



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2023

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 20209 BG

Entwicklung einer kosteneffizienten ferritischen Bipolarplatte mit MAX-Phasen-Korrosionsschutz für die Anwendungen in portablen und mobilen Brennstoffzellensystemen (MAXCoat)

Laufzeit:

01.08.2019 – 31.01.2023

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH
Duisburg

Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP)
Greifswald

Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH
Düsseldorf

iuta.de

Schlussbericht vom 30.06.2023

zu IGF-Vorhaben Nr. 20209 BG

Thema

MAXCoat - Entwicklung einer kosteneffizienten ferritischen Bipolarplatte mit MAX-Phasen-Korrosionsschutz für die Anwendung in portablen und mobilen Brennstoffzellensystemen

Berichtszeitraum

01.08.2019 bis 31.01.2023

Forschungsvereinigung

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. (IUTA)

Forschungseinrichtung(en)

Forschungseinrichtung 1: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)

Forschungseinrichtung 2: Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP)

Forschungseinrichtung 3: Max Planck Institut für Eisenforschung GmbH (MPIE)

Gefördert durch:

Inhaltsverzeichnis

1. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse	3
1.1 Kurzzusammenfassung der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse	3
2. Verwendung der Zuwendung	52
3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	52
4. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten	53
5. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	54
5.1 Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzeptes	55
6. Literatur	55
7. Anhang.....	56

1. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

1.1 Kurzzusammenfassung der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse

Ziele dieses Projekts waren die Entwicklung eines Hochleistungsimpulsmagnetron-sputterprozesses (HiPIMS) in Kombination mit Plasmaimmersionsionenimplantation (PIII) zur Abscheidung Ti-Al-C-Schichten in MAX-Phasenkristallstruktur zur Anwendung als Korrosionsschutzschichten für metallische Bipolarplatten (BPP) in PEMFC und DMFC. Hierfür sollten einerseits kombinatorische Ti-Al-C-Phasenmappen zur Identifikation von vielversprechenden Verbindungen und andererseits die Abscheidung von ausgewählten Stöchiometrien ermöglicht werden, welche strukturchemisch sowie elektrochemisch auf deren Eignung als Korrosionsschutzschicht untersucht werden sollten. Außerdem waren die Entwicklung einer optimierten, mikrostrukturierten Oberfläche der BPP für ausgewählte Gasdiffusionslagen (GDL) die Optimierung der Anzahl der Mikrokontakte pro Quadratcentimeter für die Minimierung des Kontaktwiderstandes auf unter 10 mOhm/cm² und die Entwicklung einer Korrelation zwischen Anzahl und Durchmesser der Mikrokontakte sowie des resultierenden Kontaktwiderstandes Ziele dieses Vorhabens. Des Weiteren sollte die Strukturierung und die Oberflächenbeschaffenheit des Ausgangswerkstoffs hinsichtlich geringer Kontaktwiderstände und ausreichender Schichtadhäsion mittels plasmaelektrolytischer Politur optimiert werden.

Im Rahmen dieses Projekts wurden erfolgreich HiPIMS und kombinierte HiPIMS/PIII-Prozesse für die Abscheidung von Ti-Al-C-Schichten entwickelt. Jedoch wiesen diese Schichten nur einen sehr geringen Grad an Kristallinität auf. Selbst bei maximaler Leistung der HiPIMS-Generatoren und PIII-Beschleunigungsspannungen bis 14 kV ist der Energieeintrag nicht ausreichend, um rein plasmabasiert Ti₂AlC-Schichten in MAX-Phasenkristallstruktur abzuscheiden. Es ist daher nicht gelungen, kristalline MAX-Phasen-Kompositionsmappen ausschließlich plasmabasiert abzuscheiden. Eine thermische Behandlung der Kompositionsmappen ist aufgrund von Diffusionsprozessen und den damit verbundenen Schwierigkeiten bzgl. des Rückschluss auf gewünschte Stöchiometrien bzw. Abscheideparameter nicht sinnvoll. Um die Kristallinität von Schichten einer definierten Zusammensetzung zu erhöhen, war eine zusätzliche thermische Behandlung der Schichten bei 800 °C in Ar-Atmosphäre notwendig und erfolgreich. Es wurde daher neben dem Co-Sputtering mittels HiPIMS/PIII ein weiterer Abscheideprozess zur Erzeugung von Ti-Al-C-Stapelschichten mit anschließendem Annealing entwickelt. Anfängliche Adhäsionsprobleme konnten durch angepasste Abscheidungsparameter, insbesondere durch eine optimierte Abscheidesequenz der Stapel überwunden werden. Weitere, intensive Materialcharakterisierung der mittels HiPIMS und HiPIMS/PIII erzeugten Schichten zeigten, dass die erhaltenen Ti-Al-C-Schichten, nur geringfügig in der gewünschten MAX-Phase vorliegen. Atomsondentomographie legt nahe, dass die Schichten maßgeblich aus Ti-Al-reichen, metastabilen Phasen besteht. In den elektrochemischen Untersuchungen bzgl. der Korrosionsstabilität erwiesen sich diese Schichten dennoch als außerordentlich stabil. Es konnte im Bestfall keinerlei Schichtauflösung bis zu einer Spannung von 2.2 V (vs RHE) nachgewiesen werden, was die Anwendung der entwickelten Schichten nicht nur in PEMFC und DMFC sondern auch in Elektrolysestacks ermöglicht und nahelegt. Des Weiteren ist aufgrund der Ausbildung metastabiler Phasen eine Absenkung der Annealingtemperatur denkbar. Es konnten demnach erfolgreich Ti-Al-C-Schichten mittels HiPIMS/PIII erzeugt werden, welche sich als Korrosionsschutzschichten für metallische Bipolarplatten eignen, entwickelt werden.

Für die Vorbehandlung der Grundwerkstoffe, d.h. von Aluminiumlegierungen und Edelstahlsubstraten, wurde ein Prozess der plasmaelektrolytischen Politur entwickelt. Es konnte im Rahmen dieses Projekts kein homogenes Politurergebnis für Aluminiumlegierungen erzielt werden. Die entsprechenden Proben wurden nur makroskopisch inhomogen poliert und

verblieben fleckig und/oder angelaufen nach dem Prozess. Die plasmaelektrolytisch polierten Edelstahlsubstrate zeigten hingegen ein vielversprechendes Verhalten. Hier ist es gelungen, die Rauheit der Edelstahlsubstrate als Funktion der Polierzeit einzustellen. Die plasmaelektrolytisch polierten Edelstahlsubstrate zeigten ferner ein vielversprechendes Verhalten bzgl. des Kontaktwiderstandes, welcher im Vergleich zum unbehandelten Substratmaterial signifikant geringer war. Für eine Prozesszeit von nur 30 s konnte der geringste Kontaktwiderstand gemessen werden. Von Nachteil stellte sich leider die sich aufgrund der Arbeit in wässrigen Elektrolyten ausbildende Oxidschicht heraus, welche für beschichtete Proben zu Adhäsionsproblemen und in dessen Folge zu hohen Kontaktwiderständen führte.

Zusammenfassend wichen die Ergebnisse dieses Projekts von den erwartbaren Ergebnissen des Projektantrags ab, weshalb dessen Schwerpunktsetzung im Projektverlauf verändert werden musste. Das maßgebliche Ergebnis, d.h. die Synthese metastabiler Phasen, welche womöglich einfacher zu synthetisieren sind als entsprechende MAX-Phasen, aber dennoch elektrisch leitfähig und höchststabil bis zu angelegten Spannungen von 2.2 V (RHE), lässt aus der Perspektive der Projektpartner die Einschätzungen eines erfolgreichen und wirtschaftlich relevanten Projekts zu.

Folgende Arbeiten sollten insbesondere ein Verfahren zur Entfernung der nativen Oxidschicht der Substratmaterialien (z.B. in-situ-Sputtern vor der Sputterdeposition) beinhalten sowie ggf. die Entwicklung einer Schicht mit gradueller Zusammensetzung von der Grenzfläche Substrat-Schicht hin zur Grenzfläche Schicht-Elektrolyt fokussieren, um die Schichtadhäsion von keramischen Komponenten auf metallischen Substraten zu verbessern. Des Weiteren erscheint eine systematische Untersuchung der Ausbildung der relevanten metastabilen Phasen sinnvoll, um ggf. Rückschlüsse auf die Möglichkeit einer Absenkung der Annealingtemperatur auf weniger als 600 °C zu betrachten.

AP1 Entwicklung eines PIII-HiPIMS-Verfahrens für die Abscheidung von MAX-Phasen-Schichten

Ziel des ersten Arbeitspakets (AP1) war die Entwicklung eines kombinierten Prozesses bestehend aus Plasmainmersionenimplantation (PIII) und Hochleistungsimpuls-magnetronsputtering (HiPIMS) zur Abscheidung von MAX-Phasen auf metallischen Substraten.

AP1.1 Konzipierung und Anpassung des Sputterreaktors (INP)

Zunächst wurde ein am INP bestehender HiPIMS-Reaktor mit zwei 4“-Targets um ein weiteres 4“-Target erweitert. Außerdem musste die Geometrie des Reaktors hinsichtlich einer konzentrischen Ausrichtung der drei Targets auf den Probenhalter angepasst werden (siehe Abbildung 1.1.1a). Mithilfe dieses konzentrisch ausgerichteten Reaktoraufbaus sollte die Abscheidung von Phasenmappen, d.h. von Schichten mit Kompositionsgradienten entlang der parallel zum Probenhalter orientierten Probenebene, ermöglicht werden.

Hierfür wurde insbesondere die Oberseite des Reaktors konstruktiv angepasst (Abbildung 1.1.1 b). Die Targets wurden in 120°-Winkel zueinander angeordnet und so ausgerichtet, dass deren Abscheidungsbereich sich im Zentrum des Probenhalters innerhalb des Reaktors trifft (Abbildung 1.1 c).

Im weiteren Projektverlauf war es notwendig, den Reaktor für die Abscheidung von Schichten definierter stöchiometrischer Zusammensetzung weiter zu optimieren. Es wurde hierfür auf einen bestehenden Reaktoraufbau zurückgegriffen, welcher konstruktiv leicht angepasst wurde (Abbildung 1.1.2). In diesem Aufbau sind die Targets senkrecht zum Probenhalter ausgerichtet.

Mittels der Integration einer Vakuumdrehdurchführung wurde eine Rotation des Probentellers mechanisch ermöglicht.

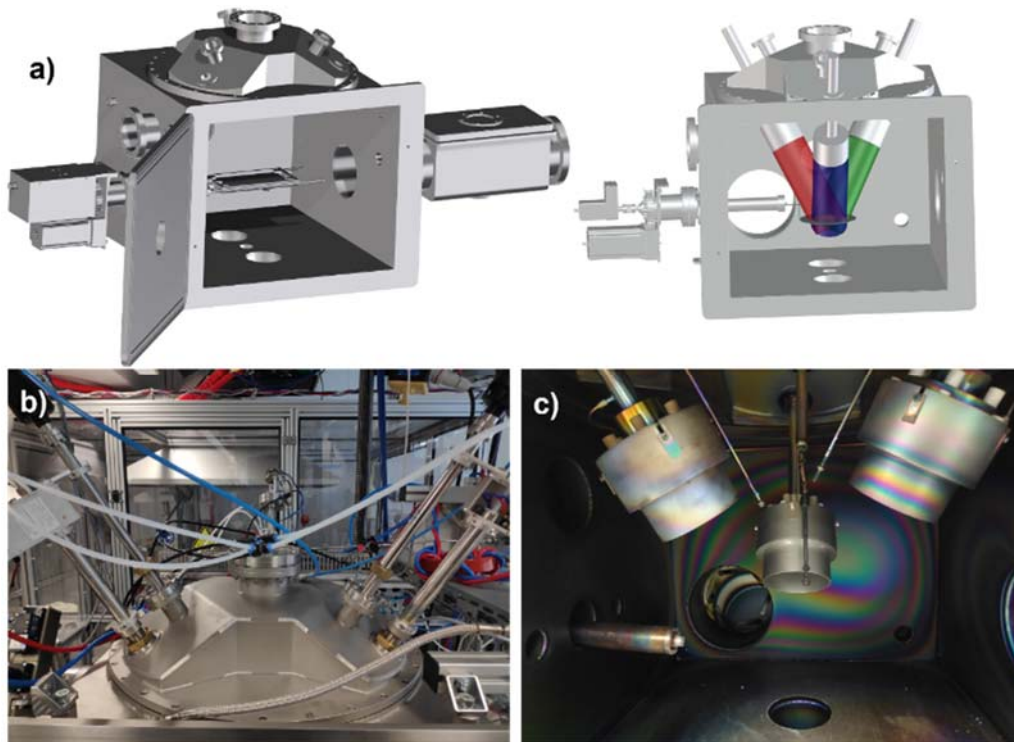


Abbildung 1.1.1: a) CAD-Entwurf der neuen Reaktorgeometrie mit gekennzeichneter Abscheidungsrichtung, b) Oberseite des HiPIMS-Reaktors nach konstruktiver Anpassung, c) Innenraum des angepassten Reaktors ohne Probenteller mit konzentrischer Ausrichtung der drei Targets.

Die Reaktorsteuerung musste zudem an den neuen Aufbau und zur reproduzierbaren, präzisen Steuerung des rotierenden Probentellers erweitert werden. Hierbei kam bedingt durch die Corona-Pandemie und durch die Blockade des Suezkanals durch den auf Grund gelaufenen Frachter Ever Given zu erheblichen Lieferverzögerung seitens des Auftragnehmers, da mikroelektronische Bauteile der Steuerung nicht erhältlich waren. In dessen Folge kam es ebenso zu erheblicher Verzögerung des Projektfortschritts.

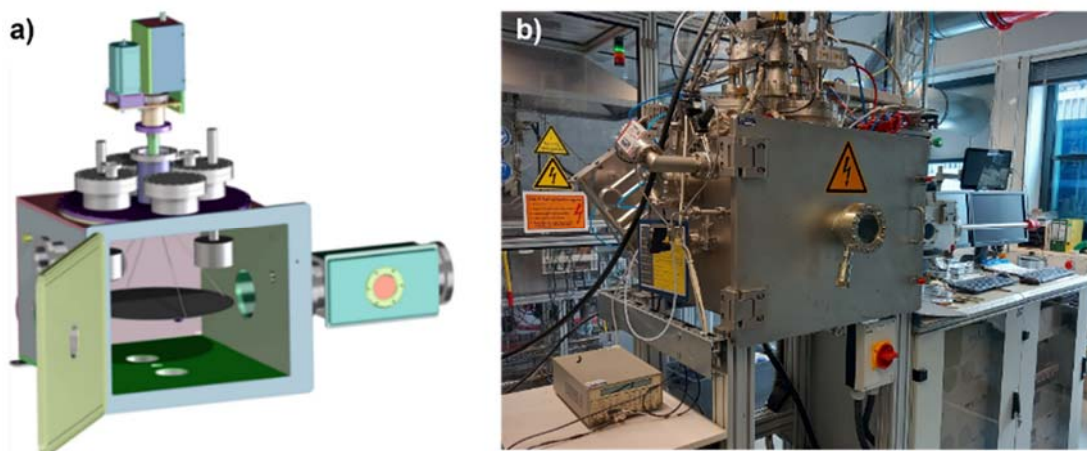


Abbildung 1.1.2.: Angepasster HiPIMS-Reaktor zur Abscheidung von Schichten definierter Stöchiometrie. a) Schematische Darstellung, b) finaler Aufbau im Labor des INP.

Der finale Reaktoraufbau (siehe Abbildung 1.1.2 b) wurde schließlich in Betrieb genommen und erlaubte die Abscheidung von Schichten definierter Zusammensetzung, sodass die Präparation von ausgewählten MAX-Phasen-Komposition bzw. deren Vorläufer (AP1.3) ermöglicht wurde. Die Ziele des AP1.1 „Konzipierung und Anpassung des Sputterreaktors“ wurden somit vollständig erreicht, führten aber zu Projektverzögerungen.

AP1.2 Deposition von MAX-Phasenmappen auf Aluminium-Platten (INP)

Ziel dieses Teilarbeitspakets war die Anfertigung von Materialbibliotheken des Materialsystems Ti-Al-C mittels Co-Sputtern der konzentrisch ausgerichteten Ti-, Al- und C-Targets. Durch Optimierung von Prozessparametern wie Magnetronleistung, Pulsfrequenz und Pulsdauer und Kombination der Abscheidung mit der gepulsten Vorspannung des Substrats zwischen den einzelnen HiPIMS-Pulsen (PIII) sollten die Materialbibliotheken ohne weitere Nachbehandlung in kristalliner Form abgeschieden werden.

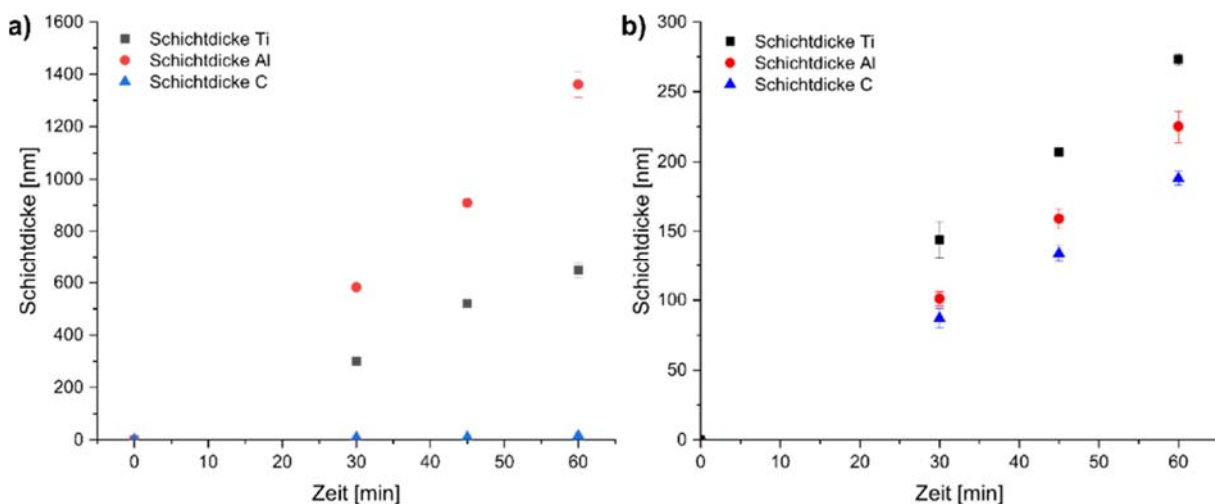


Abbildung 1.2.1. Ergebnisse der Sputterratenbestimmungen zur Abscheidung von Phasenmappen mittels Co-Sputtering. a) Initiale Sputterraten, b) optimierte Sputterraten.

Zu diesem Zweck wurden zunächst die Sputterraten der Elemente Ti, Al und C bestimmt. Hierzu wurden die einzelnen Elemente in verschiedenen Prozesszeiten abgeschieden und die mittlere Schichtdicke bestimmt. Da zwischen Schichtdicke und Prozesszeit ein linearer Zusammenhang besteht, ist aus dem Anstieg der linearen Anpassung der Schichtdicke über der Zeit die Sputterrate bestimmbar. In Abbildung 1.2.1 sind Ergebnisse der initialen Sputterratenbestimmungen (a) sowie die Sputterraten nach Optimierung der Prozessparameter (b) dargestellt. Wie Abbildung 1.2.1 zu entnehmen, lag die Sputterrate des Aluminiums in den ersten Versuchen mit ca. 22 nm/min deutlich über der Rate des Titans mit etwa 10,5 nm/min. In Relation hierzu ist die Sputterrate des Kohlenstoffs mit etwa 0,2 nm/min sehr gering. Für die Abscheidung der Ti-Al-C-Materialbibliotheken war eine Einstellung der Sputterraten hinsichtlich der Zielstöchiometrie von Ti:Al:C von etwa 2:1:1 notwendig. Da Kohlenstoff mittels HiPIMS mit nur sehr geringer Sputterrate abzuscheiden war, wurde dessen Abscheidung mittels konventionellen DC-Sputtering realisiert. Hierdurch ließen sich Kohlenstoff-Sputterraten von ca. 3,2 nm/min erreichen. Die Sputterraten des Aluminiums und des Titans wurden durch die Anpassung der oben genannten Parameter und durch die Anpassung der Target-Substrat-Abstände auf 3,7 nm/min (Al) bzw. 4,6 nm/min reduziert (Abbildung 1.2.1 b). Eine Übersicht über die finalen Prozessparameter der Abscheidung der Phasenmappen ist in Tabelle 1.2.1 gegeben.

	Target-Substrat-Abstand [cm]	Leistung [W]	Druck [Pa]	Duty Cycle [%]
C	18,5	750	1	DC
Ti	21,0	750	1	4,2
Al	30,0	750	1	2,5

Tabelle 1.2.1. Optimierte Prozessparameter für die Abscheidung von Ti-Al-C-Materialbibliotheken.

Anschließend an die Optimierung der grundlegenden Prozessparameter wurden die ersten Phasenmappen abgeschieden. Es wurden zunächst Edelstahlsubstrate (1.4301) einer Größe von ca. 70x70 mm beschichtet. In Abbildung 1.2.2 ist schematisch gezeigt, wie die einzelnen Targets am Reaktor angeordnet sind. Die metallischen Targets befinden sich in Nähe der Reaktorkammertür, das Kohlenstofftarget ist mittig in der Tiefe der Reaktorkammer platziert. Mit dieser Anordnung wurden alle folgenden Phasenmappen präpariert. Der Anordnung der Targets entsprechend ist der jeweilige Gehalt eines Elements in der Nähe dessen Targets am größten. Dies ist verdeutlicht durch die Ein-Element-Abscheidungen in Abbildung 1.2.2 b bis d, deren Schichtdicken jeweils punktuell mittels Weißlichtinterferometrie bestimmt wurden. Wie beispielsweise in Abbildung 1.2.2c gezeigt, ist die Al-Schichtdicke des Al in der Nähe des Al-Targets am größten. Durch Co-Sputtern aller drei Elemente wurden Phasenmappen, d.h. 70x70 mm-Proben mit einer Ti-Al-C-basierten Schicht mit Kompositionsgradienten entlang der xy-Ebene, beschichtet.

Die Phasenmappen wurden mittels XPS hinsichtlich Zusammensetzung und Bindungsanteilen untersucht. Die Messbereiche der XPS sind in Abbildung 1.2.3 durch die Kreismatrix dargestellt. Vor der Aufnahme der XPS-Spektren wurden wenige Nanometer der Oberflächen der einzelnen Messpunkte durch 60-sekündiges Gascluster-Ionenstrahl Sputtern abgetragen. Es wurden in der anschließenden XPS-Messung die Elemente Ti, Al, C und O nachgewiesen. In Abbildung 1.2.3a sind die relativen Kompositionsanteile der Elemente Ti, Al, C und O dargestellt.

Erwartungsgemäß war der relative Anteil der Elemente Ti, Al und C in der Nähe der jeweiligen Targets am größten. In den Bereichen 3C und 4C war das Elementverhältnis von Ti zu Al bei ca. 2:1, was der Ausbildung einer stöchiometrischen MAX-Phase zuträglich sein sollte. Es war außerdem ein hoher Sauerstoffgehalt nahezu im gesamten Bereich der Beschichtung nachzuweisen. Insbesondere in aluminiumreichen Bereichen ist der Anteil an O hoch. Abbildung 1.2.3b zeigt den anhand des Ti2p-Peaks ermittelten Anteil an carbidischer Bindung des Kohlenstoffs zum Titan. Der Carbidanteil ist mit bis zu 75% hoch in der Nähe von Ti- und C-Targets, ist jedoch über die gesamte Fläche der Phasenmappe inhomogen und in sauerstoffreichen Bereichen niedrig.

Sowohl der hohe und inhomogen verteilte Sauerstoffgehalt innerhalb der Phasenmappe sowie der geringe und ebenfalls inhomogene Anteil des Carbids waren Ansatzpunkte für die Optimierung der Abscheidungsparameter der Phasenmappen. Es wurde zunächst mit gepulster Vorspannung des Substrats zwischen den einzelnen HiPIMS-Pulsen gearbeitet, um einen höheren Energieeintrag während der Abscheidung zu erzielen (HiPIMS/PIII). Dies führt zu einem Bombardement von Ar⁺-Teilchen während der Abscheidung auf der gesamten Größe des Substrats (Plasmaimmersionenimplantation, PIII). Es wurde eine Vorspannung von 3,5 kV und eine Stromstärke von 15 mA eingesetzt.

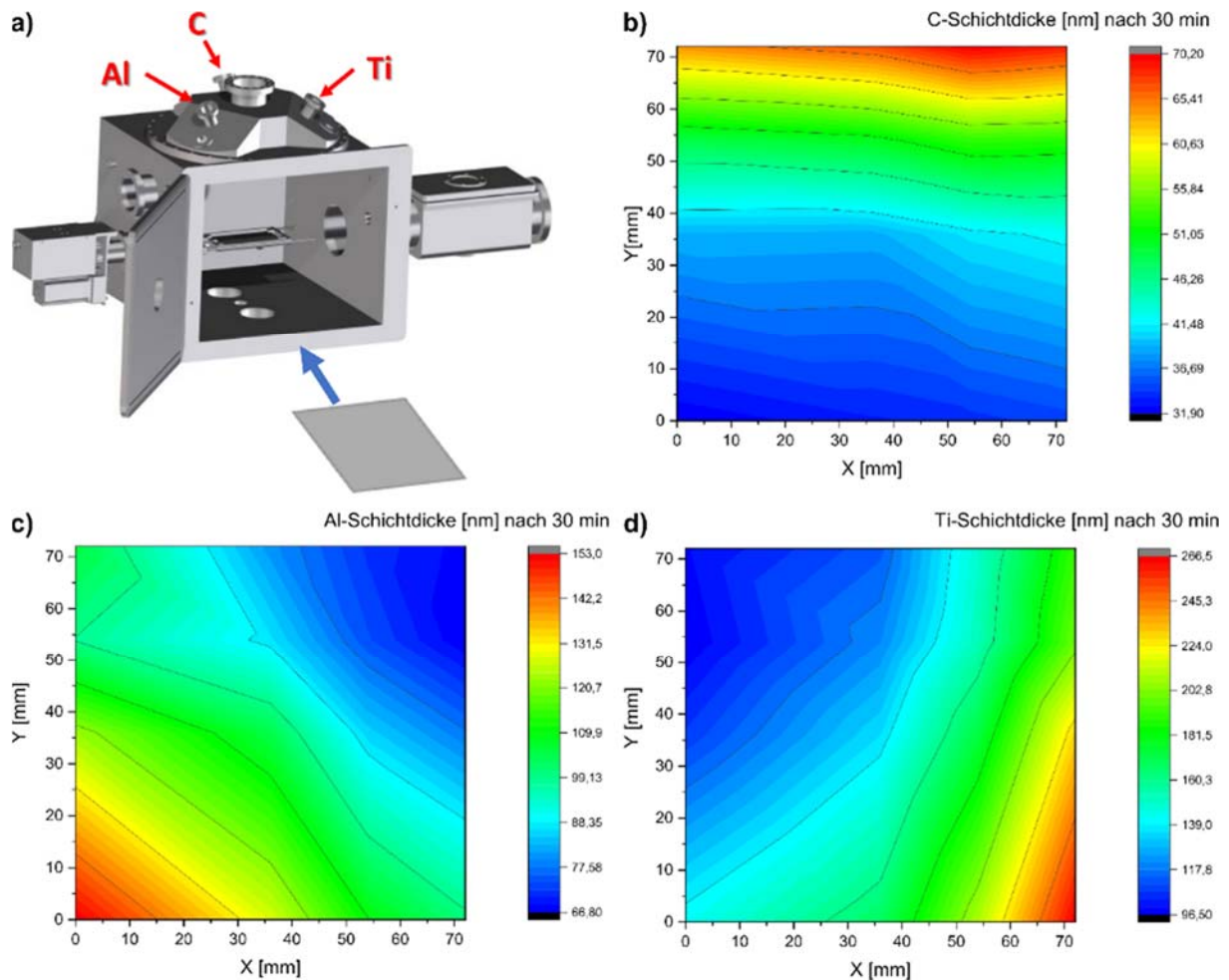


Abbildung 1.2.2. a) Verdeutlichung der Targetanordnung am Reaktor und die Orientierung der planaren Proben zu den Targets im Reaktor, b-d) Ein-Element-Schichten zur Verdeutlichung des Kompositionsgradienten innerhalb einer Phasenmappe.

