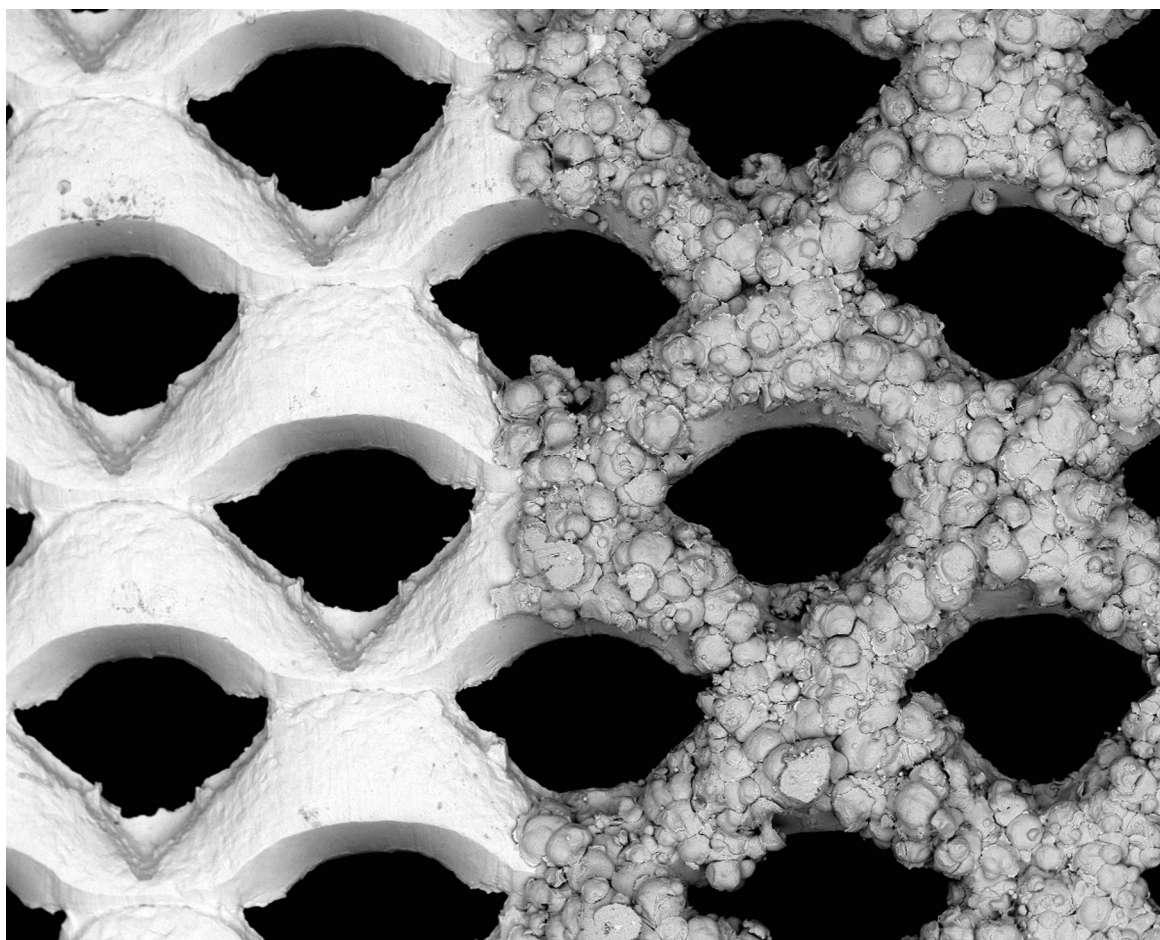




Entwicklung von Korrosionsschutzschichten für Protonen-Austausch-Membran-Wasserelektrolyseure

Tim Sievert

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 694

ISBN 978-3-95806-888-9

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institute of Energy Materials and Devices (IMD)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IMD-2)

Entwicklung von Korrosionsschutzschichten für Protonen-Austausch-Membran-Wasser- elektrolyseure

Tim Sievert

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 694

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-888-9

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2026

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 694

D 294 (Diss. Bochum, Univ., 2025)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-888-9

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

Da erneuerbare Energiequellen fluktuieren, kommt effizienten Energiespeichermethoden eine Schlüsselrolle zu, da sie die Lücke zwischen Erzeugung und Verbrauch schließen. Die Protonen-Austausch-Membran-Wasserelektrolyse (PEM-Elektrolyse) stellt hier eine zentrale technische Lösung dar. Ihr größter Nachteil gegenüber fossiler Wasserstoffproduktion liegt jedoch in den hohen Investitionskosten, die in erster Linie auf korrosionsbeständige Bauteile aus Titan und darauf aufgebrachte Edelmetallschichten zurückzuführen sind. Insbesondere Bipolarplatten (BPP) und poröse Transportschichten (engl. porous transport layer, PTL) machen etwa zwei Drittel der Anlagenkosten aus.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Kapitalkosten von PEM-Elektrolyseuren durch die Entwicklung geeigneter Korrosionsschutzschichten zu verringern. Dafür werden zum einen PTLs aus Edelstahlstreckmetallen mit Titan beschichtet, um zu prüfen, ob sie herkömmliche, vollständig aus Titan bestehende PTLs ersetzen können. Zum anderen werden edelmetallfreie Beschichtungen entwickelt, die die bislang verwendeten Edelmetallschichten vollständig substituieren sollen. Als potenzielle Schichtmaterialien werden dabei Metalle, Nitride, Legierungen und leitfähige Oxide in Betracht gezogen. Untersucht werden sowohl verschiedene Arten von PTLs (Vliese, Streckmetalle, Sinterkörper) als auch unterschiedliche Beschichtungsverfahren. Der Schwerpunkt liegt dabei auf Methoden des Thermischen Spritzens (TS) und Magnetron-Sputtern (MS). Zusätzlich werden Korrosionstests durchgeführt, um sowohl Materialien als auch Prozessparameter zu bewerten. Die Ergebnisse der am IET-4 durchgeführten PEM-Elektrolyseversuche belegen, dass mittels Kaltgasspritzen abgeschiedene Ti-Schichten auf Edelstahlstreckmetallen nahezu identische Stromdichten wie konventionelle vliesbasierte PTLs erzielen und über einen Zeitraum von mehr als 1000 Stunden stabil betrieben werden können. Darüber hinaus wurden mittels Magnetron-Sputtern Titanlegierungen mit Niob bzw. Tantal deponiert, die unter korrosiven Elektrolysebedingungen leitfähige Oxidfilme ausbilden. Erste Tests zeigen eine stabile Stromdichte über einen Zeitraum von 144 Stunden. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) belegt zudem den erfolgreichen Einbau von Niob in die Titanoxidschicht. Diese Befunde untermauern die Hypothese, dass gezieltes Dotieren die Leitfähigkeit von sich bildenden Oxidschichten signifikant erhöhen kann und es möglich ist, edelmetallfreie Korrosionsschutzschichten in PEM-Elektrolyseuren zu verwenden.

Abstract

Since renewable energy sources supply electricity with temporal fluctuations, efficient energy storage methods play a key role in bridging the gap between generation and consumption. Proton exchange membrane water electrolysis (PEM electrolysis) represents a central technical solution in this context. However, its main disadvantage compared to fossil hydrogen production lies in the high investment costs, which are primarily due to corrosion-resistant components made of titanium with noble metal coatings. In particular, bipolar plates (BPP) and porous transport layers (PTL) account for around two thirds of the system costs.

The aim of this work is to reduce the capital costs of PEM electrolyzers by developing suitable corrosion protection coatings. For this purpose, PTLs made of stainless steel expanded metals are coated with titanium to investigate whether they can replace conventional PTLs made entirely of titanium. In addition, noble-metal-free coatings are being developed to completely substitute the noble metal layers used so far. Metals, nitrides, alloys and conductive oxides are considered as potential coating materials. Different types of PTLs (felts, expanded metals, sintered bodies) as well as different coating methods are investigated. The focus is on thermal spraying (TS) and magnetron sputtering (MS). In addition, corrosion tests are conducted to evaluate both materials and process parameters.

The results of PEM electrolysis experiments carried out at IET-4 show that Ti coatings deposited by cold gas spraying on stainless steel expanded metals can achieve almost identical current densities as conventional titanium-felt-based PTLs and can be operated stably for more than 1000 hours. Furthermore, titanium alloys with niobium or tantalum were produced by magnetron sputtering, which form conductive oxide films under corrosive electrolysis conditions. Initial tests show stable current density over a period of 144 hours. Transmission electron microscopy (TEM) also confirmed the successful incorporation of niobium into the titanium oxide layer. These findings support the hypothesis that targeted doping can significantly increase the conductivity of the forming oxide layers and that noble metal free corrosion protection coatings can be used in PEM electrolyzers.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	PEM-Wasserelektrolyse	3
2.1.1	Aufbau und Funktionsweise	3
2.1.2	Poröse Transportschicht	5
2.1.3	Stand der Technik: Edelmetallfreie Korrosionsschutzschichten für PEM-Wasserelektrolyseure	6
2.2	Elektrochemische Korrosion bei Metallen	9
2.2.1	Thermodynamik und Kinetik der Korrosion	10
2.2.2	Pourbaix-Diagramm	12
2.2.3	Korrosionsmessungen	13
2.3	Leitfähigkeit von Oxiden	18
2.4	Genutzte Beschichtungsmethoden	20
2.4.1	Thermisches Spritzen	20
2.4.2	Magnetron-Sputtern	24
3	Beschichtungsanlagen und Materialien	26
3.1	Beschichtungsanlagen	26
3.1.1	Atmosphärisches Plasmaspritzen	26
3.1.2	Vakuumplasmaspritzen	26
3.1.3	Kaltgasspritzen	26
3.1.4	Magnetron-Sputtern	27
3.2	Pulver	29
3.3	Substrate	36
3.3.1	Platten	37
3.3.2	Streckmetalle	37
3.3.3	Vliese	37
3.3.4	Streckmetall-Sinterkörper oder -Vlies Kombinationen	37
3.4	Probenbezeichnungen	38
4	Charakterisierungsmethoden	40
4.1	Rasterelektronenmikroskopie & Energiedispersive Röntgenspektroskopie	40
4.2	Röntgendiffraktometrie	41
4.3	Korrosionstests	42
4.4	Sekundärionenmassenspektrometrie mit einem Flugzeit-Massenanalysator	43

4.5	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma . .	44
4.6	Kontaktwiderstandsmessung	44
4.7	Ermittlung der Leistungsfähigkeit in der PEM-Testzelle	45
5	Ergebnisse und Diskussion 1: Schichtoptimierung für Korrosionsschutzschichten	47
5.1	Metalle und Nitride	47
5.1.1	TiN	47
5.1.2	Ti	57
5.1.3	W	67
5.1.4	Nb	77
5.1.5	Ta	83
5.2	Zweischichtsysteme	87
5.2.1	Ti+Nb	87
5.2.2	TiN+NbN	96
5.3	Legierungen	97
5.3.1	$\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x$	98
5.3.2	$\text{Ti}_{0,94}\text{Ta}_{0,06}$	102
5.3.3	ITO	103
6	Ergebnisse und Diskussion 2: Korrosionsbeständigkeit der Schutzschichten	106
6.1	Korrosionstests im Drei-Elektroden-Aufbau	106
6.1.1	Niob- und Tantalschichten mittels CGS auf Edelstahlsubstrate .	106
6.1.2	Titan- und Niobschichten mittels MS auf Edelstahlsubstrate . .	115
6.1.3	Verschiedene Beschichtungen auf Titansubstraten mittels MS . .	125
6.2	Stabilität der Schutzschichten während der PEM-Wasserelektrolyse . .	134
6.2.1	Titanschichten auf SS-PTLs	134
6.2.2	Edelmetallfreie Beschichtungen auf PTLs	139
7	Zusammenfassung	151
7.1	Schichtoptimierung	151
7.2	Substitution des Titansubstrats	154
7.3	Substitution der Platinschicht	155
8	Ausblick	157
	Literatur	158
A	Anhang	184

A.1	Streckmetall	184
A.2	Beispiel U-I-Kurve eines beidseitig mit Platin beschichteten Titanvlieses	185
A.3	Auswertung der Tafel-Plots vor und nach der Polarisierung	185
A.4	Rietveld-Analysen	187
A.4.1	TiN	187
A.4.2	Ti	189
A.4.3	W	190
A.4.4	Ti+Nb	193
A.5	Lichtbildaufnahmen der mittels MS beschichteten Titanproben nach den Korrosionstests	194
A.6	Konstanten	194
A.7	ICP-OES-Ergebnisse der mittels MS abgeschiedenen Schichten auf Ti- Substraten	196
A.8	Berechnung der horizontalen Robotergeschwindigkeit für die Wolfram- beschichtungen mit schwenkendem Plasmabrenner	196
A.9	Protokollnummern der Proben im IMD-2 System	198

Abkürzungsverzeichnis

APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen, engl. atmospheric plasma spraying
ASI	Adiabatische Scherinstabilität, engl. adiabatic shear instability
at. %	Atomprozent
BPP	Bipolarplatte
BSE	Rückstreuelektronen, engl. backscattered electrons
CCM	Katalysatorbeschichtete Membran, engl. catalyst coated membrane
CGS	Kaltgasspritzen, engl. cold gas spraying
E_b	Durchbruchpotential, engl. breakdown potential
E_{corr}	Korrosionspotential
E_{pp}	Primäres Passivierungspotential
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl. energy dispersive x-ray spectroscopy
FC	Brennstoffzelle, engl. fuel cell
HER	Wasserstoffentwicklung, engl. hydrogen evolution reaction
i_{corr}	Korrosionsstromdichte
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry
ITO	Indium-Zinn-Oxid, engl. indium tin oxide
LPPS	Niedrigdruck-Plasmaspritzen, engl. low pressure plasma spraying
MEA	Membran-Elektroden-Einheit, engl. membrane electrode assembly
MS	Magnetron-Sputtern
OCP	Leerlaufspannung, engl. open-circuit potential
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion, engl. oxygen evolution reaction
PEM	Protonen-Austausch-Membran
PF	Pulverförderrate

PTL Poröse Transportschicht, engl. porous transport layer

PVD Physikalische Gasphasenabscheidung, engl. physical vapour deposition

REM Rasterelektronenmikroskopie

SD Stromdichte

SE Sekundärelektronen

SHE Standardwasserstoffelektrode, engl. standard hydrogen electrode

SOD Spritzabstand, engl. stand-off distance

TEM Transmissionselektronenmikroskopie

TOF-SIMS Sekundärionenmassenspektrometrie mit Flugzeit-Massenanalysator,
engl. time-of-flight secondary ion mass spectrometry

TS Thermisches Spritzen

VPS Vakuumplasmaspritzen, engl. vacuum plasma spraying

XRD Röntgendiffraktometrie, engl. X-ray Diffraction

Materialien und Elemente

304 Edelstahl 1.4301 (AISI 304)

316L Edelstahl 1.4404 (AISI 316L)

Ag Silber

Ar Argon

Cl Chlor

Cr Chrom

Fe Eisen

He Helium

H Wasserstoff

Ir Iridium

ITO Indiumzinnoxid

Li	Lithium
Mo	Molybdän
NbN	Niobnitrid
Nb	Niob
Ni	Nickel
N	Stickstoff
O	Sauerstoff
Pt	Platin
P	Phosphor
TaN	Tantalnitrid
Ta	Tantal
TiN	Titannitrid
Ti	Titan
W	Wolfram

1. Einleitung

Die Energiewende des frühen 21. Jahrhunderts stellt eine der wichtigsten und gleichzeitig schwierigsten Aufgaben der Geschichte dar. Während der Energiebedarf global weiter um 1-2 % pro Jahr steigt, haben zahlreiche Staaten das Ziel formuliert, bis 2050 eine Treibhausgasbilanz von 0 zu erreichen [1] [2]. Das bedeutet, dass der Ausstoß von Treibhausgasen so drastisch reduziert werden muss, dass die verbleibenden, teilweise unvermeidbaren Emissionen durch Maßnahmen zur Treibhausgasreduktion, wie zum Beispiel der Absorption von CO₂ aus der Luft, ausgeglichen werden können. Die drastische Reduzierung der Treibhausgase, wovon fast drei Viertel aus der Energienutzung stammen [3], ist nur möglich, wenn umfassend auf fossile Energieträger verzichtet wird und stattdessen die sogenannten regenerativen Energiequellen wie Wind- und Solarenergie ausgebaut werden [4]. Eine grundlegende Rolle bei dieser Transformation des Energiesektors spielt die Energiespeicherung. Das liegt daran, dass der aus regenerativen Energiequellen gewonnene Strom zeitlich durch das Wetter oder andere Umwelteinflüsse fluktuiert. Um eine konstante Energieversorgung zu gewährleisten, werden Methoden benötigt, diese Energien zu speichern, sodass sie zu einem späteren Zeitpunkt zur Verfügung stehen. Eine besonders vielversprechende Technologie hierfür ist die elektrolytische Wasserspaltung, bei der Strom in Form von Wasserstoff chemisch gespeichert und bei Bedarf z. B. in Brennstoffzellen wieder in elektrische Energie zurückgewandelt wird [5] [6] [7]. Wasserstoff wird aber nicht nur für die Speicherung von Energie benötigt. Diverse industrielle Anwendungen wie Hydrocracken und die Hydrodesulfurierung von Mineralölprodukten oder die Produktion von Ammoniak, Methanol oder Stahl benötigen ebenfalls Wasserstoff [8] [9] [10] [11] [12] [13] [14] [15] [16]. Entsprechend stieg der weltweite Wasserstoffbedarf von 87 Mio. t im Jahr 2020 [17] auf 95 Mio. t im Jahr 2022 [18], wobei derzeit erst 1–2 % des erzeugten Wasserstoffs klimaschonend produziert wird [19] [20]. Der meist erzeugte Wasserstoff ist nicht klimaneutral und wird durch Verfahren wie die Dampf-Methan-Reformierung gewonnen. Das liegt unter anderem daran, dass grauer Wasserstoff, der meist durch die Dampfreformierung fossiler Brennstoffe erzeugt wird [21] [19] [20], zwischen 1,0 € und 2,5 €/kg kostet, während die Kosten für grünen Wasserstoff bei 3,5 € bis 6,0 €/kg liegen [22]. Zur Erreichung einer sektorübergreifenden Dekarbonisierung muss der Anteil an grünem Wasserstoff deutlich angehoben und zugleich der spezifische Erzeugungspreis reduziert werden. Die sogenannte Polymer-Elektrolyt-Membran-Wasserelektrolyse (PEM-Wasserelektrolyse oder auch PEM-Elektrolyse) ist eine besonders kompakte und skalierbare Methode zur Erzeugung des grünen Wasserstoffs, sofern die Elektrolyseure mit erneuerbarem Strom betrieben werden [23] [24] [25]. Die genannten Gründe und Ankündigungen zahlreicher Staaten führen dazu, dass Schätzungen zufolge bis 2045 weltweit fast 2000 GW

PEM-Elektrolyseleistung installiert sein könnte [26]. Um diese Ziele zu erreichen, ist es unabdingbar, die Anschaffungskosten von PEM-Elektrolyseuren zu reduzieren. Momentan entfallen bis etwa zwei Drittel der Investitionskosten eines PEM-Elektrolyseurs auf die Bipolarplatten (BPP) und die porösen Transportschichten (engl. porous transport layer, PTL) [24] [27]. Insbesondere auf der Anodenseite herrschen aufgrund niedriger pH-Werte und hoher Spannungen sehr korrosive Bedingungen, weshalb konventionelle Titanbauteile mit Korrosionsschutzschichten, die in der Regel aus Edelmetallen wie Platin (Pt) bestehen, eingesetzt werden. Diese sollen die Oxidation verhindern und geringe elektrische Widerstände sicherstellen [28] [23] [25]. Vor diesem Hintergrund verfolgt die vorliegende Arbeit zwei Ansätze zur Kostenreduktion der anodenseitigen PTLs: Erstens soll untersucht werden, inwiefern herkömmliche Titanvliese durch einfacher herstellbare, dünne Edelstahl-Streckmetalle ersetzt werden können, die anschließend mit einer dünnen Titanschicht versehen werden. Zweitens wird erforscht, ob die Edelmetallschutzschicht auf der Membran zugewandten Oberfläche der PTLs durch edelmetallfreie Beschichtungen aus anderen Metallen, Nitriden oder Legierungen substituiert werden kann. Für die Beschichtungen werden Methoden des thermischen Spritzens (TS) und Magnetron-Sputtern (MS) verwendet. Die deponierten Schichten werden optisch, röntgenographisch und mittels EDX charakterisiert. Unter elektrochemischen Bedingungen, die vergleichbar mit dem realen PEM-Elektrolysebetrieb sind, werden Korrosionstests durchgeführt, um die Stabilität der verschiedenen Beschichtungen zu bewerten. Die vielversprechendsten PTLs werden am IET-4 in Labor-PEM-Testzellen eingesetzt, um ihre Langzeitdegradation und elektrochemische Leistungsfähigkeit zu ermitteln.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Projekts HyInnoCells gemeinsam mit Partnern aus Industrie und Wissenschaft durchgeführt und ist Teil des Zukunftsklusters Wasserstoff. HyInnoCells beschäftigt sich mit der Entwicklung innovativer Herstellungsverfahren für PEM-Wasserelektrolyseure, um Effizienz, Skalierbarkeit und Kosteneffizienz dieser Schlüsseltechnologie zur grünen Wasserstoffproduktion zu verbessern.

2. Grundlagen

2.1. PEM-Wasserelektrolyse

PTLs sind ein großer Kostenfaktor bei der Herstellung von PEM-Elektrolyseuren. Das liegt unter anderem daran, dass diese meist aus Titan (Ti) bestehen und mit einer Edelmetallschutzschicht wie z. B. Platin oder Iridium (Ir) versehen sind [24] [29] [27] [28] [23] [25]. Zusätzlich werden oft PTLs aus z. B. Vliesen verwendet, deren Herstellung aufwendig ist, da sie eine präzise Porenstruktur, hohe Materialreinheit, eine anspruchsvolle Titanverarbeitung und mehrere aufeinanderfolgende Fertigungsschritte erfordern. In dieser Arbeit wird deshalb untersucht, inwieweit die Deposition neuer Schichten es ermöglicht, Materialien wie Titan und Edelmetalle einzusparen und vliesbasierte PTLs durch PTLs auf Basis von Streckmetallen zu ersetzen, die in einem einzigen Fertigungsschritt aus einem Blech hergestellt werden können. Dafür soll zunächst die Funktionsweise und der Aufbau eines PEM-Elektrolyseurs und im Besonderen die PTL auf der Anodenseite näher erläutert werden.

2.1.1. Aufbau und Funktionsweise

Der Protonen-Austausch-Membran-Wasserelektrolyseur wurde in den 1960er Jahren von der General Electric Company als Alternative zur alkalischen Elektrolyse entwickelt [30]. Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau eines PEM-Elektrolyseurs.

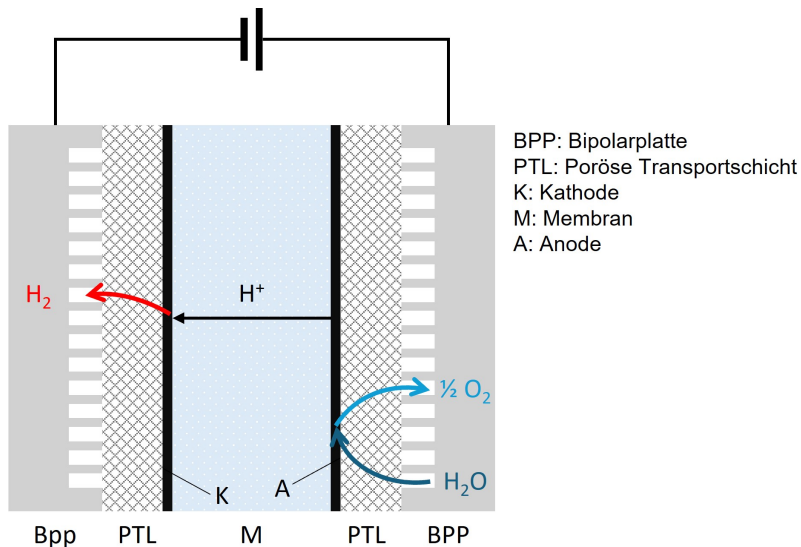
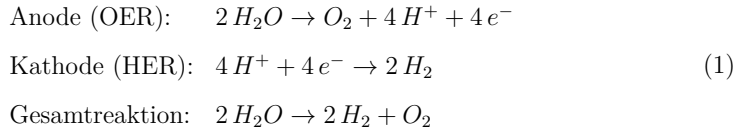


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines PEM-Elektrolyseurs, nach [31] [23].

Im Zentrum eines PEM-Elektrolyseurs befindet sich eine protonenleitende, jedoch elektrisch isolierende Schicht, die als Protonen-Austausch-Membran oder Polymer-Elektrolyt-Membran bezeichnet wird. Diese Membran verhindert die Vermischung der gasförmigen Reaktionsprodukte, was die Sicherheit gegenüber der alkalischen Elektrolyse erhöht. Häufig wird für die Membran das Material Nafion eingesetzt. Nafion ist ein Tetrafluorethylen-basiertes Copolymer, das sulfonierte Seitengruppen enthält. Aufgrund eines sehr niedrigen pK_s -Werts von -6 weisen diese Gruppen stark saure Eigenschaften auf, welche zu einer hohen Protonenleitfähigkeit führen, aber zugleich hohe Anforderungen an die chemische Stabilität der benachbarten Bauteile unter sauren Bedingungen stellen [32] [33] [34]. Die Membran ist auf beiden Seiten mit einem Katalysator beschichtet, weshalb auch von der katalysatorbeschichtete Membran (engl. catalyst coated membrane, CCM) gesprochen wird. Aufgrund der sauren Betriebsbedingungen kommen als Katalysatormaterialien in der Regel Edelmetalle zum Einsatz. Typischerweise wird auf der Anodenseite Iridiumoxid verwendet, während auf der Kathodenseite Platin zum Einsatz kommt. Den Katalysatoren wird häufig Nafion zugesetzt, um die Protonenleitfähigkeit innerhalb der Elektroden zu verbessern. Somit bestehen die Elektroden aus einer Kombination von Katalysator und einem protonenleitenden Polymer, was in der Gesamtheit als Membran-Elektroden-Einheit (engl. membrane electrode assembly, MEA) bezeichnet wird [35]. Die MEA wird auf beiden Seiten mit porösen Transportschichten (porous transport layers, PTLs) in Kontakt gebracht, die auch als Gasdiffusionsschichten oder Stromkollektoren bezeichnet werden. Diese Komponenten stehen im Fokus der vorliegenden Arbeit und werden in einem späteren Kapitel detailliert behandelt. Die der MEA abgewandte Seite der PTLs, ist mit den äußeren Bipolarplatten (BPP) verbunden. Die Bipolarplatten weisen in der Regel ein mäanderförmiges Kanalnetzwerk (engl. flow field) auf, das einen gleichmäßigen Transport der Reaktionsmedien innerhalb des Elektrolyseurs sicherstellt. Sowohl die Bipolarplatten als auch die PTLs werden häufig aus Titan gefertigt und zusätzlich mit einer Schutzschicht, meist aus einem Edelmetall wie Platin, versehen [23]. Zwischen den beiden Bipolarplatten wird eine externe Spannung angelegt, die als Antriebskraft für die Elektrolyse dient. Zusätzlich erfolgt auf der Anodenseite die Wasserzufuhr sowie die Ableitung des erzeugten Sauerstoffs, während auf der Kathodenseite der entstehende Wasserstoff abgeführt wird. An der Anode wird Wasser zu molekularem Sauerstoff und Protonen oxidiert; die Protonen wandern durch die Membran und werden an der Kathode zu molekularem Wasserstoff reduziert. Die dabei ablaufenden Reaktionen werden als Sauerstoffentwicklung (engl. oxygen evolution reaction, OER) und Wasserstoffentwicklung (hydrogen evolution reaction, HER) bezeichnet und lauten wie folgt [23] [24] [36]:



Die Gesamtreaktion der Wasserelektrolyse kann unter Standardbedingungen (25 °C, 1 atm) theoretisch bei einer reversiblen Zellspannung von etwa 1,23 V erfolgen [37] [38]. Die reversible Zellspannung, auch als Gleichgewichtspotential bezeichnet, entspricht der minimalen Spannung, die notwendig ist, um die Elektrolyse unter thermodynamisch reversiblen Bedingungen durchzuführen. In der Praxis treten jedoch zusätzliche Spannungsverluste auf, die als Überpotentiale bezeichnet werden. Entsprechend müssen Spannungen aufgebracht werden, um eine messbare Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Die tatsächlich angelegte Arbeitsspannung bei PEM-Elektrolyseuren liegt meist im Bereich von 1,6 bis 2 V [39] [40]. Überpotentiale im Einzelnen werden später im Kapitel weiter behandelt.

2.1.2. Poröse Transportschicht

Bei der PTL handelt es sich um ein essentielles Bauteil eines PEM-Elektrolyseurs. In diesem Abschnitt soll insbesondere die PTL auf der Anodenseite betrachtet werden. Die PTL liegt zwischen der Bipolarplatte und der MEA. Die Hauptaufgabe der PTL besteht darin, den Transport der Reaktionsmedien, also von Wasser von der Bipolarplatte zur Katalysatorschicht und den Abtransport von Sauerstoff, zu ermöglichen und deren gleichmäßige Verteilung über die aktive Fläche der MEA sicherzustellen sowie gleichzeitig den elektrischen Kontakt zwischen selbiger und der Bipolarplatte zu gewährleisten. Die gleichmäßige Medienverteilung hat einen großen Anteil an der Gesamtleistung des Elektrolyseurs. Darüber hinaus ist die chemische Stabilität der PTL essenziell, da sie in einer stark sauren Umgebung betrieben wird, die durch frei verfügbaren Sauerstoff, Zellspannungen im Bereich von 1,6 bis 2 V sowie Betriebstemperaturen zwischen 50 und 80 °C gekennzeichnet ist. Um Stabilität zu gewährleisten, besteht die PTL konventionell oft aus Titan. Da Titan jedoch bei diesen Bedingungen oxidiert und eine passive Titanoxidschicht bildet, die den Kontaktwiderstand erhöht und damit die Leistung des Elektrolyseurs verringert, ist die Titan-PTL in der Regel mit einem Edelmetall wie Platin beschichtet. Zusätzlich muss die PTL mechanische Stabilität für die MEA bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen bieten und Wärme abführen können [28] [41] [42]. PTLs liegen in verschiedenen Bauarten vor, darunter Vliese, die aus einzelnen Fasern bestehen, die zusammengesintert wurden, Sinterkörper, die aus gesintertem Pulver bestehen, Gitter oder Kombinationen der genannten Arten [43]. Dabei bietet der Herstellungsprozess der Gitter, insbesondere von Streckmetallen, wirtschaft-

liche Vorteile, da es sich um einen günstigen und schnellen Fertigungsprozess handelt. Zusätzlich sind Streckmetalle in der Regel dünner, was zu weniger ohmschen Verlusten innerhalb der Zelle führt [44] [45]. Im Rahmen dieser Arbeit werden daher vorrangig Streckmetalle als potenzielle PTLs untersucht. Im Hinblick auf eine Kostenreduktion werden zwei Ansätze verfolgt: Zum einen wird der Ersatz herkömmlicher Titan-PTLs durch Edelstahl-PTLs untersucht, die mit einer dünnen Titanschicht beschichtet wurden, um sowohl die Kosten als auch den Titanverbrauch zu reduzieren. Zum anderen wird ein Ersatz für die konventionell eingesetzten Edelmetallschichten gesucht, indem die PTLs mit unterschiedlichen edelmetallfreien Materialien und Beschichtungsmethoden beschichtet werden. Die elektrochemische Stabilität der neu entwickelten Schichten kann anschließend sowohl unter simulierten Bedingungen in Korrosionstests als auch in PEM-Elektrolyseuren am IET-4 untersucht werden.

2.1.3. Stand der Technik: Edelmetallfreie Korrosionsschutzschichten für PEM-Wasserelektrolyseure

An edelmetallfreien Korrosionsschutzschichten für die Anodenseite von PEM-Elektrolyseuren wird aktuell bereits geforscht. Die relevante Literatur lässt sich dabei grob in zwei Bereiche unterteilen: Korrosionstests in einer PEM-Elektrolyseur ähnlichen Umgebung und der Einbau in PEM-Elektrolyseur-Testzellen, welche anschließend realitätsnah betrieben werden. Für ein umfassenderes Bild wird Literatur, welche sich auf die Bipolarplatte der Anodenseite oder auf PEM-Brennstoffzellen (engl. fuel cell, FC) bezieht, ebenfalls betrachtet. Titanitrid (TiN) ist in der Regel für einen guten Korrosionsschutz und hohe elektrische Leitfähigkeit bekannt und findet daher verbreitet Anwendung [46]. Auch für die Anwendung in PEM-Elektrolyseuren wurde es bereits untersucht. So wurde bereits gezeigt, dass eine TiN-Schicht mittels Gasnitrierung auf einem Titanvlies die Leistungsfähigkeit des Elektrolyseurs erhöht [44]. Bei einer anderen Studie wurde ermittelt, dass TiN nicht langzeitstabil ist, sondern oxidiert und es so innerhalb der ersten 1000 h zu einer um 43 % geringeren Leistung im Vergleich zu Edelmetallbeschichtungen kam [47]. In anderer Literatur, die sich auf Bipolarplatten für PEM-Brennstoffzellen bezieht, wird der verbesserte Korrosionsschutz von TiN ebenfalls erwähnt, jedoch muss dabei beachtet werden, dass solche Tests in der Regel bei höheren pH-Werten und niedrigeren Spannungen durchgeführt werden¹ [48] [49] [50]. Neben Titanitrid gibt es auch Untersuchungen für Titanoxynitrid-Schichten. Hier wurde, für PEM-Brennstoffzellen, ein erhöhter Korrosionsschutz als bei reinen Titanitridfilmen gefunden und postuliert, dass der

¹Für die Simulation der PEM-Brennstoffzellen wird häufig ein pH-Wert von 3 und Spannungen von +0,6 V vs. Ag/AgCl für die kathodische und -0,1 V vs. Ag/AgCl für die anodische Umgebung verwendet.

zusätzliche Sauerstoff sich an den Säulen- und Korngrenzen befindet und so verhindert, dass korrosive Medien eindringen können [51]. Niobnitrid (NbN) wurde als potenzielle Schutzschicht für Bipolarplatten auf der Anodenseite von PEM-Elektrolyseuren in einem Drei-Elektroden-Aufbau getestet und erzielte dabei eine Verbesserung des Korrosionsschutzes im Vergleich zu unbeschichteten Titan [52]. Bei einer Bewertung von Tantal/Tantalnitrid-Doppelschichten (Ta/TaN) wurde gezeigt, dass diese Beschichtung die Leistungsfähigkeit des Elektrolyseurs auf der Bipolarplatte erhöht und einen stabilen Korrosionsschutz darstellt. Wurde die gleiche Beschichtung jedoch auf die PTL deponiert kam es zu einer schnellen Oxidation und einem damit verbundenen Leistungsabfall [53]. Neben Nitriden werden auch verschiedene Refraktärmetalle wie Niob (Nb), Wolfram (W) und Ta als Korrosionsschutz in Betracht gezogen. Nb wird in der Literatur unterschiedlich bewertet. Stiber et al. berichten von der erfolgreichen Verwendung einer Titan/Niob-Schicht auf einem Edelstahlstreckmetall [24]. Kellenberger et al. von einer beständigen Niobschicht auf Kupferbipolarplatten [54] und gleichzeitig von einem Anstieg des Kontaktwiderstands von Niob während Korrosionstests, die die Anodenseite von PEM-Elektrolyseuren simulieren sollen [55]. Dieser wird auch bei Lædre et al. festgestellt [56]. An anderer Stelle wird eine Auflösung des Niobs während der Elektrolyse festgestellt [47]. Tantal wurde für Bipolarplatten in PEM-Brennstoffzellen untersucht. Dabei wurde auf der Oberfläche neben Ta_2O_5 auch reines Tantal gefunden, was die elektrische Leitfähigkeit verbessert und so als potenzielle Schutzschicht für Bipolarplatten in PEM-Brennstoffzellen eingeschätzt wird [57]. Lædre et al. führten Korrosionstests an unterschiedlichen Materialien durch, um ihr Potential für die Bipolarplatten von PEM-Elektrolyseuren zu bewerten. Dabei zeigten Niob, Tantal und Titan zwar Korrosionsstabilität und kaum Gewichtsverlust während der Elektrolyse, jedoch auch einen Anstieg des Kontaktwiderstand nach der Polarisation. Wolfram zeigte als einziges Element keinen Anstieg im Kontaktwiderstand nach der Elektrolyse und ebenfalls einen der geringsten Gewichtsverluste, was es zu einem möglichen Material für Bipolarplatten macht [56]. Eine mögliche Erklärung für die Stabilität des Kontaktwiderstands wäre, dass das WO_3 sich in WO_4^- umgewandelt hat, welches sich wiederum von der Schicht in das Medium löst, sodass der Kontaktwiderstand nicht durch schlechter leitende Oxide erhöht wurde. Des Weiteren wurde eine Doppelschicht aus Tantal (innen) und Indiumzinnoxid (engl. indium tin oxide, ITO)(außen) für Bipolarplatten getestet. Hier zeigten ex-situ Tests bis zu 72 h keine Anzeichen von Korrosion und einen Kontaktwiderstand, der zunächst leicht anstieg aber nach 24 h stabil blieb [58]. Auch Suboxide stehen im Fokus aktueller Forschung: So zeigte der Einsatz einer Ti_4O_7 -Beschichtung einen wirksamen Korrosionsschutz auf einer PTL [42] und Titansuboxide weiter einen verbesserten Korrosionsschutz auf Edelstahlbipolarplatten [59] [60]. Ein weiterer

Ansatz besteht darin, Materialien so zu entwickeln, dass auch bei der Bildung einer Oxidschicht eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit erhalten bleibt, entweder durch eine ausreichend dünne Schicht oder durch das gezielte Einbringen von Donatoren, Grundlagen hierzu werden in Kapitel 2.3 weiter erläutert. Ramos et al. zeigten in einer Studie einen signifikanten Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit von rutilphasigem TiO_2 nach Niob-Implantation und postulieren, dass Nb im TiO_2 durch die Einführung von Donatorelektronen und Polaronenleitung, das TiO_2 von einem Isolator in einen Halbleiter überführt. Das Niob besetzt dabei bevorzugt Gitterplätze von vierwertigem Titan und liegt in einer höheren Oxidationsstufe (Nb^{5+}) vor, wodurch zusätzliche freie Elektronen eingebracht werden. Bei höheren Niobkonzentrationen sollen zudem metallische Nb-Cluster über einen Hopping-Mechanismus zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen, die genauen Leitungsprozesse seien aber noch nicht geklärt [61]. In einer experimentellen und theoretischen Untersuchung wurde gezeigt, dass die elektrische Leitfähigkeit von Nb-dotiertem TiO_2 zunächst mit wachsendem Niobanteil steigt, und ab ca. 33 mol % Niob wieder abnimmt. Was darauf zurückgeführt wird, dass bei höheren Dotierungen unerwünschte Nb–Nb-Interaktionen entstehen, welche die Ladungsträgerbeweglichkeit negativ beeinflussen [62]. Auch Gesesse et al. beobachten, dass Niob-doping von TiO_2 -Filmen den Widerstand verringert [63]. Pérez et al. fanden, dass die Dotierung von Titan mit 4 at.% Niob die Oxidmasse, die Oxidschichtdicke und das Kornwachstum signifikant reduziert, ohne die Rissbildung wesentlich zu verändern (Untersuchungen bei 800 °C in Ar mit 20 % O_2 , teils mit H_2O -Zusatz). Niob beeinflusst die Diffusionsprozesse und hemmt den Übergang zu linearen Oxidationskinetiken, wie sie bei reinem Titan beobachtet werden. Zudem wird der wasserinduzierte Effekt, der bei reinem Ti zu stärkerer Oxidation führt, durch Niob nahezu vollständig unterdrückt [64]. Hanrahan et al. zeigten, dass die Dotierung von Titan mit 5–15 Gew.-% Tantal die Oxidationsbeständigkeit deutlich verbessert, da sowohl die Sauerstofflöslichkeit als auch die Ti-Diffusion im Substrat reduziert werden [65]. Aukland et al. zeigten, dass Ti–Nb- und Ti–Ta-Legierungen mit einem Zusatz von 3 at.% unter simulierten PEM-Brennstoffzellen-Bedingungen den niedrigsten Oberflächenwiderstand aufwiesen und stabile, leitfähige Oxidschichten bildeten. Auch nach Belastung in stark korrosiven Lösungen blieben diese Oxide chemisch beständig, wodurch sich $\text{Ti}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$ und $\text{Ti}_{0,97}\text{Ta}_{0,03}$ als besonders geeignete Materialien für Bipolarplatten erwiesen [66]. Insgesamt ist die Literatur zu edelmetallfreien Schutzschichten für die PTL auf der Anodenseite von PEM-Elektrolyseuren bislang begrenzt, insbesondere im Hinblick auf deren realen Einsatz im Elektrolyseur. Viele Veröffentlichungen basieren auf ex-situ-Versuchen unter Verwendung von Drei-Elektroden-Setups, oder orientieren sich an den Bedingungen in PEM-Brennstoffzellen. Zahlreiche Studien befassen sich zudem ausschließlich mit Bipolarplatten, an denen jedoch deutlich

weniger korrosive Bedingungen herrschen, da sie nicht direkt mit der MEA im Kontakt stehen. Ein weiteres Problem stellt die eingeschränkte Übertragbarkeit von Ergebnissen aus ex-situ-Korrosionstests auf die tatsächliche Leistungsfähigkeit in einem realen PEM-Elektrolyseur dar. Langzeituntersuchungen sind ebenfalls selten zu finden. Diese Lücken in der Literatur machen eine breitere Betrachtung verwandter Studien notwendig. Gleichzeitig unterstreicht der aktuelle Forschungsstand die Relevanz der vorliegenden Arbeit, da die entwickelten Schutzschichten unter realen Einsatzbedingungen in PEM-Elektrolyseuren getestet und bewertet wurden.

2.2. Elektrochemische Korrosion bei Metallen

Elektrochemische Korrosion tritt auf, wenn ein Metall in Kontakt mit einem Elektrolyten steht. In einem solchen System erfolgt an der Metalloberfläche eine Oxidation, bei der Metallatome unter Abgabe von Elektronen zu Ionen werden und in den Elektrolyten übergehen. Gleichzeitig laufen an anderen Stellen des Metalls Reduktionsreaktionen ab, bei denen oxidierende Spezies, wie etwa gelöster Sauerstoff, Elektronen aufnehmen. Dieser Prozess erzeugt einen geschlossenen Stromkreis: Ein Elektronenstrom fließt durch das Metall, während ein korrespondierender Ionenstrom im Elektrolyten verläuft.

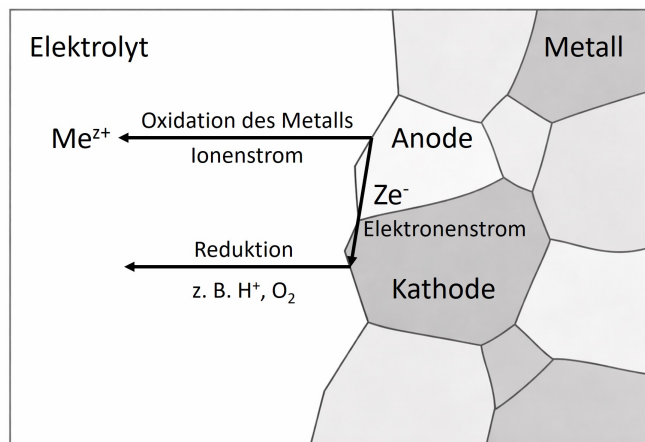


Abbildung 2: Darstellung des elektrochemischen Korrosionskreislaufs nach [67] [68].

Die elektrochemische Korrosion kann grundsätzlich in zwei Kategorien unterteilt werden: Einerseits in die globale, homogene Korrosion, bei der anodische und kathodische Reaktionen über die gesamte Metalloberfläche gleichmäßig verteilt ablaufen. Andererseits in lokale Korrosionsformen, wie beispielsweise Lochfraß, interkristalline Korrosion oder Spaltkorrosion, bei denen die Reaktionen lokal konzentriert sind [69]. Aus thermodynamischer Sicht sind viele Metalle in Kontakt mit einem Elektrolyten oder mit

Luft nicht stabil, da die Oxidationsreaktionen mit einer signifikanten Abnahme der freien Gibbs'schen Energie (G) einhergehen. Ein negativer ΔG -Wert stellt den thermodynamischen Antrieb für die Reaktion dar, da die Bildung von Oxiden das System in einen energetisch tiefer liegenden Zustand überführt. Dennoch bedeutet ein thermodynamisch begünstigter Zustand nicht zwangsläufig, dass die Korrosionsreaktion auch schnell abläuft. Hohe Aktivierungsenergien oder das Vorhandensein von Diffusionsbarrieren, wie etwa passivierende Oxidschichten, können die Reaktionsrate erheblich verlangsamen oder sogar unterbinden. Deshalb ist es essenziell, die Korrosion sowohl aus thermodynamischer als auch aus kinetischer Perspektive zu betrachten, um das tatsächliche Verhalten des Systems unter realen Bedingungen zu verstehen [69].

2.2.1. Thermodynamik und Kinetik der Korrosion

Die thermodynamischen Grundlagen der elektrochemischen Korrosion beruhen auf der Betrachtung der freien Enthalpieänderung, die mit der Oxidation des Metalls verbunden ist. Wird ein Metall in einem wässrigen Medium elektrochemisch aktiviert, entsteht ein geschlossener Stromkreis, in dem ein Elektronenstrom durch das Metall und ein Ionenstrom im Elektrolyten fließt. Dabei wandern Elektronen vom anodischen Bereich des Metalls in einen kathodischen Bereich, während an den Grenzflächen zwischen Kathode und Elektrolyt reduzierbare Spezies, wie zum Beispiel gelöster Sauerstoff, reduziert werden. Zur Aufrechterhaltung der elektrischen Neutralität gehen Metallatome im anodischen Bereich in positiv geladene Metallionen über, die in den Elektrolyten diffundieren. Dieser fortschreitende Verlust an Metallatomen, also die Auflösung des Metalls, stellt den eigentlichen Korrosionsvorgang dar. Durch nachfolgende Reaktionen können sich zudem Metalloxide bilden. Diese Oxide können, je nach ihrer Dichte und Homogenität, entweder als schützende Passivschicht wirken oder den Korrosionsprozess weiter begünstigen [69]. Ein weiterer zentraler Punkt ist das Erreichen eines elektrochemischen Gleichgewichts: Wird der Elektronenverbrauch an der Kathode durch entsprechende Teilreaktionen nicht vollständig aufrechterhalten, so führt die Bildung einer elektrischen Doppelschicht an der Metalloberfläche zur Hemmung der anodischen Reaktion. Diese besteht aus den an der Oberfläche zurückbleibenden Elektronen und einer im Elektrolyten angesammelten, positiv geladenen Metallionenwolke. In einem solchen Zustand stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht, auch Nernst'sches Gleichgewicht, ein, bei dem die Rate der Metallauflösung der Rate der Metallabscheidung entspricht. Das dabei gemessene Potential wird als Ruhepotential, Leerlaufspannung (engl. open-circuit-potential, OCP) oder im Kontext der Korrosion auch Korrosionspo-

tential bezeichnet [70] [71]. Die Nernstsche Gleichung lässt sich wie folgt darstellen [70]:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F} \cdot \ln \prod_i a_i^{\nu_i}. \quad (2)$$

Hier bezeichnet E das Elektrodenpotential auch Gleichgewichtspotential genannt, E^0 das Standardelektrodenpotential, R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur, z_e die Anzahl der übertragenen Elektronen und F die Faraday-Konstante und $a_i^{\nu_i}$ die Aktivitäten. In der Praxis weichen bei einer Redox-Reaktion das gemessene Potential von dem nach der Nernst-Gleichung erwarteten Potential voneinander ab. Diese Abweichung wird als Überspannung η bezeichnet und ist die Summe aus Reaktions- und Transporthemmungen. η kann weiter in Durchtrittsüberspannung und Diffusionsüberspannung unterteilt werden: Die Durchtrittsüberspannung resultiert aus der kinetischen Hemmung der Elektronenübertragung an der Elektrodenoberfläche. Dieser Prozess wird maßgeblich durch die intrinsische Katalysatoraktivität und die Besetzung der aktiven Zentren beeinflusst. Mathematisch lässt sich dieser Zusammenhang durch die Butler-Volmer-Gleichung beschreiben [72]:

$$j = j_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right) \right], \quad (3)$$

wobei j die Stromdichte, j_0 die Austauschstromdichte, α der Transferkoeffizient, z die Anzahl der bei der elektrochemischen Teilreaktion übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist. Bei hohen Überspannungen vereinfacht sich diese Beziehung zur sogenannten Tafel-Gleichung, siehe Kapitel 2.2.3. Die Diffusionsüberspannung resultiert aus Transporthemmungen, die durch eine begrenzte Diffusion, z. B. durch Gasblasen oder Oxidschichten, der Reaktanten oder Produkte innerhalb des Elektrolyten verursacht werden. Diese Hemmungen führen zu einem zusätzlichen Spannungsabfall, der den Gesamtprozess verlangsamt. Die Reduzierung der Überspannung ist von entscheidender Bedeutung, insbesondere im Kontext der Wasserelektrolyse. Eine geringere Überspannung senkt die insgesamt angelegte Arbeitsspannung, was den Energieverbrauch des Elektrolyseurs signifikant reduziert. Dadurch wird weniger elektrische Energie in Wärme umgewandelt und die Effizienz der Wasserstoffproduktion gesteigert. Zudem wirkt sich eine niedrigere Überspannung positiv auf die Langlebigkeit des Elektrolyseurs aus, da hohe angelegte Potentiale zu verstärkter Materialdegradation und zu einer beschleunigten Alterung der Elektroden und Membranen führen können [70] [71].

2.2.2. Pourbaix-Diagramm

Pourbaix-Diagramme basieren auf den thermodynamischen Eigenschaften eines Metall/Elektrolyt-Systems. Sind die möglichen Reaktionsmechanismen eines Metalls im Elektrolyten sowie relevante thermodynamische Daten, wie Standardpotentiale E^0 und freie Standardbildungsenthalpien ΔG^0 , bekannt, so lassen sich mithilfe der Nernst-Gleichung die für die verschiedenen Redox-Reaktionen erforderlichen Potentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnen. Diese berechneten Werte werden in einem Diagramm dargestellt, in dem die Stabilitätsbereiche des Metalls aufzeigen, ob es sich in einem aktiven Korrosionszustand, im passiven Zustand oder in einem immunen Zustand befindet. Pourbaix-Diagramme liefern somit detaillierte Informationen über die Gleichgewichtszustände eines Metalls aus thermodynamischer Sicht. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass diese Diagramme keine Aussagen über kinetische Einflussfaktoren liefern. Faktoren wie die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Diffusionshemmung durch gebildete Oxidschichten, die für den Korrosionsschutz von großer Bedeutung sind, werden im Pourbaix-Diagramm nicht berücksichtigt. Ebenso werden chemische Wechselwirkungen zwischen Metallkationen und Elektrolytanionen vernachlässigt [73]. Ein Beispiel hierfür liefert das Pourbaix-Diagramm für Platin, siehe Abbildung 3. Dem Diagramm zufolge würde Platin bei niedrigen pH-Werten von unter 2 und in einem Potentialbereich von etwa 1,6 bis 2 V thermodynamisch zu PtO_2 oxidieren. Im praktischen Betrieb eines PEM-Elektrolyseurs, der in diesen Potential- und pH-Bereichen arbeitet, zeigt sich jedoch, dass Platin einen stabilen Korrosionsschutz bietet. Dieser Widerspruch resultiert daraus, dass der Umwandlungsprozess von Platin zu PtO_2 stark kinetisch gehemmt ist. Somit unterstreicht dieser Sachverhalt die Komplexität von Korrosionsprozessen und verdeutlicht, wie wichtig es ist, neben thermodynamischen auch kinetische Aspekte und experimentelle Ergebnisse zu berücksichtigen, um den tatsächlichen Korrosionsschutz einschätzen zu können.

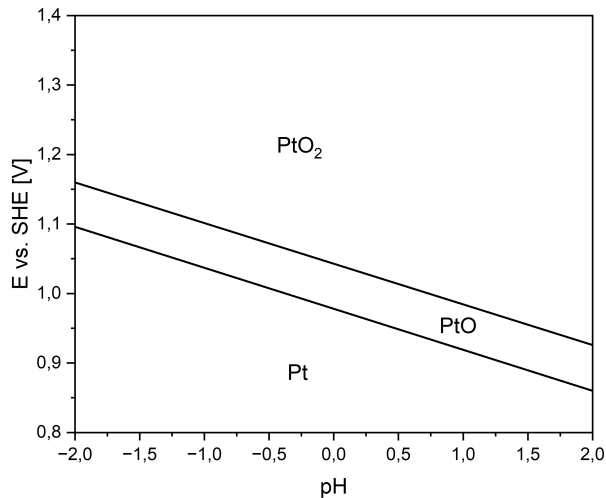


Abbildung 3: Pourbaix-Diagramm von Platin nach [74].

2.2.3. Korrosionsmessungen

Nachdem die grundlegenden Mechanismen der elektrochemischen Korrosion betrachtet wurden, soll nun erläutert werden, wie sich Korrosionseigenschaften experimentell bestimmen lassen. Dazu werden elektrochemische Messmethoden vorgestellt, die mit Hilfe eines Potentiostaten und eines Drei-Elektroden-Aufbaus (Abbildung 20) durchgeführt werden. Der Einsatz eines Potentiostaten ermöglicht es, gezielt elektrische Potentiale an einer Metallprobe anzulegen und die resultierenden Ströme zu messen. Dies erlaubt Rückschlüsse auf die Korrosionskinetik sowie die thermodynamischen Eigenschaften des Materials, wie das Korrosionspotential. Der Drei-Elektroden-Aufbau ist dabei eine etablierte Methode in der elektrochemischen Forschung, da er eine präzise Kontrolle des Elektrodenpotentials ermöglicht und Störeinflüsse durch Nebenreaktionen minimiert.

Leerlaufspannung

Bei der Leerlaufspannung (ab hier OCP für engl. open-circuit-potential genannt) handelt es sich um das Potential zwischen Referenz- und Arbeitselektrode, welches sich nach einer gewissen Zeit im System einstellen kann. Die Messung des OCPs ist passiv, da keine externe Spannung und kein externer Strom angelegt werden [75]:

$$OCP = E_{\text{work}} - E_{\text{ref}}. \quad (4)$$

Wenn das OCP über einen längeren Zeitraum konstant ist, ist das ein Anzeichen dafür, dass das elektrochemische System stabil ist. Zusätzlich gibt das OCP Auskunft über die Korrosionsanfälligkeit in einem bestimmten System. Metalle mit einem niedrigeren OCP sind dabei in der Regel anfälliger als Metalle mit einem höheren. Verschiedene Faktoren wie z. B. Materialkomposition, pH-Wert und Temperatur haben Einfluss auf das OCP. Der Vergleich der OCPs, oft gemessen gegen die Standardwasserstoffelektrode (engl. standard hydrogen electrode, SHE), unterschiedlicher Materialien bzw. Beschichtungen, bei denen die äußeren Bedingungen (Elektrolyt, Temperatur, Spannung) gleich gehalten wurden, kann somit bei der Materialauswahl helfen [75] [76]:

- $OCP > 0 \text{ V vs. SHE}$: Tendenz **gegen** Korrosion z. B. durch die Bildung einer Oxid-Schicht.
- $OCP < 0 \text{ V vs. SHE}$: Tendenz **zur** Korrosion, Metalle verlieren Elektronen (oxidieren) und es kommt zur Bildung von Metallionen und Korrosionsprodukten.

Potentiostatische Messung

Bei einer potentiostatischen Messung wird ein konstantes elektrisches Potential zwischen einer Arbeitselektrode und einer Gegenelektrode angelegt, während der resultierende Stromfluss als Funktion der Zeit aufgezeichnet wird. Diese Methode ermöglicht die gezielte Untersuchung elektrochemischer Prozesse unter definierten Bedingungen, wie der Temperatur, der Zusammensetzung des Elektrolyts und der Messdauer. Dadurch lassen sich detaillierte Informationen über die elektrochemischen Eigenschaften eines Materials oder einer Beschichtung gewinnen. Ein zentraler Anwendungsbereich der potentiostatischen Messung ist die Korrosionsforschung, da sie Aufschluss über die Korrosionsrate und die Widerstandsfähigkeit eines Materials gegenüber elektrochemischen Angriffen gibt. Darüber hinaus können Degradationsmechanismen analysiert und potenzielle Schutzstrategien optimiert werden. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Untersuchung der Passivierungseigenschaften von Materialien. Die Messung erlaubt die Bestimmung des Potentialbereichs, in dem sich eine schützende Oxidschicht auf der Oberfläche bildet, sowie die Bewertung ihrer Langzeitstabilität und Wachstumsgeschwindigkeit. Des Weiteren können durch die Messung Rückschlüsse auf die Fähigkeit des Materials zur Elektronenabgabe oder -aufnahme gezogen werden, was insbesondere für elektrochemische Energiespeicher oder Katalysatoren von Bedeutung ist. Bei beschichteten Materialien ermöglicht die potentiostatische Analyse zudem eine Beurteilung der Beschichtungsqualität, etwa durch die Bestimmung der Abdeckung und Schutzwirkung gegenüber korrosiven Medien. Durch eine Langzeitmessung kann die Stabilität der Passivschicht sowie die

Entwicklung ihrer Dicke zeitlich verfolgt werden, was für Anwendungen in anspruchsvollen Umgebungen, wie etwa in der chemischen Industrie oder der Energietechnik, von entscheidender Bedeutung ist. In dieser Arbeit kann die potentiostatische Messung dazu genutzt werden, die Betriebsbedingungen während der PEM-Elektrolyse nachzuahmen und so bei der Materialcharakterisierung und -auswahl helfen.

Potentiodynamische Polarisation

Bei der potentiodynamischen Polarisation wird keine konstante Spannung angelegt, sondern eine sich zeitlich verändernde. Auch hier wird wie bei der potentiostatischen Messung der resultierende elektrische Strom gemessen, während die restlichen Parameter konstant gehalten werden.

Lineare Polarisation - Tafel-Messung

Bei der linearen Polarisation handelt es sich um einen speziellen Fall der potentiodynamischen Polarisation. Die hier angelegte Spannung wird dabei mit einer konstanten Rate erhöht. Im Anwendungsfall wird dies im Bereich des OCPs gemacht, um einen sogenannten Tafel-Plot zu erhalten, siehe Abbildung 4. Die Tafel-Gleichung ist ein Sonderfall der Butler-Volmer-Gleichung und beschreibt die Beziehung zwischen der Stromdichte und Überspannung bei hohen Überspannungen [77]:

$$i = i_0 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right). \quad (5)$$

Mit der Stromdichte i , der Austauschstromdichte i_0 , dem Transferkoeffizienten α , der Faraday-Konstante F , der Anzahl der bei der elektrochemischen Teilreaktion übertragenen Elektronen z , der universellen Gaskonstante R , der absoluten Temperatur T und der Überspannung η . Durch die Extrapolation des anodischen und kathodischen Astes des Tafel-Plots lässt sich das Korrosionspotential E_{corr} und die Korrosionsstromdichte i_{corr} am Schnittpunkt finden. β_A ist die anodische Tafel-Steigung und stellt die Geschwindigkeit der anodischen Reaktion (Lösung der Metallionen) und β_C , die kathodische Tafel-Steigung, die Geschwindigkeit der kathodischen Reaktion (Reduktion) dar. Die aus den Tafel-Plots ermittelte Korrosionsstromdichte kann durch die Überlagerung mit der Sauerstoffentwicklungsreaktion an der Arbeitselektrode verfälscht sein. Zwar liegt das gemessene Korrosionspotential in allen Fällen unterhalb von 900 mV vs. Ag/AgCl und damit unterhalb des typischen Einsatzpotentials der OER von ungefähr 1,2 bis 1,3 V vs. Ag/AgCL [78]. Jedoch können bei der linearen Polarisation insbesondere im anodischen Bereich Potentiale erreicht werden, bei denen die OER

einsetzt und zur Gesamtstromdichte beiträgt. Da die OER-Aktivität material- und oberflächenabhängig ist, variiert der Anteil für unterschiedliche Proben, wodurch die ermittelte Korrosionsstromdichte keine rein metallauflösungsbedingte Größe darstellt. Eine quantitative Trennung der Stromanteile wäre nur durch ergänzende Messmethoden wie einer Sauerstoff-Detektion oder einem anderen Aufbau mit einer rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode möglich.

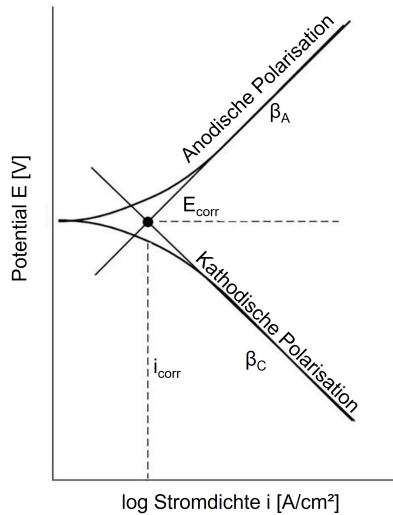


Abbildung 4: Theoretische Tafel-Messung durch lineare Polarisation um den Bereich des OCPs. Der Schnittpunkt der extrapolierten kathodischen und anodischen Polarisation stellt E_{corr} und die Korrosionsstromdichte i_{corr} dar. β_A ist die anodische und β_C die kathodische Tafel-Steigung, nach [79].

Eine exemplarische Auswertung der Tafel-Plots vor und nach der Polarisation eines unbeschichteten, geschliffenen Titansubstrats (U_TiG_P) ist in Kapitel A.3 dargestellt. Die Fits der Tafel-Plots wurden mit der Software Echem Analyst 2 von Gamry durchgeführt. Wie bereits erläutert hängt der Verlauf der Korrosion nicht nur von den theoretischen thermodynamischen Potentialen ab, sondern ganz besonders von der Kinetik der Prozesse. So können beispielsweise Oxidschichten den Fluss von Metallionen verringern oder verhindern. Um mehr Informationen über das Korrosionsverhalten, insbesondere über die Bildung und das Aufbrechen von Passivschichten, zu erfahren, kann eine lineare Polarisation nicht nur im Bereich des OCPs, sondern in einem größeren Bereich durchgeführt werden. Abbildung 5 zeigt eine typische lineare Polarisationskurve eines Metalls. Bei Potentialen oberhalb des Korrosionspotentials E_{corr} dominiert

die anodische Metallauflösung, und die Kurve folgt zunächst dem aus der Tafelgleichung erwarteten Verhalten. Bei zunehmender Polarisierung kann der Kurvenverlauf durch auftretende Oberflächenpassivierung stark von der Tafelgeraden abweichen. Nach dem Durchlaufen eines Maximums beim primären Passivierungspotential (engl. primary passivation Potential, E_{pp}) sinkt der Strom wieder ab und befindet sich nun im passiven Bereich, wo eine minimale Stromdichte erreicht wird. Ab einem materialspezifischen Wert kann sich die gebildete Passivschicht wieder auflösen (Durchbruchpotential (engl. breakdown Potential, E_b) und der Strom steigt signifikant. Ab hier wird vom transpassiven Bereich gesprochen. Die Korrosionsstromdichte im transpassiven Bereich ist in manchen Fällen nicht mehr eindeutig zuzuordnen, da ab einem Potential von 1,2 V auch die Sauerstoffentwicklungsreaktion stattfinden kann [75].

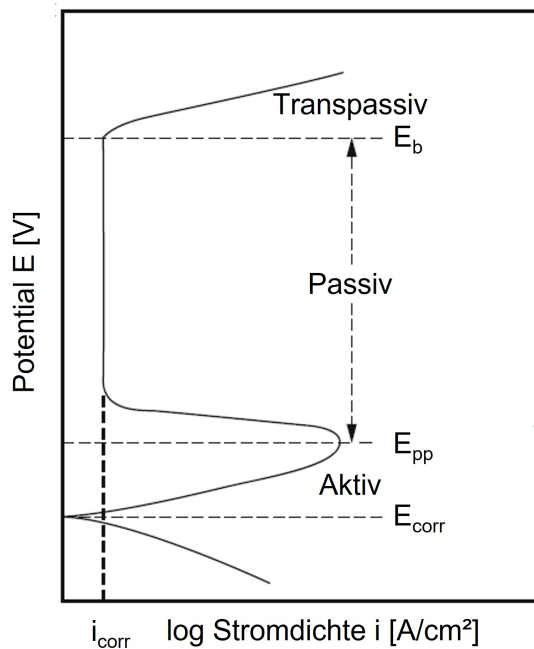


Abbildung 5: Schematische Abbildung einer Strom-Spannungs-Kurve bei der linearen Polarisierung, nach [80].

Kathodische Polarisation

Im Kontext der Korrosion bedeutet kathodische Polarisation, das Potential der Arbeitselektrode in die negative Richtung des Korrosionspotentials E_{corr} zu verschieben. Hierbei wird die Reaktionskinetik von kathodischen Prozessen, wie z. B. die Reduzierung von Sauerstoff oder Wasserstoff, verändert [77].

Anodische Polarisation

Bei der Erhöhung des Potentials oberhalb von E_{corr} wird von anodischer Polarisation gesprochen und die Reaktionskinetik von anodischen Prozessen, wie z. B. der Oxidation und Lösung von Metallionen und der Bildung einer Passivschicht, verändert.

2.3. Leitfähigkeit von Oxiden

Im Rahmen der thermodynamischen Betrachtung ist es nahezu unvermeidlich, dass die Materialien auf der Anodenseite eines PEM-Elektrolyseurs oxidieren. Das Problem ist hierbei, dass die Oxidschichten zwar einerseits als Korrosionsschutz wirken, andererseits aber auch den elektrischen Kontaktwiderstand erhöhen. Daher sollte versucht werden, Materialien zu identifizieren oder zu modifizieren, bei denen die entstehenden Oxidschichten einen wirksamen Korrosionsschutz bieten, ohne den elektrischen Kontaktwiderstand signifikant zu erhöhen [81]. Grundsätzlich können für dieses Problem mehrere Ansätze herangezogen werden. Der erste Ansatz basiert auf der Hemmung des Wachstums der Oxidschicht. Selbst wenn ein Metall oxidiert, kann z. B. eine hohe Aktivierungsenergie dafür sorgen, dass sich lediglich eine dünne Oxidschicht bildet. Diese kann als Diffusionsbarriere wirken und so weitere Oxidation verlangsamen, ohne eine dicke, hochwiderständige Oxidschicht auszubilden. Das Wachstum von Oxidschichten wird im Allgemeinen durch unterschiedliche physikalische und chemische Faktoren bestimmt. Entscheidenden Einfluss haben insbesondere die Diffusionsprozesse von Sauerstoff- oder Metallionen, welche eine Temperaturabhängigkeit aufweisen. Des Weiteren wird das Wachstum dadurch beeinflusst, ob die Oxidschicht porös und rissig oder dicht ist. Während poröse Schichten zu einem eher linearen Wachstum führen, zeigt sich bei dichten Schichten häufig ein parabolisches Verhalten. Die Mikrostruktur kann das Wachstum ebenfalls beeinflussen, da die Diffusion oft an Korngrenzen oder Defekten stattfindet. Das Wachstum wird ebenfalls vom Ausgangsmaterial bestimmt. Einige Materialien wie z. B. Titan oder Edelstahl können sehr dünne und dichte Oxidschichten bilden, deren Wachstum logarithmisch verläuft und so schnell verlangsamt; es wird auch von Passivierung gesprochen. Das Wachstum wird ebenfalls von der Verfüg-

barkeit von Sauerstoff beeinflusst, so kann die hohe Verfügbarkeit des Sauerstoffs auf der Anodenseite eines PEM-Elektrolyseurs das Wachstum der Oxidschicht beschleunigen [82] [83] [84] [69] [85]. Der zweite Ansatz zielt darauf ab, Materialien auszuwählen, die leitfähige Oxidschichten bilden. Ein Beispiel hierfür ist Nioboxid. NbO besitzt aufgrund seiner elektronischen Struktur eine gute Leitfähigkeit, was es prinzipiell zu einer vielversprechenden Korrosionsschutzschicht machen würde. Allerdings ist NbO in der Praxis häufig nicht stabil und oxidiert, denn die Reaktion ist energetisch günstig, weiter zu Oxidationsstufen wie NbO₂ oder Nb₂O₅, wobei insbesondere Nb₂O₅ durch seine größere Bandlücke und weniger verfügbaren Elektronen, eine deutlich geringere Leitfähigkeit aufweist [86] [87]. Tabelle 35 im Anhang zeigt eine Auflistung verschiedener elektrischer Leitfähigkeiten. Ein weiteres Beispiel für ein leitfähiges Oxid ist Indiumzinnoxid. ITO wird bereits kommerziell für transparente leitfähige Schichten verwendet und könnte auch im Kontext von PEM-Elektrolyseuren von Interesse sein. [88]. Ein weiterer Ansatz besteht darin, Oxidschichten durch gezieltes Dotieren leitfähig zu machen. Titanoxid (TiO₂) ist ein n-Typ- Halbleiter mit vergleichsweise geringer Leitfähigkeit. Durch die Dotierung mit Niob wird die Leitfähigkeit des Titanoxids deutlich erhöht. Das liegt daran, dass Fremdatome, in diesem Fall Nb, welche in der Regel eine höhere Oxidationszahl (Nb⁵⁺) als Ti⁴⁺ aufweisen, in das Kristallgitter von TiO₂ eingebracht werden. Dabei ersetzen Nb-Ionen die Ti⁴⁺-Ionen, und die zusätzlichen Valenzelektronen werden als Majoritätsladungsträger freigesetzt. Dieser Prozess erhöht die Anzahl freier Elektronen in der Oxidschicht und verbessert so deren Leitfähigkeit, das Material bleibt dabei jedoch ein Halbleiter und hat nicht die gleiche Leitfähigkeit wie ein Metall [66] [62] [89]. Die Wahl des optimalen Ansatzes hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab. Einerseits muss die chemische Stabilität des Basismaterials unter den aggressiven Bedingungen eines PEM-Elektrolyseurs gewährleistet sein. Andererseits spielt die elektrische Leitfähigkeit der entstehenden Oxidschicht eine entscheidende Rolle, da ein zu hoher Kontaktwiderstand die Gesamtleistung der Zelle negativ beeinflusst. Hierbei ist auch die Wertigkeit der beteiligten Elemente von zentraler Bedeutung, da die spezifische Oxidationsstufe über die Verfügbarkeit von freien Ladungsträgern und somit über die Leitfähigkeit des Oxids entscheidet. Leitfähige Oxidschichten, die entweder durch eine gezielte Kontrolle der Oxidationskinetik oder durch Dotierung erreicht werden, sind ein vielversprechendes Konzept für den Korrosionsschutz von PTLs auf der Anodenseite eines PEM-Elektrolyseurs.

