungen veröffentlicht:

Publikationen

Influencing the corrosion rates of titanium and titanium nitride surfaces by incorporation of iridium or ruthenium during femtosecond laser treatment
D. Hüne, A. Dittrich, T. Gimpel, Scientific Reports (in review process).

Ist ist weiterhin geplant, die Ergebnisse der großen, abschließenden Messreihe bezüglich Ätzverfahren, Beschichtungsverfahren, Laserstrukturierung und vorangehendem Schleifen in naher Zukunft zu veröffentlichen.

Vorträge

D. Hüne, European Hydrogen Energy Conference 2022

D. Hüne, Science Days der TU Clausthal