In 1.2.4a sind erneut die relativen Elementanteile des Al, Ti, C und O dargestellt. Wiederum zu erkennen sind die unterschiedlichen relativen Elementanteile, wobei der Sauerstoffanteil im Vergleich zu den ersten Phasenmappen ohne Vorspannung des Substrats abgenommen hat. Dies weist darauf hin, dass der erhöhte Energieeintrag während der Abscheidung zu weniger Oxidationsneigung der sonst oxidationsfreudigen Elemente Al und Ti führt. In Abbildung 1.2.4 b ist der Anteil carbidischer Bindungen zwischen Ti und C anhand des Ti2p-Peaks dargestellt. Es wurde ein homogener Anteil an carbidischer Bindung von ca. 80-85% über die gesamte Fläche der Phasenmappe ermittelt. Dies unterscheidet sich signifikant von den ohne zusätzliche Polarisierung des Substrats abgeschiedenen Phasenmappen (Abbildung 1.2.3) und weist außerdem darauf hin, dass der Einsatz einer zusätzlichen Polarisierung des Substrats und der damit verbundene höhere Energieeintrag in die Schicht durch das Bombardement mit Ar⁺-Teilchen einen Einfluss auf die Bindungsverhältnisse der resultierenden Schicht nimmt.

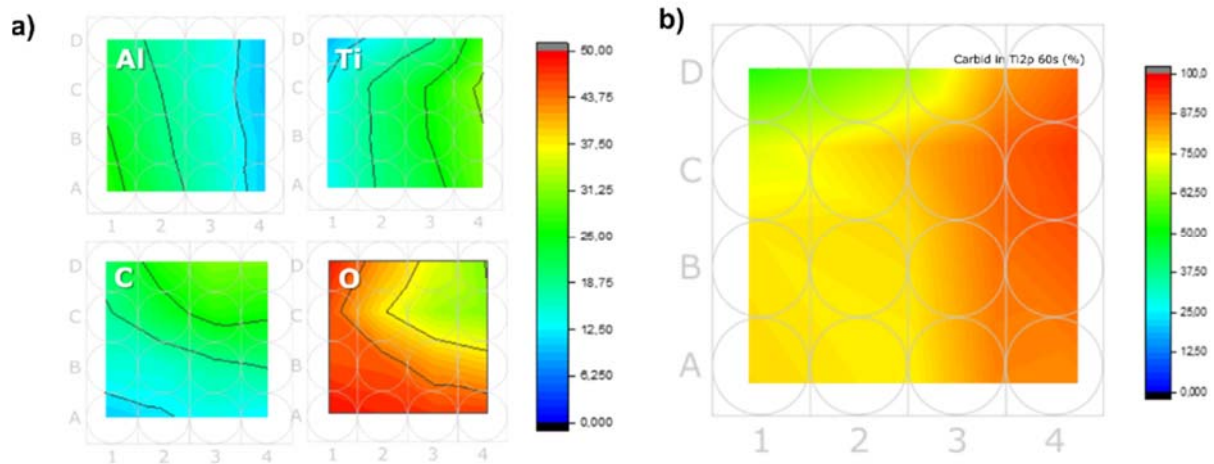


Abbildung 1.2.3.: XPS-Untersuchungen der Phasenmappen. a) relative Elementanteile, b) Carbide-Anteil ermittelt aus dem Ti2p-Peak.

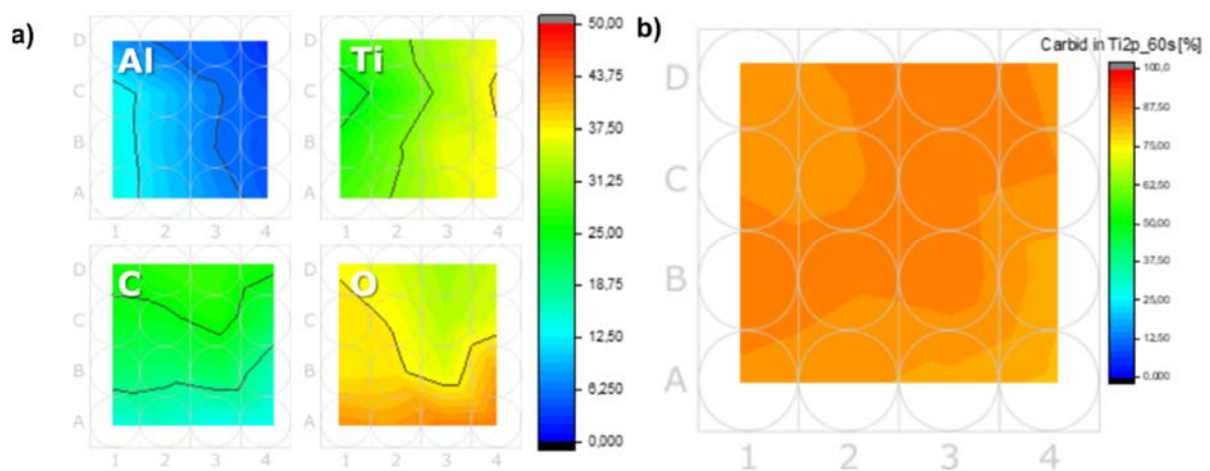


Abbildung 1.2.4.: XPS-Untersuchungen der HiPIMS-PIII-abgeschiedenen Phasenmappen. a) relative Elementverteilungen für Al, Ti, C und O, b) Carbideanteil ermittelt aus dem Ti2p-Peak.

Der Abscheidungsprozess wurde weiterhin optimiert, um den Sauerstoffgehalt innerhalb der Schicht weiter zu reduzieren. Dies wurde insbesondere durch angepasste Prozessparameter vor der Abscheidung erreicht. Vor jeder Abscheidung wurden die Targets bei geschlossenem Shutter für 60 min gesputtert, um die native Oxidschicht insbesondere auf Al und Ti-Target zu entfernen, bevor der Abscheidungsprozess gestartet wurde. Des Weiteren wurden die Pumpzeiten nach dem Einbringen eines Substrats in die Reaktorkammer deutlich von 15 min auf 90 min verlängert, um den Anteil an Rest-H₂O und -O₂ innerhalb der Reaktorkammer zu verringern. Die XPS-Untersuchungen der Phasenmappen, welche unter Zuhilfenahme der Plasmainmersionsionenimplantation und der angepassten Prozessführung hergestellt wurden, sind in Abbildung 1.2.5 gezeigt. Anhand der relativen Elementanteile in Abbildung 1.2.5a ist zu erkennen, dass der Sauerstoffgehalt signifikant verringert werden konnte. Ein Restgehalt an Sauerstoff war dennoch nachweisbar. An den Oberflächen innerhalb des Reaktors adsorbiertes Atmosphärenwasser sowie ein Restsauerstoffgehalt innerhalb des Argons, welches als Sputterprozessgas diente, ist vermutlich die Quelle des verbleibenden Sauerstoffgehalts innerhalb der Schicht. Im Rahmen dieses Projekts konnte der Restsauerstoffgehalt nicht weiter gesenkt werden. Dies sollte grundsätzlich die Ausbildung von MAX-Phasen nicht verhindern. Wie durch Rosen et al. [1] und

Dahlquist et al. [2] in theoretischen Betrachtungen und experimentellen Arbeiten berichtet wurde, ist die Ausbildung der MAX-Phasenkristallstruktur bei Sauerstoffgehalten ($Ti_2AlC_{1-x}O_x$; $0 < x < 0,9$) konkurrierenden Kristallstrukturen thermodynamisch bevorzugt. Mittels Abbildung 1.2.5 b ist ferner erkennbar, dass die geringere Inkorporation von Sauerstoff in die Schicht zu einem weiterhin erhöhten Anteil carbidischer Bindungen des Titans führt. Für die mittels HiPIMS/PIII präparierte Phasenmappe mit optimierter Prozessführung wurde basierend auf dem Ti2p Peak ein carbidischer Bindungsanteil von ca. 85-95% ermittelt.

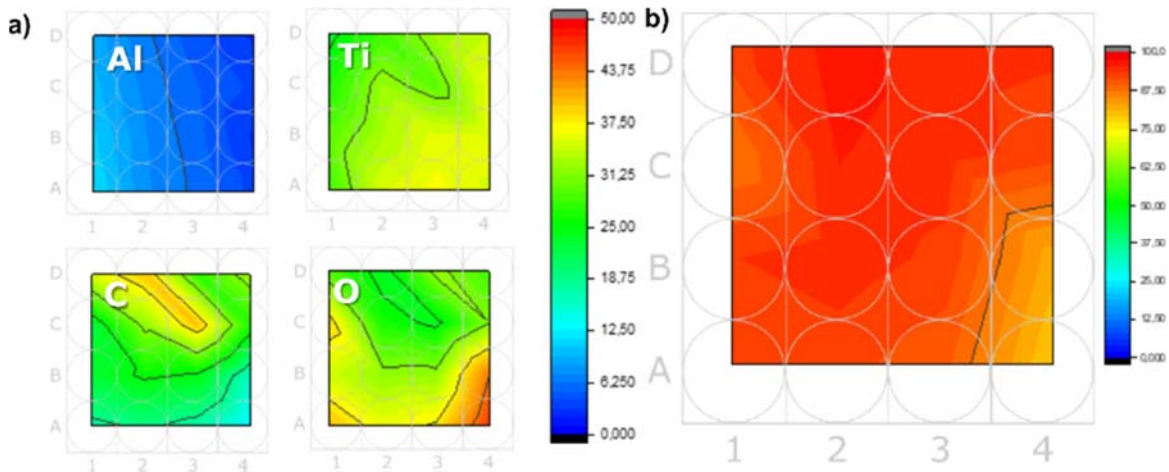


Abbildung 1.2.5: XPS-Untersuchungen der HiPIMS-PIII-abgeschiedenen Phasenmappen mit optimierter Prozessführung. a) relative Elementverteilungen für Al, Ti, C und O, b) Carbidgehalt ermittelt aus dem Ti2p-Peak.

Neben den XPS-Untersuchungen der Phasenmappen wurden alle Phasenmappen mittels Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall des Röntgenstrahls (Grazing Incidence x-ray diffraction, GI-XRD) untersucht. Durch die Fokussierung des Röntgenstrahls auf eine Probenfläche von ca. 1 cm² konnten XRD-Untersuchungen der Phasenmappen örtlich aufgelöst durchgeführt werden. Repräsentativ für Diffraktogramme der Phasenmappen, welche in HiPIMS-Modus und mittels HiPIMS und kombinierter PIII abgeschiedenen wurden, sind jeweils die Diffraktogramme der Punkte 1C der Phasenmappen in Abbildung 1.2.6 dargestellt. Das Diffraktogramm der HiPIMS-Phasenmappe (Abbildung 1.2.6 a) enthält ausschließlich Reflexionen, die dem α -Eisen und dem γ -Eisen zugeordnet werden können. Diese Reflexionen stammen vom 1.4301-Stahlsubstrat. Es sind keine weiteren Reflexionen vorhanden, die einer Kristallstruktur im Materialsystem Ti-Al-C-O zugeordnet werden können. Die mittels HiPIMS abgeschiedenen Schichten sind demnach amorph. Bei Kombination des Abscheidungsprozesses mit Plasmaimmersionsionenimplantation enthält das Diffraktogramm (Abbildung 1.2.6 b) neben den Reflexionen des Substrats eine breite Reflexion im Bereich 36°-42° (2θ) (in Abbildung 1.2.6 b gekennzeichnet durch *). Durch den breiten Charakter dieser Reflexion ist eine eindeutige Zuordnung zu einer diskreten Phase nicht möglich. Charakteristische Reflexionen in diesem Bereich aus dem Materialsystem Ti-Al-C-O können beispielsweise von kleinen Kristalliten des TiC bei ca. 37° (2θ) (PDF 01-071-6257) oder metallischen Aluminiums bei ca. 38,5° (2θ) (PDF 00-001-1180) stammen. Diese Reflexionen sind allerdings nicht mit der Kristallstruktur einer möglichen MAX-Phase assoziierbar. Der zusätzliche Energieeintrag durch die Plasmaimmersionsionenimplantation nimmt demnach Einfluss auf die Formation von Kristalliten. Dennoch ist eine eindeutige Zuordnung der zusätzlichen Reflexionen nicht möglich. Leider ist es im Projektverlauf nicht gelungen, kristalline Phasenmappen ausschließlich in einem plasma-basierten Syntheseschritt abzuscheiden. Das Ziel, kristalline MAX-Phasen-Materialbibliotheken

zu erstellen und somit mittels ortsaufgelöster, elektrochemischer Untersuchungen des Korrosionsverhaltens vielversprechende Verbindungen zu identifizieren, ist somit nicht erreicht worden. Die Phasenkarten wurden dennoch charakterisiert und hinsichtlich Korrosionsverhalten untersucht (siehe AP 1.5 und AP 2.2).

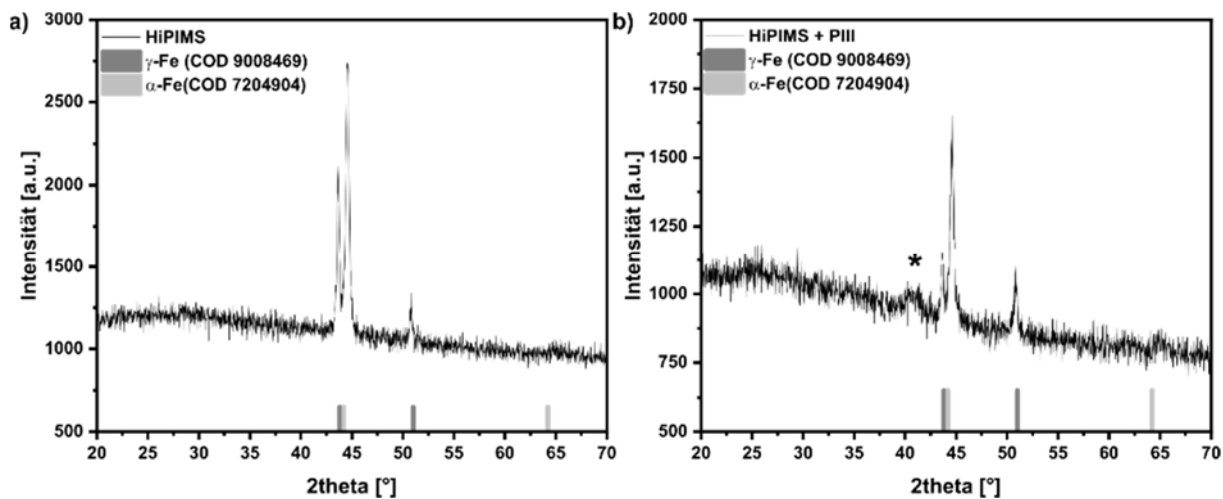


Abbildung 1.2.6: Diffraktogramme im Phasenmappenpunkt 1C. a) Diffraktogramm repräsentativ für Phasenmappen, welche mittels HiPIMS abgeschieden wurden, b) Diffraktogramm repräsentativ für Phasenmappen, welche mittels HiPIMS und PIII abgeschieden wurden.

AP1.3 Deposition von ausgewählten MAX-Phasen auf strukturierten DC06-Platten (INP)

Basierend auf dem zweiten Teilarbeitspaket des AP 1, war das Ziel dieses dritten Teilarbeitspakets die Abscheidung von vielversprechenden Verbindungen und von Ti_2AlC als Benchmark-Verbindung auf größeren, strukturierten Substraten. Hierfür sollten insbesondere auch Stahlsubstrate, deren Oberfläche vorher mittels plasmaelektrolytischen Polierens vorbehandelt wurde, verwendet werden. Die Ergebnisse des plasmaelektrolytischen Polierens sind unter AP1.5 und AP3 dargestellt.

Da es im Rahmen des AP1.2 nicht gelungen ist, kristalline MAX-Phasenschichten rein plasma-basiert abzuscheiden, wurde zur Abscheidung der Benchmark-Verbindung Ti_2AlC ein zweistufiger Synthesansatz verfolgt. Wie beispielsweise von Tang et al. [3] oder Gröner et al. [4] beschrieben, können kristalline MAX-Phasenschichten durch die Abscheidung von Stapelschichten der einzelnen Elemente einer Schichtdicke weniger Nanometer und angeschlossenerm Tempern unter Schutzgasatmosphäre erhalten werden. Dieser Ansatz wurde für die Abscheidung von Ti_2AlC -Benchmark-Schichten gemäß verfolgt und ist in Abbildung 1.3.1 schematisch dargestellt. Es wurden zunächst Stapelschichten von Ti, Al und C der Schichtdicken 8 nm (Ti), 4 nm (Al) und 2 nm (C) mittels HiPIMS abgeschieden und die Abscheidung dieser Stapel insgesamt 69fach wiederholt, sodass eine Gesamtschichtdicke von ca. 980-1000 nm erhalten wurde. Anschließend wurden die Stapelschichten in Ar-Atmosphäre mit einer Heizrate von 5 K/min für 30 h bei 800 °C getempert, um die Kristallisation der Schicht zu ermöglichen. Aufgrund der hohen Kristallisationstemperaturen, die oberhalb des Schmelzpunktes von Aluminium (ca. 600 °C) liegen, wurden die Präparationen ausschließlich auf Stahlsubstraten vorgenommen.

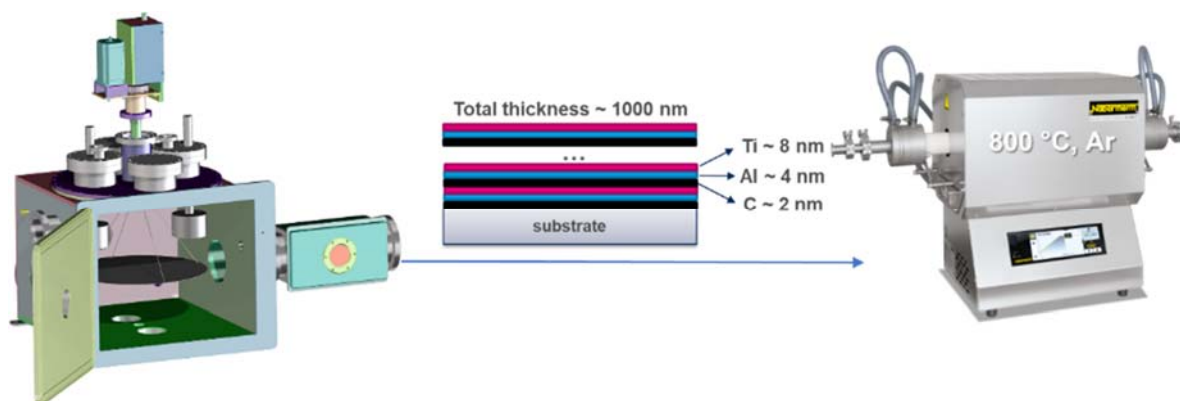


Abbildung 1.3.1. Schematische Darstellung der Abscheidung von Ti-, Al-, C-Stapelschichten und deren Kristallisation durch Tempern in Argonatmosphäre.

Zur Optimierung der Schichten wurde insbesondere der Arbeitsdruck während der HiPIMS-Abscheidung unter sonst gleichen Beschichtungsparametern untersucht. XPS-Untersuchungen der Ti-C-Al-Stapelschichten sind in Abbildung 1.3.2 gezeigt. Anhand der Elementverteilung in Abbildung 1.3.2a ist zu erkennen, dass für alle Arbeitsdrücke an der Oberfläche maßgeblich Al und O nachweisbar waren. Technisch bedingt wurde zur Abscheidung der Stapelschichten mit Aluminium begonnen sowie auch abgeschlossen, d.h. Aluminium war sowohl an der Grenzfläche Stahl-Schicht als auch an der Grenzfläche Schicht-Atmosphäre vorhanden. An der äußersten Schicht der Stapel sind daher maßgeblich Aluminium und Sauerstoff in der Elementverteilung nachweisbar. Der hohe Sauerstoffgehalt an der Oberfläche ist vermutlich der sich an Atmosphärenluft ausbildenden, nativen Oxidschicht des Aluminiums zuzuordnen.

Im späteren Projektverlauf wurde basierend auf diesen Ergebnissen als auch basierend auf den Resultaten elektronenmikroskopischer Charakterisierung der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht (siehe AP1.5, siehe Abbildung 1.5.3) die Sequenz von Al-Ti-C zu C-Al-Ti verändert.

Aus Abbildung 1.3.2b ist ersichtlich, dass für höhere Arbeitsdrücke ein höheres Verhältnis von carbidischen und aliphatischen Kohlenstoffbindungen aus dem C 1s-Peak ermittelt wurde. Da sich mit höheren Arbeitsdrücken die Sputterraten verringern, wurde ein Arbeitsdruck von 1 Pa als optimierter Parameter für die weiteren Abscheidungen verwendet.

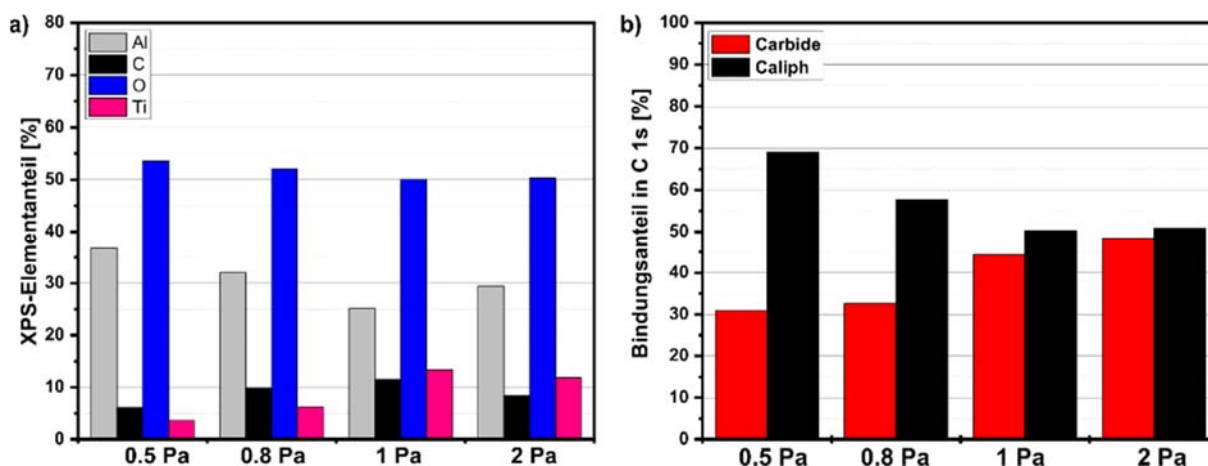


Abbildung 1.3.2: XPS-Untersuchungen von HiPIMS-Stapelschichten, abgeschieden bei unterschiedlichen Ar-Drücken. a) Elementverteilung, b) Bindungsanteile ermittelt aus den C1s Peaks.

XPS-Untersuchungen der Schichten nach Tempern in Ar-Atmosphäre sind in Abbildung 1.3.3 dargestellt. Für alle Arbeitsdrücke ist aus der Elementverteilung zu erkennen, dass an der Oberfläche maßgeblich Al und O vorhanden sind (Abbildung 1.3.3a). Der Sauerstoffgehalt hat sich im Vergleich zu den Vorläuferschichten jeweils leicht erhöht.

Dies bedeutet, dass ggf. Restsauerstoff in der Atmosphäre während des Temprens die Oxidation von oberflächlichem Aluminium begünstigt hat. Die mittels XPS gemessenen Elementanteile des Titans und des Kohlenstoffs sind nach dem Tempern geringer, was die Anreicherung der äußeren Oberfläche mit Aluminiumoxid unterstützt. Aus den in Abbildung 1.3.3b dargestellten Verhältnissen der Kohlenstoffbindungen ist ferner zu erkennen, dass für alle untersuchten Proben nach dem Tempern nahezu ausschließlich aliphatischer Kohlenstoff nachweisbar war, welcher mit großer Wahrscheinlichkeit von Verunreinigungen der Probenoberfläche durch das Probenhandling verursacht wurde. Dies deutet darauf hin, dass der gemessene Kohlenstoff nur zu einem geringen Maße (<2%) carbidisch an das Titan gebunden ist. Entsprechend liegt mit großer Wahrscheinlichkeit an der Probenoberfläche auch das Titan oxidisch vor.

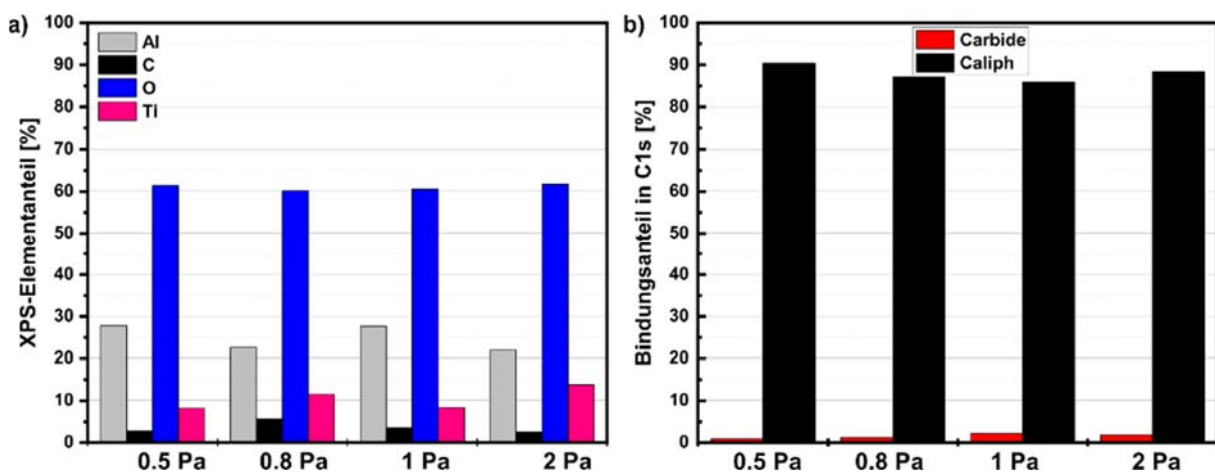


Abbildung 1.3.3: XPS-Untersuchungen von getemperten HiPIMS-Schichten, abgeschieden bei unterschiedlichen Ar-Drücken. a) Elementverteilung, b) Bindungsanteile ermittelt aus den C1s Peaks.

Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall des Röntgenstrahls der Proben, welche mit einem Arbeitsdruck von 1 Pa abgeschieden wurden, sind in Abbildung 1.3.4 gezeigt. Das Diffraktogramm der Stapelschichten direkt nach der Abscheidung (Abbildung 1.3.4a) enthält lediglich Reflektionen, die dem Edelstahlsubstrat zugeordnet werden können. Die Stapelschichten bzw. deren elementare Einzelschichten sind demnach amorph vor dem Tempern. Nach der Behandlung bei 800 °C unter Ar zeigt das Diffraktogramm der Probe neben den Reflektionen des Stahlsubstrats charakteristische Reflektionen des Ti_2AlC (PDF 01-079-9772) (Abbildung 1.3.4b). Es konnte demnach eine Beschichtung kristallinem Ti_2AlC durch den zweistufigen Synthesansatz bestehend aus HiPIMS-Abscheidung einer Stapelschicht aus Ti, Al und C und nachgeschaltetem Tempern unter Schutzgas eine kristalline Ti_2AlC -Schicht hergestellt werden. Die Intensitäten und die breite Charakteristik der einzelnen Reflektionen deuten jedoch auf einen geringen Grad der Kristallinität hin.

Da es in AP1.2 nicht gelungen ist, kristalline Phasenmappen abzuschneiden, konnte gemäß Ziel des AP1.3 keine vielversprechende Schichtzusammensetzung basierend auf der Analyse der Phasenmappen ausgewählt werden. Im Rahmen des AP1.2 wurde jedoch ein klarer Einfluss der

zusätzlichen Substratpolarisierung auf die Eigenschaften der resultierenden Schicht nachgewiesen.