2.4. Genutzte Beschichtungsmethoden

In dieser Dissertation wurden verschiedene Beschichtungsmethoden verwendet, um Korrosionsschutzschichten zu deponieren. Diese haben unterschiedliche Vor- bzw. Nachteile und wurden entsprechend dem verwendeten Beschichtungsmaterial oder Substrat gewählt. Zusätzlich wurden einige Materialien mit mehreren Methoden abgeschieden, was einen direkten Vergleich des Einflusses der verwendeten Methode ermöglicht.

2.4.1. Thermisches Spritzen

Thermisches Spritzen umfasst eine Reihe von Beschichtungsverfahren, bei denen Werkstoffe durch eine Energiequelle entweder erhitzt, teilweise aufgeschmolzen oder ganz aufgeschmolzen und anschließend in Richtung eines Substrats beschleunigt werden. Beim Auftreffen auf dem Substrat kommt es dann zur Verformung der Partikel und zu einem schnellen Abkühlen. Dieses Abkühlen wiederum führt zu einem Schrumpfen der Partikel, wodurch eine mechanische Verklammerung entsteht, sodass sich eine Schicht bilden kann. Typische Werkstoffe sind dabei metallische oder keramische Pulver oder Drähte, wobei in dieser Dissertation letztere nicht verwendet wurden. Die Form der Energiequelle und die Arbeitsatmosphäre kann sich bei verschiedenen thermischen Spritzprozessen unterscheiden und ist ein maßgeblicher Faktor für deren Einsatzgebiete, die verwendeten Spritzwerkstoffe und die resultierenden Schichten. Drei unterschiedliche thermische Spritzverfahren, die in dieser Arbeit benutzt wurden, sollen im Folgenden genauer erläutert werden [90] [91] [92] [93] [94].

Atmosphärisches Plasmaspritzen

Atmosphärisches Plasmaspritzen (engl. atmospheric plasma spraying, APS) beinhaltet die thermischen Spritzprozesse, die in Normalatmosphäre stattfinden und in denen ein Plasma thermische Energie auf das verwendete Spritzgut überträgt. Abbildung 6 zeigt den schematischen Aufbau eines Gleichstrom-Plasmabrenners. Dieser besteht aus einer Anode und einer Kathode, die durch einen Spalt getrennt sind. Durch diesen Spalt fließt ein Arbeits- oder auch Plasmagas. Eine Gleichspannung zwischen Anode und Kathode erzeugt einen Lichtbogen, der das Arbeitsgas ionisiert, dieser Vorgang wird Gasentladung genannt [95]. Das resultierende Gas besteht zum Teil aus Ionen und Elektronen und besitzt eine hohe Temperatur, die zwischen 8000 K und 15000 K liegen kann. Pulverpartikel können radial oder axial in das Plasma injiziert werden, sodass diese ganz oder teilweise aufschmelzen und in Richtung des Substrats beschleunigt werden. Anschließend treffen die Partikel auf das Substrat auf und verformen sich zu sogenannten *Splats* [96] [94]. Diese geben ihre Wärmeenergie an das Substrat ab, schrumpfen und erstarren, sodass es zu einer mechanischen Verklammerung kommt. Durch den sukzessiven Materialauftrag auf die bereits vorhandenen *Splats*, kommt es zur Abscheidung einer Schicht, die oft eine lamellare Struktur aufweist. Durch das Plasmaspritzen abgeschiedene Schichten weisen eine inhärente Porosität auf, die durch verschiedene Mechanismen entsteht. Diese umfasst Risse innerhalb und zwischen einzelnen abgeschiedenen *Splats*, sphärische Poren durch eingeschlossene Gase sowie Hohlräume, die durch nicht oder nur unvollständig aufgeschmolzene Partikel verursacht werden. Beim Atmosphärischen Plasmaspritzen beeinflussen eine Vielzahl von Prozessparametern die resultierende Schichtmorphologie und die Schichteigenschaften, darunter die Plasmalichtbogenleistung, die Gaszusammensetzung und -flussraten, die Partikelgröße und -geschwindigkeit, die Substrattemperatur, der Abstand zwischen dem Plasmabrenner und dem Substrat und Form und Geschwindigkeit des Mäanders, der mit dem Plasmabrenner abgefahren wird [96] [90] [97].

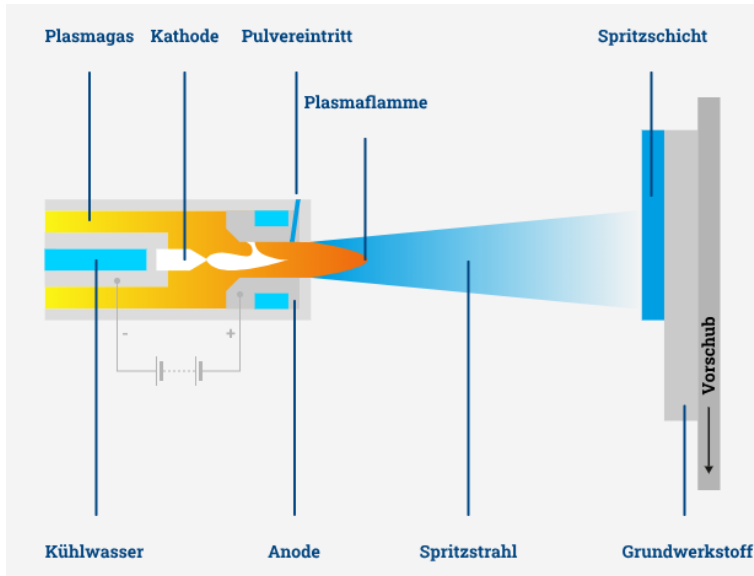


Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines Gleichstrom Plasmabrenners [98].

Vakuumplasmaspritzen

Das Vakuumplasmaspritzen oder auch Niederdruck-Plasmaspritzen (engl. vacuum plasma spraying, VPS oder auch engl. low pressure plasma spraying, LPPS) unterscheidet sich vom APS im Wesentlichen dadurch, dass der Spritzprozess nicht in Normalatmosphäre, sondern in einer Niederdruckkammer, die ggfs. mit einem Inertgas wie Argon gefüllt ist, stattfindet. Diese Methode ist besonders geeignet, um eine unerwünschte Oxidation des Spritzguts zu verhindern. Die Niederdruckatmosphäre sorgt unter anderem dafür, dass das Plasma stärker expandiert als beim APS, was Partikel homogener erwärmen und stärker beschleunigen kann. Gleichzeitig verlieren die Partikel weniger Wärme- und kinetische Energie während ihrer Trajektorie zum Substrat und bilden so sehr dichte Schichten [90] [92] [93].

Kaltgasspritzen

Beim Kaltgasspritzen (engl. cold gas spraying, CGS) handelt es sich um ein thermisches Spritzverfahren, bei dem die Pulverpartikel im Gegensatz zu anderen Verfahren nicht geschmolzen, sondern lediglich erweicht werden, bevor sie auf das Substrat treffen, da die typischen Abscheidungstemperaturen unter 1100 °C liegen [99]. Anders als bei plasmabasierten Varianten des thermischen Spritzens wird hier ein erhitztes Hochgeschwindigkeitsgas verwendet, um die Partikel zu beschleunigen. Das Gas, typischerweise Stickstoff, erreicht durch die Expansion durch eine konvergent-divergente de Laval-Düse Überschallgeschwindigkeit. Dieses Verfahren ist besonders geeignet für metallische Werkstoffe, bei denen ein Aufschmelzen unter normalen atmosphärischen Bedingungen, wie es z. B. beim APS der Fall ist, zu einer starken Oxidation des Pulvers führen würde [100] [101] [102]. Der zentrale Mechanismus, der die Haftung der Partikel beim CGS ermöglicht, ist die adiabatische Scherinstabilität (engl. adiabatic shear instability, ASI), die stattfindet, wenn die Partikel mindestens auf eine sogenannte kritische Geschwindigkeit beschleunigt wurden. Beim Aufprall des Partikels auf das Substrat treten hohe Dehnraten in der Kontaktzone auf, wodurch sich eine lokale plastische Verformung einstellt. Die dabei entstehende Wärme kann aufgrund der kurzen Zeitskalen nicht effizient durch Wärmeleitung abgeführt werden, sodass eine lokale Temperaturerhöhung in der Scherzone auftritt. Diese Temperaturerhöhung führt zu einer Reduktion der Fließspannung des Materials, was eine weitere plastische Verformung entlang einer dünnen Scherzone begünstigt. Schließlich tritt eine adiabatische Scherinstabilität auf, bei der das Material innerhalb der Scherzone stark erweicht und eine metallurgische Verbindung mit dem Substrat aufbaut [103] [104] [105]. Beim CGS haben unterschiedliche Prozessparameter Einfluss auf die resultierende Schicht. Dazu gehört die Wahl des Prozessgases, dessen Einlassdruck und -temperatur sowie der Spritzabstand (engl. stand of distance, SOD), Form und Geschwindigkeit des Mäanders und die Auswahl der Spritzdüse [106] [105] [90] [103] [107].

2.4.2. Magnetron-Sputtern

Beim Sputtern handelt es sich um ein physikalisches Beschichtungsverfahren (engl. physical vapour deposition, PVD) in einer Niedrigdruck Umgebung, bei dem durch ein Ionenplasma ein Festkörper (Target) zerstäubt (engl. sputtered) wird. Die sich dann in der Gasphase befindenden Atome können anschließend auf einem Substrat kondensieren. Beim Gleichstrom-Sputtern wird zwischen Target und Substrat eine Spannung angelegt, die eine Stoßionisation von Inertgasatomen induziert und somit ein Plasma erzeugt. Die dabei entstehenden positiven Ionen werden durch das elektrische Feld in Richtung des negativ geladenen Targets beschleunigt, wo sie beim Aufprall ihre kinetische Energie durch Stoßprozesse auf die Targetatome übertragen. Überschreitet die übertragene Energie die Oberflächenbindungsenergie, können Targetatome aus dem Material austreten, in die Gasphase übergehen und schließlich auf dem Substrat kondensieren. Bei diesem Prozess entstehen ebenfalls Sekundärelektronen [108] [109] [110]. Ist zusätzlich zu dem elektrischen Feld noch ein magnetisches Feld hinter dem Target (Kathode) angelegt, wird von Magnetron-Sputtern (MS) gesprochen [111] [112]. Die Sekundärelektronen, die sich ansonsten parallel zu den elektrischen Feldlinien bewegen, werden so durch die Lorentzkraft auf eine Spiralbahn abgelenkt während die schwereren Ionen aus dem Inertgas kaum abgelenkt werden. Diese Verlängerung des Weges des Elektronen führt zu einem höheren Ionisationsvermögen und so zu mehr Ionen, die auf das Target treffen und Atome aus dem Target herauslösen können. Somit wird die Wachstumsrate der Schicht erhöht. Neben Argon, das aufgrund seiner chemischen Inertheit und hohen Sputtereffizienz am häufigsten eingesetzt wird, können in verschiedenen Anwendungen auch andere Gase wie Neon, Krypton, Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff verwendet werden. Zu Beginn des Beschichtungsprozesses wird häufig ein kontrolliertes Sputter-Ätzen (engl. Sputter-Etching) durchgeführt, während das Target noch abgeschirmt ist. Dabei wird das Substrat einer Plasmabehandlung ausgesetzt, bei der positive Ionen durch eine angelegte Bias-Spannung in Richtung der Substratoberfläche beschleunigt werden. Diese energiereichen Ionen treffen auf das Substrat und übertragen ihre kinetische Energie auf die obersten Atomlagen, wodurch Verunreinigungen, Adsorbate und native Oxidschichten effektiv entfernt werden. Durch die Entfernung dieser Oberflächenschichten wird eine saubere und reaktive Oberfläche geschaffen, die die Haftung der später abgeschiedenen Schicht verbessert. Um das nachfolgende Schichtwachstum weiter zu optimieren, wird das Substrat häufig beheizt. Eine erhöhte Temperatur führt zu einer größeren Diffusionslänge der Adatome. Dies begünstigt eine dichtere und gleichmäßigere Schichtstruktur, da sich Atome an energetisch bevorzugten Positionen anordnen können, anstatt an zufälligen Stellen zu haften [113] [114]. Zusätzlich kann während der Beschichtung eine negative Bias-Spannung am Substrat angelegt werden, wodurch positive Ionen aus dem Plasma kontinuierlich in Richtung

der wachsenden Schicht beschleunigt werden. Dieser gezielte Ionenbeschuss bewirkt eine energetische Anregung der bereits abgeschiedenen Atome, wodurch deren Mobilität auf der Oberfläche erhöht wird. Diese erhöhte Adatom-Mobilität führt dazu, dass sich Atome an energetisch günstiger gelegene Plätze bewegen, wodurch Hohlräume und größere Poren reduziert werden. Gleichzeitig kann der Ionenbeschuss zur Entfernung schwach gebundener Atome, welche oft Fremdatome sind, beitragen. Dies führt zu einer verbesserten Schichtdichte, einer Reduzierung der Porosität und einer Glättung der Oberfläche [115] [116] [117].

Reaktives Magnetron-Sputtern

Bei reaktiven Sputterprozessen, die gezielt Oxid-, Nitrid- oder Oxynitridschichten erzeugen sollen, können neben dem Sputtergas weitere Gase wie z. B. Stickstoff oder Sauerstoff hinzugefügt werden. Die in der Gasphase befindlichen Atome können so mit den reaktiven Gasen chemische Bindungen eingehen und sich entweder bereits in der Gasphase oder erst nach der Adsorption auf der Substratoberfläche in die gewünschte Verbindung umwandeln [118].

3. Beschichtungsanlagen und Materialien

3.1. Beschichtungsanlagen

3.1.1. Atmosphärisches Plasmaspritzen

Das APS wurde in einer MultiCoat-Anlage von Oerlikon Metco (Wohlen/Schweiz) durchgeführt. Dabei wurde ein TriplexPro Plasmabrenner, ebenfalls von Oerlikon Metco, auf einem sechssachsigen Roboterarm verwendet. Beim TriplexPro handelt es sich um einen Kaskadenbrenner mit drei Kathoden, was Fluktuationen im Plasma verringert. Das Pulver wurde mittels eines Argon-Trägergasstroms radial in die Plasmaflamme eingespritzt. Am Roboterarm sind zusätzlich 2 Düsen angebracht, die die Proben während des Beschichtungsvorgangs mit Druckluft kühlen können, als Frontkühlung bezeichnet.

3.1.2. Vakuumplasmaspritzen

VPS-Beschichtungen wurden in einem MultiCoat-VPS-System (Oerlikon Metco, Pfäfers/Schweiz) mit einem F4VB Plasmabrenner durchgeführt. Der Plasmabrenner ist sowohl vertikal verfahrbar als auch auf einer horizontalen Kreisbahn. Der Probenhalter steht orthogonal zum nicht ausgelenkten Plasmabrenner und ist lateral verfahrbar.

3.1.3. Kaltgasspritzen

Alle kaltgasgespritzten Schichten wurden mit einer Kaltgasspritzanlage (Impact 5/11) der Firma Impact Innovations GmbH (Rattenkirchen/Deutschland) aufgebracht, siehe Abbildung 7. Diese hat eine konvergent-divergierende D24 de Laval-Düse mit einem Expansionsverhältnis von 5,6. Stickstoff wurde sowohl als Prozessgas als auch als Trägergas für das Pulver verwendet. Der Stickstoff wurde in einer Heizeinheit auf unterschiedliche Temperaturen zwischen 500 °C und 1100 °C erwärmt. Wie auch beim APS befand sich die Düse auf einem sechssachsigen Roboterarm, der in einer Mäanderform, bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten, die Fläche der Probe abfahren konnte.

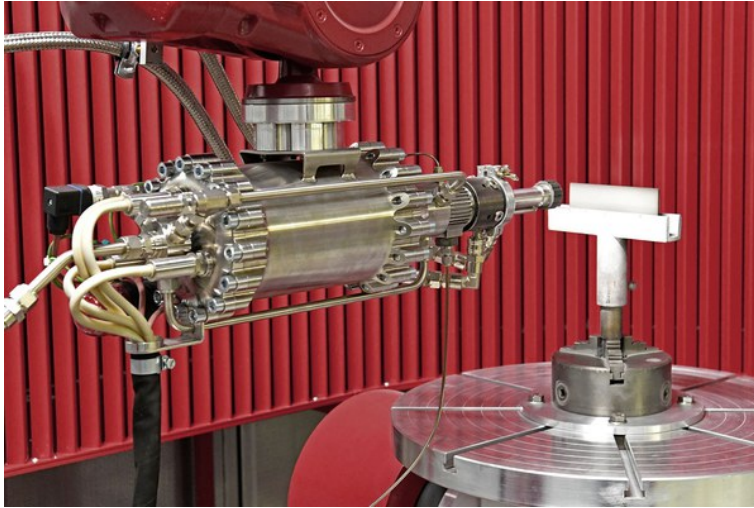


Abbildung 7: Lichtbildaufnahme der verwendeten Kaltgasspritzanlage am IMD-2 [119].

3.1.4. Magnetron-Sputtern

Es wurden zwei unterschiedliche Magnetron-Sputteranlagen benutzt, die sich im Wesentlichen durch ihre Geometrie, aber nicht durch ihre Funktionsweise unterscheiden, dargestellt in Abbildung 8. In der Regel wurde bei jedem Beschichtungsvorgang ein Silizium-Wafer (Si-W) mitbeschichtet, der zur Kontrolle des Sputterprozesses diente und an ausgewählten Stellen zur Analyse des Schichtwachstums sowie der chemischen Zusammensetzung herangezogen wurde. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass der Si-Wafer im Vergleich zu metallischen Substraten keiner aufwendigen Probenpräparation wie Einbetten und Polieren bedarf; lediglich in einigen Fällen muss eine Bruchkante erzeugt werden. Dadurch kann die abgeschiedene Schicht zügig analysiert und die Prozessparameter bei Bedarf zeitnah angepasst werden. Da im Rahmen eines Sputterprozesses eine Vielzahl von Proben gleichzeitig beschichtet wird und insgesamt weniger Prozessparameter variiert werden als bei thermischen Spritzverfahren, werden die Beschichtungen in den Tabellen der Prozessparameter mit einer Laufnummer angegeben, anstatt jede Probe einzeln aufzuführen. In den Tabellen wird der Parameter druckreguliert (druckreg.) verwendet. Druckreguliert bedeutet, dass der Fluss so angepasst wird, dass ein konstanter Kammerdruck erreicht und gehalten wird, der Gasfluss während des Prozesses ist dabei variabel.

CemeCon CC800/9

Die CC800/9 von CemeCon AG (Würselen/Deutschland) hat eine quaderförmige Sputterkammer. An den vier Innenseiten der Kammer kann jeweils ein unterschiedliches Target (Kathode) eingebaut werden, hinter dem sich ein Magnetron befindet. Die Targets können durch individuelle Blenden abgeschirmt werden, wodurch sie vor Verunreinigungen geschützt sind, z. B. wenn ein anderes Material von einem anderen Target gesputtert oder ein Sputter-Ätzen der Substrate durchgeführt wird. Vor jeder Beschichtung mit der CC800/9 Sputteranlage wurden die Substrate zunächst für 900 s mittels Sputter-Ätzen behandelt, sodass dieser Prozessschritt bei den Prozessparametern nicht erneut aufgeführt wird. In der Mitte der Kammer befindet sich ein säulenförmiger Probenhalter, der sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten um die eigene Achse drehen kann. Während der Deposition dreht sich dieser, um die Homogenität der abgeschiedenen Schichten zu erhöhen, wenn nur ein Material abgeschieden wird. Zusätzlich ist es so möglich, lamellenartige Schichten aus zwei oder mehr Materialien zu deponieren, wenn unterschiedliche Targets gleichzeitig verwendet werden, da die Proben am rotierenden Probenhalter periodisch den verschiedenen Targets gegenüberstehen, was die Wachstumsrate lokal erhöht. Außerdem besitzt die CemeCon 800/9 die Möglichkeit, zusätzliche Gase wie Stickstoff oder Sauerstoff in die Kammer einzulassen, um reaktiv zu sputtern.

CS400S

Bei der CS400S (Von Ardenne GmbH, Dresden/Deutschland) befinden sich die Targets auf der Unterseite einer zylinderförmigen Kammer, während die Substrate an der Kammerdecke gegenüber fixiert sind. Die Winkel und Abstände der insgesamt 4 Targets können individuell variiert werden, um die Abscheideraten auf das Substrat zu beeinflussen. Auch hier können die Targets je nach Bedarf abgeschirmt und der Probenhalter, an dem sich die Substrate befinden, rotiert werden. Diese Geometrie ermöglicht sowohl das Abscheiden reiner Schichten als auch das Abscheiden sehr homogener Legierungen, homogener als bei der CemeCon CC800/9, denn alle Targets befinden sich auf einer Seite, sodass keine Lamellenstruktur entsteht. Außerdem ist es möglich, Oxide wie z. B. ITO zu sputtern, bei denen anstelle einer Gleichspannung eine hochfrequente Wechselspannung benötigt wird, da sich das Target sonst aufladen würde. Wie bei der CC800/9 ist auch hier reaktives Sputtern und Sputter-Ätzen möglich. Vor jeder Beschichtung durch die CS400S wurden die Substrate zunächst für 600 s mittels Sputter-Ätzen behandelt, sodass dieser Prozessschritt bei den Prozessparametern nicht erneut aufgeführt wird.



(a) CC800/9



(b) CS400S

Abbildung 8: Lichtbildaufnahmen der verwendeten Sputteranlagen am IMD-2 [119].

3.2. Pulver

Für die thermischen Spritzprozesse wurden insgesamt sieben verschiedene Pulver verwendet. Tabelle 1 listet die Partikelgrößenverteilungen der Pulver die mittels Laserbeugung (LA-950, HORIBA Europe GmbH, Oberursel/Deutschland) gemessen wurden auf.

Tabelle 1: Partikelgrößenverteilungen und Schmelztemperaturen der verwendeten Pulver [120].

Eigenschaft	TiN	Ti	Nb	Ta	W1	W2	W3
Durchschnittswert [μm]	24,5	37,4	44,2	30,7	25,2	18,8	20,1
Standardabweichung [μm]	10,9	13	17,5	20,1	9,8	7,4	6,6
Geometr. Mittelwert [μm]	22,3	35	38,6	25	23,4	17,4	19,3
D(10) [μm]	13,2	21,6	17,9	10,5	14,4	10,5	12,5
D(50) [μm]	22,3	36,6	45,1	25,8	23,6	17,6	19,8
D(90) [μm]	38,5	54,1	64,9	57,3	38	28,4	29,1
Schmelztemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	2947	1670	2477	3017	3414	3414	3414

TiN

Bei dem verwendeten Pulver handelt es sich um das Titannitrid-Pulver Grade K25 von Höganäs Germany GmbH (Goslar/Deutschland). Die Partikelgrößenverteilung ist in Tabelle 1 dargestellt. Die Partikel weisen eine kantige und unregelmäßige Morphologie auf, siehe Abbildung 9. Abbildung 10 zeigt das normierte Röntgendiffraktogramm des Pulvers². Es handelt es sich um Titannitrid, $\text{TiN}_{0,9}$, mit einer kubischen Kristallstruktur, der Raumgruppe Fm-3m, einer Gitterkonstante von $a = 4,239 \text{ \AA}$ sowie einer Dichte von $5,23 \text{ g/cm}^3$.

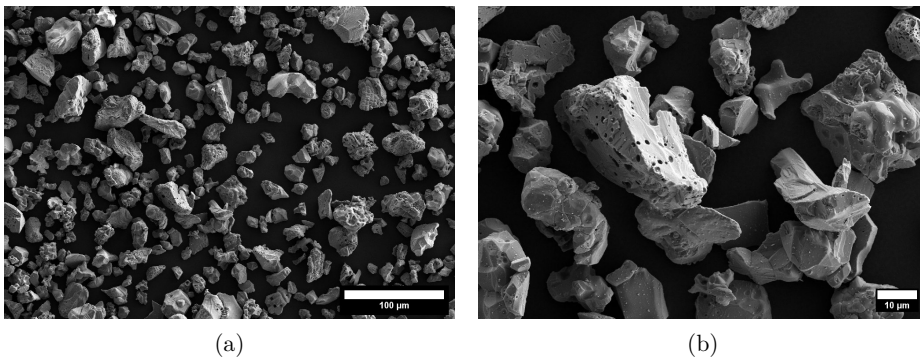


Abbildung 9: REM-Aufnahmen (SE) des verwendeten TiN-Pulvers bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

²Aufnahmen von Dr. Doris Sebold am Forschungszentrum Jülich, Institut für Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IMD-2).

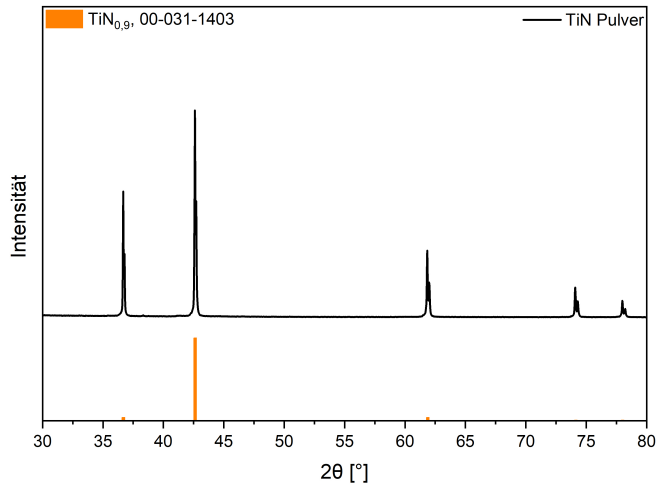


Abbildung 10: Röntgendiffraktogramm des verwendeten TiN-Pulvers und Identifikation der Peaks.

Ti

Das verwendete grade 1 Ti-Pulver von Eckart TLS GmbH (Bitterfeld-Wolfen/Deutschland) wurde mittels Gaszerstäubung hergestellt. Die Partikel weisen eine für die Gaszerstäubung typische sphärische Morphologie auf, siehe Abbildung 11³. Das normierte Röntgendiffraktogramm des Pulvers ist in Abbildung 12 zu sehen. Es handelt es sich um Titan mit einer hexagonalen Kristallstruktur, der Raumgruppe P6₃/mmc, Gitterkonstanten von $a = b = 2,9511 \text{ \AA}$ und $c = 4,6843 \text{ \AA}$ sowie einer Dichte von $4,5 \text{ g/cm}^3$.

³Aufnahmen von Dr. Doris Sebold am Forschungszentrum Jülich, Institut für Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IMD-2).

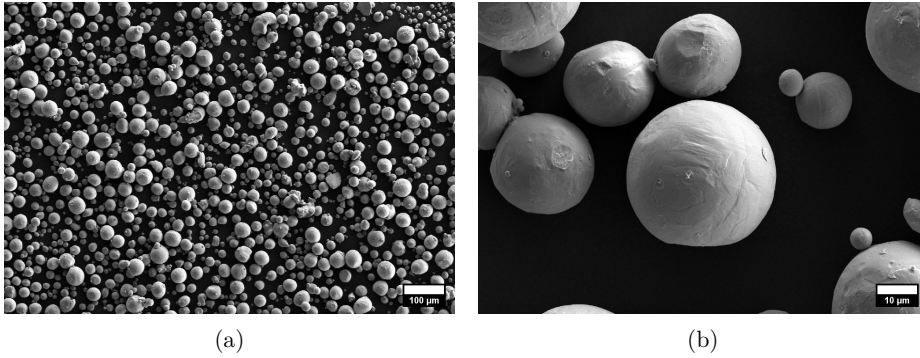


Abbildung 11: REM-Aufnahmen (SE) des verwendeten Ti-Pulvers bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

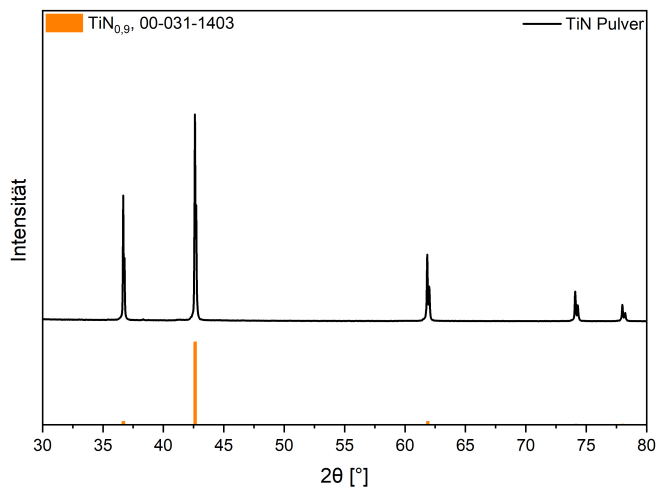


Abbildung 12: Röntgendiffraktogramm des verwendeten Ti-Pulvers und Identifikation der Peaks.

Nb

Bei dem verwendeten Pulver handelt es sich um das Niob-Pulver von TANIOWIS GmbH (Goslar/Germany). Die Partikelgrößenverteilung ist in Tabelle 1 dargestellt. Die Partikel weisen eine kantige und unregelmäßige Morphologie auf, siehe Abbildung 13. Abbildung 14 zeigt das normierte Röntgendiffraktogramm des Pulvers. Es handelt

3.2 Pulver

es sich um Niob mit einer kubischen Kristallstruktur, der Raumgruppe $Im\bar{3}m$, einer Gitterkonstante von $a = 3,112 \text{ \AA}$ sowie einer Dichte von $8,5 \text{ g/cm}^3$.

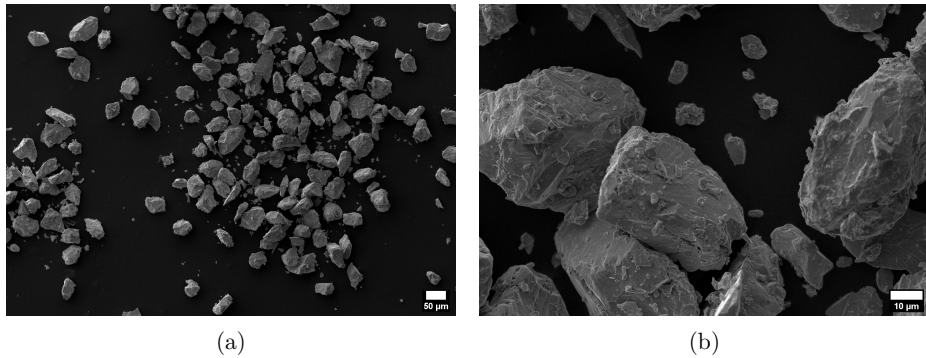


Abbildung 13: REM-Aufnahmen (SE) des verwendeten Nb-Pulvers bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

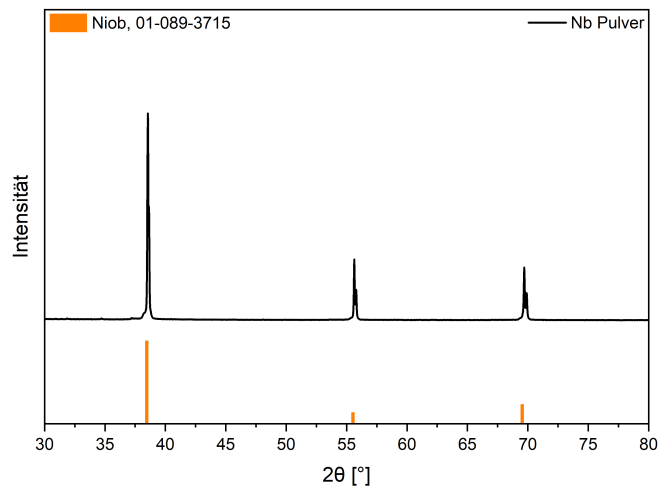


Abbildung 14: Röntgendiffraktogramm des verwendeten Nb-Pulvers und Identifikation der Peaks.

Ta

Bei dem verwendeten Pulver handelt es sich um das Tantal-Pulver von Plansee SE (Lechbruck am See/Deutschland). Die Partikelgrößenverteilung ist in Tabelle 1

dargestellt. Das Pulver zeichnet sich durch harte Agglomerate aus, die aus kleineren Primärpartikeln zusammengesetzt sind, und durch größere Primärpartikel, die nicht viel kleiner als die Agglomerate sind, siehe Abbildung 15. Es handelt es sich um Tantal mit einer kubischen Kristallstruktur, der Raumgruppe Im-3m, einer Gitterkonstante von $a = 3,058 \text{ \AA}$ sowie einer Dichte von $16,63 \text{ g/cm}^3$.

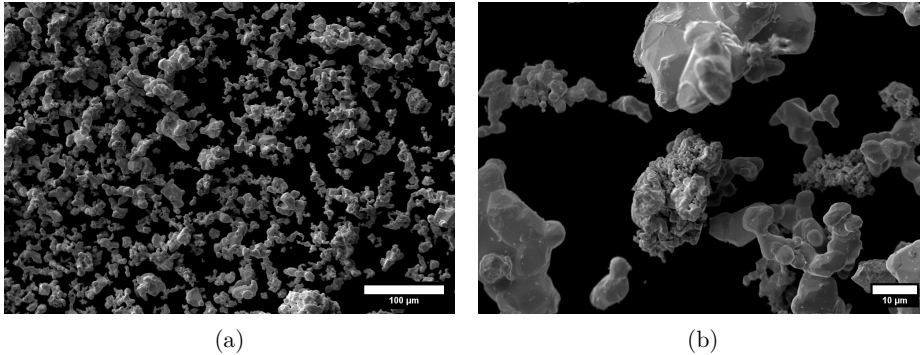


Abbildung 15: REM-Aufnahmen (SE) des verwendeten Ta-Pulvers bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

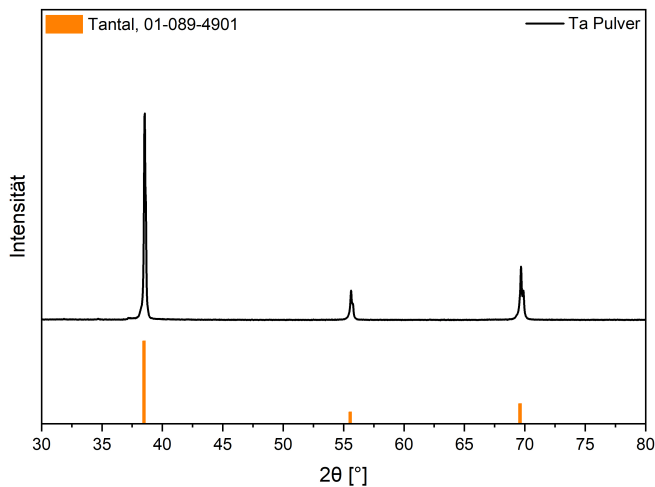


Abbildung 16: Röntgendiffraktogramm des verwendeten Ta-Pulvers und Identifikation der Peaks.

W

Insgesamt wurden drei verschiedene Wolfram-Pulver benutzt (W1, W2 und W3), deren Partikelgrößenverteilungen in Tabelle 1 zu sehen sind. Zu Beginn der Arbeiten wurden die Pulver W1 und W2 im APS-Verfahren eingesetzt, um den Einfluss unterschiedlicher Partikelgrößen auf das Beschichtungsergebnis zu untersuchen. Im späteren Verlauf kam im Rahmen der VPS-Versuche das bereits für dieses Verfahren etablierte Pulver W3 zum Einsatz, um auf bereits vorhandene prozessspezifische Parameter zurückgreifen zu können. W1 ist von der Firma H. C. Starck GmbH & Co. Kg (Goslar/Deutschland), W2 ist von der Firma Eurotungstene (Grenoble/Frankreich) und W3 ist von Höganäs Germany GmbH (Goslar/Deutschland). Abbildung 17 zeigt die kantigen Morphologien der drei Pulver. Abbildung 18 zeigt die normierten Röntgendiffraktogramme der Pulver. Es handelt es sich um Wolfram mit einer kubischen Kristallstruktur, der Raumgruppe Im-3m, einer Gitterkonstante von $a = 3,165 \text{ \AA}$ sowie einer Dichte von $19,26 \text{ g/cm}^3$.

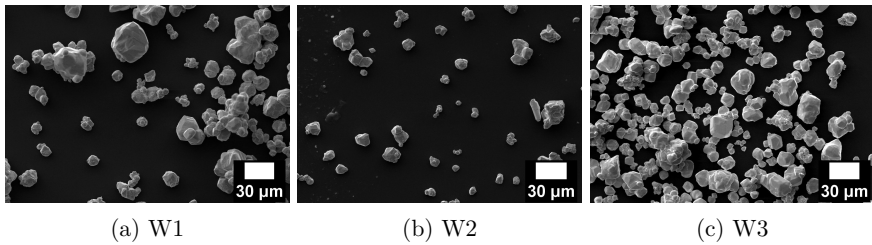


Abbildung 17: REM-Aufnahmen (SE) der verwendeten W-Pulver.

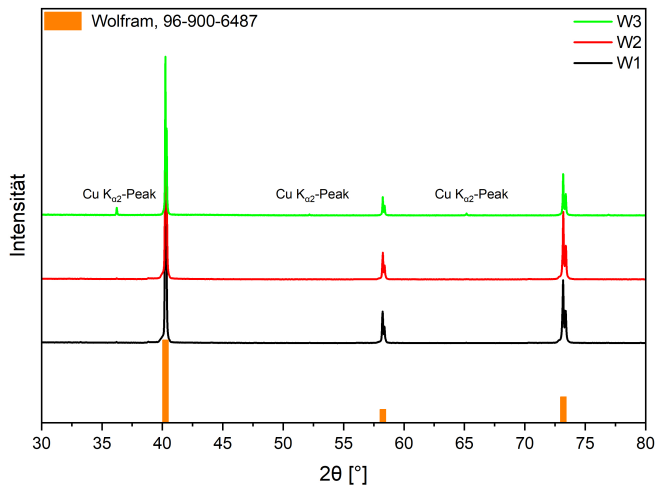


Abbildung 18: Röntgendiffraktogramme der verwendeten W-Pulver und Identifikation der Peaks.

3.3. Substrate

Im Verlauf der Arbeit wurde eine Vielzahl von unterschiedlichen Substraten beschrieben, die im Folgenden genauer erläutert werden sollen. Diese bestanden entweder aus Titan Grade 1, die reinste Form von Titan mit mehr als 99,9 % Titananteil, welches wegen seiner Korrosionsbeständigkeit oft Einsatz in Elektrolyseuren findet, oder aus Edelstahl. Der Edelstahl 316L ist ein austenitischer CrNiMo-Stahl mit etwa 17 % Cr, 12 % Ni und 2 % Mo, dieser wurde für alle Substrate oder PTLs verwendet außer bei den Korrosionstests der Kaltgasschichten aus Niob und Tantal. In dem Fall wurde der Edelstahl 304, bei dem es sich um einen austenitischen CrNi-Stahl mit etwa 18 % Cr und 9 % Ni handelt, verwendet. Abbildung 19 zeigt drei unterschiedliche PTLs, die in dieser Arbeit benutzt wurden, ein Streckmetall (19a), eine Kombination aus Streckmetall und Sinterkörper (19b) und eine Kombination aus Streckmetall und Vlies (19c), welche im Folgenden genauer erläutert werden.

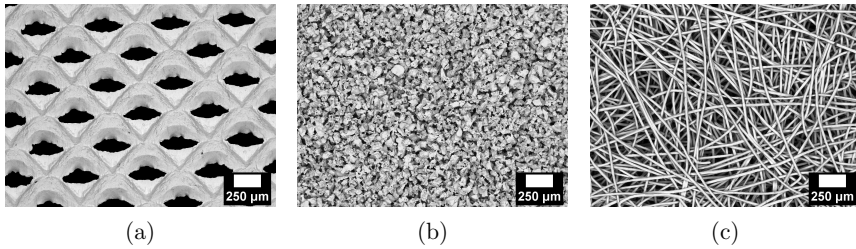


Abbildung 19: REM-Aufnahmen (BSE) eines Streckmetalls (a), einer Kombination aus Streckmetall und Sinterkörper (b) und einer Kombination aus Streckmetall und Vlies mit einer Faserstärke von 22 μm (c).

3.3.1. Platten

Unterschiedliche Platten aus den genannten Materialien wurden entweder benutzt, um Prozessparameter zu optimieren, oder um Korrosionstests durchzuführen. Die Titan- und 316L-Substrate waren dabei 2 mm dick und geschliffen, die 304 Substrate für die Korrosionstests der Kaltgasschichten waren 3 mm dick und poliert.

3.3.2. Streckmetalle

Streckmetalle der Firma Bender GmbH Maschinenbau und Streckmetallfabrik (Siegen/Deutschland) wurden auf unterschiedliche Arten beschichtet. Diese wurden entweder aus 125 μm dicken Titan- oder aus 130 μm dicken 316L-Folien geformt und besitzen ovale Öffnungen, die etwa 25 % der Gesamtfläche ausmachen, siehe Abbildung 19a. Die Öffnungen sind etwa 130 μm breit und 350 μm hoch, die Stegdicke ist 225 μm . Abbildung 92 im Anhang zeigt eine Nahaufnahme eines Titanstreckmetalls. Die Streckmetalle wurden sowohl mittels TS als auch mittels MS beschichtet.

3.3.3. Vliese

Vliese der Firma Bekaert (Zwevegem, Belgien) wurden mittels MS beschichtet. Sie bestehen aus Titan gr. 1, haben eine Dicke von 360 μm , eine Faserstärke von 20 μm und eine Porosität von etwa 68 %.

3.3.4. Streckmetall-Sinterkörper oder -Vlies Kombinationen

Kombinationen aus Streckmetall und Sinterkörper (Abbildung 19b) oder Streckmetall und Vlies (Abbildung 19c) der Firma GKN Powder Metallurgy GmbH (Bad Brückenau/Deutschland) wurden ebenfalls beschichtet. Die Sinterkörper bestehen aus

Titan mit einer Dicke von $1021 \pm 40 \mu\text{m}$ und einer Porosität von 60 - 65 %. Die Vliese sind aus Edelstahl und haben eine Faserstärke von $8 \mu\text{m}$ oder $22 \mu\text{m}$, eine durchschnittliche Dicke von $520 \pm 55 \mu\text{m}$ und eine Porosität von 87 %. Die Sinterkörper oder Vliese befinden sich auf Streckmetallen aus dem jeweils gleichen Material. Der Verbund zwischen Streckmetall und Sinterkörper bzw. Streckmetall und Vlies wurde durch einen Sinterprozess hergestellt.

3.4. Probenbezeichnungen

Da im Rahmen dieser Arbeit mit einer Vielzahl von Beschichtungsmethoden, Materialien und Substraten gearbeitet wurde, soll die Zuordnung der Proben durch ein eingeführtes Bezeichnungssystem vereinfacht werden. Die Probenbezeichnung beginnt mit der verwendeten Beschichtungsmethode, siehe Tabelle 2.

Tabelle 2: Abkürzungen für die unterschiedlichen Beschichtungsmethoden.

Abkürzung	Beschichtungsmethode
A	APS
V	VPS
C	CGS
G	Gasnitriert
S	MS
U	Unbeschichtet

Darauf folgt das Material und die Art des Substrats, Tabelle 3.

Tabelle 3: Abkürzungen für die unterschiedlichen Substrate.

Abkürzung	Substrat-Material	Abkürzung	Substrat-Form
Ti	Ti gr.1		
TiG	Ti gr.1, geschliffen		
TiP	Ti gr.1, poliert		
SS	Edelstahl 316L		
SSG	Edelstahl 316L, geschliffen		
SSP	Edelstahl 304, poliert		
Si	Si		
		P	Platte
		W	Wafer
		EM	Streckmetall
		F	Vlies
		EMS	Streckmetall mit Sinterkörper
		EMF8	Streckmetall mit Vlies-8 μm Faser
		EMF22	Streckmetall mit Vlies-22 μm Faser

Abschließend wird das Beschichtungsmaterial, oder in manchen Fällen, beide Beschichtungsmaterialien (substratnahe Schicht wird zuerst genannt) und ggf. eine Laufnummer oder Temperatur zur Unterscheidung hinzugefügt. Bei der Probe S_SS_EM_Ti_Nb handelt es sich also um ein Edelstahlstreckmetall, welches mittels Magnetron-Sputtern zunächst mit Titan und anschließend mit Niob beschichtet wurde. Die einzigen Ausnahmen sind die gesputterten Platinschichten vom IET-4, die in Kapitel 6.2 beschrieben werden. Da eine Vielzahl unterschiedlicher Beschichtungsmethoden, Substrattypen und Materialien verwendet wurde, werden die spezifischen Herstellungsparameter der untersuchten Proben jeweils im entsprechenden Abschnitt des Kapitels Ergebnisse und Diskussion 1: Schichtoptimierung für Korrosionsschutzschichten angegeben 5.

4. Charakterisierungsmethoden

4.1. Rasterelektronenmikroskopie & Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Bei einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird ein fein fokussierter Elektronenstrahl mithilfe elektromagnetischer Linsen auf die Probenoberfläche gelenkt. Dieser Primärelektronenstrahl rastert die Oberfläche zeilenweise ab und interagiert dabei mit den Atomen des Materials. Um Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Restgasmolekülen zu minimieren, findet der gesamte Prozess in einer Hochvakuumumgebung mit typischen Drücken von 10^{-5} mbar bis 10^{-9} mbar statt. Das physikalische Prinzip des REMs basiert auf den Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls mit der Probe, wobei verschiedene Arten von Signalen entstehen, die zur Bildgebung genutzt werden. Zwei der wichtigsten Detektionsmechanismen sind Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuielektronen (engl. backscattered electrons, BSE). Sekundärelektronen entstehen durch inelastische Streuprozesse, bei denen die Primärelektronen Energie auf Elektronen der äußeren Atomhüllen übertragen und diese aus dem Material herausschlagen. Da diese Elektronen eine vergleichsweise geringe Energie (< 50 eV) besitzen, können sie nur aus einer sehr dünnen Oberflächenschicht (wenige Nanometer) entweichen. Der SE-Detektor sammelt diese Elektronen und erzeugt ein Bild, das stark von der lokalen Oberflächentopographie abhängt, da hervorstehende Bereiche und Kanten bevorzugt Elektronen emittieren. Dadurch entstehen kontrastreiche Abbildungen der Probenoberfläche wodurch sich ihre Morphologie gut abbilden lässt. Rückstreuielektronen hingegen entstehen durch elastische Streuprozesse, bei denen die Primärelektronen unter einem großen Streuwinkel reflektiert werden, ohne dabei signifikant an Energie zu verlieren. Da die Rückstreuwahrscheinlichkeit stark von der Ordnungszahl des Materials abhängt, schwere Elemente streuen mehr Elektronen zurück als leichte, liefert der BSE-Detektor Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe. Bereiche mit schweren Elementen erscheinen heller, während Bereiche mit leichteren Elementen dunkler erscheinen. Das REM kann zusätzlich auch zur chemischen Analyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) genutzt werden. Die vom Primärelektronenstrahl verursachte inelastische Streuung kann auch Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausschlagen, wodurch in diesen Elektronenhüllen energetische Leerstellen entstehen. Diese werden anschließend durch Elektronen aus höheren Energieniveaus wieder besetzt, wobei die dabei freigesetzte Energiedifferenz in Form eines charakteristischen Röntgenquants abgegeben wird. Jedes Element besitzt ein spezifisches Röntgenspektrum, das durch die Energieniveaus seiner Elektronen bestimmt ist. Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie werden diese Röntgenquanten von einem Halbleiterdetektor erfasst. Dies ermöglicht eine

qualitative und, unter bestimmten Bedingungen, wie den Einsatz von Standards, auch eine quantitative Bestimmung der in der Probe enthaltenen Elemente. Hierbei gilt es jedoch zu beachten, dass der Elektronenstrahl eine birnenförmige Anregungszone erzeugt, was die Analyse von dünnen Schichten oder sehr kleinen Bereichen erschweren kann, da es zu Überlagerungseffekten mit dem unterliegenden Substrat oder angrenzenden Phasen kommen kann [121] [122] [123] [124]. In dieser Arbeit kamen überwiegend zwei REM zum Einsatz: Ein Hitachi TM 3000 (Hitachi Hightechnologies Europe GmbH, Krefeld, Deutschland) mit einem BSE-Detektor und ein EVO 15 von Carl Zeiss AG (Oberkochen/Deutschland) mit SE, BSE und einem Ultim Max 100 EDX-Detektor von Oxford Instruments (Abingdon/ Vereinigtes Königreich).

4.2. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction, XRD) ist eine zerstörungsfreie Analysemethode zur Untersuchung der Kristallstruktur von Festkörpern. Das Verfahren basiert auf der elastischen Streuung monochromatischer, parallel ausgerichteter Röntgenstrahlen an den Elektronen der Atome innerhalb der Kristallstruktur, auch Thomson-Streuung genannt. Die gestreuten Wellen behalten ihre ursprüngliche Wellenlänge und können durch Interferenz miteinander wechselwirken. Kommt es zur Streuung an parallelen Netzebenen eines Kristalls, überlagern sich die gestreuten Wellen. Beträgt der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, tritt konstruktive Interferenz auf. Dieses Verhalten lässt sich mathematisch durch die Bragg-Gleichung ausdrücken:

$$2 d_{hkl} \sin(\Theta) = n \lambda. \quad (6)$$

Dabei bezeichnet die natürliche Zahl n die Reflexordnung, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, Θ den Beugungswinkel und d_{hkl} den Abstand der Netzebenen mit den Miller-Indizes (hkl) . Ein Detektor fährt in einer Kreisbahn um die Probe und detektiert winkelabhängig die Intensität der von der Probe ausgehenden Strahlung in Einfällen pro Sekunde. Die resultierenden Beugungsmuster ermöglichen die Identifikation von kristallinen Phasen und Gitterparametern. Aus den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Röntgendiffraktionsdaten kann mittels Rietveld-Analyse eine detaillierte Auswertung der Phasenzusammensetzung und Kristallstruktur erfolgen. Alle Rietveld-Analysen wurden von Dr. Yoo Jung Sohn am Forschungszentrum Jülich, Institut für Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IMD-2), durchgeführt und sind im Anhang in Kapitel A.4 zu sehen. Da mechanische Spannungen in der Kristallstruktur zu einer Stauchung oder Dehnung der Netzebenen führen und dadurch die Netzebenenabstände d_{hkl} verändern, kann XRD auch zur Analyse von Eigenspannungen eingesetzt werden [125] [126] [127]. In dieser Arbeit wurde ein D4 Endeavor von Bruker AXS

(Karlsruhe/Deutschland) verwendet, das mit einer Cu $K\alpha$ -Anode arbeitet und in einer Bragg-Brentano-Geometrie betrieben wurde. Alle Röntgenreflexe (engl. peaks) wurden mit der Röntgendiffraktometrie-Analysesoftware HighScore Plus (Malvern Panalytical, Almelo, Niederlande) analysiert.

4.3. Korrosionstests

Um die Korrosionsbeständigkeit verschiedener Materialien bzw. Schichten charakterisieren zu können, wurde ein eigener Korrosionsteststand aufgebaut. Hier können verschiedene Materialien (Substrate und Schichten) in einem Drei-Elektroden-Aufbau getestet werden. Das zu testende Material fungiert dabei als Arbeitselektrode. Der Aufbau der Korrosionszelle ist in Abbildung 20 schematisch dargestellt. Als Gegenelektrode wird eine Graphitplatte verwendet. Als Referenzelektrode wird eine Silber-Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl) verwendet. Das Potential einer Ag/AgCl-Elektrode liegt 210,5 mV unter dem der Standard-Wasserstoffelektrode. Als Elektrolyt wurde eine 0,1 molare Natriumsulfatlösung verwendet, die mit Schwefelsäure angesäuert wurde, bis ein pH-Wert von 2 erreicht wurde. In dieser Konfiguration ist die aktive Fläche der Elektroden jeweils 3 cm². In dieser Arbeit wurde ein Gamry 3000 Potentiostat (Warminster/U.S.A.) für den Betrieb des Teststands benutzt.

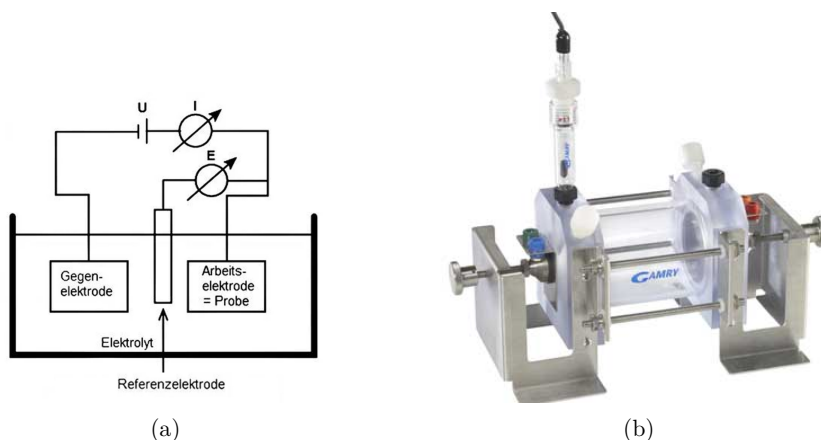


Abbildung 20: (a) Schematischer Aufbau einer Korrosionszelle [128] und (b) Bild der verwendeten Korrosionszelle [129].

Zur vergleichenden Untersuchung der Korrosionseigenschaften verschiedener Materialien und Beschichtungen wurde ein standardisierter Ablauf für die elektrochemischen Korrosionstests festgelegt, der für alle Proben identisch durchgeführt wurde.

1. Zunächst wurde die zu untersuchende Probe als Arbeitselektrode in die elektrochemische Zelle eingebaut und die Zelle mit 400 ml Elektrolyt befüllt. Anschließend erfolgte die Temperierung des Elektrolyten auf 80 °C. Dazu wurde ein Glasmantel um die Zelle verwendet, durch entsprechend temperiertes Wasser geleitet wurde. Zur Temperaturmessung wurde ein Ni-NiCr-Thermoelement eingesetzt. Der gesamte Aufheizprozess dauerte eine Stunde und wurde nicht vorzeitig abgebrochen, wenn die Zieltemperatur bereits vorher erreicht wurde, um eine gleichmäßige thermische Konditionierung aller Proben sicherzustellen.
2. Nach der ersten Stunde (Aufheizprozess) im Elektrolyten wurde das OCP der Probe für eine Stunde gemessen. Dies diente einer ersten Einschätzung der Korrosionsbeständigkeit des Materials und ermöglichte es dem System, ein elektrochemisches Gleichgewicht zu erreichen oder sich diesem zu nähern, was die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit aller Messungen erhöhte.
3. Im Anschluss an die OCP-Messung wurde eine Tafel-Messung durchgeführt. Hierbei erfolgte eine lineare Polarisierung im Bereich von 200 mV unterhalb bis 200 mV oberhalb des zuvor gemessenen OCP-Werts. Diese Messung konnte später analysiert werden, um die Korrosionsstromdichte und das Korrosionspotential der untersuchten Materialien zu bestimmen.
4. Nach der Tafel-Messung wurde eine statische Polarisierung durchgeführt, um die elektrochemischen Bedingungen innerhalb eines PEM-Elektrolyseurs zu simulieren. Dabei wurde die Probe für drei Stunden bei einem konstanten Potential von 1,7 V vs. Ag/AgCl polarisiert.
5. Im Anschluss an die statische Polarisierung wurde eine weitere Tafel-Messung durchgeführt, um die Veränderungen des Korrosionspotentials und der Korrosionsstromdichte infolge der Polarisierung zu quantifizieren. Durch den Vergleich der vor und nach der statischen Polarisierung aufgenommenen Tafel-Kurven kann die Stabilität der Materialien bewertet werden.

4.4. Sekundärionenmassenspektrometrie mit einem Flugzeit-Massenanalysator

Die Sekundärionenmassenspektrometrie mit einem Flugzeit-Massenanalysator (engl. time-of-flight secondary ion mass spectrometry, TOF-SIMS) ist eine oberflächenanalytische Methode zur Elementanalyse. Dabei wird die Probenoberfläche mit einem energiereichen (30 keV) Primärionenstrahl beschossen, was durch eine Kaskade von Stoßprozessen, ähnlich wie beim Sputtern, zur Freisetzung von Sekundärionen aus den obersten

Atomlagen der Probe führt. Diese werden über ihr Massen-zu-Ladungs-Verhältnis aus der Flugzeit bestimmt. TOF-SIMS ermöglicht außerdem eine räumliche Auflösung im Mikrometerbereich. Liegen geeignete Referenzproben vor, ist darüber hinaus eine quantitative Bestimmung der Elementanteile möglich [130]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein TOF-SIMS 5 NCS (IONTOF GmbH, Münster) verwendet.

4.5. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Bei der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES) handelt es sich um eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Elementen in Flüssigkeiten. Dabei wird die Flüssigkeit in ein induktiv gekoppeltes Argonplasma eingebracht, wodurch die enthaltenen Atome und Ionen angeregt werden. Diese relaxieren anschließend und emittieren spontan elementspezifische Photonen, deren Wellenlängen und Intensitäten mittels eines optischen Spektrometers erfasst werden. Aus den Intensitäten lassen sich die Konzentrationen der Elemente bestimmen [131].

4.6. Kontaktwiderstandsmessung

Der Kontaktwiderstand zwischen zwei Körpern beschreibt den elektrischen Widerstand, der sich aus dem Verengungswiderstand an den realen Kontaktstellen sowie aus zusätzlichen Widerständen durch Oberflächenfilme, z. B. Oxidschichten, ergibt [132]. Der Kontaktwiderstand des verwendeten Messaufbaus setzt sich aus den einzelnen Kontaktwiderständen an den Grenzflächen Schicht–Goldstempel, Schicht–Substrat sowie Substrat–Messgerät zusammen. Hierbei werden die Übergangswiderstände an der Schicht–Substrat-Grenzfläche sowie zwischen Substrat und Messgerätunterseite als vernachlässigbar betrachtet. Im Anwendungsfall müssen die hergestellten Schutzschichten nicht nur einen effektiven Korrosionsschutz für die darunterliegenden PTLs bieten, sondern gleichzeitig eine hohe elektrische Leitfähigkeit beibehalten [81]. Es ist daher essenziell, den elektrischen Kontaktwiderstand sowohl vor als auch nach der elektrochemischen Polarisation zu bestimmen, um mögliche Veränderungen der elektrischen Eigenschaften durch Korrosion, Oxidation oder strukturelle Veränderungen der Schicht zu erfassen. Die Messung der Kontaktwiderstände wurde am IET-4 durchgeführt. Hierbei kam ein Goldstempel mit einer definierten Kontaktfläche von 1 cm^2 zum Einsatz, der mittels einer pneumatischen Vorrichtung auf die Probenoberfläche gedrückt wurde und so Drücke von 589 N/cm^2 bei den MS-Schichte, 937 N/cm^2 bei den CGS-Ta-Schichten und 12000 N/cm^2 bei den CGS-Nb-Schichten ausgeübt wurden. Anschließend wird ein geringer Strom angelegt und der Widerstand wird durch den Abfall der Spannung bestimmt.

Dabei wurden in manchen Fällen Kohlenstoffvliese für eine bessere Kontaktierung benutzt. Jede Kontaktwiderstandsmessung bestand aus drei einzelnen Messungen, aus denen der Mittelwert gebildet wurde. Zwischen den Messungen wurde die Probe jeweils um 90° gedreht.

4.7. Ermittlung der Leistungsfähigkeit in der PEM-Testzelle

Zur Bewertung der Eignung verschiedener PTLs mit unterschiedlichen Beschichtungen für den Einsatz in PEM-Elektrolyseuren wurden Proben in den PEM-Testzellen (Abbildung 21) des IET-4 installiert und dort unter realitätsnahen Bedingungen untersucht.

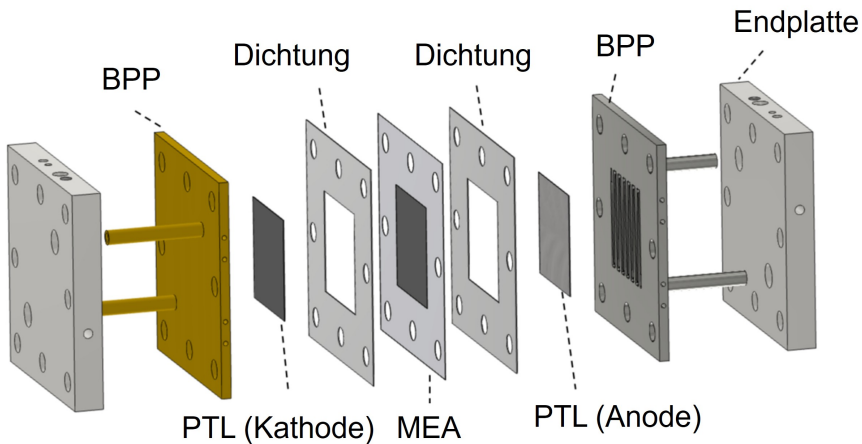


Abbildung 21: Schematische Darstellung einer PEM-Testzelle am IET-4 nach [133].

Eine PEM-Testzelle bestand aus zwei mäanderförmigen Strömungsfeldern (engl. flow field), die sich jeweils auf der Anoden- und Kathodenseite befanden. Als Membran wurde eine am IET-4 hergestellte katalysatorbeschichtete Membran auf Basis einer NafionTM 117-Membran (Chemours/Wilmington, U.S.A.) verwendet. Diese wies eine Katalysatorbeladung von $1 \pm 0,14 \text{ mg Ir/cm}^2$ auf der Anodenseite und $0,24 \pm 0,05 \text{ mg Pt/cm}^2$ auf der Kathodenseite auf. Auf der Kathodenseite kamen kommerziell erhältliche Kohlenstoff-PTLs der Firma Toray Industries Europe GmbH (Neu-Isenburg/Deutschland) (TGP-H-120) mit einer Dicke von 360 μm zum Einsatz. Vor der Montage wurden die neu entwickelten Anoden-PTLs auf ihrer Rückseite mittels Sputtern mit einer Platinschicht beschichtet. Dazu wurde ein Q150T ES-Sputtersystem von Quorum (Frankfurt am Main/ Deutschland) verwendet, um eine Platinbeladung von $0,06 \text{ mg/cm}^2$ zu erreichen, was einer Schichtdicke von etwa 37 nm entspricht. Die rück-

seitige Platinbeschichtung soll verhindern, dass die Rückseite der PTL oxidiert. Damit soll im Falle eines Abfalls der Stromdichte während der Elektrolyse ausgeschlossen werden, dass dies an der Oxidation der Rückseite der PTL liegt, sodass der Einfluss der neuen vorderseitigen Beschichtung genauer analysiert werden kann. Nach der Montage wurden die Testzelle sowie das verwendete Reinstwasser auf eine Betriebstemperatur von 80 °C aufgeheizt. Anschließend wurde die Zellspannung auf 1,7 V erhöht und für 15 Stunden konstant gehalten. Dieser Prozess wird auch als Einfahren bezeichnet und hilft dabei eine reproduzierbare Anfangsstromdichte zu erhalten. Danach wurden Strom-Spannungs-Kennlinien (U-I-Kurven) aufgenommen, um die Anfangsstromdichten verschiedener PTLs zu vergleichen. Jede Spannung wurde für 5 Minuten gehalten, wobei die letzten 100 Sekunden zur Bestimmung der mittleren Stromdichte benutzt wurden. Anschließend liefen die Zellen bei einer Betriebsspannung von 2 V, bis der Betrieb nach einer bestimmten Dauer durch das Aufnehmen einer weiteren U-I-Kurve beendet wurde. Als Referenz-PTL diente ein kommerziell erhältliches Titanvlies (Bekipor® Titanium, 2GDL_{10-0.35}) von Bekaert, welches auf beiden Seiten mit Platin beschichtet war.

5. Ergebnisse und Diskussion 1: Schichtoptimierung für Korrosionsschutzschichten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Optimierung der Beschichtungsprozesse behandelt. Hierbei wurden wesentliche Parameter wie Schichtdicke, Porosität und Phasenzusammensetzung systematisch untersucht, um die Prozesse hinsichtlich möglichst homogener, dichter und funktionsfähiger Schichten zu verbessern. Ziel ist es, Beschichtungsprozesse für unterschiedliche Materialien zu untersuchen, mit denen wirksame Korrosionsschutzschichten auf PTLs für PEM-Elektrolyseure abgeschieden werden können. Die Materialauswahl basiert auf den Werkstoffen, die im Stand der Technik diskutiert wurden, siehe Kapitel 2.1.3. Der Fokus dieses Kapitels liegt auf der Prozessoptimierung und der ex-situ Charakterisierung der resultierenden Schichten, während im folgenden Kapitel die Schutzwirkung der Beschichtungen untersucht wird.

5.1. Metalle und Nitride

5.1.1. TiN

TiN-Schichten wurden auf den titanbasierten Streckmetallen mit Sinterkörper (Ti_EMS) sowohl mittels APS als auch mittels MS aufgebracht, weitere Substrate wurden gasnitriert. Da die Schichten letztendlich als Schutzschicht in einem PEM-Elektrolyseur zum Einsatz kommen sollen, ist es wichtig, dass der TiN-Anteil der Schicht möglichst hoch ist und wenig TiN während der Deposition oxidiert, da TiO_2 bei den Betriebsbedingungen ein Isolator ist, welcher die Stromdichte des Elektrolyseurs stark reduziert.

APS

Tabelle 4 zeigt die Variationen der Herstellungsparameter, die durchgeführt wurden, um TiN-Schichten auf Ti_EMS-Substrate mittels APS abzuscheiden. Bei der Auswahl der Parameter ist besonders darauf zu achten, dass das Substrat weder zerstört noch durch die Schicht verschlossen oder oxidiert wird. Nach ersten Vorversuchen wurden die Parameter von A_Ti_EMS_TiN_1 als Standardparameter festgelegt, von denen in den weiteren Schichten jeweils ein einzelner Parameter variiert wurde. Bei der Betrachtung dieser Ergebnisse gilt es zu beachten, dass der Abstand zwischen dem Plasmabrenner und Substrat bei A_Ti_EMS_TiN_7 so gering war, dass die Schicht teilweise beim Beschichten wieder aufgeschmolzen wurde. Die einzelnen Schichten wurden röntgenographisch untersucht und ihre Phasenanteile mittels Rietveld-Methode bestimmt, siehe Abbildung 95 und 96 im Anhang. Es wurden Querschliffe angefertigt,

um die Porosität und Schichtdicke mit der Standardabweichung σ mittels REM zu analysieren, siehe Tabelle 5.

Tabelle 4: Herstellungsparameter für die Herstellung der TiN-Schichten mittels APS.

Probe	Pr. Gas [slpm]	Sek. Gas [slpm]	Strom [A]	Distanz [mm]	Zyklen
A_Ti_EMS_TiN_1	Ar: 50	N ₂ : 8	420	200	14
A_Ti_EMS_TiN_2	Ar: 46	He: 4	420	200	14
A_Ti_EMS_TiN_3	Ar: 46	H ₂ : 6	420	200	14
A_Ti_EMS_TiN_4	Ar: 50	N ₂ : 8	420	200	14
A_Ti_EMS_TiN_5	Ar: 50	N ₂ : 8	420	275	14
A_Ti_EMS_TiN_6	Ar: 50	N ₂ : 8	300	200	14
A_Ti_EMS_TiN_7	Ar: 50	N ₂ : 8	420	80	14
A_Ti_EMS_TiN_10	Ar: 50	N ₂ : 4	420	200	2
A_Ti_EMS_TiN_11	Ar: 50	H ₂ : 4	420	200	2
A_Ti_EMS_TiN_12	Ar: 50	He: 8	420	200	2
A_Ti_EMS_TiN_13	Ar: 45	-	420	200	2

Die Parameter von A_Ti_EMS_TiN_1 wurden als Standard gewählt und für die anderen Schichten einzeln variiert. Zusätzlich wurde für alle Depositionen eine Robotergeschwindigkeit von 500 mm/s gewählt. Der Argon Trägergasfluss betrug 2 slpm. Alle Proben außer A_Ti_EMS_TiN_4 wurden mit 4 bar Frontkühlung gekühlt. Das Substrat wurde vor dem Beschichten auf etwa 65 °C, bei GKN7 aufgrund des geringen Abstandes auf 130 °C vorgeheizt.

Tabelle 5: Mittels Rietveld bestimmte Phasenanteile der unterschiedlichen TiN-Schichten. Zusätzlich die mittels ImageJ [134] (National Institutes of Health, U.S.A) aus jeweils zehn Einzelmessungen ermittelten Porositäten und Schichtdicken.