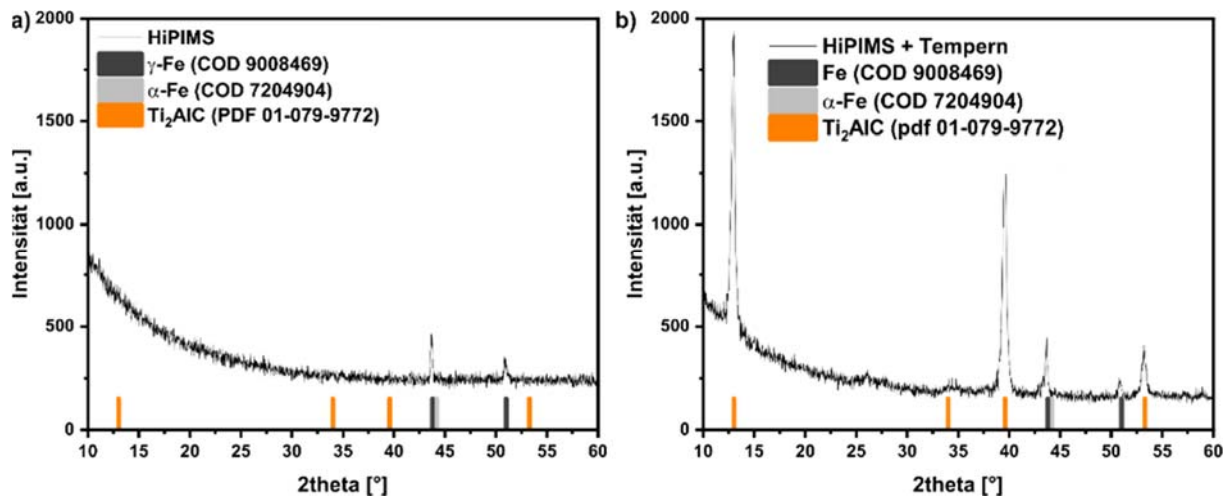


Abbildung 1.3.4: a) Röntgendiffraktogramm einer HiPIMS-Stapelschicht ($p = 1 \text{ Pa}$), b) Röntgendiffraktogramm der gleichen Probe nach dem Tempern bei 800 °C unter Ar.

Es wurde daher im Rahmen des AP1.3 die HiPIMS-PIII-Abscheidungsverfahren in Verbindung mit Temperaturbehandlung unter Schutzgasatmosphäre untersucht. Hierfür wurden Ti-Al-C-Stapelschichten mittels HiPIMS und kombinierter Plasmaimmersionsionen-implantation bei verschiedenen Spannungen abgeschieden und anschließend bei 800 °C in Ar-Atmosphäre getempert. Ergebnisse der XPS-Untersuchungen der Stapelschichten (vor der Temperaturbehandlung) sind in Abbildung 1.3.5 dargestellt. Wie anhand der Elementverteilungen (Abbildung 1.3.5 a) zu erkennen ist, hat der zusätzliche Energieeintrag während der Abscheidung einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Oberfläche der Schichten. Im Vergleich zu den reinen HiPIMS-Abscheidungen ohne Anlegen einer Substratspannung ist das Verhältnis von Ti:Al mit ca. 1.3:1 deutlich höher bei einer PIII-Spannung von 3,5 kV. Mit zunehmender PIII-Spannung nimmt das Verhältnis von Ti:Al wiederum ab. Bei einer PIII-Spannung kann an der Oberfläche der Probe lediglich ein Ti:Al-Verhältnis von 1:3 festgestellt werden. Des Weiteren ist in allen Proben ein signifikanter Sauerstoffanteil zu beobachten, welcher auf oxidische Spezies des Aluminiums und des Titans hindeuten. Die Kohlenstoffbindungsanteile, welche in Abbildung 1.3.5 b dargestellt sind, sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchungen der Phasenkarten aus AP1.2. Für alle Proben, die mit kombiniertem HiPIMS-PIII-Prozess abgeschieden wurden, können im Vergleich zu einer HiPIMS-abgeschiedenen Stapelschicht deutlich höhere Carbidbindungsanteile nachgewiesen werden. Außerdem wird der höchste Carbidbindungsanteil für die Probe, welche mit einer PIII-Spannung von 3,5 kV abgeschieden wurde, ermittelt. Die Untersuchung der Zusammensetzung der Stapelschichten in Abhängigkeit von der PIII-Spannung zeigen demnach einen Einfluss auf Zusammensetzung und Bindungsverhältnisse an der Oberfläche der Stapelschichten.

Die mittels HiPIMS-PIII-synthetisierten Stapelschichten wurden anschließend bei 800 °C in Ar-Atmosphäre getempert und wiederum mittels XPS untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1.3.6 dargestellt. Wie anhand der Zusammensetzungen der Schichten zu erkennen ist (Abbildung 1.3.6 a) wird im Vergleich zur getemperten HiPIMS-Schicht ohne zusätzliche PIII ein höherer Anteil an Ti an der Probenoberfläche für die Probe mit PIII-Spannung von 3,5 kV ermittelt. Mit zunehmender PIII-Spannung sind allerdings nahezu ausschließlich Al und O detektierbar.

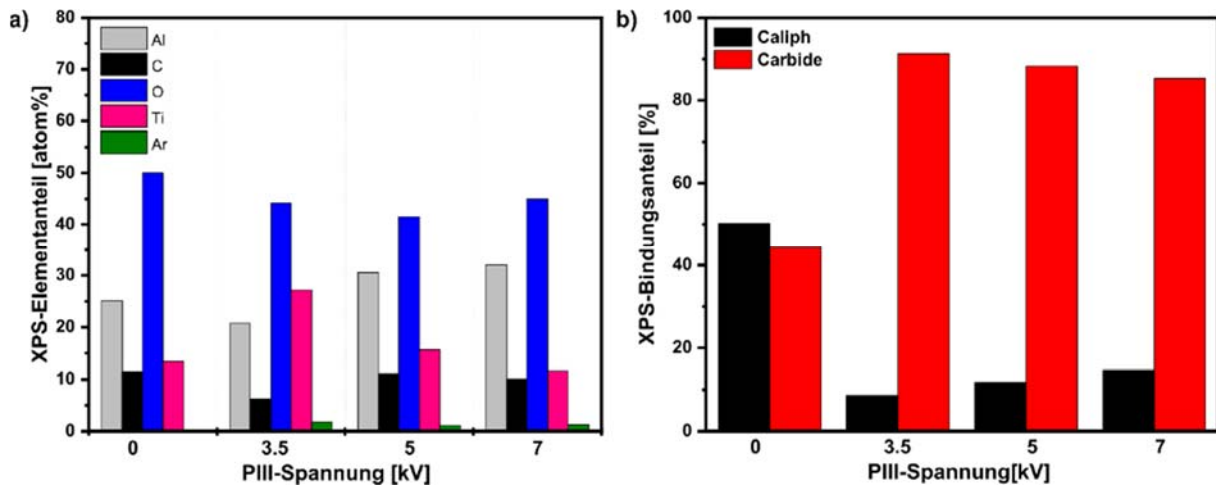


Abbildung 1.3.5: XPS-Untersuchungen von HiPIMS-PIII-Stapelschichten, abgeschieden bei unterschiedlichen PIII-Spannungen. a) Elementverteilung, b) Bindungsanteile ermittelt aus den C1s Peaks.

Das heißt, dass sich im für HiPIMS-PIII-Schichten mit PIII-Spannungen größer als 3,5 kV verstärkt Aluminiumoxidspezies an der Oberfläche anreichern. Die C1s-Bindungsanteile, dargestellt in Abbildung 1.3.6 b, zeigen maßgeblich aliphatischen Kohlenstoff, welcher vermutlich durch Verunreinigungen der Probenoberfläche durch das Probenhandling an der Atmosphäre hervorgerufen wird. Lediglich für die Proben ohne PIII und mit einer PIII-Spannung von 3,5 kV kann noch wenig carbidischer Kohlenstoff an der Probenoberfläche detektiert werden. Für die Proben mit 5 bis 7 kV PIII-Spannung ist lediglich aliphatischer Kohlenstoff nachweisbar. Dies deutet weiterhin auf die Segregation von oxidischen Al-Spezies an der Probenoberfläche hin.

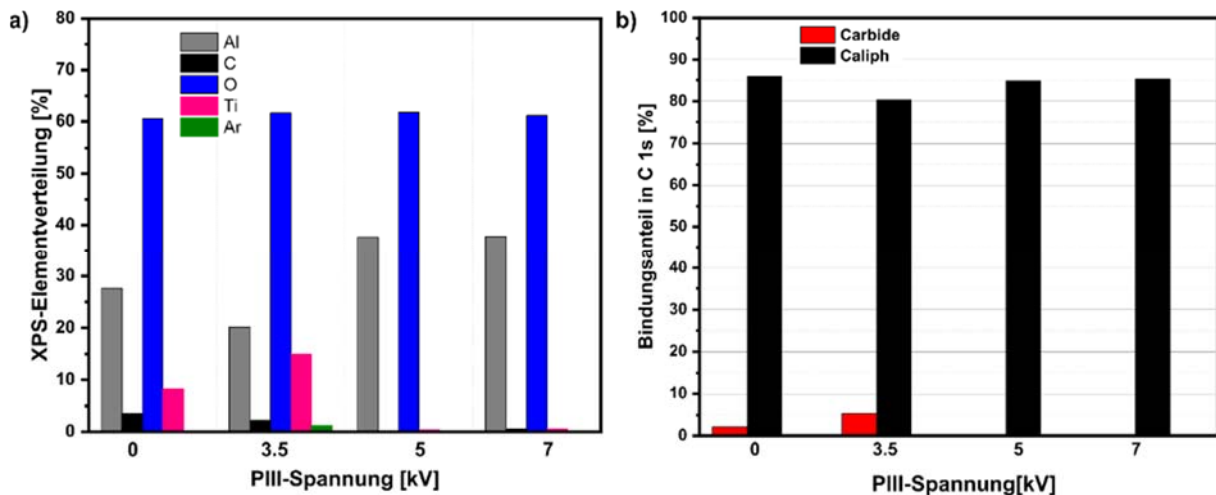


Abbildung 1.3.6: XPS-Untersuchungen von getemperten HiPIMS-PIII-Schichten, abgeschieden bei unterschiedlichen PIII-Spannungen. a) Elementverteilung, b) Bindungsanteile ermittelt aus den C1s Peaks.

Die HiPIMS-PIII-synthetisierten Proben wurden außerdem sowohl vor als auch nach der Temperaturbehandlung mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Repräsentativ für die HiPIMS-PIII-synthetisierten Proben sind die Ergebnisse der Probe, welche mit einer PIII-Spannung von 3,5 kV abgeschieden wurde, in Abbildung 1.3.7 dargestellt. Für die HiPIMS-PIII-Stapelschicht vor der Temperaturbehandlung (Abbildung 1.3.7 a) ist neben den Reflexionen, die dem Stahlsubstrat zuzuordnen sind, eine breite Reflexion im Bereich von ca. 35-40° (2 θ) im Diffraktogramm

enthalten. Durch deren breiten Charakter kann diese Reflektion nicht eindeutig einer bestimmten Spezies aus dem Materialsystem Ti-Al-C/O zugeordnet werden. Allerdings sind kleine Kristallite des Al (ca. 38.5° (2θ) (PDF 00-001-1180)) und des TiC (bei ca. 37° (2θ) (PDF 01-071-6257)) mögliche Spezies, die sich in der Stapelschicht mittels PIII gebildet haben könnten.

Nach der Temperaturbehandlung sind im Diffraktogramm der HiPIMS-PIII-Probe (Abbildung 1.3.7 b) keine signifikanten Reflektionen der Ti_2AlC -MAX-Phase zu identifizieren. Neben den Reflektionen des Substratmaterials ist lediglich wiederum eine breite Reflektion bei ca. $35-40^\circ$ (2θ) enthalten. Das heißt, dass im Falle der Kombination des HiPIMS-Prozesses mit der PIII die Stapelschicht nicht mittels Temperaturbehandlung in die MAX-Phasenkristallstruktur überführbar ist, d.h. die Probe ist amorph im Rahmen der Detektionsmöglichkeiten der XRD.

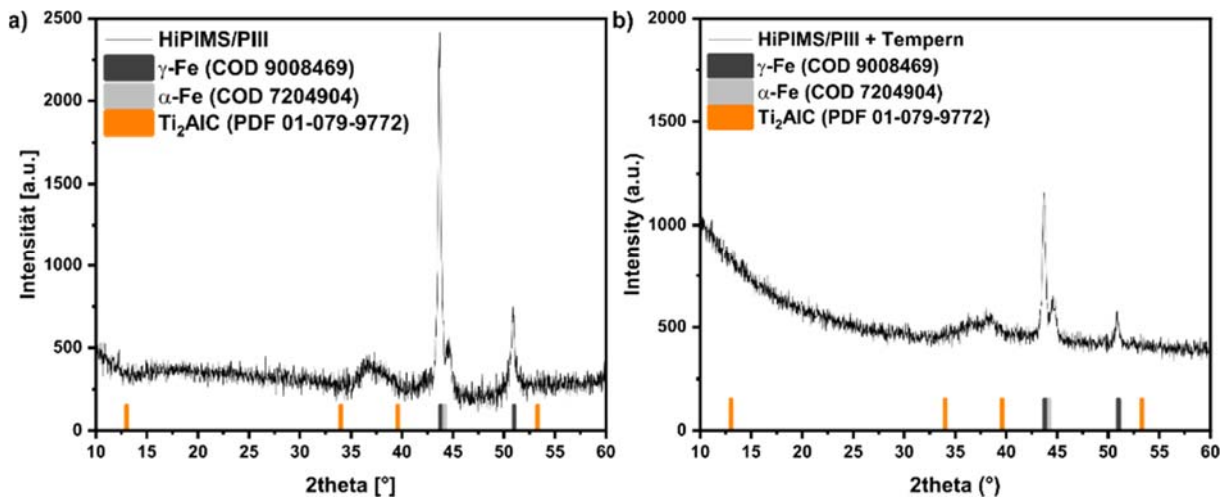


Abbildung 1.3.7: a) Röntgendiffraktogramm einer HiPIMS-PIII-Stapelschicht (PIII-Spannung 3,5 kV), b) Röntgendiffraktogramm der gleichen Probe nach dem Tempern bei $800^\circ C$ unter Ar.

AP1.4 Beschichtung von Halbplatten für die Brennstoffzelle (INP)

Im Rahmen dieses Teilarbeitspakets sollten die in AP1.3 entwickelten Beschichtungen auf strukturierte Substrate angewendet werden und die Korrosionsbeständigkeit der Beschichtungen unter realen Bedingungen in DMFC und/oder PEMFC untersucht werden.

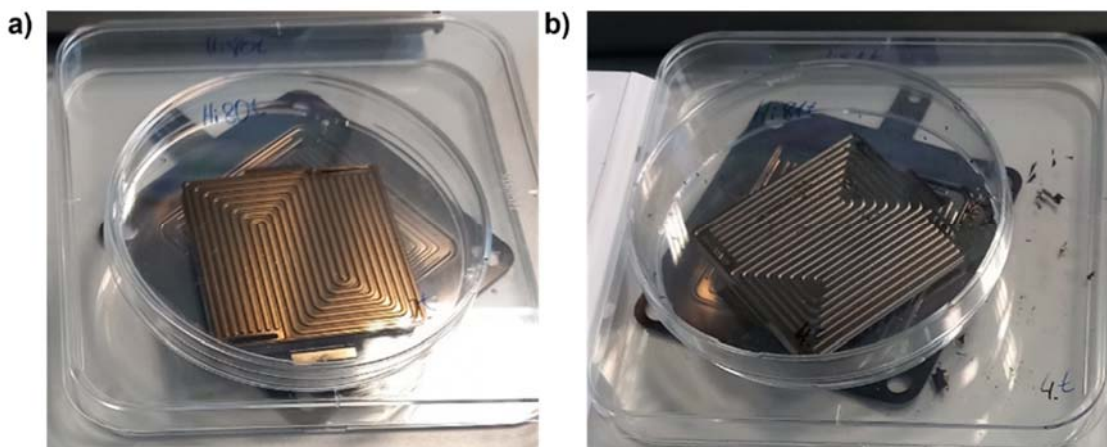


Abbildung 1.4.1. Fotoaufnahmen beschichteter, strukturierter Substrate. a) HiPIMS-Beschichtung nach dem Tempern, b) HiPIMS/PIII-Beschichtung nach dem Tempern.

Es wurden gemäß den Studien aus AP1.3 der zweistufige Syntheseprozess bestehend aus plasmabasierter Abscheidung und anschließender Temperaturbehandlung durchgeführt. Die HiPIMS-synthetisierte Schicht nach dem Tempern ist in Abbildung 1.4.1 a auf strukturierten 1.4404-Edelstahleinlegern dargestellt. Die Probe, welche mittels HiPIMS und kombinierter Plasma-immersionsionenimplanation hergestellt wurde, ist in Abbildung 1.4.1 b gezeigt. Es ist erkennbar, dass die Beschichtung der Probe, welche unter zusätzlichem Energieeintrag mittels PIII hergestellt wurde, von den strukturierten Substraten während der Temperaturbehandlung delaminierte. Dies ist höchstwahrscheinlich eine Folge erhöhter Schichtspannung, welche durch das Ionenbombardement eingebracht wurde. Es konnte somit nur eine der zwei relevanten Schichten des AP1.3 im Rahmen des AP1.4 erfolgreich auf reale Substrate aufgebracht werden.

AP 1.5 Strukturuntersuchungen der MAX-Phase, der Grenzfläche und des Grundwerkstoffes (MPIE)

Bezüglich des Grundwerkstoffes waren Untersuchungen zur Oberflächenchemie insbesondere nach verschiedenen Reinigungsschritten von großer Bedeutung. Insbesondere der Plasmapolitur wurde große Aufmerksamkeit geschenkt, aber auch sandgestrahlte Proben wurden untersucht. Während Kontaminationen insbesondere durch die Plasmapolitur sehr effektiv entfernt werden konnten, stellte sich eine ausgeprägte Oxidbildung an der Oberfläche als Problem heraus, sowohl auf Stahlproben als auch auf Aluminiumlegierungen, die auch untersucht wurden. Diese Oxidschicht konnte aber durch Parameteroptimierung wie z.B. Prozessdauer oder Stromfluss positiv beeinflusst werden (s. in Abb.1.5.1 schematisch für die Al-Legierung Al₃Mg); siehe auch AP3.4).

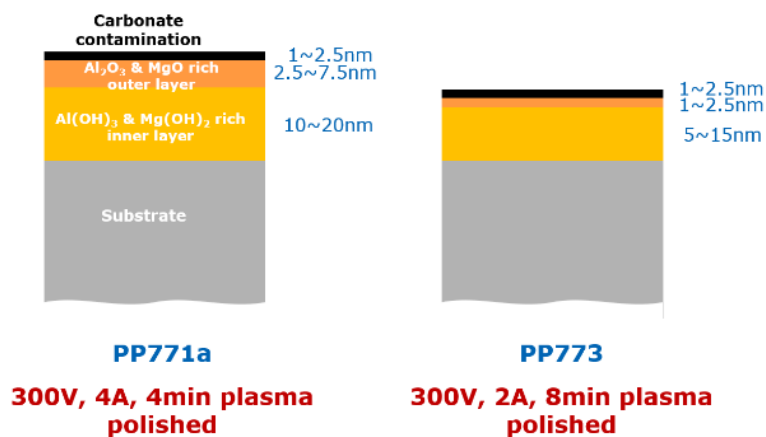


Abbildung 1.5.1: Schematische Darstellung des Oxidschichtaufbaus nach 4 min bzw. 8 min Plasmapolitur der Aluminiumlegierung (Al₃Mg).

Ein anderes, großes Problem war das Auftreten von „Grabeneffekten“, d.h. insbesondere bei der Plasmapolitur auftretende selektive Vertiefungen an den Korngrenzen. Dadurch war teilweise bereits in rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (REM) ein ausgeprägtes Netzmuster der Korngrenzen erkennbar. Dies wiederum führte zu inhomogener Abscheidung der Ti-Al-C-Schichten. Dies ist z.B. aus Abb.1.5.2 ersichtlich, in der mit TEM-EDX gemessene Elementkarten einer aus einer Phasenmappenprobe entnommenen Querschnittsprobe. An der Korngrenze ist dort eine Abweichung der Ti-, Al- und C-Konzentrationen im Vergleich zum Rest der Schicht zu beobachten. Auch ist die Gesamtdicke in dieser Korngrenze deutlich geringer. Letzteres ist leicht zu verstehen, da die Abscheidung in der vertieften Korngrenze eine viel größere geometrische Fläche abdecken muss, als die der auf die Oberflächenebene der Probe projizierten Fläche entspricht. In elektrochemischen Untersuchungen an solchen Proben mit SFC

konnte schon in frühen Stadien Angriff auf das Stahlsubstrat festgestellt werden, was auf die sehr dünne und anders zusammengesetzte Schicht in diesen Korngrenzgräben zurückzuführen war.

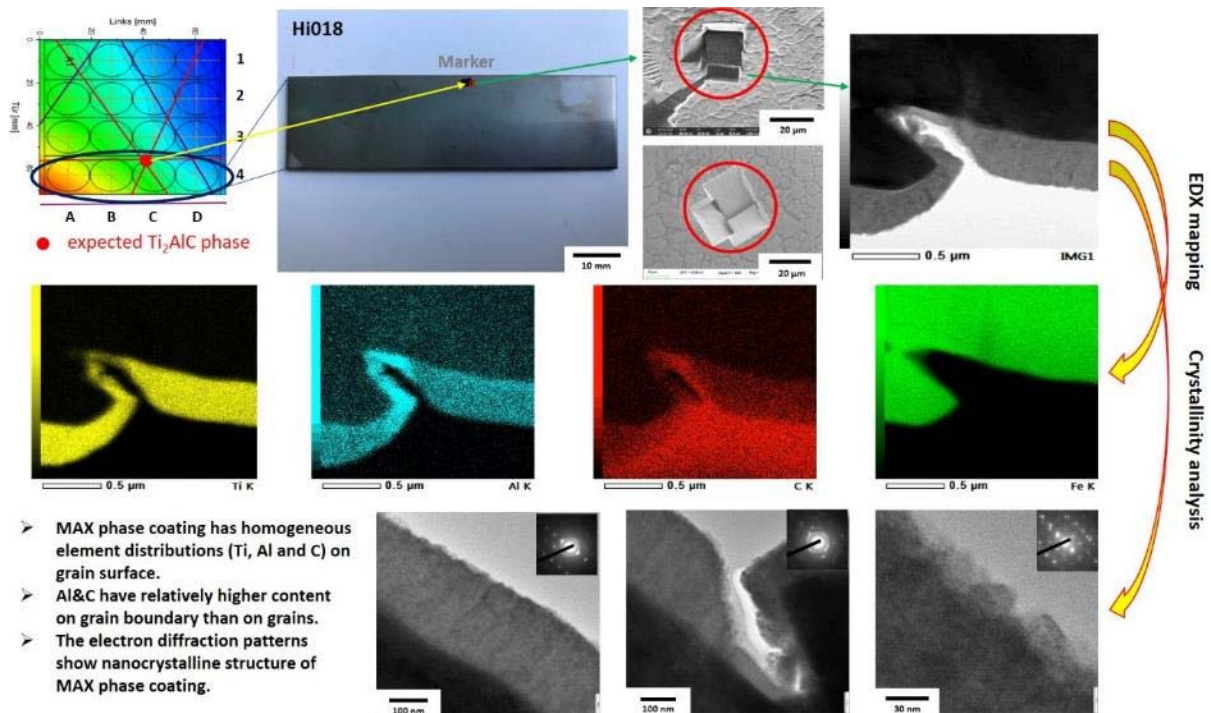


Abbildung 1.5.2: TEM-EDX-Ergebnisse an einer Stelle auf einer Ti-Al-C-Phasenmappe, in der die erwünschte MAX-Phase erwartet wurde. In dem untersuchten Bereich zeigt sich eine sehr homogene Zusammensetzung der Schicht, allerdings mit einer abweichenden Zusammensetzung (Ti-Abreicherung, Al-Anreicherung) über den Korngrenzen des darunterliegenden Stahls (hier eine Korngrenze in der Mitte der TEM bzw. TEM-EDX-Abbildungen). Das Diffraktionsmuster ist hier allerdings zu diffus, um die MAX-Phase final zu bestätigen. Allerdings zeichnet sich für das hier gezeigte Beispiel eine nanokristalline Struktur ab.

Da die Plasmapolitur in wässrigem Elektrolyten durchgeführt wird, ist eine Ausbildung einer Oxidschicht, die immer noch recht dick ist, unvermeidbar. Obwohl Kontaktwiderstandsmessungen beim ZBT an den unbeschichteten, plasmapolierten Stahloberflächen akzeptable Werte lieferten, war dies an den beschichteten Proben anders. Dabei waren die Schichten, die am ZBT hohe Kontaktwiderstände lieferten, in der Sequenz Al-Ti-C aufgebracht, also mit der ersten Al-Lage direkt in Kontakt mit der Stahloberfläche. Wie am MPIE durchgeführte TEM- und TEM-EDX-Untersuchungen (s. Abb.1.5.3) zeigen, wird vermutlich während der thermischen Nachbehandlung der Schicht das Aluminium, das in direktem Kontakt mit der Oxidschicht des Substrats steht, von diesem Oxidsauerstoff oxidiert, so dass an der Grenzfläche nun eine Aluminiumoxidschicht vorliegt. Daraus resultiert in dem EDS-Mapping eine Al-Verarmung an der inneren Grenzfläche (s. Abb.1.5.3). Wird die Sequenz des Sputterns von Al-Ti-C auf C-Ti-Al geändert, wird diese selektive Oxidbildung an der inneren Grenzfläche verhindert (s. Abb.1.5.4).

Struktur-Untersuchungen mittels TEM und APT-Untersuchungen waren nur an thermisch nachbehandelten Proben durchführbar, da nur an diesen FIB-Schnitten der nötigen Probenstücke (dünne Lamellen für TEM, feine APT-Spitzen für die APT-Untersuchungen) möglich war. Nicht-thermisch behandelte Proben wiesen offensichtlich noch ihre Lagenstruktur auf, die zu geringer Kohäsion innerhalb der Schicht führte. Dadurch zerfielen die für Probenstücke

für TEM oder APT beim FIB-Schneiden. Dabei war es unerheblich ob während der Schichtabscheidung mit *HiPIMS* auch noch parallel PIII durchgeführt wurde oder nicht.

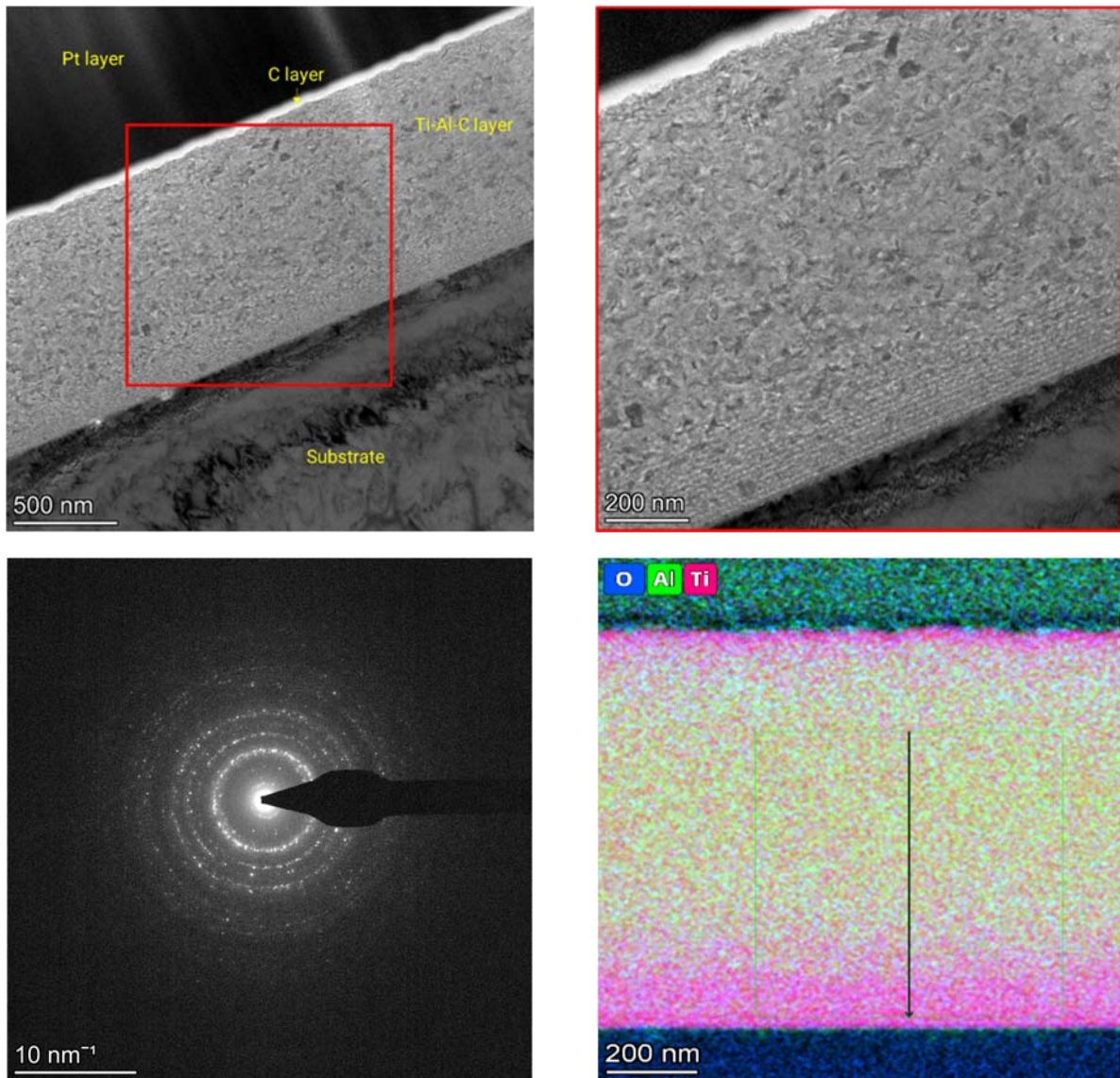


Abbildung 1.5.3: TEM- und TEM-EDX-Aufnahmen einer Ti-Al-C-Schicht, die mit HiPIMS mit anschließender thermischer Behandlung erhalten wurde und in der Sequenz Al-Ti-C aufgebracht wurde. Das Elektronendiffraktionsmuster zeigt nanokristallines Gefüge an. Die Abreicherung von Al aus der Schicht und die Anreicherung des Al als Oxid an der inneren Grenzfläche (grüner Streifen) sind aus dem EDX-Mapping deutlich zu erkennen.

In der bereits erwähnten Abb.1.5.3 sind typische TEM- und TEM-EDX-Aufnahmen einer Ti-Al-C-Schicht, die mit HiPIMS mit anschließender thermischer Behandlung erhalten wurde, zu sehen. Diese Schicht zeigt eine teils nanokristalline Struktur. Im EDX-Mapping sind keine ausgeprägten Gradienten in der Zusammensetzung zu erkennen bis auf die Grenzfläche, an der Aluminium präferentiell oxidiert vorliegt und daher in der Nähe der Stahloberfläche abgereichert erscheint.

Zum Vergleich sind in Abb.1.5.4 entsprechende TEM- und TEM-EDX-Aufnahmen einer Ti-Al-C-Schicht abgebildet, die mit HiPIMS und PIII mit anschließender thermischer Behandlung erhalten wurde und in der Sequenz C-Ti-Al aufgebracht wurde. Die Struktur ist hier eher amorph. Hier

entsteht keine Oxidschicht an der inneren Grenzfläche, da hier nicht Al, sondern C im direkten Kontakt mit der Oxidschicht des Substrates abgeschieden wurde.

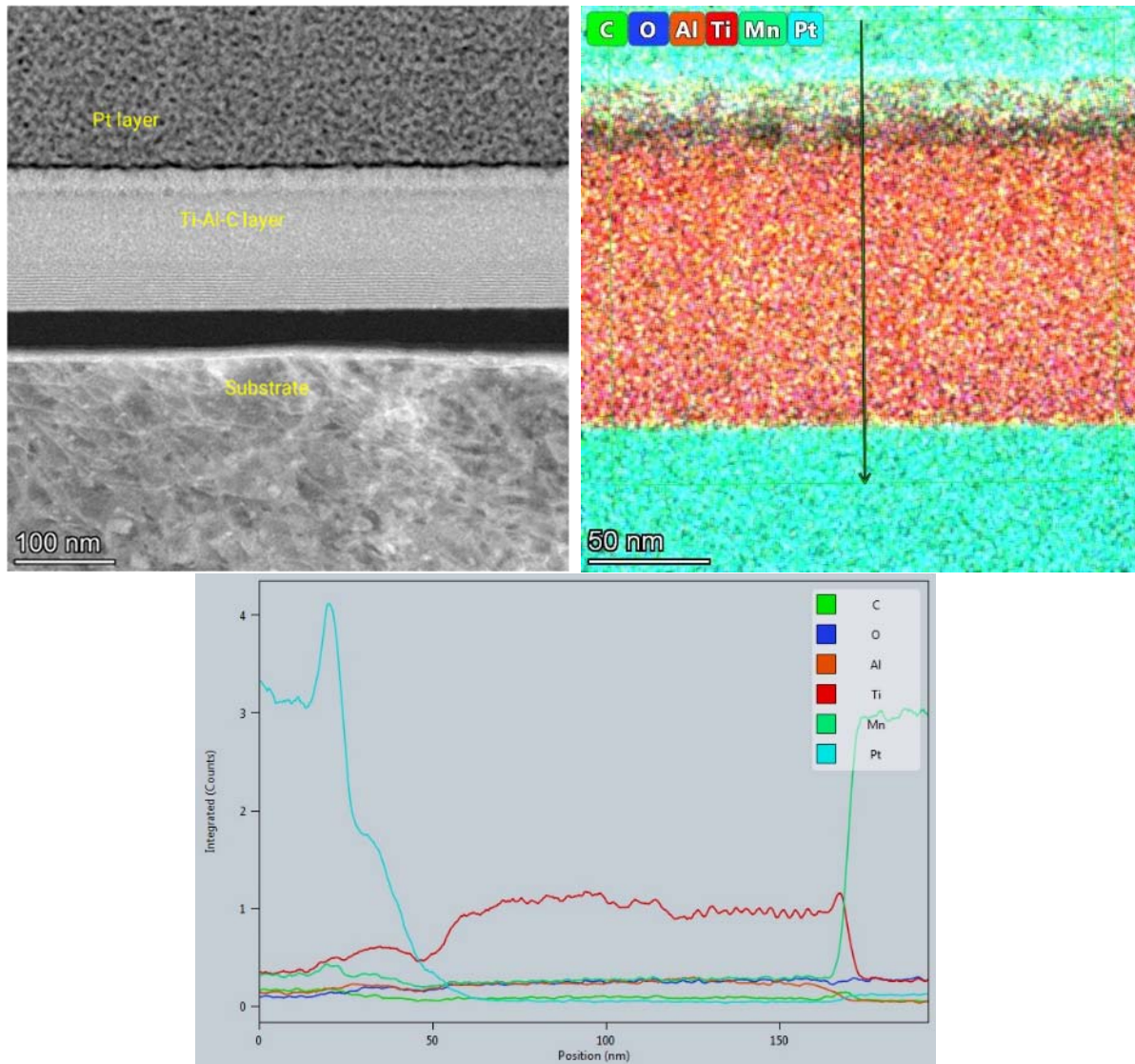


Abbildung 1.5.4: TEM- und TEM-EDX-Aufnahmen einer Ti-Al-C-Schicht, die mit HiPIMS und PIII mit anschließender thermischer Behandlung erhalten wurde und in der Sequenz C-Ti-Al aufgebracht wurde. Die Struktur ist hier eher amorph. Hier entsteht keine Oxidschicht an der inneren Grenzfläche.

Für beide Proben zeichnet sich in den EDX-Mappings auf der Ebene von ca. 5-10 nm eine heterogene Element-Verteilung ab. Dies ist in den hoch aufgelösten 3D-APT-Elementmappings besser zu erkennen (s.u.).

Auf Basis der TEM-Untersuchungen wurde zunächst vermutet, dass der PIII-Prozess wegen des scheinbaren Fehlens von kristallinen Phasen die Bildung derselben verhindert.

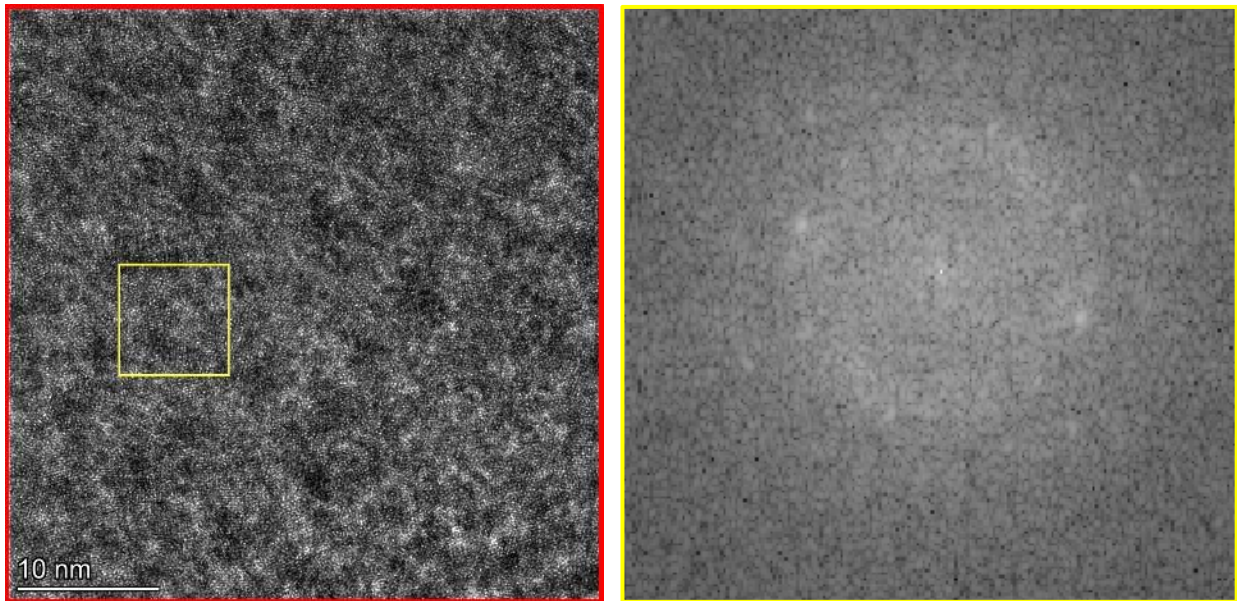


Abbildung 1.5.5: TEM- Abbildung (links) und Diffractionsmuster (rechts) der Probe aus Abb.1.5.4 (Hi048t). Die Struktur ist hier eher amorph, aber auf nanoskopischer Ebene sind Spuren von (nano-)kristalliner Struktur erkennbar. Die Schicht ist also amorph, aber mit geringen kristallinen Anteilen.

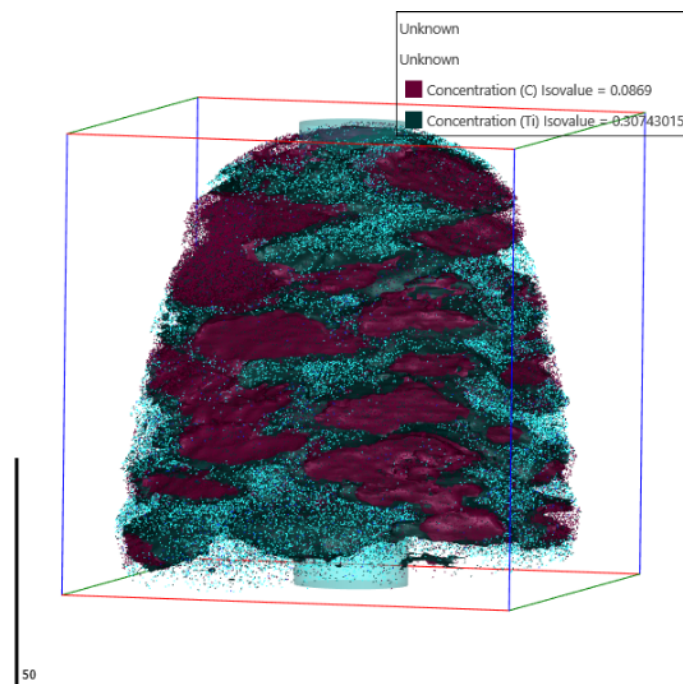


Abbildung 1.5.6: 3D-APT-Element-Mapping einer Ti-Al-C-Schicht, die mit HiPIMS mit anschließender thermischer Behandlung erhalten wurde und in der Sequenz C-Ti-Al aufgebracht wurde.

Aus Abb.15.5 ist jedoch ersichtlich, dass auch mit PIII ein gewisses Maß an Nanokristallinität auftritt, aber in noch geringerem Maße als ohne PIII. Beide Schichten sind also amorph mit nanokristallinen Anteilen, welche mit PIII noch geringer ausfallen. Warum PIII diesen Effekt hat, konnte nicht geklärt werden. Es ist möglich, dass die amorphe Struktur ein Grund für die hohe Korrosionsbeständigkeit ist.

Auch die Untersuchungen mit APT zeigten, dass thermisch behandelte Proben mit und ohne PIII doch recht ähnlich aussehen (s. Abb.1.5.6-1.5.9). Beide Schichten (mit und ohne PIII) sind im Wesentlichen amorph, enthalten aber nanokristalline Anteile, die bei der Schicht ohne PIII etwas ausgeprägter erscheinen. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen der XRD-Untersuchungen am INP. Auffällig ist aber die schon erwähnte heterogene Zusammensetzung auf nanoskopischer Ebene.

Für die mit HiPIMS ohne PIII aufgebraute und thermisch nachbehandelte Schicht (Abb.1.5.6 und 1.5.7), lässt sich insbesondere aus den Zusammensetzungsprofilen in Abb.1.5.7 eine unregelmäßige Abfolge von Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung erkennen. Diese Abfolge ist sicherlich in ihrem Ursprung in der beim HiPIMS-Prozess aufgebrauten C-Ti-Al-Sequenz zu suchen, die jeweils etwa 10 nm dick ist. Die sehr ausgeprägten Ti-reichen Phasen gehen wahrscheinlich auf Ti-Schichten in der C-Ti-Al-Sequenz zurück. Im Großteil der Schicht ist die ursprüngliche C-Ti-Al-Abfolge aber nicht mehr zu erkennen, sicherlich als Folge der thermischen Behandlung, die für eine signifikante Durchmischung gesorgt hat.

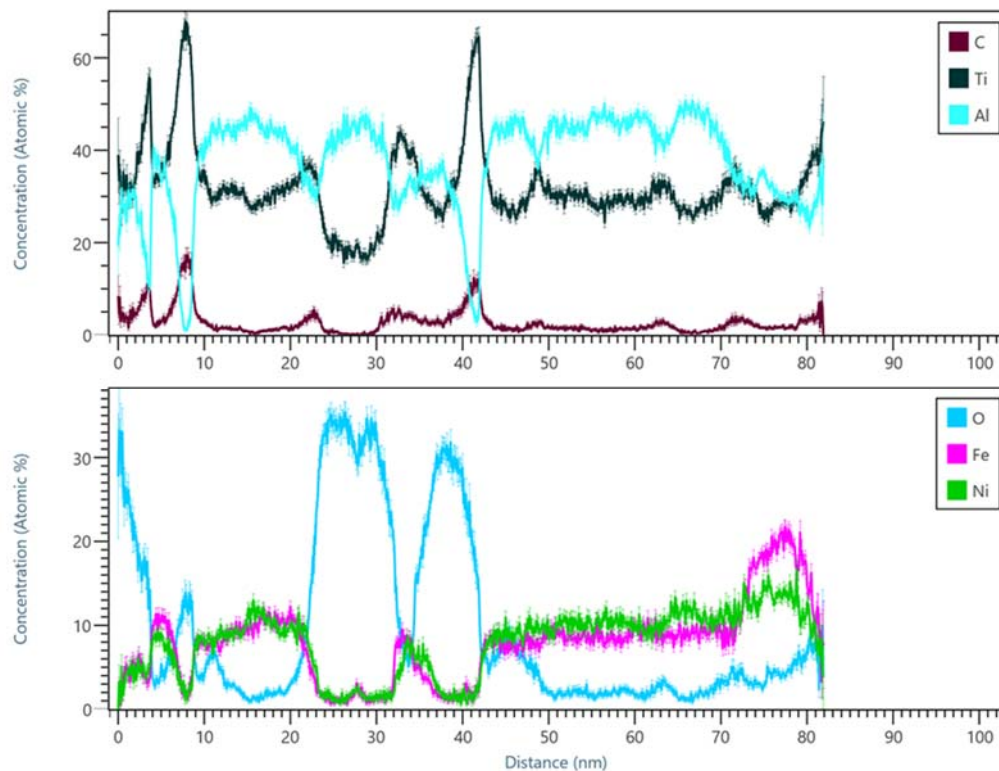


Abbildung 1.5.7: Verteilungsanalyse, über den im 3D-Mapping aus Abb.1.5.6 eingezeichneten Zylinder, längs der Zylinderachse. Die Konzentrationen sind jeweils über den Zylinderdurchmesser gemittelt.

Des Weiteren fällt auf, dass Ti-reichere Phasen auch reicher an Kohlenstoff sind, während Al-reichere Phasen eher höhere Sauerstoffanteile aufweisen. Keine der nachgewiesenen Phasen hat die anvisierte MAX-Phasen-Zusammensetzung von 2:1:1 (Ti:Al:C).

Im Vergleich zur Probe ohne PIII, ergeben die 3D-APT-Elementmappings der Probe, die mit PIII präpariert wurde ein weitgehend ähnliches Bild, mit einer Tendenz zu noch ungleichmäßigerer Zusammensetzung (s. Abb. 1.5.8 und Abb.1.5.9). Dies könnte auf durch den PIII-Beschuss induzierte Bildung stabilerer metastabiler Phasen hindeuten. Dass die gebildeten Phasen

metastabil sind, wird daraus geschlossen, dass der Großteil der Schicht auch nach der thermischen Behandlung noch amorph ist. Zudem zeigen die elektrochemischen Versuche mit SFC-ICPMS (s.u.), dass die Schichten sich elektrochemisch als sehr stabil erweisen. Durch den ausgeprägten metastabilen Charakter lässt sich auch die geringe Diffusion und Kristallisation erklären.

Auffällig ist auch die Anwesenheit von Eisen und Nickel in der Schicht. Diese stammen aus dem Stahlsubstrat und werden offensichtlich während des Beschichtungsprozess in die Schicht eingetragen. Auch diese Bestandteile sind Teil der metastabilen Phasen in der Schicht und in den SFC-ICPMS-Messungen wird selbst bis zu Potentialen von 2.2V keine Auflösung festgestellt. Ein etwas höher aufgelöstes 3D-APT-Elementmapping ist in Abb.1.5.10 zu sehen.

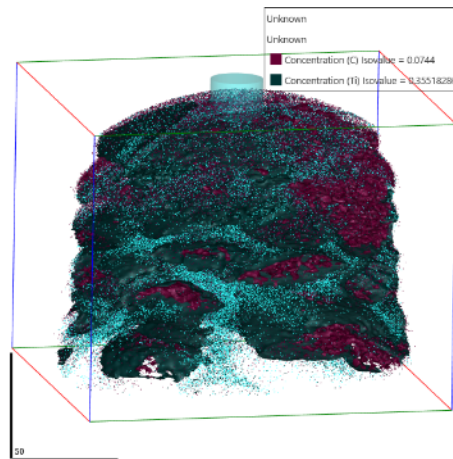


Abbildung 1.5.8: 3D-APT-Element-Mapping einer Ti-Al-C-Schicht, die mit HiPIMS und PIII mit anschließender thermischer Behandlung erhalten wurde und in der Sequenz C-Ti-Al aufgebracht wurde.

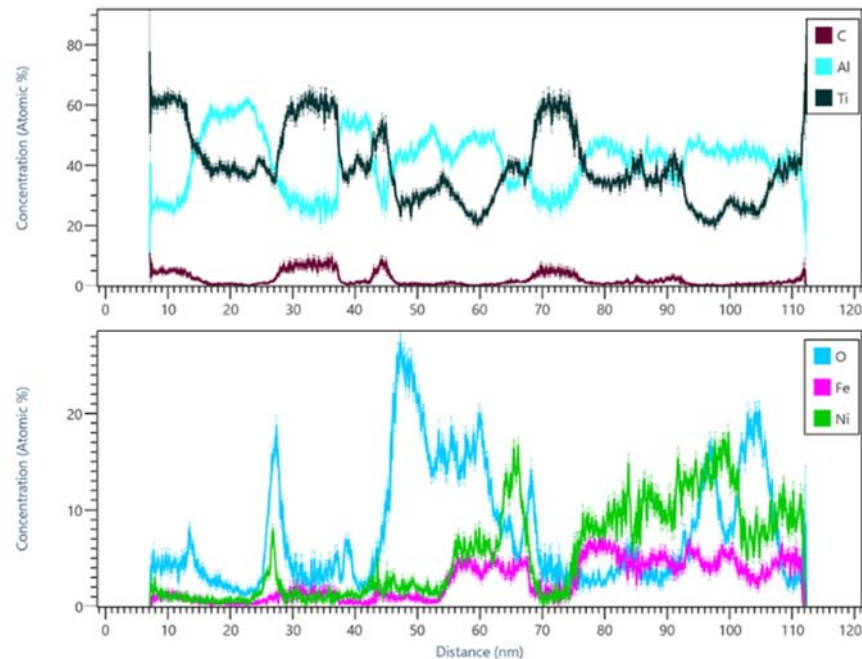


Abbildung 1.5.9: Verteilungsanalyse, über den im 3D-Mapping aus Abb.1.5.8 eingezeichneten Zylinder, längs der Zylinderachse. Die Konzentrationen sind jeweils über den Zylinderdurchmesser gemittelt.

Aus Abb.1.5.10 ist ersichtlich, dass es im Wesentlichen drei unterschiedliche Phasen in der Schicht gibt: eine Ni-Fe-angereicherte Phase, eine Ti-Al-reiche Phase, die neben etwas Kohlenstoff vor allem noch Sauerstoff enthält, und eine Ti-Al-reiche Phase mit verstärktem, carbidischem Anteil. Die ermittelten Zusammensetzungen dieser drei unterschiedlichen Phasen sind in den Tabellen 1.5.1 bis 1.5.3 zusammengefasst.

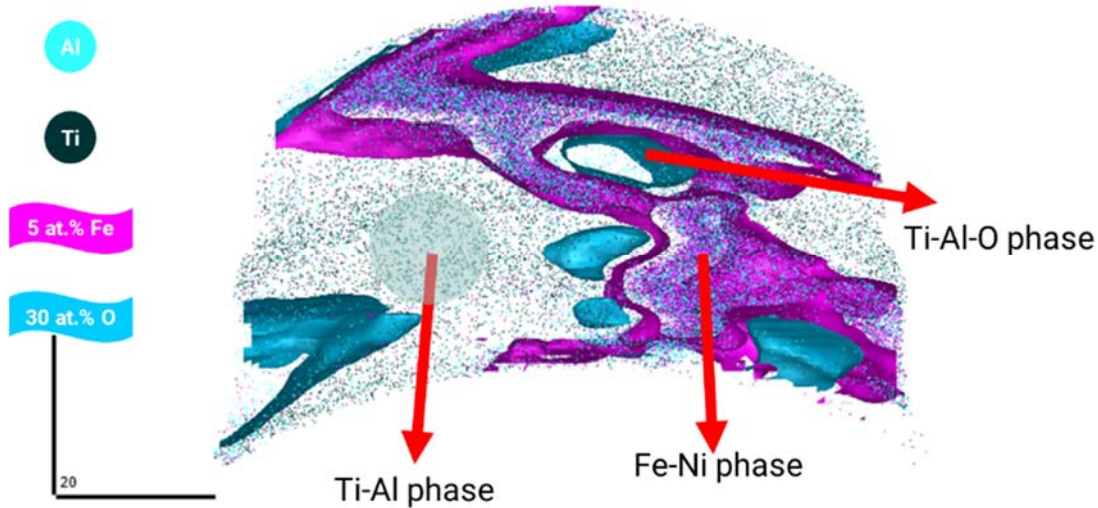


Abbildung 1.5.10: Höher aufgelöstes 3D-APT-Element-Mapping einer Ti-Al-C-Schicht, die mit HiPIMS und PIII mit anschließender thermischer Behandlung erhalten wurde und in der Sequenz C-Ti-Al aufgebracht wurde.

Tabelle 1.5.1: Zusammensetzung der Ni-Fe-angereicherten Phase gemäß APT-Element-Mapping.

Atom Type	Count	Ranged
C	7,200.373	0.143%
Al	2,413,678.166	48.056%
O	139,079.343	2.769%
Ti	1,429,820.733	28.468%
Fe	383,570.750	7.637%
N	62.297	0.001%
Ni	649,189.958	12.925%

Tabelle 1.5.2: Zusammensetzung der sauerstoffreichen Phase gemäß APT-Element-Mapping.

Atom Type	Count	Ranged
C	14.685	0.043%
Al	16,501.547	48.439%
O	12,739.310	37.395%
Ti	4,034.698	11.844%
Fe	57.767	0.170%
N	6.691	0.020%
Ni	711.828	2.090%

Tabelle 1.5.3.: Zusammensetzung der Ti- Al-reichen Phase gemäß APT-Element-Mapping.

Atom Type	Count	Ranged
C	1,548.612	4.390%
Al	9,058.807	25.681%
O	1,306.180	3.703%
Ti	21,736.458	61.622%
Fe	409.270	1.160%
N	10.441	0.030%
Ni	1,203.992	3.413%

AP2 Elektrochemische Untersuchungen der Korrosionsstabilität von MAX-Phasen-Schichten

Im zweiten AP werden die Korrosionseigenschaften von den im ersten AP entwickelten Schichten elektrochemisch untersucht.

AP 2.1: Erarbeitung eines Messprotokolls für die Scanning Flow Cell (MPIE)

Am MPIE war die Hauptaufgabe für den Start des Projekts die Erarbeitung eines Messprotokolls für die Scanning Flow Cell (SFC). Hierzu wurden dem MPIE zunächst CrN-beschichtete Edelstahlproben für erste Tests zur Verfügung gestellt.

Basierend auf den anfänglichen Arbeiten an CrN-Beschichtungen, den ersten MAX-Phasenmappen und dann fokussiert auf MAX-Phasen-Filmen wurde ein Messprotokoll für die Schichtcharakterisierung erarbeitet, das gut zwischen den verschiedenen Bereichen der Gradientenschichten differenziert (s AP 2.2). Dieses Messprotokoll umfasste eine Einstiegsphase von 5 min bei -0.03V, gefolgt von einer Serie von CVs, mit systematisch steigendem, oberem Limit bis zu 1.27V und einem bei zunächst -0.03V und später bei -0.08V verlaufendem unteren Limit (s. z.B. Abb. 2.2.1 oder 2.2.2).

AP 2.2 SFC-Untersuchungen an MAX-Phasenmappen auf Stahl (MPIE)

Das in AP 2.1. entwickelte Messprotokoll wurde dann zur elektrochemischen Charakterisierung der ersten Phasenmappen angewandt. Ein typisches Ergebnis an vier verschiedenen MAX-Phasenmappen ist in Abbildung 2.2.1 dargestellt. Generell zeigt sich bei den in der Abbildung dargestellten Ergebnissen, ein positiver Einfluss der Schichtstabilität mit steigendem C- und Ti-Gehalt. Klare Unterschiede zwischen den untersuchten Schichten gibt es im gemessenen Substratsignal (Cr). Dieses sollte nach so kurzen Messprogrammen noch nicht sichtbar sein, was auf Defekte in den Beschichtungen hinweist. Wie schon erwähnt, konnte durch nachgeschaltete REM-Untersuchungen festgestellt werden, dass es in den Beschichtungen genau an den Korngrenzen des darunterliegenden Stahls zu einem lokalen Angriff kommt. Wie die TEM/EDX-Untersuchungen gezeigt haben, haben die Beschichtungen genau hier eine andere, offensichtlich weniger schützende Zusammensetzung. Dies sind die in AP 1.5 bereits erwähnten „Grabeneffekte“.