Probe	TiN [%]	Ti _y O _x [%]	Ti [%]	Porosität [%]	Schichtdicke (σ) [μm]
A_Ti_EMS_TiN_1	77	23	0	8,8	316 (17)
A_Ti_EMS_TiN_2	72	28	0	9,5	358 (27)
A_Ti_EMS_TiN_3	77	23	0	8,8	389 (15)
A_Ti_EMS_TiN_4	74	26	0	6,1	317 (15)
A_Ti_EMS_TiN_5	72	28	0	7,2	297 (16)
A_Ti_EMS_TiN_6	69	31	0	8,8	286 (13)
A_Ti_EMS_TiN_7	88	12	0	-	495 (130)
A_Ti_EMS_TiN_10	76	23	1	-	20 (13)
A_Ti_EMS_TiN_11	81	18	1	-	26 (11)
A_Ti_EMS_TiN_12	69	30	1	-	21 (8)
A_Ti_EMS_TiN_13	70	29	1	-	24 (10)
S_Ti_EMS_TiN_1	89	0	11	-	4 (0,5)
G_Ti_EMS_TiN_3h	31	0	69	-	5 - 8
G_Ti_EMS_TiN_12h	60	0	40	-	12 - 15

Bei den dünneren Schichten (ab A_Ti_EMS_TiN_10) war keine statische Ermittlung der Porositäten möglich, da die Schichten zu dünn waren. Bei den gasnitrierten Substraten lässt sich keine eindeutige TiN-Schichtdicke ermitteln.

Abbildung 22 zeigt exemplarische Querschliffe von A_Ti_EMS_TiN_1 und A_Ti_EMS_TiN_11. Insgesamt variieren die Porositäten zwischen 6,1 und 9,5 % und die Schichtdicken bei 14 Zyklen zwischen 286 und 389 μm .⁴ Wie in Abbildung 22a und 22b zu sehen ist, wird der Sinterkörper durch die TiN-Schicht verschlossen, was den Medientransport der PTL innerhalb des Elektrolyseurs stark einschränken würde. Da keiner der untersuchten Beschichtungsparameter die Porosität signifikant erhöht hat, sodass der Medientransport selbst mit einer 300 μm dicken Schicht gewährleistet wäre, wurde die Anzahl der Beschichtungszyklen auf 2 verringert, was die geringste Anzahl für eine vollständige Bedeckung der Ti_EMS-Substrate darstellt. Abbildung 22c und 22d zeigen A_Ti_EMS_TiN_11 als exemplarischen Querschliff für die Beschichtungen mit 2 Zyklen. Die Schichtdicke konnte durch die geringere Zyklenzahl bis auf 20 μm verringert werden. Die Porosität konnte hier nicht mehr sinnvoll bestimmt werden, jedoch sind noch Öffnungen im Sinterkörper zu erkennen.

⁴A_Ti_EMS_TiN_7 hat stellenweise eine höhere Schichtdicke als 389 μm , wird aber wegen der Unregelmäßigkeit der Schicht, siehe Standardabweichung σ , die durch das Aufschmelzen der Schicht durch das Plasma verursacht wurde, nicht mit einbezogen.

Um nur dort TiN-Partikel zu deponieren, wo auch Ti-Partikel vom Sinterkörper sind, müsste feineres Pulver verwendet werden. Bei größerem Pulver können mehrere TiN-Pulverpartikel eine Brücke zwischen zwei Titanpartikeln bilden und dadurch eine Öffnung verschließen, die eigentlich für den Medientransport vorgesehen ist.

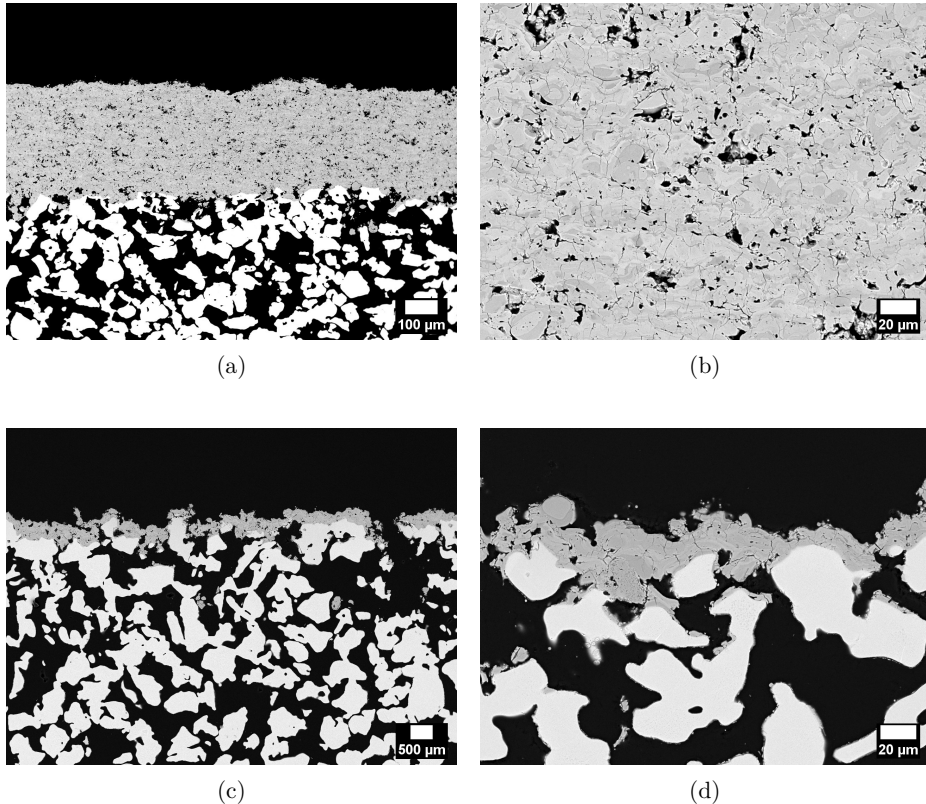


Abbildung 22: REM-Aufnahmen (BSE) der Querschliffe von A_Ti_EMS_TiN_1 (a & b) und A_Ti_EMS_TiN_11 (c & d).

Der durchschnittliche TiN-Phasenanteil liegt bei etwa 76 %. Den höchsten Anteil weist A_Ti_EMS_TiN_7 mit 88 % auf, die Probe mit dem geringsten Spritzabstand. Ein möglicher Grund hierfür ist die verringerte Flugzeit des Pulvers in der Atmosphäre. Diese Hypothese wird durch die Tatsache unterstützt, dass A_Ti_EMS_TiN_5, die bis auf den höheren Spritzabstand identisch zu A_Ti_EMS_TiN_1 hergestellt wurde, einen um 5 % größeren Oxid-Anteil aufweist. Zusätzlich fällt auf, dass A_Ti_EMS_TiN_1 und A_Ti_EMS_TiN_3 in ihrem TiN-Anteil und ihrer Porosität übereinstimmen, hier scheint der Wechsel des Sekundärgases von Stickstoff zu Wasserstoff keinen Einfluss zu haben. Wird Helium als Sekundärgas gewählt, wie bei A_Ti_EMS_TiN_2, so verringert sich der TiN-Anteil um 5 % und die Porosität steigt

auf den Höchstwert von 9,5 %. Die Verringerung des Stroms in A_Ti_EMS_TiN_6 führt zu dem niedrigsten TiN-Anteil. Die dünneren Schichten haben zur Folge, dass im XRD auch ein kleiner Anteil Titan detektiert wird, ansonsten zeigte die Verringerung der Zyklenzahl keinen Einfluss auf die Oxidation des Pulvers.

Bei der Variation der Prozessparameter zeigte sich, dass die Oxidation des Pulvers proportional zur Flugzeit der Partikel ist. A_Ti_EMS_TiN_7, bei welcher die Partikel durch den verringerten Spritzabstand eine kürzere Flugzeit im Vergleich zu den Standardparametern haben, hat die geringste Oxidation des Pulvers, während A_Ti_EMS_TiN_5 mit dem erhöhten Spritzabstand eine erhöhte Oxidation des Pulvers aufweist. Zusätzlich hat A_Ti_EMS_TiN_6 durch die verringerte Stromstärke, was ebenfalls die Flugzeit erhöht, die meiste Oxidation der Partikel. Ursächlich für dieses Verhalten ist, dass ein längerer Aufenthalt der Partikel in der Normalatmosphäre den Partikeln ein längeres Zeitfenster gibt, um mit Sauerstoff zu oxidieren.

Die gemessenen Porositäten der Beschichtungen lagen in einem engen Bereich von 6,1 % bis 9,5 %, sodass hier keine eindeutigen Proportionalitäten zwischen den Prozessparametern und der Porosität festgestellt werden konnten. Die geringste Porosität der Beschichtungen wurde bei Abwesenheit einer Frontkühlung beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die erhöhte Schichttemperatur die Duktilität der zuvor deponierten Partikel verbessert und dadurch eine effektivere plastische Verformung und Verdichtung durch den Aufprall nachfolgender Partikel begünstigt. Abbildung 23 zeigt vier exemplarische Diffraktogramme: Das Diffraktogramm von A_Ti_EMS_TiN_1, von G_Ti_EMS_TiN_12h, S_Ti_EMS_TiN_1 und das verwendete TiN-Pulver. Zusätzlich sind die Ti- und TiN-Peaks zur Identifikation der Phasen eingefügt.

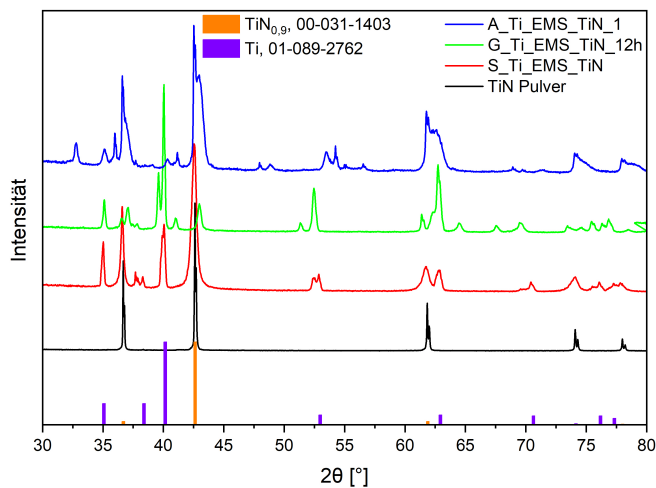


Abbildung 23: Darstellung exemplarischer Röntgendiffraktogramme von TiN-Schichten auf unterschiedlichen PTLs durch unterschiedliche Methoden (APS, MS, Gasnitrieren). Außerdem wurde das Röntgendiffraktogramm des verwendeten TiN-Pulvers aufgetragen.

MS

Da die zu beschichtenden Ti_EMS-Substrate anfällig für Verformungen, Zerstörung, Verschleißung der Öffnungen oder Oxidation sind, wurde neben dem Thermischen Spritzen auch Magnetron-Sputtern als Beschichtungsmethode untersucht. TiN-Schichten wurden mittels reaktivem Sputtern abgeschieden, dafür wurde die Kammer, in der sich die Titantargets befinden, nach dem Evakuieren und Sputter-Ätzen mit Stickstoff gefüllt, die Parameter sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Prozessparameter der TiN-Schichten deponiert mit der CemeCon CC800/9 Sputteranlage.

Beschichtung	TiN_1	TiN_2
Heizung [W]	500	500
Mittelheizung [W]	2000	2000
Anfangsdruck [mbar]	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Prozessdruck [mbar]	580	580
Ar-Fluss[sccm]	280	280
Kr-Fluss [sccm]	200	200
N-Fluss [sccm]	druckreg.	druckreg.
Kathodenleistung [W]	3 x 5000	3 x 5000
Bias [V]	-90	-90
Sputterdauer [s]	7950	3975

Abbildung 24a und 24b zeigen S_Ti_EMS_TiN_1 und 24c und 24d zeigen eine TiN-Schicht, die bei einer kürzeren Beschichtungszeit, aber unter ansonsten identischen Prozessparametern, auf einem Silizium-Wafer hergestellt wurde. In 24a und 24b⁵ ist zu erkennen, dass sich eine 4 μm dicke TiN-Schicht auf den einzelnen Partikeln des Sinterkörpers gebildet hat, die den Sinterkörper nicht verschließt. Gleichzeitig sind Abschattungseffekte zu erkennen, also Bereiche, in denen keine TiN-Schicht abgeschieden wurde, da diese nicht zur Außenwand der Sputterkammer, wo die Titantargets sich befinden, zugewandt sind oder durch andere Partikel verdeckt sind. Hier wird auch von einem line-of-sight Prozess gesprochen. Außerdem ist in 24b zu erkennen, dass es vor allem an den Rundungen der Partikel zu Lücken in der Säulenstruktur der TiN-Schicht kommt. Diese Säulenstruktur wird auf dem Si-Wafer noch deutlicher sichtbar. Da die Schicht als Korrosionsschutz in einem wässrigen Medium fungieren soll, ist die Dichte der Schicht ein kritischer Faktor. Bei der Aufsicht (Abbildung 24d) fallen die Lücken zwischen den einzelnen Säulen auf. Diese wurden auf die gleiche Weise quantifiziert wie die Porositäten bei den thermisch gespritzten Schichten. Diese Quantifizierung ist in 24d auf der rechten Seite exemplarisch in rot dargestellt. Der rote Bereich, also die Lücken zwischen den Säulen, wurde mittels ImageJ auf 7 % bestimmt. Dabei gilt es zu beachten, dass diese Lücken, die von oben in der Schicht zu erkennen sind, nicht zwangsläufig zum Substrat führen müssen. Eine Reduzierung der Lücken in der Schicht ist dennoch sinnvoll, da sich das Problem an den Rundungen der PTLs vergrößert und so nicht die volle PTL-Oberfläche von der Schicht geschützt ist. Die Optimierung

⁵Aufnahme von Dr. Doris Sebold am Forschungszentrum Jülich, Institut für Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IMD-2).

des Sputterprozesses hinsichtlich der Schichtdicke wird in dem Kapitel 5.2.1 weiter betrachtet. Abbildung 23 zeigt das Röntgendiffraktogramm von S_Ti_EMS_TiN_1. Hier wurde mittels Rietveld-Methode keine Oxidation festgestellt, sondern TiN-Phasen (89 %) und Ti-Phasen (11 %), welche vom Substrat stammen, erkannt.

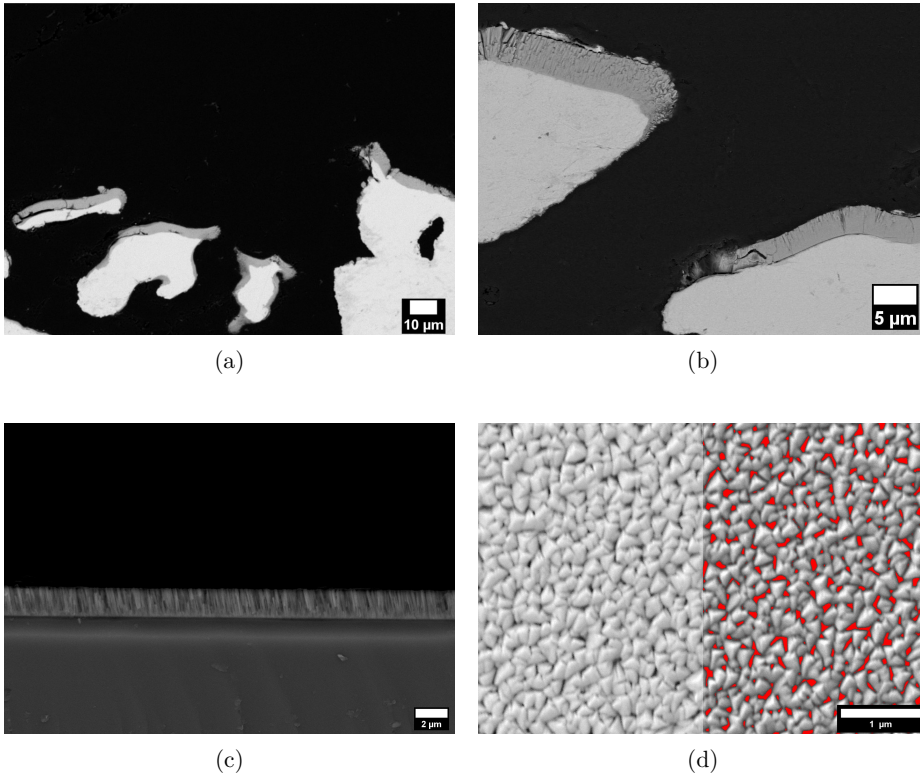


Abbildung 24: REM-Aufnahmen (BSE) von S_Ti_EMS_TiN_1 (a und b) und S_Si_W_TiN_2 (c und d).

Gasnitrieren

Ein weiterer Ansatz, der verfolgt wurde, ist das sogenannte Gasnitrieren. Dabei wird ein Werkstoff, in diesem Fall die Ti_EMS- und Ti_EM-Substrate, in einer stickstoffreichen Atmosphäre erhitzt. Die Löslichkeit von Stickstoff in Metallen sorgt dafür, dass der Stickstoff an den Oberflächen in das Substrat diffundieren kann und sich so eine dünne TiN-Schicht bildet. In diesem Aufbau wurde eine Stickstoffatmosphäre mit einem Druck von 1300 mbar geschaffen und eine Temperatur von 850 °C für drei Stunden bzw. zwölf Stunden gehalten. Die Aufheiz- und Abkühlrate war dabei jeweils 5 K/min. Hierfür wurde ein Hochtemperatur-Vakuumofen der Firma Thermal Technology GmbH (Bayreuth, Deutschland) verwendet.

Abbildung 25 zeigt G_Ti_EMS_TiN_12h, welche für 12 Stunden nitriert wurde. Wie in den beiden Lichtbildern zu erkennen ist, ist die Probe nach dem Nitrieren gebogen (a) und der Sinterkörper ist beim Versuch, die Probe mittels Drahterodieren zu schneiden, delaminiert und gebrochen (b). Auch im Querschliff (c) sind Risse zu erkennen. Abbildung 26 zeigt ebenfalls Risse an der Oberfläche des Streckmetalls. Am Rand der Streckmetalle ist im Querschliff eine Kontraständerung zu erkennen, die vermutlich auf die Diffusion des Stickstoffs zurückzuführen ist. Nach einer Haltezeit von drei Stunden hat diese Zone etwa eine Dicke von 5 bis 8 µm, nach zwölf Stunden etwa 12 bis 15 µm. Bei den Streckmetallen konnte keine zusätzliche Verbiegung quantifiziert werden, da diese bereits nach der Herstellung leicht gebogen sind. Zusätzlich ist zu erkennen, dass sich sowohl im Sinterkörper als auch im Streckmetall Risse gebildet haben. Diese entstanden vermutlich, um die beim Nitrieren entstandenen Spannungen abzubauen.

Eine mögliche Erklärungshypothese für diese Verbiegung des Ti_EMS-Substrats wäre: Am Rand der Substrate besteht mehr Kontakt zwischen Substrat und Stickstoffatmosphäre, sodass der Stickstoffgehalt dort erhöht ist. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von TiN liegt bei: $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$, während der anisotropische Ausdehnungskoeffizient von Titan bei: 9,5 bzw. $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ liegt. Die unterschiedlichen Koeffizienten könnten dafür sorgen, dass sich der während des Erhitzens auf 850 °C entstandene TiN-Anteil des Substrats nun stärker zusammenzieht und so eine Zugspannung auf die Mitte des Substrats ausübt, bis dieses sich konvex dehnt. Neben den Spannungen durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Tabelle 34 im Anhang), auch thermische Eigenspannungen genannt, kann die Volumenvergrößerung um etwa 8 % [135] beim Nitrieren ebenfalls für Spannungen sorgen. Abbildung 23 zeigt das Röntgendiffraktogramm für ein Ti_EMS-Substrat, welches für zwölf Stunden bei 850 °C nitriert wurde, hier wurden anteilig 30 % TiN, 30 % Ti₂N und 40 % Titan festgestellt, während bei der Nitrierung für 3 Stunden nur Anteile

von 12 % TiN und 19 % Ti₂N, 69 % Ti gefunden wurde, vergleiche Tabelle 5. Die erhöhte Diffusionszeit hat so für einen größeren Stickstoffanteil im Substrat gesorgt. Die bisherigen Ergebnisse legen nahe, dass sich Gasnitrieren eher für Streckmetalle als für Sinterkörper eignet, da erstere die entstehenden Spannungen besser kompensieren können.

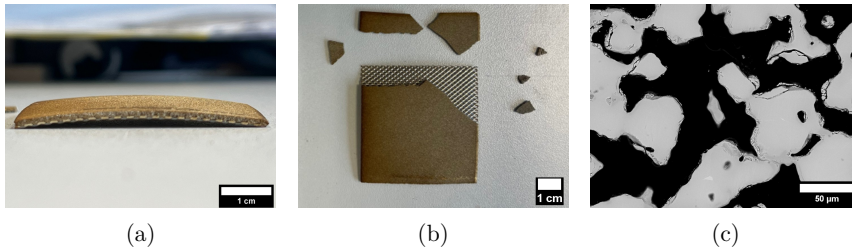


Abbildung 25: Lichtbilder und REM-Aufnahme von G_Ti_EMS_TiN_12h.

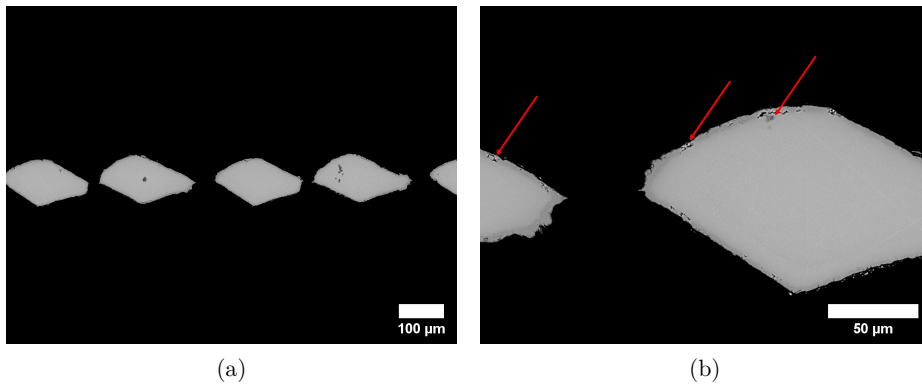


Abbildung 26: REM-Aufnahme von G_Ti_EM_TiN_12h bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

5.1.2. Ti

Titanschichten wurden mittels drei unterschiedlicher Methoden auf 316L-Edelstahlsubstrate deponiert, darunter APS, CGS und MS. Die Titanschichten sollen es ermöglichen, PTLs zu benutzen, welche nicht aus Titan bestehen.

APS

Tabelle 7 zeigt die Herstellungsparameter der Titanschichten mittels APS.

Tabelle 7: Herstellungsparameter für Ti-Schichten mittels APS.

Probe	Pr. Gas [slpm]	Sec. Gas [slpm]	Strom [A]	Zyklen.
A_SS_P_Ti_1	Ar: 100	He: 15	430	5
A_SS_P_Ti_2	Ar: 100	He: 15	400	10
A_SS_P_Ti_3	Ar: 100	He: 15	460	10

Die Robotergeschwindigkeit von 500 mm/s, die Frontkühlung von 4 bar und die Spritzdistanz von 150 mm wurden konstant gehalten.

Tabelle 8 zeigt die mittels der Rietveld-Methode ermittelten Phasen der Schichten, die Schichtdicken und Porositäten. Abbildung 27 zeigt typische Resultate einer Titanschichtabscheidung mittels APS, wobei 27d die Oberfläche zeigt. In den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass es möglich war, dünne Schichten (50 µm) mit einer niedrigen Porosität abzuschneiden. Jedoch wird in den Aufnahmen ebenfalls sichtbar, dass größere Partikel nur teilweise oder gar nicht aufgeschmolzen wurden. Des Weiteren deuten die im Querschliff zu erkennenden, unterschiedlichen Grautöne auf unterschiedliche Phasen im Titan hin. In Abbildung 28 sind die Röntgendiffraktogramme der APS-Titanschichten zusammen mit dem Diffraktogramm des Ausgangspulvers dargestellt, die Rietveld-Analysen sind im Anhang in Abbildung 97 zu sehen.

Tabelle 8: Phasenanteile der mittels APS abgeschiedenen Titanschichten auf Edelstahlplatten, ermittelt mit der Rietveld-Methode.

Probe	Ti _{hex} [%]	TiO [%]	Ti ₃ O [%]	Schichtdicke (σ) [µm]	Porosität [%]
A_SS_P_Ti_1	28	36	36	40 (12)	7,2
A_SS_P_Ti_2	31	32	37	62 (13)	7,6
A_SS_P_Ti_3	21	41	38	56 (15)	7,6

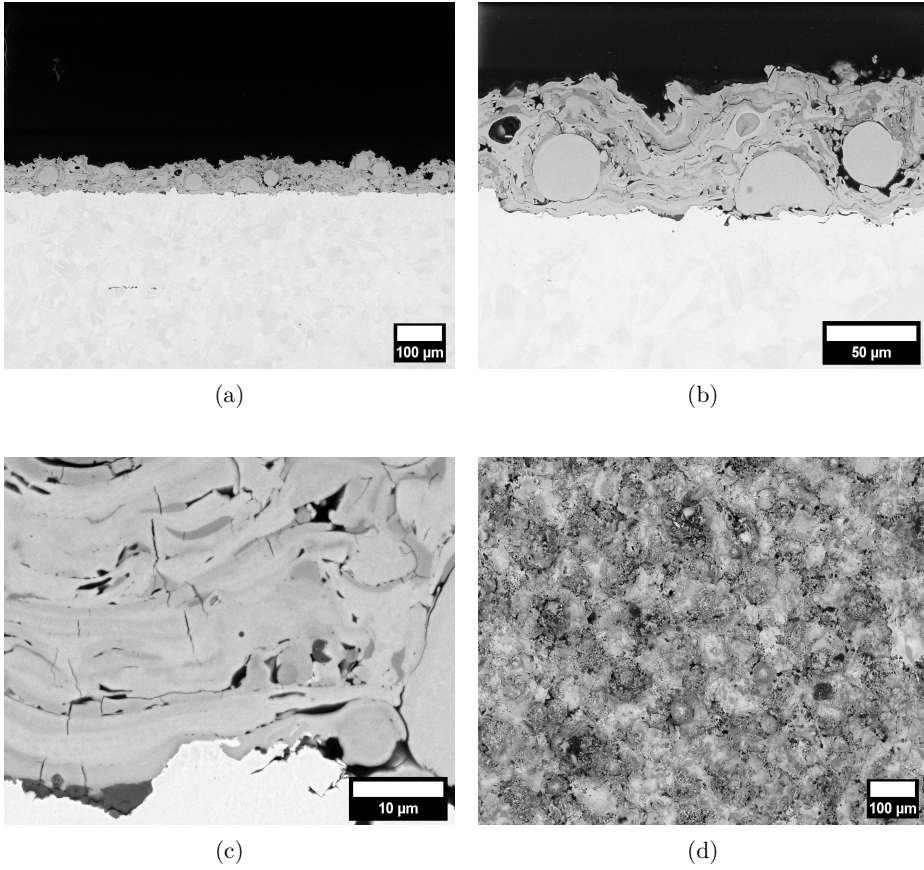


Abbildung 27: REM-Aufnahmen (BSE) von A_SS_P_Ti_1 bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

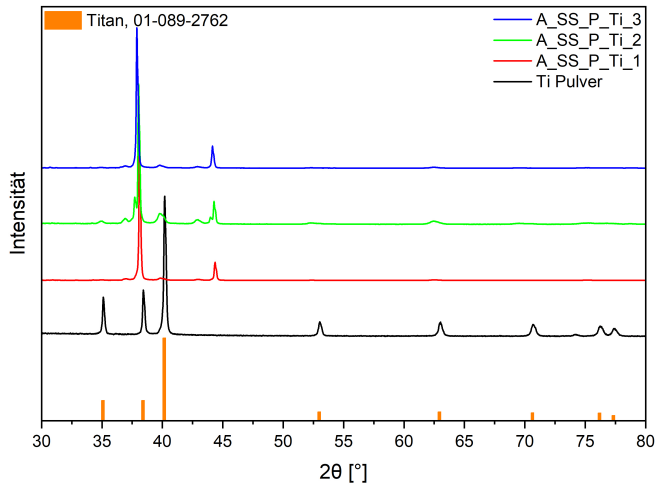


Abbildung 28: Röntgendiffraktogramme der mittels APS abgeschiedenen Titanschichten auf Edelstahlplatten sowie das verwendete Pulver.

Aufgrund der geringen Anzahl der mittels APS beschichteten Proben lassen sich keine eindeutigen Korrelationen zwischen Prozessparametern und Schichteigenschaften bestimmen. Eine mögliche, jedoch noch nicht bestätigte Korrelation ist, dass der Oxidgehalt der Schichten proportional zur Plasmaströmstärke ansteigt. Dies könnte darauf hindeuten, dass bei höherer Strömstärke die Partikel vollständiger und schneller aufgeschmolzen werden und dadurch mehr an der Atmosphäre oxidieren. Diese Beobachtungen widersprechen den Beobachtungen der TiN-Schichten, bei denen eine höhere Strömstärke zu einer geringeren Oxidation führte; der Effekt wurde auf die beschleunigte Partikelgeschwindigkeit und somit auf eine verkürzte Aufenthaltszeit der Partikel in der Normalatmosphäre zurückgeführt. Bei den untersuchten APS-Schichten wurde ein mehr als doppelt so hoher Gasstrom und eine kleinere Spritzdistanz benutzt, was dazu führen könnte, dass die erhöhte Wärmeenergie des Plasmas einen signifikanten Einfluss hat als eine Erhöhung der Partikelgeschwindigkeit. Da bei der Deposition mittels APS aufgrund der schnellen atmosphärischen Oxidation von Titan keine signifikante Reduktion des Oxidationsgrades durch weitere Prozessoptimierung zu erwarten ist, wird APS als Methode zur Deposition von Titanschichten im weiteren Verlauf ausgeschlossen.

CGS

Da die Abscheidung mittels APS zur starken Oxidation des Pulvers führte,

wurde als nächste Depositionsmethode CGS untersucht. CGS ist dafür geeignet, da die wesentlich tieferen Temperaturen die Oxidation des Pulvers verhindern sollten und Titan zusätzlich die nötige Duktilität aufweist, um dichte Schichten zu bilden. Tabelle 9 zeigt die verwendeten Prozessparameter⁶ für die Abscheidung auf Edelstahlplatten und -Streckmetallen. Die Schichtdicke wurde durch eine Erhöhung der Pulverfördertrate (PF.) erhöht.

Tabelle 9: Herstellungsparameter für Ti-Schichten mittels CGS.

Probe	Gaseinlass- temperatur [°C]	Gaseinlass- druck [bar]	SOD. [mm]	R.-Geschw. [mm/s]	PF. [g/min]	Zyklen
C_SSP_P_Ti_4	900	40	150	500	19,1	2
C_SSP_P_Ti_5	900	40	150	1000	19,1	1
C_SSP_P_Ti_6	900	40	150	2000	19,1	1
C_SSP_P_Ti_9	900/700/500	50	70	300	19,1	3/3/3
C_SSP_P_Ti_10	900	40	100	2000	19,1	1
C_SS_EM_Ti_11	900	40	100	2000	19,1	1
C_SS_EM_Ti_12	900	40	100	2000	28,3	1
C_SS_EM_Ti_13	900	40	100	2000	38,2	1

Abbildung 29 zeigt C_SSP_P_Ti_4 (a) und C_SSP_P_Ti_6 (b), die mittels CGS auf einem Edelstahlsubstrat aufgebracht wurden. Im Gegensatz zu Abbildung 27 sind hier keine unterschiedlichen Phasen bzw. Kontraste in den Schichten zu erkennen. Die Schichtdicken und Porositäten sind in Tabelle 10 dargestellt. Abbildung 30 zeigt C_SSP_P_Ti_9 mit einer gradierten Porosität. Diese wurde durch eine abnehmende Gaseinlasstemperatur erreicht. Hier wurde in jeweils drei Zyklen mit einer Gaseinlasstemperatur von 900 °C, dann 700 °C und dann 500 °C beschichtet. Dabei wird deutlich, dass die Porositäten der Titanschichten durch die Gaseinlasstemperatur eingestellt werden können. Die ermittelte Porosität liegt bei 0 % für den Teil der Schicht der mit 900 °C Gaseinlasstemperatur als erstes auf dem Substrat deponiert wurde und steigt auf 10 % für den Teil der Schicht der mit 500 °C Gaseinlasstemperatur als letztes deponiert wurde. Abbildung 31 zeigt ein exemplarisches Röntgendiffraktogramm einer Titanschicht und des benutzten Pulvers. Da in den Diffraktogrammen nur Titanpeaks und keine anderen Phasen zu identifizieren sind, wurde hier keine Rietveld-Analyse durchgeführt.

⁶In Vorversuchen wurden bereits Titanschichten bei unterschiedlichen Temperaturen abgeschieden, weswegen die Gaseinlasstemperatur hier (außer bei der gradierten Schicht C_SSP_P_Ti_9) nicht mehr variiert werden musste.

Tabelle 10: Schichtdicken und Porositäten der mittels CGS abgeschiedenen Ti-Schichten.

Probe	Schichtdicke (σ) [μm]	Porosität [%]
C_SSP_P_Ti_4	137 (21)	2,2
C_SSP_P_Ti_5	75 (24)	2,5
C_SSP_P_Ti_6	53 (19)	2,9
C_SSP_P_Ti_9	2367 (31)	0,3 4 9,5
C_SSP_P_Ti_10	58 (26)	2,6

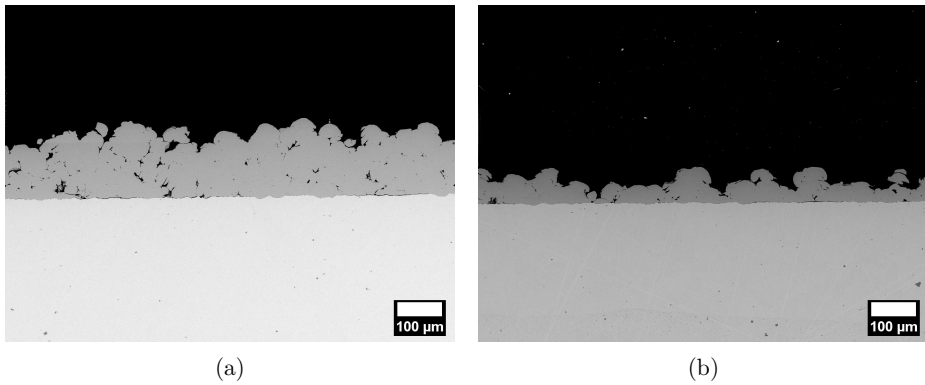


Abbildung 29: REM-Aufnahmen (BSE) der Querschliffe von C_SSP_P_Ti_4 (a) und C_SSP_P_Ti_6 (b).

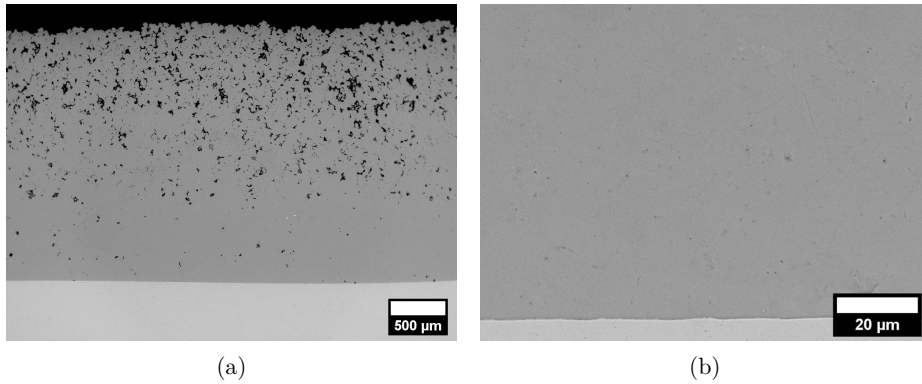


Abbildung 30: REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs der gradierten Titanschicht C_SSP_P_Ti_9. (a) zeigt eine Übersicht der gradierten Schicht und (b) zeigt eine Nahaufnahme der Schicht-Substrat-Grenzfläche wo keine Porosität zu erkennen ist.

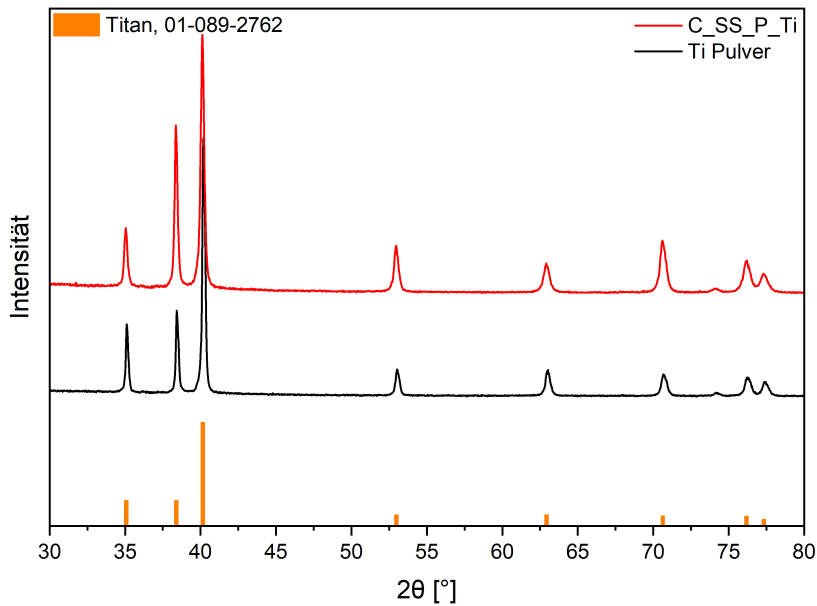


Abbildung 31: Exemplarisches Röntgendiffraktogramm einer mittels CGS abgeschiedenen Titanschicht auf einer Edelstahlplatte und des verwendeten Pulvers [136].

Nachdem gezeigt wurde, dass die Abscheidung von Titan mittels CGS ohne signifikante Oxidation möglich ist, wurden die Parameter so angepasst, dass es möglich war, dünne Streckmetalle zu beschichten ohne diese zu verschließen, zu zerstören oder zu oxidieren, siehe Abbildung 32 und 33⁷. Dabei ist besonders auf einen hohen Spritzabstand und eine hohe Robotergeschwindigkeit zu achten. Die deponierten Titanschichten auf den Edelstahlstreckmetallen zeigen ebenfalls eine homogene Graustufe, hohe Dichte und gute Anhaftung an das Streckmetall. Die Schichtdicke wurde durch eine Erhöhung der Pulverförderrate erhöht, siehe Tabelle 11. Zusätzlich vergrößert die Beschichtung die Oberfläche der Streckmetalle auf der dem Katalysator zugewandten Seite. Die Vergrößerung wurde ermittelt, indem die Oberfläche der unbeschichteten Streckmetalle und der beschichteten Streckmetalle an einem Querschnitt mittels ImageJ gemessen wurde und Isotropie angenommen wurde. Die Oberfläche ist nach der Beschichtung zwischen 54 % und 73 % größer. Eine vergrößerte PTL-Oberfläche kann sich positiv auf die Leistung auswirken, denn sie sorgt für mehr Dreiphasengrenzen zwischen dem Katalysator, dem Wasser und der PTL. Da ein zentrales Ziel der Titanbeschichtung darin besteht, Titan einzusparen, indem Streckmetalle aus alternativen Materialien verwendet werden können, muss in diesem Zusammenhang die Depositionseffizienz berücksichtigt werden. Titanpulver, das am Streckmetall vorbeifliegt, wurde in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt, da dieser Anteil bei experimentellen Versuchen mit kleinen Substraten deutlich höher ist als bei einer industriellen Hochskalierung. Pulver, das durch die Öffnungen des Streckmetalls hindurchtritt, wurde als *verbraucht* gewertet. Für die Titandeposition mittels CGS auf Streckmetalle ergibt sich so eine Depositionseffizienz von 55 %. Das bedeutet, nur auf die Einsparung von Titan bezogen, dass die deponierte Titanschicht weniger als halb so dick sein darf wie das entsprechende Titanstreckmetall, welches ersetzt werden soll, welches in dieser Arbeit 125 μm dick war.

Tabelle 11: Gemessene Schichtdicke und Vergrößerung der Oberfläche (OF) der mit Titan beschichteten Streckmetalle bei unterschiedlichen Pulver-Förderraten.

Probe	Schichtdicke (σ) [μm]	Vergrößerung der OF (σ) [%]
C_SS_EM_Ti_11	33 (14)	54 (17)
C_SS_EM_Ti_12	48 (15)	68 (8)
C_SS_EM_Ti_13	60 (12)	73 (9)

⁷Teile der hier dargestellten Ergebnisse sowie die in Kapitel 6.2.1 diskutierten Stromdichten und Degradationserscheinungen wurden bereits in [136] veröffentlicht.

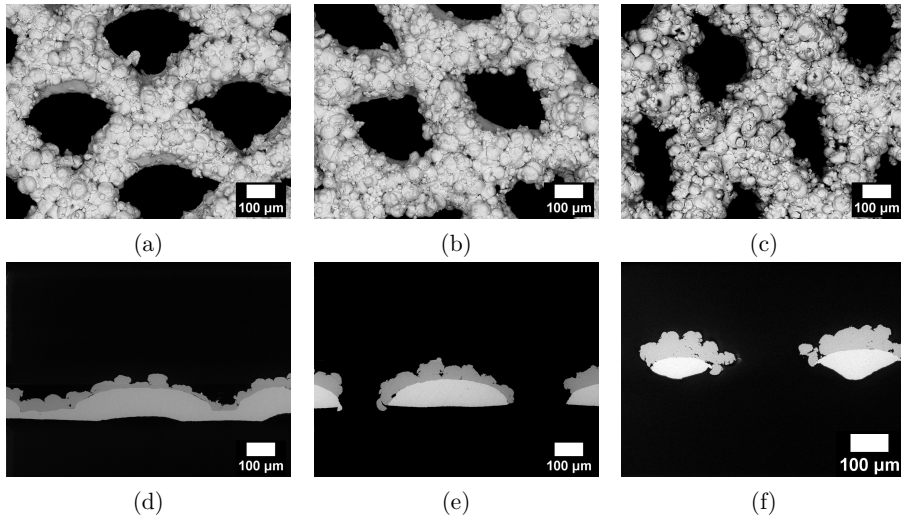


Abbildung 32: REM-Aufnahmen (BSE) von der Oberfläche und des Querschliffs vom C_SS_EM_Ti_11 (a & d) [136], C_SS_EM_Ti_12 (b & e) und C_SS_EM_Ti_13 (c & f).

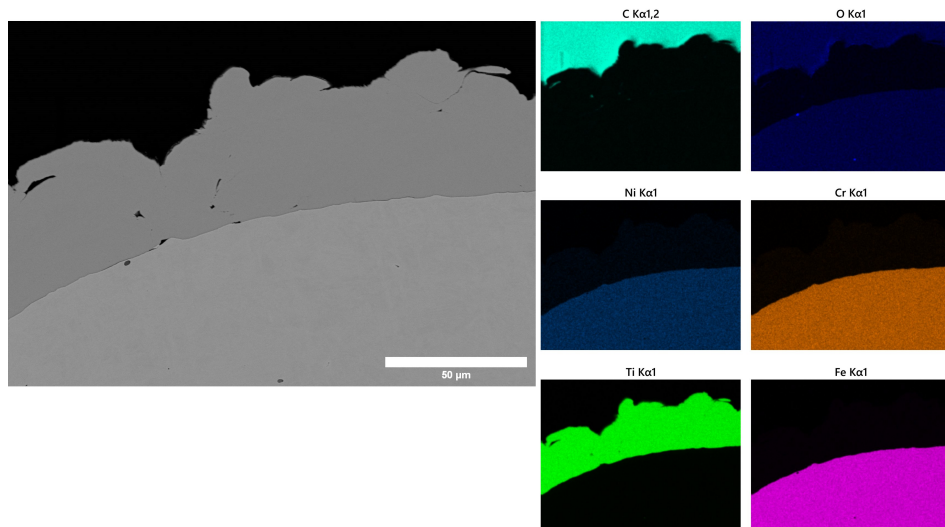


Abbildung 33: REM-Aufnahme und EDX-Mapping eines mittels CGS mit Titan beschichteten Edelstahlstreckmetalls [136].

MS

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Titan, neben APS und CGS, auch mittels MS auf Edelstahl-PTLs abgeschieden. MS bietet dabei verschiedene Vorteile gegenüber den thermischen Spritzmethoden. MS ermöglicht die Abscheidung von Titan auf sehr fragile Vliese, die bei thermischen Beschichtungsverfahren wie APS oder CGS erheblichen Belastungen ausgesetzt sind. Beim APS kam es häufig zu starker Oxidation oder sogar zum partiellen Schmelzen der Vliese. Das liegt zum einen daran, dass bei den dickeren Vliesen die Wärme über einen längeren Weg zum Probenhalter abfließen muss und zum anderen daran, dass Vliesfasern im Durchschnitt 22 oder 8 μm dick sind, während die Stege der Streckmetalle alle über 100 μm dick sind. Beim CGS führt der Einsatz des Überschallgases zu mechanischen Beschädigungen der Vliese, die in Teilstücke gerissen werden können. Zudem erfordert CGS ein starkes Klemmen der Probe, was zu einer Verformung der Vliese führt und deren Porosität, Dicke sowie Funktionalität beeinträchtigt. Durch den Einsatz von MS ist es möglich, die Leistungsfähigkeit der Titanschichten, die entweder mittels CGS oder MS auf Streckmetalle aufgebracht wurden, innerhalb von PEM-Elektrolyseuren zu vergleichen. Dies liefert wichtige Erkenntnisse darüber, ob die erhöhte Oberfläche der CGS-Titanschicht einen positiven Einfluss auf die Stromdichte ausübt. Tabelle 12 zeigt die Prozessparameter der Titanbeschichtung. Abbildung 34 zeigt die abgeschiedene 3,5 (0,1) μm dicke Titanschicht auf einem (a) Si-Wafer und auf drei verschiedenen edelstahlbasierten PTLs (3,8 (0,1) μm): (b) Edelstahlstreckmetall (SS_EM), (c) Edelstahlstreckmetall mit Vlies mit 8 μm Fasern (SS_EMF8) und (d) Edelstahlstreckmetall mit Vlies mit 22 μm Fasern (SS_EMF22). Wie zu sehen ist, handelt es sich um eine dichte, kolumnare Beschichtung, was ein Resultat der MS Parameteroptimierung in Kapitel 5.2.1 ist.

Tabelle 12: Prozessparameter für Titanschichten mittels MS in der CemeCon CC800/9 Sputteranlage.

Beschichtung	Ti
Heizung [W]	3000
Mittelheizung [W]	6000
Anfangsdruck [mbar]	$4 \cdot 10^{-5}$
Prozessdruck [mbar]	580
Ar-Fluss[sccm]	druckreg.
Kr-Fluss [sccm]	200
Kathodenleistung [W]	3 x 5000
Bias [V]	-90
Sputterdauer [s]	3000

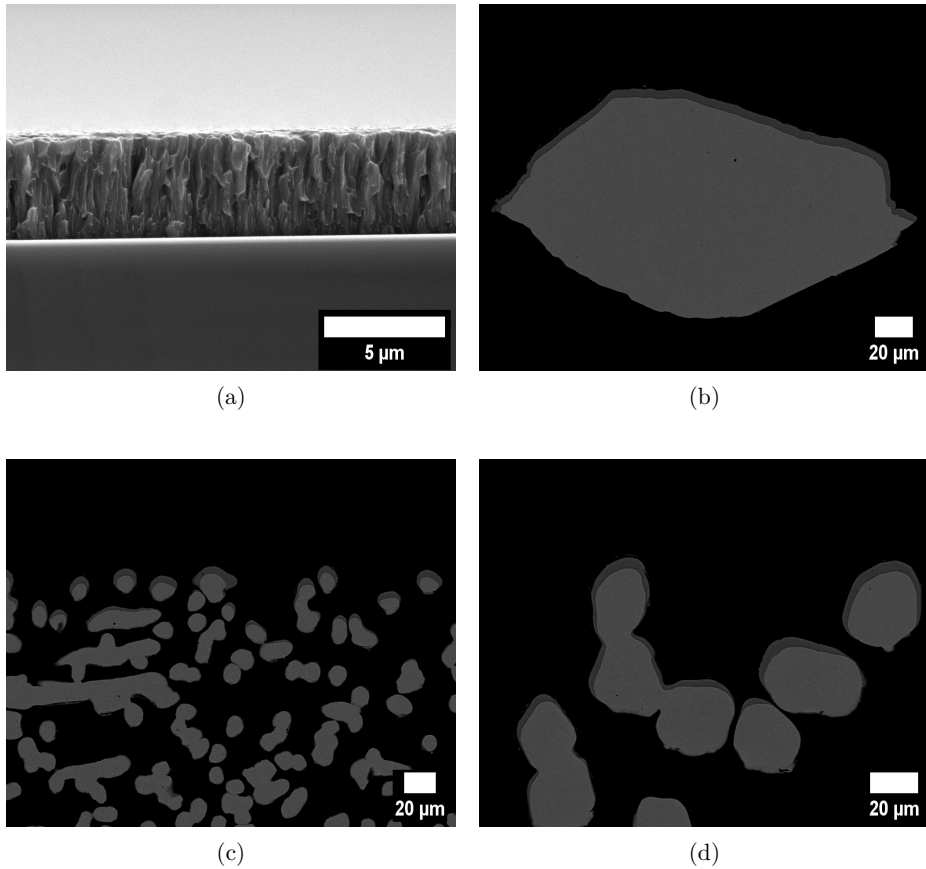


Abbildung 34: REM-Aufnahmen der Bruchfläche (SE) von S_Si_W_Ti (a) und der Querschliffe (BSE) von S_SS_EM_Ti (b), S_SS_EMF8_Ti (c) und S_SS_EMF22_Ti (d).

5.1.3. W

Ein weiteres Metall, welches mittels thermischen Spritzens abgeschieden wurde, ist Wolfram. Laut seines Pourbaix-Diagramms würde dieses unter den Bedingungen an der PTL WO_3 bilden und passivieren, was so die Leistung der Zelle ähnlich verschlechtern würde wie z. B. eine Titandioxid-Schicht [137]. Dem entgegen stehen die Beobachtungen von S. Laedre et al., die bei Wolfram keinen Anstieg des Kontaktwiderstands feststellten (siehe Kapitel 2.1.3) [56]. Da es in der Literatur keine eindeutigen Ergebnisse bezüglich der Eignung von Wolfram für die PEM-Elektrolyse gibt, sollen Wolframschichten abgeschieden werden, sodass diese auf ihre Stabilität getestet werden können. Die Abscheidung von Wolfram mittels APS wurde zunächst tiefgehend dahin untersucht, möglichst oxidfreie Schichten zu erzeugen. Da die Oxidation von den

geschmolzenen Wolframpartikeln an der Atmosphäre nie komplett verhindert werden konnte, wurden zusätzlich oxidfreie Schichten mittels VPS abgeschieden.

APS

Um den Einfluss der Partikelgröße auf die resultierende Schicht zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Wolframpulver W1 und W2 benutzt, die Variation aller Prozessparameter ist in Tabelle 13 dargestellt. Tabelle 14 zeigt die ermittelten Phasen, Dicken und, falls messbar, die Porositäten der einzelnen Proben. Die Rietveld-Analysen sind im Anhang in Abbildung 98, 99 und 100 zu sehen.

Tabelle 13: Herstellungsparameter der Wolframschichten mittels APS.

Probe	Pulver	P. Gas [slpm]	S. Gas [slpm]	R. Geschw. [mm/s]	SOD. [mm]
A_SS_P_W_1 A_Ti_EMS_W_1	W1	100	He: 15	500	300
A_SS_P_W_2 A_Ti_EMS_W_2	W1	100	He: 15	500	200
A_SS_P_W_3 A_Ti_EMS_W_3	W2	100	He: 15	500	200
A_SS_P_W_4 A_Ti_EMS_W_4	W2	100	He: 15	500	300
A_SS_P_W_5 A_Ti_EMS_W_5	W2	65	H ₂ : 7	500	200
A_SS_P_W_6 A_Ti_EMS_W_6	W2	65	He: 7	500	200
A_SS_P_W_7 A_Ti_W_7	W1	100	He: 15	500	200
A_SS_P_W_8	W1	100	He: 15	750	150
A_Ti_EMS_W_8	W1	100	He: 15	500	150
A_Ti_P_W_8	W1	100	He: 15	500	100
A_SS_P_W_9	W1	100	He: 15	750	150
A_SS_P_W_10	W1	100	He: 15	250	150
A_SS_P_W_11	W1	100	He: 15	500	150
A_SS_P_W_12	W1	100	He: 15	500	150
A_Ti_EM_W_2	W1	100	He: 15	750	150
A_Ti_EM_W_3	W1	100	He: 15	750	200

Der Strom wurde konstant bei 500 A gehalten und bei jeder Probe wurden 5 Beschichtungszyklen durchgeführt, außer bei A_Ti_EM_W_3, die 10 Beschichtungszyklen hatte. Alle Proben hatten 4 bar Frontkühlung außer die mit der Laufnummer 1, 4, 5 und 6, die keine Kühlung hatten. Das Trägergas war in den meisten Fällen 2 slpm Argon, bei Laufnummer 11 waren es 2,5 slpm und bei 12 und 13 waren es 3 slpm. Als Primär- und Trägergas wurde Argon benutzt.

Tabelle 14: Unterschiedliche Phasenanteile, Schichtdicken und Porositäten der mittels APS hergestellten Wolfram-Proben.

Probe	W [%]	WO ₃ [%]	Ti [%]	Dicke (S. Abw.)[μm]	Porosität [%]
A_Ti_EMS_W_1	99	<1	1	11 (4)	-
A_Ti_EMS_W_2	>99	<1	0	33 (16)	-
A_Ti_EMS_W_3	>99	<1	0	34 (17)	-
A_Ti_EMS_W_4	97	<1	3	14 (10)	-
A_Ti_EMS_W_5	93	7	0	39 (12)	-
A_Ti_EMS_W_6	97	3	0	36 (14)	-
A_Ti_EMS_W_8	97	3	0	16 (8)	-
A_SS_P_W_1	>99	<1	0	20 (12)	7
A_SS_P_W_2	>99	<1	0	44 (8)	9
A_SS_P_W_3	>99	<1	0	33 (8)	10
A_SS_P_W_4	>99	<1	0	18 (11)	10
A_SS_P_W_5	93	7	0	45 (6)	7
A_SS_P_W_6	96	4	0	45 (10)	9
A_SS_P_W_7	>99	<1	0	34 (9)	8
A_SS_P_W_8	98	2	0	40 (8)	8
A_SS_P_W_9	97	3	0	26 (8)	10
A_SS_P_W_10	96	4	0	89 (5)	8
A_SS_P_W_11	97	3	0	64 (7)	10
A_SS_P_W_12	98	2	0	80 (7)	8
A_Ti_P_W_7	99	1	0	31 (9)	10
A_Ti_P_W_8	87	13	0	37 (6)	11
A_Ti_EM_W_2	-	-	-	24 (2)	14
A_Ti_EM_W_3	-	-	-	55 (12)	12

Abbildung 35 zeigt die Mikrostruktur von A_SS_P_W_12. Die einzelnen Splats sind sehr gut zu erkennen und in den meisten Fällen besteht zwischen ihnen ein länglicher Hohlraum in der Schicht. Das kann bedeuten, dass die Partikel beim Auftreffen nicht heiß oder schnell genug waren, um eine dichtere Schicht zu bilden, in der sich die Splats untereinander besser verbinden. Die Temperatur oder Geschwindigkeit der Partikel konnte jedoch nicht beliebig erhöht werden, denn das übergeordnete Ziel ist es, fragile PTLs zu beschichten, weswegen vergleichsweise hohe Spritzabstände und keine Vorheizschritte ausgewählt wurden. Abbildung 36 zeigt A_Ti_EMS_W_4 (a) und A_Ti_EMS_W_8 (b). Wie zu sehen ist, haben die Parameter, von A_Ti_EMS_W_8 dazu geführt, dass der Sinterkörper verschlossen wurde. A_Ti_EMS_W_4, bei dem

die kleineren Partikel, eine doppelte Spritzdistanz, geringere Robotergeschwindigkeit und keine Kühlung benutzt wurden, ist noch offen, aber an manchen Stellen unbeschichtet. Auch A_Ti_EMS_W_1 und A_SS_P_W_4 waren nicht vollständig beschichtet. Abbildung 37 zeigt die beiden Titanstreckmetalle A_Ti_EM_W_2 (a) und A_Ti_EM_W_3 (b), die in beiden Fällen vollständig beschichtet und nicht verschlossen wurden.

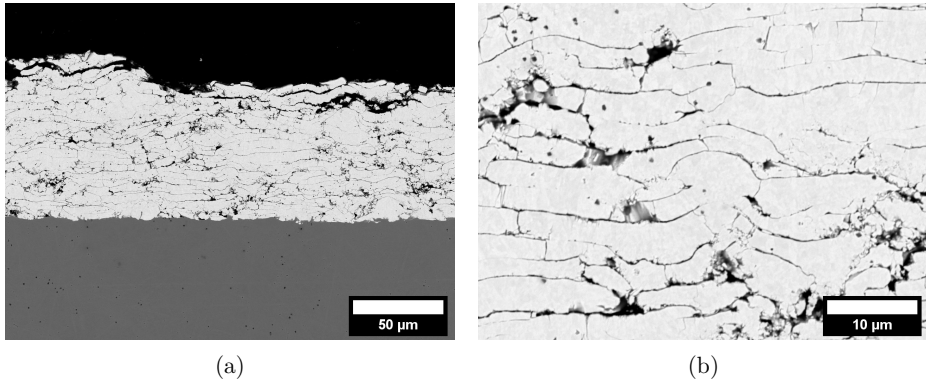


Abbildung 35: REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von A_SS_P_W_12.

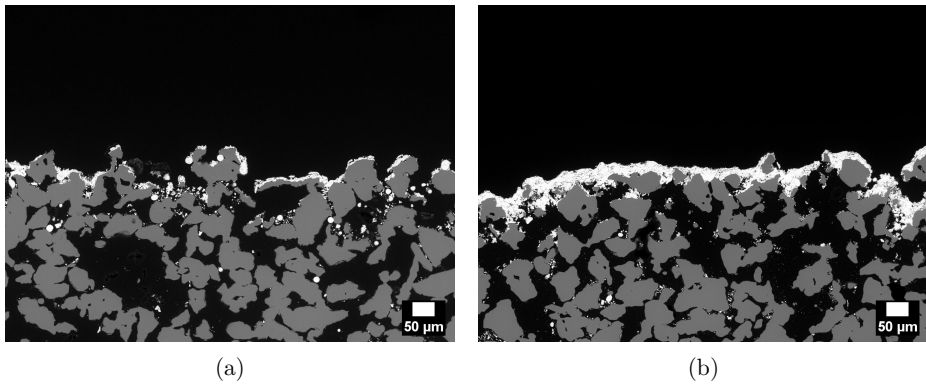


Abbildung 36: REM-Aufnahmen des Querschliffs von A_Ti_EMS_W_4 (a) und A_Ti_EMS_W_8 (b).

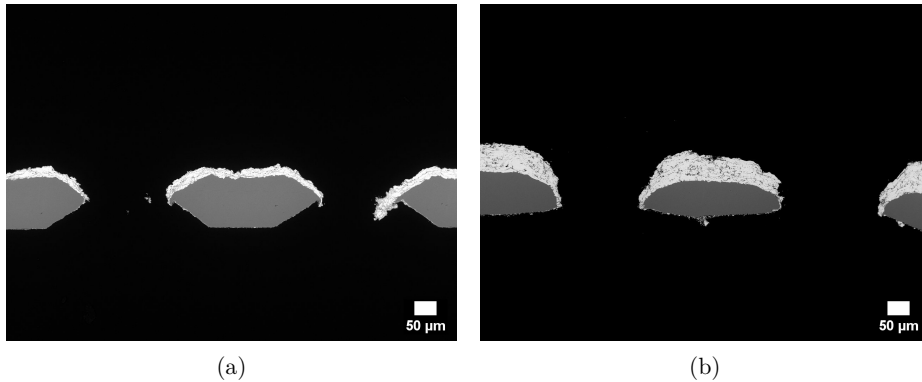


Abbildung 37: REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von A_Ti_EM_W_2 und A_Ti_EM_W_3.

Alle Proben, bis auf die zwei Streckmetalle (A_Ti_EM_W_2 & A_Ti_EM_W_3), wurden zur Bestimmung der Phasenanteile röntgendiffraktografisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 dargestellt. Dabei wird deutlich, dass es sich überwiegend um relativ reine Wolframschichten handelt und Oxidation nur vereinzelt auftritt. Das Röntgendiffraktogramm von A_SS_P_W_1 ist exemplarisch mit dem Pulver W1 in Abbildung 38 dargestellt.

Den größten WO_3 -Anteil von 13 % gab es bei A_Ti_P_W_8. Diese Probe hatte den geringsten Spritzabstand von 100 mm, halb so viel wie A_Ti_P_W_7, bei der, bei sonst gleichen Herstellungsparametern, fast kein WO_3 gefunden wurde. Dieses Ergebnis ist zunächst unerwartet, da bei den vorherigen APS-Versuchen mit TiN eine geringere Spritzdistanz zu weniger Oxidphasen in der Schicht führte. Eine mögliche Erklärung wäre die durch den geringeren Abstand bedingte erhöhte Beschichtungstemperatur. Die grafische Auftragung in Abbildung 39 zeigt den Zusammenhang zwischen der während der Herstellung gemessenen Schichttemperatur und den später ermittelten WO_3 -Phasenanteilen⁸. Dabei wird eine exponentielle Korrelation zwischen Schichttemperatur und Oxidanteil deutlich. Da bei den hier betrachteten Proben unterschiedliche Parameter variiert wurden, kann zu diesem Zeitpunkt noch keine endgültige und genaue Aussage über den Zusammenhang von Schichttemperatur zu WO_3 -Anteil gemacht werden, jedoch ist sehr wahrscheinlich, dass einer besteht und die erhöhte Temperatur die Oxidation von W zu WO_3 begünstigt.

Die Proben aus den Durchgängen W_1, W_2, W_3 und W_4 wurden untersucht, um den Einfluss der Partikelgröße auf die resultierende Schicht zu bestimmen. Die Durchgänge W_1 und W_4 sowie die Durchgänge W_2 und W_3 waren jeweils identisch

⁸Die Schichttemperatur wurde während des Beschichtungsverfahrens mit einem Pyrometer gemessen.

bis auf die Partikelgröße. Im Fall von W_1 und W_2 betrug diese durchschnittlich 45 μm und für W_3 und W_4 20 μm . Die Analyse der Mikrostruktur zeigte keinen signifikanten Einfluss der Partikelgröße.

Zur Optimierung der Effizienz wurde das Trägergas bei den Proben A_SS_P_W_8/11/12 zwischen 2 und 3 slpm variiert. Die Schichtdicke stieg dabei von 40 μm auf 80 μm an, während die Phasenanteile und Porosität der Schicht im Wesentlichen unbeeinflusst blieben. Das bedeutet, dass bei einem Gasdurchfluss von 3 slpm das Pulver optimal in das Plasma befördert und effizient in Richtung des Substrats beschleunigt wird, sodass die gleiche Schichtdicke mit insgesamt weniger Pulver erreicht werden kann.

Da Wolfram eine höhere Schmelztemperatur besitzt als die Edelstahl- oder Titansubstrate, muss darauf geachtet werden, dass die Substrate nicht lokal zu stark erhitzen. Eine Möglichkeit ist die Erhöhung der Robotergeschwindigkeit. Bei den Proben A_SS_P_W_8/9/10 wurde die Robotergeschwindigkeit zwischen 250 mm/s und 750 mm/s variiert. Wie zu erwarten, ist die Schichtdicke antiproportional zur Robotergeschwindigkeit. Die gemessene Porosität scheint nicht beeinflusst zu sein. Die Robotergeschwindigkeiten wirkten sich dabei wie folgt auf die gemessene Schichttemperatur aus:

- 250 mm/s $\rightarrow$ 275 °C
- 500 mm/s $\rightarrow$ 226 °C
- 750 mm/s $\rightarrow$ 233 °C

Die Schichttemperatur steigt bei der geringeren Robotergeschwindigkeit. Unerwartet ist jedoch, dass bei der erhöhten Robotergeschwindigkeit die Schichttemperatur minimal höher, aber im Rahmen von Messungenauigkeiten ungefähr identisch ist. An dieser Stelle sollten weitere Tests bezüglich der Robotergeschwindigkeit gemacht werden, da es nach Abbildung 39 vorteilhaft zu sein scheint, niedrigere Schichttemperaturen zu haben.

Bei den Proben A_SS_W_7 und A_SS_P_W_8 wurde der Spritzabstand von 200 mm (W_7) auf 150 mm (W_8) reduziert. Erwartungsgemäß stieg die Schichtdicke minimal an, jedoch nicht so stark wie bei der Erhöhung des Trägergasflusses. Die Porosität blieb unverändert. Die gemessene Schichttemperatur stieg bei der Verringerung des Abstandes von 200 mm auf 150 mm um 41 °C.

Insgesamt blieb die Porosität bei allen Variationen der Herstellungsparameter ungefähr gleich, siehe Tabelle 14 und es war möglich, relativ dichte Schichten abzuschneiden. Da die Schichten teilweise sehr dünn oder uneben sind, kann die Messung der Porositäten fehlerbehaftet sein.

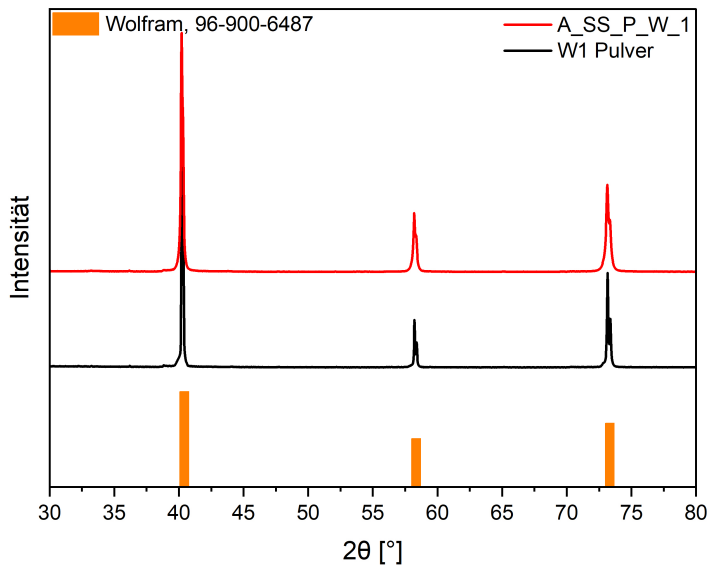


Abbildung 38: Exemplarisches Röntgendiffraktogramm einer mittels APS beschichteten Edelstahlplatte und des Pulvers W1.

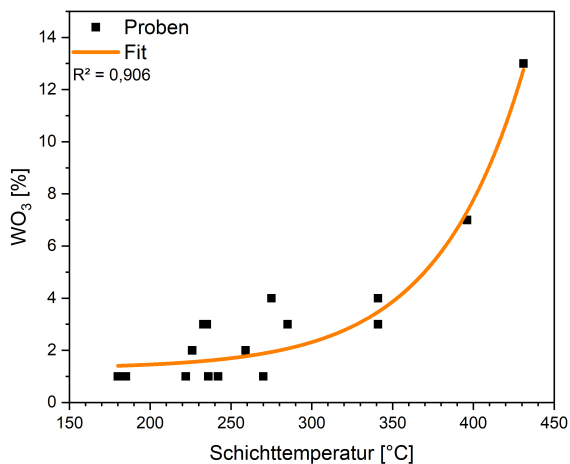


Abbildung 39: Mittels der Rietveld-Methode ermittelte WO₃-Anteile in Abhängigkeit der während der Deposition gemessenen Schichttemperatur.

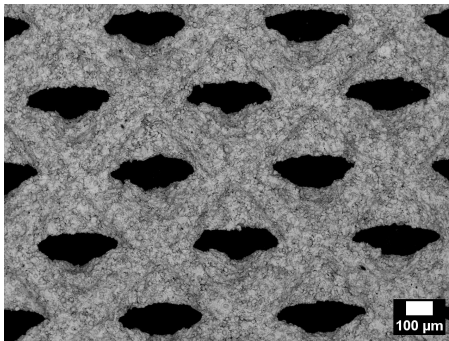
VPS

Um Wolfram ohne signifikante Oxidation abzuscheiden, wurde neben APS noch VPS als Beschichtungsmethode gewählt. Hierfür wurde das Wolframpulver W3 verwendet. Für die Beschichtung wurde die Vakuumkammer zunächst auf einen Druck von 0,09 mbar evakuiert und dann mit Argon auf 80 mbar geflutet. So wird verhindert, dass die geschmolzenen Wolframpartikel während ihrer Trajektorie zum Substrat oxidieren können. Die Prozessparameter sind in Tabelle 15 dargestellt. Eine weitere Herausforderung hierbei ist, die Titanstreckmetalle nicht während der Deposition zu beschädigen. Um die thermische Belastung, die das Titanstreckmetall erfährt, so gering wie möglich zu halten, wurden verschiedene Maßnahmen getroffen. Zum einen sind die 80 mbar Kammerdruck die durch die Flutung mit Argon erreicht wurden etwas höher als üblich für VPS-Beschichtungen, sodass die Länge der Plasmaflamme verringert wurde. Des Weiteren wurde ein hoher Spritzabstand von 475 mm und die höchstmögliche laterale Verfahrensgeschwindigkeit von 500 mm/s gewählt, siehe Tabelle 15. Die so beschichtete Probe (V_Ti_EM_W_1) zeigte jedoch eine ungleichmäßige Beschichtung und Anzeichen von Oxidation auf der Rückseite als Resultat des *Oversprays*.