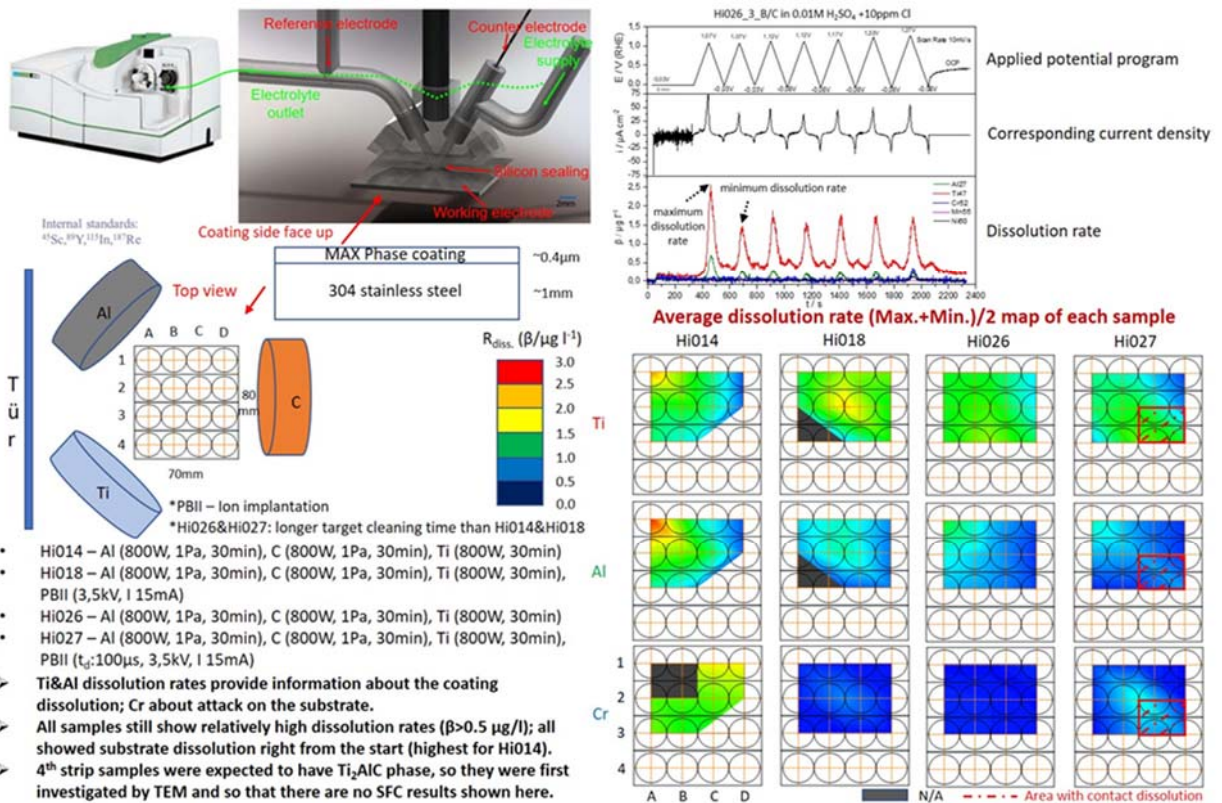


Abbildung 2.2.1: Ergebnisse der Rasterdurchflusszellen-Untersuchungen (SFC (Scanning Flow Cell) mit nachgeschalteter Massenspektrometrie) an vier verschiedenen MAX-Phasenmappen.

Diese „Grabeneffekte“ konnten aber durch weitere Optimierung der Probenvorbereitung (mechanische Politur mit bis zu 100 nm Körnung) erfolgreich behoben werden, sodass Substratauflösung in den elektrochemischen SFC-Untersuchungen nicht mehr festgestellt werden konnte. Auch die Auflösung von Ti und Al aus der Schicht konnte systematisch verringert werden, was steigende karbidische Anteile zurückgeführt wird (s. z.B. Abb.2.2.2).

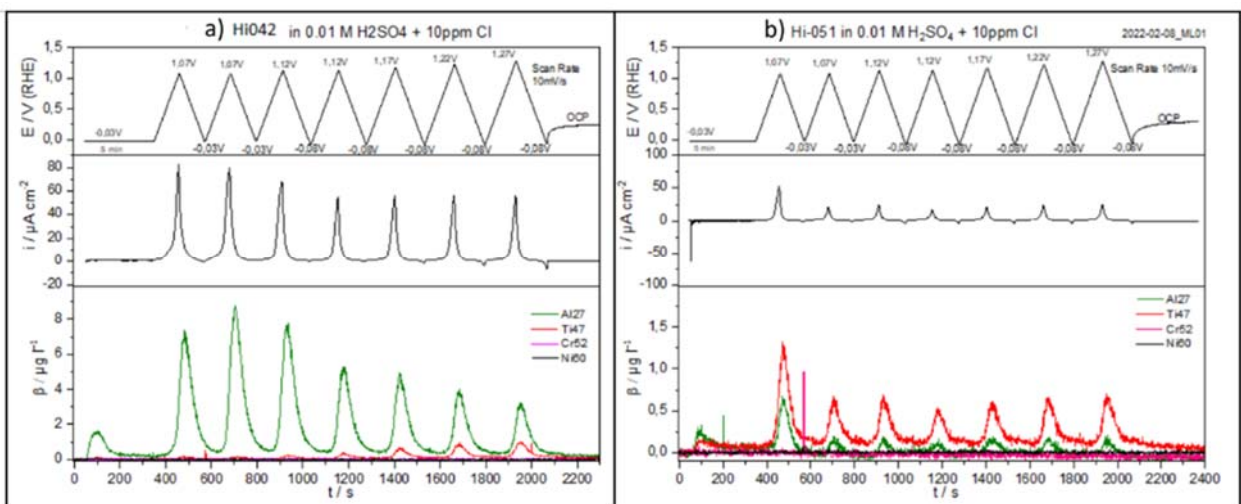


Abb.2.2.2: Ergebnisse der Rasterdurchflusszellen-Untersuchungen (SFC (Scanning Flow Cell) mit nachgeschalteter Massenspektrometrie) an zwei verschiedenen Ti-Al-C-Schichten. Die Ergebnisse belegen die ständige Verbesserung der Schichten.

Gegen Ende des Projekts z.B. bei den in AP 1.5 beschriebenen Proben wurde eine sehr hohe Korrosionsbeständigkeit gefunden. Dies wird im Folgenden in mehr Detail diskutiert.

Abb.2.2.3 zeigt diesbezüglich zunächst, wie wichtig eine thermische Nachbehandlung der Beschichtungen ist. Selbst die schließlich optimierten Schichten sind ohne thermische Behandlung nicht besonders korrosionsresistent, wie an den relativ hohen Auflösungsraten zu ersehen ist.

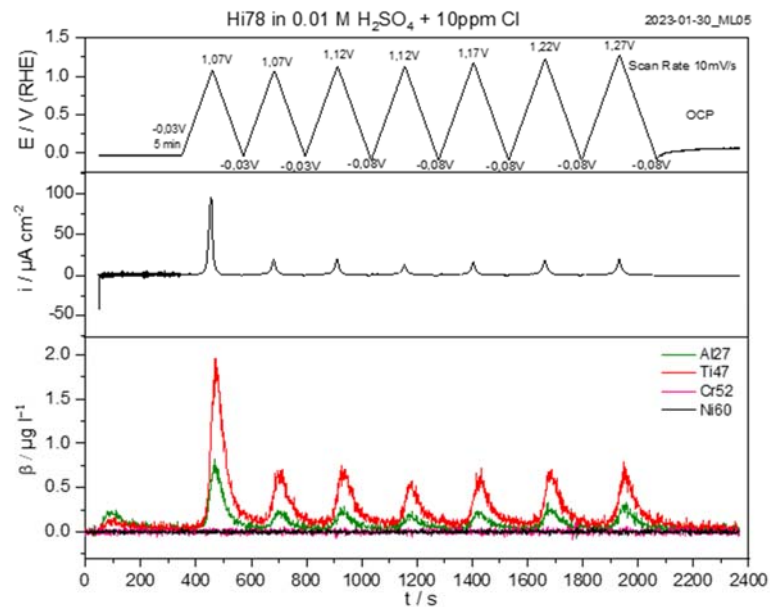


Abbildung 2.2.3: Ergebnisse der Rasterdurchflusszellen-Untersuchungen (SFC (Scanning Flow Cell) mit nachgeschalteter Massenspektrometrie) an einer Ti-Al-C-Schicht, die mit HiPIMS + PIII hergestellt wurde, aber ohne thermische Nachbehandlung.

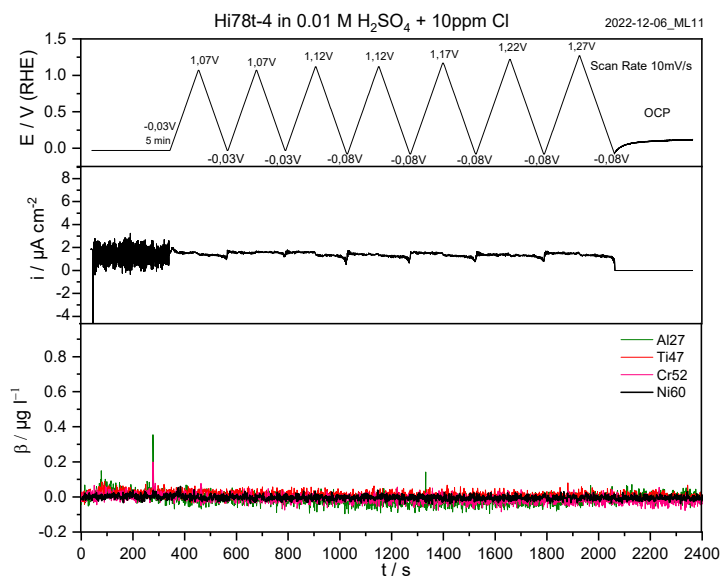


Abbildung 2.2.4: Ergebnisse der Rasterdurchflusszellen-Untersuchungen (SFC (Scanning Flow Cell) mit nachgeschalteter Massenspektrometrie) an einer Ti-Al-C-Schicht die mit HiPIMS + PIII hergestellt wurde, aber mit thermischer Nachbehandlung.

Eine ähnliche Schicht mit thermischer Nachbehandlung hingegen zeigt eine sehr hohe Stabilität (s. Abb.2.2.4). Ohne thermische Nachbehandlung kommt es nicht zur Bildung der MAX-Phasen-

ähnlichen Strukturen. Die Lagenstruktur, die im Sputterprozess durch die lagenweise Aufbringung der Elemente Ti, C, und Al entsteht, bleibt auch mit PIII noch weitgehend erhalten. APT oder TEM-Untersuchungen gelangen an thermisch unbehandelten Schichten nicht, da diese beim FIB-Schneiden stets zerfielen. Schichten ohne PIII zeigen sich in Untersuchungen mit dem Standardmessprotokoll genauso stabil.

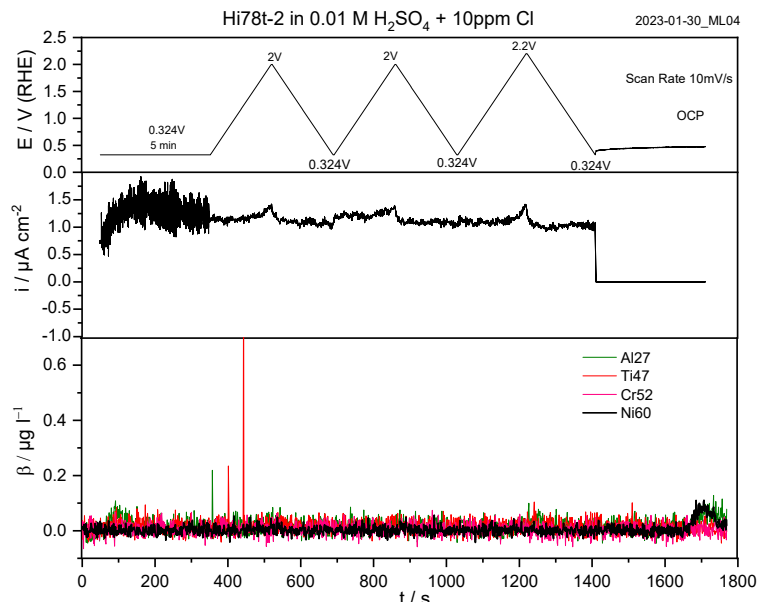


Abbildung 2.2.5: Ergebnisse der Rasterdurchflusszellen-Untersuchungen (SFC (Scanning Flow Cell) mit nachgeschalteter Massenspektrometrie) an einer Ti-Al-C-Schicht, die mit HiPIMS + PIII und mit thermischer Nachbehandlung hergestellt wurde. Diesmal gemessen bis zu 2.2 V. Es ist selbst bei 2.2V keine Materialauflösung messbar.

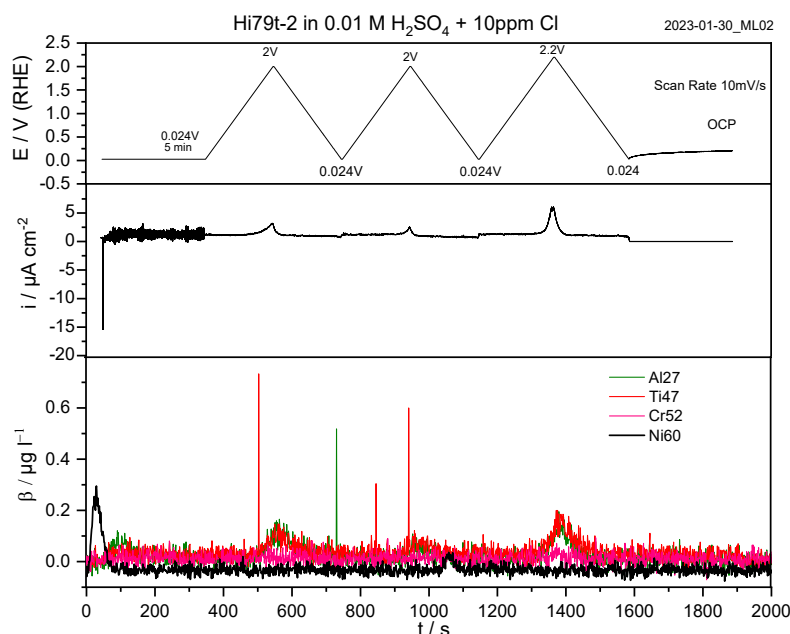


Abbildung 2.2.5: Ergebnisse der Rasterdurchflusszellen-Untersuchungen (SFC (Scanning Flow Cell) mit nachgeschalteter Massenspektrometrie) an einer Ti-Al-C-Schicht, die mit HiPIMS und mit thermischer Nachbehandlung hergestellt wurde. Diesmal gemessen bis zu 2.2 V. Es ist geringfügige Materialauflösung bei 2.2V messbar.

Auffallend ist, dass in den Untersuchungen an den optimierten, stabilen Schichten auch deutlich niedrigere kathodische Stromdichten zeigten. Dies ist aber nicht etwa auf eine geringere Leitfähigkeit zurückzuführen, sondern auf eine Verschiebung des OCP zu niedrigeren Potentialen hin. Wenn das negative Limit des CV Scanbereichs entsprechend zu negativeren Werten erweitert wurde, dann konnten auch wieder hohe kathodische Stromraten gemessen werden. Wegen der hohen Stabilität der optimierten Schichten, wurde geprüft, ob diese auch bei Potentialen bis 2V oder sogar darüber noch stabil sind (s. Abb.2.2.5).

Bei diesen sehr hohen Potentialen scheint sich der PIII-Prozess positiv auszuwirken. Bei Schichten ohne PIII, aber ansonsten äquivalent, lassen sich -wenn auch nur geringfügig- Ansätze von Schichtauflösung beobachten (s. Abb.2.2.6).

AP 2.3 SFC-Untersuchungen von MAX-Phasen auf strukturiertem DC06 (MPIE)

Zu diesem Arbeitspaket wurden Untersuchungen an strukturierten Edelstahlproben an unterschiedlichen Beschichtungen, die vom ZBT zur Verfügung gestellt wurden, durchgeführt. Dabei wurde eine nur geringfügig erhöhte Korrosion festgestellt.

AP3 Beschichtungsgerechtes Design einer Bipolarplatte und Optimierung der Mikrostruktur und Rauheit des Plattenmaterials (ZBT)

Vorarbeiten zur Optimierung der Struktur

Ziel des Projekts ist sowohl das Aufbringen einer qualitativ hochwertigen, fehlerfreien MAX-Phasen-Beschichtung geeignet für die harschen Bedingungen in einer Brennstoffzelle als auch die Optimierung der Oberflächenstruktur hinsichtlich der Haftung der Beschichtung sowie des elektrischen Kontaktwiderstands zwischen Oberfläche der Stege der BPP und der GDL sowie des Kontaktwinkels. Die Benetzungseigenschaften haben einen Einfluss auf den Abtransport des Produktwassers auf der Kathodenseite der Brennstoffzelle sowie auf die Haftung der Beschichtung.

In Vorarbeiten des ZBT konnte bereits gezeigt werden, dass die Oberflächenbeschaffenheit des Substrats einen signifikanten Einfluss auf die Qualität der Beschichtung hat.

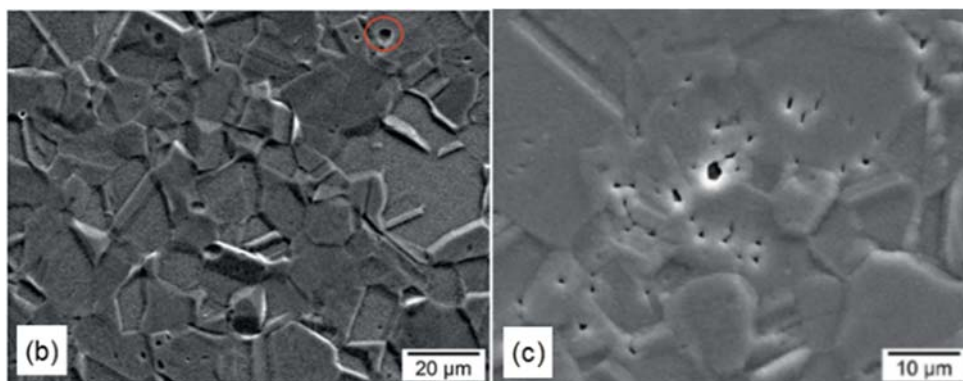


Abbildung 3.0.1.: Einfluss von Oberflächendefekten vor der Beschichtung (Bild b) auf die Qualität der Beschichtung (Bild c).

Beispielsweise ist in Abbildung 3.0.1b eine durch Ätzen vorbehandelte Edelstahl­oberfläche (1.4028Mo) zu sehen. In Abbildung 3.0.1c ist diese Oberfläche nach einer PVD-Beschichtung aus CrN dargestellt. Auf der rauen Oberflächenstruktur des Blechs im Ausgangszustand kann

keine geschlossene Schicht aufwachsen. Dies zeigt, dass die dünnen Beschichtungen im nm-Bereich Unebenheiten und Fehler im Substrat nicht vollständig ausgleichen können und eine geeignete Vorbehandlung erforderlich ist, um Defekte in der Beschichtung und damit Korrosion vermeiden zu können.

In weiteren Vorarbeiten der FS1 konnte außerdem gezeigt werden, dass die Oberflächenrauheit einen signifikanten Einfluss auf den Kontaktwiderstand hat (Abbildung 3.0.2). Das Beispiel zeigt ein Edelstahlsubstrat (1.4404). Bei Rauheiten $< 0,4 \mu\text{m}$ nimmt der Kontaktwiderstand stark zu.

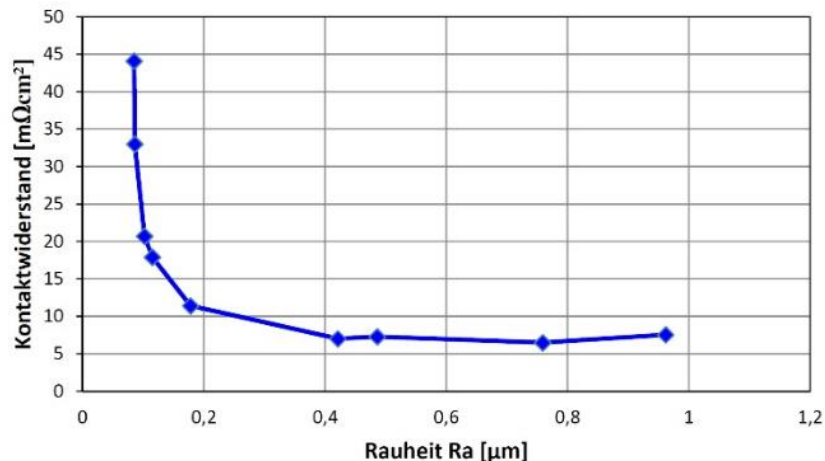


Abbildung 3.0.2.: Variation d. Kontaktwiderstandes in Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit der BPP

Aufgrund der in Abbildung 3.0.1 und Abbildung 3.0.2 dargestellten Erkenntnisse soll in einem ersten Schritt des Projekts der Einfluss der Probenvorbereitung sowie der Oberflächenrauheit sowohl auf die Qualität der Beschichtung als auch auf den Kontaktwiderstand untersucht werden.

AP 3.1 – 3.3: Beschichtungsgerechtes Design einer Bipolarplatte und Optimierung der Mikrostruktur und Rauheit des Plattenmaterials (ZBT)

Ziel des AP 3 war die Untersuchung von Oberflächenbehandlungen bzw. -strukturierung und ihre Auswirkungen auf den Kontaktwiderstand zwischen GDL und der BPP. Im Anschluss daran folgte ein angepasstes Bipolarplattendesign und abschließend die Erstellung eines „Interface-Modells“.

Bei der Strukturierung der Oberfläche der BPP kann zwischen zwei Ansätzen unterschieden werden. Zum einen kann eine „grobe“ Strukturierung direkt im Umformprozess umgesetzt werden, zum anderen kann durch Vorbehandlungsprozesse die Oberflächenrauheit auf Mikrometerebene gezielt beeinflusst werden, um die Haftung der Beschichtung zu verbessern bzw. den Kontaktwiderstand zu verringern.

Optimierung der Mikrostruktur durch Plasmapolieren

Beim Plasmapolieren kann je nach Einstellen der Betriebsparameter eine definierte Rauheit eingestellt werden. Zunächst wurden Edelstahlproben (1.4307) von INP plasmapoliert und bei gleichbleibenden Parametern (Spannung: 100 V; Elektrolyt: Ammoniumsulfat (5 wt%), Temperatur: 80 °C) die Polierzeit variiert. Die Werte lagen zwischen 175 und 210 nm (Abbildung 3.4.2). Nach jedem der genannten Bearbeitungsschritte wurde die Rauheit (Ra-Wert) der Proben betrachtet und bezüglich ihres Kontaktwiderstands vermessen. In Abbildung 3.1.1. ist der Einfluss der Polierzeit auf den Kontaktwiderstand zu erkennen.

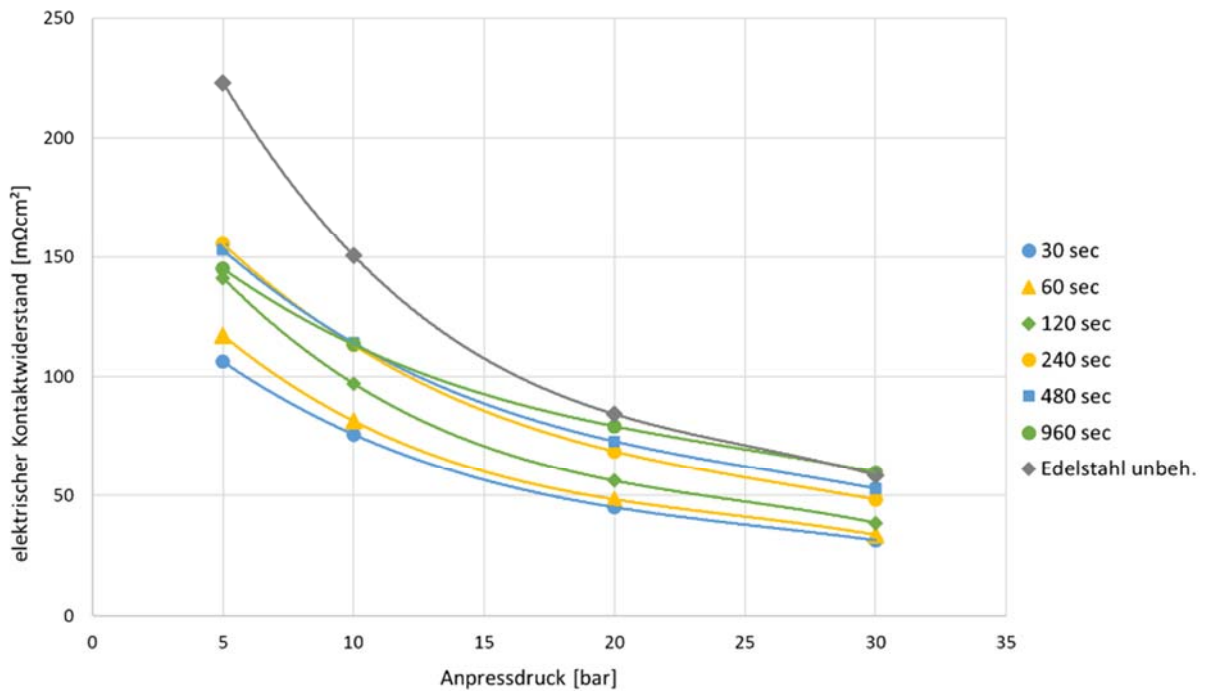


Abbildung 3.1.1: Kontaktwiderstände als Funktion des Anpressdrucks für plasmaelektrolytisch polierte Edelstahlproben verschiedener Prozessdauer.

Mit steigender Polierzeit erhöht sich der Kontaktwiderstand. Das Plasmapolieren führt zu einem im Vergleich zum unbehandelten Substrat niedrigeren Kontaktwiderstand aller plasmaelektrolytisch polierten Proben. Aufgrund des positiven Effekts des Plasmapolierens auf den elektrischen Kontaktwiderstand wurden im weiteren Verlauf die ermittelten Parameter (Spannung: 100 V; Elektrolyt: Ammoniumsulfat (5 wt%), Temperatur: 80 °C und Polierzeit 30sec (siehe auch Kapitel 3.4)) für die Versuche verwendet.

Optimierung der Struktur im Umformprozess

Durch Prägen wurden von Borit nv Edelstahlbleche (Material 1.4307) mit Strukturen (Dimplen) gefertigt. Diese Bleche weisen Felder mit unterschiedlichen Dimplehöhen (30µm, 40µm und 80 µm) und -anzahl auf. Dadurch soll eine Erhöhung der Kontaktfläche zur GDL und damit eine Senkung des elektrischen Kontaktwiderstands erreicht werden. Nach der Untersuchung des Einflusses der Struktur auf den elektrischen Kontaktwiderstand, erfolgte eine Einschätzung der optimalen Dimplehöhe und -verteilung zum Erreichen eines niedrigen Kontaktwiderstands.

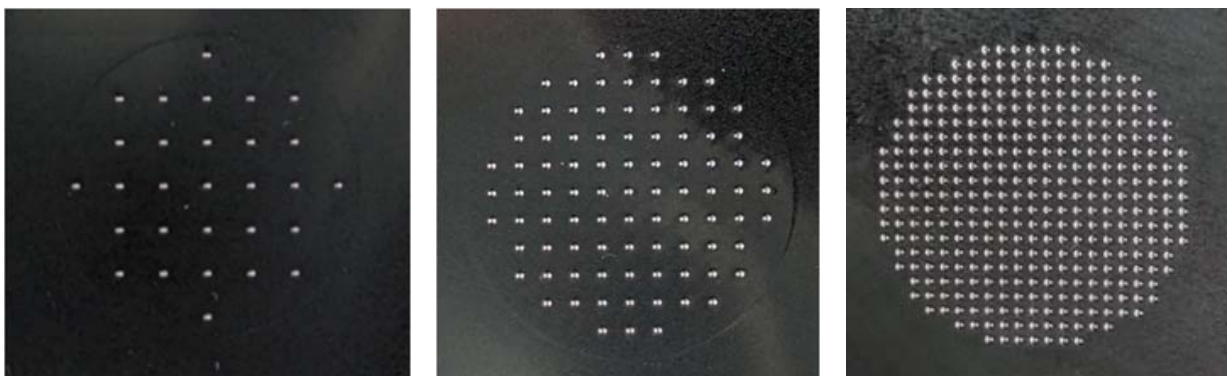


Abbildung 3.1.2: Beispiel dreier Felder mit unterschiedlicher Dimpleanzahl

Es wurden die Kontaktwiderstände zwischen den Proben und der GDL H23 der Freudenberg & Co. KG gemessen. Eine Dimplehöhe von 80 μm und 110 μm führte jedoch zu einer Beschädigung der GDL führt. Daher konnten lediglich die Proben mit geringerer Dimplehöhe bei der Auswertung berücksichtigt werden.

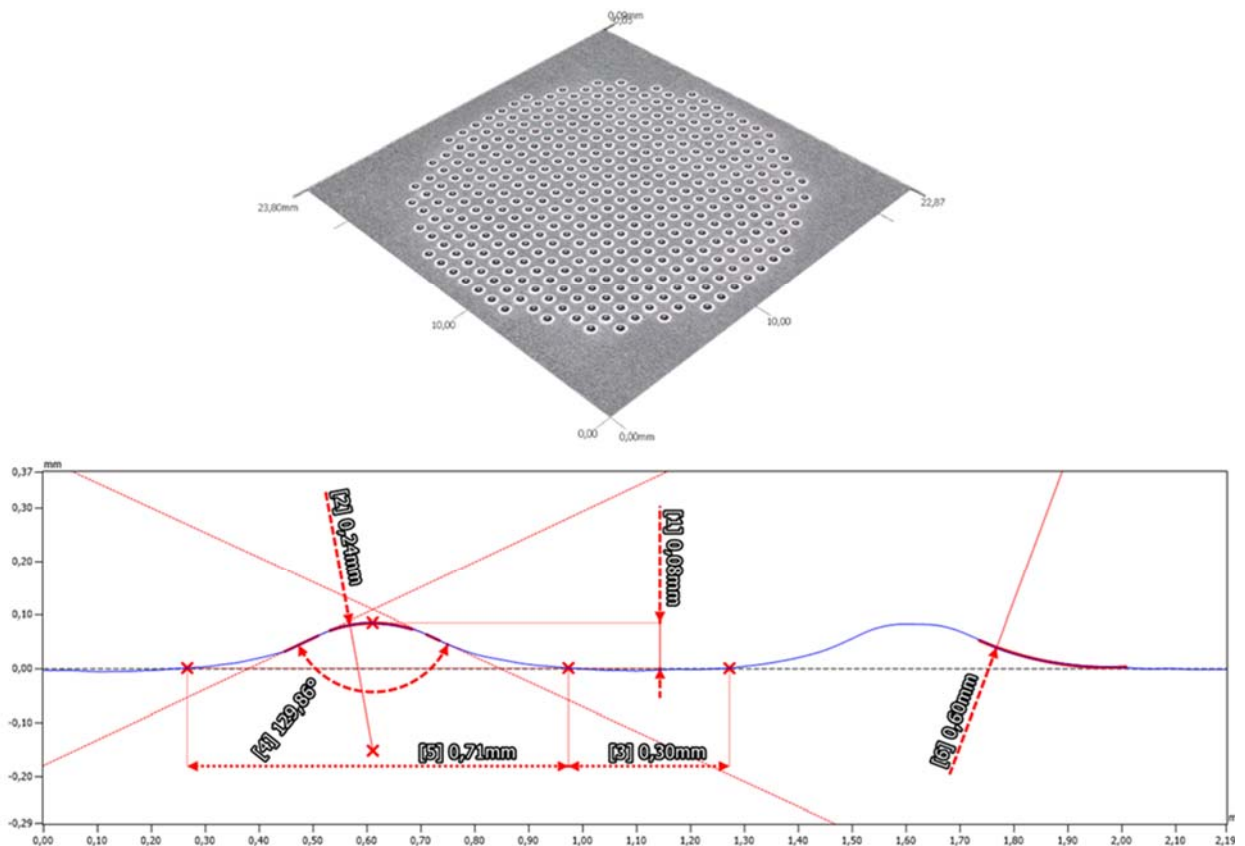


Abbildung 3.1.3.: Vermessung eines der Felder der Testplatte mit dem 3D-Profilometer Keyence VR-5200

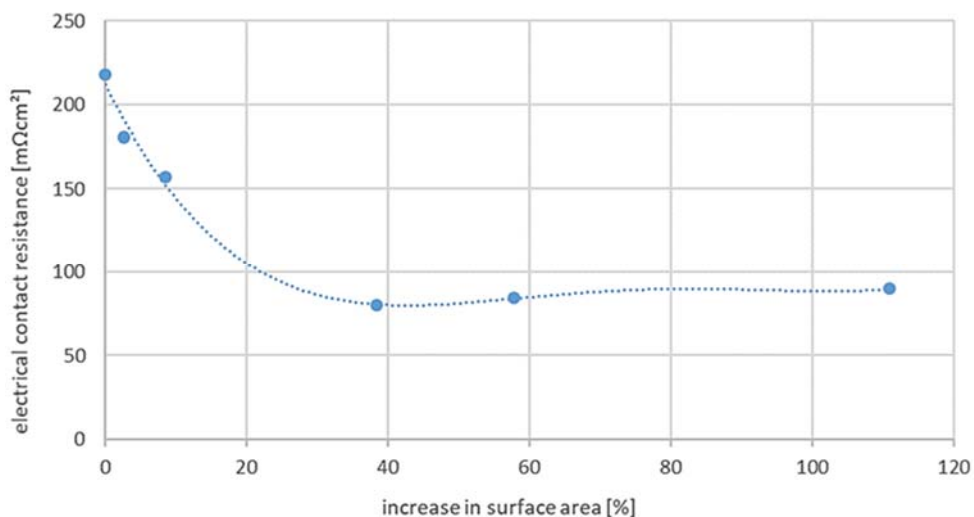


Abbildung 3.1.4.: Abhängigkeit des elektrischen Kontaktwiderstands von der Kontaktfläche bei einem Anpressdruck von 20 bar

Eine Strukturierung führt insgesamt unabhängig von Höhe der Dimple und ihrer Verteilung zu einer deutlichen Verringerung des elektrischen Kontaktwiderstands. In 3.1.2. ist die Abhängigkeit des elektrischen Kontaktwiderstands von der Zunahme der Kontaktfläche aufgetragen. Der Kontaktwiderstand sinkt mit Zunahme der Kontaktfläche bis zu einem Minimum (Flächenzuwachs von ca. 40 %). unabhängig von Höhe und Anzahl der Dimple. Im Vergleich zum unbehandelten Blech führt die Strukturierung zu einer Senkung des Kontaktwiderstands von bis zu ca. 63 % bei einer Flächenvergrößerung von 38 %. Eine Abhängigkeit von der Dimplehöhe konnte nicht nachgewiesen werden. Jedoch wurde eine weitere Senkung des Kontaktwiderstands bei einer weiteren Herabsenkung der Dimplehöhe (20 μm) erreicht.

Optimierung der Mikrostruktur durch Laserstrukturierung

Alternativ zu umgeformten Strukturen wurden Voruntersuchungen hinsichtlich der Machbarkeit einer Strukturierung durch einen Laserabtrag durchgeführt. Die Proben wurden von 4Jet Technologies zur Verfügung gestellt.

Dabei wurden Probeflächen mit dem Laser behandelt und die Laserparameter sowie Strukturformen variiert, um den Einfluss der Laserparameter auf die Oberflächenstrukturierung, die Benetzung und die Bildung einer Oxidschicht durch den thermischen Einfluss zu untersuchen. Das Probeblech teilt sich in 6 Felder auf, die wie in Abbildung 3.1.5 angegeben, verschieden behandelt wurden.

Probename	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Leistung	30 W	40 W	50 W	60 W	70 W	80 W
Geschwindigkeit	7,5 m/s					
Linienabstand	75 μm					
Struktur	X	X	O	O	O	O



X: Doppelte Bearbeitung (90° versetzt)



O: Gleichmäßige Matrix ($d_x=d_y$)

Abbildung 3.1.5: Parameter der untersuchten Felder auf dem Probeblech

In Abbildung 3.1.6 sind sowohl SEM Bilder des unbehandelten Edlestahls, eine Probe mit doppelter Bearbeitung und eine Probe mit gleichmäßiger Matrix jeweils mit einer 50, 200 und 900 facher Vergrößerung abgebildet.

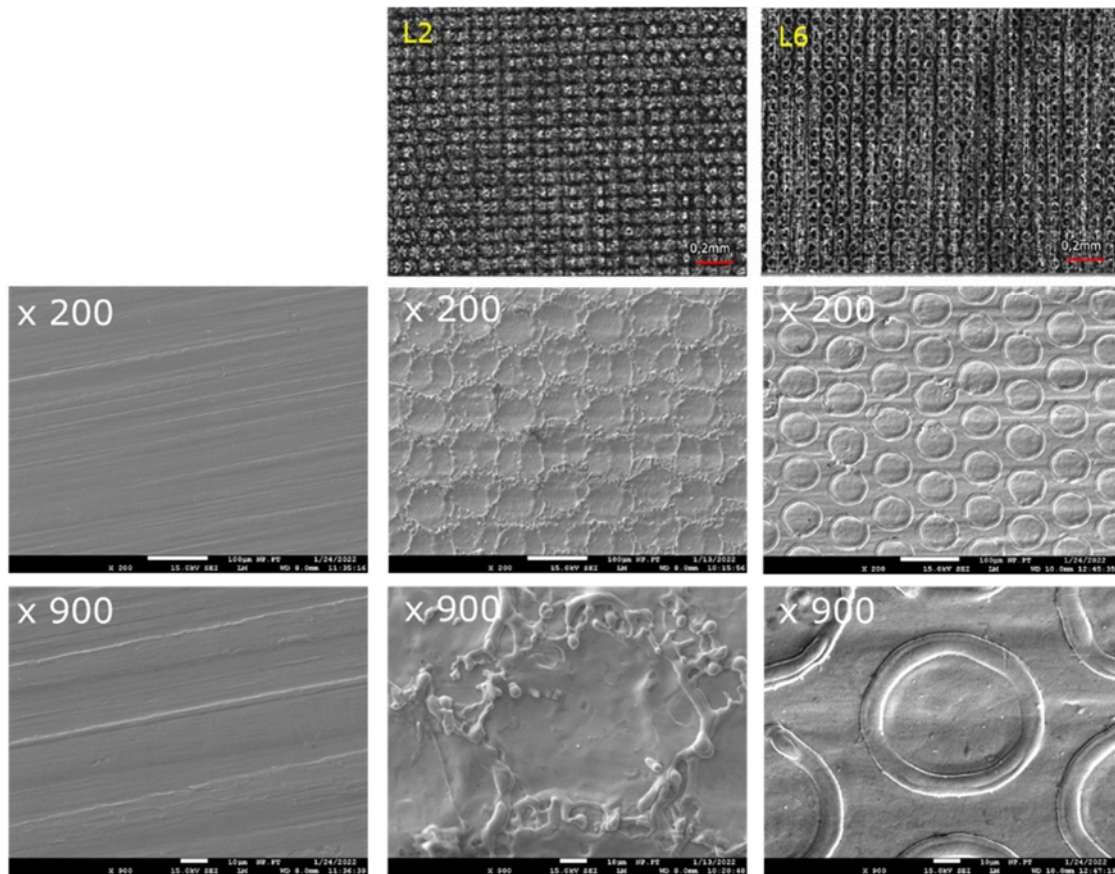


Abbildung 3.1.6.: Referenz unstrukturiert (links), Probe L2 (Mitte), Probe L6 (rechts)

Zunächst wurden der Wasserkontaktwinkel mit dem Goniometer OCA20 von Dataphysics vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.1.7 zu sehen. Durch eine Laserstrukturierung können die Benetzungseigenschaften zu hydrophoberen Oberflächen verändert werden und somit eingesetzt werden, um einen Wasserabtransport in der Zelle zu verbessern.

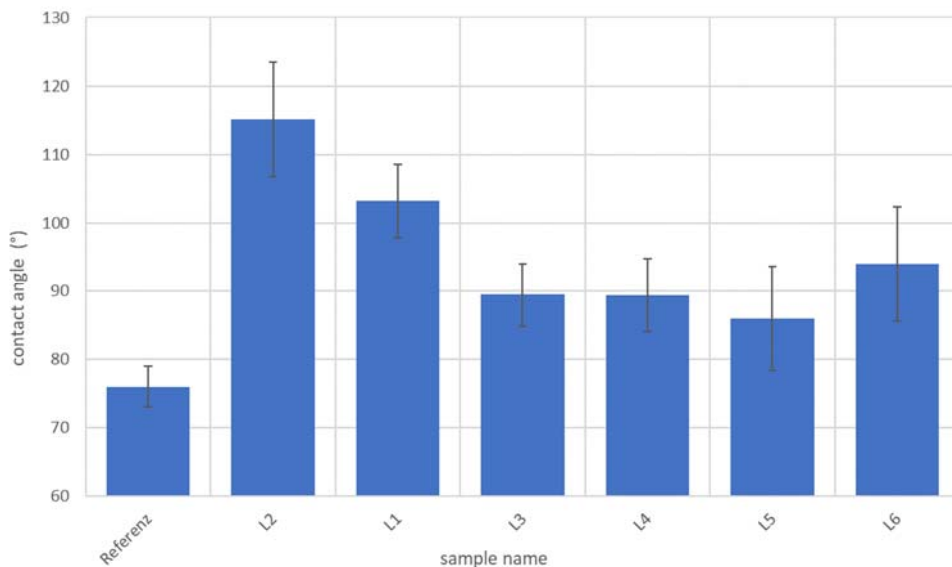
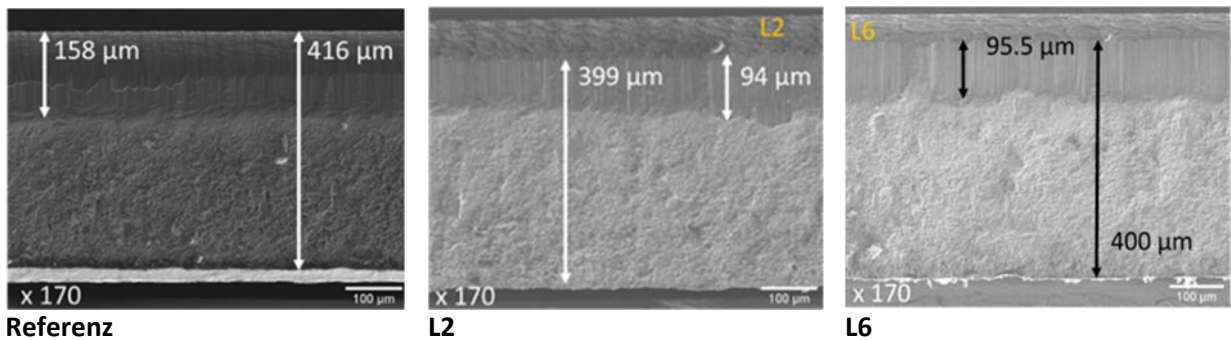


Abbildung 3.1.7.: Wasserkontaktwinkel der strukturierten Proben

Zur Untersuchung des Einflusses der Laserbearbeitung auf eine mögliche Oxidbildung durch den Wärmeeintrag wurden die Oberfläche der Proben zusätzlich mit EDX untersucht (Abbildung

3.1.8). Die laserbearbeiteten Proben zeigten im Vergleich zu der Referenz keinen erhöhten Gehalt an Sauerstoff an der Oberfläche im Vergleich zur Referenzprobe. Dies lässt die Vermutung zu, dass die laserbehandelte Bipolarplatten ohne Einschränkung bezüglich des elektrischen Kontaktwiderstands beschichtet werden können.



Chemische Zusammensetzung (wt%), top view										
	C	Si	S	Mn	N	Ni	Cr	Fe	Al	O
Ref	3.41	0.36	0.09	1.31	0.49	11.50	17.10	64.16	0.31	1.26
L2	4.08	0.45	-	1.41	-	11.05	17.22	63.15	0.59	2.04
L6	3.56	0.37	0.07	1.27	-	11.48	17.30	64.39	0.22	1.35

Abbildung 3.1.8: EDX-Messungen der gelaserten Proben; chemische Zusammensetzung (wt%), cross-section

Modell-Interface

Zunächst wurde eine Messzelle zum Verpressen von GDL-Materialien hergestellt. Durch das Anziehen der Schrauben kann der Anpressdruck variiert werden. Durch ein Sichtfenster ist es möglich mit einem konfokalen Scanner der NanoFocus AG die 3D-Oberfläche der GDL vor und nach dem Verpressen zu untersuchen (Abbildung 3.1.9.)



Abbildung 3.1.9: Messzelle im CAD-Modell (links) und ein Foto der Messzelle (rechts)

Für die Untersuchung wurden die H23 der Freudenberg & Co. KG, die in der PEMFC und die Sigracet 29 BC von SGL Carbon SE ausgewählt, da die beiden Materialien Unterschiede in Steifigkeit bzw. Elastizität der Strukturen zeigen. Dies lässt vermuten, dass die Anpassung der Oberflächenstrukturierung der BPP auf die gewählte GDL zu einer Verbesserung der Kontaktierung führen könnte.

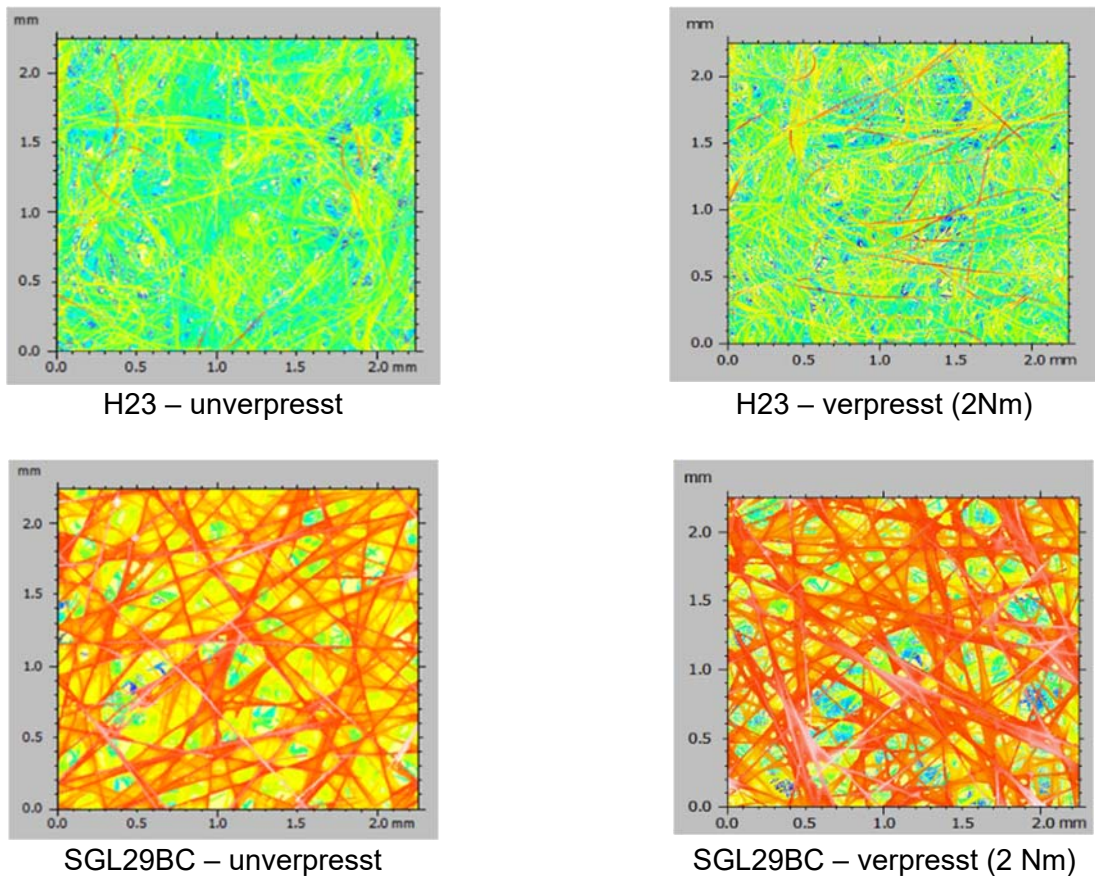


Abbildung 3.1.10: GDL in unverpresstem und verpresstem Zustand H23 (oben), 29BC (unten); 20fach vergrößert

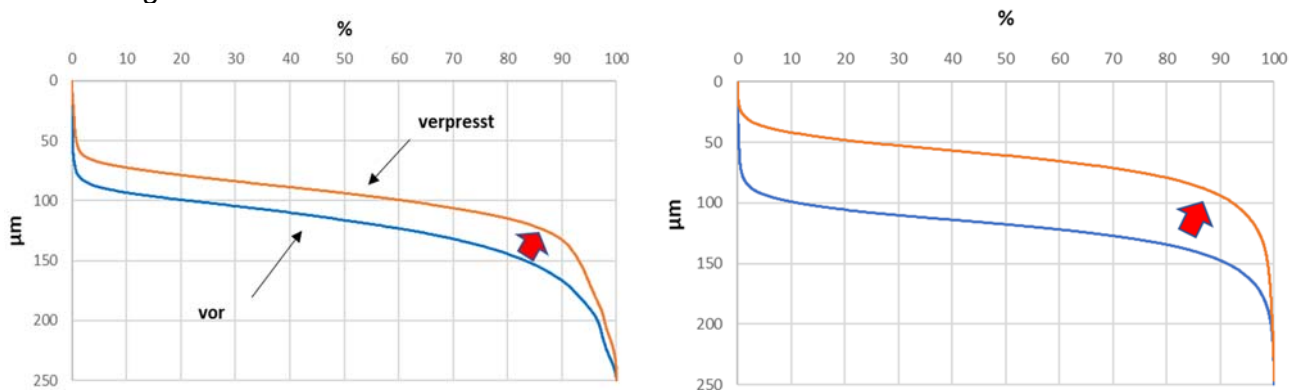


Abbildung 3.1.11: Abbott-Diagramm: 29BC (links), H23 (rechts)

Die Untersuchung der Topographien von H23 und SGL29BC zeigt eine ähnliche Anfangsverteilung der Fasern in der Oberfläche. H23 zeigt eine deutlich höhere Stauchung infolge höherer Elastizität des Materials im Vergleich zu SGL29BC. (Abbildung 3.1.10 und 3.1.11). Daraus ergibt sich ein geringeres Hohlvolumen und ein stärkerer Anstieg der Kontaktfläche (kontaktierende Fasern).

Im Hinblick auf die Abschätzung von, durch Mikro- bzw. Makrostrukturierungen, hervorgerufenen Kontaktwiderstandsänderungen des BPP-GDL-Systems wurde in Anlehnung an [5] ein Modell (Python) entwickelt, welches auf Basis der bekannten Formeln unter Vorgabe ausgewählter

oberflächenspezifischer Parameter, eine Vorhersage über die Einflüsse auf den Kontaktwiderstand treffen kann.

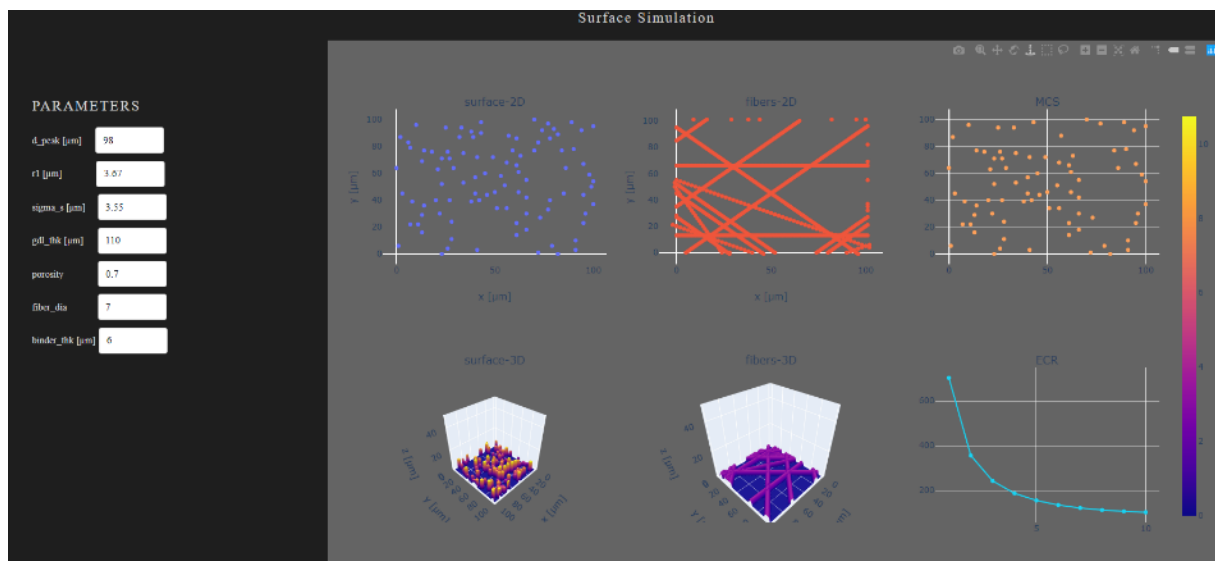


Abbildung 3.1.12: Oberfläche der Kontaktwiderstands-Modellierung (von l. o. nach r. u.: Mikrokontaktverteilung, GDL-Faserverteilung, Mikrokontakt-Faserschnittstellen, 3D-Modell Metalloberfläche, 3D-Modell GDL-Oberfläche, Verlauf des elektrischen Kontaktwiderstands)

In Abbildung 3.1.12 ist die Oberfläche des Berechnung-Tools dargestellt. Unter Vorgabe der durchschnittlichen Höhe der Rauheitsspitzen, dem Spitzenradius und der Anzahl an Rauheitsspitzen pro Quadratzentimeter sowie der spezifischen Parameter des genutzten GDL-Systems (Porosität, Dicke, Faserdurchmesser, Binder-Schichtdicke) lassen sich die Kontaktwiderstände verschiedener (Metall-) Oberflächen-GDL-Systeme relativ zueinander bestimmen.

Hierzu modelliert die Software für eine vordefinierte Fläche eine zufällige Verteilung von Rauheitsspitzen, welche dann mit der zufälligen GDL-Faser-Verteilung geschnitten und zu Mikrokontaktstellen kombiniert werden. Mittels der Hertz'schen Gleichungen werden, unter Berücksichtigung der plastischen und elastischen Verformung, die spezifischen elektrischen Kontaktwiderstände der einzelnen Mikrokontaktwiderstände berechnet und unter Annahme einer parallelen Verschaltung, zu einem Gesamtwiderstand zusammengerechnet.

Auf Basis der im Rahmen der Substratuntersuchungen (AP 3) gesammelten Kenngrößen bzgl. der Oberflächenbeschaffenheit bzw. des Rauheitsprofils der Oberflächen (R_a , R_z bzw. S_a , S_z) ist eine Überführung von vereinfachten, idealisierten Modelloberflächen in die Software möglich. Hierzu wird der Charakter der Substratoberfläche, beschrieben durch die genannten Parameter, mit den korrelierenden Stellgrößen des Modells (Spitzenanzahl, Form, mittlere Höhe) substituiert. Mit Hilfe des Modells ist eine Prognose bzw. Abschätzung der prozentualen Änderung des Kontaktwiderstands in Abhängigkeit der Verringerung des bspw. Mittenrauwerths mittels Plasmapolitur im Hinblick auf die reine mechanische Veränderung der Oberfläche möglich.

Untersuchung der MAX-Phasen Beschichtung bezüglich elektrischem Kontaktwiderstand und Korrosionsbeständigkeit

Vom Projektpartner INP wurden vier Proben mit MAX-Phasen-Beschichtung in der Sequenz Al-Ti-C also mit der ersten Al-Lage in direktem Kontakt mit der Stahloberfläche dem ZBT zur Verfügung gestellt. Diese unterscheiden sich in der Art der Vor- bzw. Nachbehandlung. Sie wurden plasmapoliert bzw. thermisch nachbehandelt (siehe Bildunterschrift Abbildung 3.1.4).

Zunächst wurde der Kontaktwiderstand im Ausgangszustand in Abhängigkeit von vier Anpressdrücken gemessen (Abbildung 3.1.13). Die Probe, die thermisch nachbehandelt jedoch nicht plasmapoliert wurde, weist den niedrigsten Kontaktwiderstand der vier gemessenen Proben auf (Abbildung 3.1.4). In Abbildung 3.1.1. konnte ein positiver Effekt des Plasmapolierens für unbeschichtete Substrate beobachten werden. Die Ergebnisse der beschichteten Proben lassen jedoch darauf schließen, dass das Plasmapolieren in Verbindung mit der thermischen Nachbehandlung zu einer Erhöhung des elektrischen Kontaktwiderstands führt. Grund dafür könnte, wie bereits in Kapitel 1.5 erwähnt, die Ausbildung einer für die elektrische Leitfähigkeit unvorteilhafte Zwischenschicht aus Aluminiumoxid und plasmapoliertem Stahl sein. Diese Oxidschicht wurde von MPIE nachgewiesen (Abbildungen 1.5.3 und 1.5.4).