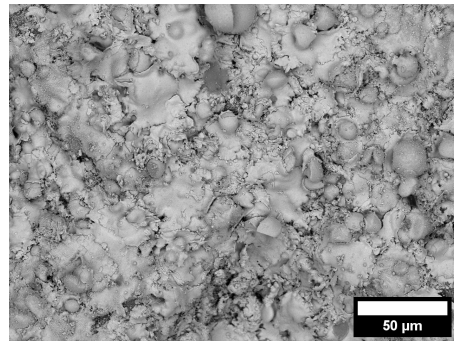
Um die Überlaufgeschwindigkeit des Plasmabrenners zu erhöhen und damit die lokale thermische Belastung zu verringern, wurde diese im Anschluss nicht mehr lateral verfahren, sondern in einem Winkelbereich von 48° geschwenkt. Mit der maximalen Winkelgeschwindigkeit 100°/s und dem Spritzabstand 475 mm ergibt sich so eine laterale Geschwindigkeit von etwa 830 mm/s. Die Beschichtung bei V_Ti_EM_W_4 zeigte sich auf diese Weise gleichmäßiger und die Oxidation auf der Rückseite des Substrats wurde augenscheinlich verringert, die resultierende Schicht war jedoch zu dünn bzw. wurde das Substrat nicht vollständig bedeckt. Deshalb wurde bei der finalen Beschichtung (V_Ti_EM_W_6) die Anzahl der Überläufe von 2 auf 6 erhöht, außerdem wurde der Plasmabrenner nach jedem Überlauf für 1 s angehalten, um die thermische Belastung weiter zu verringern. Die Beschichtung von V_Ti_EM_W_6 wirkt homogen, die Rückseite zeigt keine Anzeichen von Oxidation. V_Ti_EM_W_6 ist in Abbildung 40 dargestellt. Eine Beschichtung mit einem schwenkenden Plasmabrenner führt theoretisch dazu, dass der Spritzabstand und der Auftreffwinkel nicht auf der gesamten Probe identisch sind, diese Unterschiede wurden in Kapitel A.8 im Anhang berechnet und als vernachlässigbar eingeordnet. Die röntgenographische Untersuchung der Streckmetalle zeigt keine Oxidation des Wolframs, lediglich ein schwaches Titansignal vom unterliegenden Streckmetall ist bei den nicht vollständig beschichteten Streckmetall zu sehen, siehe Abbildung 41.

Tabelle 15: Herstellungsparameter der Titanstreckmetalle mit Wolframbeschichtungen mittels VPS.

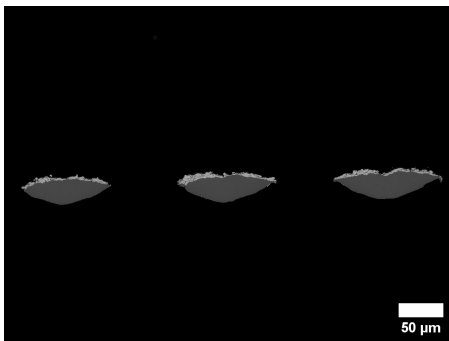
Probe	Pr. Gas [slpm]	Sek. Gas [slpm]	Strom [A]	R.-Geschw. [mm/s]	Zyklen
V_Ti_EM_W_1	Ar: 38	H ₂ : 12	750	500	2
V_Ti_EM_W_4	Ar: 38	H ₂ : 12	750	830	2
V_Ti_EM_W_6	Ar: 38	H ₂ : 12	750	830	6



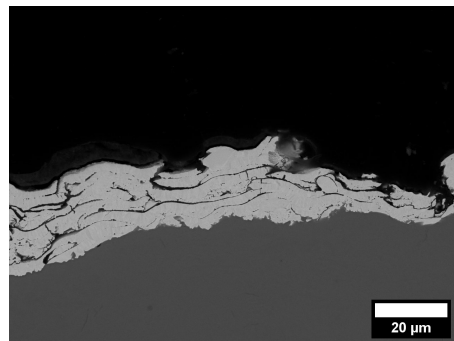
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 40: REM-Aufnahmen (BSE) der Oberfläche (a & b) und des Querschliffs (c & d) von V_Ti_EM_W_6.

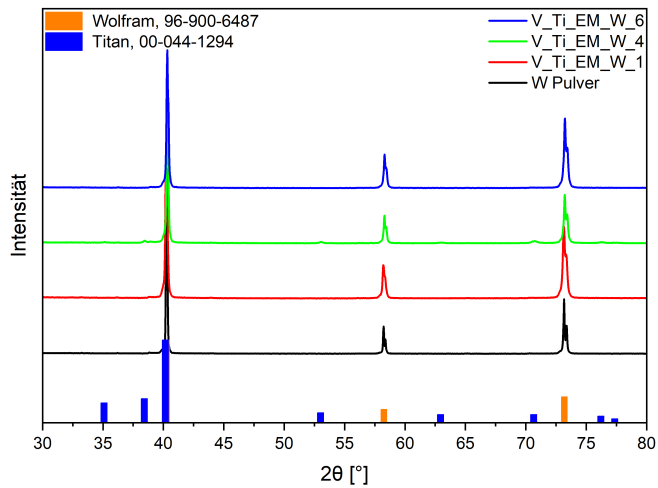


Abbildung 41: Röntgendiffraktogramme der mittels VPS beschichteten Titanstreckmetalle und des Wolframpulvers.

5.1.4. Nb

Niob ist ein weiteres Material, mit welchem versucht wurde, eine edelmetallfreie Korrosionsschutzschicht auf PTLs herzustellen. Insgesamt wurden drei unterschiedliche Methoden für die Abscheidung von Niob benutzt, APS, CGS und MS. Zusätzlich wurden mehrere Zweischichtsysteme aus Niob und Titan und Legierungen aus Niob und Titan hergestellt, siehe Kapitel 5.2.1 und 5.3.1.

APS

Um Niob als potenzielle Schutzschicht für PTLs zu untersuchen, wurde Niobpulver mittels APS auf Ti EMS-Substrate und Titanstreckmetalle (Ti EM) abgeschieden, die Prozessparameter sind in Tabelle 16 dargestellt. Die Abscheidung von Niob wird detaillierter in Kapitel 5.2.1 betrachtet, in dem Nb nicht direkt auf Titansubstrate, sondern auf Edelstahlsubstrate, die zuvor mit Titan beschichtet worden sind, abgeschieden wurde.

Tabelle 16: Herstellungsparameter für Niobschichten mittels APS

Probe	Pr. Gas [slpm]	Sek. Gas [slpm]	Strom [A]	R.-Geschw. [mm/s]
A_Ti_EMS_Nb	Ar: 100	He: 15	430	500
A_Ti_EM_Nb	Ar: 100	He: 15	500	750

Als Trägergas wurde 2,5 slpm Argon genutzt, der Spritzabstand betrug 150 mm. Es wurden 5 Beschichtungszyklen mit 4 bar Frontkühlung durchgeführt.

Abbildung 42 zeigt die abgeschiedene Nb-Schicht auf ein Ti_EMS-Substrat (a) sowie den Querschliff und die Oberfläche eines Titanstreckmetalls (b und c). A_Ti_EMS_Nb_1 hat dabei eine Dicke von 74 (17) μm und eine Porosität von 7 %, A_Ti_EM_Nb_1 hat eine Schichtdicke von 57 (12) μm und 5 % Porosität. Der entscheidende Unterschied für den Anwendungsfall ist, dass das Ti_EMS-Substrat verschlossen und damit unbrauchbar ist, während bei dem Streckmetall die Öffnungen, wenn auch verringert, noch vorhanden sind, sodass der Medientransport noch stattfinden kann. Die unterschiedlichen Graustufen in den Schichten geben einen deutlichen Hinweis darauf, dass es während der Deposition zur Oxidation des Pulvers kam, dieses wird in Kapitel 5.2.1 genauer untersucht.

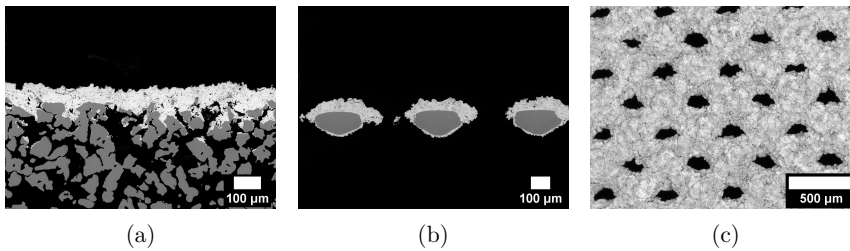


Abbildung 42: REM-Aufnahmen (BSE) von A_Ti_EMS_Nb (a) und A_Ti_EM_Nb (b & c).

CGS

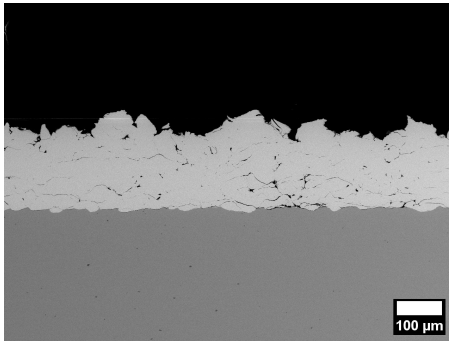
Um Niob oxidfrei abzuscheiden, wurde neben APS auch CGS als Methode untersucht. Die Prozessparameter sind in Tabelle 17 dargestellt. Nachdem durch verschiedene Vorversuche und die Titanbeschichtung mittels CGS das Prozessfenster für die erfolgreiche Abscheidung von Nb bereits eingeschränkt werden konnte, wurde zunächst der Einfluss der Gaseinlasstemperatur systematisch zwischen 500 °C und 1100 °C untersucht. Abbildung 43 zeigt Querschliffe von C_SSP_P_Nb_500 (a), C_SSP_P_Nb_700 (b), C_SSP_P_Nb_900 (c) und C_SSP_P_Nb_1100 (d). Die Schichtdicke ist in Tabelle 18 aufgeführt. Auffallend ist die besonders hohe Schichtdicke bei einer Gaseinlasstemperatur von 900 °C. Die Depositionseffizienz ist also bei dieser Temperatur am höchsten. Dass bei dieser Temperatur am wenigsten Niobpartikel vom Substrat abprallen, könnte eine Mischung aus zwei Gründen sein: Die Partikelgeschwindigkeit ist kleiner als bei 1100 °C und gleichzeitig sind die Partikel durch die erhöhte Temperatur leichter plastisch verformbar als bei 500 °C und 700 °C und halten so besser auf dem Substrat und aneinander. Alle über ImageJ ermittelten Porositäten sind sehr gering, wobei die Proben mit den Gaseinlasstemperaturen 1100 °C und 900 °C die geringsten aufweisen, siehe Tabelle 18. Die etwas erhöhte Porosität bei niedrigeren Temperaturen ist darauf zurückzuführen, dass die kälteren und langsameren Partikel sich beim Aufprall weniger plastisch verformen. Dieses Phänomen ist besonders bei der Beschichtung der Streckmetalle gut zu erkennen, siehe Abbildung 44. Bei den Streckmetallen ist zu erkennen, dass eine höhere Gaseinlasstemperatur die Haftung der Partikel eindeutig verbessert hat und die Streckmetalle vollständiger bedeckt sind. Abbildung 45 zeigt die Röntgendiffraktogramme für die Nb-Schichten bei unterschiedlichen Temperaturen und zeigt, dass bei keiner Gaseinlasstemperatur eine signifikante Oxidation des Pulvers stattfindet.

Tabelle 17: Herstellungsparameter der mittels Kaltgasspritzen abgeschiedenen Schichten aus Niob.

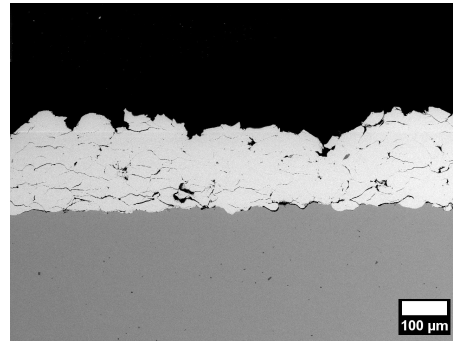
Probe	Gaseinlasstemperatur [°C]	Gaseinlassdruck [bar]	SOD. [mm]	R.-Geschw. [mm/s]	Zyklen
C_SSP_P_Nb_1100	1100	50	100	1000	5
C_SSP_P_Nb_900	900	50	100	1000	5
C_SSP_P_Nb_700	700	50	100	1000	5
C_SSP_P_Nb_500	500	50	100	1000	5
C_Ti_EM_Nb_1	1100	50	100	1000	1
C_Ti_EM_Nb_2	900	50	100	1000	1
C_Ti_EM_Nb_3	500	50	100	1000	1

Tabelle 18: Gemessene Schichtdicken und Porositäten der mit Niob beschichteten Streckmetalle bei unterschiedlichen Gaseinlasstemperaturen.

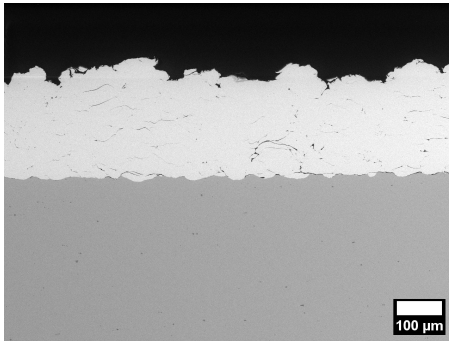
Probe	Schichtdicke (σ) [μm]	Porosität [%]
C_SSP_P_Nb_1100	165 (26)	1
C_SSP_P_Nb_900	236 (17)	1
C_SSP_P_Nb_700	181 (26)	4
C_SSP_P_Nb_500	161 (40)	3



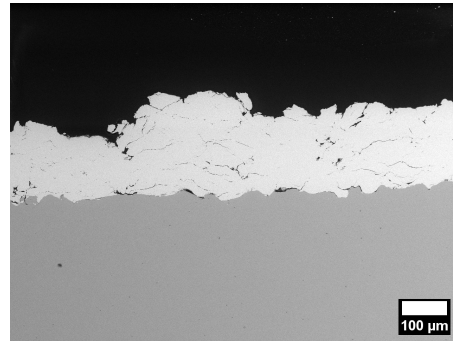
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 43: REM-Aufnahmen (BSE) der Querschliffe der mittels CGS gespritzten Edelstahlplatten bei unterschiedlichen Gaseinlasstemperaturen, C_SS_P_Nb_500 (a), C_SS_P_Nb_700 (b), C_SS_P_Nb_900 (c) und C_SS_P_Nb_1100 (d).

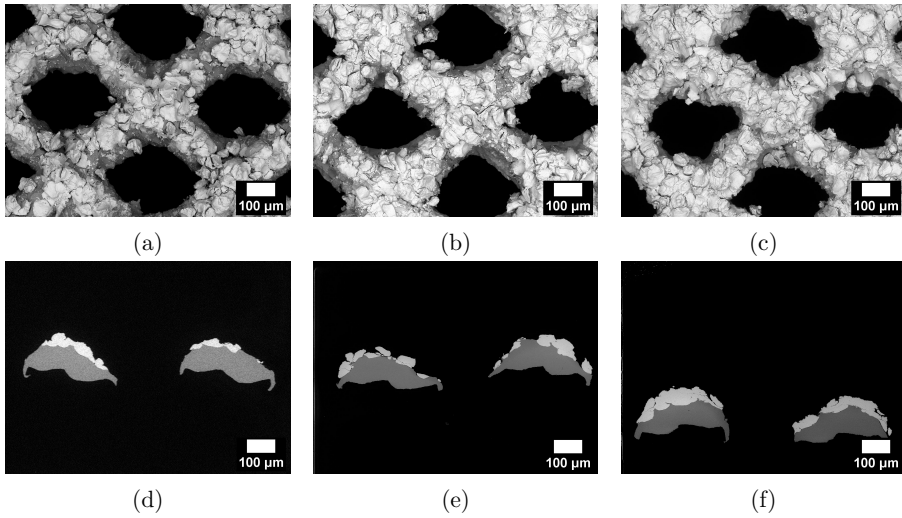


Abbildung 44: REM-Aufnahmen (BSE) von der Oberfläche und des Querschliffs von C_Ti_EM_Nb_3 (500 °C) (a & d), C_Ti_EM_Nb_2 (900 °C) (b & e) und C_Ti_EM_Nb_1 (1100 °C) (c & f).

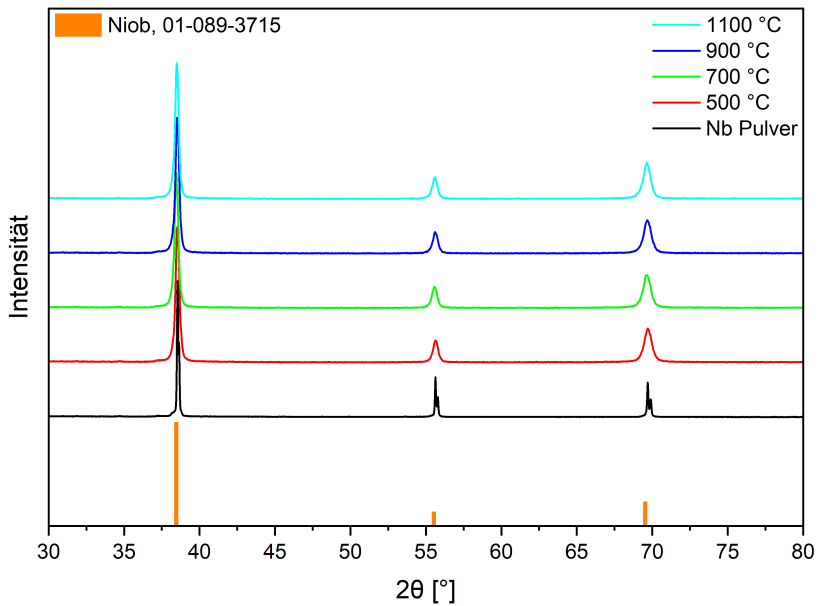


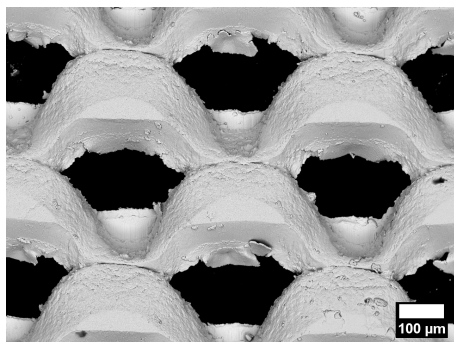
Abbildung 45: Röntgendiffraktogramme der mittels CGS mit Niob beschichteten Edelstahlplatten und des verwendeten Pulvers.

MS

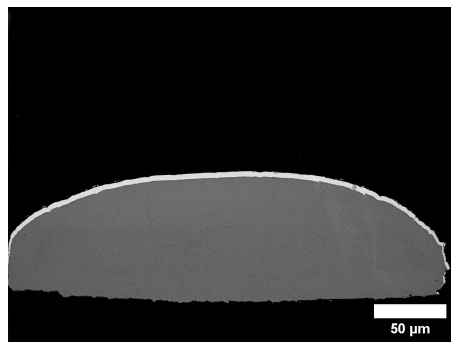
Niob kann ebenfalls mittels MS direkt auf Titansubstrate abgeschieden werden. Die Vorteile der Abscheidung von Schichten mit unterschiedlichen Methoden wurden bereits in Kapitel 5.1.2 erläutert. Weitere Details zu den mittels MS hergestellten Niobschichten finden sich in Kapitel 5.2.1. Die Beschichtungsparameter sind in Tabelle 19 dargestellt. Diese führen, wie in Abbildung 46 zu sehen ist, zu einer dichten, 3,6 (0,1) μm dicken Schicht, welche die Vorderseite des Titanstreckmetalls umschließt.

Tabelle 19: Prozessparameter für S_Ti_EM_Nb in der CemeCon CC800/9 Sputteranlage.

Beschichtung	Nb
Heizung [W]	500
Mittelheizung [W]	2000
Anfangsdruck [mbar]	$4 \cdot 10^{-5}$
Prozessdruck [mbar]	580
Ar-Fluss[sccm]	druckreg.
Kr-Fluss [sccm]	200
Kathodenleistung [W]	5000
Bias [V]	-90
Sputterdauer [s]	9000



(a)



(b)

Abbildung 46: REM-Aufnahmen (BSE) von S_Ti_EM_Nb.

5.1.5. Ta

Tantal wird in der Literatur ebenfalls oft wegen seiner Korrosionseigenschaften diskutiert [25] [138]. Jedoch gibt es auch hier keine expliziten Untersuchungen in einem PEM-Elektrolyseur. Deshalb wird im folgenden Kapitel die Abscheidung von Tantal mittels CGS und MS untersucht. APS wurde dieses Mal direkt als Methode ausgeschlossen, da es in den vorangegangenen Versuchen stets zu einer unerwünschten Oxidation des Pulvers kam.

CGS

Tantal wurde sowohl auf Edelstahlplatten als auch auf Titanstreckmetalle abgeschieden, die Parameter sind in Tabelle 20 aufgelistet. Der Einfluss der Gaseinlasstemperatur auf die Schicht wurde mikroskopisch und röntgenographisch untersucht. Tabelle 21 zeigt die unterschiedlichen Schichtdicken und Porositäten der Tantalschichten auf Edelstahlplatten. Morphologisch lässt sich zwischen den einzelnen Proben kein signifikanter Unterschied erkennen, siehe Abbildung 47 für einen Vergleich zwischen 1100 °C (a und b) und 500 °C (c und d) Gaseinlasstemperatur. Das könnte daran liegen, dass alle Temperaturen weit unter der Schmelztemperatur von 3020 °C liegen. Die Schichtdicke ist bei 900 °C am größten und mehr als doppelt so hoch wie bei 500 °C, was dafür spricht, dass bei 900 °C die effektivste Abscheidung stattfindet. Die Schichtdicke steigt zwischen 500 °C und 900 °C mit der Gastemperatur an, nimmt bei 1100 °C aber wieder um etwa 10 % ab. Das könnte daran liegen, dass die Partikel bei der erhöhten Temperatur duktiler sind und besser haften, jedoch bei 900 °C eine ausreichende Verformbarkeit erreicht haben, sodass die erhöhte Temperatur von 1100 °C sich hauptsächlich durch eine erhöhte Partikelgeschwindigkeit deutlich macht, die zu mehr Abprallern der Partikel von der Schicht führen kann. Auf der Oberfläche der Proben ist die Morphologie des Pulvers noch zu erkennen, denn es gibt sowohl größere Partikel als auch gesinterte Partikel, die aus sehr kleinen Primärpartikeln bestehen. Abbildung 48 zeigt, dass es möglich ist eine relativ dicke (72 (17) µm) Tantalschicht auf einem Titanstreckmetall zu deponieren. Dabei sind jedoch vereinzelt Risse in der Schicht oder zwischen Schicht und Substrat zu erkennen. Die Schicht wurde bei 500 °C deponiert, um das Titanstreckmetall am wenigsten zu belasten. Auf Grundlage der bisherigen Ergebnisse lässt sich vermuten, dass die Tantalschicht auf dem Streckmetall durch eine höhere Gaseinlasstemperatur weiter verbessert werden könnte, vorausgesetzt, die Belastungen für die Streckmetalle werden nicht zu hoch, sodass diese sich verformen oder oxidieren. Die röntgenographische Untersuchung ist in Abbildung 49 dargestellt. Wie auch schon bei den anderen Kaltgasschichten sind bei allen Gaseinlasstemperaturen keine Oxide mittels XRD zu finden, was zusammen mit

der einheitlichen Graustufe darauf hinweist, dass das Tantalpulver nicht signifikant während der Deposition oxidiert ist.

Tabelle 20: Herstellungsparameter der mittels Kaltgasspritzen abgeschiedenen Schichten aus Tantal.

Probe	Gaseinlasstemperatur [°C]	Gaseinlassdruck [bar]	SOD. [mm]	R.-Geschw. [mm/s]	Zyklen
C_SSP_P_Ta_1100	1100	50	120	2000	5
C_SSP_P_Ta_900	900	50	120	2000	5
C_SSP_P_Ta_700	700	50	120	2000	5
C_SSP_P_Ta_500	500	50	120	2000	5
C_Ti_EM_Ta	500	40	120	2000	6

Tabelle 21: Gemessene Schichtdicken und Porositäten der mit Ta beschichteten Edelstahlplatten bei unterschiedlichen Gaseinlasstemperaturen.

Probe	Schichtdicke (σ) [μm]	Porosität [%]
C_SSP_P_Ta_1100	264 (18)	< 1
C_SSP_P_Ta_900	290 (11)	1
C_SSP_P_Ta_700	188 (16)	< 1
C_SSP_P_Ta_500	138 (16)	1

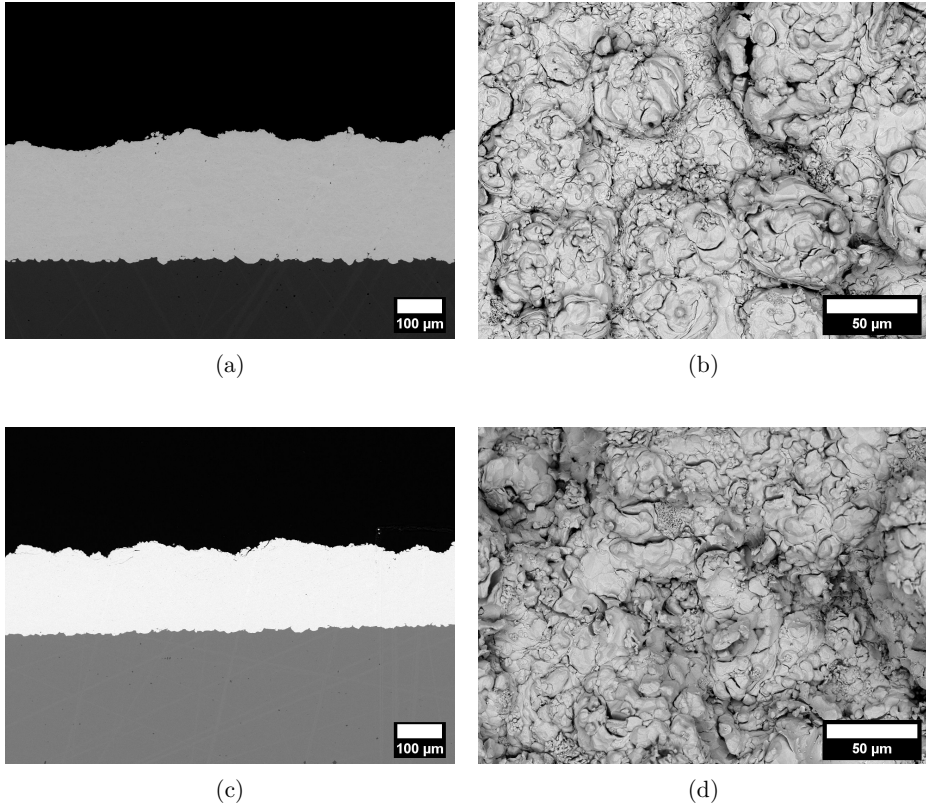


Abbildung 47: REM-Aufnahmen (BSE) der Oberfläche und des Querschliffs von C_SSP_P-Ta_1100 (a & b) und C_SSP_P-Ta_500 (c & d).

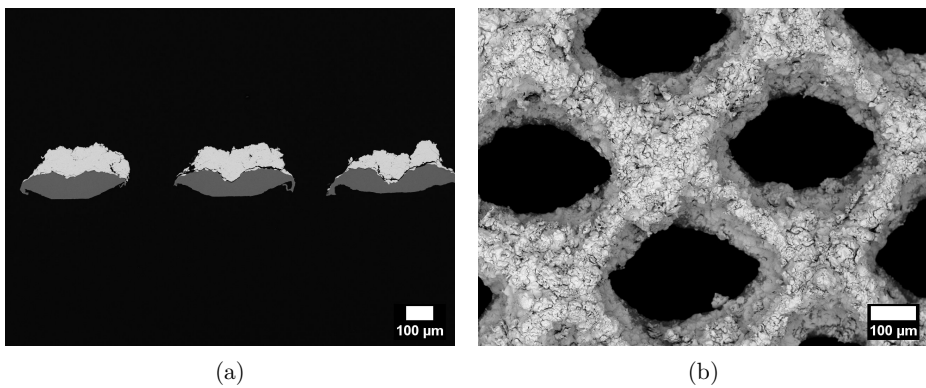


Abbildung 48: REM-Aufnahmen (BSE) der Oberfläche und des Querschliffs von C_Ti_EM-Ta.

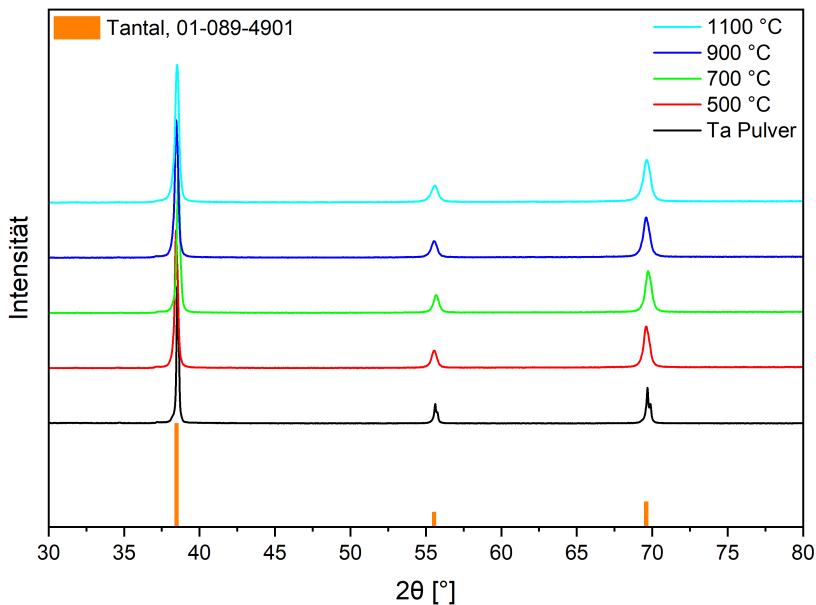


Abbildung 49: Röntgendiffraktogramme der mittels CGS mit Tantal beschichteten Edelstahlplatten und des verwendeten Pulvers

MS

Zusätzlich wurde mittels MS eine 1,4 (0,1) μm dicke Tantalschicht auf ein Titanstreckmetall abgeschieden. Tabelle 22 zeigt die Prozessparameter. Die Beschichtungen wurden mit der Anlage CS400S durchgeführt, deren Prozessparameter sich leicht von denen der zuvor verwendeten Anlage unterscheiden. Dies liegt unter anderem daran, dass die CS400S vorrangig für Forschungszwecke konzipiert wurde, insbesondere für die gleichzeitige Abscheidung mehrerer Komponenten und weniger auf industrielle Anwendungen ausgelegt ist. Darüber hinaus führt die kleinere Kammergröße zu einem niedrigeren Anfangsdruck und dazu, dass weniger Substrate gleichzeitig beschichtet werden können. Die Anordnung aller Targets auf derselben Seite ermöglicht zudem eine homogenere Schichtausbildung ohne ausgeprägte Lamellenstruktur. Wie in Abbildung 50 zu sehen ist, handelt es sich um eine dichte Schicht auf der Vorderseite des Titanstreckmetalls.

Tabelle 22: Prozessparameter von S_Ti_EM_Ta in der CS400S Sputteranlage.

Beschichtung	Ta
Temperatur [°C]	700
Anfangsdruck [mbar]	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Prozessdruck [mbar]	$5 \cdot 10^{-3}$
Ar-Fluss [sccm]	druckreg.
Kathodenleistung [W]	300
Sputterdauer [s]	10800

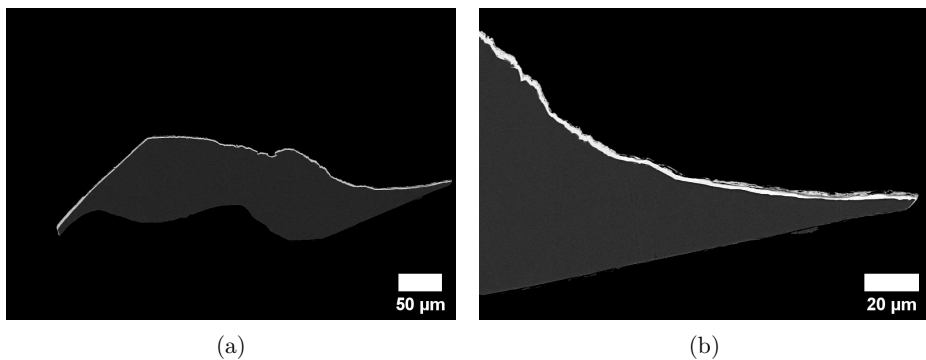


Abbildung 50: REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von S_Ti_EM_Ta. In (b) sind rechts oberhalb der Schicht helle Bereiche zu erkennen, die vermutlich auf Präparationsartefakte zurückzuführen sind. Beim Aushärten des Epoxids kann sich eine Lücke zwischen Probe und Einbettmittel bilden, in der sich beim Schleifen und Polieren Partikel absetzen, die anschließend im REM sichtbar werden.

5.2. Zweischichtsysteme

5.2.1. Ti+Nb

Um die konventionelle Platin-Titan-PTL durch eine Kombination von Edelstahl mit Titan und einer Niobschicht ersetzen zu können, wurde die Abscheidung von Niob auf mit Titan beschichteten Edelstahls substraten untersucht. Dafür wurden APS, CGS und MS benutzt. Die Beschichtung von Edelstahl mit einer Titan-Niob-Schicht wurde zum einen durchgeführt, um die Ergebnisse von Stiber et al. hinsichtlich der elektrochemischen Stabilität und Performance zu reproduzieren [24]. Zum anderen erfüllt die Titan-Zwischenschicht mehrere funktionale Zwecke: Sie stellt im Fall nicht vollständig dichter Niobschichten eine zusätzliche Schutzbarriere des Edelstahls dar und könnte

es potenziell ermöglichen, die Niobschichtdicke zu reduzieren, was relevant wäre, denn Titan ist kostengünstiger. Zudem vergrößert die Titanschicht, insbesondere bei APS und CGS, den Abstand zur MEA und damit zum sauersten Bereich des Elektrolyten, was vor allem für eine unbeschichtete Rückseite relevant wäre.

Titan+Niob mittels APS

Die Depositionsparameter der Niobschichten sind in Tabelle 23 dargestellt, die Schichten wurden auf mit Titan beschichteten Edelstahlsubstraten deponiert, vergleiche die Parameter von A_SS_P_Ti_1 in Tabelle 7. Die Schichtdicken, Porositäten und mittels Rietveld ermittelten Phasenanteile sind in Tabelle 24 dargestellt, die einzelnen Rietveld-Analysen sind im Anhang in Abbildung 101.

Tabelle 23: Herstellungsparameter für Niobschichten mittels APS auf mit Titan beschichtete Edelstahlplatten (A_SS_P_Ti_1 in Tabelle 7).

Probe	Pr. Gas [slpm]	Sek. Gas [slpm]	Strom [A]	SOD. [mm]	Zyklen
A_SS_P_Ti_Nb_1	Ar: 100	He: 15	500	150	5
A_SS_P_Ti_Nb_2	Ar: 100	He: 15	500	100	10
A_SS_P_Ti_Nb_3	Ar: 100	He: 15	460	150	5

Tabelle 24: Durch die Rietveld-Methode ermittelte Phasenanteile der SS-Substrate, die zuerst mit Ti und dann mit Nb mittels APS beschichtet wurden. Die Schichtdicken und Porositäten beziehen sich nur auf die Niobschicht.

Probe	Nb [%]	Nb _y O _x [%]	Schichtdicke (σ) [μ m]	Porosität [%]
A_SS_P_Ti_Nb_1	70	30	72 (14)	5,6
A_SS_P_Ti_Nb_2	73	27	153 (12)	5,3
A_SS_P_Ti_Nb_3	72	28	69 (11)	5,4

Abbildung 51 zeigt den Querschliff von A_SS_P_Ti_Nb_1. Die dazugehörigen Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 52 dargestellt. Auch hier kam es bei der Abscheidung von Niob zu der Bildung von Oxidphasen, was auch in den REM-Aufnahmen ersichtlich ist. Die Versuche machen deutlich, dass keiner der variierten Parameter einen signifikanten Einfluss auf die Oxidbildung innerhalb der Schicht hat, sodass die Abscheidung von Niob mittels APS nicht weiter in Betracht gezogen wird.

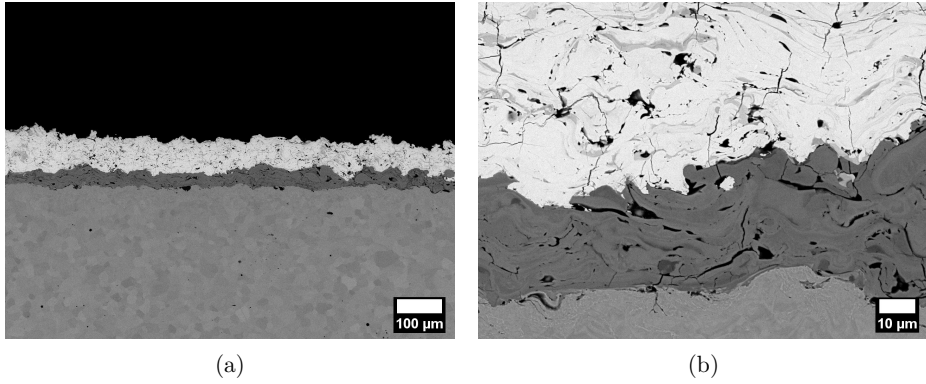


Abbildung 51: REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von A_SS_P_Ti_Nb_1.

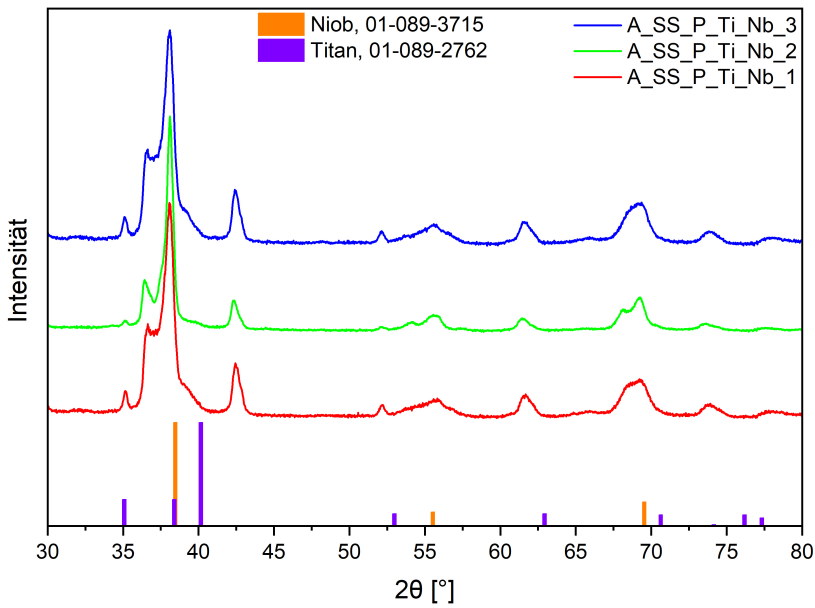


Abbildung 52: Röntgendiffraktogramme der mittels APS abgeschiedenen Ti-Nb-Doppelschichten.

Ti (APS) + Nb (MS)

Neben APS war es auch möglich, die mit Titan beschichteten Substrate mittels

MS mit Niob zu beschichten. Die Parameter sind in Tabelle 19 dargestellt. Abbildung 53d zeigt die 3,2 (0,5) μm dicke Niobschicht auf einer vorher mit Titan beschichteten (Parameter identisch zu A_SS_P_Ti_1) Edelstahlplatte und einem Streckmetall, AS_SS_EM_Ti_Nb. Dabei zeigt sich deutlich eine säulenartige Struktur der Niobschicht. Zwischen den Säulen sind häufig Lücken zu erkennen, die die Schutzwirkung der Schicht verschlechtern. Die Struktur der Niobschicht folgt aus der rauen Oberfläche der Titanschicht und müsste in diesem Fall zunächst auf eine hohe Dichte optimiert werden. Für den Einsatz im Elektrolyseur ist aufgrund des oxidierten Titans offensichtlich, dass mit diesen PTLs keine hohen Leistungsfähigkeiten erreicht werden können. Die Herstellung der Proben war dennoch aus Sicht der Schichtentwicklung sinnvoll, da es sich um die ersten erfolgreich hergestellten Hybridschichten aus thermischem Spritzen und Magnetron-Sputtern handelt. Diese zeigen, dass die Kombination beider Verfahren prinzipiell möglich ist und sich perspektivisch auch auf CGS-abgeschiedene Titanschichten übertragen ließe.

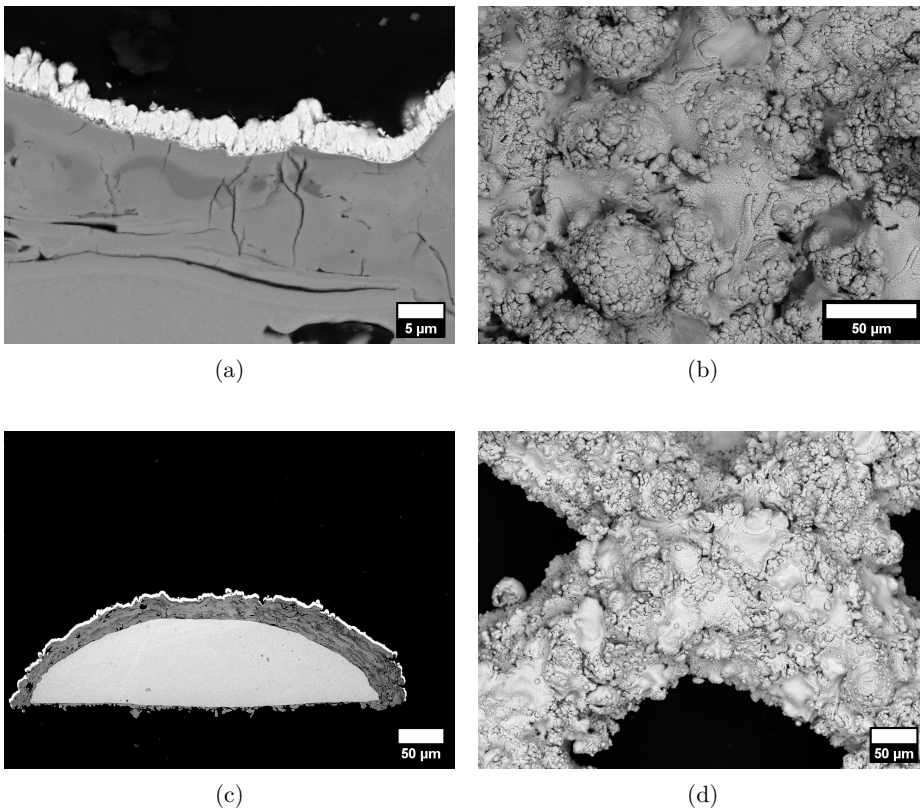


Abbildung 53: REM-Aufnahmen (BSE) der Querschliffe und Oberflächen einer Edelstahlplatte und eines Edelstahlstreckmetalls welche zunächst mittels APS mit Titan und dann mittels MS mit Niob beschichtet wurden.

CGS

Da CGS sich bisher als erfolgreichste thermische Spritzmethode für die Abscheidung von Metallen erwiesen hat, wurde auch damit versucht, ein Zweischichtsystem aus Titan und Niob auf ein Edelstahlstreckmetall abzuscheiden. Die Parameter sind in Tabelle 25 dargestellt. Bei den beschichteten Streckmetallen handelt es sich um C_SS_EM_Ti_13_D mit einer Titanschichtdicke von etwa 60 µm und C_SS_EM_Ti_12_D mit einer Titanschichtdicke von etwa 48 µm. Für die Niobabscheidung wurde die Gaseinlasstemperatur in zwei Varianten getestet: 500 °C und 1100 °C. Beim Vergleich wird sichtbar, dass die höhere Gaseinlasstemperatur von 1100 °C (Abbildung 54 (a und b)) zu einer besseren Bedeckung der Titanschicht geführt hat als die niedrigere Temperatur von 500 °C (Abbildung 54(c und d)). In beiden Fällen ist die Herstellung eines Zweischichtsystems mittels CGS möglich, ohne die Öffnungen des Streckmetalls zu verschließen.

Tabelle 25: Herstellungsparameter der mittels Kaltgasspritzen abgeschiedenen Schichten aus Niob auf mit Titan beschichtete Edelstahlstreckmetalle.

Probe	Gaseinlasstemperatur [°C]	Gaseinlassdruck [bar]	SOD. [mm]	R.-Geschw. [mm/s]	Zyklen
C_SS_EM_Ti_13_Nb_1	1100	50	100	1000	1
C_SS_EM_Ti_12_Nb_3	500	50	100	1000	1

C_SS_EM_Ti_13_Nb_1 wurde auf C_SS_EM_Ti_13 und C_SS_EM_Ti_12_Nb_3 wurde auf C_SS_EM_Ti_12 abgeschieden.

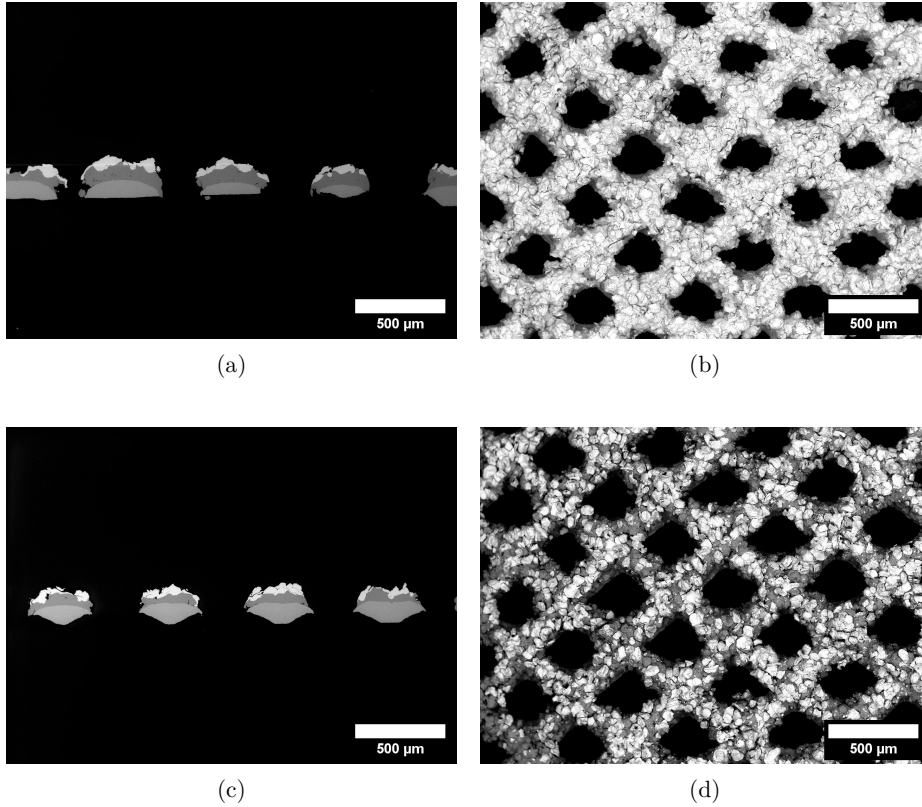


Abbildung 54: REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs und der Oberfläche von C_SS_EM_Ti_13_Nb_1 (a & b) und C_SS_EM_Ti_12_Nb_3 (c & d).

MS

Für den Korrosionsschutz ist es wichtig, dichte Schichten abzuscheiden. Die Beschichtung von PTLs, die Rundungen haben, ist daher besonders anspruchsvoll. Wie im Kapitel 5.1.1 gezeigt, müssen die Prozessparameter optimiert werden, um die Dichte zu erhöhen. Das wird in diesem Kapitel anhand der Ti-Nb-Doppelschicht gezeigt. Die Parameter des ursprünglichen Prozesses sowie die zwei Anpassungen zur Verbesserung der Dichte sind in Tabelle 26 dargestellt.

Tabelle 26: Herstellungsparameter für die Optimierung der Mikrostruktur des Titan-Niob-Doppelschichtsystems in der CemeCon CC800/9 Sputteranlage.

Beschichtung	Ti_Nb_1	Ti_Nb_2	Ti_Nb_3
Heizung [W]	1000	3000	3000
Mittelheizung [W]	2000	6000	6000
Anfangsdruck [mbar]	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Prozessdruck [mbar]	580	580	580
Ar-Fluss [sccm]	druckreg.	druckreg.	druckreg.
Kr-Fluss [sccm]	200	200	200
Kathodenleistung [W]	5000	5000	2500
Bias [V]	-90	-90	-200
Sputterdauer Ti [s]	2400	2400	4800
Sputterdauer Nb [s]	4700	4700	9400

Abbildung 55 zeigt die Mikrostrukturen der drei gesputterten Doppelschichtsysteme aus Titan und Niob auf Silizium-Wafern⁹. S_Si_W_Ti_Nb_1 ((a) und (b)) wurde mit den bisher entwickelten Parametern hergestellt und besitzt eine etwa 3,2 μm dicke Titanschicht und eine 2,2 μm dicke Niobschicht. Die Mikrostruktur zeigt eine ausgeprägte Säulenstruktur. In dieser sind sowohl bei der Oberfläche als auch beim Querschnitt Lücken zwischen den Säulen zu erkennen. Die mittels ImageJ ermittelte Porosität beträgt hier etwa 2 %. Um diese zu reduzieren, wurden weitere Beschichtungsversuche durchgeführt. In S_Si_W_Ti_Nb_2 ((c) und (d)) wurde die Beschichtungstemperatur erhöht, indem die Leistung der Heizungen verdreifacht wurde, um die Diffusionslänge der Adatome zu erhöhen, was einen deutlichen Einfluss auf die Mikrostruktur ausübt. Die markante Säulenstruktur ist nur noch in Ansätzen zu erkennen und die Schicht erscheint verdichtet. Bei den sonst gleichen Bedingungen verringerte sich die Schichtdicke von Titan auf 2,4 μm und Niob auf 1,7 μm . Bei S_Si_W_Ti_Nb_3 ((e) und (f)) wurde zusätzlich zur Temperatur noch der Bias von -90 V auf -200 V (Run 17) erhöht und die Kathodenleistung halbiert. Der Ansatz hierbei ist, dass während der Beschichtung eine Art Sputter-Ätzen stattfindet, denn der angelegte Bias beschleunigt auch die Plasmaionen in Richtung der Substrate. Adatome, die nicht ideal gelegen sind, werden dabei vermehrt entfernt. Außerdem soll die verlangsamte Wachstumsrate dafür sorgen, dass die Adatome ausreichend Zeit haben, sich auf der Oberfläche zu bewegen, um einen energetisch günstigen Platz zu erreichen. Die Schichtdicke sinkt hier erneut auf 1,9 μm für Titan und 1,5 μm für Niob, was ein Anzeichen dafür sein kann, dass das Sputter-Ätzen während der Beschichtung stattgefunden hat. Die Mikrostruktur ist

⁹Aufnahmen von Dr. Christian Dellen am Forschungszentrum Jülich, Institut für Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IMD-2).

nach den Anpassungen sehr dicht. Diese Optimierung wird auch in Abbildung 56 deutlich. Hier wird S_SS_EM_Ti_Nb_1 (a)¹⁰ mit S_SS_EM_Ti_Nb_3 (b) verglichen und es wird deutlich, dass die Lücken auf dem Streckmetall deutlich verschwunden sind, was die Schutzwirkung erhöht.

¹⁰Aufnahme von Dr. Doris Sebold am Forschungszentrum Jülich, Institut für Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IMD-2).

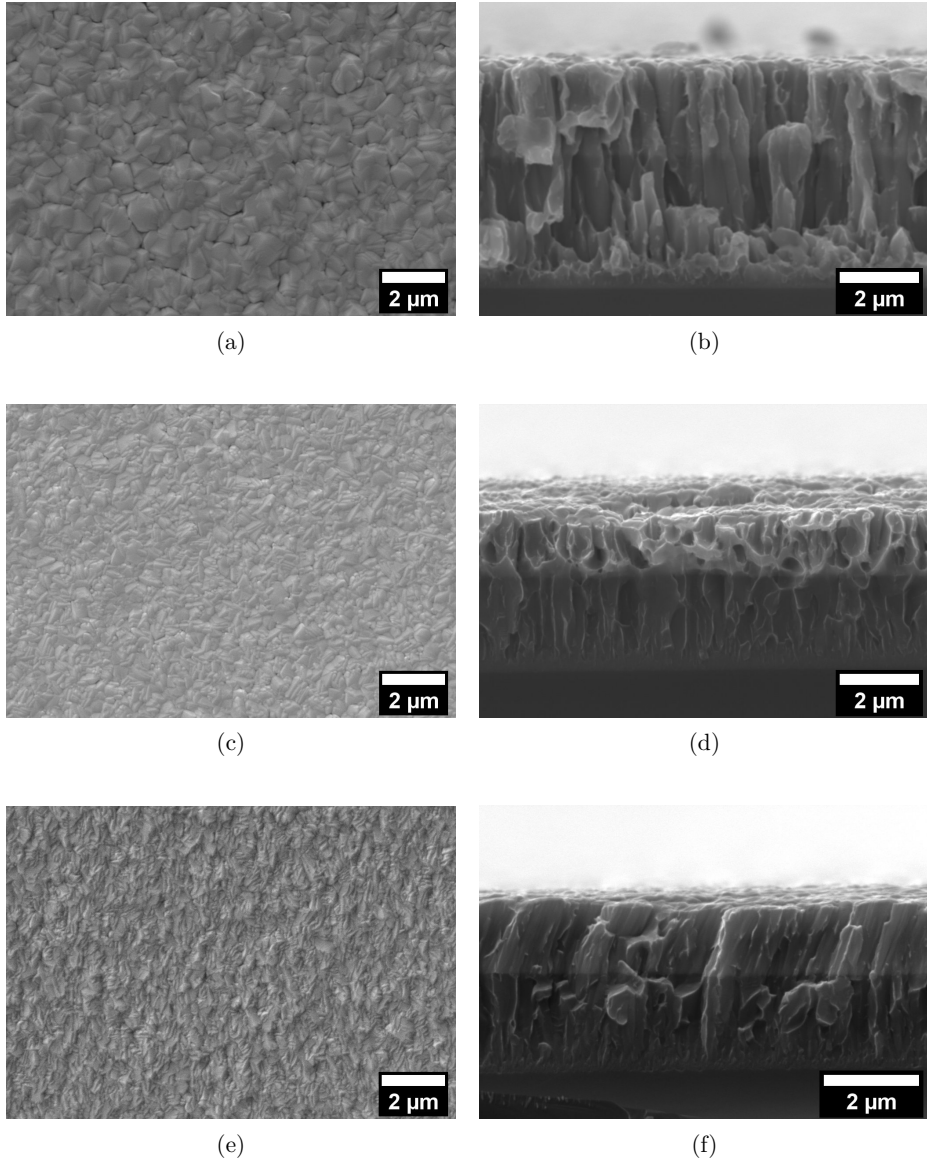


Abbildung 55: REM-Aufnahmen (BSE) von S_Si_W_Ti_Nb_1 (a & b), S_Si_W_Ti_Nb_2 (c & d) und S_Si_W_Ti_Nb_3 (e & f).

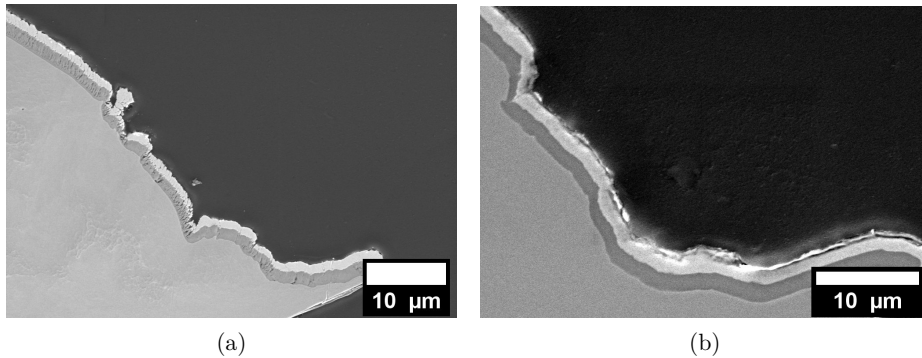


Abbildung 56: REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von S_SS_EM_Ti_Nb_1 (a) und S_SS_EM_Ti_Nb_3 (b). In (b) sind rechts oberhalb der Schicht helle Bereiche zu erkennen, die vermutlich auf Präparationsartefakte zurückzuführen sind. Beim Aushärten des Epoxids kann sich eine Lücke zwischen Probe und Einbettmittel bilden, in der sich beim Schleifen und Polieren Partikel absetzen, die anschließend im REM sichtbar werden.

5.2.2. TiN+NbN

Da es in der Literatur viele Beispiele gibt, wie das Nitrieren von Metallen den Korrosionsschutz erhöht, wurde nach einer Optimierung der Sputterparameter in Kapitel 5.2.1 eine TiN+NbN Doppelschicht deponiert [139] [140]. Die Parameter sind in Tabelle 27 dargestellt.

Tabelle 27: Prozessparameter für TiN_NbN-Schichten in der CemeCon CC800/9 Sputteranlage.

Beschichtung	TiN_NbN
Heizung [W]	3000
Mittelheizung [W]	6000
Anfangsdruck [mbar]	$4 \cdot 10^{-5}$
Prozessdruck [mbar]	580
Ar-Fluss [sccm]	280
Kr-Fluss [sccm]	200
N-Fluss [sccm]	Druckreg.
Kathodenleistung [W]	5000
Bias [V]	-200
Sputterdauer Ti [s]	5100
Sputterdauer Nb [s]	10500

Abbildung 57 zeigt einen beschichteten Wafer mit einer 1,4 (0,03) μm TiN- und einer 1,9 (0,04) μm dicken NbN-Schicht. Die Mikrostruktur zeigt sich dabei annähernd vollständig dicht, auch wenn noch eine Säulenstruktur zu erkennen ist. Abbildung 58 zeigt die gleiche Schicht auf einem Edelstahlstreckmetall.

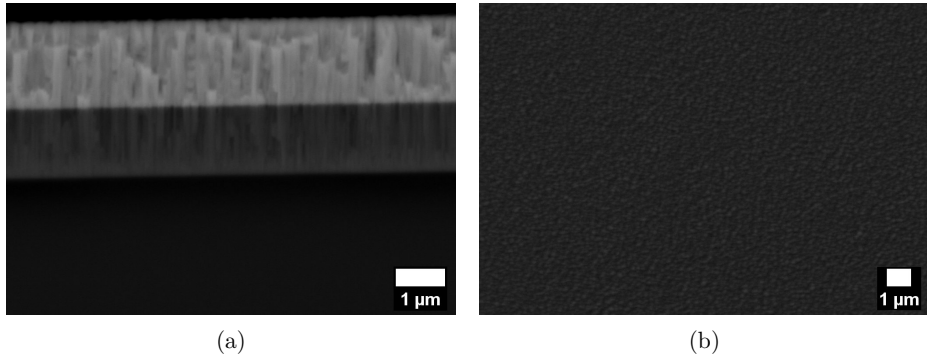


Abbildung 57: REM-Aufnahmen (BSE) von S_Si_W_TiN_NbN.

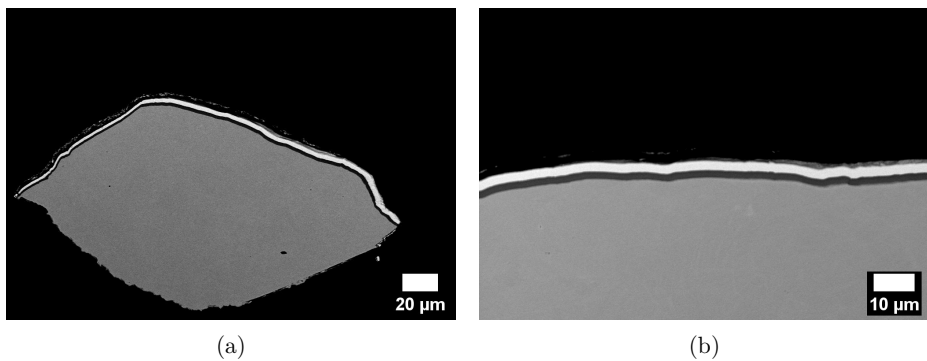


Abbildung 58: REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von S_SS_EM_TiN_NbN.

5.3. Legierungen

Wie schon in früheren Kapiteln beschrieben wurde, sorgen die korrosiven Bedingungen in der Umgebung der PTL dafür, dass Materialien in der Regel Oxidschichten bilden. So wurden hier unterschiedliche Legierungen hergestellt, mit dem Ziel, dass diese im Falle der Oxidation Oxidschichten mit einer, im Vergleich zu TiO_2 , erhöhten Leitfähigkeit bilden.

5.3.1. $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x$

Es wurden drei verschiedene TiNb-Legierungen mittels MS hergestellt, deren mittels EDX ermittelten Niobanteile liegen bei 3, 6 und 28 at.%. Die Prozessparameter sind in Tabelle 28 dargestellt.¹¹

Tabelle 28: Parameter zur Herstellung der TiNb-Legierungen mittels CemeCon CC800/9 Sputteranlage.

Beschichtung	$\text{Ti}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$	$\text{Ti}_{0,94}\text{Nb}_{0,06}$	$\text{Ti}_{0,72}\text{Nb}_{0,28}$
Heizung [W]	2000	2000	2000
Mittelheizung [W]	6000	6000	6000
Anfangsdruck [mbar]	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Prozessdruck [mbar]	580	580	580
Ar-Fluss [sccm]	druckreg.	druckreg.	druckreg.
Kr-Fluss [sccm]	200	200	200
Kathodenleistung 3x Ti-Target [W]	5000	5000	4000
Kathodenleistung 1x Nb-Target [W]	500	1000	5000
Bias [V]	-200	-200	-200
Sputterdauer [s]	4000	4000	4000

Abbildung 59 zeigt die abgeschiedenen TiNb-Legierungen auf (100)-orientierten Si-Wafern. Die Schichten haben eine Dicke von: (a) $\text{Si_W_Ti}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$ 3.5 (0.01) μm , (b) $\text{Si_W_Ti}_{0,94}\text{Nb}_{0,06}$ 4.1 (0.01) μm und (c) $\text{Si_W_Ti}_{0,72}\text{Nb}_{0,28}$ 4.4 (0.1) μm . Abbildung 59(c) hat zusätzlich einen vergrößerten Ausschnitt eines Rückstreuелеktronenbilds, welches eine lamellare Struktur in der Schicht zeigt, die bei allen TiNb-Legierungen zu finden ist.

¹¹Teile der hier dargestellten Ergebnisse sowie die in Kapitel 6.2.2 diskutierten Stromdichten und Degradationserscheinungen wurden bereits in [141] veröffentlicht.

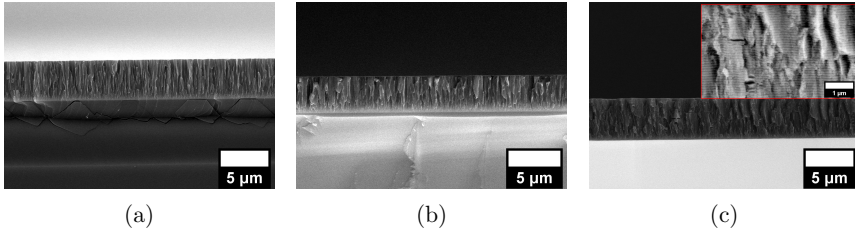


Abbildung 59: REM-Aufnahmen (BSE) der unterschiedlichen Beschichtungen, die auf (100)-orientierten Si-Wafern abgeschieden wurden. Die einzelnen Beschichtungen wurden in demselben Beschichtungslauf hergestellt, in dem auch die Vliese und Streckmetalle beschichtet wurden. (a) S_Si_W_Ti_{0,97}Nb_{0,03}, (b) S_Si_W_Ti_{0,94}Nb_{0,06} und (c) S_Si_W_Ti_{0,72}Nb_{0,28} [141].

Abbildung 60 zeigt die 5,1 (0,5) µm dicke Ti_{0,97}Nb_{0,03} Schicht (a), 4,5 (0,1) µm dicke Ti_{0,94}Nb_{0,06} Schicht (b) und die 5,1 (0,3) µm dicke Ti_{0,72}Nb_{0,28} Schicht (c) auf Titan-PTLs. In den REM-Aufnahmen der Wafer und PTLs ist zu erkennen, dass es sich um sehr dichte Schichten handelt, auch an den Rundungen der PTLs.

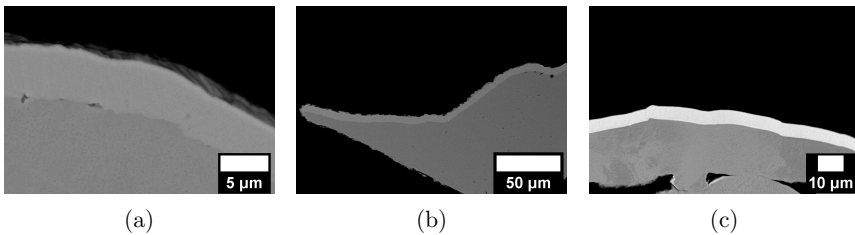


Abbildung 60: REM-Aufnahmen (BSE) der Querschliffe von S_Ti_EM_Ti_{0,97}Nb_{0,03} (a) S_Ti_EM_Ti_{0,94}Nb_{0,06} (b) und S_Ti_F_Ti_{0,72}Nb_{0,28} (c).

Bei sehr hohen Vergrößerungen werden im REM bei allen Legierungen Lamellenstrukturen sichtbar, vergleiche Abbildung 61. Deren Ursprung ist in Kapitel 3.1.4 erläutert. Da die einzelnen Lagen dünner sind als die Anregungsbirne des REM, kann hier keine EDX-Messung für die Bestimmung der Lagen durchgeführt werden. Beim Vergleich der Grautöne wird deutlich, dass die dunklere Lage den gleichen Grauton wie das Titansubstrat hat. Das legt nahe, dass es sich hierbei vermutlich um titanreiche und bei den helleren Grautönen um niobreiche Lagen handelt. Außerdem besitzt Niob mit einer höheren Ordnungszahl ($Z = 41$) als Titan ($Z = 22$) eine stärkere Rückstreuungselektronen.

tronenintensität, wodurch niobreiche Phasen im Rückstreuelektronenbild in helleren Graustufen erscheinen [120].

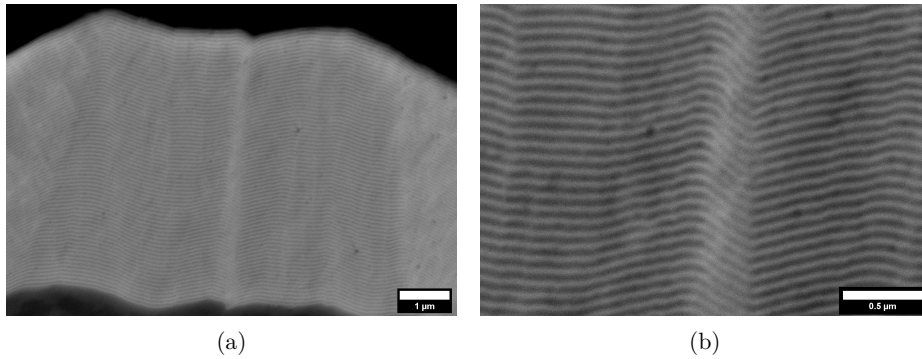


Abbildung 61: REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von S_Ti_F_Ti_{0,72}Nb_{0,28} [141].

Weitere Untersuchungen, die mittels TEM (Talos 2 F200X mit EDX-Detektor) an einer Ti_{0,94}Nb_{0,06}-Schicht durchgeführt wurden zeigen ein genaues Bild der lamellaren Struktur. Abbildung 62 zeigt die REM-Aufnahme sowie die EDX-Analyse einer mittels fokussiertem Ionenstrahl (Helios Nanolab 660) präparierten TEM-Lamelle. Die individuellen Lamellen (titan- und niobreiche Phasen) sind dabei in etwa 35 ± 5 nm dick. Eine EDX-Punktanalyse zeigte einen Niobgehalt von $1 \pm 0,4$ at.% für die roten Lamellen und 10 ± 2 at.% für die türkisen Lamellen. Eine EDX-Linienmessung über mehrere Lamellen zeigte einen Niobgehalt von 6 ± 1 at.%¹².

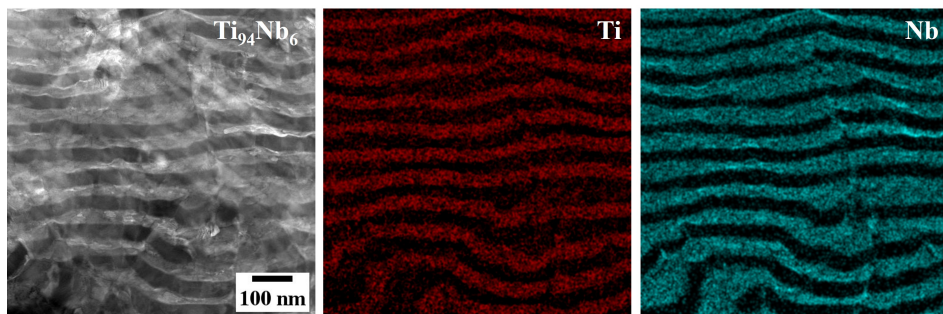


Abbildung 62: Darstellung der Lamellenstruktur von S_Ti_EM_Ti_{0,94}Nb_{0,06}, links eine REM-Aufnahme, rechts das EDX-Mapping von Titan und Niob [141].

¹²Die TEM-Analysen sowie die Präparation der TEM-Lamellen mittels fokussiertem Ionenstrahl wurden in dieser Arbeit von Prof. Dr. Ping Xiao und Dr. Xuezheng Cao vom Department of Materials, University of Manchester und dem Henry Royce Institute, Vereinigtes Königreich, durchgeführt.