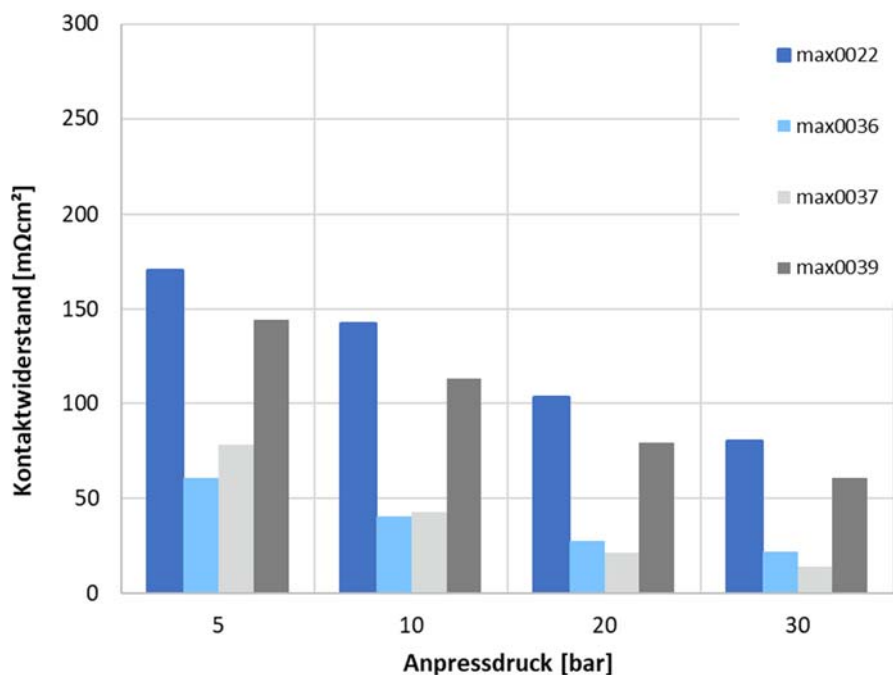


Abbildung 3.1.13.: Ergebnisse der Kontaktwiderstandsmessung der Proben mit MAX-Phasenbeschichtung im Ausgangszustand (MAX0022 plasmapoliert, ohne Nachbehandlung; MAX0039 plasmapoliert und thermisch nachbehandelt; MAX0036 ohne Vorbehandlung, ohne Nachbehandlung, MAX0037 ohne Vorbehandlung, thermisch nachbehandelt)

Zur Charakterisierung der Proben wurden zuerst Versuche in der Korrosionszelle mithilfe der Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV)-Methode durchgeführt. Dies erfolgte bei konstanter Temperatur von 80 °C und einem Protonenkonzentrationen der eingesetzten Schwefelsäure. Dabei wurden materialspezifische Strom-Spannungs-Kurven aufgenommen. Im zweiten Schritt wurden Dauerversuche (24 h) in der Korrosionszelle unter selbigen Bedingungen durchgeführt, um den Einfluss des Potentials über Zeit darzustellen. Im letzten Schritt erfolgt eine zweite LSV-Messung bei gleichen Bedingungen. In Abbildung 3.1.14. ist diese zweite Messung der Proben zu sehen. Laut DOE ist das Ziel eine Korrosionsstromdichte von $< 1 \mu\text{m}^2/\text{cm}^2$ zu erreichen. Alle vier Proben liegen unter diesem Zielwert.

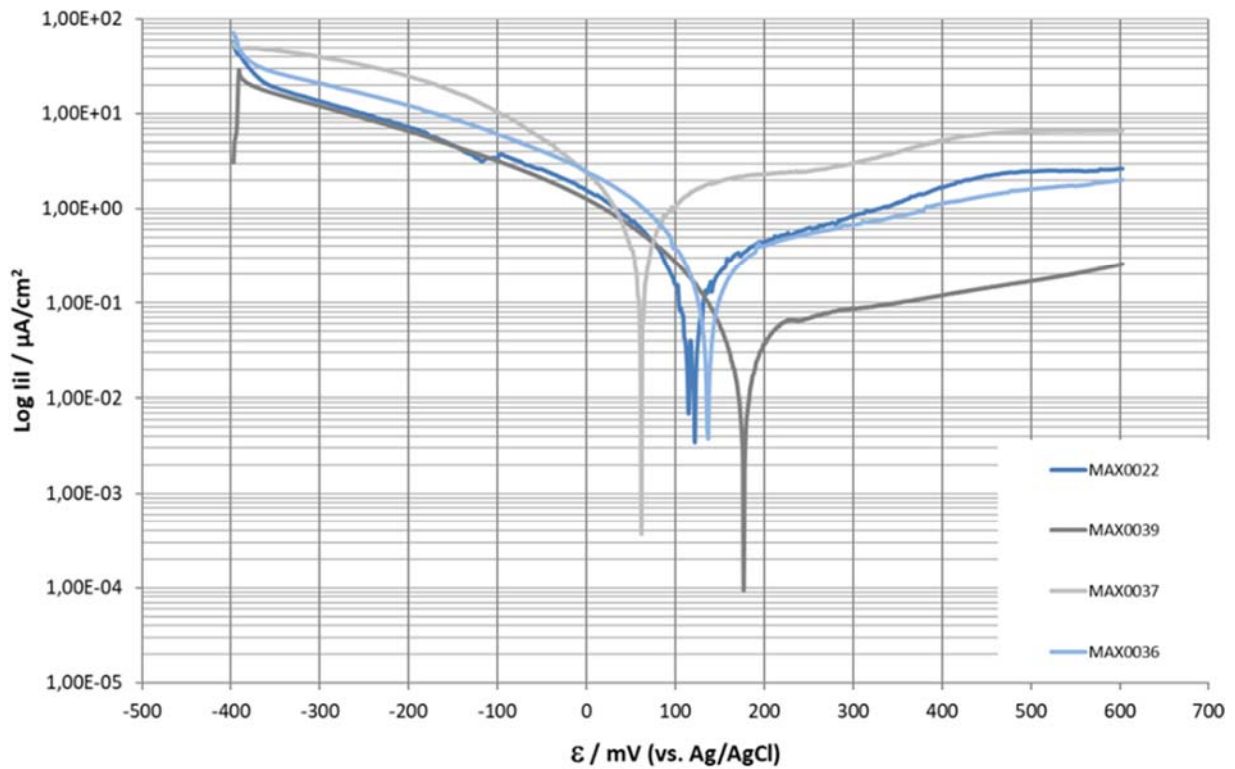


Abbildung 3.1.14.: Linear-Sweep Voltammetrie Messungen (Temperatur 80 °C, pH 3) (MAX0022 plasmapoliert, ohne Nachbehandlung; MAX0039 plasmapoliert und thermisch nachbehandelt; MAX0036 ohne Vorbehandlung, ohne Nachbehandlung, MAX0037 ohne Vorbehandlung, thermisch nachbehandelt)

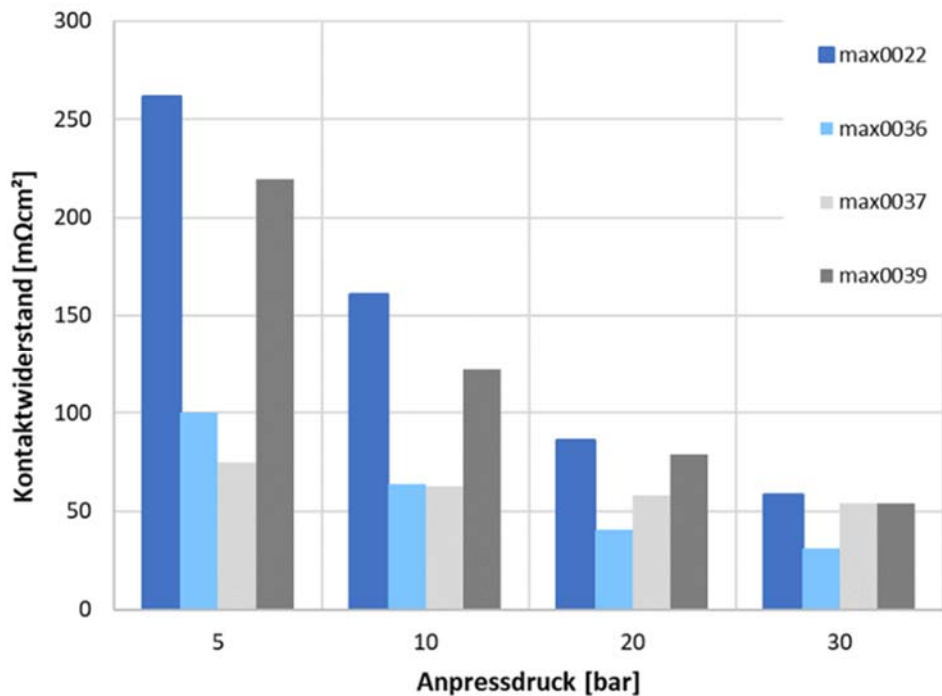


Abbildung 3.1.15.: Ergebnisse der Kontaktwiderstandsmessung der Proben mit MAX-Phasenbeschichtung nach der Belastung (MAX0022 plasmapoliert, ohne Nachbehandlung;

MAX0039 plasmapoliert und thermisch nachbehandelt; MAX0036 ohne Vorbehandlung, ohne Nachbehandlung, MAX0037 ohne Vorbehandlung, thermisch nachbehandelt)

In Abbildung 3.1.15 sind die elektrischen Kontaktwiderstände der vier Proben nach der Belastung zu sehen. Der negative Einfluss des Plasmapolierens ist weiterhin zu erkennen (Probe 0022 und 0039). Die Proben 0036 und 0039, die eine thermische Nachbehandlung erfahren haben, zeigen verglichen mit den Proben ohne Nachbehandlung geringere Korrosionsströme und elektrische Kontaktwiderstände. Eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit der nachbehandelten Proben konnte auch in AP 2.2. nachgewiesen werden. Durch die thermische Nachbehandlung kommt es zur Bildung der MAX-Phasen-ähnlichen Strukturen und damit zu einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit.

AP3.4 Anpassung der Rauheit von DC06 mittels PEP-Prozess (INP)

Die Oberflächenbeschaffenheit der metallischen Substrate sollte unter AP3.4 unter Anwendung des plasmaelektrolytischen Polierens optimiert werden. Der Prozess des plasmaelektrolytischen Polierens ist in Abbildung 3.4.1 a schematisch dargestellt. Das mit mehreren 100 V polarisierte Werkstück taucht hierbei in einen Elektrolyten und fungiert als Anode. Das Reaktionsgefäß aus Edelstahl dient als Kathode.

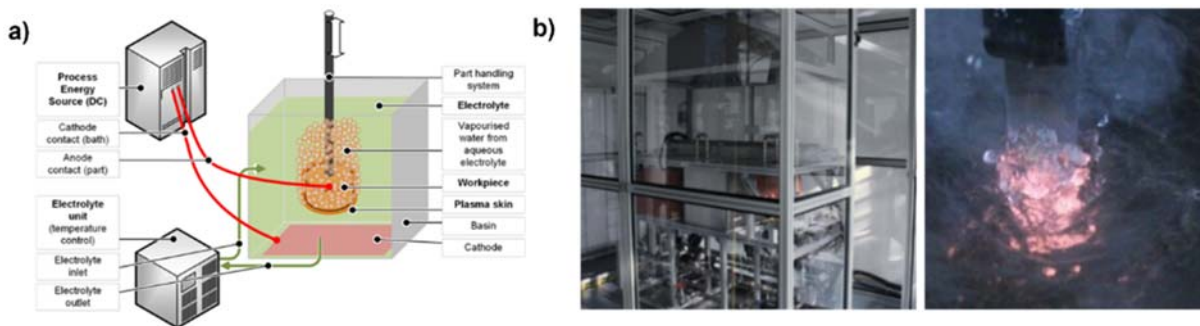


Abbildung 3.4.1: a) Schema des Plasmaelektrolytischen Polierens (PeP) entnommen von H.-P. Schulze, H. Zeidler, O. Kröning, F. Böttger-Hiller, M. Herzig, *International Journal of Material Forming* **2022**, 15., b) Fotoaufnahme des Versuchsaufbaus am INP und eines sich in der Politur befindlichen Stahlwerkstücks.

Das Verhältnis der über den Elektrolyten in elektrischem Kontakt stehenden Oberfläche zwischen Anode und Kathode liegt üblicherweise bei weniger als 10% ($A_{\text{Anode}}/A_{\text{Kathode}} < 0,1$). Durch den einsetzenden Stromfluss und die in Folge der geringen Anodengröße hohe Stromdichte an der Anode kommt es um das Werkstück zur starken Erhitzung des wässrigen Elektrolyten. Hierdurch kommt es zur Ausbildung einer dynamischen Gashülle um das Werkstück. Das sich innerhalb der Gashülle ausbildende Plasma (Abbildung 3.4.1 b) führt in Kombination mit den elektrochemischen Oxidationsprozessen am Werkstück zur Abtragung von Materialspitzen und folglich zu einer Reduktion der Rauheit der Werkstoffoberfläche auf der Nanometerskala.

Im Rahmen dieses Vorhabens wurden Edelstahl- und Aluminiumsubstrate plasmaelektrolytisch poliert. Basierend auf Literaturrecherche wurden die Prozessparameter Spannung, Zusammensetzung, Leitfähigkeit und Temperatur des Elektrolyten hinsichtlich eines stabilen Plasmas über die Prozesszeit von mindestens 1000 s optimiert. Als bestmögliche Parameter für die Ausbildung eines stabilen Plasmas bezüglich der plasmaelektrolytischen Politur des Aluminiums wurde eine wässrige Lösung aus NH_4Cl (10%), KCl (4%) und Oxalsäure (3%) bei einer Prozesstemperatur von 70 °C ermittelt. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten betrug hierbei

470 mS/cm. Als weitere geeignete Prozessparameter wurde eine Spannung von 300 V und ein Stromfluss von 2-4 A ermittelt. Leider ist es im Rahmen dieses Projekts nicht gelungen, die Oberfläche der Aluminiumproben homogen zu behandeln. Daher liegen die ermittelten Rauheiten R_a für plasmaelektrolytisch polierte Aluminiumproben in der gleichen Größenordnung wie deren statistischer Fehler, weshalb deren Aussage fraglich ist. Wenngleich mittels XPS-Untersuchungen (siehe AP 1.5, Abbildung 1.5.1) festgestellt werden konnte, dass Kontaminationen mittels plasmaelektrolytischer Politur effektiv und rasch (Prozesszeit 60 s) entfernt werden können, so ist die Ausbildung einer Oxidschicht aufgrund der Arbeit in wässrigem Elektrolyten insbesondere für Werkstücke aus Aluminiumlegierung unvermeidbar und von Nachteil.

Als optimale Parameter für die plasmaelektrolytische Politur von Edelstahlsubstraten (1.4301), welche über die Prozesszeit eine stabile Entladung zwischen Werkstückoberfläche und Elektrolyt erlaubte, wurde eine ca. 5%ige $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung einer Leitfähigkeit von 120 mS/cm bei einer Temperatur von 80 °C identifiziert. Bei der Verwendung des Elektrolyten dieser Zusammensetzung erwies sich eine Spannung von 100 V als zielführend für einen stabilen PeP-Prozess. Mit diesen Parametern wurde nun die Oberflächenrauheit R_a in Abhängigkeit von der Polierzeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.4.2 dargestellt. Die Rauheiten wurden hierbei Stahlsubstrate (1.4301) Korund-gestrahlt (Korngröße 1 μm), anschließend mittels wässrigem Ultraschallbad gereinigt (15 min) und schließlich für verschiedene Zeiten plasmaelektrolytisch poliert. Im Anschluss an die Politur wurde die Werkstückoberfläche durch Spülen mit deionisiertem Wasser von Elektrolytanhaftungen befreit. Exemplarisch für alle Messungen ist in Abbildung 3.4.2 a ein dreidimensionaler Plot der Weißlichtinterferometrie gezeigt, auf dessen Basis die Rauheit R_a bestimmt wurde. Die Rauheiten als Funktion der Polierzeit sind in Abbildung 3.4.2 b dargestellt. Durch die Vorbehandlung mittels Sandstrahlen lag die initiale Rauheit der verwendeten Substrate bei $R_a = 128 \text{ nm}$. Durch den einsetzenden plasmaelektrolytischen Polierprozess wurde die Rauheit Oberfläche zunächst in den ersten 30 s bzw. 60 s auf ca. 210 nm bis 230 nm erhöht. Anschließend wurde die Rauheit bis zu einer Prozesszeit von 480 s auf einen Schwellwert von $R_a = 175 \text{ nm}$ reduziert, welcher über die Prozesszeit von 1000 s nicht weiter verringert wurde.

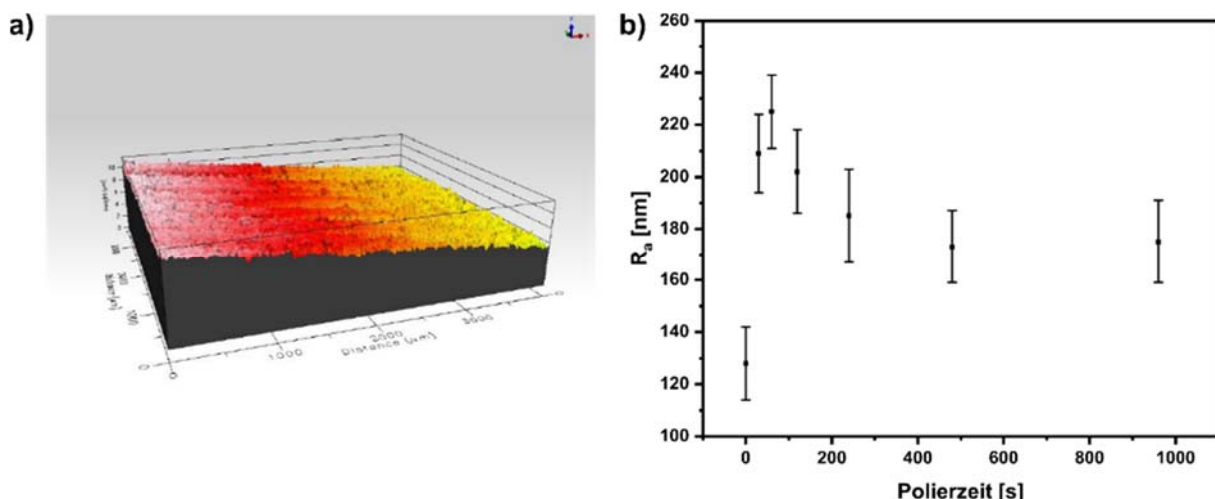


Abbildung 3.4.2: a) Exemplarische Weißlichtinterferometrieaufnahme eine plasmaelektrolytisch polierten Edelstahl-Probe (100 V, 2 min, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), b) Rauheit R_a von 1.4301 Stahlsubstraten als Funktion der Polierzeit (100V, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

Der Einfluss der unterschiedlichen, plasmaelektrolytisch polierten Werkstoffoberflächen auf den Kontaktwiderstand wurde mittels Messung des Durchtrittswiderstandes und des Gesamtwiderstandes bei unterschiedlichen Anpressdrücken (siehe AP 3.1) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.1.1 gezeigt. Im Vergleich zum unbehandelten Substrat sind die die Kontaktwiderstände aller plasmaelektrolytisch polierten Proben geringer. Das heißt, das plasmaelektrolytische Polieren hat einen positiven Einfluss auf den Kontaktwiderstand. Der geringste Widerstand ist für die Probe gemessen worden, welche nur 30 s plasmaelektrolytisch poliert wurde. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass ein homogenes Aufrauen der Oberfläche sich günstig auf den Kontaktwiderstand auswirkt.

Des Weiteren wirkt sich das Entfernen von anhaftenden Verunreinigungen positiv auf den Kontaktwiderstand aus. Um dies zu belegen wurden XPS-Untersuchungen an den plasmaelektrolytisch polierten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen des unbehandelten Werkstoffs und des Werkstücks mit dem geringsten Kontaktwiderstand (Prozesszeit 30 s) sind in Abbildung 3.4.4 gezeigt. Anhand der Elementverteilungen in Abbildung 3.4.4 a ist zu erkennen, dass sich an der Oberfläche der unbehandelten Probe neben Kohlenstoff-basierten Verunreinigungen maßgeblich Eisen, Nickel und Chrom, z.T. als oxidische Spezies, befinden. Durch die plasmaelektrolytische Politur wurde der Anteil kohlenstoffbasierter Verunreinigungen leicht reduziert. Es ist ferner zu erkennen, dass der Sauerstoffanteil an der Oberfläche durch den PeP-Prozess deutlich steigt. Des Weiteren steigt das Verhältnis von Cr zu Fe, während das Verhältnis von Ni zu Fe nahezu nicht durch den PeP-Prozess beeinflusst wird (Abbildung 3.4.4 b). Dies deutet darauf hin, dass durch die plasmaelektrolytische Politur maßgeblich Eisen vom Werkstoff entfernt wurde und der Anteil an Cr an der Oberfläche sich nicht oder weniger verändert. Es wird demnach vorzugsweise Eisen aus der Stahloberfläche entfernt.

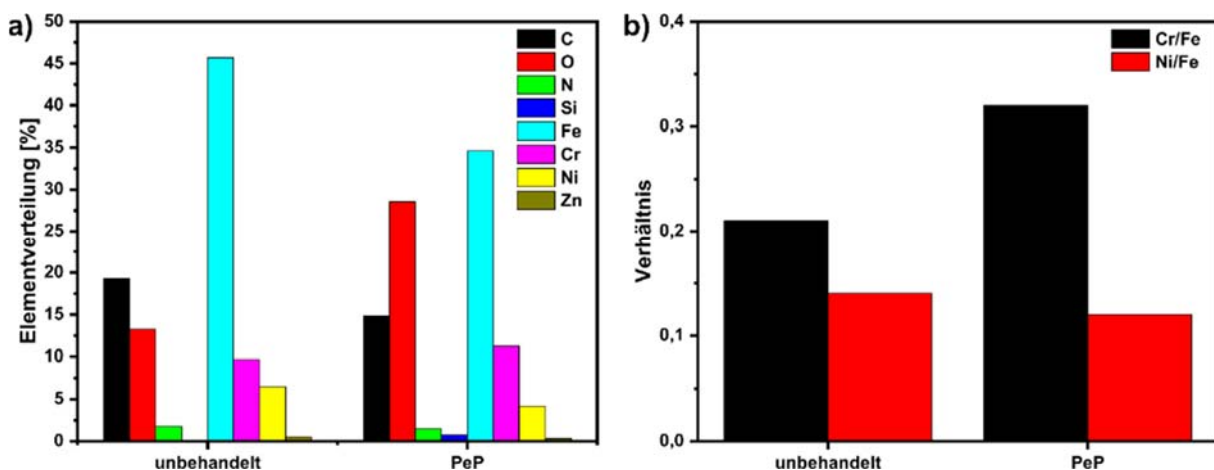


Abbildung 3.4.4: XPS-Untersuchungen einer unbehandelten Edelstahlprobe und einer plasmaelektrolytisch polierten (Prozesszeit 30 s) Probe. a) Elementverteilungen und b) Cr/Fe und Ni/Fe-Verhältnisse an der Oberfläche.

Der erhöhte Sauerstoffanteil an der plasmaelektrolytisch polierten Werkstoffoberfläche deutet auf die (erneute) Ausbildung einer nativen Oxidschicht der Stahlbestandteile nach der erfolgten Politur in wässrigem Elektrolyten hin. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist diese Oxidschicht Grund für verminderte Adhäsion der Ti-Al-C-Schicht auf dem polierten Substrat. Die ermittelten Kontaktwiderstände bei unterschiedlichen Anpressdrücken für zwei verschiedenen plasmaelektrolytisch polierte Edelstahlsubstrate (Prozesszeit 0,5 und 16 min) und eine

plasmaelektrolytisch polierte (Prozesszeit 30 s) und anschließend mit Ti-Al-C-beschichtete Probe sind in Abbildung 3.4.5 gezeigt.

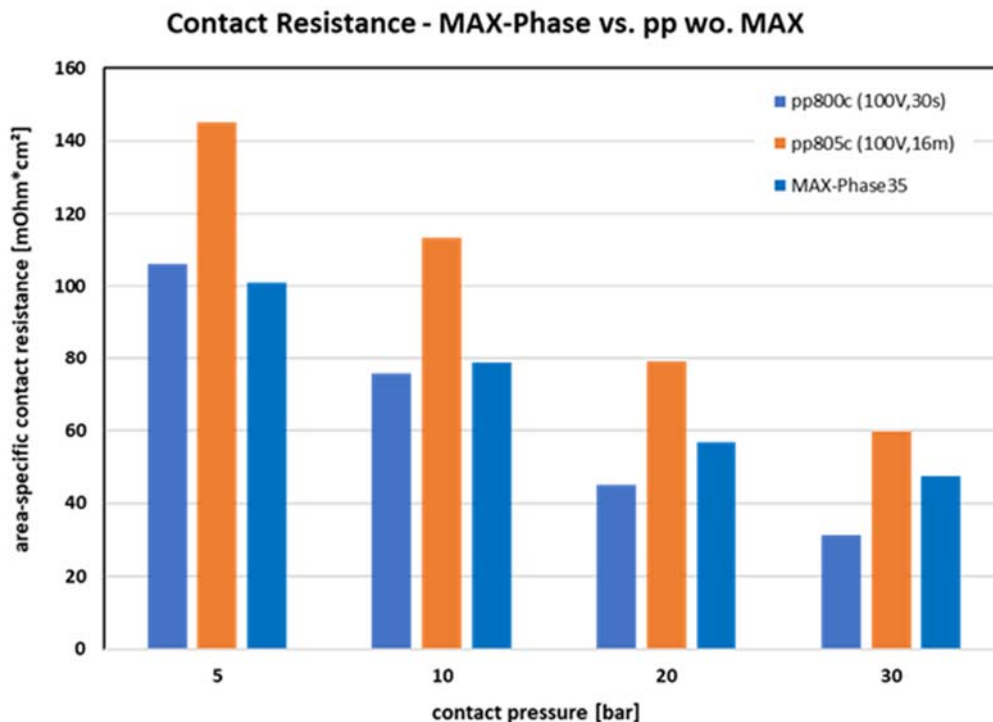


Abbildung 3.4.5: Kontaktwiderstände bei unterschiedlichen Anpressdrücken für zwei verschieden plasmaelektrolytisch polierte Edelstahlsubstrate (Prozesszeiten 0,5 min und 16 min) und eine plasmaelektrolytisch polierte (Prozesszeit 30 s) und anschließend mit Ti-Al-C-beschichtete Probe.

Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Anpressdruck der Kontaktwiderstand der beschichteten, plasmaelektrolytisch polierten Probe steigt. Dies indiziert partielle Adhäsionsprobleme der Schicht, in dessen Folge der Kontaktwiderstand steigt. Als Resultat der Untersuchungen führt die plasmaelektrolytische Politur demnach zu einer signifikanten Verringerung des Kontaktwiderstandes unbeschichteter Stahlsubstrate. Durch die Ausbildung einer sauerstoffreichen Grenzschiicht zwischen Substrat und Beschichtung ist allerdings die Adhäsion der Schicht vermindert, was zu einem relativen Anstieg des Kontaktwiderstandes insbesondere bei höheren Anpressdrücken führt.

AP 4: Herstellung von korrosionsstabilen Platten und Vermessung in der PEMFC (ZBT)

Herstellung korrosionsstabiler Halbplatten für die Baltic-qCf

Abschließend wurden im Rahmen des Projekts zwei, für den Einsatz in der PEMFC vielversprechende, Schicht-Stapel-Systeme für einen in-situ Dauerversuch (ca. 400h) ausgewählt.

Für die Überführung der Schichtsysteme in das Brennstoffzellendesign wurden von Seiten der FS1, für die Verspannung in der Baltic-qCf konzeptionierte, umgeformte metallische Einleger (SS316L) bereitgestellt. Diese wurden anschließend entsprechend der ausgewählten Parameter unter der Leitung von FS2 entsprechend vorbehandelt und beschichtet.

Hierbei erwies sich insbesondere die thermische Nachbehandlung als kritisch welche zu einer Ablösung der Schichten von dem fein umgeformten Substratmaterial führte. Somit erfolgte die

weitere Herstellung der PEMFC-Einleger zunächst ohne thermische Nachbehandlung. Die Vorbehandlung mittels Plasmapolitur führte ebenfalls zu einer Verringerung der Adhäsion der aufgetragenen Schichtstapel an das Substrat (s. Abbildung 4.1. rechts). Hier konnten bereits bei oberflächlichen optischen Untersuchungen mittels (Konfokal-) Mikroskopie Fehlstellen, sowohl in Steg- als auch Kanalbereichen in der Nähe kritischer Biegeradien, in der Beschichtung lokalisiert werden.