Die Lamellenstruktur wurde weiterhin durch TOF-SIMS, das an den Legierungen durchgeführt wurde, untersucht¹³. Abbildung 63 zeigt das Niob- und Titan-Signal in Abhängigkeit von der Eindringtiefe in die $\text{Ti}_{0,94}\text{Nb}_{0,06}$ -Schicht. Dabei wird eine sich abwechselnde Periodizität deutlich. Zusätzlich ist zu sehen, dass die Amplitude des Nb-Signals um ein Vielfaches höher liegt als beim Ti-Signal, was nahelegt, dass der Unterschied im Niobanteil der einzelnen Lamellen relativ gesehen hoch ist, während sich die Titananteile nur gering verändern, was mit der Analyse der Lamellen mittels EDX übereinstimmt.

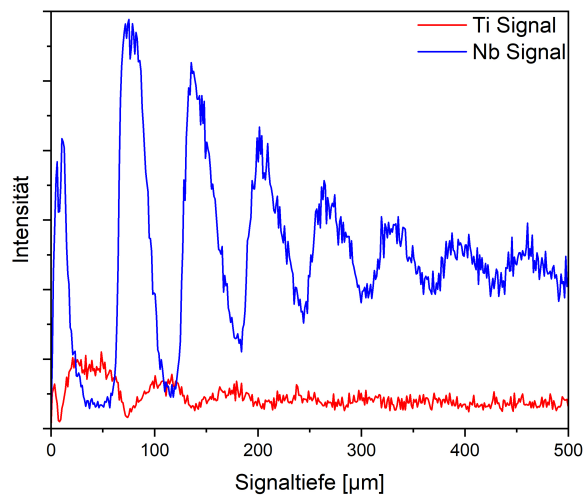


Abbildung 63: Durch TOF-SIMS ermittelte Intensität des Ti- und Nb- Signals in Abhängigkeit von der Eindringtiefe einer $\text{Ti}_{0,94}\text{Nb}_{0,06}$ -Legierung.

Insgesamt weisen die Analysen darauf hin, dass Niob heterogen in der Beschichtung verteilt ist und dass entweder Titan oder Niob an der Oberfläche, die mit der MEA in Kontakt steht, vorliegen kann. Der Einfluss dieser Lamellenstruktur sollte in zukünftigen Beschichtungen weiter untersucht werden. Die Lamellenstruktur könnte durch die Rotationsgeschwindigkeit des Probenhalters und die Wachstumsrate sowie die Temperatur der Schicht beeinflusst werden. Zudem wäre es möglich, ein vorlegiertes TiNb-Target zu verwenden anstatt Targets der einzelnen Elemente. Zusätzlich würde ein Wechsel auf die CS400S Sputteranlage die Homogenität erhöhen, da hier alle Targets auf derselben Seite der Kammer sind. Außerdem könnten die Proben nach

¹³Durchgeführt von Dr. Christian Schwab am Forschungszentrum Jülich, Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IMD-2).

der Beschichtung unter Schutzgasatmosphäre ausgelagert werden, um die Diffusion der Atome zu begünstigen und dadurch eine homogenere Elementverteilung zu erzielen.

5.3.2. $\text{Ti}_{0,94}\text{Ta}_{0,06}$

$\text{Ti}_{0,94}\text{Ta}_{0,06}$ -Legierungen wurden auf Titanstreckmetalle abgeschieden. Ähnlich wie bei den TiNb-Legierungen wurden hierfür zwei einzelne Targets aus Titan und Tantal benutzt. Abbildung 64d zeigt einen beschichteten Si-Wafer und den Querschliff eines beschichteten Titanstreckmetalls. Die Schicht ist 1 (0,1) μm dick und dicht. Da in der CS400S beide Targets gegenüber der Probe sind, entsteht hier keine Lamellenstruktur, jedoch sind in (b) und (d) vereinzelte helle Phasen zu erkennen. Dabei handelt es sich eventuell um tantalreiche Phasen an den Korngrenzen. Diese waren jedoch zu klein, um sie mittels EDX oder SIMS aufzulösen. Auch hier könnte die Schichthomogenität potenziell durch eine thermische Auslagerung erhöht werden.

Tabelle 29: Prozessparameter zur Herstellung der TiTa-Legierung in der CS400S Sputteranlage.

Beschichtung	$\text{Ti}_{0,94}\text{Ta}_{0,06}$
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	700
Anfangsdruck [mbar]	$7,3 \cdot 10^{-8}$
Prozessdruck [mbar]	$5 \cdot 10^{-3}$
Ar-Fluss [sccm]	30
Kathodenleistung Ti-Target [W]	600
Kathodenleistung Ta-Target [W]	30
Sputterdauer [s]	7200

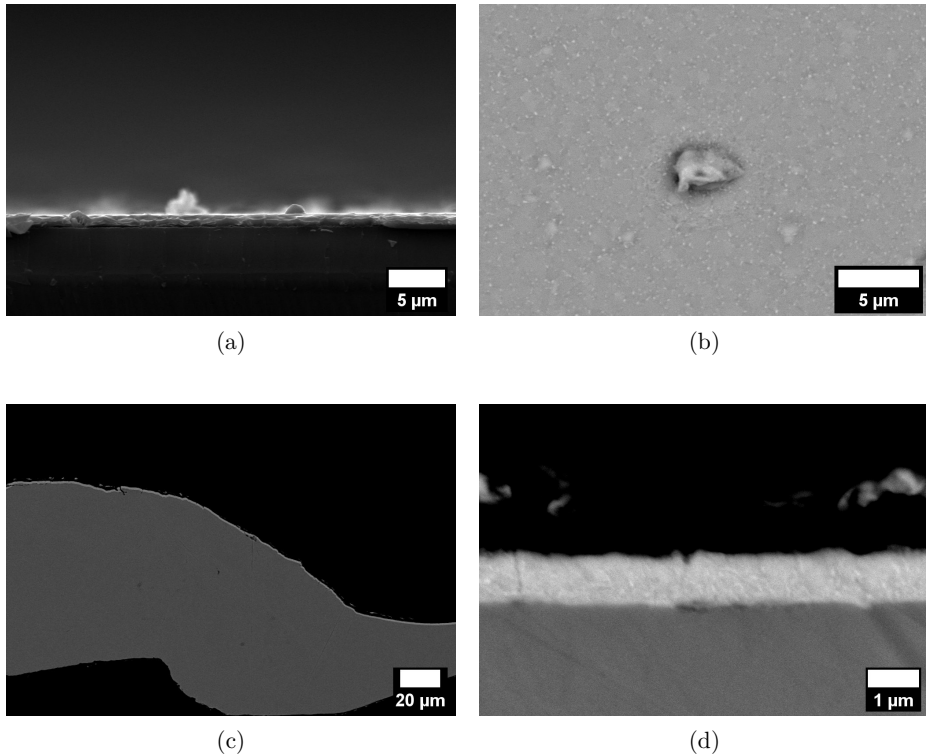


Abbildung 64: REM-Aufnahmen (BSE) der $\text{Ti}_{0,94}\text{Ta}_{0,06}$ -Legierung auf einem Wafer (a & b) und auf dem Titanstreckmetall S_Ti_EM_ $\text{Ti}_{0,94}\text{Ta}_{0,06}$ (c & d). Auf dem Wafer sind größere Strukturen zu erkennen bei denen es sich entweder um Ausscheidungen oder Verunreinigungen auf dem Wafer handelt.

5.3.3. ITO

Bei Indiumzinnoxid $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}(\text{SnO}_2)_{0,1}$ (engl. indium tin oxide, ITO) handelt es sich um ein leitfähiges Mischoxid, welches bereits in vielen industriellen Bereichen Anwendung findet [88]. Zinnoxid ist hier das Dotiermittel, welches Defekte im Kristallgitter von Indiumoxid einfügt und so die elektrische Leitfähigkeit erhöht. Für die Abscheidung wurde ein einzelnes ITO-Target verwendet, die Parameter sind in Tabelle 30 aufgeführt.

Tabelle 30: Parameter zur Herstellung von ITO in der CS400S Sputteranlage.

Beschichtung	ITO
Temperatur [°C]	700
Anfangsdruck [mbar]	$9,5 \cdot 10^{-8}$
Prozessdruck [mbar]	$6 \cdot 10^{-3}$
Ar-Fluss [sccm]	30
Kathodenleistung [W]	300
Sputterdauer [s]	7200

Die Anlage wurde mit Wechselspannung statt mit Gleichspannung betrieben.

Abbildung 65 zeigt die abgeschiedene, 1 (0,1) μm dicke ITO-Schicht auf einem Si-Wafer (a und b) und auf einem Titanstreckmetall (c und d). Auf dem Wafer ist eine relativ dichte Schicht entstanden, in 65b wird eine kolumnare Struktur sichtbar. Die Morphologie auf dem Titanstreckmetall (c und d) unterscheidet sich hier deutlich. Auf dem Streckmetall ist eine nadelartige Struktur zu sehen. Die Nadeln sind dabei 0,5 bis 4 μm lang. Unter den Nadeln befindet sich ein dünner Bereich von weniger als einem Mikrometer, der einer dichten Schicht gleicht. Eine weniger ausgeprägte nadelförmige Schicht wurde ebenfalls auf geschliffenen Titanplatten gefunden. Da sich die Substrate während der Beschichtung drehen, kann der Grund für diese unterschiedliche Morphologie nicht in der Lage der Substrate liegen. Eine mögliche Erklärung wäre einerseits die erhöhte Oberflächenrauigkeit der Substrate, die während der Deposition zu Keimbildung führen kann, sodass diese Keime dann nadelförmig aufwachsen. Außerdem zeigen sich Parallelen zum Stranski-Krastanov-Wachstum (SK-Wachstum) [113] [114], das eine Mischform aus Schicht- und Inselwachstum beschreibt. Dabei wächst zunächst eine geschlossene Benetzungsschicht auf dem Substrat (siehe 65d) bevor ab einer kritischen Schichtdicke die steigende elastische Spannung aufgrund der Gitterfehlanpassung dazu führt, dass die Adatom-Adatom Wechselwirkungen stärker werden als die Adatom-Substrat Wechselwirkungen. Was die Bildung von 3D-Inseln auf der zuvor gebildeten Benetzungsschicht begünstigt. Eine weitere Ursache könnte die Mobilität von Titanatomen während des Beschichtungsprozesses bei 700 °C sein. So wurden von Bünting et al. eine ähnliche Oberflächenstruktur beobachtet, nachdem diese LiFePO_4 -Schichten auf Titansubstraten deponiert haben. Hier konnte eine Diffusionsbarriere zwischen der LiFePO_4 -Schicht und dem Titansubstrat die Nadelbildung, welche mit der Interdiffusion von Titanatomen begründet wurde, verhindern [142]. Um den Korrosionsschutz von ITO beurteilen zu können muss zunächst die Morphologie durch z. B. eine Diffusionsbarriere aus TiN oder durch andere Depositionsparameter, verdichtet werden.

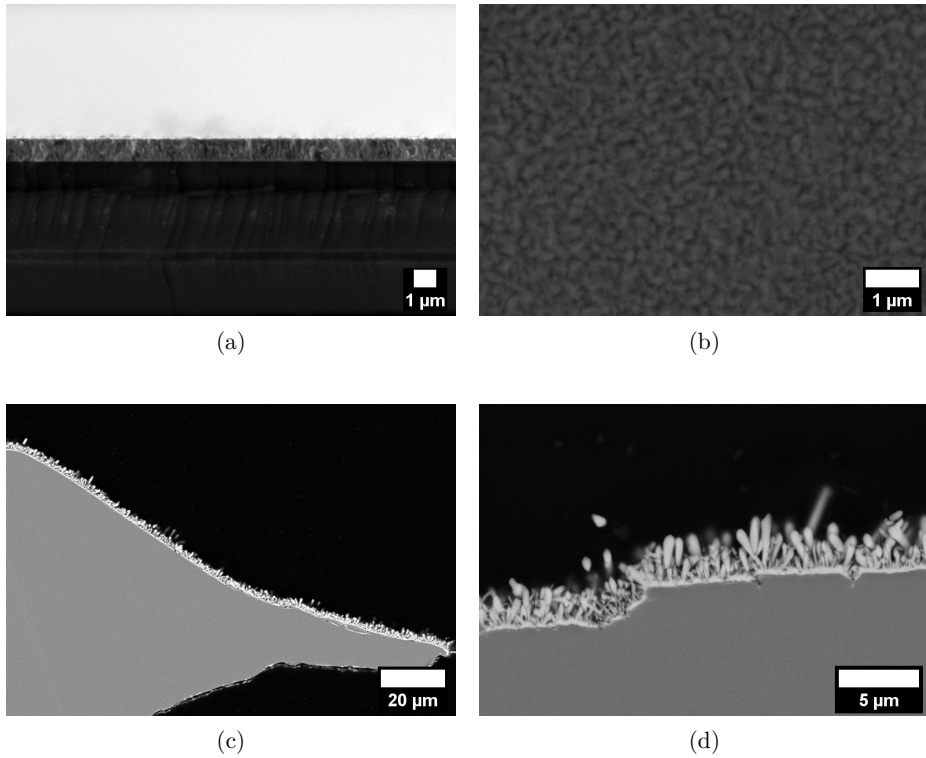


Abbildung 65: REM-Aufnahmen (BSE) der ITO-Schicht auf einem Silizium-Wafer (a & b) und einem Titanstreckmetall (c & d). Beide Schichten wurden im selben Vorgang abgeschieden.

6. Ergebnisse und Diskussion 2:

Korrosionsbeständigkeit der Schutzschichten

6.1. Korrosionstests im Drei-Elektroden-Aufbau

Die Korrosionstests wurden gemäß der in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Methodik im Drei-Elektroden-Aufbau durchgeführt. Ergänzend dazu wurde der elektrische Kontaktwiderstand sowohl vor als auch nach den Tests bestimmt, da dieser eine zentrale Rolle für die Eignung der Materialien im Anwendungsbereich der PEM-Elektrolyse spielt. Die Untersuchungen dienen nicht nur der Bewertung einzelner Materialien und Materialkombinationen, sondern auch der Analyse des Einflusses von Herstellungsverfahren sowie der jeweiligen Beschichtungsparameter auf die elektrochemische Stabilität und den elektrischen Widerstand der getesteten Proben. Zusätzlich wurden nach den Korrosionstests die Elektrolyte mittels ICP-OES analysiert, um gelöste Elementrückstände zu detektieren. Mit der ICP-OES ist eine Bestimmung von N, C, H, O und Cl nicht möglich. Darüber hinaus wurden EDX-Messungen sowohl an den korrodierten Bereichen (aktive Flächen) der Proben als auch außerhalb der aktiven Fläche durchgeführt¹⁴. Dies ermöglicht eine semi-quantitative Analyse, die die Oxidanteile der aktiven Fläche mit denen der nicht aktiven Fläche vergleicht. Alle angegebenen Spannungen beziehen sich auf eine Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode.

6.1.1. Niob- und Tantalschichten mittels CGS auf Edelstahlsubstrate

Niob- und Tantalschichten wurden mittels CGS auf polierte 304-Edelstahlsubstrate aufgebracht. Um den Einfluss der Gaseinlasstemperatur auf die Korrosionseigenschaften zu bestimmen, wurde diese in 200 °C-Schritten zwischen 500 °C und 1100 °C variiert, während die restlichen Parameter innerhalb einer Materialserie konstant gehalten wurden, siehe Tabelle 17 und 20. Der gemessene Strom wurde durch die aktive Fläche zur Stromdichte (SD) normiert. Da die benutzten Proben jedoch nicht glatt sind, sondern eine durch das Pulver und den Herstellungsprozess bedingte Rauheit aufweisen, die die aktive Oberfläche erhöht, muss dies bei der Normierung mitberücksichtigt werden. Mithilfe eines Konfokallasermikroskops wurde das Verhältnis aus der tatsächlichen Oberfläche zu einer zweidimensionalen Ebene bestimmt, siehe Tabelle 31. Die Tabelle zeigt außerdem eine Antikorrelation zwischen Gaseinlasstemperatur und vergrößerter Oberfläche. Das kann dadurch erklärt werden, dass bei höheren Gaseinlasstemperaturen die Gasgeschwindigkeiten prozessbedingt schneller sind und gleichzeitig die Partikel

¹⁴Im Folgenden wird bei den EDX-Messungen, analog zu den übrigen Messungen, von *vor* und *nach* Polarisation bzw. den Korrosionstests gesprochen. Hierbei meint *vor* außerhalb und *nach* innerhalb der aktiven Fläche.

duktiler sind, was dann zu einer größeren Verformung der Partikel führt, sodass diese flacher werden und weniger ihre sphärische Form behalten.

Tabelle 31: Verhältnis der realen Oberfläche der Proben zu einer zweidimensionalen Fläche ohne Rauheit.

Probe	Gaseinlass- temperatur [°C]	<u>Reale Oberfläche</u> 2D Oberfläche
C_SSP_P_Nb_500	500	2,43
C_SSP_P_Nb_700	700	2,27
C_SSP_P_Nb_900	900	2,13
C_SSP_P_Nb_1100	1100	2,1
C_SSP_P-Ta_500	500	1,99
C_SSP_P-Ta_700	700	1,93
C_SSP_P-Ta_900	900	1,75
C_SSP_P-Ta_1100	1100	1,7

Abbildung 66 zeigt die Proben nach dem Korrosionstest. In der Mitte der Proben befindet sich je ein 3 cm² großer Kreis. Hierbei handelt es sich um die aktive Fläche, welche während der Korrosion mit dem Elektrolyt in direktem Kontakt stand. In einigen Fällen ist ein schwarzer Rand zu sehen, dabei handelt es sich um Rückstände des Dichtungsringes. Bei der optischen Betrachtung zeigt C_SSP_P_Nb_900 die wenigsten Veränderungen bei den Niobschichten, während es bei den Tantalschichten keine signifikanten Unterschiede gibt. Außerdem zeigen die Niobschichten eine gelbe Verfärbung der Oberfläche, was ein Anzeichen dafür ist, dass Eisen vom darunterliegenden Substrat an die Oberfläche gelangt und oxidiert ist. Das bestätigt sich dadurch, dass bei C_SSP_P_Nb_500 Spuren von Eisen mittels EDX an der Oberfläche gefunden wurden. Bei den etwas poröseren C_SSP_P_Nb_500 und C_SSP_P_Nb_700 ist diese Verfärbung sogar außerhalb der aktiven Fläche zu finden. Da diese Bereiche der Proben während der Korrosionstests durch eine Maske abgeschildert und nicht im Kontakt mit dem Elektrolyten waren, muss sich dieser durch die Poren und Risse der Schicht bewegt haben. Die Tantalschichten, welche sich in Kapitel 5.1.5 als dichter erwiesen, zeigen keine Anzeichen von Eisenoxid auf den Oberflächen.

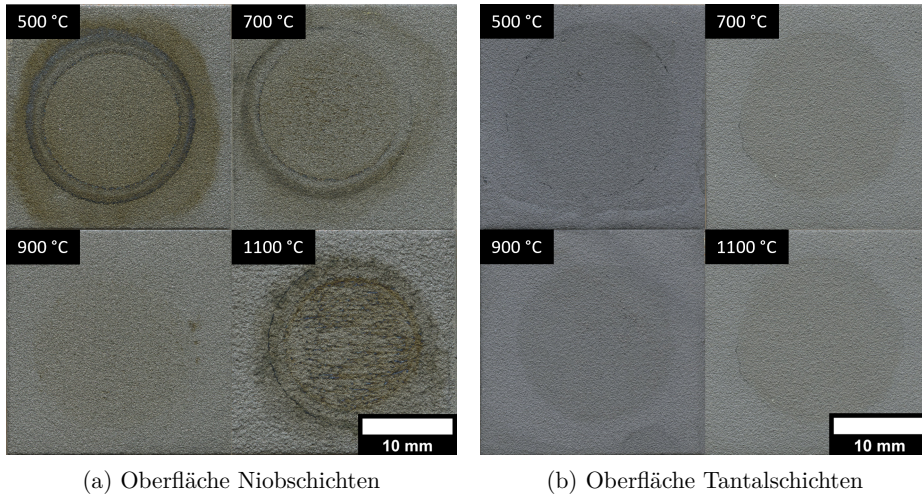


Abbildung 66: Lichtbildaufnahmen der CGS-Proben nach den Korrosionstests mit der Gaseinlasstemperatur bei der Beschichtung in der oberen linken Ecke.

E_{corr}

Das Korrosionspotential definiert den elektrodynamischen Zustand einer Metalloberfläche im korrosiven Medium. An diesem Potential sind die anodischen und kathodischen Reaktionen im Gleichgewicht, sodass kein netto elektrischer Strom fließt. Abbildung 67 zeigt die Korrosionspotentiale der CGS-Schichten vor und nach der Polarisation. Dabei ist ersichtlich, dass das Korrosionspotential in allen Fällen gestiegen ist. Das niedrigste Korrosionspotential zu Beginn hatte C_SSP_P_Nb_900 mit -231 mV, wohingegen C_SSP_P_Nb_1100 mit 43 mV das höchste Anfangspotential der Niobschichten aufweist. Demnach wäre die bei 900 °C deponierte Nb-Schicht korrosionsanfälliger als die bei 1100 °C deponierte Schicht, was auch dadurch unterstützt wird, dass C_SSP_P_Nb_1100 nach der Polarisierung das höchste Korrosionspotential von 819 mV hat. Außerdem haben alle Niobschichten nach der Polarisation ein höheres Potential als das unbeschichtete U_SSP_P-Substrat.

Bei den Tantalschichten hat C_SSP_P-Ta_500 das geringste Anfangspotential mit -41 mV und C_SSP_P-Ta_1100 das höchste von allen CGS-Schichten mit 60 mV. Die Korrosionspotentiale nach der Polarisierung liegen bei C_SSP_P-Ta_500 und dem unbeschichteten Substrat etwas über 600 mV, während die anderen Tantalschichten bei etwa 330 mV liegen und demnach anfälliger für Korrosion wären. Es ist jedoch auch möglich, dass die Korrosionsprozesse bei den anderen Tantalschichten langsamer ablaufen und eine längere Polarisationsdauer dazu geführt hätte, dass diese ebenfalls

600 mV oder mehr erreichen.

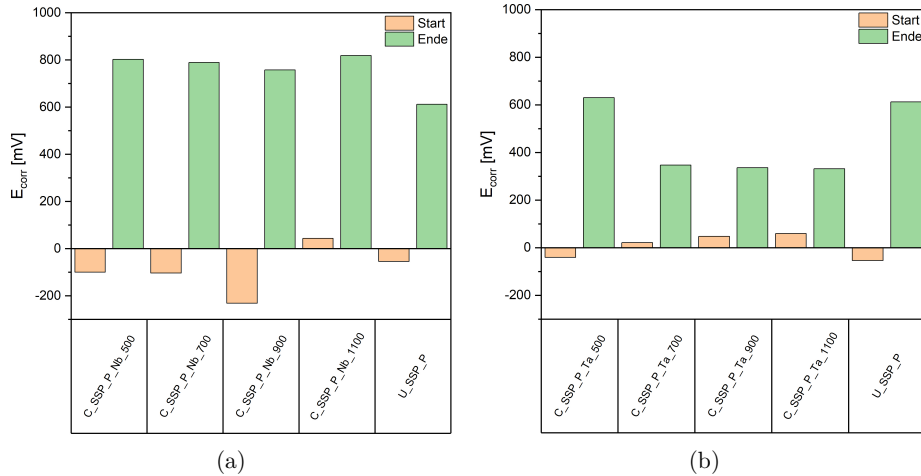


Abbildung 67: Vergleich der Korrosionspotentiale der CGS-Schichten und des unbeschichteten, polierten Edelstahl 304-Substraten vor und nach der Polarisation.

i_{corr}

Um das Korrosionsverhalten eines Materials zu analysieren, sollte jedoch auch der Verlauf der Korrosionsstromdichte betrachtet werden, denn sie gibt Auskunft über die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen, die zum Materialverlust führen. Eine Verringerung der Stromdichte bedeutet, dass weniger Elektronen pro Zeit übertragen werden, was direkt mit der Reaktionsgeschwindigkeit korrosiver Prozesse korreliert. Bei den Stromdichten der CGS-Schichten lässt sich kein eindeutiger Trend erkennen, vergleiche Abbildung 68. Die Stromdichte von C_SSP_P_Nb_500, C_SSP_P_Nb_700, C_SSP_P-Ta_500 und C_SSP_P-Ta_700 sind nach der Polarisation etwas erhöht, wohingegen die restlichen Stromdichten abnehmen. Die Stromdichte nach der Polarisation des unbeschichteten Substrats ist mit $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ am geringsten, was darauf hindeutet, dass sich hier die stabilste bzw. vollständigste Passivschicht gebildet hat. Die Bildung einer homogenen Passivschicht wird bei dem unbeschichteten Substrat begünstigt, denn es hat eine wesentlich glattere Oberfläche als die beschichteten Substrate, was die Bildung dichter Oxidschichten begünstigen kann. In der Regel bilden Edelstähle dünne Mischfilme aus Eisen- und Chromoxiden: $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ und $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ in einem Bereich von mehreren Nanometern [143], die hier jedoch nicht mittels REM oder EDX nachgewiesen werden konnten. Um den Effekt

der Oberflächenrauigkeit genauer zu untersuchen, sollten weitere Untersuchungen mit CGS-Schichten gemacht werden, welche nach der Deposition poliert wurden. Auffällig ist auch, dass es sich bei den Schichten, bei denen sich die Stromdichte erhöht hat, um die handelt, die bei den niedrigsten Temperaturen deponiert wurden. So scheint die Oberfläche, Porosität oder die Bindung der einzelnen Partikel einen Einfluss auf Korrosionseigenschaften bzw. die Bildung der Oxidschicht zu haben. Dieser Trend war jedoch nicht beim Korrosionspotential zu beobachten. Bei C_SSP_P_Nb_900, C_SSP_P_Nb_1100, C_SSP_P-Ta_900 und C_SSP_P-Ta_1100 ist, wie erwartet, ein deutlicher Rückgang der Stromdichte, also des Elektronenflusses, zu sehen. C_SSP_P_Nb_900 und C_SSP_P_Nb_1100 haben außerdem die insgesamt höchsten und einzigen Stromdichten von über $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

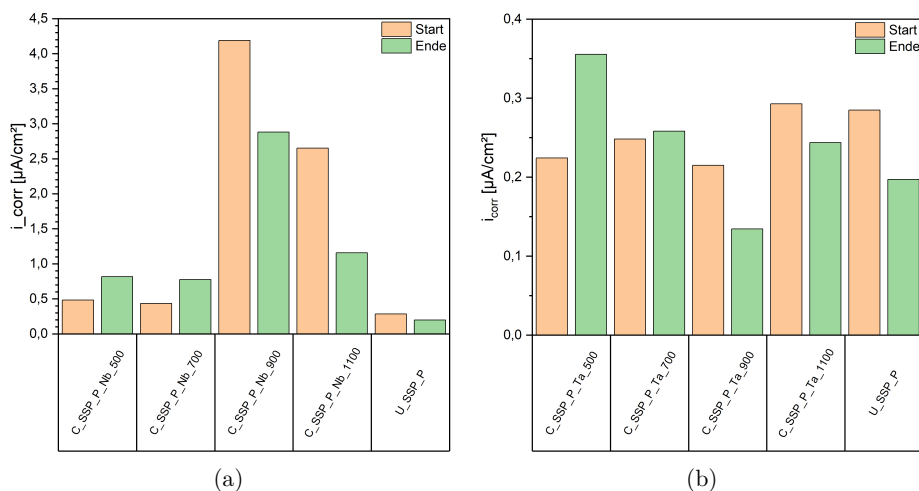


Abbildung 68: Vergleich der Korrosionsstromdichten der CGS-Schichten und des unbeschichteten, polierten Edelstahl 304-Substraten vor und nach der Polarisation.

Widerstand

Abbildung 69 zeigt die Kontaktwiderstände vor und nach der Polarisation. Der Anpressdruck bei den Niobschichten war $1200 \text{ N}/\text{cm}^2$ und bei den Tantalproben $973 \text{ N}/\text{cm}^2$ ¹⁵. Bei allen CGS-Schichten hat sich der Widerstand nach der Polarisation er-

¹⁵Da sich der Messstand am IET-4 zum Zeitpunkt der Versuche noch in der Entwicklungsphase befand, wurde das Setup zwischen den Messreihen der Niob- und Tantalschichten verändert. Insbesondere kam es zu Änderungen des Anpressdrucks, weshalb ein direkter Vergleich der beiden Versuchs-

hört. Beim unbeschichteten Substrat hat sich dieser leicht verringert, jedoch innerhalb der Standardabweichung der Messung. Bei den Niobschichten wird deutlich, dass im unpolarisierten Zustand der Kontaktwiderstand mit steigender Gaseinlasstemperatur abnimmt. Die verbesserte elektrische Leitfähigkeit kann darauf zurückgeführt werden, dass die Porosität bei höheren Gaseinlasstemperaturen geringer ist, siehe Tabelle 18. Ein weiterer Grund ist, dass die Niobpartikel bei den höheren Gaseinlasstemperaturen schneller und duktiler sind, was dabei helfen kann, native Oxidschichten auf dem Metallpulver bei der Deposition aufzubrechen und für eine bessere Bindung zwischen den Partikeln sorgen kann. Die höheren Gaseinlasstemperaturen haben ebenfalls zu zweidimensionalen Oberflächen geführt (Tabelle 31), was dazu führen kann, dass sich die tatsächliche Kontaktfläche zwischen einer Niobschicht und dem Goldstempel erhöht und sich der Kontaktwiderstand verringert. C_SSP_P_Nb_900 und C_SSP_P_Nb_1100 zeigen die geringsten Kontaktwiderstände nach der Polarisierung bei ungefähr $14,5 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$. Die damit einhergehende bessere Leitfähigkeit könnte ebenfalls der Grund für die erhöhten gemessenen Korrosionsstromdichten sein. Die gemessenen Werte liegen im Bereich der Literaturwerte. So wurden bei Pozio et al. Widerstände im Bereich von 9 bis $18 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ gemessen [144]. Bei Weil et al. wurden Widerstände im Bereich von 8 bis $16 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ gemessen [145]. In beiden Veröffentlichungen wurden teilweise unterschiedliche Messdrücke verwendet und ein Niob *clat material* anstatt einer Kaltgasschicht, was die Vergleichbarkeit einschränkt.

Bei den Tantalschichten ist keine klare Korrelation zwischen Gaseinlasstemperatur und Kontaktwiderstand zu sehen, C_SSP_P-Ta_1100 hat zwar einen etwas geringeren Kontaktwiderstand als C_SSP_P-Ta_500, aber C_SSP_P-Ta_900 hat einen höheren Widerstand als C_SSP_P-Ta_700. Insgesamt sind die Kontaktwiderstände der Tantalschichten in einem ähnlichen Bereich bei $1 \pm 0,5 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$, was daran liegen könnte, dass die Porosität, anders als bei den Niobschichten, bei allen Schichten nahe 0 war, vergleiche Tabelle 21. Demnach scheint die vergrößerte Oberfläche zumindest bei dieser Versuchsreihe keinen signifikanten Einfluss zu haben. Außerdem ist zu sehen, dass die Kontaktwiderstände der Tantalschichten vor und nach der Polarisierung geringer sind als bei der unbeschichteten Probe, außer für C_SSP_P-Ta_500 nach der Polarisierung. Die Deposition von Tantal hat sich also positiv auf die elektrische Leitfähigkeit ausgewirkt. Insgesamt war in den meisten Fällen kein drastischer Anstieg des Widerstands zu finden, sodass sich dort keine dickere, homogene Oxidschicht gebildet hat. Höhere Gaseinlasstemperaturen haben, besonders bei Niob, positive Auswirkungen auf den Erhalt der Leitfähigkeit gehabt und eignen sich somit besser für die Deposition von Korrosionsschutzschichten für Elektrolyseure. Im Vergleich zur Literatur fällt auf, dass

reihen nicht möglich ist. Innerhalb der jeweiligen Versuchsreihe blieben die Anpressdrücke jedoch konstant, sodass ein Vergleich der Proben untereinander möglich ist.

die hier ermittelten Werte um ein Vielfaches geringer sind [146]. Dort wurde jedoch eine etwa 7 μm dicke, gesputterte Tantalschicht bei niedrigeren Drücken zwischen 40 und 240 N/cm^2 untersucht. Auch wenn die absoluten Werte so nicht vergleichbar sind, wurde sowohl in der Literatur als auch hier festgestellt, dass der Kontaktwiderstand von unbeschichteten Edelstahl deutlich höher ist als der von Edelstahl mit Tantalschicht, was durch die sehr hohe Leitfähigkeit von Tantal erreicht werden kann. Ähnliche Kontaktwiderstände wie hier wurden von Tu et al. mit einer Mischung aus TaN, TiN, Ti auf Edelstahl bei einem Druck von 138 N/cm^2 erreicht [81].

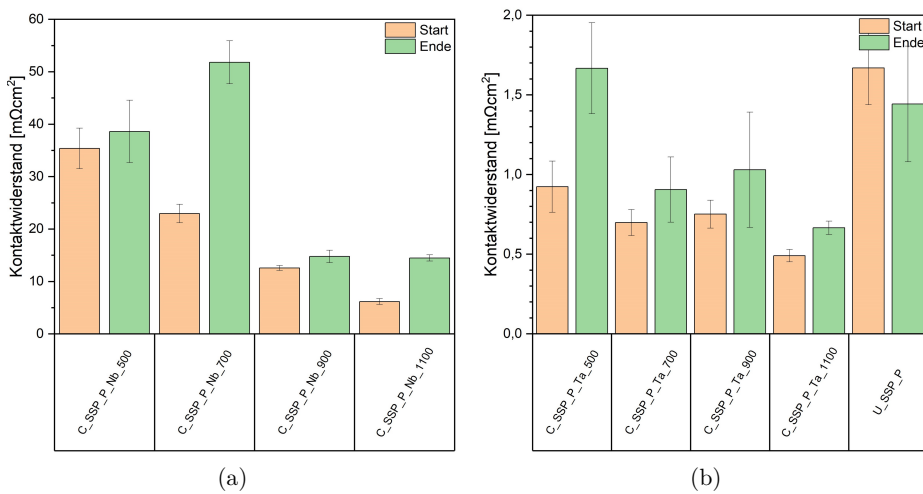


Abbildung 69: Vergleich der Kontaktwiderstände der CGS-Schichten und des unbeschichteten, polierten Edelstahl 304-Substrats vor und nach der Polarisierung.

EDX

Um semi-quantitativ zu bestätigen, ob es zur Oxidation kam, wurden die Proben vor und nach der Polarisierung mittels EDX untersucht. Dabei wurden mehrere Messungen innerhalb und außerhalb der aktiven Fläche durchgeführt. Abbildung 70 zeigt die Resultate der EDX-Messungen in Atomprozent. In allen Fällen ist der Anteil an Oxiden an der Oberfläche gestiegen. Dabei fällt auch auf, dass bereits im nicht korrodierten Bereich zwischen etwa 10 und 20 at.% Sauerstoff detektiert wurde. Der gemessene Sauerstoffgehalt ist höher als erwartet, insbesondere vor dem Hintergrund, dass mittels XRD keine Oxidphasen detektiert wurden. Ein möglicher Grund hierfür liegt darin, dass die EDX-Messung nicht vor, sondern erst nach dem Korrosionstest

durchgeführt wurde und zwar an einer Stelle außerhalb der aktiven Fläche. Es ist denkbar, dass es während des Tests auch außerhalb der aktiven Fläche zu einer Oxidation kam. Dies könnte zum einen auf Kapillareffekte zurückzuführen sein, durch die sich das Elektrolyt entlang der Schicht über die definierte Kontaktfläche hinaus ausbreiten konnte, was auch die beobachtete gelbliche Verfärbung außerhalb der aktiven Zone erklären würde. Zum anderen stand die gesamte leitfähige Schicht während der Polarisation unter Spannung und wurde anschließend in Wasser gespült und durch Wärme getrocknet, was ebenfalls, genau wie die Lagerung, eine zusätzliche Oxidation begünstigen könnte. Trotz der Reinigung ist es außerdem möglich, dass sich Reste von Oxidverbindungen, entweder aus der Schicht oder vom Substrat, noch außerhalb der aktiven Fläche nachweisen lassen, da sie durch die Reinigung nicht vollständig entfernt wurden. Dies würde außerdem mit der Beobachtung zusammenpassen, dass weniger Verfärbung außerhalb der aktiven Fläche bei den Tantalproben gefunden wurde und dass diese einen geringeren Sauerstoffanteil (mittels EDX) vor der Polarisation aufweisen. Die Untersuchung des Oxidanteils ist zudem nicht optimal, da der Detektor in niedrigeren Energiebereichen, wie bei Sauerstoff, weniger empfindlich ist und es sich um keine polierte Oberfläche handelt, was zu Ungenauigkeiten führen kann. Dennoch kann aus der Summe der bisherigen Ergebnisse gefolgert werden, dass an den Oberflächen aller CGS-Schichten Oxidation stattgefunden hat. Es lässt sich hier keine Abhängigkeit zwischen Gaseinlasstemperatur und gefundenen Sauerstoff feststellen.

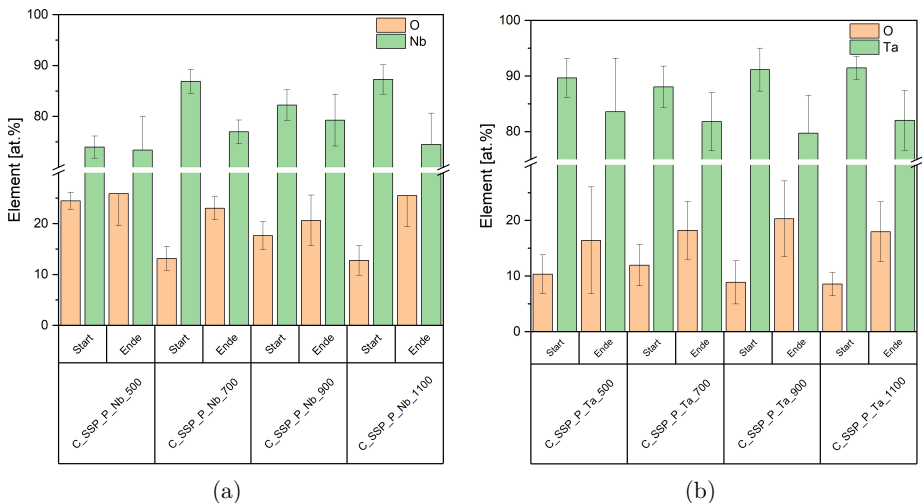


Abbildung 70: Vergleiche der Elementanteile in at.% auf den Oberflächen der CGS-Schichten vor und nach der Polarisation mittels EDX.

ICP-OES

Da bei Korrosionsprozessen ein Austausch zwischen Oberfläche und Elektrolyt stattfindet, kann die Schutzwirkung unterschiedlicher Schichten ebenfalls durch die detektierten Elemente im Elektrolyten nach der Polarisierung bewertet werden. Abbildung 71 zeigt das mittels ICP-OES gefundene Eisen sowie Nb bzw. Ta in mg/L. Beim unbeschichteten SS-Substrat wurden nach dem Korrosionstest 37 mg/L gefunden, alle CGS-Proben liegen deutlich darunter. Im Elektrolyten wurde außerdem weder Nb noch Ta oberhalb der Nachweisgrenze von 0,07 bzw. 0,02 mg/L gefunden, was für die Stabilität der Schichten spricht. Bei allen ICP-OES-Messungen wurde Eisen detektiert. Da auch bei titanbasierten Proben zwischen 0,5 und 0,9 mg/L Eisen detektiert wurde, wird hier eine grundlegende Verunreinigung, die durch die Korrosionszelle, die Aufbewahrungsmethode des Elektrolyten oder der Proben oder die Messung selbst verursacht wurden, angenommen. Daher werden Konzentrationen von Eisen unter 1 mg/L als nicht signifikant betrachtet und es wird von einem Schutz des Edelstahlsubstrats ausgegangen. Bei den Niobschichten hat nur C_SSP_P_Nb_900 mit 1,8 mg/L Eisen im Elektrolyt eine gute Schutzwirkung bewiesen. Die anderen Nb-Schichten zeigen erhöhte Eisenwerte und vor allem C_SSP_P_Nb_500 hatte mit 22 mg/L den höchsten Wert. Dass das Substrat durch C_SSP_P_Nb_900 am besten geschützt wurde, lässt sich dadurch erklären, dass C_SSP_P_Nb_900 eine dichtere und dickere Niobschicht als die anderen Nb-Proben aufweist. Zwischen den gemessenen Korrosionsstromdichten und den im Elektrolyten detektierten Elementen konnte keine Korrelation festgestellt werden, was verschiedene Ursachen haben kann. Zum einen lässt sich eine Überlagerung mit der OER nicht ausschließen. Zum anderen und vermutlich relevanter unterschieden sich die Niobschichten sowohl in ihrer Dicke als auch in ihrer Porosität, was wahrscheinlich einen größeren Einfluss auf die detektierte Eisenmenge hatte. Da Niob sowie Tantal in allen Messungen unterhalb der Nachweisgrenze lagen, wäre vermutlich ein grundlegend anderer Versuchsaufbau sowie ein angepasster Ablauf erforderlich, um mögliche Korrelationen zuverlässig überprüfen zu können, beispielsweise durch eine längere Polarisierung und ein geringeres Elektrolytvolumen. Für einen besseren Vergleich des Einflusses der Gaseinlasstemperatur sollte eine weitere Versuchsreihe durchgeführt werden, bei der die Schichtdicken ähnlicher sind. Zusätzlich könnte eine Politur der Schichtoberfläche helfen, um Oberflächeneffekte weiter zu minimieren. Bei den Tantalschichten wurden keine signifikanten Mengen an Eisen im Elektrolyten gefunden, sodass es hier in allen Fällen zur vollständigen Abschirmung des Substrats kam, was durch die minimale Porosität begründet werden kann. Die ICP-OES Daten bestätigen so die optischen Betrachtung der Oberflächen bzgl. eines Austritts von Eisen.

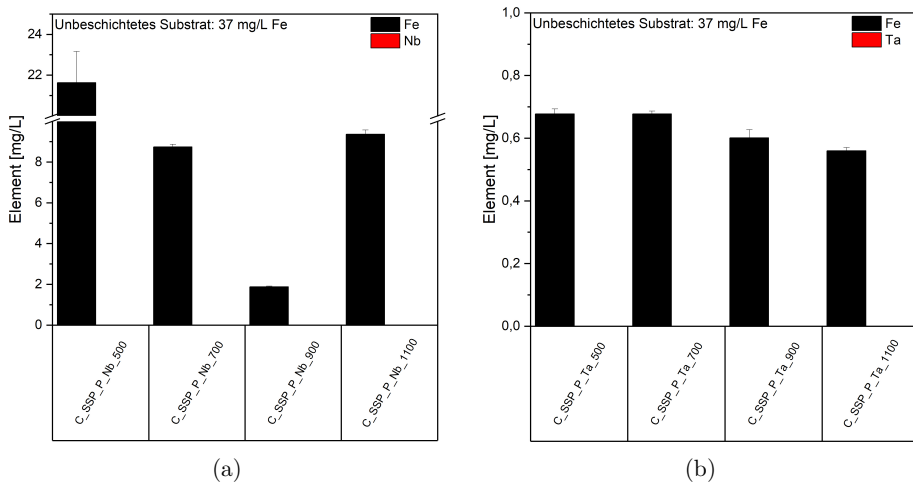


Abbildung 71: Vergleich der mittels ICP-OES ermittelten Mengen an Eisen, Niob und Tantal im Elektrolyten der CGS-Schichten und des unbeschichteten, polierten Edelstahl 304-Substrats nach der Polarisation.

Insgesamt lässt sich aus der Versuchsreihe ableiten, dass sowohl Niob als auch Tantal unter den korrosiven Bedingungen auf der Anodenseite eines PEM-Elektrolyseurs oxidieren. Des Weiteren zeigte die Gaseinlasstemperatur einen größeren Einfluss bei Niob als bei Tantal, was daran liegen kann, dass die Gaseinlasstemperatur die Porosität bei den Niobschichten verändert hat während die Porosität bei allen Tantalschichten unabhängig von der Gaseinlasstemperatur war. Die Ergebnisse untermauern außerdem, wie wichtig eine komplette Abschirmung des Substrats, gerade bei Edelstahl, für den Korrosionsschutz ist und dass diese eine übergeordnete Rolle bei der Optimierung der Beschichtungen haben sollte.

6.1.2. Titan- und Niobschichten mittels MS auf Edelstahlsubstrate

Analog zu den CGS-Schichten wurden auch verschiedene gesputterte Schichten auf geschliffenen 316L-Edelstahlsubstraten untersucht. Im Einzelnen wurden ein unbeschichtetes Substrat, ein mit Ti beschichtetes Substrat, (Kapitel 5.1.2), drei verschiedene Ti+Nb-Doppelschichten (Kapitel 5.2.1) und eine TiN+NbN-Doppelschicht (Kapitel 5.2.2) analysiert. Die Untersuchungen helfen nicht nur bei der Einschätzung von Titan und Niob als Korrosionsschutz, sondern auch bei der Bewertung der durchgeführten Maßnahmen zur Schichtoptimierung. Bei der Probe S_SSG_P_Ti_Nb_1 kam es während der Polarisation zu einem technischen Fehler, sodass das Korrosionspotential und die Korrosionsstromdichte nach der Polarisation nicht bestimmt werden konnten. Ab-

Abbildung 72 zeigt die Proben nach den Korrosionstests. Der Rand der aktiven Fläche (ab jetzt vereinfacht Rand genannt) ist in allen Fällen klar zu erkennen, was nicht nur an Rückständen der Gummidichtung liegt, sondern auch daran, dass am Rand vermehrt Spaltkorrosion stattgefunden hat. Insgesamt zeigen alle Proben deutliche Korrosionsspuren. Die braunen Verfärbungen deuten dabei auf Eisenoxide und die blauen auf Titanoxide hin. Beim Vergleich der Ti+Nb-Doppelschichten wird sichtbar, dass bei S_SSG_P_Ti_Nb_1 die Korrosion auf der gesamten aktiven Fläche stattgefunden hat, während sie sich bei den anderen beiden Proben hauptsächlich auf den Rand beschränkt. Abbildung 74 zeigt drei REM-Aufnahmen in der Mitte, außen und am Rand sowie ein EDX-Mapping vom Rand von S_SSG_P_Ti_Nb_3. Dort ist zu erkennen, dass die Oberfläche vor und nach der Polarisierung nahezu unverändert ist, während am Rand zu erkennen ist, wie Eisen- und Chromoxid-Schichten aus Spalten der Beschichtung herauswachsen. Diese Undichtigkeiten haben ihren Ursprung in den Schleifrillen des Substrats. Bei fast allen Proben wurden die gravierendsten Korrosionsspuren am Rand gefunden, auch beim unbeschichteten Substrat, siehe Abbildung 73a, lediglich S_SSG_P_TiN_NbN hatte durch Delamination auch innerhalb der aktiven Fläche große Korrosionsspuren, welche zum Teil zur interkristallinen Korrosion im unterliegenden Substrat führten, siehe Abbildung 73b. Dass die Korrosion überwiegend am Rand stattgefunden hat, erschwert die Bewertung der einzelnen Materialien, ist jedoch kein untypisches Problem, denn auch bei PTLs, welche in Elektrolyseuren eingesetzt wurden, wurde vermehrt Korrosion am Rand der PTL, nahe des Dichtungsringes vor-gefunden.

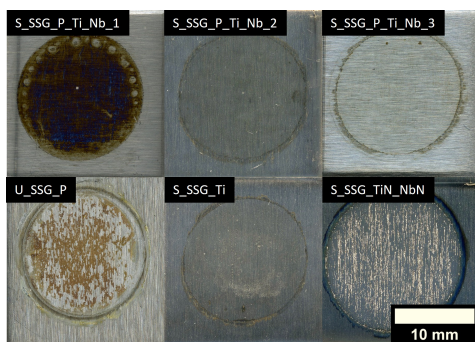


Abbildung 72: Lichtbildaufnahmen der mittels MS beschichteten Edelstahlproben nach den Korrosionstests.

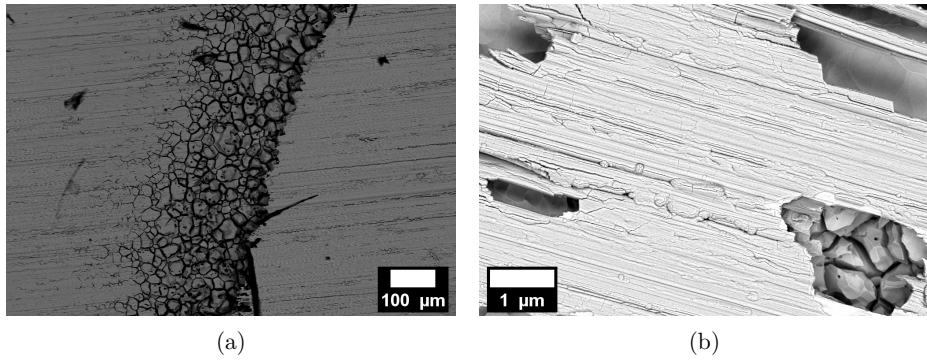


Abbildung 73: REM-Aufnahmen (BSE) der Oberflächen nach der Polarisation. (a) Rand von U_SSG_P und (b) Delamination der TiN_NbN-Schicht.

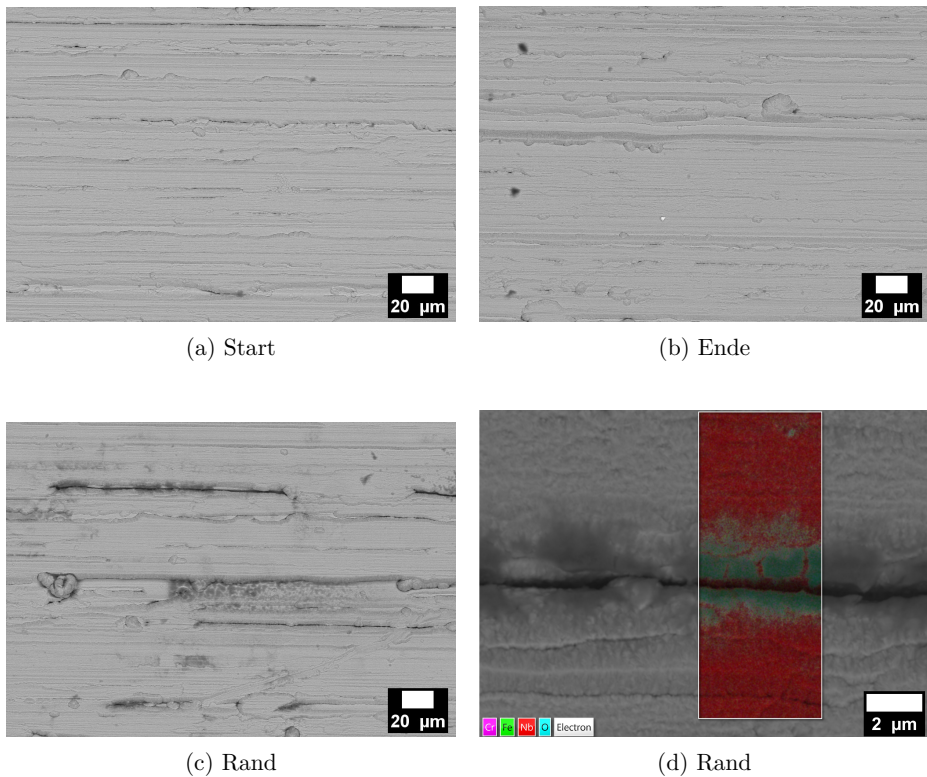


Abbildung 74: REM-Aufnahmen (BSE) von S_SSG_P_Ti_Nb_3 vor (a) und nach (b) der Polarisation sowie am Rand (c) nach der Polarisation. EDX-Mapping vom Rand (d), welches zeigt, wie Eisen- und Chromoxid aus einem Spalt in der Beschichtung wachsen.

E_{corr}

Abbildung 75 zeigt das Korrosionspotential der Proben vor und nach der Polarisation. Der Anfangswert ist nur bei den Proben S_SSG_P_Ti_Nb_2 und S_SSG_P_Ti_Nb_3 positiv, was darauf hindeutet, dass diese anfänglich den größten Widerstand gegen Korrosion boten. Nach der Polarisation ist das Korrosionspotential aller Proben ähnlich in einem Bereich zwischen 700 und 800 mV, lediglich die nitrierte Schicht weist mit etwa 550 mV ein niedrigeres Potential auf, was angesichts der vorgefundenen Delamination nach der Polarisation zu erwarten war.

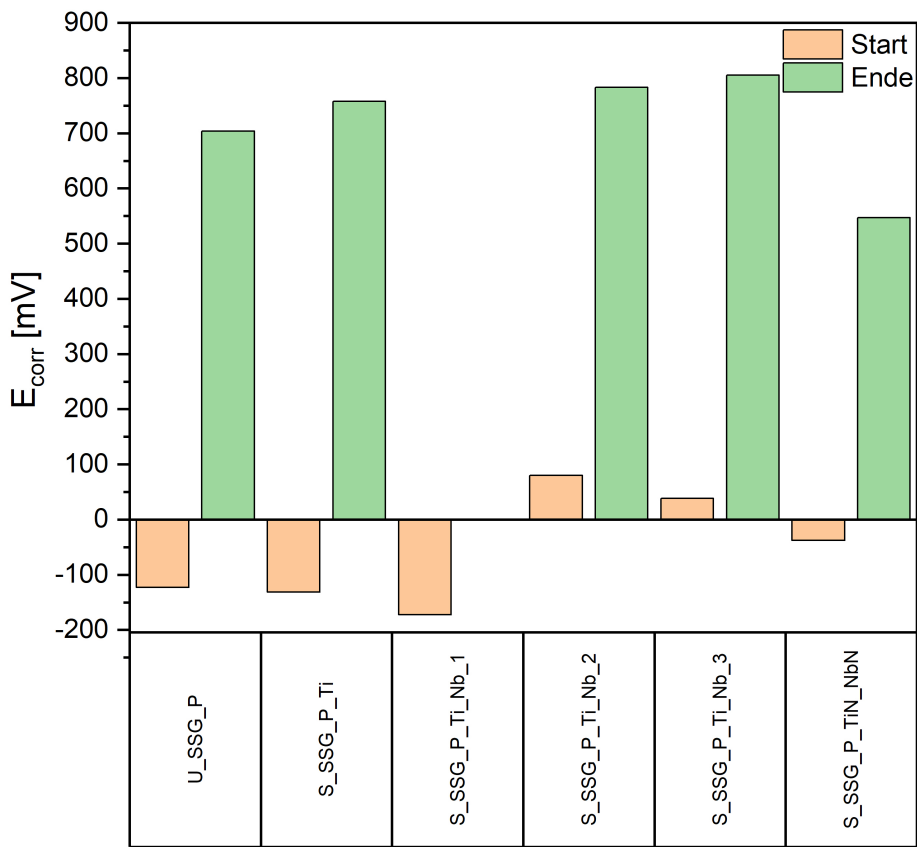


Abbildung 75: Vergleich der Korrosionspotentiale vor und nach der Polarisation der mittels MS beschichteten SSG_P-Substrate.

i_{corr}

Die Stromdichte ist in Abbildung 76 dargestellt. S_SSG_P_Ti hat den höchsten Anfangswert, der auch mit dem unbeschichteten Titan übereinstimmt, vergleiche Abbildung 81, sodass hier überwiegend die Titanschicht das elektrochemische Verhalten bestimmt. Der niedrigere Anfangswert von U_SSG_P suggeriert, dass hier zunächst weniger Elektronenaustausch stattfindet. Dabei darf nicht vernachlässigt werden, dass alle Proben zur Aufnahme des *Start*-Wertes bereits seit 2 Stunden im Kontakt mit dem Elektrolyten sind, sodass sich zu diesem Zeitpunkt bereits eine Passivschicht gebildet haben könnte. Zukünftig könnte daher ein potentiodynamisches Aufbrechen der Passivschicht in Betracht gezogen werden, um die Oberfläche vor der eigentlichen Messung gezielt zu entpassivieren. S_SSG_P_Ti_Nb_2 und S_SSG_P_Ti_Nb_3 haben von Anfang an eine geringe Stromdichte. Beim Vergleich beider Proben sowohl mit dem unbeschichteten als auch mit dem titanbeschichteten Substrat wird klar, dass die deponierte Niobschicht eine Schutzwirkung auf das unterliegende Titan und den Edelstahl ausüben muss, auch wenn die Beschichtungen, wie beobachtet wurde, nicht 100 % abschirmend sind. Da S_SSG_P_Ti_Nb_1 eine eher undichte Schicht besitzt, vergleiche Kapitel 5.2.1, ist hier eine erhöhte Stromdichte zu sehen. Die Korrosionsstromdichte von S_SSG_P_TiN_NbN ist nach der Polarisierung sehr hoch, was bedeutet, dass hier keine Passivierung stattgefunden hat. Das wird auch deutlich bei den REM-Aufnahmen, die zeigen, dass die Beschichtung an vielen Stellen fehlt und der Edelstahl frei liegt, siehe Abbildung 73b. Da die Schicht nach der Deposition zunächst dicht war, wäre ein möglicher Grund für die Delamination hohe Eigenspannungen, die durch das zusätzliche Nitrieren während der Beschichtung entstanden sind. Die Eigenspannungen können durch die Fehlpassung der Gitterkonstanten oder der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen den Metallen und ihren Nitriden entstanden sein, siehe Tabelle 34. Besonders relevant wäre das z. B., wenn die Abscheideraten von Titan oder Niob zu hoch sind, sodass nur ein Teil der Metalle nitrieren kann. Dies kann zur Ausbildung unterstöchiometrischer Phasen wie TiN_x oder NbN_x führen, die einen erhöhten Metallanteil aufweisen und dadurch die elektrischen oder mechanischen Eigenschaften der Schicht negativ beeinflussen. Darüber hinaus kann eine inhomogene Nitridbildung mit Gradienten in der Zusammensetzung auftreten. Auch ein zu niedriger Stickstoffpartialdruck kann ähnliche Effekte verursachen, da nicht ausreichend reaktiver Stickstoff zur Verfügung steht, um die Metallatome an der Wachstumsfront vollständig umzusetzen. Auch beim Gasnitrieren von Titan kam es schon zu Spannungen in den PTLs, die zum Abplatzen des Sinterkörpers geführt haben, sodass insgesamt die Abscheideparameter für die Nitridschichten weiter verbessert werden sollten, um Spannungen zu verringern.

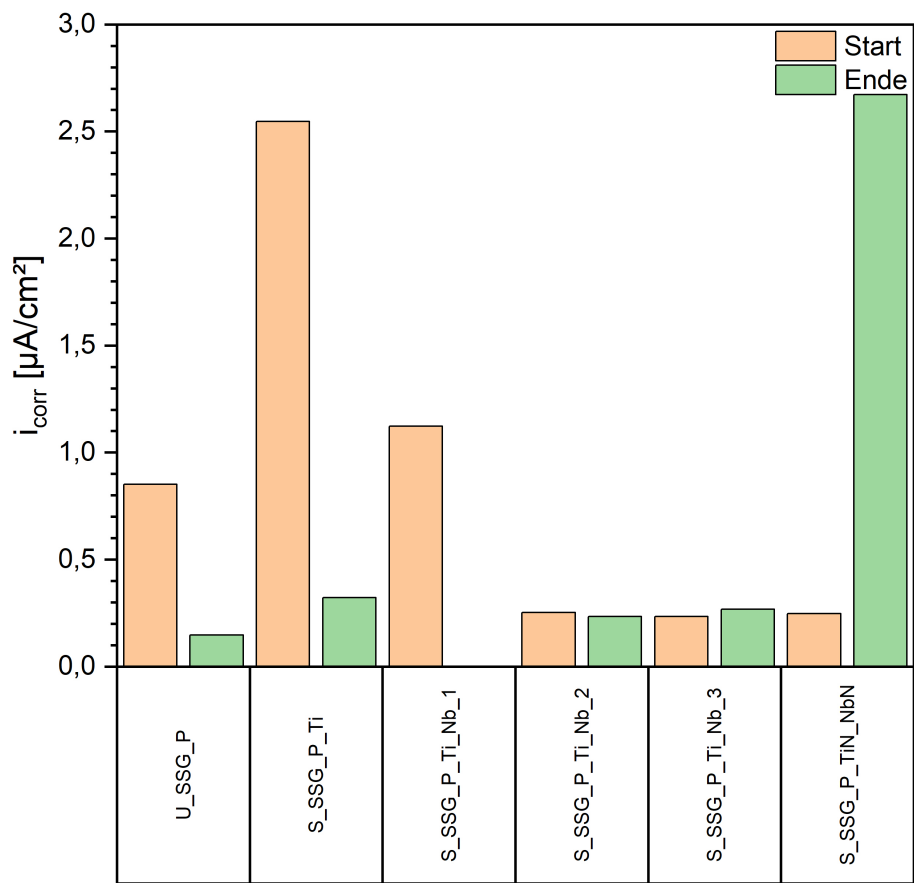


Abbildung 76: Vergleich der Korrosionsstromdichten vor und nach der Polarisierung der mittels MS beschichteten SSG_P-Substrate.

Widerstand

Abbildung 77 zeigt die Widerstände der einzelnen Proben, die bei einem Anpressdruck von 589 N/cm² gemessen wurden. Hierbei fällt auf, dass S_SSG_P_Ti zu einem sehr niedrigen Anfangswert hat, welcher sich nach der Polarisierung noch weiter verringert. Auch der Kontaktwiderstand von U_SSG_P ist nach der Polarisierung geringer als vorher. Diese Ergebnisse sind fragwürdig, denn zum einen ist der Wert von S_SSG_P_Ti viel geringer als der der unbeschichteten Titansubstrate (Abbildung 82), zum anderen hat unter Betrachtung der anderen Charakterisierungsmethoden bei beiden Substraten eindeutig Korrosion stattgefunden. Eine mögliche Erklärung ist, dass der verwendete Anpressdruck vom Teststand die Oxidschicht teilweise oder ganz

zerstört bzw. der Stempel sie durchdrungen hat und so das unterliegende Substrat gemessen wurde. Ein weiterer Grund ist die Tatsache, dass die Spaltkorrosion am Rand bei beiden Proben nicht durch den 1 cm² Stempel in der Mitte der aktiven Fläche erfasst wird. Beim Vergleich der drei Ti+Nb-Doppelschicht-Proben ist sichtbar, dass der Kontaktwiderstand erheblich geringer bei den verbesserten Beschichtungen Nummer 2 und 3 ist, die Optimierung der Beschichtungen hat die Korrosionsresistenz also erhöht und das Substrat besser abgeschirmt. Bei S_SSG_P_TiN_NbN trat ein deutlicher Anstieg des Kontaktwiderstands auf, was daran liegen kann, dass die Schicht instabil war und delaminierte.

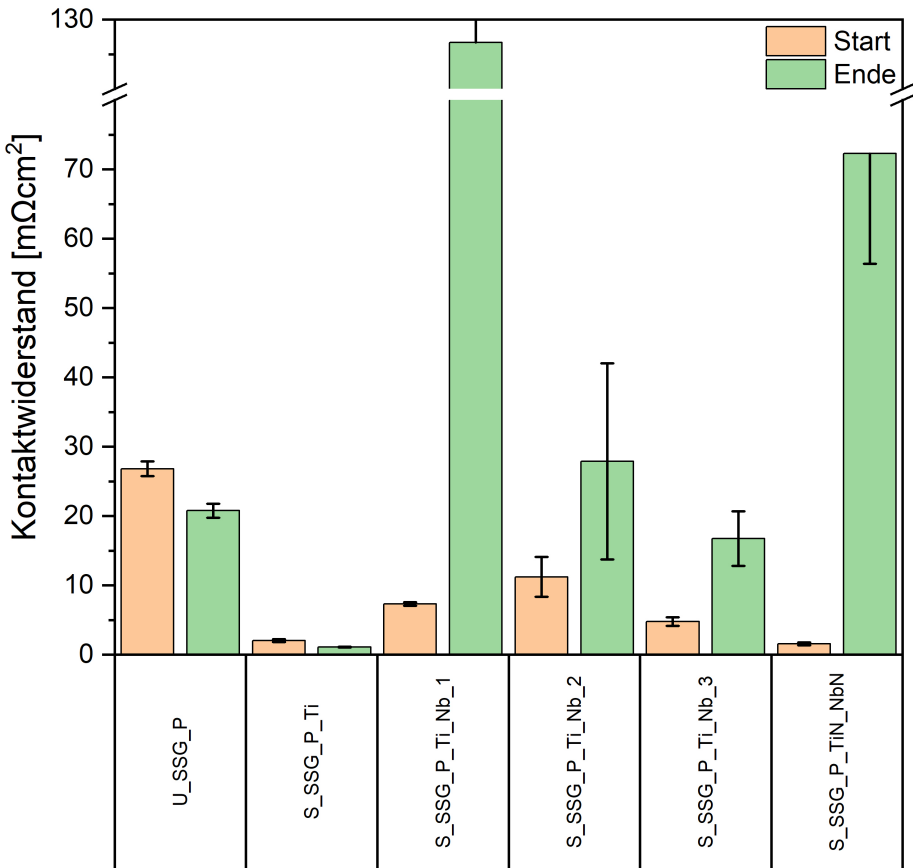


Abbildung 77: Vergleich der Kontaktwiderstände vor und nach der Polarisation der mittels MS beschichteten SSG_P-Substrate.

EDX

Abbildung 78 zeigt die EDX-Messungen, die an den Oberflächen der Proben nach den Korrosionstests durchgeführt wurden. Die Oxidanteile sind bei jeder Probe eindeutig durch die Polarisierung gestiegen. Insgesamt ist zu beobachten, dass die Sauerstoffgehalte vor der Korrosion bei den MS-Proben geringer ausfallen als bei den CGS-Proben. Dies könnte einerseits daran liegen, dass das Magnetronspputtern unter Vakuumbedingungen erfolgt. Andererseits erscheint es ebenso plausibel, dass bei diesen Proben die Bereiche außerhalb der aktiven Fläche während der Polarisierung besser vor ungewollter Oxidation geschützt waren. Die gesputterten Schichten waren insgesamt glatter, was zu einer besseren Abdichtung durch den Dichtungsring führte, insbesondere im Vergleich zu den deutlich raueren CGS-Schichten. Zudem sind die gesputterten Schichten dünner und weisen keine ausgeprägte Porosität auf, sodass der Elektrolyt weniger in die Tiefe der Schicht eindringen und abgeschirmte Bereiche erreichen kann, was auch optisch bestätigt wird, denn in Abbildung 72 ist zu sehen, wie sich die Korrosion sehr auf die aktive Fläche beschränkt und es sind keine signifikanten Spuren außerhalb zu erkennen. Bei S_SSG_P_Ti wurde vor der Polarisierung kein Sauerstoff mittels EDX ermittelt, nachher jedoch 15 at.% Sauerstoff, was dafür spricht, dass Titan zu Titanoxid oxidiert wurde. S_SSG_P_Ti_Nb_1 hat nach der Polarisierung 25 at.% Sauerstoff und 2,5 at.% Eisen auf der Oberfläche, was bestätigt, dass die Schicht nicht dicht genug war, um das Substrat vollständig abzudecken und Niob und Eisen an der Oberfläche oxidieren konnten. S_SSG_P_Ti_Nb_2 und S_SSG_P_Ti_Nb_3 haben 18 at.% Sauerstoff an der Oberfläche, jedoch scheint es sich hierbei lediglich um Nioboxid zu handeln. Bei S_SSG_P_TiN_NbN fällt nicht nur auf, dass der Sauerstoffanteil auf 70 at.% gestiegen ist, sondern auch, dass der ursprünglich vorhandene Stickstoffgehalt von 50 at.% vollständig verschwunden ist. Dies deutet darauf hin, dass das Niobnitrid vollständig oxidiert wurde und dabei eine Oxidschicht entstanden ist, wobei das ursprüngliche Nitrid (zumindest oberflächennah) zersetzt wurde. Die damit verbundenen Volumenänderungen können Spannungen in der Schicht erzeugen, was eine Delamination der Schicht begünstigt.

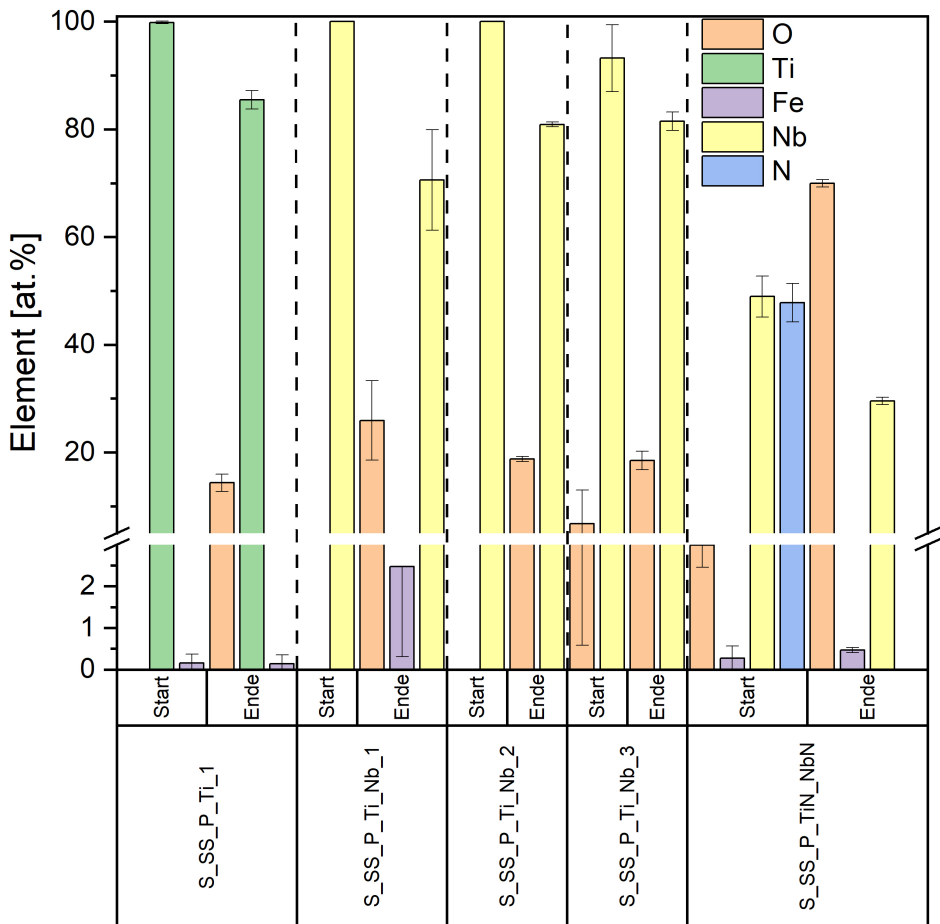


Abbildung 78: Vergleich der mittels EDX ermittelten Elemente vor und nach der Polarisation der mittels MS beschichteten SSG_P-Substrate.

ICP-OES

Wie zu erwarten, wurde der höchste Eisengehalt im Elektrolyten beim unbeschichteten Substrat (U_SSG_P) gemessen, vergleiche Abbildung 79. Jedoch wurde auch bei den anderen Proben ein erhöhter Eisenanteil ermittelt, sodass es bei keiner Beschichtung eine komplette Schutzwirkung gab, wie z. B. bei den CGS-Tantalschichten. Der Eisenanteil von S_SSG_P_TiN_NbN ist nach der Delamination der Beschichtung, wie zu erwarten, am zweithöchsten. Bei den anderen Beschichtungen konnte der Eisenanteil im Elektrolyt verringert werden und bei S_SSG_P_Ti_Nb_3 war er am

geringsten¹⁶. Die Proben zeigen außerdem geringe Mengen an Titan im Elektrolyt. Wie auch schon bei dem Eisen, wurden diese geringen Mengen an Titan von bis zu 0,07 mg/L auch bei Versuchen gefunden, die komplett ohne Titan durchgeführt wurden, sodass die hier vorgefundenen Mengen an Titan als nicht signifikant eingestuft werden. Niob war in allen Messungen unterhalb des Detektionslimits von 0,07 mg/L.

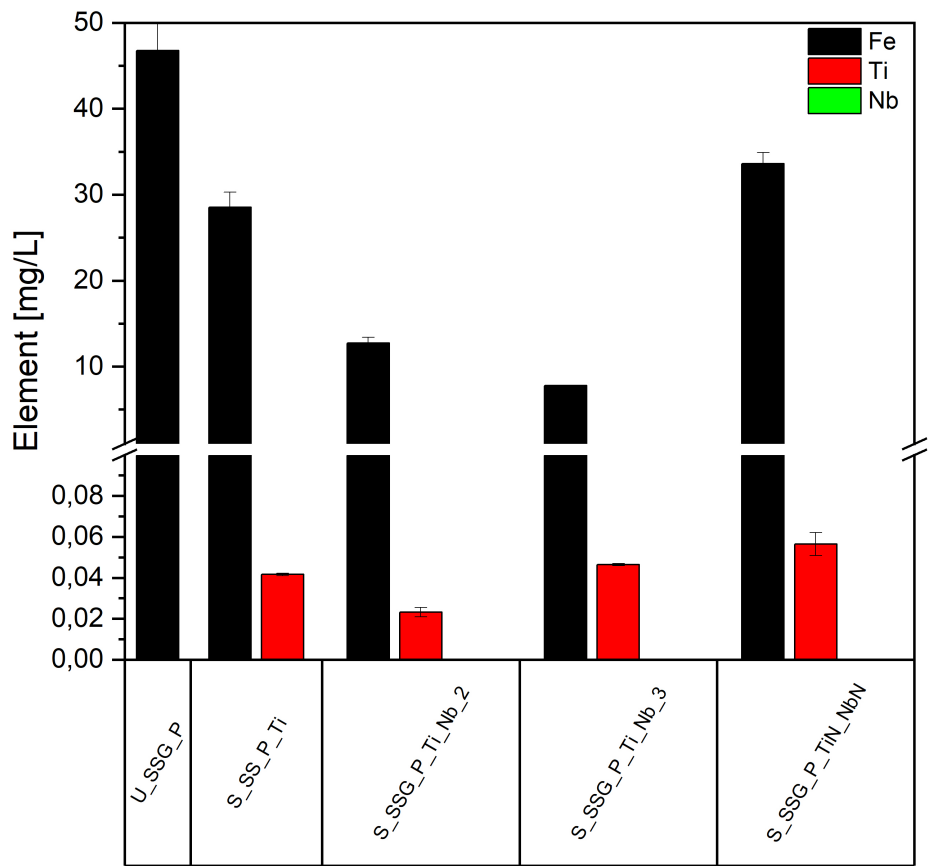


Abbildung 79: Vergleich der mittels ICP-OES ermittelten Elemente-Konzentrationen im Elektrolyt nach der Polarisation der mittels MS beschichteten SSG_P-Substrate.

Aufgrund der wachstumsbedingten Orientierung von MS-Schichten an der Substratoberfläche ist davon auszugehen, dass ein glatteres Substrat die Schichteigenschaften, vor allem die Dichte und damit auch den Korrosionsschutz signifikant verbessern kann. Für reale Anwendungen stehen oft keine idealen Wachstumsbedingungen wie ein glattes,

¹⁶Das Elektrolyt von S_SSG_P_Ti_Nb_1 konnte aufgrund eines Fehlers nicht analysiert werden.

flaches Substrat zur Verfügung, beispielsweise bei Streckmetallen. Daher ist es wichtig, weiterhin an der Verdichtung der Schichten zu arbeiten, etwa durch nachträgliches Auslagern oder die Variation anderer Prozessparameter. Außerdem sollte untersucht werden, ob sich die Spaltkorrosion reduzieren lässt, indem z. B. andere Masken auf der Oberfläche der Proben befestigt werden, sodass sich eine kleinere aktive Fläche in der Mitte, weiter entfernt von der Dichtung befindet. Zudem wäre es vorteilhaft, den Anpressdruck während der Messungen der Kontaktwiderstände systematisch variieren zu können, um Druck-Widerstands-Kurven zu erfassen¹⁷. Dies würde eine differenziertere Analyse der kontaktabhängigen Widerstandsänderungen ermöglichen und verhindern, dass ein zu hoher Anpressdruck bestehende Unterschiede zwischen den Proben überdeckt [48] [147]. Insgesamt ergibt sich durch die hier durchgeführten Tests, dass Niob unter PEM-Elektrolyseur-ähnlichen Bedingungen bereits nach kurzer Zeit oxidiert, was zu einer kritischen Erhöhung des Kontaktwiderstands führt. Besonders NbN scheint durch die Umwandlung in Nioboxid und die resultierende Delamination ungeeignet für den Einsatz im Elektrolyseur.

6.1.3. Verschiedene Beschichtungen auf Titansubstraten mittels MS

In diesem Abschnitt geht es um die unterschiedlichen Beschichtungen, die auf Titansubstraten mittels MS deponiert wurden, um ihr Potential als edelmetallfreie Korrosionsschutzschicht in einem PEM-Elektrolyseur zu untersuchen. Außerdem wurden polierte (TiP) und geschliffene (TiG) Titansubstrate benutzt, um den Einfluss der Oberflächenrauigkeit zu untersuchen. Abbildung 102 im Anhang zeigt die Proben nach der Polarisation. Im Gegensatz zu den SS-basierten Proben sind optisch kaum Korrosionsspuren sichtbar. In manchen Fällen hat sich die aktive Fläche etwas verdunkelt und Rückstände des Dichtungsringes sind zu erkennen. Eine Ausnahme bildet S_TiG_P_ITO, wo die aktive Fläche eine bronzene Färbung angenommen hat, welche bereits in der Literatur bei der Korrosion beobachtet wurde und auf die Reduktion von Indiumoxid und Zinnoxid zu metallischem Indium und Zinn und eine Veränderung der Mikrostruktur zurückgeführt wurde [148] [149]. Bei den hier eingesetzten anodischen Potentialen ist eine Reduktion von ITO eher unwahrscheinlich, sodass die Braunfärbung vermutlich durch eine Umstrukturierung der Oberfläche entstanden ist.

¹⁷Mit zunehmendem Druck steigt die effektive Kontaktfläche, was in der Regel zu einer Verringerung des Kontaktwiderstands führt. Zu hohe Anpressdrücke wiederum können durch mechanische Nivellierung Oberflächenunterschiede maskieren und so relevante Unterschiede zwischen Proben überdecken.

E_{corr}

Abbildung 80 zeigt das gemessene Korrosionspotential vor und nach der Polarisierung, welches in allen Fällen gestiegen ist. Die zwei unbeschichteten Titanproben, U_TiG_P und U_TiP_P, weisen vor der Polarisierung fast identische Werte von -180 mV auf. Nach der Polarisierung ist das Korrosionspotential von U_TiP_P mit 825 mV etwas höher als das von U_TiG_P mit 780 mV. Das anfängliche Korrosionspotential der beschichteten Proben war in allen Fällen deutlich höher als das der unbeschichteten Substrate, was einen erhöhten Korrosionsschutz suggeriert. Bei den vier TiNb-Legierungen hat S_TiG_P_Ti_{0,94}Nb_{0,06} mit -70 mV das tiefste und S_TiP_P_Ti_{0,94}Nb_{0,06} mit 45 mV das höchste anfängliche Korrosionspotential. Der einzige Unterschied der beiden Proben ist dabei, dass das unterliegende Titansubstrat in einem Fall nach dem Schleifen zusätzlich poliert wurde. Ein möglicher Grund könnte sein, dass sich auf polierten Substraten homogenere native Oxidschichten bilden können, die die anfängliche Schutzwirkung erhöhen. Das Anfangspotential von S_TiP_P_Ti_{0,97}Nb_{0,03} ist mit 20 mV auch bedeutend höher als das der unbeschichteten Substrate, was zeigt, dass bereits geringe Mengen von 3 at.% Nb die Schutzwirkung von Titan erhöhen können. S_TiG_P_Ti_{0,72}Nb_{0,28} hat ein Anfangspotential von -24 mV und es fällt auf, dass die Korrosionspotentiale der Schichten auf den geschliffenen Substraten ein negatives Korrosionspotential haben, während die Korrosionspotentiale der Schichten auf den polierten Substraten positiv sind. Diese Messdaten alleine reichen aber nicht aus, um konkrete Aussagen über den Einfluss des Polierens zu treffen. Nach der Polarisierung haben drei der TiNb-Legierungen ein ähnliches Korrosionspotential von etwa 750 mV, welches dem von unbeschichtetem Titan ähnelt, was nahelegt, dass sich zum Schutz hauptsächlich eine Titanoxidschicht ausbildet. S_TiP_P_Ti_{0,94}Nb_{0,06} hat mit 550 mV ein geringeres Korrosionspotential als die anderen. Da es sich bei der Probe um eine identische Materialkomposition handelt, könnte das bedeuten, dass diese Probe langsamer oxidiert ist als die anderen und das Korrosionspotential von 750 mV zu einem späteren Zeitpunkt noch erreicht wird. Grund für die verlangsamte Oxidschichtbildung im Vergleich zu S_TiG_P_Ti_{0,94}Nb_{0,06} könnte die glattere Oberfläche sein, die die reelle aktive Oberfläche im Vergleich zum geschliffenen Substrat verringert. Für genauere Analysen müssten weitere Experimente durchgeführt werden, wie z. B. eine Untersuchung der Oxidschicht und das Durchführen von Wiederholungsmessungen, welche im Vorhabenszeitraum nicht durchgeführt werden konnten. Neben den TiNb-Legierungen wurden auch Tantal, eine TiTa-Legierung und ITO untersucht. Die reine Tantalschicht hat das anfänglich höchste Korrosionspotential von 80 mV. Das suggeriert, dass Tantal zu Beginn der Tafelmessung am stabilsten gegenüber Korrosion ist. Das Korrosions-

potential hat sich nach der Polarisierung jedoch nur gering erhöht und liegt bei 165 mV, was die geringste Resistenz gegen Korrosion suggeriert und andeutet, dass sich keine passivierende Schicht während der Polarisierung gebildet hat. Die TiTa-Legierung verhält sich ähnlich, startet jedoch mit einem niedrigeren Korrosionspotential bei 30 mV, welches ähnlich zu dem der TiNb-Legierungen ist, erreicht jedoch nur ein Potential von 240 mV, der zweitniedrigste Wert. Das Korrosionspotential von ITO steigt von -60 mV auf 360 mV, leicht über den Werten von den Ta- und TiTa-Schichten, ist jedoch unter den restlichen Proben. Es ist auffällig, dass die Endkorrosionspotentiale von S_TiG_P_Ta, S_TiG_P_Ti_{0,94}Ta_{0,06} und S_TiG_P_ITO bedeutend niedriger sind als die der unbeschichteten Substrate und der TiNb-Legierungen. Die größte Gemeinsamkeit dieser Proben besteht, neben den ebenfalls bei den anderen Proben verwendeten TiG_P Substraten, darin, dass die Schichten mit der CS400S Sputteranlage abgeschieden wurden und eine Dicke von etwa 1 µm aufweisen. Die TiNb-Legierungen hingegen wurden mit der CemeCon Sputteranlage abgeschieden und sind 4,5 bis 5 µm dick. Ein unterschiedlicher Bedeckungsgrad der Schichten würde dieses Ergebnis nicht erklären, denn das unterliegende Titan sollte ein höheres Korrosionspotential haben. Tantal scheint dem Korrosionspotential nach keinen starken Korrosionsschutz während der Polarisierung zu bilden. Der Unterschied der Legierungen wäre neben der Dicke, dass die TiTa-Legierung keine Lamellenstruktur aufweist. In der Literatur wurde bereits beobachtet, wie die Mikrostruktur von MS-Schichten die Korrosionseigenschaften beeinflussen kann. So haben Zhang et al. durch MS eine Kornverfeinerung sowie die Ausbildung einer lamellaren Mikrostruktur aus Cr-reichen und Cr-armen Phasen erreicht, wodurch die Bildung einer gleichmäßigen, defektarmen Cr₂O₃-Passivschicht begünstigt wird, was die Korrosionsbeständigkeit der Beschichtung deutlich verbessert [150]. Der Einfluss der Mikrostruktur auf den Korrosionsschutz bzw. das Korrosionspotential sollte weiter untersucht werden. Dafür würde sich zunächst anbieten, TiNb-Legierungen mit 1 µm Schichtdicke herzustellen und mit dickeren Schichten zu vergleichen. Des Weiteren wäre es möglich mit beiden Anlagen eine 1 µm dicke Titanschicht abzuschneiden, sodass hier ein direkter Vergleich getroffen werden kann. Je nach den erzielten Ergebnissen könnte dann noch zusätzlich ein Ta-Target für die CemeCon oder ein Nb-Target für die CS400S angeschafft werden, um die Legierungen an der jeweils anderen Anlage zu deponieren. Außerdem kann die Lamellenstruktur durch eine andere Wachstumsgeschwindigkeit oder eine andere Drehgeschwindigkeit des Probenhalters modifiziert werden. Zu guter Letzt sollte in Betracht gezogen werden, die beschichteten Proben nachträglich auszulagern, um die Veränderung und den Einfluss der Mikrostruktur weiter zu analysieren. Bezüglich der ITO-Schicht sollten zunächst weitere Optimierungsschritte durchgeführt werden, um eine dichte Schicht zu deponieren.

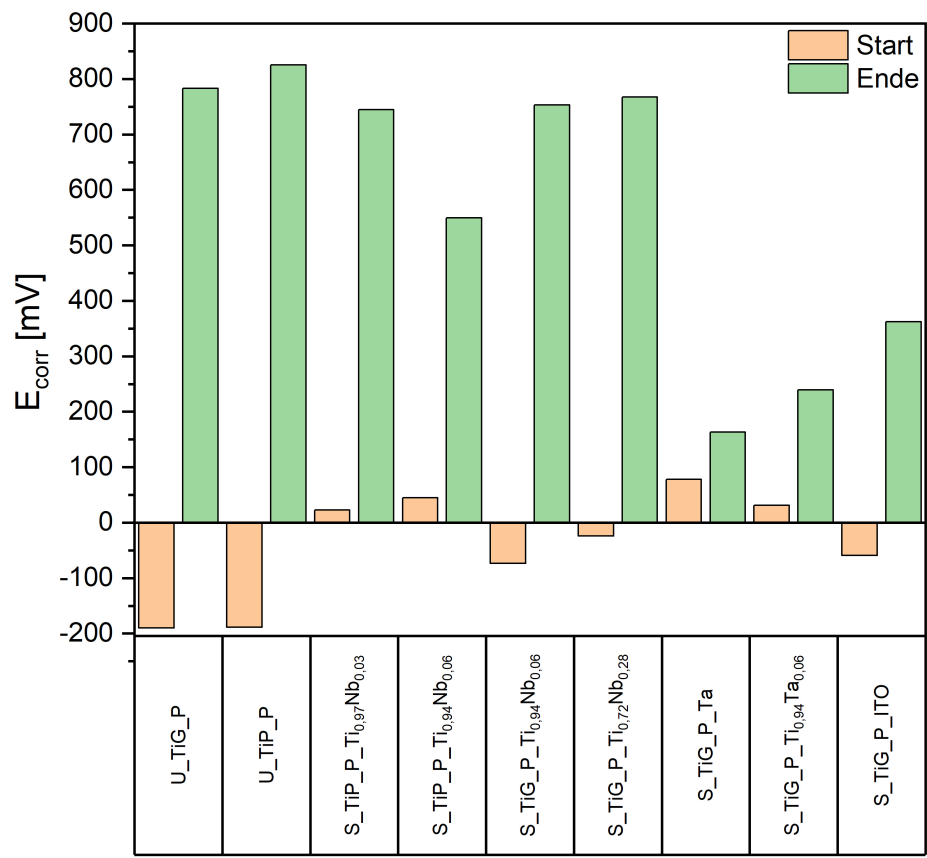


Abbildung 80: Vergleich der Korrosionspotentiale vor und nach der Polarisation der mittels MS beschichteten Ti_P-Substrate.

i_{corr}

Abbildung 81 zeigt die gemessenen Korrosionsstromdichten. Wie das niedrige Anfangskorrosionspotential vermuten lässt, haben auch hier die unbeschichteten Titansubstrate zu Beginn den größten Korrosionsstrom. Nach der Polarisation sinkt dieser bei U_TiG_P von 2,2 auf 0,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ und bei U_TiP_P von 4,2 auf 0,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Wie auch beim Korrosionspotential scheint die Schutzwirkung des polierten Substrats nach der Polarisation etwas besser, eventuell weil sich eine homogenere Oxidschicht bilden konnte. Auch bei den TiNb-Legierungen sinken die Stromdichten. Dabei sind die beiden Legierungen mit 6 at.% Nb mit 0,03 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ beim polierten Substrat und 0,07 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ beim geschliffenen Substrat niedriger als bei den anderen

Legierungen (3 at.% und 28 at.%), die Stromdichten von etwa $0,33 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aufwiesen. S_TiG_P_Ti_{0,94}Ta_{0,06} zeigt nur eine sehr kleine Verringerung des Korrosionsstroms von 0,95 auf $0,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und liegt damit auch über den TiNb-Legierungen und den unbeschichteten Substraten, obwohl es sich hier ebenfalls um eine Legierung aus 94 at.% Titan handelt. S_TiG_P_Ta und S_TiG_P_ITO haben als Einzige ihren Korrosionsstrom nicht verringert, sondern erhöht, was suggeriert, dass sich hier keine passivierende Schicht gebildet hat. Das widerspricht jedoch den restlichen Ergebnissen, nach welchen eine Oxidation stattgefunden hat.

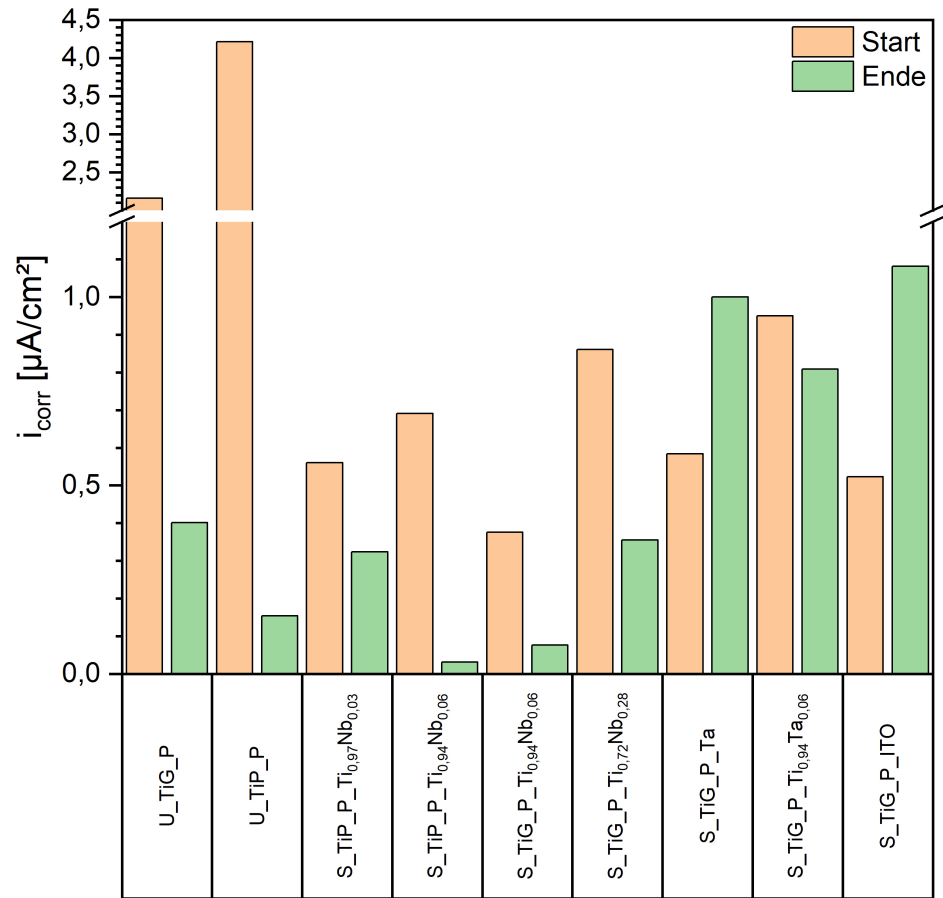


Abbildung 81: Vergleich der Korrosionsstromdichten vor und nach der Polarisation der mittels MS beschichteten Ti_P-Substrate.

Widerstand

Abbildung 82 zeigt die Veränderung der Kontaktwiderstände, die bei einem Anpressdruck von 589 N/cm^2 gemessen wurden. Entgegen den Erwartungen aus den restlichen Korrosionsuntersuchungen haben sich bei einigen Proben die Kontaktwiderstände verringert und nicht erhöht, was, wie in Kapitel 6.1.2 erwähnt, verschiedene Ursachen haben kann. Der Kontaktwiderstand von U_TiG_P hat sich nicht verändert und der von U_TiP_P hat sich sogar verringert. Der Anfangswert von U_TiP_P ist mit $44 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ extrem hoch und widerspricht den Erwartungen. Es handelt sich bei der Probe entweder um einen Ausreißer oder es hat sich durch das Polieren eine dicke Oxidschicht auf der Oberfläche gebildet. S_TiP_P_Ti_{0,97}Nb_{0,03} hat ebenfalls einen sehr hohen Anfangswert, der sich nach der Polarisierung verringert hat. Auch hier ist der Ursprung nicht klar. Für die Abklärung wäre es sinnvoll zu überprüfen, ob die Proben eventuell nicht eben sind und es Probleme mit der Kontaktierung gab. Die Messungen sollten deswegen noch einmal bei unterschiedlichen Drücken und zusätzlich mit einem Kohlenstoffpapier als Unterlage überprüft werden. Bei den restlichen Proben hat sich der Kontaktwiderstand wie erwartet erhöht. S_TiG_P_ITO hatte nach der Polarisierung mit $50 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ den höchsten gemessenen Kontaktwiderstand, zu dessen Herkunft ohne weitere Analysen, Testwiederholungen und Schichtoptimierungen keine exakten Aussagen getroffen werden können. Die Kontaktwiderstände der anderen Proben sind nur geringfügig angestiegen, was auf einen guten Korrosionsschutz unter den getesteten Bedingungen und eine dünne oder leitende Oxidschicht hindeutet.

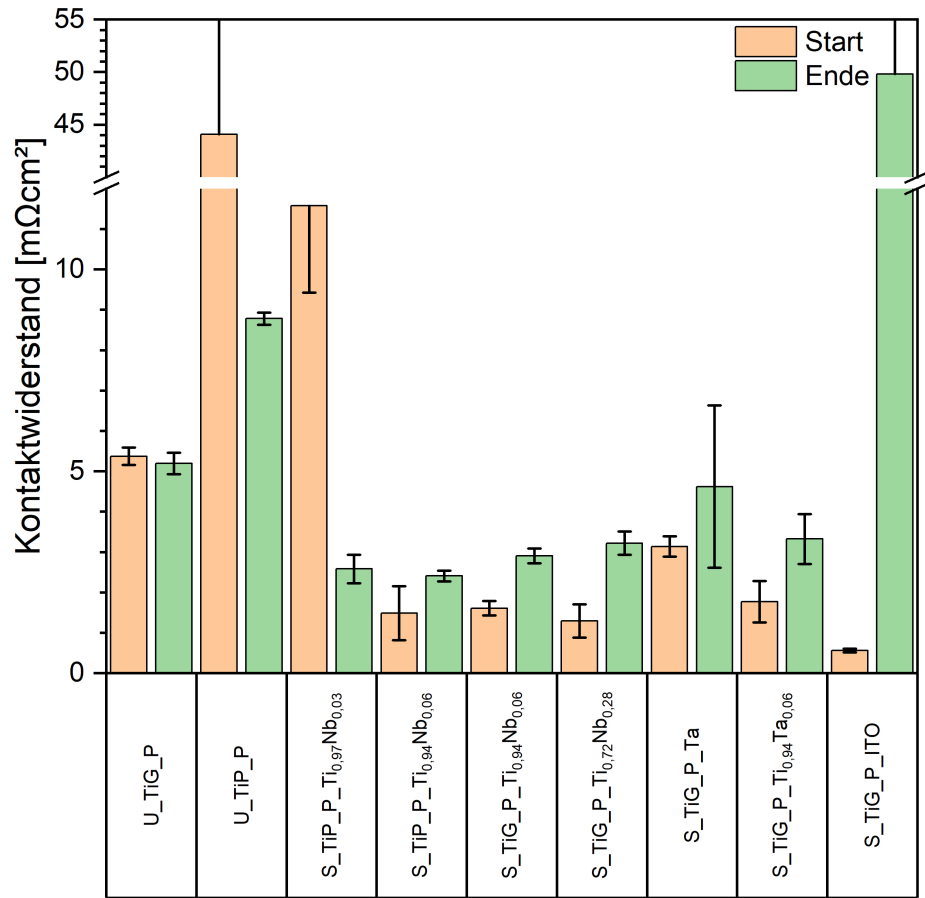


Abbildung 82: Vergleich der Kontaktwiderstände vor und nach der Polarisation der mittels MS beschichteten Ti_iP-Substrate.

EDX

Abbildung 83 zeigt die mittels EDX bestimmten Elemente der untersuchten Proben. Der Oxidanteil der meisten Proben ist nach der Polarisation gestiegen, was auf eine Oxidation des Materials hindeutet. Lediglich bei U_TiP_P und S_TiG_P_Ti_{0,94}Nb_{0,06} gab es eine Verringerung des Oxidgehalts, jedoch innerhalb der statistischen Standardabweichung der Messungen. Der Oxidgehalt von U_TiG_P ist etwas gestiegen, aber ebenfalls innerhalb der Standardabweichung. Bei der Analyse der TiNb-Legierungen lässt sich kein signifikanter Unterschied bei der Oxidation der einzelnen Proben feststellen. Beim Vergleich von S_TiG_P_Ta und

S_TiG_P_Ti_{0,94}Ta_{0,06} fällt auf, dass der Oxidgehalt bei ersterer um 7 at.% steigt und bei letzterer um etwa 1,5 at.%,. Die Oxidation scheint in der Legierung also langsamer abzulaufen. Außerdem ist im Spektrum von S_TiG_P_Ta Titan nachweisbar, was darauf hinweist, dass die Anregungsbirne bei der EDX Analyse tiefer als 1 µm in die Probe vordringt. Bei S_TiG_P_ITO ist zu beobachten, wie der Indiumanteil von 25 at.% auf 2 at.% sinkt, während der Titananteil von 23 at.% auf 45 at.% ansteigt. Das kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen hat sich Indium, ähnlich wie der Stickstoff, im Elektrolyten gelöst, zum anderen könnte Titan durch die nadelartige Struktur an die Oberfläche diffundiert und oxidiert sein. Außerdem wäre es möglich, dass die nadelartige Schicht bei der Messung des Kontaktwiderstands durch den Goldstempel beschädigt wurde, sodass bei der folgenden EDX-Messung weniger ITO auf der Oberfläche vorlag, was den Titananteil automatisch erhöht. Die ICP-OES Ergebnisse in Abbildung 103 sind weitgehend unauffällig. Keine Probe hatte einen signifikanten Anteil an Titan oder Tantal und Niob oberhalb des Detektionslimits. Lediglich bei S_TiG_P_ITO wurde 0,9 mg/L Indium und 0,03 mg/L Zinn festgestellt, was bedeutet, dass sich Teile der Schicht im Elektrolyten gelöst haben.

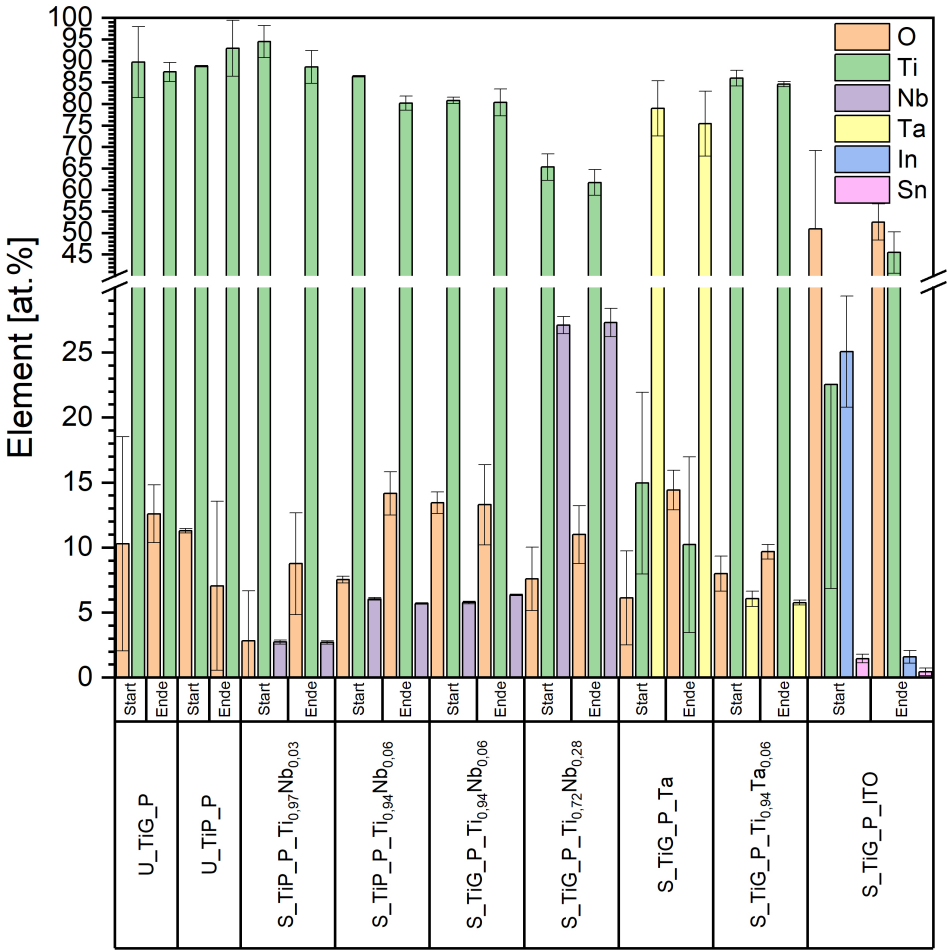


Abbildung 83: Vergleich der mittels EDX bestimmten Elemente vor und nach der Polarisation der mittels MS beschichteten Ti_P-Substrate.

6.2. Stabilität der Schutzschichten während der PEM-Wasserelektrolyse

Nachdem viele Beschichtungen in Kapitel 5 optimiert und charakterisiert wurden, konnten die vielversprechendsten der neu beschichteten PTLs in einer PEM-Testzelle mit einer aktiven Katalysatorschicht von $17,64 \text{ cm}^2$ getestet werden¹⁸. Diese werden im Folgenden in zwei Kategorien unterteilt. Edelstahl-PTLs die mit Titan beschichtet wurden, um die Menge an verwendetem Titan einzusparen. Hier wurde wie bei konventionellen PTLs Platin als Korrosionsschutz verwendet. Bei der zweiten Kategorie handelt es sich um edelmetallfreie Beschichtungen, die das Ziel hatten, eine Alternative zu Platin zu bilden. Diese wurden sowohl auf titanbasierte PTLs als auch auf edelstahlbasierte PTLs mit einer Titanzwischen-schicht deponiert.

6.2.1. Titanschichten auf SS-PTLs

Abbildung 84 zeigt die gemessenen Stromdichten¹⁹ bei 2 V, die nach der Einfahrphase (Start) und nach Betriebsende (Ende) gemessen wurden. Da nicht alle Elektrolyseure identisch betrieben wurden, sind in Tabelle 32 die einzelnen Proben mit ihren gemessenen Stromdichten, den Betriebsdauern und Bemerkungen (falls es zu besonderen Vorkommnissen, wie einer Unterbrechung, kam) aufgelistet. Drei verschiedene Benchmark-PTLs aus Titan sind ebenfalls gemessen worden. Alle Schichten mit dem Kürzel _Pt wurden wie beschrieben mit 37 nm Platin auf beiden Seiten beschichtet. Ausnahmen dabei sind das unbeschichtete Titanstreckmetall Ti_EM und C_SSEM_Ti_12_Pt(vorne), welche keine Platinschicht auf der Rückseite hatten.

¹⁸Detaillierte Analysen des Betriebsverhaltens und der Stromdichten der PEM-Elektrolyseure, einschließlich einer größeren Anzahl an U-I-Kurven, Widerstands-, EIS-Messungen und Wasseranalysen wurden am IET-4 durchgeführt und werden in der Dissertation von S. Zerressen veröffentlicht. In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus bewusst auf den Beschichtungsverfahren, während z. B. Veränderungen der MEA über den Betriebszeitraum nicht näher betrachtet werden.

¹⁹Die Stromdichte wird berechnet, indem der Strom durch die Fläche der aktiven Katalysatorschicht von $17,64 \text{ cm}^2$ geteilt wird. Die explizite Kontaktfläche der PTLs mit der MEA kann hierfür nicht verwendet werden, da die MEA nach dem Einbau teilweise in die PTL hineinragt und diese verändert.

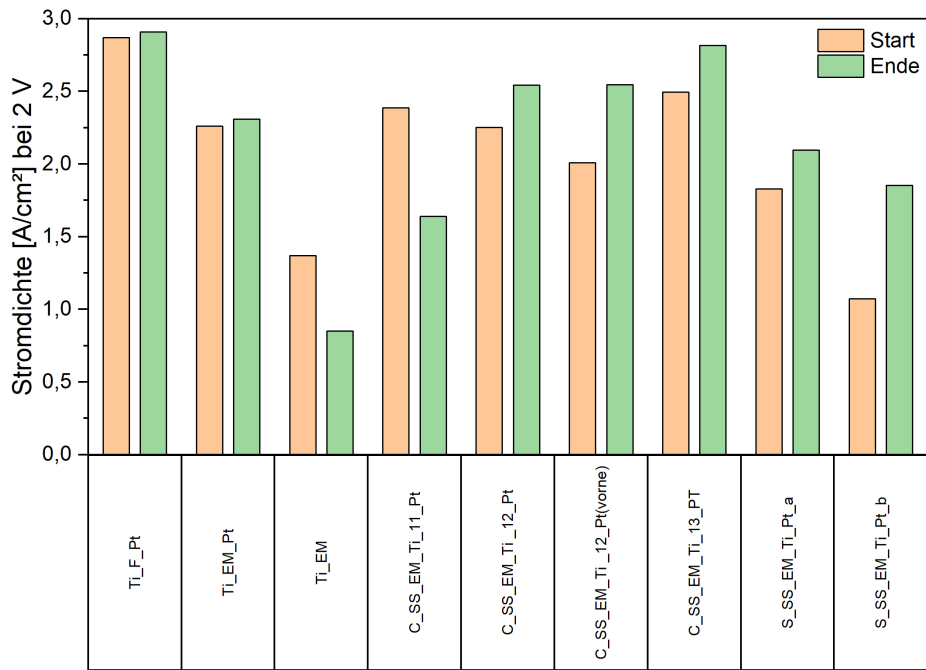


Abbildung 84: Stromdichte der PEM-Elektrolyseure zu Beginn und zum Ende des Betriebs bei 2 V für unterschiedliche PTLs mit Titan- und Platinbeschichtungen. Nicht alle Betriebsbedingungen waren identisch, siehe Tabelle 32.

Tabelle 32: Stromdichte am Anfang und am Ende der Elektrolyse bei 2 V für unterschiedliche PTLs mit Titan- und Platinbeschichtungen.

Probe	SD Start [A/cm²]	SD Ende [A/cm²]	Dauer [h]	Kommentar
Ti_F_Pt	2,9	2,9	457	
Ti_EM_Pt	2,3	2,3	457	
Ti_EM	1,4	0,9	420	
C_SS_EM_Ti_11_Pt	2,4	1,6	362	Unterbrechung im Betrieb
C_SS_EM_Ti_12_Pt	2,3	2,5	1000	Unterbrechung im Betrieb
C_SS_EM_Ti_12_Pt(vorne)	2	2,5	1000	Unterbrechung im Betrieb
C_SS_EM_Ti_13_Pt	2,5	2,8	1000	
S_SS_EM_Ti_Pt_a	1,8	2,1	54	
S_SS_EM_Ti_Pt_b	1,1	1,9	54	

Die Benchmark-Proben, Ti_F_Pt und Ti_EM_Pt, zeigten durchgehend stabile Stromdichten (2,9 bzw. 2,3 A/cm²) über Testzeiträume von 457 Stunden. Dies bestätigt die Beständigkeit und den korrosionsschützenden Charakter der beidseitig mit Platin beschichteten Titansubstrate. Im Gegensatz dazu weist das unbeschichtete Titanstreckmetall (Ti_EM) bereits zu Beginn einen deutlich geringeren Ausgangswert auf (1,4 A/cm²), was darauf hinweist, dass dieses bereits in der Einfahrphase oxidiert ist. Im weiteren Betrieb fällt die Stromdichte auf 0,9 A/cm² ab. Diese drei Messungen zeigen zum einen die *Benchmark* Stromdichten, die durch Platin erreicht werden, zum anderen verdeutlichen sie, dass unbeschichtetes Titan nicht geeignet ist, da es zu signifikanten Leistungsverringerungen durch die Erhöhung des Kontaktwiderstands infolge der Oxidation kommt.

CGS

Bei den edelstahlbasierten PTLs, die zuerst mittels CGS mit einer Titanschicht (siehe 5.1.2) und anschließend mit Platin beschichtet wurden, variieren die Ergebnisse abhängig von der Dicke der Titanschicht. C_SS_EM_Ti_11_Pt startet mit der zweithöchsten Stromdichte von 2,4 A/cm², hat während der Betriebsdauer von 362 Stunden bei 2 V jedoch den höchsten Abfall von 0,8 A/cm², was dafür spricht, dass keine ausreichende Schutzwirkung vorhanden war und es zur Korrosion bzw. Oxidation der PTL kam, die den Kontaktwiderstand erhöhte. Abbildung 85 zeigt C_SS_EM_Ti_11_Pt (Tabelle 11) nach dem Betrieb. Bei der 33 µm dicken Titanschicht war das Substrat eindeutig nicht vollständig abgedeckt, denn an mehreren Stellen ist zu erkennen, wie es zwischen der Titanschicht und dem Edelstahlsubstrat zur Korrosion kam, genauer scheint es sich vor allem um Lochfraß- und interkristalline Korrosion zu handeln. Interkristalline Korrosion, also Korrosion an den Korngrenzen, kann z. B. entstehen, wenn sich Chromcarbide nach Wärmebehandlungen an den Korngrenzen anlagern, sodass dort der Korrosionsschutz verringert ist [151], ob solche Ausscheidungen vorhanden sind war jedoch nicht im Rahmen dieser Arbeit und wurde nicht untersucht. Die Titanschicht selber sieht größtenteils unverändert aus und zeigt nur an wenigen Stellen Zeichen von Korrosion. Die Rückseite der 316L-Streckmetalle zeigt ebenfalls Zeichen von Korrosion, was bedeutet, dass die Platinschicht auf der Rückseite nicht ausreichte bzw. sich während des Betriebs abgelöst hat.

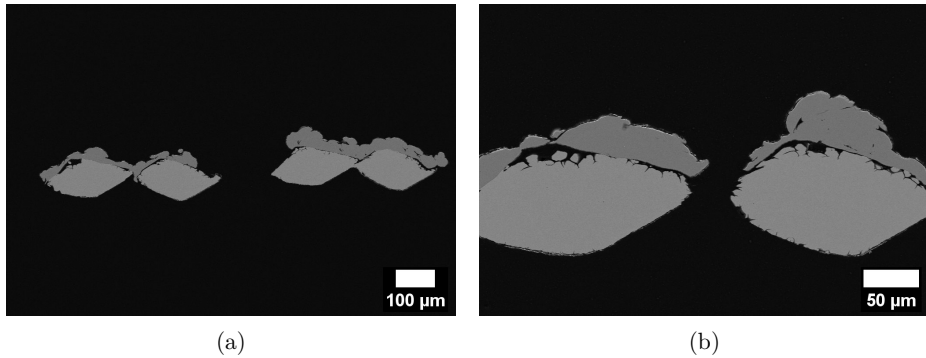


Abbildung 85: REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von C_SS_EM_Ti_11 nach der Elektrolyse für 362 h bei 2 V.

Die restlichen PTLs zeigen am Ende des Betriebs keine Verringerung der Stromdichte, sondern einen Anstieg. Das kann z. B. daran liegen, dass die MEA während des Betriebs in die PTL hineingequollen ist und dadurch die aktive Fläche vergrößert wurde. Die Proben mit 48 bzw. 60 µm Titanschicht erreichten leicht unterschiedliche Stromdichten zwischen 2 und 2,5 A/cm². Nach 1000 h wurde von beiden PTLs mit 48 µm und der PTL mit 60 µm Titanschicht 2,5 bzw. 2,8 A/cm² erreicht. Damit kommen diese sehr nah an die *Benchmark* Stromdichte des Titanvlieses und überschreiten die des Titanstreckmetalls Ti_EM_Pt. Das liegt daran, dass die Oberfläche des Streckmetalls durch die Titanschicht vergrößert wird, beschrieben in Tabelle 11. Eine vergrößerte Oberfläche, die zu mehr dreiphasigen Grenzflächen zwischen dem Wasser, Katalysator und der PTL führt, kann die Leistung während des Betriebs verbessern, was bereits bei mikroporösen Schichten beobachtet wurde [152] [153] [154]. Um dieses Phänomen weiter zu untersuchen, könnte die Herstellung zusätzlicher PTLs mit variierenden spezifischen Oberflächen zu weiteren Erkenntnissen bezüglich des Zusammenhangs zwischen Oberfläche und Leistung führen. Besonders hervorzuheben ist, dass die zwei 48 µm und die 60 µm PTLs während einer langen Betriebsdauer von 1000 h bei 2 V stabil geblieben sind. Die REM-Aufnahmen der PTLs nach der Elektrolyse zeigen minimale bis gar keine Spuren von Korrosion. Die zusätzlich aufgebrachten Titanpartikel, die die Schichtdicke von 33 auf 48 µm erhöht haben, haben also für einen vollständigen Schutz ausgereicht. Zusätzlich wurde die Erkenntnis gewonnen, dass Streckmetalle bei einer Titanschutzschicht von 48 µm, anscheinend keine rückseitige Platinbeschichtung benötigen, denn die beiden Elektrolyseure mit den PTLs mit und ohne Platin auf der Rückseite zeigen keinen Unterschied in der Stromdichte oder den REM-Aufnahmen nach 1000 h.

MS

Zwei Edelstahlstreckmetalle wurden mittels MS mit einer etwa 4 μm dicken Titanschicht beschichtet, vergleiche Abbildung 34. Zu Beginn wurden Stromdichten von 1,1 bzw. 1,8 A/cm^2 erreicht, nach 54 h betrug die Stromdichte 2,1 und 1,9 A/cm^2 . Es handelt sich im Vergleich zu den anderen Tests um eine deutlich verkürzte Betriebsdauer. Die REM-Analyse nach der Elektrolyse zeigt keine Degradation der Titanschicht oder der Platinschicht auf dem Titan. Auf der Rückseite ist an wenigen Stellen eine Delamination der Platinschicht und ein minimaler Korrosionsschaden zu erkennen. Dass die Stromdichte geringer ausfällt als bei den CGS-Schichten, könnte einerseits darauf zurückzuführen sein, dass keine vergleichbare Vergrößerung der effektiven Oberfläche erzielt wurde. Andererseits war die Testdauer mit 54 h deutlich kürzer als die 1000 h im Fall der CGS-Schichten, sodass nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich bei längerer Betriebszeit noch höhere Stromdichten eingestellt hätten. Für einen besseren Vergleich sollten diese PTLs bei ähnlichen Betriebsdauern getestet werden, damit könnte z. B. untersucht werden, ob der Einfluss der Schichtdicke der CGS-Schicht hauptsächlich darin besteht, dass Substrat vollständig zu bedecken oder ob der zusätzlich gewonnene Abstand, den die Rückseite der Edelstahl-PTL von der MEA hat, ebenfalls eine wichtige Rolle spielt. Insgesamt hat sich bestätigt, dass es möglich ist, PTLs für PEM-Elektrolyseure aus Edelstahl herzustellen, solange diese mit einer Schutzschicht beschichtet sind. Durch C_SS_EM_Ti_12_Pt und C_SS_EM_Ti_12_Pt(vorne) wurde gezeigt, dass ab einer gewissen Schichtdicke vermutlich keine Platinschicht auf der Rückseite benötigt wird. Dies ist aber nur eine Option für thermisch gespritzte Schichten, da solche Dicken von gesputterten Schichten schwer erreicht werden können. An mehreren Stellen wurde beobachtet, dass die Platinschicht mehr Haftungsprobleme auf Edelstahl als auf Titan hatte. Daher sollten in Zukunft auch beidseitig titanbeschichtete Edelstahl-PTLs untersucht werden. Zusätzlich sollte der Einfluss der Oberflächenvergrößerung bzw. der Mikrostruktur der CGS-Schicht auf die Stromdichte untersucht werden, z. B. durch das Beschichten mit Titanpulver mit unterschiedlichen Größenverteilungen. Wie bei den mittels MS beschichteten Proben zu sehen ist, kam es bei zwei identisch hergestellten Proben zu unterschiedlichen Stromdichten im Elektrolyseur, daher sollten Tests wiederholt werden, um Durchschnittswerte und Standardabweichungen zu generieren und es sollte ein generelles Ziel sein, die Reproduzierbarkeit der Herstellung und Messungen zu erhöhen.

6.2.2. Edelmetallfreie Beschichtungen auf PTLs

Abbildung 86 zeigt die bei 2 V erreichten Stromdichten der PEM-Elektrolyseure mit den edelmetallfreien Beschichtungen auf der Vorderseite der PTLs. Die einzelnen Betriebsdauern, Stromdichten und andere Abweichungen sind in Tabelle 33 dargestellt. Sowohl die PTLs, die mit TiN beschichtet bzw. gasnitriert wurden, als auch die PTLs, die mittels APS mit Wolfram beschichtet wurden, sind nicht in Abbildung 86 und Tabelle 33 dargestellt, denn die Stromdichten sind bei diesen Proben bereits vor Ende der Einfahrphase auf unter $0,1 \text{ A/cm}^2$ gesunken, sodass sich keine adäquate Messung durchführen ließ.

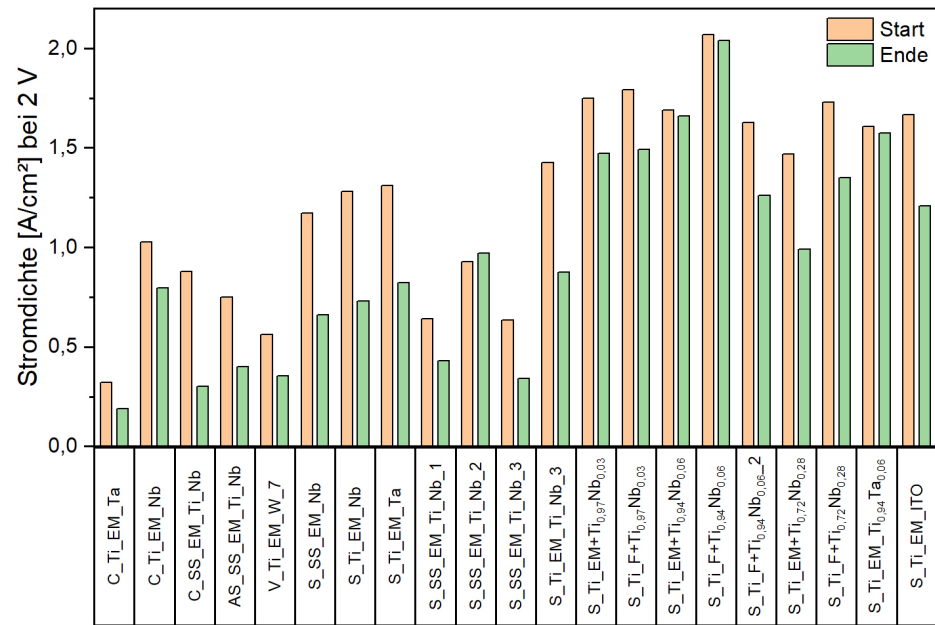


Abbildung 86: Stromdichte der PEM-Elektrolyseure zu Beginn und zum Ende des Betriebs bei 2 V für unterschiedliche edelmetallfreie PTLs. Nicht alle Betriebsbedingungen waren identisch, siehe Tabelle 33.

Tabelle 33: Stromdichte am Anfang und am Ende der Elektrolyse bei 2 V für unterschiedliche PTLs mit edelmetallfreien Beschichtungen.

Probe	SD Start [A/cm ²]	SD Ende [A/cm ²]	Dauer [h]	Kommentar
C_Ti_EM_Ta	0,3	0,2	40	
C_Ti_EM_Nb	1	0,8	40	
C_SS_EM_Ti_Nb	0,9	0,3	40	SD Ende bei 1,7 V
AS_SS_EM_Ti_Nb	0,75	0,4	40	
V_Ti_EM_W_7	0,6	0,4	2,5	
S_SS_EM_Nb	1,2	0,7	40	
S_Ti_EM_Nb	1,3	0,7	40	
S_Ti_EM_Ta	1,3	0,8	54	
S_SS_EM_Ti_Nb_1	0,6	0,4	210	
S_SS_EM_Ti_Nb_2	0,9	1	76	76,4 h bei 2V + 3 Tage bei 1,45 V
S_SS_EM_Ti_Nb_3	0,6	0,3	112	
S_Ti_EM_Ti_Nb_3	1,4	0,9	112	
S_Ti_EM_Ti _{0,97} Nb _{0,03}	1,7	1,5	673	
S_Ti_F_Ti _{0,97} Nb _{0,03}	1,8	1,5	673	
S_Ti_EM_Ti _{0,94} Nb _{0,06}	1,7	1,7	144	
S_Ti_F_Ti _{0,94} Nb _{0,06}	2	2	144	
S_Ti_F_Ti _{0,94} Nb _{0,06} _2	1,6	1,3	673	
S_Ti_EM_Ti _{0,72} Nb _{0,28}	1,5	1	144	
S_Ti_F_Ti _{0,72} Nb _{0,28}	1,7	1,4	144	
S_Ti_EM_Ti _{0,94} Ta _{0,06}	1,6	1,6	54	
S_Ti_EM_ITO	1,7	1,2	40	

Wolfram

V_Ti_EM_W_7 (identische Herstellung zu V_Ti_EM_W_6 aus Tabelle 15) erreichte eine Stromdichte von 0,6 A/cm², welche nach nur 2,5 h Betriebsdauer auf 0,4 A/cm² sank. Diese ist im Vergleich geringer als bei meisten anderen Proben und weit unter den Benchmarks von 2,9 A/cm² oder 2,3 A/cm². Es ist dennoch eine Verbesserung gegenüber den mittels APS hergestellten Wolframschichten, da bei dieser die Stromdichte so rapide sank, dass der Test bereits vor Ende der Einfahrphase abgebrochen wurde und kein vergleichbarer Anfangswert nach 15 h aufgenommen wurde²⁰. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 87 zeigen, dass während der kurzen Betriebsdauer viele Teile der Schicht oxidiert sind und sich an manchen Stellen nadelartige Phasen gebildet haben. Zusätzlich sind mikrometergroße Teile der Membran auf der PTL zu finden, die vermutlich beim Ausbau herausgerissen wurden. In 87 (b) sind in rot die Stellen 1 - 4 eingezeichnet, an denen eine EDX-Analyse durchgeführt wurde. Demnach handelt es sich bei Punkt 1 um Teile der MEA (32 at.% O, 32 at.% F, 18 at.% Ir), Punkt 2 um 92 at.% Wolfram und 8 at.% Sauerstoff, Punkt 3 und 4 jeweils um etwa

²⁰Genauere Analyse der Wolframschichten während der PEM-Elektrolyse sind in der Dissertation von S. Zerressen zu finden.

70 at.% O und 23 at.% Wolfram, also eine WO_3 -Phase.

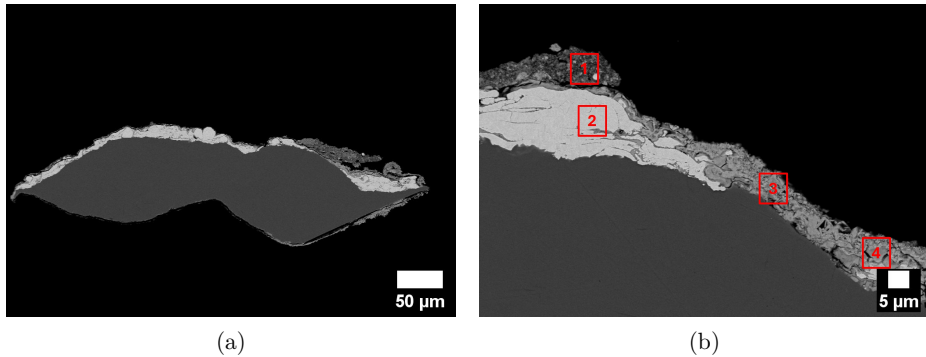


Abbildung 87: REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von V_Ti_EM_W_7 nach der Elektrolyse.

Eine weitere Optimierung der Wolframbeschichtungen hinsichtlich der Dichte, der Bedeckung des Substrats oder der Homogenität der Schicht scheint nicht zielführend, unter Betrachtung der fortgeschrittenen Oxidation und der geringen Stromdichte, die bereits nach 15 h Einfahrzeit und 2,5 h Betrieb festgestellt wurden.

ITO

Ein Elektrolyseur mit einem Titanstreckmetall mit einer ITO-basierten Schutzschicht erreichte zunächst eine der höheren Anfangsstromdichten mit $1,7 \text{ A/cm}^2$, bevor diese nach 40 h auf $1,2 \text{ A/cm}^2$ abfiel. ITO hat damit, zusammen mit S_Ti_EM_Ti_{0,94}Nb_{0,06} und S_Ti_EM_Ti_{0,97}Nb_{0,03}, die höchste Anfangsstromdichte auf einem Titanstreckmetall. Im Gegensatz zu den beiden Legierungen ist die Stromdichte von ITO jedoch wesentlich schneller gesunken. Die REM-Aufnahmen zeigen keine signifikanten Veränderungen, auch die Nadelstrukturen sind nach wie vor vorhanden, vergleiche Abbildung 65d. Mit diesen Ergebnissen wäre es vielversprechend, zunächst an der ITO-Beschichtung zu arbeiten, um eine dichte Schicht wie bei den anderen gesputterten Schichten zu erzeugen und anschließend Wiederholungstests durchzuführen.

Tantal

Tantal wurde als Korrosionsschutz sowohl mittels CGS als auch mittels MS im Elektrolyseur getestet. Die Depositionsparameter der CGS-Schicht sind in Tabelle

20 zu finden. C_Ti_EM-Ta hat unter den aufgelisteten Proben die geringste Anfangsstromdichte von $0,3 \text{ A/cm}^2$, welche nach 40 h auf $0,2 \text{ A/cm}^2$ abgefallen ist. Die gesputterte Schicht S_Ti_EM-Ta hat mit einer Stromdichte, die in der gleichen Zeit von $1,3$ auf $0,8 \text{ A/cm}^2$ gefallen ist, insgesamt nicht gut, aber besser abgeschnitten. Beide Proben sind oxidiert, denn es wurde ein Anstieg des Oxidanteils in der Schicht von etwa 6 at.% auf 22 at.% festgestellt. Es ist davon auszugehen, dass die Beschichtungsmethode hier einen entscheidenden Einfluss auf die elektrochemische Leistung hatte und bei der CGS-Schicht noch Optimierungsbedarf herrscht. Denn in Abbildung 48 ist zu sehen, dass die Schicht an einigen Stellen vom Streckmetall delaminiert ist und Risse hat, beides sind potentielle Ursachen, die den Korrosionsschutz einschränken. Eine Deposition mit höherer Gaseinlasstemperatur könnte dieses Problem beheben, denn die Tantalpartikel wären sowohl duktiler als auch schneller und könnten so stabilere metallische Bindungen untereinander und mit dem Substrat eingehen und eine dichtere Schicht bilden. Auch wenn es Verbesserungspotential für die Tantalbeschichtungen gibt, scheint reines Tantal nach den bisherigen Untersuchungen jedoch nicht geeignet als Platinersatz, da es unter den Betriebsbedingungen zu einer schlecht leitenden Verbindung oxidiert.

Niob

Mit Niob beschichtete PTLs wurden mittels CGS (Depositionsparameter von C_Ti_EM-Nb_3 in Tabelle 17) und MS (Depositionsparameter in Tabelle 19) hergestellt und in Elektrolyseure eingebaut. Bei der CGS-Schicht wurde eine Anfangsstromdichte von 1 A/cm^2 erreicht, welche nach 40 h auf $0,8 \text{ A/cm}^2$ abfiel. Der Abfall der Stromdichte lässt sich, wie auch schon bei Tantal, durch die Oxidation von Niob erklären. So wurden bei der Analyse des Streckmetalls zum einen unbeschichtete Stellen gefunden, zum anderen wurde mittels EDX ein Anstieg des Sauerstoffs in den Niobpartikeln an der Oberfläche von 0 auf 19 at.% festgestellt. Auch hier würden die Beschichtungen vermutlich von einer höheren Gaseinlasstemperatur profitieren, die die Dichte und Bindung zwischen den Niobpartikeln bzw. Niob und Substrat erhöht. Dafür spricht auch die ICP-OES-Analyse des Korrosionstests, denn die Menge an gefundenem Eisen im Elektrolyt war bei einer Gaseinlasstemperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 11-mal so hoch wie bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$, siehe Abbildung 71(a). Dass die Niobschicht bei einer identischen Gaseinlasstemperatur bessere Ergebnisse als die Tantalschicht erzielt hat, könnte daran liegen, dass Niob duktiler ist, einen geringeren Schmelzpunkt hat und es so bereits zur besseren Bindung kam. Niob wurde ebenfalls mittels MS auf Edelstahl- und Titanstreckmetallen deponiert und es wurden dabei Stromdichten von $1,2$ bzw. $1,3 \text{ A/cm}^2$, welche nach 40 h auf $0,7 \text{ A/cm}^2$ abfielen, erreicht. Da die Stromdichten sich

hier fast identisch verhalten, scheint das Edelstahlstreckmetall ausreichend durch die Niobschicht auf der Vorderseite und die Platinschicht auf der Rückseite für die 40 h Betriebsdauer geschützt gewesen zu sein. Ähnlich wie Tantal scheint auch reines Niob bei den Betriebsbedingungen zu einer schlechter leitenden Verbindung zu oxidieren und ist als Ersatz für Platin nicht geeignet.

Titan+Niob Doppelschicht

Die Ansätze, einen Ersatz für Platin zu finden und es zu ermöglichen, ein Edelstahlsubstrat statt eines Titansubstrats zu verwenden, wurden in diesem Paragraphen vereint und es wurden die Stromdichten von Titan-Niob-Doppelschichten untersucht. Diese wurden sowohl mittels CGS (siehe Tabelle 25), MS (Tabelle 26) und einer Mischung aus APS (Parameter von A_SS_P_Ti_1 in Tabelle 7 und MS (Tabelle 19) hergestellt. Mit der Kaltgasschicht wurde zunächst eine Stromdichte von 0,9 A/cm² erreicht, welche nach 40 h Betrieb abfiel. Die Endstromdichte ist nicht mit den anderen Proben vergleichbar, da diese bei 1,7 V und nicht 2 V gemessen wurde. Um diesen Wert einzuordnen, kann die Niob-Kaltgasschicht auf dem Titanstreckmetall betrachtet werden, hier wurde nach der gleichen Betriebsdauer bei 1,7 V ebenfalls 0,3 A/cm² erreicht. Auch bei der EDX-Analyse ergab sich ein ähnlicher Anstieg des Sauerstoffs von 0 auf 18 at.%. Es ist also davon auszugehen, dass das Deponieren einer Doppelschicht auf einem Edelstahlstreckmetall durchaus erfolgreich war, dass aber das Niob wie auch bei der Einzelschicht auf Titanstreckmetall oxidiert ist und so die Stromdichte reduziert hat. Bei der Mischung aus APS und MS wurde eine Stromdichte von 0,75 A/cm² erreicht, welche nach 40 h auf 0,4 A/cm² abfiel. Wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, ist 2/3 des Titans während der Depositions mittels APS oxidiert, was erklärt, weshalb die Anfangsstromdichte geringer ist als bei der Variante, welche komplett mittels CGS hergestellt wurde. Die Oxidation des Titanpulvers während des Beschichtens hat also zu einer Verringerung der Stromdichte von etwa 22 % geführt. Dabei wurde jedoch ignoriert, dass die Anfangsstromdichte nach 15 h gemessen wurde, was bedeutet, dass das Niob ebenfalls bereits oxidieren konnte. Der Einfluss der oxidierten Titanschicht könnte weiter untersucht werden, indem diese identisch mit Platin beschichtet wird wie die Kaltgasschichten. Dies ist jedoch insgesamt nicht zielführend, solange Kaltgasspritzen als Methode zur Verfügung steht. Die Ti+Nb-Beschichtung mittels MS wurde in zwei Schritten auf ihre Dichte hin optimiert, siehe Tabelle 26. Da der Elektrolyseur mit SS_EM_Ti_Nb_2 unter anderen Bedingungen lief, können die hier erreichten Stromdichten nicht mit den anderen verglichen werden. Beim Vergleich von SS_EM_Ti_Nb_1 und SS_EM_Ti_Nb_3 fällt auf, dass eine identische Anfangsstromdichte von 0,6 A/cm²

erreicht wurde. Diese fiel bei SS_EM_Ti_Nb_1 nach 210 h auf $0,4 \text{ A/cm}^2$ ab und bei SS_EM_Ti_Nb_3 nach 112 Stunden auf $0,3$. Es lässt sich also keine Verbesserung der Stromdichte feststellen, obwohl sowohl die optische Analyse der Beschichtung als auch die Ergebnisse der Korrosionstests darauf hindeuteten, dass es einen verbesserten Schutz des Edelstahlstreckmetalls hätte geben sollen. Für eine post-mortem Analyse wurde SS_EM_Ti_Nb_3 galvanisch mittels Nickel beschichtet und ein Querschliff wurde hergestellt, siehe Abbildung 88. Dort sind deutliche Spuren von Korrosion, sowohl interkristalline als auch Lochfraß, zu erkennen. Die Korrosion befindet sich überwiegend auf der Rückseite der Streckmetalle, die durch eine Platinschicht hätte geschützt sein sollen. Die Titan-Niob-Schicht auf der Vorderseite ist überwiegend intakt. Das bedeutet, die Verbesserung der MS-Beschichtung wurde beim Test im PEM-Elektrolyseur nicht sichtbar, weil die Platinbeschichtung auf dem Edelstahl nicht genug haftet. Diese Beobachtung wurde bei SS_EM_Ti_Pt_a und b nicht gemacht, diese hatten mit 54 h aber eine weniger als halb so lange Betriebsdauer. Weiterhin bedeutet dies, dass im Falle von MS-Schichten auf Edelstahl vermutlich ganz umfassende Schutzschichten nötig sind, damit die Rückseite nicht korrodiert. Ein weiterer Vorteil der CGS-Schicht ist also, dass ab einer gewissen Schichtdicke voraussichtlich keine rückseitige Schutzschicht benötigt wird. Um zu überprüfen, wie sich die dritte Version der Ti-Nb-Doppelschicht in einem Elektrolyseur verhält, wenn die Rückseite der Schicht nicht korrodiert, wurde auf identische Weise ein Titanstreckmetall beschichtet. S_Ti_EM_Ti_Nb_3 startet mit einer wesentlich höheren Stromdichte von $1,4 \text{ A/cm}^2$ und endet nach 112 h bei $0,9 \text{ A/cm}^2$ und erzielt damit ein deutlich besseres Ergebnis. Auf der Rückseite des Titanstreckmetalls wurden keine signifikanten Spuren von Korrosion gefunden. Bei der EDX-Analyse der Vorderseite wurde ein Anstieg des Sauerstoffs auf 20 at.% festgestellt. Die Oxidation des Niobs ist also der Hauptgrund für den Leistungsabfall bei S_Ti_EM_Ti_Nb_3. Dies bestätigt die Hypothese, dass die verbesserte Schutzwirkung der dritten Version der Doppelschicht nicht festgestellt werden kann, solange die Rückseite des Streckmetalls oxidiert. Für eine abschließende Bewertung sollte ein Edelstahlstreckmetall beidseitig mit der Ti-Nb-Doppelschicht beschichtet werden, jedoch ginge es dabei nur um Erkenntnisse bezüglich der Schichtoptimierung, denn Niob hat sich als Material erneut durch Oxidation als ungeeignet erwiesen und somit konnten die Ergebnisse von Stiber et al., die von der Langlebigkeit einer Niob-Titan-Doppelschicht auf einem Edelstahlstreckmetall mittels VPS berichten weder mit CGS noch mit MS reproduziert werden [24].

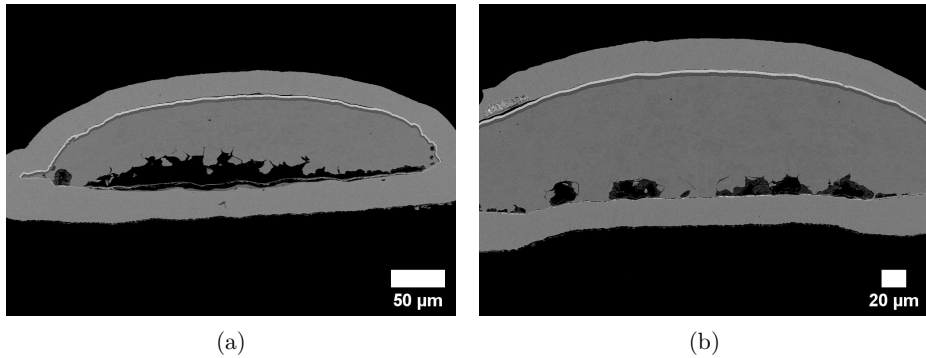


Abbildung 88: REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von S_SS_EM_Ti_Nb_3 nach der Elektrolyse. Um die PTL befindet sich eine Nickelschicht.

Legierungen

Die bisherigen Schutzschichten aus Metallen oder Nitriden sind alle unter den sehr korrosiven Bedingungen auf der Anodenseite oxidiert. In einer weiteren Versuchreihe wurden verschiedene Legierungen aus Titan und Niob und eine aus Titan und Tantal mittels MS hergestellt. Wie in den Kapiteln 2.1.3 und 2.3 beschrieben, ist der Ansatz dabei, die Leitfähigkeit der entstehenden Oxidschicht durch das Einbauen von Fremdatomen, die als Donatoren wirken, (in diesem Fall Nb und Ta) zu erhöhen. Die kürzeste Testdauer hatte S_Ti_EM_Ti_{0,94}Ta_{0,06} mit 54 h. Die erreichte Stromdichte von 1,6 A/cm² blieb während dieser Zeit konstant und erwies sich dabei als stabiler als die Beschichtungen aus reinen Metallen. In der post-mortem Analyse wurden vereinzelt optische Korrosionsspuren gefunden, jedoch ist der mittels EDX ermittelte Sauerstoffanteil der Beschichtung von 0 auf 17 at.% gestiegen. Das bedeutet, dass, obwohl die Schutzschicht in der gleichen Größenordnung wie etwa die reine Tantal- oder Niobschicht oxidiert ist, die Stromdichte trotzdem konstant geblieben ist, was ein eindeutiges Indiz dafür ist, dass die Leitfähigkeit der Oxidschicht verbessert wurde. Die Ti_{1-x}Nb_x-Legierungen mit lamellarer Struktur wurden mit x = 28, x = 6 und x = 3 at.% deponiert. Neben Titanstreckmetallen wurden ebenfalls Titanvliese beschichtet. Die Ti_{0,72}Nb_{0,28}-Legierungen schnitten dabei in beiden Fällen am schlechtesten ab, jedoch besser als reine Metalle. S_Ti_F_Ti_{0,72}Nb_{0,28} startet bei 1,7 A/cm² und sank nach 144 h auf 1,4 A/cm² und S_Ti_EM_Ti_{0,72}Nb_{0,28} sank in derselben Zeit von 1,5 auf 1 A/cm². Es ist zu erwarten, dass die Stromdichte des Vlieses etwas höher ausfällt, da dieses auch bei den Benchmarks der Fall war, jedoch ist hier auch die Leistung beim Streckmetall mehr abgesunken. Zur Untersuchung der Degradation

wurden alle PTLs nach der PEMWE erneut mit dem REM untersucht. Insgesamt zeigt sich der Großteil der Proben unverändert, lokal finden sich jedoch Anzeichen von Korrosion auf der Vorderseite (Abbildung 89 sowie auf der Rückseite (Abbildung 90). Bei (b) S_Ti_EM_Ti_{0,72}Nb_{0,28} zeigen sich vermehrt Risse, welche es teilweise auch schon vor dem Einsatz im Elektrolyseur gab. Der Grund ist dabei nicht klar, da alle Ti_{0,72}Nb_{0,28}-Proben im selben Beschichtungsdurchgang hergestellt wurden und es sich in allen Fällen um ähnliche titanbasierten Substrate handelt. Möglicherweise handelt es sich bei S_Ti_EM_Ti_{0,72}Nb_{0,28} um einen Ausreißer durch ein verunreinigtes Substrat oder einen Fehler in der Befestigung der Probe. Es sollte sich nicht um ein systematisches Problem der Legierung handeln, da dies bei keiner der anderen Proben aufgetreten ist. S_Ti_F_Ti_{0,72}Nb_{0,28} zeigte keine speziellen Anzeichen von Korrosion, sondern lediglich lokal vereinzelt dieselben Anzeichen, wie auch die restlichen PTLs. Bei der EDX-Analyse zeigt S_Ti_F_Ti_{0,72}Nb_{0,28} einen Sauerstoffanteil von 16 at.% und S_Ti_EM_Ti_{0,72}Nb_{0,28} von 29 at.%, was die verringerte Stromdichte erklärt. Insgesamt war die Ti_{0,72}Nb_{0,28}-Legierung nicht erfolgreich, hier haben sich vermutlich aufgrund des hohen Niobanteils und der Tatsache, dass es sich um keine homogene Legierung handelt, überwiegend einzelne Titanoxid- und Nioboxidphasen gebildet, die zu einer ähnlichen Reduktion der Stromdichte führten wie auch bei den reinen Metallen. Anders sah es zunächst bei den Ti_{0,94}Nb_{0,06}-Legierungen aus. S_Ti_F_Ti_{0,94}Nb_{0,06} startete mit 2 A/cm² bei der höchsten gemessenen Stromdichte ohne Platin auf der Vorderseite und behielt diese für 144 h bei. S_Ti_EM_Ti_{0,94}Nb_{0,06} erreichte zunächst 1,7 A/cm² und zeigte ebenfalls keinen Abfall für 144 h. Beide wiesen vereinzelte Anzeichen von lokaler Korrosion auf und S_Ti_F_Ti_{0,94}Nb_{0,06} zeigte vereinzelt lokal eine stark kolumnare und teilweise undichte Schichtmorphologie an den senkrecht zur Probenoberfläche orientierten Faserseiten (Abbildung 89 (d)).

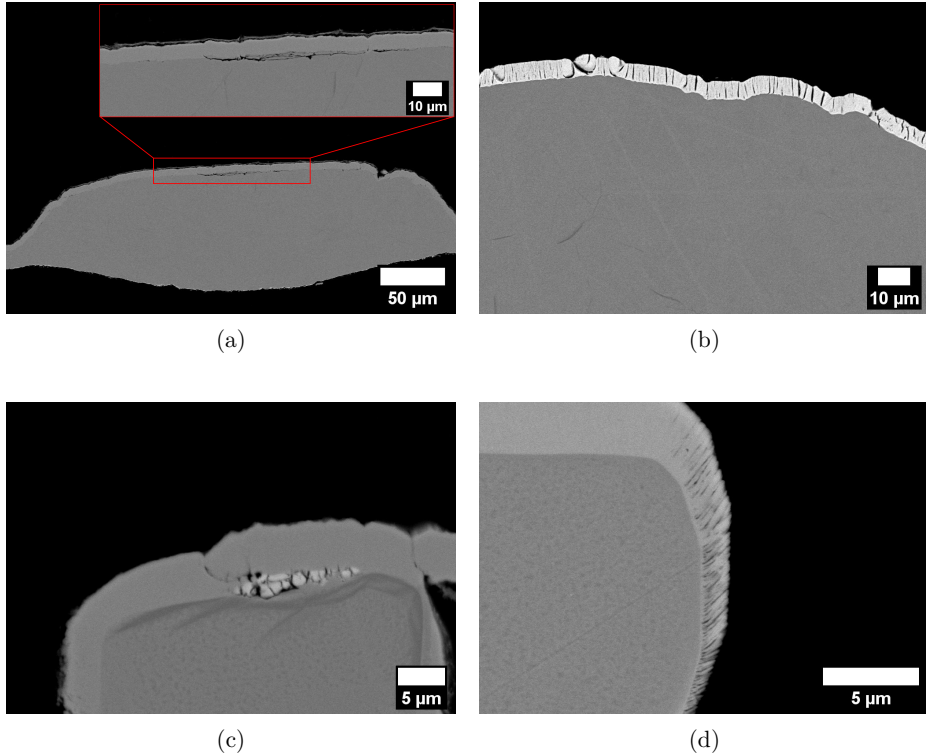


Abbildung 89: REM-Aufnahmen (BSE) der Querschliffe ausgewählter PTLs nach der PEMWE. (a) S_Ti_EM_Ti_{0,97}Nb_{0,03}, (b) S_Ti_EM_Ti_{0,72}Nb_{0,28}, (c) und (d) S_Ti_F_Ti_{0,94}Nb_{0,06} [141].

Bei allen Proben lassen sich auf der Rückseite Delaminationen²¹ der Platinschicht sowie Spuren von Korrosion beobachten, was ebenfalls zu einer Erhöhung des Widerstands führen könnte, was aber nicht in allen Fällen (S_Ti_EM_Ti_{0,94}Nb_{0,06} und S_Ti_F_Ti_{0,94}Nb_{0,06}) passiert ist, vergleiche Abbildung 90. In den Querschliffen (a) und (b) ist zu erkennen, wie die Platinschicht ganz oder teilweise delaminiert ist und die Rückseiten teilweise Zeichen von Korrosionsangriffen aufweisen. Bei den Bildern der Rückseiten (c) und (d) ist an einigen Stellen Lochfraßkorrosion zu finden.

²¹Zur Vollständigkeit sei angemerkt, dass Delaminationen an Vorder- oder Rückseite theoretisch auch durch mechanische Belastungen beim Ausbau der Probe oder bei der Präparation der Querschliffe verursacht worden sein könnten.

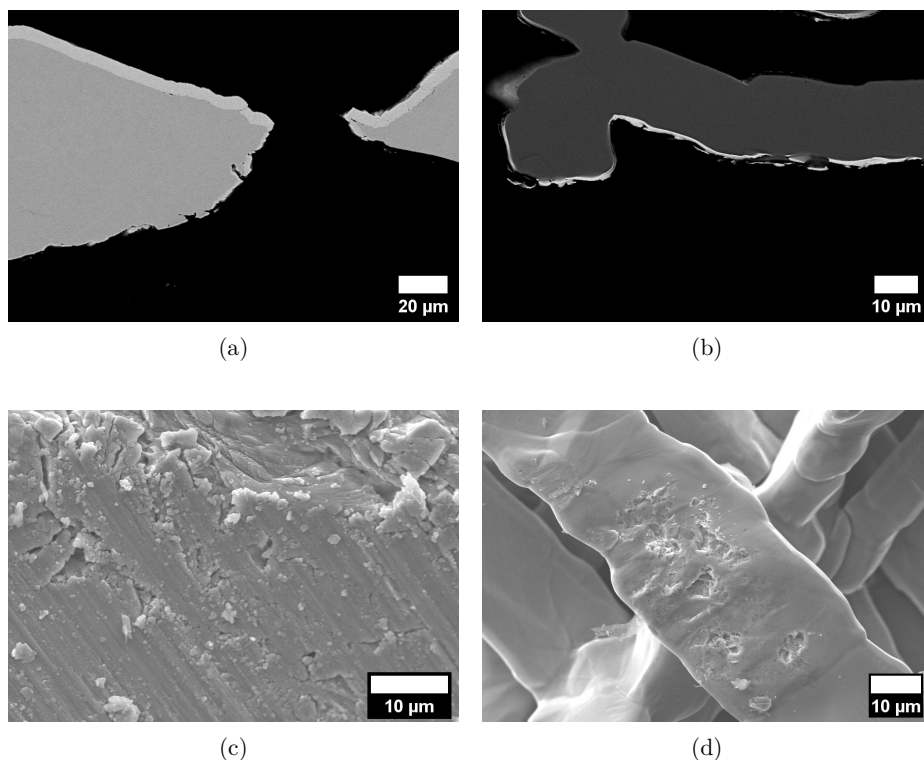


Abbildung 90: REM-Aufnahmen (BSE) der Querschliffe und der Rückseiten ausgewählter PTLs nach der PEMWE. (a) S_Ti_EM_Ti_{0,94}Nb_{0,06}, (b) S_Ti_F_Ti_{0,94}Nb_{0,06}_2, (c) S_Ti_EM_Ti_{0,94}Nb_{0,06} und (d) S_Ti_F_Ti_{0,94}Nb_{0,06}.

Um zu untersuchen, ob sich wirklich Niob in der Oxidschicht befindet, welches die Leitfähigkeit erhöht, wurde S_Ti_EM_Ti_{0,94}Nb_{0,06} zunächst galvanisch mit Nickel beschichtet, um zu verhindern, dass die Oxidschicht bei der Probenpräparation verloren geht. Anschließend wurde ein Querschliff angefertigt, aus dem eine TEM-Lamelle entnommen wurde.²² Im Querschliff ist zu sehen, wie die Oxidschicht von der Legierung entfernt wurde und nun an der Nickelschicht haftet. Das kann z. B. dadurch passieren, dass das Epoxy sich während des Aushärtens zusammenzieht und so eine Kraft auf die Oxidschicht ausübt, dadurch entsteht auch der Riss zwischen Legierung und Nickel. Abbildung 91 zeigt den Ort, an dem die Lamelle entnommen wurde und den Ort, an dem EDX durchgeführt wurde. In der Analyse ist dabei deutlich zu sehen, wie sich in der Oxidschicht, welche von der Legierung nach 144 h Elektrolysebetrieb abgezogen

²²Die TEM-Analysen sowie die Präparation der TEM-Lamellen mittels fokussiertem Ionenstrahl wurden in dieser Arbeit von Prof. Dr. Ping Xiao und Dr. Xuezhen Cao vom Department of Materials, University of Manchester und dem Henry Royce Institute, Vereinigtes Königreich, durchgeführt.

wurde, nicht nur ein hoher Sauerstoff und Titananteil, sondern auch Niob befindet. Es handelt sich hierbei also um den ersten Beweis, dass das Vorhaben, die Leitfähigkeit der sich bildenden Oxidschicht durch die Dotierung mit einem Element anderer Wertigkeit zu erhöhen, erfolgreich war.

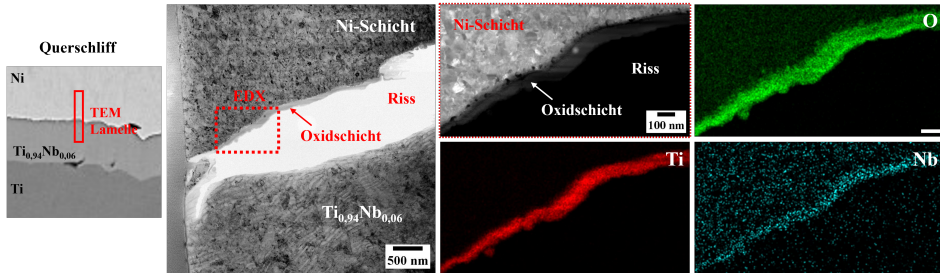


Abbildung 91: Entnahmepunkt der TEM-Lamelle und EDX-Mapping der Oxidschicht von S_Ti_EM_Ti_{0,94}Nb_{0,06} [141].

Da es sich hierbei um die bisher vielversprechendsten Ergebnisse handelt wurden drei weitere Proben hergestellt und für einen noch längeren Zeitraum von 673 h getestet. S_Ti_F_Ti_{0,94}Nb_{0,06}_2 zur Verifizierung und S_Ti_F_Ti_{0,97}Nb_{0,03} und S_Ti_EM_Ti_{0,97}Nb_{0,03}, die jeweils 3 at.% Niob hatten. Die vielversprechenden Ergebnisse von S_Ti_F_Ti_{0,94}Nb_{0,06} konnten jedoch nicht reproduziert werden. S_Ti_F_Ti_{0,94}Nb_{0,06}_2 hatte zunächst, trotz identischer Herstellung, eine geringere Anfangsstromdichte von 1,6 A/cm², diese fiel nach 673 h auf 1,3 A/cm². Die 3-prozentigen Legierungen starteten mit 1,7 bzw. 1,8 A/cm² und fielen beide auf 1,5 A/cm² ab. S_Ti_F_Ti_{0,94}Nb_{0,06}_2 zeigt keinen signifikanten Anstieg im gemessenen Sauerstoffanteil, was nicht bedeutet, dass es keine Oxidation gab oder es keine Oxidschicht gibt, da diese am verwendeten REM sehr schwer zu detektieren sind und z. B. auch beim Ausbau oder Präparieren der Probe verloren gehen können. Die Legierung zeigt ansonsten keine Zeichen von Degradation, die nicht auch bei S_Ti_F_Ti_{0,94}Nb_{0,06} vorgefunden wurden. Auf der Rückseite ist an vielen Stellen eine Delamination der Pt-Schicht zu finden, die mit geringfügiger lokaler Korrosion einhergeht. Ein Grund für die verringerte Anfangsstromdichte lässt sich nicht finden. S_Ti_F_Ti_{0,97}Nb_{0,03} und S_Ti_EM_Ti_{0,97}Nb_{0,03} zeigen laut EDX einen Anstieg im Sauerstoffanteil von 3 auf 11 bzw. 13 at %. In beiden Fällen sieht die Legierung größtenteils unverändert aus, jedoch lässt sich Korrosion an der Schicht-Substrat-Grenzfläche finden (Abbildung 89 (a) und (c)), was bedeutet, dass die Schicht das Substrat nicht vollständig bedeckt hat und es z. B. schmale Kanäle (engl. pin holes) gab. Auf der Rückseite ist ebenfalls Delamination von Platin mit lokaler Korrosion vorzufinden. Bei der Erhöhung der Testdauer konnten die sehr guten Ergebnisse der sechsprozentigen Legierungen nicht reproduziert

werden. Das könnte zum einen daran liegen, dass die Oxidschicht stetig weiterwächst, sodass ab einem späteren Zeitpunkt die Leitfähigkeit doch eingeschränkt ist, das würde jedoch auch nicht die geringere Anfangsstromdichte erklären. Zum anderen könnte es aber auch daran liegen, dass die Rückseite der PTLs nicht ausreichend geschützt ist. Die heterogene Verteilung des Niobs könnte außerdem ein Grund für die fehlende Reproduzierbarkeit sein, sodass eventuell nicht genug Niob oberflächennah zur Verfügung stand. Auch möglich wäre, dass die dotierte Titanoxidschicht nicht stabil ist und sich bei langer Betriebszeit wieder in eine reine Titanoxidschicht umwandelt, was jedoch auch nicht die geringe Anfangsstromdichte erklärt. Daher sollten in Zukunft ebenfalls TiNb-Legierungen mit homogener Elementverteilung hergestellt werden, um den Einfluss der Niobverteilung auf die Bildung der Oxidschicht und die Reproduzierbarkeit zu untersuchen. Es handelt sich dennoch bei den Legierungen aus Elementen mit unterschiedlichen Wertigkeiten um einen vielversprechenden Ansatz, der weiter untersucht werden sollte. Dabei sollten zum einen weitere Tests mit identischen Beschichtungen durchgeführt werden, zum anderen sollten PTLs beidseitig beschichtet werden. Zusätzlich sollte die sich bildende Oxidschicht weiter untersucht werden.

7. Zusammenfassung

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst werden. Dabei wird zwischen der Optimierung der Beschichtungsprozesse und der Evaluierung der einzelnen Materialien bzw. Beschichtungen unterschieden. Der Fokus liegt hierbei auf deren Anwendung als Korrosionsschutz auf der Anodenseite von PEM-Elektrolyseuren.

7.1. Schichtoptimierung

Die PTLs haben aufgrund ihrer Funktion im Elektrolyseur eine komplexe Geometrie. Diese bestehen üblicherweise aus dünnen Fasern, Strängen oder Partikeln und haben eine offene, poröse Struktur für den Medientransport innerhalb des Elektrolyseurs. Die Herausforderungen unterscheiden sich dabei je nach verwendetem Material und gewählter Depositionsmethode.

Thermisches Spritzen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene thermische Spritzverfahren, APS, CGS und VPS, systematisch untersucht, um Streckmetalle aus Edelstahl und Titan sowie Sinterkörper-Streckmetall-Kombinationen aus Titan zu beschichten. Ziel war es, die für die erfolgreiche Beschichtung erforderlichen Prozessparameter zu identifizieren und zu optimieren, wobei besonderer Fokus auf den Schutz vor Oxidation und dem Erhalt der Funktionsfähigkeit der PTL gelegt wurde. Im Vergleich zu Sinterkörpern oder Vliesen haben Streckmetalle verschiedene Vorteile beim Beschichten mittels thermischer Spritzmethoden. Zum einen werden die relativ großen Öffnungen weniger von den deponierten Partikeln verschlossen, was die grundlegende Funktion der PTL erhält. Weiterhin zeigte sich, dass Streckmetalle während des Beschichtungsprozesses durch ihre geringere Gesamtdicke und dicken Stege im Vergleich zu den Vliesen oder Sinterkörpern eine bessere Wärmeableitung an den Probenhalter haben, was zu einer Reduktion der Oxidation des Substrats während der Deposition führt. Zudem sind Streckmetalle aufgrund ihrer Geometrie gegenüber mechanischen Einflüssen, wie etwa denen, die beim Einspannen der Bauteile oder infolge des Gasstroms auftreten, widerstandsfähiger. Ein weiterer Vorteil liegt in der vergleichsweise einfachen und skalierbaren Herstellung dieser PTLs, was sie zu einem geeigneten Kandidaten für weiterführende Untersuchungen und industrielle Anwendungen macht. Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse konzentrierte sich ein Großteil der Arbeit auf die Beschichtung von Streckmetallen.

Bei allen untersuchten Spritzverfahren (APS, CGS und VPS) war es notwendig, die für die Prozesse üblichen Vorheizschritte wegzulassen. Die thermische Belastung durch

das Plasma oder den Gasstrom ohne Pulver führte zu einer starken Oxidation im Extremfall sogar zum Schmelzen der PTLs. Um die thermische Belastung weiter zu minimieren, wurden außerdem sehr hohe Spritzdistanzen und Überlaufgeschwindigkeiten gewählt. Im Rahmen der APS-Experimente wurden TiN, W, Nb und Ti abgeschieden. Die Prozessparameter wurden systematisch variiert, um die Oxidation des Pulvers zu minimieren, den thermischen Einfluss auf das Substrat so gering wie möglich zu halten und das Substrat mit einer möglichst dünnen Schicht zu bedecken, welche dieses nicht verschleißt. Hierbei gelang es beispielsweise, den initialen Titanoxidanteil bei TiN von etwa 27 % auf bis zu 12 % zu reduzieren und gleichzeitig die Schichtdicke der Beschichtung am Sinterkörper auf bis zu 20 μm zu verringern. Trotz dieser Optimierungen konnte die Oxidation des Pulvers in der Atmosphäre und die lokale Verschleißung der Sinterkörper nicht vollständig vermieden werden.

Ähnliche Ergebnisse zeigten sich bei den Beschichtungen mit Titan, Niob und Wolfram. Während bei der Deposition von Titan mittels APS 69 % bis 79 % des Pulvers oxidiert wurden, was die Eignung von APS für Titan verhindert, konnte beim Niobpulver die Oxidation auf bis zu 27 % reduziert werden. Zudem war es möglich, dichte Titan-Niob-Doppelschichten aufzubringen. Beim Wolframpulver wurde eine starke Verringerung der Oxidation erreicht, sodass weniger als 1 % des Materials zu WO_3 oxidierte. Zusätzlich wurde eine Korrelation zwischen der Schichttemperatur und dem Oxidanteil im Wolfram festgestellt. Um bei Wolframbeschichtungen eine vollständige Vermeidung der Oxidation zu erreichen, wurde das VPS-Verfahren eingesetzt, mit welchem Titanstreckmetalle erfolgreich beschichtet wurden. Es zeigte sich jedoch, aufgrund der niedrigen Gaseinlasstemperatur eine eher schwache Bindung und Lücken zwischen den einzelnen Splats.

Zur Verhinderung einer Oxidation des Spritzguts wurde auch CGS zur Abscheidung von Ti-, Ta- und Nb-Schichten verwendet. Unter Verwendung großer Spritzdistanzen und hoher Überlaufgeschwindigkeiten konnten sowohl Titan, Niob als auch Tantal bei unterschiedlichen Gaseinlasstemperaturen auf den Streckmetallen abgeschieden werden, ohne dass Oxidationsprodukte im anschließenden Röntgendiffraktogramm nachweisbar waren. Zudem war die Herstellung von dichten Titan-Niob-Doppelschichten möglich, ohne das Streckmetall zu verschleifen. Die weiterführenden Untersuchungen hinsichtlich der Gaseinlasstemperaturen ergaben, dass höhere Temperaturen im Bereich von 900 °C bis 1100 °C für Nb und Tantal besonders vorteilhaft waren, da sie zu einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit, Haftung und vollständigeren Abdeckung der Streckmetalle führten. Dies wird vermutlich ein Resultat der erhöhten Partikelgeschwindigkeit und Duktilität sein. Insgesamt war es mit allen drei Elementen möglich, dichte Schichten, die das Streckmetall vollständig bedecken, zu deponieren. Zusätzlich wurde eine Variation der Titanschichtdicke durchgeführt, um den Einfluss auf den

Korrosionsschutz zu untersuchen.

Die systematische Untersuchung unterschiedlicher thermischer Spritzverfahren und Materialien lieferte grundlegende Erkenntnisse zur erfolgreichen Beschichtung fragiler PTLs. Insbesondere die Anpassung der Prozessparameter an die spezifischen Anforderungen von Streckmetallen eröffnete neue Perspektiven. Die in dieser Arbeit erarbeiteten Parameter und Optimierungsschritte bilden eine Basis für zukünftige Anwendungen und die Weiterentwicklung effizienter Beschichtungsverfahren im Bereich des thermischen Spritzens.

Magnetron-Sputtern

Neben dem thermischen Spritzen wurde in dieser Arbeit auch das Magnetron-Sputtern als alternative Beschichtungstechnik eingesetzt, um PTLs zu beschichten und Korrosionstests an unterschiedlichen Materialien durchzuführen. Das Sputterverfahren bietet den wesentlichen Vorteil, dass die PTLs bei dieser Beschichtungstechnik kaum mechanischen Belastungen oder Sauerstoff ausgesetzt sind und die dünnen Schichten die Öffnungen bzw. Poren der PTLs nicht verschließen können.

Eine zentrale Kenngröße beim Magnetron-Sputtern war die Dichte der abgeschiedenen Schicht. So kann bei der Erzeugung der Schichten Säulenwachstum auftreten, welches zur Bildung von Poren oder Kanälen zwischen den einzelnen Säulenelementen führt. Die Komplexität der PTL-Geometrien, gekennzeichnet durch zahlreiche Rundungen, begünstigt das Auftreten von Kanälen und damit lokale Undichtigkeiten der Schutzschichten. Undichte MS-Schichten verringern den Korrosionsschutz erheblich, sodass die Dichte der Fokus bei der Schichtoptimierung war. Für die Optimierung wurden die Parameter systematisch angepasst. Am effektivsten für eine dichte Schicht erwies sich eine Erhöhung der Substrattemperatur, eine Erhöhung des Bias und eine Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit.

Durch das optimierte Sputterverfahren gelang es, dichte Titanschichten sowohl auf edelstahlbasierten Vliesen als auch auf Streckmetallen abzuscheiden. Darüber hinaus konnten dichte Titan-Niob-Doppelschichten erfolgreich auf Edelstahl-Streckmetallen deponiert werden. Mit dem gezielten Zusatz von Stickstoff als Reaktionsgas war es zudem möglich, TiN+NbN-Doppelschichten zu erzeugen. Des Weiteren wurden auch dichte Niob- und Tantal-Schichten auf Streckmetallen abgeschieden. Im Rahmen der Untersuchungen wurde ferner eine Reihe von Legierungen mit und ohne lamellare Struktur als dichte Schicht auf PTLs abgeschieden. Hierbei kamen Titan-Niob-Legierungen mit unterschiedlichen Anteilen (3, 6 und 28 at.%) sowie Titan-Tantal-Legierungen (6 at.%) zum Einsatz, um den Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Schichteigenschaften zu evaluieren. Zusätzlich erfolgte ein

erster Versuch, ITO abzuscheiden, wenngleich die Prozessparameter hierfür noch nicht hinreichend optimiert waren.

Die systematische Anpassung des Magnetron-Sputterprozesses ermöglichte es, dichte und funktionsfähige Schichten auf PTLs abzuscheiden, die den besonderen Herausforderungen der komplexen Geometrien gerecht wurden. Die erzielten Ergebnisse demonstrieren, dass durch gezielte Prozessoptimierungen eine wesentliche Verbesserung der Schichtdicke erreicht werden kann. Die PTLs, die im PEM-Elektrolyseur getestet wurden, wurden auf der Rückseite am IET-4 mit Platin beschichtet. In vielen Fällen, vor allem bei Edelstahl, zeigten sich Korrosionsspuren vor allem auf der Rückseite der Substrate, was dafür spricht, dass die Platinschicht entweder undicht ist oder delaminiert. Diese Überlagerung erschwert die Bewertung der MS-Schichten und muss mit einbezogen werden. Insgesamt bietet das Magnetron-Sputtern neben dem thermischen Spritzen eine weitere Beschichtungsmethode für die Herstellung von korrosionsbeständigen und leistungsfähigen PTLs.

7.2. Substitution des Titansubstrats

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Edelstahlstreckmetalle auf unterschiedliche Weise mit Titan beschichtet, um zu untersuchen, ob sie konventionelle PTLs aus Titan ersetzen können.

Dabei kam sowohl CGS als auch MS zum Einsatz, um auf den Edelstahlstreckmetallen zunächst eine Titanschicht aufzubringen, die im nachfolgenden mittels Sputtern mit Platin beschichtet wurde. Ziel war es, eine vollständig deckende und vor Korrosion schützende Schicht auf der MEA zugewandten Seite zu deponieren.

Insbesondere bei Edelstahl ist es entscheidend, dass die PTLs lückenlos geschützt werden. Untersuchungen zeigten, dass mit Titanschichten, die mittels CGS aufgebracht wurden, ab einer Schichtdicke von etwa 50 μm eine vollständige Abdeckung erreicht werden kann. Drei am IET-4 untersuchte Proben demonstrierten nicht nur eine Stabilität der Stromdichte, sondern sogar einen leichten Anstieg der Stromdichte nach 1000 Stunden Dauerbetrieb bei 2 V. So gelang es mit einer Titanschichtdicke von 60 μm nahezu, die Benchmark eines Titanvlieses zu erreichen.

Ein weiterer Vergleich zwischen den beiden Beschichtungsverfahren zeigte, dass Edelstahlstreckmetalle, die mittels CGS beschichtet wurden, im Hinblick auf die Stromdichte bessere Ergebnisse erzielten als diejenigen, die mittels MS beschichtet wurden. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die durch das CGS erzielte vergrößerte Oberfläche einen positiven Einfluss auf die Leistungsfähigkeit hat. Zusätzlich ergab der Vergleich zweier PTLs mit Titanschichten von ca. 48 μm Dicke auf der Vorderseite und mit bzw. ohne Platinbeschichtung auf der Rückseite eine nahezu identische Stromdichte nach 1000 Stunden. Das deutet darauf hin, dass diese Schichtdicke vermutlich ausreicht, um

die unbeschichtete Seite des Edelstahlstreckmetalls weit genug vom korrosivsten Teil des Elektrolyseurs (nahe der MEA) zu entfernen, sodass hier keine Beschichtung auf der Rückseite nötig ist. Edelstahlstreckmetalle, die ausschließlich mittels MS mit Titan beschichtet wurden, zeigten zwar während einer Testdauer von 54 Stunden eine stabile Stromdichte, allerdings blieben diese unter denen der mittels CGS beschichteten Proben. Daraus resultiert, dass CGS als Beschichtungsmethode für Titan auf Edelstahls substraten aufgrund der durchgeführten Prozesse in der Normalatmosphäre, der hohen Skalierbarkeit und der Erzielung höherer Stromdichten insgesamt als vorteilhafter bewertet werden kann.

Insbesondere unter Berücksichtigung des zusätzlichen Aufwands zur Deposition einer CGS-Schicht muss die Wirtschaftlichkeit dieser Beschichtung genau betrachtet werden. Um die Materialeffizienz zu steigern, sollten daher sowohl die Depositionseffizienz erhöht als auch die minimal erforderliche Schichtdicke, z. B. durch eine Anpassung der Partikelgrößen und Prozessparameter, weiter reduziert werden. Darüber hinaus muss in die wirtschaftliche Bewertung einfließen, dass die CGS-Schichten eine Erhöhung der Stromdichte bewirken können. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, nicht nur Titanstreckmetalle, sondern perspektivisch auch Titanvliese zu substituieren, die aufgrund ihrer Dicke deutlich mehr Titan enthalten, was die Einsparungen vergrößern würde.

Insgesamt ermöglichten die deponierten Titanschichten eine vollständige und dichte Abdeckung der Edelstahl-PTLs. Dieser Ansatz erreichte nicht nur einen effektiven Korrosionsschutz, sondern konnte auch die elektrische Leistungsfähigkeit des Elektrolyseurs steigern. Die erreichten Stromdichten der beschichteten Streckmetalle lagen über der Steckmetall Benchmark die von einem mit platinbeschichteten Titanstreckmetall aufgestellt wurde und ermöglicht so Titanvliese durch Streckmetalle zu ersetzen.

7.3. Substitution der Platinschicht

Um die Kapitalkosten neuer PEM-Elektrolyseure weiter zu verringern, wurde untersucht, inwiefern edelmetallfreie Schutzschichten auf der anodenseitigen PTL eingesetzt werden können. Dabei kamen verschiedene Verfahren wie APS, CGS, VPS, MS und deren Kombinationen zum Einsatz, und es wurden unterschiedliche Materialien deponiert, die anschließend optisch, röntgenographisch, mittels Korrosionstests sowie im praktischen Einsatz innerhalb eines PEM-Elektrolyseurs charakterisiert wurden. Zunächst wurde TiN mittels APS, MS und Gasnitrieren auf Titanstreckmetalle aufgebracht: in allen Fällen kam es jedoch zu einer sehr schnellen Oxidation während der Elektrolyse, wodurch sich eine passivierende Titanoxidschicht bildete, sodass TiN als potenzieller Ersatz für Platin nicht weiter berücksichtigt wurde. Tantal und Niob wurden mittels CGS und MS auf Titanstreckmetalle abgeschieden: auch hier kam es unabhängig von Methode oder Grad der Optimierung unter den Betriebsbedingungen des Elektroly-

seurs zur Bildung schlecht leitender Oxide, sodass diese Metalle in Reinform ebenso wie die Doppelschichten aus Titan und Niob beziehungsweise deren nitrierten Varianten als ungeeignet bewertet wurden. Wolfram, das mittels APS und VPS deponiert wurde, zeigte in beiden Fällen eine schnelle Oxidation und scheidet somit als Ersatzmaterial aus. Die vielversprechendsten Beschichtungen wurden mit Legierungen erzielt, die auf Titan basieren und mit einem zweiten fünfwertigen Metall, Niob oder Tantal, dotiert wurden. Bei Testdauern von bis zu 144 Stunden, durchgeführt am IET-4, zeigten die Legierungen $\text{Ti}_{0,94}\text{Ta}_{0,06}$ und $\text{Ti}_{0,94}\text{Nb}_{0,06}$ keine Abnahme der Stromdichte, wohingegen bei einer höheren Dotierung wie bei $\text{Ti}_{0,72}\text{Nb}_{0,28}$ eine Verschlechterung zu verzeichnen war. Bei längeren Testdauern von 673 Stunden war zwar eine Abnahme der Stromdichte bei $\text{Ti}_{0,94}\text{Nb}_{0,06}$ - und $\text{Ti}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$ -Legierungen festzustellen, diese lag jedoch weit unter der Abnahme, die bei reinem Tantal oder Niob innerhalb von nur 40 Stunden beobachtet wurde. Post-mortem-Analysen ergaben zudem, dass es zu Delaminationen der Platinschicht auf der Rückseite der PTLs und infolgedessen zu Korrosionsangriffen kam. Bei $\text{S_Ti_F_Ti}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$ wurden auch Anzeichen eines Korrosionsangriffs zwischen der Beschichtung und dem Substrat festgestellt, was auf eine unzureichende Dichtheit hindeutet. Insgesamt zeigt der Ansatz, Legierungen aus Metallen mit unterschiedlicher Wertigkeit für den Ersatz von Pt-Schichten großes Potential und hat in der Arbeit am besten funktioniert. Dieses neuartige Konzept muss jedoch noch weiter untersucht werden. Insbesondere eine beidseitige Beschichtung der Streckmetalle, sodass auf Platin vollständig verzichtet werden kann, scheint besonders sinnvoll. Zusätzlich zeigte ITO Potential, da in den Versuchen am IET-4 trotz der nicht optimierten Beschichtung die zweithöchste Stromdichte erzielt wurde.

8. Ausblick

In dieser Arbeit wurden bereits viele Grundsteine gelegt, die es potenziell ermöglichen, die Kapitalkosten von PEM-Elektrolyseuren zu reduzieren. Dennoch ergaben sich während der Untersuchungen zahlreiche weitere Forschungsfragen, die über den Rahmen dieser Studie hinausgehen. So bedarf es weiterführender Untersuchungen der mittels CGS deponierten Titanschichten auf Edelstahlstreckmetallen, um die optimale Schichtdicke zu bestimmen, bei der das Substrat vollständig bedeckt wird und die Rückseite ausreichend von der MEA entfernt ist, sodass dort keine zusätzliche Platinbeschichtung erforderlich wird. Ferner sollte der Einfluss der Oberflächenvergrößerung durch CGS-Schichten systematisch untersucht werden. Um die typischen Edelmetallschichten, die auf anodenseitigen PTLs zum Einsatz kommen, zu ersetzen, bietet es sich an, sich auf die Deposition von Beschichtungen zu konzentrieren, die entweder eine leitfähige Oxidschicht aufweisen oder ein extrem langsames Oxidationswachstum haben. Neben den Legierungen mit Elementen unterschiedlicher Wertigkeiten bieten auch Mischoxide wie ITO einen vielversprechenden Ansatz. Eine Erweiterung der Legierungselemente um andere Elemente mit einer anderen elektrochemischen Wertigkeit, beispielsweise Molybdän, ist ebenfalls vielversprechend, ebenso wie eine Erhöhung der Anzahl an Legierungselementen sowie die Erhöhung der Homogenität der Legierungen. Schließlich sollte die Stabilität von PTLs geprüft werden, welche beidseitig mit den erfolgversprechendsten Legierungen, wie $\text{Ti}_{0,94}\text{Nb}_{0,06}$ und $\text{Ti}_{0,94}\text{Ta}_{0,06}$, beschichtet wurden. Nach genauerer Evaluierung unterschiedlicher Legierungen wäre es von hohem Interesse, vorlegiertes Pulver, z. B. 94 at.% Titan und 6 at.% Nb, für die Beschichtung mittels CGS zu verwenden. In diesem Zusammenhang würden die Erkenntnisse zur Substitution sowohl des Titansubstrats als auch der Edelmetallschutzschicht zusammengebracht werden. Im Idealfall könnte dies dazu führen, dass Streckmetalle durch die Vergrößerung der Oberfläche eine vergleichbare Stromdichte wie Vliese erreichen, dass das Substratmaterial nicht mehr aus Titan bestehen muss, da es vollständig abgeschirmt ist, und dass keine zusätzliche Edelmetallschutzschicht erforderlich ist.

Literatur

- [1] IEA. World energy outlook 2023, iea, paris, 2023-10-24. Zugriff: 11.08.2025. URL: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>.
- [2] H. Ritchie, P. Rosado, and M. Roser. Energy production and consumption, 2020. Zugriff: 11.08.2025. URL: <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption>.
- [3] H. Ritchie. Sector by sector: where do global greenhouse gas emissions come from? Zugriff: 11.08.2025. URL: <https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector>.
- [4] Renewable capacity statistics 2023, 2023-03-21. Zugriff: 11.08.2025. URL: <https://www.irena.org/Publications/2023/Mar/Renewable-capacity-statistics-2023>.
- [5] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, and M. V. Buchanan. The hydrogen economy. *Physics Today*, 57(12):39–44, 2004-12-01. doi:10.1063/1.1878333.
- [6] N. Armaroli and V. Balzani. The hydrogen issue. *ChemSusChem*, 4(1):21–36, 2011. doi:10.1002/cssc.201000182.
- [7] H.-M. Henning and A. Palzer. Erneuerbare Energien für Strom und Wärme in Deutschland. Publisher: Fraunhofer-Gesellschaft. doi:10.24406/PUBLICA-FHG-234218.
- [8] W. Liu, H. Zuo, J. Wang, Q. Xue, B. Ren, and F. Yang. The production and application of hydrogen in steel industry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(17):10548–10569, 2021-03-08. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.12.123.
- [9] X. Chai, Q. Yue, Y. Zhang, and Q. Wang. Analysis of energy consumption and its influencing factors in hydrogen metallurgy process. *steel research international*, 93(7):2100730, 2022-07. doi:10.1002/srin.202100730.
- [10] J. Tang, M.-S. Chu, F. Li, C. Feng, Z.-G. Liu, and Y.-S. Zhou. Development and progress on hydrogen metallurgy. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 27(6):713–723, 2020-06-10. Number: 6 Publisher: Springer. doi:10.1007/s12613-020-2021-4.
- [11] H. Zhang, L. Wang, J. Van herle, F. Maréchal, and U. Desideri. Techno-economic comparison of green ammonia production processes. *Applied Energy*, 259:114135, 2020-02-01. doi:10.1016/j.apenergy.2019.114135.

- [12] N. Lazouski, A. Limaye, A. Bose, M. L. Gala, K. Manthiram, and D. Mallapragada. Cost and performance targets for fully electrochemical ammonia production under flexible operation, 2022-03-16. doi:10.26434/chemrxiv-2022-s60mx.
- [13] S. Ghavam, M. Vahdati, I. A. G. Wilson, and P. Styring. Sustainable ammonia production processes. *Frontiers in Energy Research*. doi:10.3389/fenrg.2021.580808.
- [14] B. Saha, S. Vedachalam, and A. K. Dalai. Review on recent advances in adsorptive desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 214:106685, 2021-04. doi:10.1016/j.fuproc.2020.106685.
- [15] F. Dalena, A. Senatore, A. Marino, A. Gordano, M. Basile, and A. Basile. Chapter 1 - methanol production and applications: An overview. In Angelo Basile and Francesco Dalena, editors, *Methanol*, pages 3–28. Elsevier, 2018. doi:10.1016/B978-0-444-63903-5.00001-7.
- [16] C. Polischuk, J. Eleeza, S. Vedachalam, A. K. Dalai, and J. Adjaye. A review of foulant sources, operational issues, and remedies during the processing of oil sand derived bitumen fractions. *Fuel*, 340:127516, 2023. doi:10.1016/j.fuel.2023.127516.
- [17] M. K. Kane and S. Gil. Green hydrogen: A key investment for the energy transition. World Bank Blogs, June 2022. Zugriff am 29. Januar 2026. URL: <https://blogs.worldbank.org/en/ppps/green-hydrogen-key-investment-energy-transition>.
- [18] Global hydrogen review 2023 – analysis, 2023-09-22. Zugriff: 11.08.2025. URL: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>.
- [19] A. Ajanovic, M. Sayer, and R. Haas. On the future relevance of green hydrogen in europe. *Applied Energy*, 358:122586, 2024-03-15. doi:10.1016/j.apenergy.2023.122586.
- [20] G. Lagioia, M. P. Spinelli, and V. Amicarelli. Blue and green hydrogen energy to meet european union decarbonisation objectives. an overview of perspectives and the current state of affairs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(4):1304–1322, 2023-01. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.10.044.
- [21] Columbia CGEP. Low-carbon heat solutions for heavy industry: Sources, options, and costs today, 2019-10-07. Zugriff: 11.08.2025. URL: <https://www.energypolicy.columbia.edu/publications/low-carbon-heat-solutions-heavy-industry-sources-options-and-costs-today/>.

- [22] E. Curcio. Techno-economic analysis of hydrogen production: Costs, policies, and scalability in the transition to net-zero, 2025. Zugriff: 11.08.2025. URL: <https://arxiv.org/abs/2502.12211>, arXiv:2502.12211.
- [23] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(12):4901–4934, 2013-04. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [24] 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 & Environmental Science*, 15(1):109–122, 2022. doi:10.1039/D1EE02112E.
- [25] M. Prestat. Corrosion of structural components of proton exchange membrane water electrolyzer anodes: A review. *Journal of Power Sources*, 556:232469, 2023-02. doi:10.1016/j.jpowsour.2022.232469.
- [26] J. C. Koj, P. Zapp, C. Wieland, K. Görner, and W. Kuckshinrichs. Life cycle environmental impacts and costs of water electrolysis technologies for green hydrogen production in the future. *Energy, Sustainability and Society*, 14(1):64, 2024-12-05. doi:10.1186/s13705-024-00497-6.
- [27] K. Ayers, N. Danilovic, R. Ouimet, M. Carmo, B. Pivovar, and M. Bornstein. Perspectives on low-temperature electrolysis and potential for renewable hydrogen at scale. *PubMed*, 2019. Zugriff: 11.08.2025. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31173524/>.
- [28] F. J. Hackemüller, E. Borgardt, O. Panchenko, M. Müller, and M. Bram. Manufacturing of large-scale titanium-based porous transport layers for polymer electrolyte membrane electrolysis by tape casting. *Advanced Engineering Materials*, 21(6):1801201, 2019-06. doi:10.1002/adem.201801201.
- [29] N. Gallandat, K. Romanowicz, and A. Züttel. An analytical model for the electrolyser performance derived from materials parameters. *Journal of Power and Energy Engineering*, 05(10):34–49, 2017. doi:10.4236/jpee.2017.510003.
- [30] T. Smolinka, H. Bergmann, J. Garche, and M. Kusnezoff. Chapter 4 - the history of water electrolysis from its beginnings to the present. In Tom Smolinka and Jurgen Garche, editors, *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*, pages 83–164. Elsevier, 2022. doi:10.1016/B978-0-12-819424-9.00010-0.

- [31] C. G. Rakousky. *Langzeitstabilität der Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse bei reduziertem Iridiumgehalt*. Dissertation, RWTH Aachen University, Jülich, 2016. URL: <https://publications.rwth-aachen.de/record/667188/files/667188.pdf>.
- [32] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, and H. Takenaka. Properties of nafion membranes under PEM water electrolysis conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(17):10527–10540, 2011-08. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.127.
- [33] K. D. Kreuer. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 185(1):29–39, 2001-04-15. doi:10.1016/S0376-7388(00)00632-3.
- [34] S. A. Grigor'ev, M. M. Khaliullin, N. V. Kuleshov, and V. N. Fateev. Electrolysis of water in a system with a solid polymer electrolyte at elevated pressure. *Russian Journal of Electrochemistry*, 37(8):819–822, 2001. doi:10.1023/A:1016735003101.
- [35] K. Kodama, A. Shinohara, N. Hasegawa, K. Shinozaki, R. Jinnouchi, T. Suzuki, T. Hatanaka, and Y. Morimoto. Catalyst poisoning property of sulfonimide acid ionomer on Pt (111) surface. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(5):F649–F652, 2014. doi:10.1149/2.051405jes.
- [36] X. Li, X. Hao, A. Abudula, and G. Guan. Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: current state and prospects. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(31):11973–12000, 2016. doi:10.1039/C6TA02334G.
- [37] D. S. Falcão and A. M. F. R. Pinto. A review on PEM electrolyzer modelling: Guidelines for beginners. *Journal of Cleaner Production*, 261:121184, 2020-07. doi:10.1016/j.jclepro.2020.121184.
- [38] Y. Hua, Y. Tian, and Y. Tao. Modeling, simulation and hardware in the loop test of PEM electrolysis system. In *SAE Technical Paper*, pages 2025–01–7097, 2025. doi:10.4271/2025-01-7097.
- [39] H. Fan, Q. Q. Yang, S. R. Fang, Y. N. Xu, Y. Lv, H. Y. Lin, M. Y. Lin, J. K. Liu, Y. X. Wu, H. Y. Yuan, S. Dai, P. F. Liu, and H. G. Yang. Operando stable palladium hydride nanoclusters anchored on tungsten carbides mediate reverse hydrogen spillover for hydrogen evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, 63(51):e202412080, 2024-12-16. doi:10.1002/anie.202412080.

- [40] L. Liao, M. Li, Y. Yin, R. Du, X. Tan, Q. Zhong, and F. Zeng. Development of a self-pressurized polymer electrolyte membrane electrolyzer for hydrogen production at high pressures. *Chemical Engineering & Technology*, 48(1):e202400121, 2025-01. doi:10.1002/ceat.202400121.
- [41] J. O. Majasan, F. Iacoviello, P. R. Shearing, and D. J. Brett. Effect of microstructure of porous transport layer on performance in polymer electrolyte membrane water electrolyser. *Energy Procedia*, 151:111–119, 2018-10. doi:10.1016/j.egypro.2018.09.035.
- [42] H. Wakayama. Low-cost porous transport layers for water electrolysis cells with polymer electrolyte membranes. *Materials Research Express*, 11(8):085501, 2024-08-01. doi:10.1088/2053-1591/ad666e.
- [43] X. Zhu, J. Zhang, S. Du, J. Dang, M. Yang, B. Liu, J. Ma, F. Yang, and M. Ouyang. Exploring the influence mechanism of porous transport layer structure and type on performance in proton exchange membrane electrolyzer. *Journal of The Electrochemical Society*, 170(12):124510, 2023-12-01. doi:10.1149/1945-7111/ad1169.
- [44] J. Mo, S. Steen, B. Han, Z. Kang, A. Terekhov, F.-Y. Zhang, S. T. Retterer, and D. A. Cullen. Investigation of Titanium Felt Transport Parameters for Energy Storage and Hydrogen/Oxygen Production. In *Proceedings of the 13th International Energy Conversion Engineering Conference*, Reston, VA, USA, July 2015. American Institute of Aeronautics and Astronautics. doi:10.2514/6.2015-3914.
- [45] X.-Z. Yuan, N. Shaigan, C. Song, M. Aujla, V. Neburchilov, J. T. H. Kwan, D. P. Wilkinson, A. Bazylak, and K. Fatih. The porous transport layer in proton exchange membrane water electrolysis: perspectives on a complex component. *Sustainable Energy & Fuels*, 6(8):1824–1853, 2022. doi:10.1039/D2SE00260D.
- [46] P. Patsalas, N. Kalfagiannis, S. Kassavetis, G. Abadias, D. V. Bellas, C. Lekka, and E. Lidorikis. Conductive nitrides: Growth principles, optical and electronic properties, and their perspectives in photonics and plasmonics. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 123:1–55, 2018-01. doi:10.1016/j.mser.2017.11.001.
- [47] L. Stein, A. Dittrich, D. C. Walter, P. Trinke, B. Bensmann, and R. Hanke-Rauschenbach. Degradation of PGM and PGM-free coatings on PEMWE porous transport layers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 17(12):19070–19085, 2025-03-26. doi:10.1021/acsami.4c22455.

- [48] H.-S. Heo and S.-J. Kim. Investigation of electrochemical characteristics and interfacial contact resistance of TiN-coated titanium as bipolar plate in polymer electrolyte membrane fuel cell. *Coatings*, 13(1):123, 2023-01-09. Publisher: MDPI AG. doi:10.3390/coatings13010123.
- [49] J. Bi, J. Yang, X. Liu, D. Wang, Z. Yang, G. Liu, and X. Wang. Development and evaluation of nitride coated titanium bipolar plates for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1):1144–1154, 2021-01. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.09.217.
- [50] Y. Wang and D. O. Northwood. An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 165(1):293–298, 2007-02. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.12.034.
- [51] S. Y. Kim, D. H. Han, J. N. Kim, and J. J. Lee. Titanium oxynitride films for a bipolar plate of polymer electrolyte membrane fuel cell prepared by inductively coupled plasma assisted reactive sputtering. *Journal of Power Sources*, 193(2):570–574, 2009-09. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.03.076.
- [52] W. Sun, Y. Lv, J. Gao, Q. Feng, B. Jia, and F. Ma. Highly conductive and corrosion-resistant NbN coatings on Ti bipolar plate for proton exchange membrane water electrolysis. *Journal of Materials Science & Technology*, 210:86–96, 2025-03. doi:10.1016/j.jmst.2024.05.038.
- [53] H. Ye, L. Chen, D. Shen, S. Li, and Z. Tu. Performance of Ta/TaN coated titanium felt for proton exchange membrane water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 93:1022–1030, 2024-12. doi:10.1016/j.ijhydene.2024.11.057.
- [54] A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, D. Duca, M. L. Dan, N. Duteanu, S. Stiber, T. Morawietz, I. Biswas, S. A. Ansar, P. Gazdzicki, F. J. Wirkert, J. Roth, U. Rost, M. Brodmann, A. S. Gago, and K. A. Friedrich. Towards replacing titanium with copper in the bipolar plates for proton exchange membrane water electrolysis. *Materials*, 15(5):1628, 2022-02-22. doi:10.3390/ma15051628.
- [55] A. Kellenberger, D. Duca, N. Vaszilcsin, and C. M. Craciunescu. Electrochemical evaluation of niobium corrosion resistance in simulated anodic PEM electrolyzer environment. *International Journal of Electrochemical Science*, 15(11):10664–10673, 2020-11-01. doi:10.20964/2020.11.47.
- [56] S. Lædre, O. E. Kongstein, A. Oedegaard, H. Karoliussen, and F. Seland. Materials for proton exchange membrane water electrolyzer bipolar plates. *Internation-*

- tional Journal of Hydrogen Energy*, 42(5):2713–2723, 2017-02. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.11.106.
- [57] A. P. Manso, F. F. Marzo, X. Garicano, C. Alegre, A. Lozano, and F. Barreras. Corrosion behavior of tantalum coatings on AISI 316L stainless steel substrate for bipolar plates of PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(40):20679–20691, 2020-08. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.12.157.
- [58] S. Lædre, L. Mendizabal, O. E. Kongstein, A. Oedegaard, H. Karoliussen, and F. Seland. Ta-ITO coated titanium bipolar plates for proton exchange membrane water electrolyzers. *Journal of The Electrochemical Society*, 169(3):034504, 2022-03-01. doi:10.1149/1945-7111/ac56a3.
- [59] Y. Rodríguez-Martínez, S. Domínguez-Meister, D. Minudri, T. C. Rojas, A. Dianova-Pardo, F. J. Fernández-Carretero, and M. Brizuela. Protective Ti sub-oxide coatings on proton exchange water electrolysis prepared by Hi-PIMS technology. *Surface and Coatings Technology*, 508:132155, 2025-07. doi:10.1016/j.surfcoat.2025.132155.
- [60] Z. Zhao, D. Yang, W. Gao, H. Wang, Y. Fu, and N. Huang. Preparation and Performance of Conductive Ti_4O_7 Coatings on SS316L Bipolar Plates. *Journal of Thermal Spray Technology*, 34(1):301–315, 2025-02. doi:10.1007/s11666-024-01888-z.
- [61] S. M. M. Ramos, B. Canut, R. Brenier, L. Gea, L. Romana, M. Brunel, and P. Thevenard. Electrical conductivity in niobium implanted TiO_2 rutile. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 80-81:1123–1127, 1993-01. doi:10.1016/0168-583X(93)90750-Z.
- [62] M. Frisch, J. Laun, J. Marquardt, A. Arinchtin, K. Bauerfeind, D. Bernsmeier, M. Bernicke, T. Bredow, and R. Kraehnert. Bridging experiment and theory: enhancing the electrical conductivities of soft-templated niobium-doped mesoporous titania films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(5):3219–3224, 2021. doi:10.1039/D0CP06544G.
- [63] G. D. Gesesse, O. Debieu, A. Jolivet, C. Frilay, S. Duprey, P. Marie, X. Portier, F. Lemarié, C. Labbé, C. Dufour, C. Grygiel, C. Labrugère, M. El-Roz, and J. Cardin. Enhanced optical and electrical properties of Nb-doped TiO_2 thin films synthesized by atomic layer deposition using the supercycle strategy. *Journal of Alloys and Compounds Communications*, 3:100018, 2024-09-01. doi:10.1016/j.jacomc.2024.100018.

- [64] P. Pérez, V. A. C. Haanappel, and M. F. Stroosnijder. The effect of niobium on the oxidation behavior of titanium in Ar/20% O₂ atmospheres. *Oxidation of Metals*, 53(5):481–506, 2000. doi:10.1023/A:1004680909484.
- [65] R. J. Hanrahan and D. P. Butt. Oxidation kinetics and mechanisms of Ti-Ta alloys. *Oxidation of Metals*, 47(3):317–353, 1997-04. Number: 3 Publisher: Springer. doi:10.1007/BF01668517.
- [66] N. Aukland, A. Boudina, D. S. Eddy, J. V. Mantese, M. P. Thompson, and S. S. Wang. Alloys that form conductive and passivating oxides for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates. *Journal of Materials Research*, 19(6):1723–1729, 2004-06. doi:10.1557/JMR.2004.0216.
- [67] M. Langemann. *Bipolarplattenmaterialien für Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse*. Dissertation, RWTH Aachen University, Jülich, 2016. URL: <https://publications.rwth-aachen.de/record/680787>.
- [68] E. Wendler-Kalsch and H. Gräfen. *Korrosionsschadenkunde*. Klassiker der Technik. Springer, nachdr. der 1. aufl. 1998 edition, 2012.
- [69] E. McCafferty. *Introduction to Corrosion Science*. Springer New York, 2010. doi:10.1007/978-1-4419-0455-3.
- [70] H. Kaesche. *Die Korrosion der Metalle*. Springer Berlin Heidelberg, 2011. doi:10.1007/978-3-642-18428-4.
- [71] M. Elstner. *Physikalische Chemie I: Thermodynamik und Kinetik*. Springer Berlin Heidelberg, 1. aufl. edition, 2017. doi:10.1007/978-3-662-55364-0.
- [72] H.-J. Wedler, G. and Freund. *Lehr- und Arbeitsbuch physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, siebte, wesentlich überarbeitete und erweiterte auflage edition, 2018.
- [73] M. Pourbaix. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. National Association of Corrosion Engineers, 2nd edition edition, 1974-01-01.
- [74] J. Zhang, Y. Yuan, L. Gao, G. Zeng, M. Li, and H. Huang. Stabilizing Pt-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction: Fundamental understanding and design strategies. *Advanced Materials*, 33(20):2006494, 2021-05. doi:10.1002/adma.202006494.
- [75] W. S. Tait. Electrochemical corrosion basics. In *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, pages 97–115. Elsevier, 2018. doi:10.1016/B978-0-323-52472-8.00005-8.

- [76] PalmSens. Corrosion potential - PalmSens, 2025. Zugriff: 11.08.2025. URL: <https://www.palmsens.com/knowledgebase-topic/corrosion-potential/>.
- [77] K. Kuratani, K. Fukami, H. Tsuchiya, H. Usui, M. Chiku, and S.-I. Yamazaki. Electrochemical polarization part 1: Fundamentals and corrosion. *Electrochemistry*, 90(10):102003–102003, 2022-10-31. doi:10.5796/electrochemistry.22-66085.
- [78] D. M. Heard and A. J. J. Lennox. Electrode materials in modern organic electrochemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(43):18866–18884, 2020-10-19. doi:10.1002/anie.202005745.
- [79] A. Berradja. Corrosion monitoring using EIS and polarization techniques - analyzetest.com, 2021-04-09. Zugriff: 11.08.2025. URL: <https://www.analyzetest.com/2021/04/09/corrosion-monitoring-using-eis-and-polarization-techniques/>.
- [80] A. Durán, Y. Castro, A. Conde, and J. J. De Damborenea. Sol-gel protective coatings for metals. In L. Klein, M. Aparicio, and A. Jitianu, editors, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, pages 2369–2433. Springer International Publishing, 2018. doi:10.1007/978-3-319-32101-1_70.
- [81] R. Tu, R. Min, M. Yang, Y. Yuan, L. Zheng, Q. Li, B. Ji, S. Zhang, M. Yang, and J. Shi. Overcoming the dilemma between low electrical resistance and high corrosion resistance using a Ta/(Ta,Ti)N/TiN/Ti multilayer for proton exchange membrane fuel cells. *Coatings*, 12(5):689, 2022-05-17. doi:10.3390/coatings12050689.
- [82] G. S. Frankel. Pitting corrosion of metals: A review of the critical factors. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(6):2186–2198, 1998-06-01. Publisher: The Electrochemical Society. doi:10.1149/1.1838615.
- [83] N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit. *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. Cambridge University Press, 2 edition, 2006-03-17. doi:10.1017/cbo9781139163903.
- [84] A. T. Fromhold. Fundamental theory of the growth of thick oxide films on metals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 48(6):2022–2030, 1980-06. Publisher: Physical Society of Japan. doi:10.1143/jpsj.48.2022.
- [85] N. D. Tomashov, G. P. Chernova, Y. S. Ruscol, and G. A. Ayuyan. The passivation of alloys on titanium bases. 19(4):159–172. doi:10.1016/0013-4686(74)85012-7.

- [86] C. Nico, T. Monteiro, and M. P. F. Graça. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science*, 80:1–37, 2016-07. doi:10.1016/j.pmatsci.2016.02.001.
- [87] G. V. Chandrashekhara, J. Moyo, and J. M. Honig. Electrical resistivity of NbO. *Journal of Solid State Chemistry*, 2(4):528–530, 1970-12. doi:10.1016/0022-4596(70)90047-2.
- [88] H. Kim, J. S. Horwitz, G. Kushto, A. Piqué, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, and D. B. Chrisey. Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films. *Journal of Applied Physics*, 88(10):6021–6025, 2000-11-15. doi:10.1063/1.1318368.
- [89] D. Wrana, C. Rodenbücher, M. Krawiec, B. R. Jany, J. Rysz, M. Ermrich, K. Szot, and F. Krok. Tuning the surface structure and conductivity of niobium-doped rutile TiO₂ single crystals via thermal reduction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(45):30339–30350, 2017. doi:10.1039/C7CP03136J.
- [90] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, and M. I. Boulos. *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part*. Springer US, 2014. doi:10.1007/978-0-387-68991-3.
- [91] P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, and M. Vardelle. Knowledge concerning splat formation: An invited review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 13(3):337–360, 2004-09-01. doi:10.1361/10599630419670.
- [92] F.-W. Bach and T. D. Möhwald, editors. *Moderne Beschichtungsverfahren*. Wiley-VCH, 1 edition, 2000.
- [93] R. C. Tucker, editor. *ASM handbook. 5A: Thermal spray technology*. ASM International, 2013.
- [94] H. Herman. Plasma-sprayed coatings. *Scientific American*, 259(3):112–117, 1988-09. doi:10.1038/scientificamerican0988-112.
- [95] L. Pawlowski. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. Wiley, 1 edition, 2008-03-14. doi:10.1002/9780470754085.
- [96] P. Fauchais and M. Vardelle. Plasma spraying: Present and future. *Pure and Applied Chemistry*, 66(6):1247–1258, 1994-01-01. doi:10.1351/pac199466061247.
- [97] R. Bürgel. *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*. Vieweg+Teubner Verlag, 1998. doi:10.1007/978-3-322-99904-7.

- [98] OBZ Innovation GmbH. Spritztechnologie thermisches spritzen, 2025. Zugriff: 11.08.2025. URL: <https://obz-innovation.de/verfahren/thermisches-spritzen/>.
- [99] A. P. Alkhimov, A. N. Papyrin, V. F. Kosarev, N. I. Nesterovich, and M. M. Shushpanov. Gas-dynamic spraying method for applying a coating, April 1994. Prioritätsdatum: 19 Mai 1990; Ablauf: Lebensdauer erloschen. URL: <https://patents.google.com/patent/US5302414A/en>.
- [100] V. F. Kosarev, S. V. Klinkov, A. P. Alkhimov, and A. N. Papyrin. On some aspects of gas dynamics of the cold spray process. *Journal of Thermal Spray Technology*, 12(2):265–281, 2003-06-01. doi:10.1361/105996303770348384.
- [101] M. Grujicic, C. L. Zhao, C. Tong, W. S DeRosset, and D Helfritsch. Analysis of the impact velocity of powder particles in the cold-gas dynamic-spray process. *Materials Science and Engineering: A*, 368(1):222–230, 2004-03. doi:10.1016/j.msea.2003.10.312.
- [102] J. Schmitt, J. Fiebig, S. Schrüfer, O. Guillon, and R. Vaßen. Adjusting residual stresses during cold spray deposition of IN718. *Journal of Thermal Spray Technology*, 33(1):210–220, 2024-02. doi:10.1007/s11666-023-01673-4.
- [103] P. Cavaliere, editor. *Cold-Spray Coatings: Recent Trends and Future perspectives*. Springer International Publishing, 2018. doi:10.1007/978-3-319-67183-3.
- [104] H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, and H. Kreye. Bonding mechanism in cold gas spraying. *Acta Materialia*, 51(15):4379–4394, 2003-09. doi:10.1016/S1359-6454(03)00274-X.
- [105] M. Grujicic, C. L. Zhao, W. S. DeRosset, and D. Helfritsch. Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process. *Materials & Design*, 25(8):681–688, 2004-12. doi:10.1016/j.matdes.2004.03.008.
- [106] T. Schmidt, H. Assadi, F. Gärtner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, and T. Klassen. From particle acceleration to impact and bonding in cold spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 18(5):794, 2009-12. doi:10.1007/s11666-009-9357-7.
- [107] A. Moridi. *Powder Consolidation Using Cold Spray*. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. Springer International Publishing, 2017. doi:10.1007/978-3-319-29962-4.

- [108] K. Wandelt. Surface and interface science. volume 10: Applications of surface science. Wiley-VCH, 2020. Num Pages: 475.
- [109] J. Venables, editor. *Introduction to surface and thin film processes*. Cambridge University Press, 2000. doi:10.1017/CB09780511755651.
- [110] M. Ohring. *Materials science of thin films: deposition and structure*. Academic Press, 2nd ed edition, 2002. doi:10.1016/B978-0-12-524975-1.X5000-9.
- [111] K. S. Sree Harsha. *Principles of physical vapor deposition of thin films*. Elsevier, 1st ed edition, 2006. doi:10.1016/B978-0-08-044699-8.X5000-1.
- [112] K. Ellmer. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(4):R17–R32, 2000-02-21. doi:10.1088/0022-3727/33/4/201.
- [113] K. Wasa, I. Kanno, and H. Kotera, editors. *Handbook of sputter deposition technology: fundamentals and applications for functional thin films, nanomaterials and MEMS*. William Andrew, 2nd ed edition, 2012. doi:10.1016/C2010-0-67037-4.
- [114] T. Michely and J. Krug. *Islands, Mounds and Atoms*, volume 42 of *Springer Series in Surface Sciences*. Springer Berlin Heidelberg, 2004. doi:10.1007/978-3-642-18672-1.
- [115] Y. N. Kok, P. E. Hovsepian, Q. Luo, D. B. Lewis, J. G. Wen, and I. Petrov. Influence of the bias voltage on the structure and the tribological performance of nanoscale multilayer C/Cr PVD coatings. *Thin Solid Films*, 475(1):219–226, 2005-03. doi:10.1016/j.tsf.2004.08.042.
- [116] G. Skordaris, K.-D. Bouzakis, P. Charalampous, T. Kotsanis, E. Bouzakis, and R. Bejjani. Bias voltage effect on the mechanical properties, adhesion and milling performance of PVD films on cemented carbide inserts. *Wear*, 404-405:50–61, 2018-06. doi:10.1016/j.wear.2018.03.001.
- [117] L. Yate, L. Martínez-de Olcoz, J. Esteve, and A. Lousa. Control of the bias voltage in d.c. PVD processes on insulator substrates. *Vacuum*, 83(10):1287–1290, 2009-06. doi:10.1016/j.vacuum.2009.03.025.
- [118] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K. H. Nam, and J. G. Han. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin Solid Films*, 475(1):208–218, 2005-03. doi:10.1016/j.tsf.2004.07.041.

- [119] Forschungszentrum Jülich GmbH Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IMD-2). Einrichtungen zur komponenten- und schichtherstellung, 2025. Zugriff: 11.08.2025. URL: <https://www.fz-juelich.de/de/imd/imd-2/leistungen/laboreinrichtungen/einrichtungen-zur-komponenten-und-schichtherstellung>.
- [120] W. M. Haynes, D. R. Lide, and T. J. Bruno, editors. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 97 edition, 2016-06-24. doi:10.1201/9781315380476.
- [121] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W.M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer New York, 2018. doi:10.1007/978-1-4939-6676-9.
- [122] H. H. Radamson, A. Hallén, I. Sychugov, and A. Azarov. *Analytical Methods and Instruments for Micro- and Nanomaterials*, volume 23 of *Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*. Springer International Publishing, 2023. doi:10.1007/978-3-031-26434-4.
- [123] Y. Okano. Scanning electron microscopy. In The Surface Science Society Of Japan, editor, *Compendium of Surface and Interface Analysis*, pages 563–569. Springer Singapore, 2018. doi:10.1007/978-981-10-6156-1_91.
- [124] S. J. B. Reed. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge University Press, 2 edition, 2005-08-25. doi:10.1017/CB09780511610561.
- [125] M. Birkholz and P. F. Fewster. *Thin film analysis by X-Ray scattering*. WILEY-VCH, 2nd reprint edition, 2009. doi:10.1002/3527607595.
- [126] O. H. Seeck and B. M. Murphy. *X-ray diffraction: modern experimental techniques*. Pan stanford publ, 2015.
- [127] Practical materials characterization, 2014. doi:10.1007/978-1-4614-9281-8.
- [128] Prozesstechnik Online. Pharmagerechte Oberflächenveredelung, April 2014. Zugriff: 11.08.2025. URL: <https://prozesstechnik.industrie.de/pharma/anlagenbau-pharma/pharmagerechte-oberflaechenveredelung/>.
- [129] Gamry Instruments, Inc. *ParaCell Operators Manual*. Warminster, PA, USA, 2023. Zugriff: 11.08.2025. URL: <https://www.gamry.com/assets/Uploads/ParaCell-Manual-Rev2-Cover.pdf>.
- [130] J. C. Vickerman and D. Briggs, editors. *ToF-SIMS: materials analysis by mass spectrometry*. SurfaceSpectra Limited, 2nd edition edition, 2013.

- [131] C. B. Boss and K. J. Fredeen. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. PerkinElmer, Inc, 2004.
- [132] P. G. Slade, editor. *Electrical contacts: principles and applications*. CRC Press, 2nd ed edition, 2014.
- [133] S. Holtwerth. *Mechanisches Verhalten von Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolysezellen und -Stacks*. PhD thesis, 2021. doi:10.18154/RWTH-2021-04026.
- [134] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri. NIH image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7):671–675, 2012-07. Publisher: Nature Publishing Group. doi:10.1038/nmeth.2089.
- [135] Y.-H. Lin, A. Bohn, J. Y. Cheng, A. Von Der Handt, N. A. Mara, and D. L. Poerschke. Gas nitriding behavior of refractory metals and implications for multi-principal element alloy design. *Journal of Alloys and Compounds*, 947:169568, 2023-06. doi:10.1016/j.jallcom.2023.169568.
- [136] T. Sievert, S. Zerressen, M. Bram, A. Glösen, K. Bender, O. Guillon, and R. Vaßen. Cold gas spraying of titanium on stainless steel to enhance corrosion protection inside proton exchange membrane water electrolyzers. *Surface and Coatings Technology*, 2025-07. Publisher: Elsevier BV. doi:10.1016/j.surfcoat.2025.132486.
- [137] M. Waldi, A. M. Arkan Leksana, H. B. Samudra, D. H. Prajitno, E. P. Syuryana, and H. Tjahaya. Erosion-corrosion simulation of thermally sprayed WC-based cermet in artificial seawater and dam water environments. *Engineering Journal*, 27(11):1–14, 2023-11. doi:10.4186/ej.2023.27.11.1.
- [138] M. Alishahi, F. Mahboubi, S. M. Mousavi Khoie, M. Aparicio, E. Lopez-Elvira, J. Méndez, and R. Gago. Structural properties and corrosion resistance of tantalum nitride coatings produced by reactive DC magnetron sputtering. *RSC Advances*, 6(92):89061–89072, 2016. doi:10.1039/C6RA17869C.
- [139] H. C. Barshilia and K. S. Rajam. Structure and properties of reactive DC magnetron sputtered TiN/NbN hard superlattices. *Surface and Coatings Technology*, 183(2):174–183, 2004-05. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.09.070.
- [140] H. C. Barshilia, M. S. Prakash, A. Poojari, and K. S Rajam. Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current

- magnetron sputtering process. *Thin Solid Films*, 460(1):133–142, 2004-07. doi:10.1016/j.tsf.2004.01.096.
- [141] T. Sievert, S. Zerresen, A. Glösen, M. Bram, S. Uhlenbruck, K. Bender, F. Vondahlen, P. Xiao, X. Cao, O. Guillon, R. Peters, M. Müller, U.-P. Apfel, and R. Vaßen. Ti-nb alloy coatings for anode PTLs in PEM water electrolyzers. 664:238944. doi:10.1016/j.jpowsour.2025.238944.
- [142] A. Bunting, S. Uhlenbruck, C. Dellen, M. Finsterbusch, C.-L. Tsai, D. Sebold, H. P. Buchkremer, and R. Vaßen. Influence of titanium nitride interlayer on the morphology, structure and electrochemical performance of magnetron-sputtered lithium iron phosphate thin films. *Journal of Power Sources*, 281:326–333, 2015-05. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.02.003.
- [143] G. Zijlstra, E. T. Faber, V. Ocelík, and J. T. M. De Hosson. The growth of a passive film on steel studied with in-situ afm. In *WIT Transactions on Engineering Sciences*, volume 1, pages 23–29. WIT Press, 2017-06-21. ISSN: 1746-4471, 1743-3533. doi:10.2495/mc170031.
- [144] A. Pozio, R. Silva, and A. Masci. Corrosion study of SS430/Nb as bipolar plate materials for PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(20):5697–5702, 2008-10. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.05.099.
- [145] K. Weil, G. Xia, Z. Yang, and J. Yong kim. Development of a niobium clad PEM fuel cell bipolar plate material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(16):3724–3733, 2007-11. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.08.041.
- [146] T. Li, P. C. Zhang, K. Liu, S. Xu, Y. T. Han, J. F. Shi, and J. C. Sun. Performance of tantalum modified 316L stainless steel bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell. *Fuel Cells*, 19(6):724–730, 2019-12. doi:10.1002/fuce.201900099.
- [147] A. C. Bhosale and R. Rengaswamy. Interfacial contact resistance in polymer electrolyte membrane fuel cells: Recent developments and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 115:109351, 2019-11. Publisher: Elsevier BV. doi:10.1016/j.rser.2019.109351.
- [148] W. S. Leung, Y. C. Chan, and S. M. Lui. A study of degradation of indium tin oxide thin films on glass for display applications. *Microelectronic Engineering*, 101:1–7, 2013-01. doi:10.1016/j.mee.2012.08.002.

- [149] G. Folcher, H. Cachet, M. Froment, and J. Bruneaux. Anodic corrosion of indium tin oxide films induced by the electrochemical oxidation of chlorides. *Thin Solid Films*, 301(1):242–248, 1997-06. doi:10.1016/S0040-6090(97)00024-2.
- [150] M. Zhang, L. Wang, Z. Wang, Y. Cheng, G. Ma, S. Tan, P. Ke, and A. Wang. Oxygen-driven shell-like microstructure: a pathway to high-performance PVD Cr coatings for metal protection. *npj Materials Degradation*, 9(51), 2025. doi:10.1038/s41529-025-00591-w.
- [151] S.-X. Li, Y.-N. He, S.-R. Yu, and P.-Y. Zhang. Evaluation of the effect of grain size on chromium carbide precipitation and intergranular corrosion of 316L stainless steel. *Corrosion Science*, 66:211–216, 2013-01-01. doi:10.1016/j.corsci.2012.09.022.
- [152] T. Schuler, J. M. Ciccone, B. Krentscher, F. Marone, C. Peter, T. J. Schmidt, and F. N. Büchi. Hierarchically structured porous transport layers for polymer electrolyte water electrolysis. *Advanced Energy Materials*, 10(2):1903216, 2020. doi:10.1002/aenm.201903216.
- [153] P. Lettenmeier, S. Kolb, F. Burggraf, A. Gago, and K. A. Friedrich. Towards developing a backing layer for proton exchange membrane electrolyzers. *Journal of Power Sources*, 311:153–158, 2016. doi:10.1016/S0378-7753(16)30100-8.
- [154] J. K. Lee. Balancing reactant transport and ptl-cl contact in pem electrolyzers by optimizing ptl design parameters via stochastic pore network modeling. *ECS Transactions*, 92(8):801–820, 2019. doi:10.1149/09208.0801ecst.
- [155] R. R. Pawar and V. T. Deshpande. The anisotropy of the thermal expansion of α -titanium. *Acta Crystallographica Section A*, 24(2):316–317, 1968-03-01. doi:10.1107/S0567739468000525.
- [156] W. Lengauer. Properties of bulk δ -TiN_{1-x} prepared by nitrogen diffusion into titanium metal. *Journal of Alloys and Compounds*, 186(2):293–307, 1992-08. doi:10.1016/0925-8388(92)90016-3.
- [157] Z. H. Cen, B. X. Xu, J. F. Hu, R. Ji, Y. T. Toh, K. D. Ye, and Y. F. Hu. Temperature effect on titanium nitride nanometer thin film in air. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(7):075105, 2017-02-22. doi:10.1088/1361-6463/aa54e6.
- [158] X. J. Han, L. Bergqvist, P. H. Dederichs, H. Müller-Krumbhaar, J. K. Christie, S. Scandolo, and P. Tangney. Polarizable interatomic force field for TiO₂ pa-

- rametrized using density functional theory. *Physical Review B*, 81(13):134108, 2010-04-20. doi:10.1103/PhysRevB.81.134108.
- [159] K. V. Krishna Rao. Thermal expansion and crystal structure. In *Thermal Expansion of Solids — 1973: International Symposium*, pages 219–230. American Society of Civil Engineers (ASCE), 1974. doi:10.1063/1.2945925.
- [160] J. W. Arblaster. *Selected values of the crystallographic properties of the elements*. ASM International, 2018.
- [161] D.-H. Ren and X.-L. Cheng. First-principles calculations on the elastic and thermodynamic properties of NbN. *Chinese Physics B*, 21(12):127103, 2012-12. doi:10.1088/1674-1056/21/12/127103.
- [162] R. A. Rani, A. S. Zoolfakar, A. P. O’Mullane, M. W. Austin, and K. Kalantar-Zadeh. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. *J. Mater. Chem. A*, 2(38):15683–15703, 2014-07-16. doi:10.1039/C4TA02561J.
- [163] W. Woo, J. S. Jeong, D.-K. Kim, C. M. Lee, S.-H. Choi, J.-Y. Suh, S. Y. Lee, S. Harjo, and T. Kawasaki. Stacking fault energy analyses of additively manufactured stainless steel 316L and CrCoNi medium entropy alloy using in situ neutron diffraction. *Scientific Reports*, 10(1):1350, 2020-01-28. doi:10.1038/s41598-020-58273-3.
- [164] C. S. Kim. Thermophysical properties of stainless steels. Technical Report ANL-75-55, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, USA, September 1975. doi:10.2172/4152287.
- [165] R. G. Breckenridge and W. R. Hosler. Electrical properties of titanium dioxide semiconductors. *Physical Review*, 91(4):793–802, 1953-08-15. doi:10.1103/PhysRev.91.793.
- [166] M. F. Al-Kuhaili. Electrical conductivity enhancement of indium tin oxide (ITO) thin films reactively sputtered in a hydrogen plasma. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(4):2729–2740, 2020-02. doi:10.1007/s10854-019-02813-9.

Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Darstellung eines PEM-Elektrolyseurs.	3
2	Darstellung des elektrochemischen Korrosionskreislaufs.	9
3	Pourbaix-Diagramm von Platin.	13
4	Theoretische Tafel-Messung durch lineare Polarisation.	16
5	Schematische Abbildung einer Strom-Spannungs-Kurve bei der linearen Polarisation.	17
6	Schematischer Aufbau eines Gleichstrom Plasmabrenners.	22
7	Lichtbildaufnahme der verwendeten Kaltgasspritzanlage am IMD-2. . .	27
8	Lichtbildaufnahmen der verwendeten Sputteranlagen am IMD-2. . . .	29
9	REM-Aufnahmen (SE) des verwendeten TiN-Pulvers bei unterschiedli- chen Vergrößerungen.	30
10	Röntgendiffraktogramm des verwendeten TiN-Pulvers und Identifikati- on der Peaks.	31
11	REM-Aufnahmen (SE) des verwendeten Ti-Pulvers bei unterschiedli- chen Vergrößerungen.	32
12	Röntgendiffraktogramm des verwendeten Ti-Pulvers und Identifikation der Peaks.	32
13	REM-Aufnahmen (SE) des verwendeten Nb-Pulvers bei unterschiedli- chen Vergrößerungen.	33
14	Röntgendiffraktogramm des verwendeten Nb-Pulvers und Identifikation der Peaks.	33
15	REM-Aufnahmen (SE) des verwendeten Ta-Pulvers bei unterschiedli- chen Vergrößerungen.	34
16	Röntgendiffraktogramm des verwendeten Ta-Pulvers und Identifikation der Peaks.	34
17	REM-Aufnahmen (SE) der verwendeten W-Pulver.	35
18	Röntgendiffraktogramme der verwendeten W-Pulver und Identifikation der Peaks.	36
19	REM-Aufnahmen (BSE) eines Streckmetalls (a), einer Kombination aus Streckmetall und Sinterkörper (b) und einer Kombination aus Streck- metall und Vlies mit einer Faserstärke von 22 μm (c).	37
20	Schematischer Aufbau einer Korrosionszelle und Bild der verwendeten Korrosionszelle.	42
21	Schematische Darstellung einer PEM-Testzelle am IET-4	45
22	REM-Aufnahmen (BSE) der Querschliffe von A_Ti_EMS_TiN_1 (a & b) und A_Ti_EMS_TiN_11 (c & d).	50

23	Darstellung exemplarischer Röntgendiffraktogramme von TiN-Schichten auf unterschiedlichen PTLs durch unterschiedliche Methoden (APS, MS, Gasnitrieren). Außerdem wurde das Röntgendiffraktogramm des verwendeten TiN-Pulvers aufgetragen.	52
24	REM-Aufnahmen (BSE) von S_Ti_EMS_TiN_1 (a und b) und S_Si_W_TiN_2 (c und d).	54
25	Lichtbilder und REM-Aufnahme von G_Ti_EMS_TiN_12h.	56
26	REM-Aufnahme von G_Ti_EM_TiN_12h bei unterschiedlichen Vergrößerungen.	56
27	REM-Aufnahmen (BSE) von A_SS_P_Ti_1 bei unterschiedlichen Vergrößerungen.	58
28	Röntgendiffraktogramme der mittels APS abgeschiedenen Titanschichten auf Edelstahlplatten sowie das verwendete Pulver.	59
29	REM-Aufnahmen (BSE) der Querschliffe von C_SSP_P_Ti_4 (a) und C_SSP_P_Ti_6 (b).	61
30	REM-Aufnahmen gradierte Titanschicht.	62
31	Exemplarisches Röntgendiffraktogramm einer mittels CGS abgeschiedenen Titanschicht auf einer Edelstahlplatte und des verwendeten Pulvers [136].	62
32	REM-Aufnahmen (BSE) von der Oberfläche und des Querschliffs vom C_SS_EM_Ti_11 (a & d) [136], C_SS_EM_Ti_12 (b & e) und C_SS_EM_Ti_13 (c & f).	64
33	REM-Aufnahme und EDX-Mapping eines mittels CGS mit Titan beschichteten Edelstahlstreckmetalls [136].	64
34	REM-Aufnahmen der Bruchfläche (SE) von S_Si_W_Ti (a) und der Querschliffe (BSE) von S_SS_EM_Ti (b), S_SS_EMF8_Ti (c) und S_SS_EMF22_Ti (d).	67
35	REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von A_SS_P_W_12.	71
36	REM-Aufnahmen des Querschliffs von A_Ti_EMS_W_4 (a) und A_Ti_EMS_W_8 (b).	71
37	REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von A_Ti_EM_W_2 und A_Ti_EM_W_3.	72
38	Exemplarisches Röntgendiffraktogramm einer mittels APS beschichteten Edelstahlplatte und des Pulvers W1.	74
39	Mittels der Rietveld-Methode ermittelte WO ₃ -Anteile in Abhängigkeit der während der Deposition gemessenen Schichttemperatur.	74
40	REM-Aufnahmen (BSE) der Oberfläche (a & b) und des Querschliffs (c & d) von V_Ti_EM_W_6.	76

41	Röntgendiffraktogramme der mittels VPS beschichteten Titanstreckmetalle und des Wolframpulvers.	77
42	REM-Aufnahmen (BSE) von A_Ti_EMS_Nb (a) und A_Ti_EM_Nb (b & c).	78
43	REM-Aufnahmen (BSE) der Querschliffe der mittels CGS gespritzten Edelstahlplatten bei unterschiedlichen Gaseinlasstemperaturen, C_SS_P_Nb_500 (a), C_SSP_P_Nb_700 (b), C_SSP_P_Nb_900 (c) und C_SSP_P_Nb_1100 (d).	80
44	REM-Aufnahmen (BSE) von der Oberfläche und des Querschliffs von C_Ti_EM_Nb_3 (500 °C) (a & d), C_Ti_EM_Nb_2 (900 °C) (b & e) und C_Ti_EM_Nb_1 (1100 °C) (c & f).	81
45	Röntgendiffraktogramme der mittels CGS mit Niob beschichteten Edelstahlplatten und des verwendeten Pulvers.	81
46	REM-Aufnahmen (BSE) von S_Ti_EM_Nb.	82
47	REM-Aufnahmen (BSE) der Oberfläche und des Querschliffs von C_SSP_P-Ta_1100 (a & b) und C_SSP_P-Ta_500 (c & d).	85
48	REM-Aufnahmen (BSE) der Oberfläche und des Querschliffs von C_Ti_EM-Ta.	85
49	Röntgendiffraktogramme der mittels CGS mit Tantal beschichteten Edelstahlplatten und des verwendeten Pulvers	86
50	REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von S_Ti_EM-Ta. In (b) sind rechts oberhalb der Schicht helle Bereiche zu erkennen, die vermutlich auf Präparationsartefakte zurückzuführen sind. Beim Aushärten des Epoxids kann sich eine Lücke zwischen Probe und Einbettmittel bilden, in der sich beim Schleifen und Polieren Partikel absetzen, die anschließend im REM sichtbar werden.	87
51	REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von A_SS_P_Ti_Nb_1.	89
52	Röntgendiffraktogramme der mittels APS abgeschiedenen Ti-Nb-Doppelschichten.	89
53	REM-Aufnahmen (BSE) der Querschliffe und Oberflächen einer Edelstahlplatte und eines Edelstahlstreckmetalls welche zunächst mittels APS mit Titan und dann mittels MS mit Niob beschichtet wurden.	90
54	REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs und der Oberfläche von C_SS_EM_Ti_13_Nb_1 (a & b) und C_SS_EM_Ti_12_Nb_3 (c & d).	92
55	REM-Aufnahmen (BSE) von S_Si_W_Ti_Nb_1 (a & b), S_Si_W_Ti_Nb_2 (c & d) und S_Si_W_Ti_Nb_3 (e & f).	95

56	REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von S_SS_EM_Ti_Nb_1 (a) und S_SS_EM_Ti_Nb_3 (b). In (b) sind rechts oberhalb der Schicht helle Bereiche zu erkennen, die vermutlich auf Präparationsartefakte zurückzuführen sind. Beim Aushärten des Epoxids kann sich eine Lücke zwischen Probe und Einbettmittel bilden, in der sich beim Schleifen und Polieren Partikel absetzen, die anschließend im REM sichtbar werden. .	96
57	REM-Aufnahmen (BSE) von S_Si_W_TiN_NbN.	97
58	REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von S_SS_EM_TiN_NbN. .	97
59	REM-Aufnahmen (BSE) der unterschiedlichen Beschichtungen, die auf (100)-orientierten Si-Wafern abgeschieden wurden. Die einzelnen Beschichtungen wurden in demselben Beschichtungslauf hergestellt, in dem auch die Vliese und Streckmetalle beschichtet wurden. (a) S_Si_W_Ti _{0,97} Nb _{0,03} , (b) S_Si_W_Ti _{0,94} Nb _{0,06} und (c) S_Si_W_Ti _{0,72} Nb _{0,28} [141].	99
60	REM-Aufnahmen (BSE) der Querschliffe von S_Ti_EM_Ti _{0,97} Nb _{0,03} (a) S_Ti_EM_Ti _{0,94} Nb _{0,06} (b) und S_Ti_F_Ti _{0,72} Nb _{0,28} (c).	99
61	REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von S_Ti_F_Ti _{0,72} Nb _{0,28} [141].	100
62	Darstellung der Lamellenstruktur von S_Ti_EM_Ti _{0,94} Nb _{0,06} , links eine REM-Aufnahme, rechts das EDX-Mapping von Titan und Niob [141].	100
63	Durch TOF-SIMS ermittelte Intensität des Ti- und Nb- Signals in Abhängigkeit von der Eindringtiefe einer Ti _{0,94} Nb _{0,06} -Legierung.	101
64	REM-Aufnahmen (BSE) der Ti _{0,94} Ta _{0,06} -Legierung auf einem Wafer (a & b) und auf dem Titanstreckmetall S_Ti_EM_Ti _{0,94} Ta _{0,06} (c & d). Auf dem Wafer sind größere Strukturen zu erkennen bei denen es sich entweder um Ausscheidungen oder Verunreinigungen auf dem Wafer handelt.	103
65	REM-Aufnahmen (BSE) der ITO-Schicht auf einem Silizium-Wafer (a & b) und einem Titanstreckmetall (c & d). Beide Schichten wurden im selben Vorgang abgeschieden.	105
66	Lichtbildaufnahmen der CGS-Proben nach den Korrosionstests mit der Gaseinlasstemperatur bei der Beschichtung in der oberen linken Ecke. .	108
67	Vergleich der Korrosionspotentiale der CGS-Schichten und des unbeschichteten, polierten Edelstahl 304-Substraten vor und nach der Polarisation.	109
68	Vergleich der Korrosionsstromdichten der CGS-Schichten und des unbeschichteten, polierten Edelstahl 304-Substraten vor und nach der Polarisation.	110

69	Vergleich der Kontaktwiderstände der CGS-Schichten und des unbeschichteten, polierten Edelstahl 304-Substrats vor und nach der Polarisation.	112
70	Vergleiche der Elementanteile in at.% auf den Oberflächen der CGS-Schichten vor und nach der Polarisation mittels EDX.	113
71	Vergleich der mittels ICP-OES ermittelten Mengen an Eisen, Niob und Tantal im Elektrolyten der CGS-Schichten und des unbeschichteten, polierten Edelstahl 304-Substrats nach der Polarisation.	115
72	Lichtbildaufnahmen der mittels MS beschichteten Edelstahlproben nach den Korrosionstests.	116
73	REM-Aufnahmen (BSE) der Oberflächen nach der Polarisation. (a) Rand von U_SSG_P und (b) Delamination der TiN_NbN-Schicht. . .	117
74	REM-Aufnahmen (BSE) von S_SSG_P_Ti_Nb_3 vor (a) und nach (b) der Polarisation sowie am Rand (c) nach der Polarisation. EDX-Mapping vom Rand (d), welches zeigt, wie Eisen- und Chromoxid aus einem Spalt in der Beschichtung wachsen.	117
75	Vergleich der Korrosionspotentiale vor und nach der Polarisation der mittels MS beschichteten SSG_P-Substrate.	118
76	Vergleich der Korrosionsstromdichten vor und nach der Polarisation der mittels MS beschichteten SSG_P-Substrate.	120
77	Vergleich der Kontaktwiderstände vor und nach der Polarisation der mittels MS beschichteten SSG_P-Substrate.	121
78	Vergleich der mittels EDX ermittelten Elemente vor und nach der Polarisation der mittels MS beschichteten SSG_P-Substrate.	123
79	Vergleich der mittels ICP-OES ermittelten Elemente-Konzentrationen im Elektrolyt nach der Polarisation der mittels MS beschichteten SSG_P-Substrate.	124
80	Vergleich der Korrosionspotentiale vor und nach der Polarisation der mittels MS beschichteten Ti_P-Substrate.	128
81	Vergleich der Korrosionsstromdichten vor und nach der Polarisation der mittels MS beschichteten Ti_P-Substrate.	129
82	Vergleich der Kontaktwiderstände vor und nach der Polarisation der mittels MS beschichteten Ti_P-Substrate.	131
83	Vergleich der mittels EDX bestimmten Elemente vor und nach der Polarisation der mittels MS beschichteten Ti_P-Substrate.	133

84	Stromdichte der PEM-Elektrolyseure zu Beginn und zum Ende des Betriebs bei 2 V für unterschiedliche PTLs mit Titan- und Platinbeschichtungen. Nicht alle Betriebsbedingungen waren identisch, siehe Tabelle 32.	135
85	REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von C_SS_EM_Ti_11 nach der Elektrolyse für 362 h bei 2 V.	137
86	Stromdichte der PEM-Elektrolyseure zu Beginn und zum Ende des Betriebs bei 2 V für unterschiedliche edelmetallfreie PTLs. Nicht alle Betriebsbedingungen waren identisch, siehe Tabelle 33.	139
87	REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von V_Ti_EM_W_7 nach der Elektrolyse.	141
88	REM-Aufnahmen (BSE) des Querschliffs von S_SS_EM_Ti_Nb_3 nach der Elektrolyse. Um die PTL befindet sich eine Nickelschicht. . . .	145
89	REM-Aufnahmen (BSE) der Querschliffe ausgewählter PTLs nach der PEMWE. (a) S_Ti_EM_Ti _{0,97} Nb _{0,03} , (b) S_Ti_EM_Ti _{0,72} Nb _{0,28} , (c) und (d) S_Ti_F_Ti _{0,94} Nb _{0,06} [141].	147
90	REM-Aufnahmen (BSE) der Querschliffe und der Rückseiten ausgewählter PTLs nach der PEMWE. (a) S_Ti_EM_Ti _{0,94} Nb _{0,06} , (b) S_Ti_F_Ti _{0,94} Nb _{0,06_2} , (c) S_Ti_EM_Ti _{0,94} Nb _{0,06} und (d) S_Ti_F_Ti _{0,94} Nb _{0,06}	148
91	Entnahmepunkt der TEM-Lamelle und EDX-Mapping der Oxidschicht von S_Ti_EM_Ti _{0,94} Nb _{0,06} [141].	149
92	REM-Abbildung der Oberseite eines Titanstreckmetalls. Die Öffnung ist in der Breite (grün) etwa 130 µm und in der Höhe (rot) 350 µm groß. Einzelne Stege (blau) sind 225 µm dick.	184
93	Beispiel U-I-Kurve eines beidseitig mit Platin beschichteten Titanvlieses, nach der Einfahrzeit von 15 h bei 1,7 V.	185
94	Tafel-Plots von U_TiG_P vor und nach der Polarisation bei 1,7 V und 80 °C für 3 Stunden. Die Fits zur Bestimmung des Korrosionspotentials E_{corr} und des Korrosionsstroms i_{corr} wurden mit Hilfe der Echem Analyst 2 Software von Gamry durchgeführt.	186
95	Rietveld-Analysen der mittels APS deponierten Titannitridschichten. .	187
96	Rietveld-Analysen der mittels APS und MS deponierten Titannitridschichten und der gasnitrierten PTLs	188
97	Rietveld-Analysen der mittels APS deponierten Titanschichten. . . .	189
98	Rietveld-Analysen der mittels APS deponierten Wolframschichten. . .	190
99	Rietveld-Analysen der mittels APS deponierten Wolframschichten. . .	191
100	Rietveld-Analysen der mittels APS deponierten Wolframschichten. . .	192

101	Rietveld-Analysen der mittels APS deponierten Niobschichten auf mit Titan beschichteten Edelstahlsubstraten.	193
102	Lichtbildaufnahmen der mittels MS beschichteten Titanproben nach den Korrosionstests.	194
103	Mittels ICP-OES ermittelte Elementkonzentration im Elektrolyt der mittels MS beschichteten Titanproben nach der Polarisierung.	196

Tabellenverzeichnis

1	Partikelgrößenverteilungen und Schmelztemperaturen der verwendeten Pulver.	30
2	Abkürzungen für die unterschiedlichen Beschichtungsmethoden.	38
3	Abkürzungen für die unterschiedlichen Substrate.	39
4	Herstellungsparameter für die Herstellung der TiN-Schichten mittels APS.	48
5	Mittels Rietveld bestimmte Phasenanteile der unterschiedlichen TiN-Schichten. Zusätzlich die mittels ImageJ aus jeweils zehn Einzelmessungen ermittelten Porositäten und Schichtdicken.	49
6	Prozessparameter der TiN-Schichten deponiert mit der CemeCon CC800/9 Sputteranlage.	53
7	Herstellungsparameter für Ti-Schichten mittels APS.	57
8	Phasenanteile der mittels APS abgeschiedenen Titanschichten auf Edelstahlplatten, ermittelt mit der Rietveld-Methode.	57
9	Herstellungsparameter für Ti-Schichten mittels CGS.	60
10	Schichtdicken und Porositäten der mittels CGS abgeschiedenen Ti-Schichten.	61
11	Gemessene Schichtdicke und Vergrößerung der Oberfläche (OF) der mit Titan beschichteten Streckmetalle bei unterschiedlichen Pulver-Förderraten.	63
12	Prozessparameter für Titanschichten mittels MS in der CemeCon CC800/9 Sputteranlage.	66
13	Herstellungsparameter der Wolframschichten mittels APS.	69
14	Unterschiedliche Phasenanteile, Schichtdicken und Porositäten der mittels APS hergestellten Wolfram-Proben.	70
15	Herstellungsparameter der Titanstreckmetalle mit Wolframbeschichtungen mittels VPS.	76
16	Herstellungsparameter für Niobschichten mittels APS	78
17	Herstellungsparameter der mittels Kaltgasspritzen abgeschiedenen Schichten aus Niob.	79
18	Gemessene Schichtdicken und Porositäten der mit Niob beschichteten Streckmetalle bei unterschiedlichen Gaseinlasstemperaturen.	80
19	Prozessparameter für S_Ti_EM_Nb in der CemeCon CC800/9 Sputteranlage.	82
20	Herstellungsparameter der mittels Kaltgasspritzen abgeschiedenen Schichten aus Tantal.	84

21	Gemessene Schichtdicken und Porositäten der mit Ta beschichteten Edelstahlplatten bei unterschiedlichen Gaseinlasstemperaturen.	84
22	Prozessparameter von S_Ti_EM_Ta in der CS400S Sputteranlage. . .	87
23	Herstellungsparameter für Niobschichten mittels APS auf mit Titan beschichtete Edelstahlplatten (A_SS_P_Ti_1 in Tabelle 7).	88
24	Durch die Rietveld-Methode ermittelte Phasenanteile der SS-Substrate, die zuerst mit Ti und dann mit Nb mittels APS beschichtet wurden. Die Schichtdicken und Porositäten beziehen sich nur auf die Niobschicht. . .	88
25	Herstellungsparameter der mittels Kaltgasspritzen abgeschiedenen Schichten aus Niob auf mit Titan beschichtete Edelstahlstreckmetalle. .	91
26	Herstellungsparameter für die Optimierung der Mikrostruktur des Titan-Niob-Doppelschichtsystems in der CemeCon CC800/9 Sputteranlage.	93
27	Prozessparameter für TiN_NbN-Schichten in der CemeCon CC800/9 Sputteranlage.	96
28	Parameter zur Herstellung der TiNb-Legierungen mittels CemeCon CC800/9 Sputteranlage.	98
29	Prozessparameter zur Herstellung der TiTa-Legierung in der CS400S Sputteranlage.	102
30	Parameter zur Herstellung von ITO in der CS400S Sputteranlage. . . .	104
31	Verhältnis der realen Oberfläche der Proben zu einer zweidimensionalen Fläche ohne Rauheit.	107
32	Stromdichte am Anfang und am Ende der Elektrolyse bei 2 V für unterschiedliche PTLs mit Titan- und Platinbeschichtungen.	135
33	Stromdichte am Anfang und am Ende der Elektrolyse bei 2 V für unterschiedliche PTLs mit edelmetallfreien Beschichtungen.	140
34	Gitterkonstanten und Thermische Ausdehnungskoeffizienten.	194
35	Leitfähigkeiten ausgewählter Elemente.	195
36	Protokollnummern der TiN-Proben.	198
37	Protokollnummern der Ti-Proben.	198
38	Protokollnummern der W-Proben.	199
39	Protokollnummern der Nb-Proben.	200
40	Protokollnummern der Ta-Proben.	200
41	Protokollnummern der Ti+Nb- und TiN+NbN-Proben.	200
42	Protokollnummern der Legierungen und ITO-Proben.	201

A. Anhang

A.1. Streckmetall

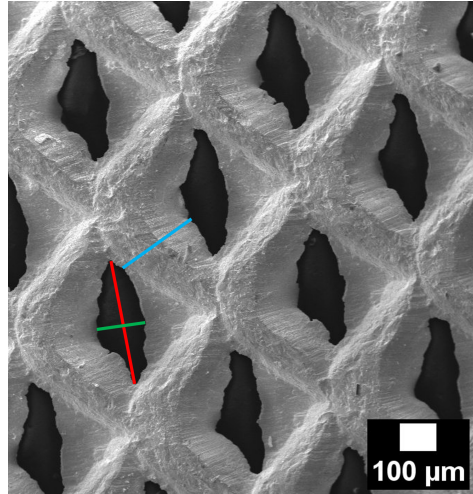


Abbildung 92: REM-Abbildung der Oberseite eines Titanstreckmetalls. Die Öffnung ist in der Breite (grün) etwa 130 µm und in der Höhe (rot) 350 µm groß. Einzelne Stege (blau) sind 225 µm dick.

A.2. Beispiel U-I-Kurve eines beidseitig mit Platin beschichteten Titanvlieses

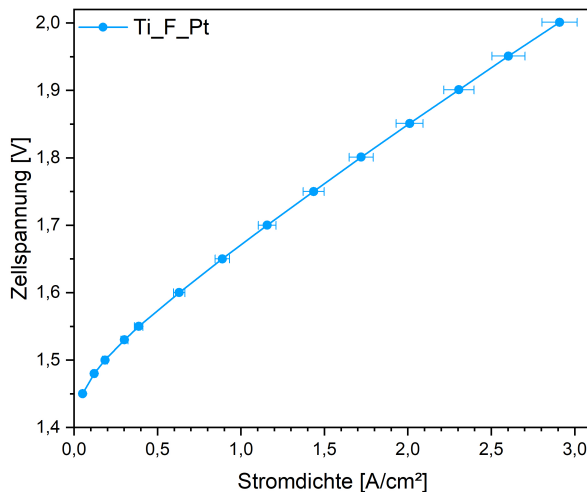


Abbildung 93: Beispiel U-I-Kurve eines beidseitig mit Platin beschichteten Titanvlieses, nach der Einfahrzeit von 15 h bei 1,7 V.

A.3. Auswertung der Tafel-Plots vor und nach der Polarisation

Abbildung 94 zeigt exemplarisch die Tafel-Plots von U_TiG_P vor und nach der Polarisation bei 1,7 V und 80 °C für 3 Stunden. Die Fits zur Bestimmung des Korrosionspotentials E_{corr} und des Korrosionsstroms i_{corr} wurden mit Hilfe der Echem Analyst 2 Software von Gamry unter Verwendung von 150 Iterationen und logarithmischer Gewichtung durchgeführt. Es ist zu erkennen, dass nach der Polarisation das Korrosionspotential angestiegen und der Korrosionsstrom gesunken ist. Zudem zeigt sich ein deutlicher Anstieg der anodischen Steigung β_A . Alle drei Parameter deuten auf eine Passivierung des Metalls hin, die vermutlich durch die Bildung einer Titanoxidschicht verursacht wurde.

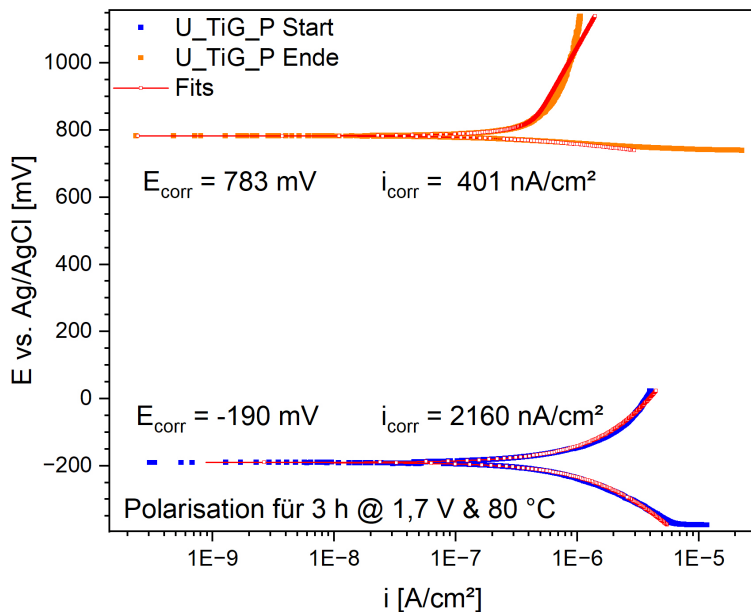


Abbildung 94: Tafel-Plots von U_TiG_P vor und nach der Polarisation bei 1,7 V und 80 °C für 3 Stunden. Die Fits zur Bestimmung des Korrosionspotentials E_{corr} und des Korrosionsstroms i_{corr} wurden mit Hilfe der Echem Analyst 2 Software von Gamry durchgeführt.

A.4. Rietveld-Analysen

A.4.1. TiN

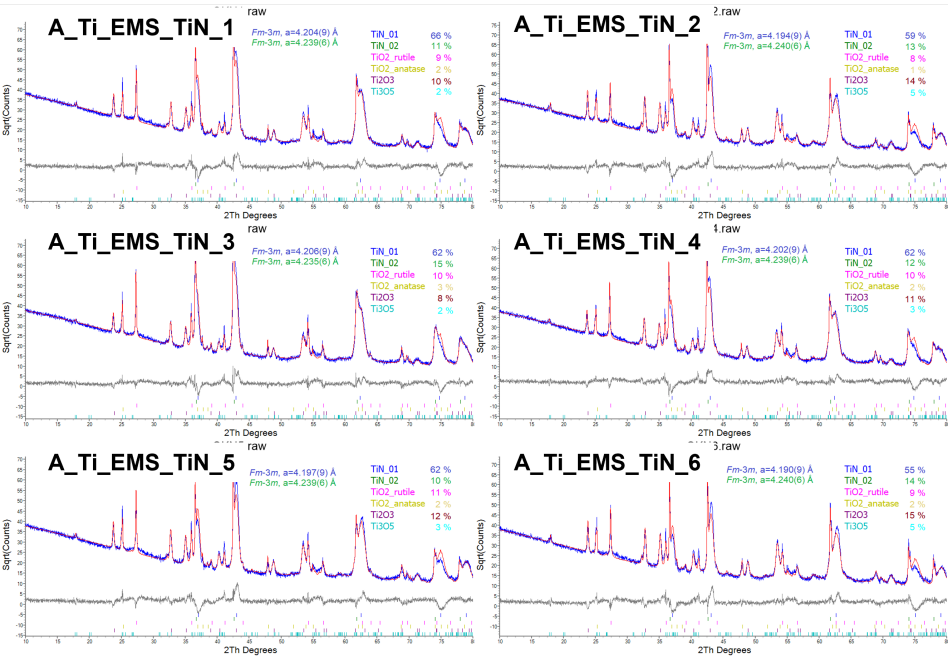


Abbildung 95: Rietveld-Analysen der mittels APS deponierten Titannitridschichten.

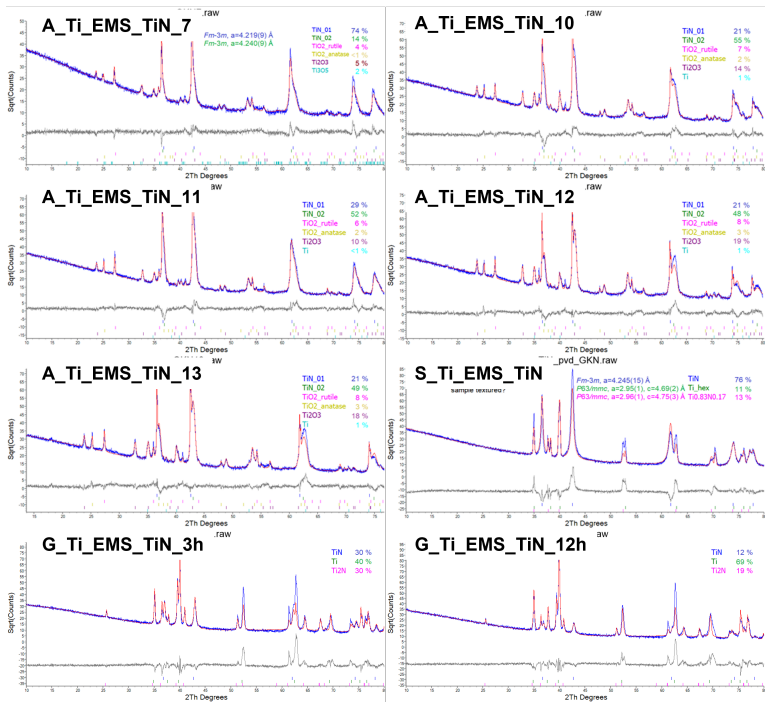


Abbildung 96: Rietveld-Analysen der mittels APS und MS deponierten Titanitridschichten und der gasnitrierten PTLs .

A.4.2. Ti

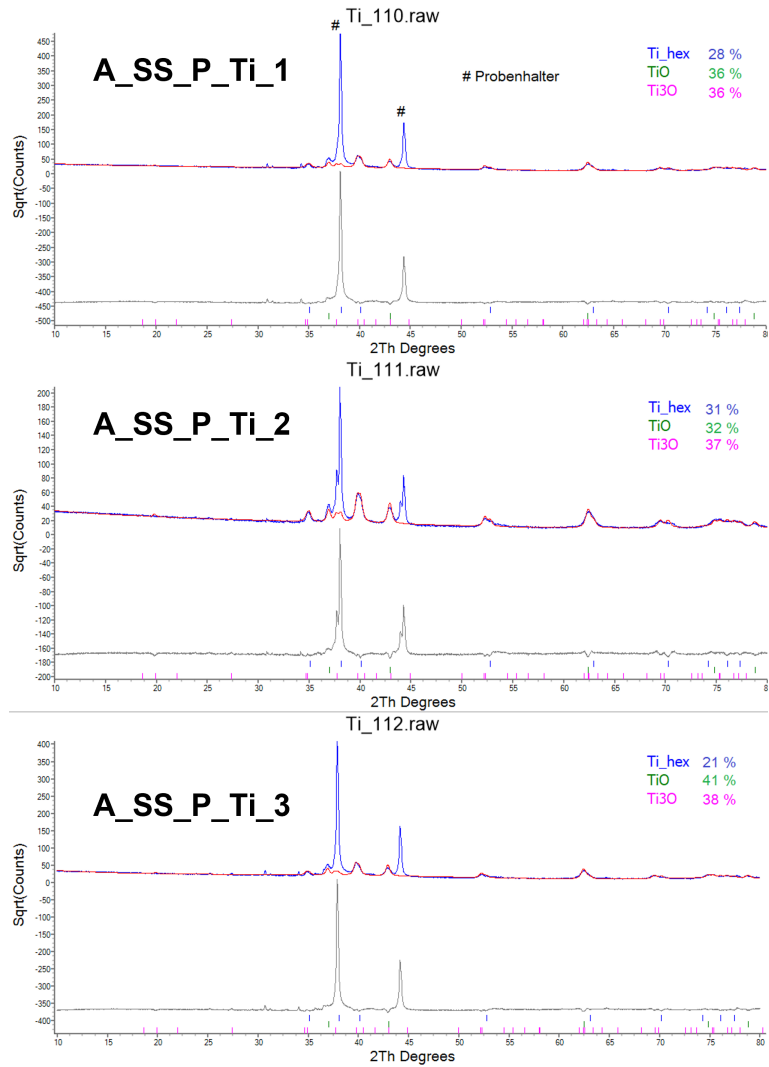


Abbildung 97: Rietveld-Analysen der mittels APS deponierten Titanschichten.

A.4.3. W

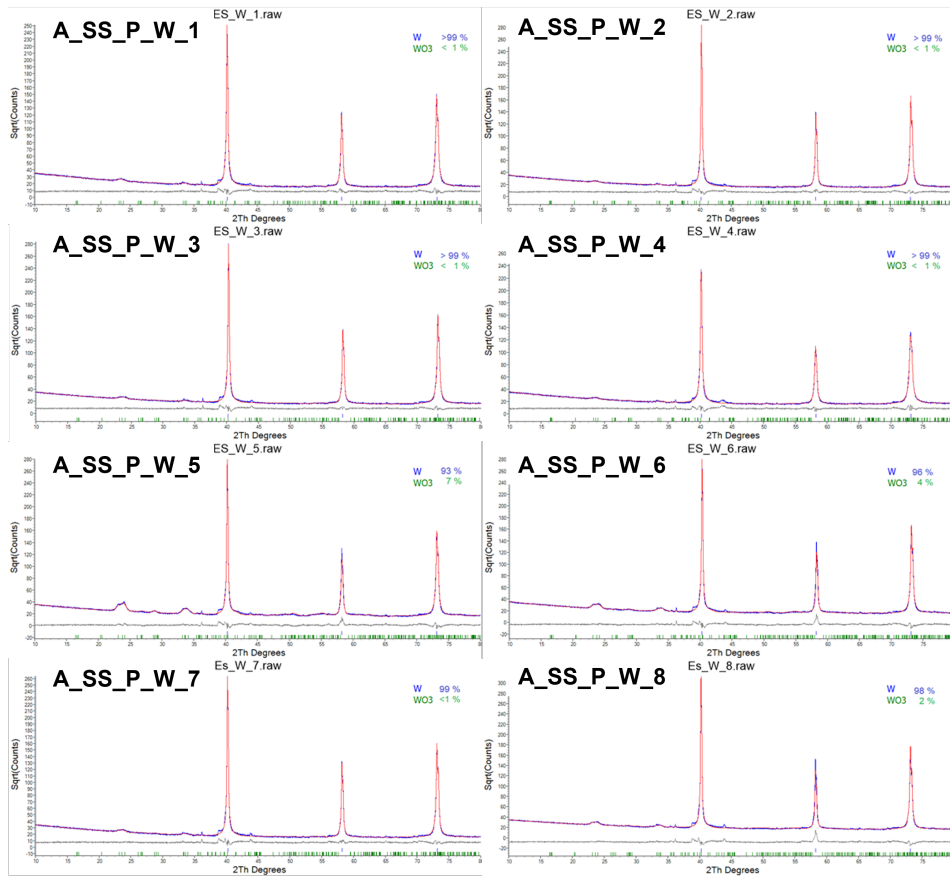


Abbildung 98: Rietveld-Analysen der mittels APS deponierten Wolframschichten.

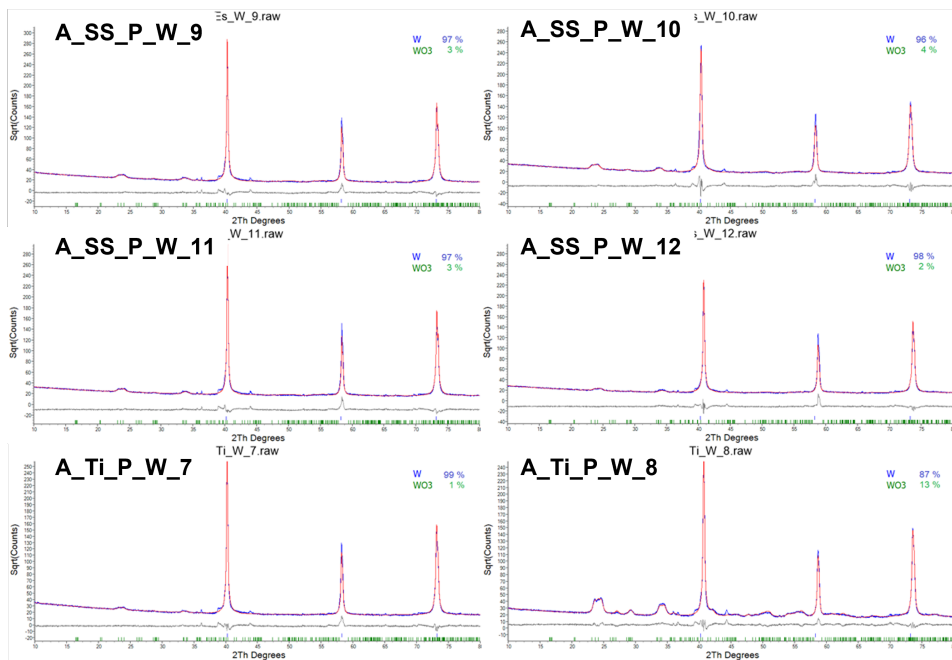


Abbildung 99: Rietveld-Analysen der mittels APS deponierten Wolframschichten.

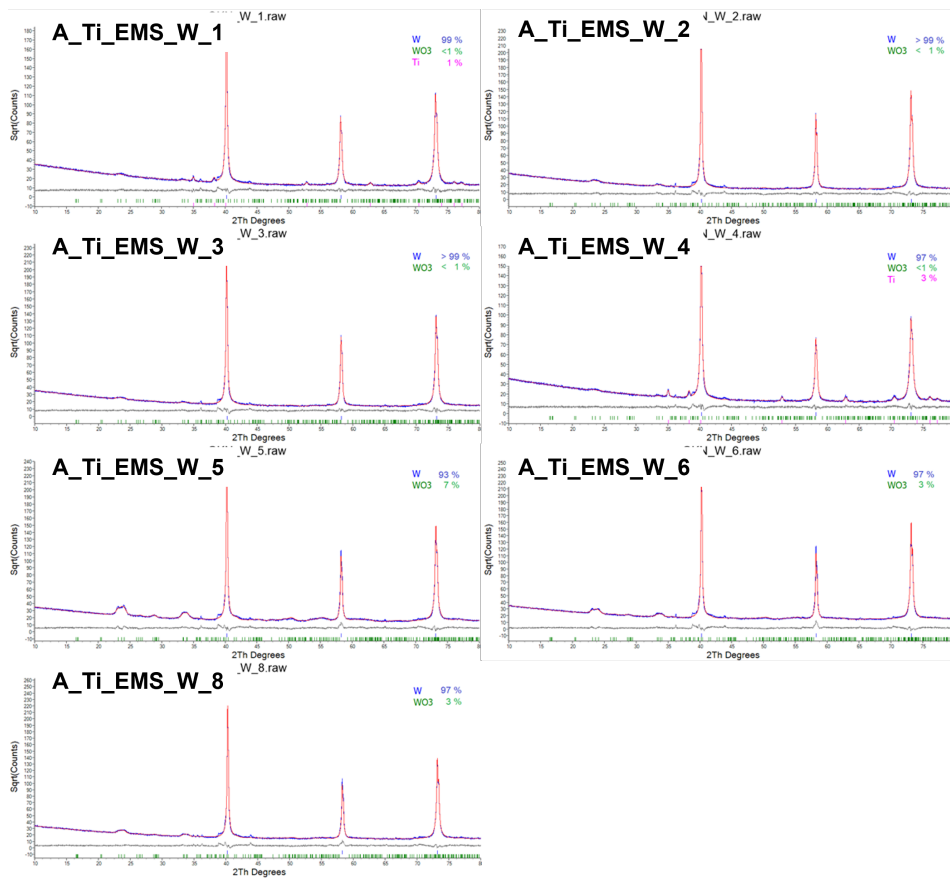


Abbildung 100: Rietveld-Analysen der mittels APS deponierten Wolframschichten.

A.4.4. Ti+Nb

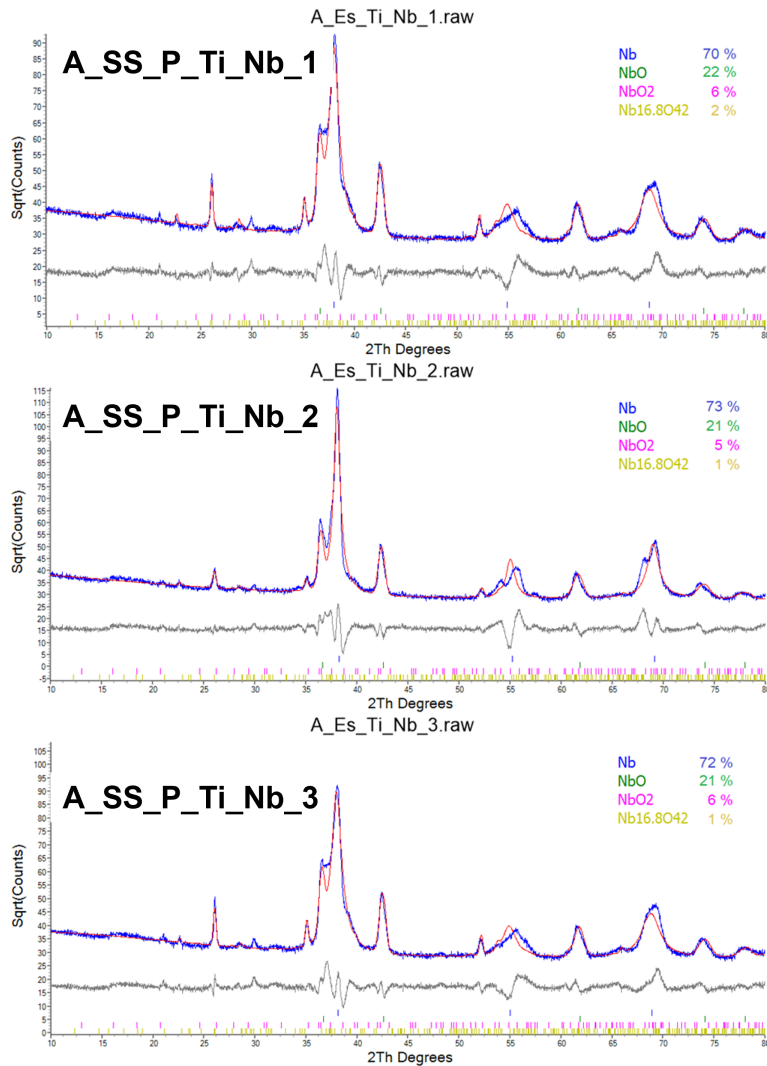


Abbildung 101: Rietveld-Analysen der mittels APS deponierten Niobschichten auf mit Titan beschichteten Edelstahlsubstraten.

A.5. Lichtbildaufnahmen der mittels MS beschichteten Titanproben nach den Korrosionstests

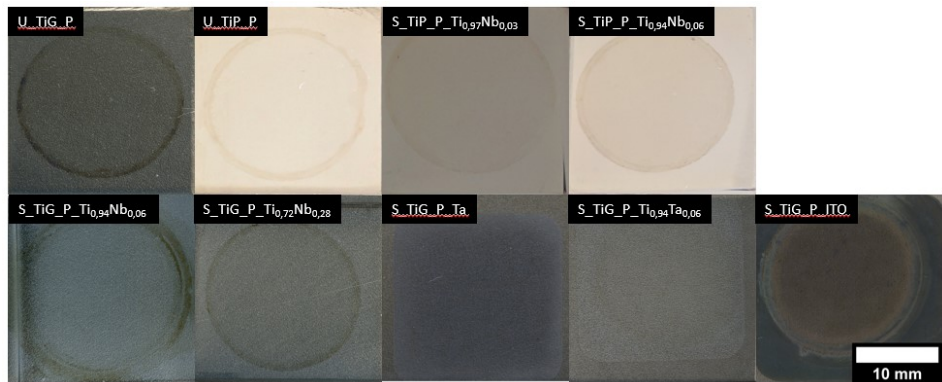


Abbildung 102: Lichtbildaufnahmen der mittels MS beschichteten Titanproben nach den Korrosionstests.

A.6. Konstanten

Tabelle 34: Gitterkonstanten und Thermische Ausdehnungskoeffizienten [155] [156] [157] [158] [159] [160] [161] [162] [163] [164].

Element	Kristallstruktur	Gitterkonstante [$\text{\AA}$]	Therm. Ausdehnungsko. α [10^{-6} 1/K]
316L	FCC	$a = 3,596$	$\alpha_a = 18,6$
Ti	HCP	$a = 2,95$	$\alpha_a = 9,5$
		$c = 4,69$	$\alpha_c = 5,6$
TiN	Kubisch (NaCl)	$a = 4,23$	$\alpha_a = 9,4$
TiO ₂ -Rutil	Tetragonal	$a = 4,59$	$\alpha_a = 8,9$
		$c = 2,96$	$\alpha_c = 7,3$
Nb	BCC	$a = 3,3$	$\alpha_a = 7,07$
NbN	FCC	$a = 4,4$	$\alpha_a = 4,2$
Nb ₂ O ₅	oP	$a = 6,19$	$\alpha_a = 5,3$
		$b = 3,625$	$\alpha_b \approx 0$
		$c = 3,94$	$\alpha_c = 5,9$

Tabelle 35: Leitfähigkeiten ausgewählter Elemente [120] [165] [166] [86].

Material	Leitfähigkeit [S/m]
Ti	$2,56 \cdot 10^6$
TiO ₂	10^{-13}
Nb	$6,5 \cdot 10^6$
NbO	$4,8 \cdot 10^6$
NbO ₂	10^{-2}
Nb ₂ O ₅	10^{-10}
ITO	10^5
Pt	$9,52 \cdot 10^6$
Ta	$3,21 \cdot 10^6$
W	$1,89 \cdot 10^7$

A.7. ICP-OES-Ergebnisse der mittels MS abgeschiedenen Schichten auf Ti-Substraten

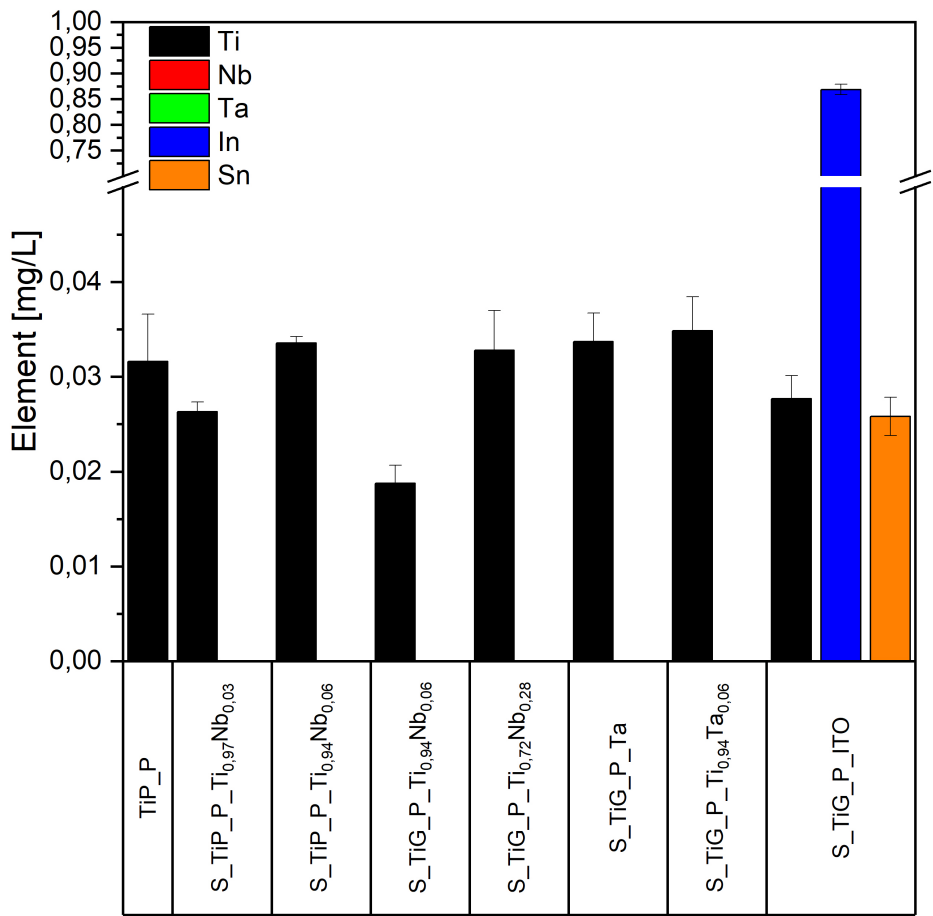


Abbildung 103: Mittels ICP-OES ermittelte Elementkonzentration im Elektrolyt der mittels MS beschichteten Titanproben nach der Polarisisation.

A.8. Berechnung der horizontalen Robotergeschwindigkeit für die Wolframbeschichtungen mit schwenkendem Plasmabrenner

Berechnung der Robotergeschwindigkeit in x-Richtung mit schwenkendem Plasmabrenner:

$$\text{Geschwindigkeit} = \frac{\text{Umfang}}{\text{Zeit}} = \frac{2\pi r}{t} = \frac{2985 \text{ mm}}{3,6 \text{ s}} = 829 \text{ mm/s}, \tag{7}$$

mit $r = 475 \text{ mm}$ dem Radius des Kreises welcher identisch zum Spritzabstand ist. Für den Plasmabrenner ist eine Winkelgeschwindigkeit von $100^\circ/\text{s}$ angegeben, was $t = 3,6 \text{ s}$ für eine vollständige Drehung bedeutet. Somit wird die Überlaufgeschwindigkeit auf 830 mm/s approximiert.

Berechnung des vergrößerten Abstandes am Randbereich und des verkleinerten Auftreffwinkels

Die zwei Proben befinden sich auf einer Tangente zum Kreis, was bedeutet, dass der äußere Rand der beiden Proben einen größeren Abstand zum Mittelpunkt des Kreises (Plasmabrenner) hat, als der innere Rand, der genau orthogonal zum Radius ist. Die Breite einer Probe ist 50 mm , der Radius des Kreises ist 4750 mm . Eine Probe geht also vom Radius 50 mm nach links, die andere nach Rechts. Es kann ein Rechtwinkliges Dreieck gebildet werden.

$$x^2 = (50 \text{ mm})^2 + (475 \text{ mm})^2 \quad (8)$$

$$x = 477,6 \text{ mm} \quad (9)$$

Der äußere Rand einer Probe ist also $2,6 \text{ mm}$ weiter von dem Plasmabrenner entfernt als der innere Rand, der mit dem Radius einen rechten Winkel bildet. Dieser Unterschied in der Entfernung wird vernachlässigt.

Außerdem trifft der (idealisierte - 1D) Partikelstrahl am Rand nicht mit 90° , sondern mit einem kleineren Winkel auf. Mittels Kosinussatz ergibt sich der Auftreffwinkel am Rand zu 84° , was ebenfalls vernachlässigt wird.

A.9. Protokollnummern der Proben im IMD-2 System

Tabelle 36: Protokollnummern der TiN-Proben.

Probe	Anlage	Protokollnummer
A_Ti_EMS_TiN_1	APS	M-22-169-tp
A_Ti_EMS_TiN_2	APS	M-22-170-tp
A_Ti_EMS_TiN_3	APS	M-22-171-tp
A_Ti_EMS_TiN_4	APS	M-22-172-tp
A_Ti_EMS_TiN_5	APS	M-22-173-tp
A_Ti_EMS_TiN_6	APS	M-22-174-tp
A_Ti_EMS_TiN_7	APS	M-22-175-tp
A_Ti_EMS_TiN_10	APS	M-22-325-tp
A_Ti_EMS_TiN_11	APS	M-22-326-tp
A_Ti_EMS_TiN_12	APS	M-22-327-tp
A_Ti_EMS_TiN_13	APS	M-22-328-tp
S_Ti_EMS_TiN_1	CC800/9	001-PVD-24
S_Si_W_TiN_2	CC800/9	001-PVD-24

Tabelle 37: Protokollnummern der Ti-Proben.

Probe	Anlage	Protokollnummer
A_SS_P_Ti_1	APS	M-23-110-tp
A_SS_P_Ti_2	APS	M-23-111-tp
A_SS_P_Ti_3	APS	M-23-112-tp
C_SSP_P_Ti_4	CGS	i-23-091-i5
C_SSP_P_Ti_5	CGS	i-23-092-i5
C_SSP_P_Ti_6	CGS	i-23-093-i5
C_SSP_P_Ti_9	CGS	i-23-094-i5
C_SSP_P_Ti_10	CGS	i-23-095-i5
C_SS_EM_Ti_11	CGS	i-24-029-i5
C_SS_EM_Ti_12	CGS	i-24-031-i5
C_SS_EM_Ti_13	CGS	i-24-033-i5
Ti mittels MS	CC800/9	18-PVD-24

Tabelle 38: Protokollnummern der W-Proben.

Probe	Anlage	Protokollnummer
A_SS_P_W_1	APS	M-22-583-tp
A_Ti_EMS_W_1	APS	M-22-583-tp
A_SS_P_W_2	APS	M-22-584-tp
A_Ti_EMS_W_2	APS	M-22-584-tp
A_SS_P_W_3	APS	M-22-585-tp
A_Ti_EMS_W_3	APS	M-22-585-tp
A_SS_P_W_4	APS	M-22-586-tp
A_Ti_EMS_W_4	APS	M-22-586-tp
A_SS_P_W_5	APS	M-22-587-tp
A_Ti_EMS_W_5	APS	M-22-587-tp
A_SS_P_W_6	APS	M-22-588-tp
A_Ti_EMS_W_6	APS	M-22-588-tp
A_SS_P_W_7	APS	M-22-720-tp
A_Ti_W_7	APS	M-22-720-tp
A_Ti_P_W_8	APS	M-22-721-tp
A_SS_P_W_8	APS	M-22-722-tp
A_Ti_EMS_W_8	APS	M-22-722-tp
A_SS_P_W_9	APS	M-22-723-tp
A_SS_P_W_10	APS	M-22-724a-tp
A_SS_P_W_11	APS	M-22-724b-tp
A_SS_P_W_12	APS	M-22-725-tp
A_Ti_EM_W_2	APS	M-22-727-tp
A_Ti_EM_W_3	APS	M-22-725-tp
V_Ti_EM_W_1	VPS	V-24-088-f4
V_Ti_EM_W_4	VPS	V-24-089-f4
V_Ti_EM_W_6	VPS	V-24-090-f4

Tabelle 39: Protokollnummern der Nb-Proben.

Probe	Anlage	Protokollnummer
A_Ti_EMS_Nb	APS	M-23-247-tp
A_Ti_EM_Nb	APS	M-23-247-tp
C_SSP_P_Nb_1100	CGS	i-24-043-i5
C_SSP_P_Nb_900	CGS	i-24-044-i5
C_SSP_P_Nb_700	CGS	i-24-045-i5
C_SSP_P_Nb_500	CGS	i-24-046-i5
C_Ti_EM_Nb_1	CGS	i-24-047-i5
C_Ti_EM_Nb_2	CGS	i-24-048-i5
C_Ti_EM_Nb_3	CGS	i-24-049-i5
Nb mittels MS	CC800/9	010-PVD-23

Tabelle 40: Protokollnummern der Ta-Proben.

Probe	Anlage	Protokollnummer
C_SSP_P_Ta_1100	CGS	i-24-100-i5
C_SSP_P_Ta_900	CGS	i-24-101-i5
C_SSP_P_Ta_700	CGS	i-24-102-i5
C_SSP_P_Ta_500	CGS	i-24-103-i5
C_Ti_EM_Ta	CGS	i-24-99-i5
Ta mittels MS	CS400S	29-PVD-24

Tabelle 41: Protokollnummern der Ti+Nb- und TiN+NbN-Proben.

Probe	Anlage	Protokollnummer 1	Protokollnummer 2
A_SS_P_Ti_Nb_1	APS	M-23-110-tp	M-23-244-tp
A_SS_P_Ti_Nb_2	APS	M-23-110-tp	M-23-245-tp
A_SS_P_Ti_Nb_3	APS	M-23-110-tp	M-23-246-tp
C_SS_EM_Ti_13_Nb_1	CGS	i-24-031-i5	i-24-047-i5
C_SS_EM_Ti_12_Nb_3	CGS	i-24-033-i5	i-24-049-i5
AS_SS_EM_Ti_Nb	APS/MS	M-23-110-tp	009-PVD-23
Ti_Nb_1	CC800/9	15-PVD-23	-
Ti_Nb_2	CC800/9	16-PVD-23	-
Ti_Nb_3	CC800/9	17-PVD-23	-
TiN_NbN	CC800/9	007-PVD-24	-

Tabelle 42: Protokollnummern der Legierungen und ITO-Proben.

Probe	Anlage	Protokollnummer
$\text{Ti}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$	CC800/9	17-PVD-24
$\text{Ti}_{0,94}\text{Nb}_{0,06}$	CC800/9	16-PVD-24
$\text{Ti}_{0,72}\text{Nb}_{0,28}$	CC800/9	13-PVD-24
$\text{Ti}_{0,94}\text{Ta}_{0,06}$	CS400S	36-PVD-24
ITO	CS400S	30-PVD-24

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich während meiner Promotion begleitet und unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Robert Vaßen, der mir über die gesamte Zeit hinweg Vertrauen, Freiheit und gleichzeitig Orientierung gegeben hat. Seine fachliche Unterstützung und Ratschläge haben meine wissenschaftliche Entwicklung entscheidend geprägt. Ebenso möchte ich Prof. Dr. Martin Bram danken, der mir als zweiter Prüfer wertvolles Feedback gegeben hat und mir neue Perspektiven eröffnet hat. Ein großes Dankeschön geht auch an Prof. Dr. Georg Mauer und Dr. Sven Uhlenbruck. Unsere Gespräche haben mich fachlich sehr weitergebracht und mir zugleich viel Freude bereitet. Ich möchte mich außerdem herzlich bei allen bedanken, die an der Herstellung und Weiterentwicklung der Beschichtungen beteiligt waren. Vielen Dank an Frank Vondahlen, Karl-Heinz Rauwald und Frank Kurze, mit denen ich gemeinsam an zahlreichen Beschichtungsreihen arbeiten durfte. Eure Unterstützung war für mich unverzichtbar. Mein Dank gilt auch Dr. Yoo Jung Sohn für die Unterstützung bei den XRD-Messungen und die Durchführung der Rietveld-Analysen und Michael Xhonneux für die Hilfe in der Metallographie. Eure Hilfsbereitschaft und Genauigkeit haben diese Arbeit maßgeblich unterstützt. Ein besonderes Dankeschön geht an Sarah Zerressen für die freundliche Zusammenarbeit, stete Hilfsbereitschaft und die Messungen der Kontaktwiderstände und U-I-Kurven der Elektrolyseure. Danke für deinen Einsatz und deine Zuverlässigkeit. Mein Tandempartner Jens (der beste Tandempartner der Welt) war mir während der gesamten Zeit ein verlässlicher Ratgeber, Kollege und Freund. Danke, dass du immer ein offenes Ohr hattest und mich auch in herausfordernden Momenten motiviert hast. Ich danke außerdem allen, die Teile der Arbeit gelesen und hilfreiches Feedback gegeben haben, insbesondere Jens, Johannes und Justus. Darüber hinaus möchte ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des gesamten Instituts danken, mit denen ich so viele gute Zeiten teilen durfte und unter denen ich Menschen gefunden habe, die ich heute Freunde nennen darf. Die gemeinsamen Gespräche, Pausen, Momente der Entspannung und der gemeinsame Humor haben diese Jahre für mich besonders gemacht. Zuletzt gilt mein tiefster Dank meiner Familie und allen Freunden außerhalb des Instituts. Eure Geduld, euer Verständnis und eure Unterstützung haben mir Kraft gegeben und mir geholfen, diesen Weg bis zum Ende zu gehen.

Band / Volume 682

Field assisted sintering technology/spark plasma sintering in the direct recycling of hot-deformed Nd-Fe-B scrap and PM T15 steel swarf

M. T. M. Keszler (2025), viii, 173 pp

ISBN: 978-3-95806-866-7

Band / Volume 683

Assessment of erosion in recessed areas of fusion devices using multi-scale computer simulations

S. W. Rode (2025), viii, 196 pp

ISBN: 978-3-95806-867-4

Band / Volume 684

Europäische Energiewende – Deutschland im Herzen Europas

T. Klütz, P. Dunkel, T. Busch, J. Linssen, D. Stolten (2025), IV, 56 pp

ISBN: 978-3-95806-870-4

Band / Volume 685

Performance and stability of solar cells and modules: From laboratory characterization to field data analysis

T. S. Vaas (2025), xvii, 146 pp

ISBN: 978-3-95806-871-1

Band / Volume 686

From Soil Legacy to Wheat Yield Decline: Studying the Plant-Soil Feedback Mechanisms in Wheat Rotations

N. Kaloterakis (2025), XXIX, 188 pp

ISBN: 978-3-95806-874-2

Band / Volume 687

Entwicklung von Beschichtungsverfahren für die Herstellung von Wärmedämmschichten auf additiv gefertigten Komponenten

M. Rüßmann (2026), ix, 188 pp

ISBN: 978-3-95806-877-3

Band / Volume 688

Model Perovskite Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction and their Material Sustainability Evaluation

L. Heymann (2026), vi, 174 pp

ISBN: 978-3-95806-878-0

Band / Volume 689

Development of an oxygen ion conducting solid oxide electrolysis cell based on gadolinium-doped cerium oxide as fuel electrode and electrolyte material

D. Ramler (2026), ix, 162 pp

ISBN: 978-3-95806-879-7

Band / Volume 690

Design of Local Multi-Energy Systems: Impact of Coupled Energy Vector Integration and Grid Service Participation

P. S. Glücker (2026), xxviii, 145 pp

ISBN: 978-3-95806-880-3

Band / Volume 691

A Parallel-in-Space Simulator for Accelerating Power System Simulation on Graphics Processing Units

J. Zhang (2026), 112 pp

ISBN: 978-3-95806-882-7

Band / Volume 692

Entwicklung von Reparaturmethoden für einkristalline Bauteile mittels thermischer Spritzverfahren

M. L. Létang (2026), X, 211 pp

ISBN: 978-3-95806-883-4

Band / Volume 693

Assessing the Environmental Implications of Offshore Wind Energy Advancements on the Future German Electricity Sector

A. Benitez (2026), xi, 176 pp

ISBN: 978-3-95806-885-8

Band / Volume 694

Entwicklung von Korrosionsschutzschichten für Protonen-Austausch-Membran-Wasserelektrolyseure

T. Sievert (2026), 201 pp

ISBN: 978-3-95806-888-9

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 694
ISBN 978-3-95806-888-9