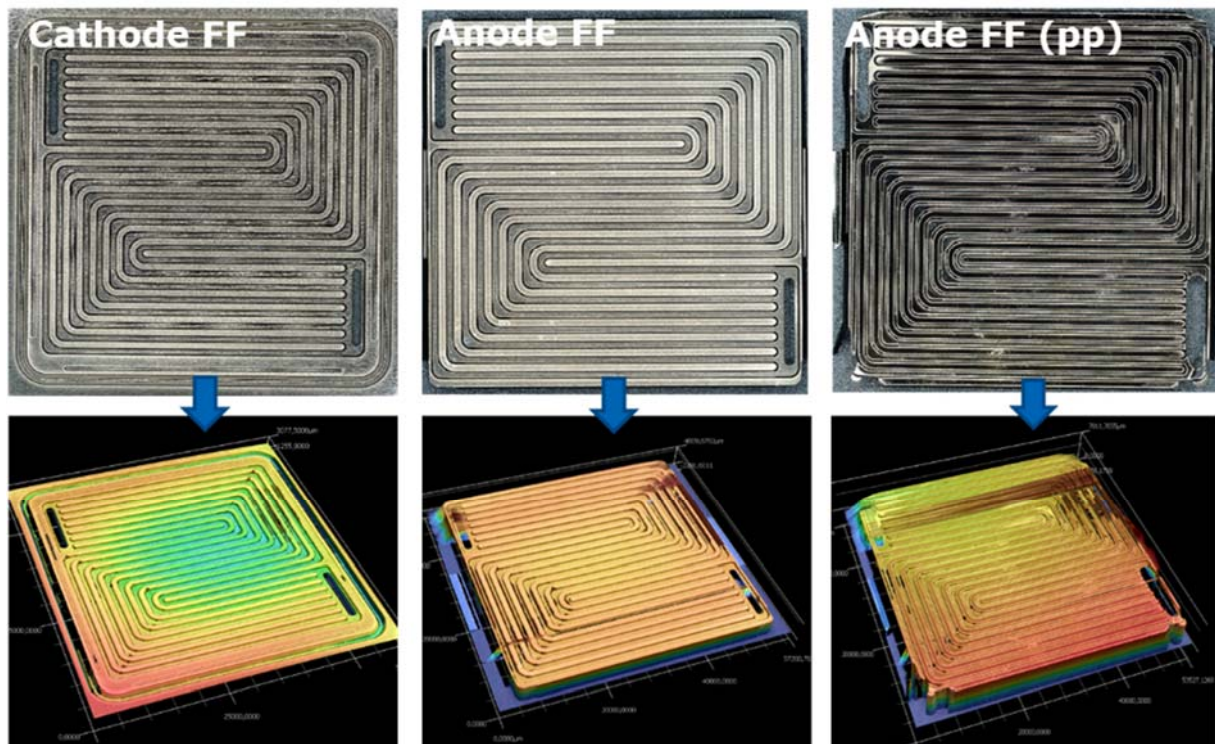


Abbildung 4.1.: Beschichtete Einleger für die Baltic-qCf (l. Kathode, m. Anode, r. Anode mit Vorbehandlung Plasmapolitur)

Die in Abbildung 4.1. links und m. dargestellten Bleche stellen hingegen optisch fehlerfrei beschichtete Einleger für Kathode und Anode dar, deren in-situ-PEMFC Untersuchung hinsichtlich ihrer Korrosionsstabilität und Leistungscharakteristik im Folgenden beschrieben wird.

Dauerversuch in der PEMFC

Die beiden Einlegerpaare konnten in einer 25cm² Baltic-Messzelle verspannt werden ohne eine feststellbare Beeinträchtigung der Beschichtung, infolge der erhöhten einwirkenden mechanischen Spannkkräfte - insbesondere vorherrschend an dem anodenseitigen Einleger, hervorzurufen (s. Abbildung 4.2. links.).

Die aufgebaute Zelle wurde in einer Baltic-qCf verspannt und in die Teststandsumgebung (FS1) eingebaut (Greenlight G40) (s. Abbildung 4.2. rechts).

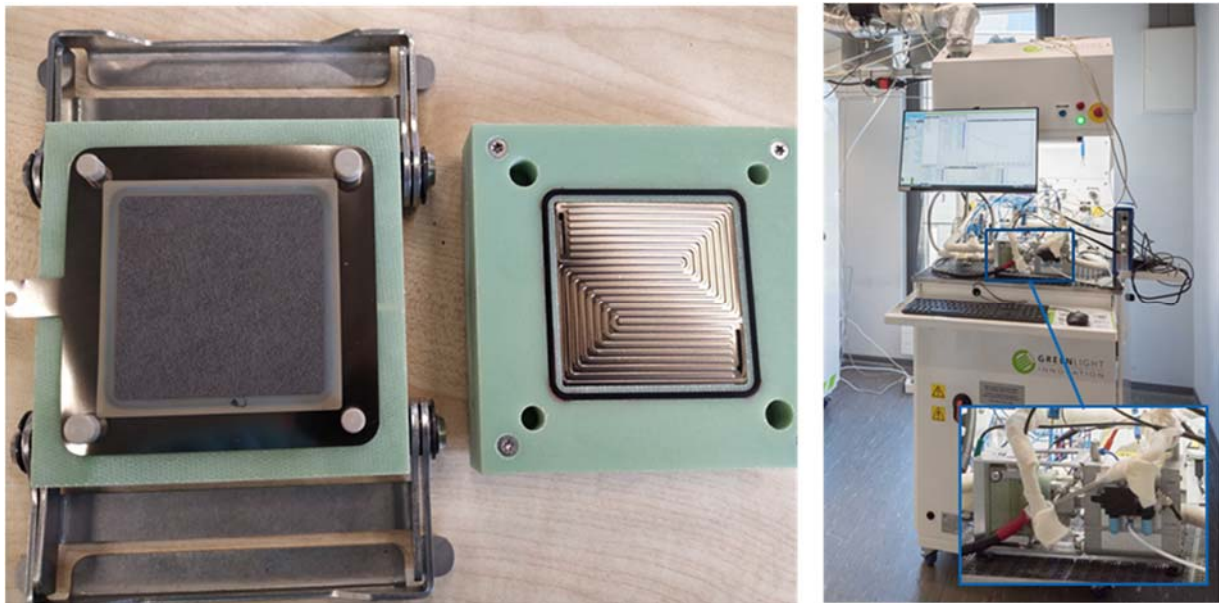


Abbildung 4.2.: Baltic-Messzelle mit verbauten beschichteten Einlegern (Kathodenblech + MEA l. und Anodenblech r.) (l.) und Greenlight G40 Teststand mit installierter Baltic-qCf (r.)

Referenzsysteme

Zur Einordnung der Performance des beschichteten Flussfeldeinlegers wurden zunächst Voruntersuchungen mit graphitischen Standard-Flussfeldern für die Baltic-qCf (im Folgenden REF-I), sowie mit unbeschichteten metallischen Edelstahl-Einlegern (SS316L) durchgeführt (im Folgenden REF-II).

Alle Systeme wurden mit den gleichen Membran-Elektroden-Aufbauten (MEA) aus der gleichen Charge gefahren um Unterschiede hinsichtlich der elektrochemischen Charakteristika der MEA zu minimieren. Die Zellen wurden in der Baltic-qCf auf 3,5bar verpresst. Dies entspricht einer Verpressung der Komponenten mit einer Spannkraft von ca. 1MPa.

Betrieb der Brennstoffzellen

Die Brennstoffzellen wurden mit denselben Parametern betrieben und zu Beginn einer Dichtigkeitsprüfung gegenüber der Umgebung und hinsichtlich Crossover zwischen Anode und Kathode geprüft. Im Anschluss wurden die MEA mittels einer standardisierten Break-In Prozedur eingefahren und hinsichtlich einer kontinuierlich konstanten Zellspannung bei 600mV (+/- 1mV über 30min) vorkonditioniert.

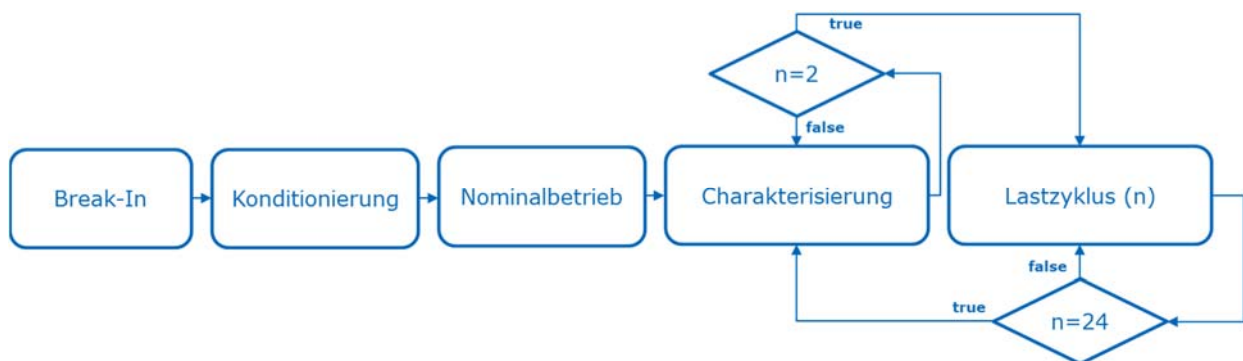


Abbildung 4.3.: Schematische Darstellung des Betriebsablaufs während der Langzeit-PEMFC-Messung

Der anschließende Betrieb (s. Abbildung 4.3.) gliederte sich in alternierende Charakterisierungs- und Lastzyklen.

Der Charakterisierungszyklus gliederte sich in zwei, redundante sukzedane Charakterisierungsprotokolle. Diese setzen sich zusammen aus der Ermittlung der maximal erreichbaren Stromdichte bei 300mV Zellspannung, der anschließenden Aufnahme einer galvanostatisch geführten Strom-Spannungs-Kennlinie (hohe Stromdichte zu niedriger Stromdichte), der Ermittlung der elektrochemischen Impedanz-Spektren (10kHz – 100mHz) in definierten Betriebspunkten in Abhängigkeit von der ermittelten maximalen Stromdichte und der Aufnahme von insgesamt vier Cyclo-Voltammogrammen (0/50mV – 900 mV bei 20/100 mV/s à 20 Zyklen) gegen die Anode bei simultaner Stickstoffbeaufschlagung der Kathode. Zwischen allen Messungen wurde die Zelle zunächst für 10min im Betriebspunkt bei 650mV konditioniert.

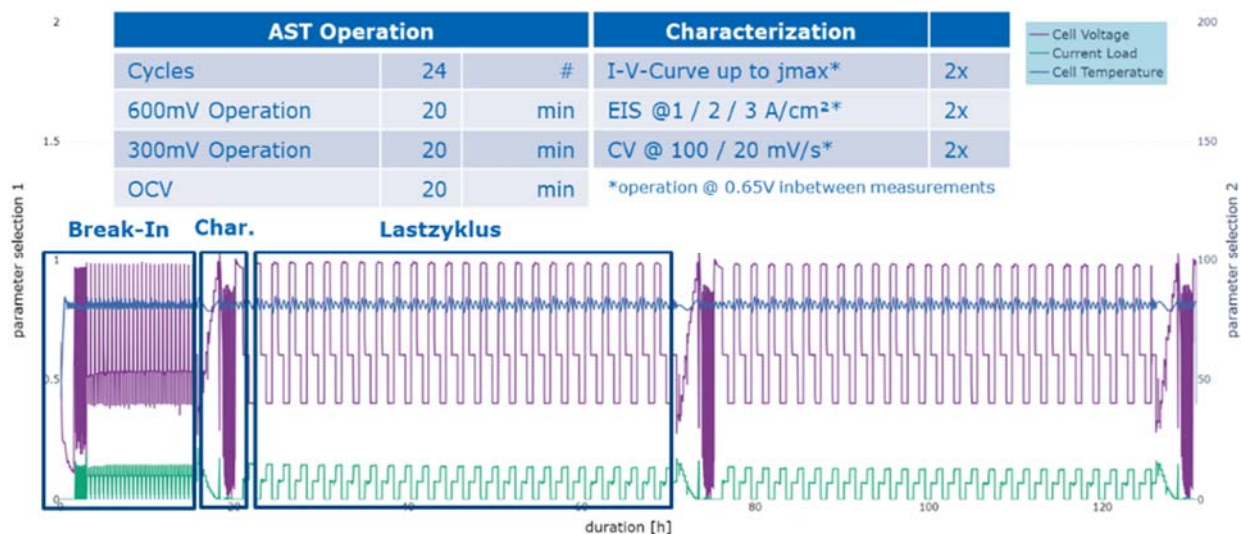


Abbildung 4.4.: PEMFC-Betrieb während Langzeittest über 120h (Zellspannung [V] (lila), Stromstärke [A] (grün), Zelltemperatur [°C] (blau) sowie zeitlicher Ablauf des AST-Charakterisierungsprotokolls mit Einteilung der Betriebspunkte

Der Lastzyklus staffelte sich in einen Betrieb von jeweils 20 min bei Leerlaufspannung (OCV), bei einer potentiostatisch eingestellten Betriebsspannung von 600mV und einer anschließenden Reduktion der Betriebsspannung auf 300mV.

In Abbildung 4.4. ist ein Teil des durchgeführten Betriebs (Parameter: Zellspannung, Zelltemperatur, Stromstärke gegenüber Betriebsdauer), sowie eine Erläuterung der durchgeführten Untersuchungen zusammenfassend dargestellt.

Ergebnisse

Die Kathode des Messaufbaus mit der beschichteten Probe (im Folgenden MAX-I) wies bei der initialen Dichtigkeitsprüfung der Zelle eine erhöhte Undichtigkeit gegenüber den üblich verwendeten graphitischen Einlegern (REF-I) auf, welche dem Einlegeraufbau geschuldet ist. Eine marginal schwächere Ausnutzung der Kathodengase und ein Anstieg der somit hervorgerufen Überspannungen in der Halbzelle ist demnach zu erwarten wird jedoch auf Grund der hohen gewählten Luft-Stöchiometrie als vernachlässigbar erachtet. Anschließend wurde die Zelle gemäß dem im vorigen Absatz erläuterten Versuchsablaufs konditioniert, charakterisiert und betrieben.

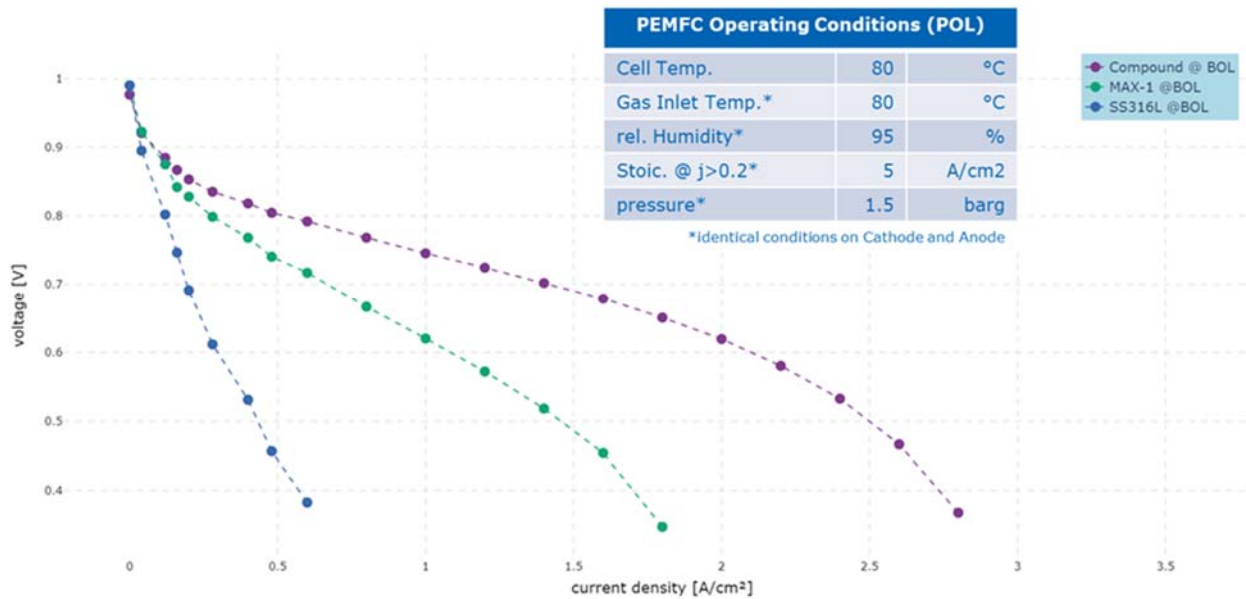


Abbildung 4.5.: Strom-Spannungs Kennlinien (Betriebsparameter s. Tabelle) der vermessenen Baltic-Messzelle mit Flussfeldstruktur aus Graphit (lila), SS316L (blau), beschichtetes SS316L (grün)

In Abbildung 4.5. ist die über die während des initialen Charakterisierungs-Zyklus, über die redundante Aufnahme gemittelte, Strom-Spannungs-Kennlinie des beschichteten Systems (grün) gegenüber den ermittelten Kennlinien der Referenzsysteme I und II aufgetragen. Hier zeigt sich im Vergleich zu den üblicherweise in der Baltic eingesetzten Graphit-Flussfeldern (lila) eine deutliche Verschlechterung im Spannungs- bzw. Leistungsverhalten der Zelle. Das MAX-I-System erreicht eine Grenzstromdichte von 1.8 A/cm² gegenüber den fast 2.8 A/cm² des Graphit-Systems (REF-I). Auf Grund der an die graphitischen Flussfelder angelehnte Umformgeometrie der Einleger, sowie den in beiden Fällen nur geringfügig ausgeprägten Massentransportverlusten im Bereich der Maximalstromdichten, ist anzunehmen, dass der Einfluss geometrischer Faktoren des Flussfelds (bspw. Strömungs- bzw. Diffusionsgeschwindigkeiten) verschwindend gering ist. Der dominierende Einfluss muss daher in den ohmschen Verlusten und somit der schlechteren elektrischen Kontaktierung und dem somit stark erhöhten Kontaktwiderstand zwischen Flussfeld und Gasdiffusionsschichten des MEA-Systems begründet sein.

Die MAX-Phase erreicht hier mutmaßlich auf Grund von Oxidschichtbildungen zwischen den Schichten des MAX-Phasen-Systems noch nicht die angestrebte elektrische Leitfähigkeit. Im Vergleich zu dem ebenfalls betriebenen und charakterisierten Referenzsystem der unbeschichteten Edelstahl-Einleger zeigt sich jedoch bereits eine Verbesserung der maximal erreichbaren Stromdichte um ca. 200% (Ref-II-System $j_{max}=0,6$ A/cm²).

In Abbildung 4.6. ist das Strom-Spannungs-Verhalten des MAX-I-Systems zu Beginn der Testreihe (BOL) sowie nach den einzelnen AST-Zyklen (insgesamt 5 Zyklen entsprechend einer Betriebsdauer von ca. 125h) zu sehen. Über die Charakterisierungs-Zyklen zwischen den einzelnen Lastprotokollen (AST-Zyklen) ist eine kontinuierliche Degradation der Zellperformance (Leistungsdichte) zu beobachten. Diese scheint ebenfalls in einer Erhöhung der ohmschen Verluste infolge eines erhöhten Kontaktwiderstands zwischen Gasdiffusionsschicht und MAX-Phasen-Schichtsystem begründet zu sein, wie die erhöhte negative Steigung der Kennlinie im Bereich der mittleren Stromdichten belegt.

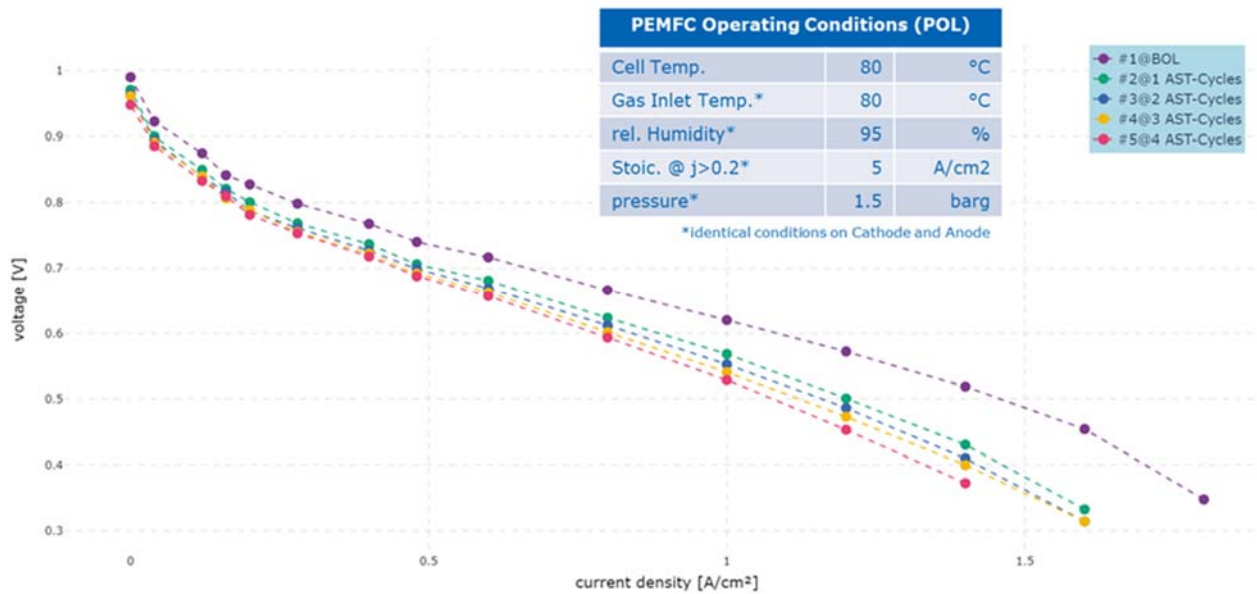


Abbildung 4.6.: Strom-Spannungs Kennlinien der beschichteten Proben zu Beginn der Untersuchung und nach x-Accelerated-Stress-Test Zyklen (à 24h)

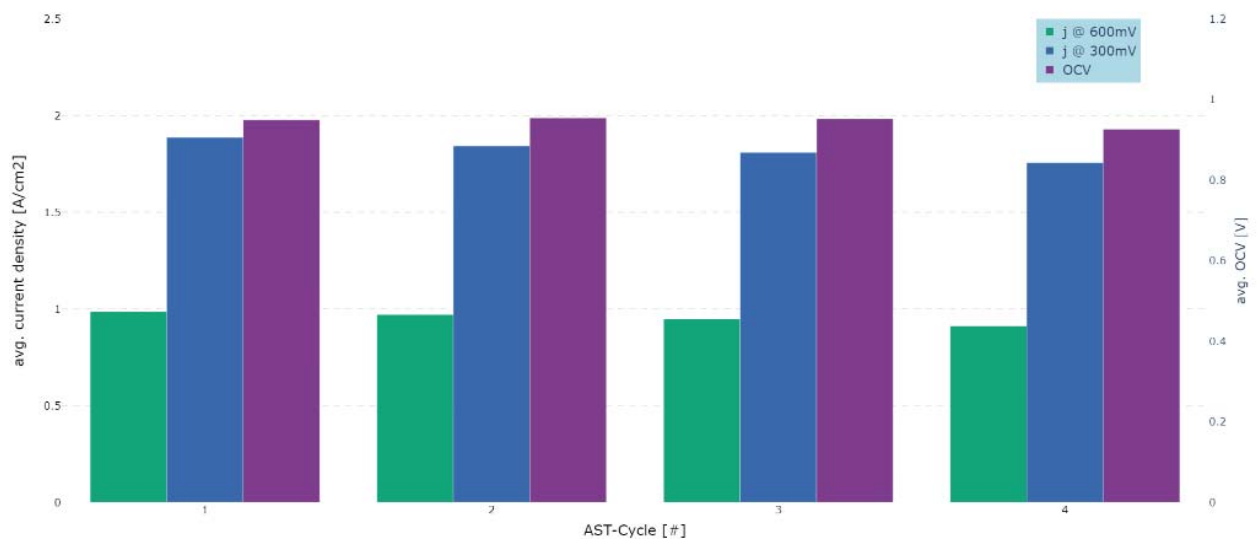


Abbildung 4.7.: durchschnittliche innerhalb der AST-Zyklen erreichte Stromdichte bei 300 mV (blau) und 600mV (grün) sowie die gemessene Leerlaufspannung (OCV) (lila)

Aus den in Abbildung 4.7 und 4.8 gegeneinander aufgetragenen erreichten Stromdichten wird deutlich, dass ein Großteil der über den Verlauf des Betriebszeitraums akkumulierten Degradation bereits nach den ersten 24h bzw. dem ersten Accelerated-Stress-Test auftritt. Der Kontakt- oder ggf. auch anteilig der Bulkwiderstand des Schichtsystems scheinen sich hier unter den beaufschlagten Betriebsbedingungen bereits nach kurzer Zeit zu erhöhen und somit die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle herabzusetzen. Mögliche Erklärungen hierfür bieten eine Ablösung der oberen Schicht infolge einer herabgesetzten Adhäsion bzw. die Herabsetzung der Adhäsion zwischen den Schichten des Schicht-Stapel-Systems. Eine weitere Möglichkeit ist die Auflösung der Schicht in Folge des Einsetzens korrosiver Effekte wie bspw. Lochkorrosion an

mikroskopischen Fehlstellen der Deckschicht. Nach dem initialen starken Abfall verläuft die weitere Degradation deutlich weniger stark ausgeprägt und relativ kontinuierlich über die weiteren gefahrenen Lastzyklen.

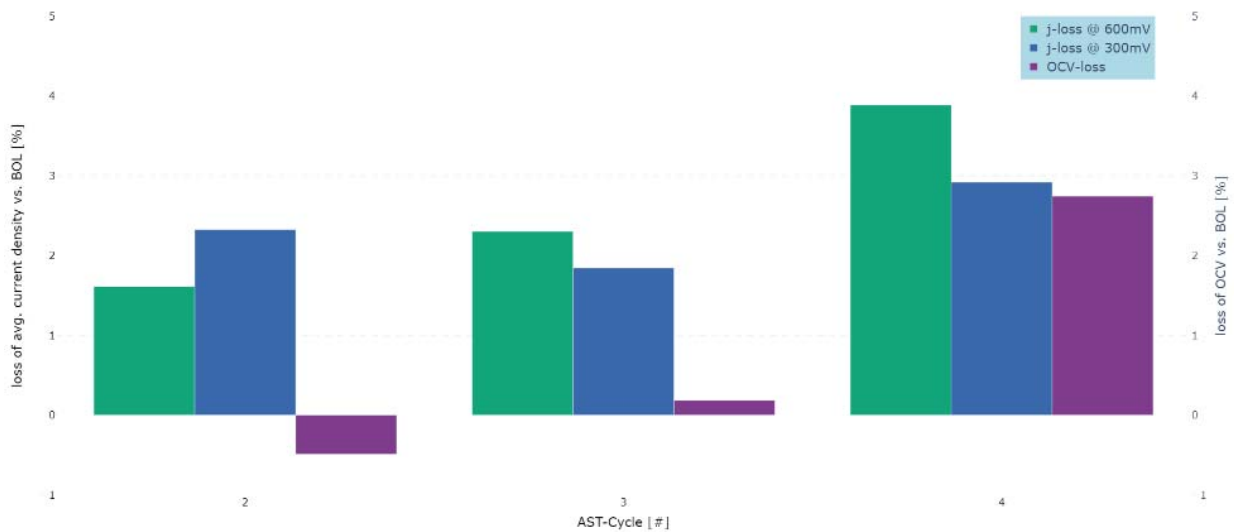


Abbildung 4.8.: prozentuale Abnahme der Stromdichte bzw. des Ruhepotentials gegenüber dem ersten AST-Zyklus

Bei Betrachtung der elektrochemischen Impedanz-Spektren (s. Abbildung 4.9.), aufgenommen bei 25A (1A/cm²), ist mit zunehmender Betriebsdauer (Anzahl AST-Zyklen) eine Verschiebung des Schnittpunkts des Nyquist-Spektrums entlang der x-Achse zu erkennen, welcher mit dem flächenspezifischen Zellwiderstand (Area Specific Resistance, ASR) korreliert. Dies belegt die Hypothese, dass die Degradation der erreichte Stromdichten maßgeblich auf die Verschlechterung der Kontaktwiderstände zwischen den Zellkomponenten zurückzuführen ist.

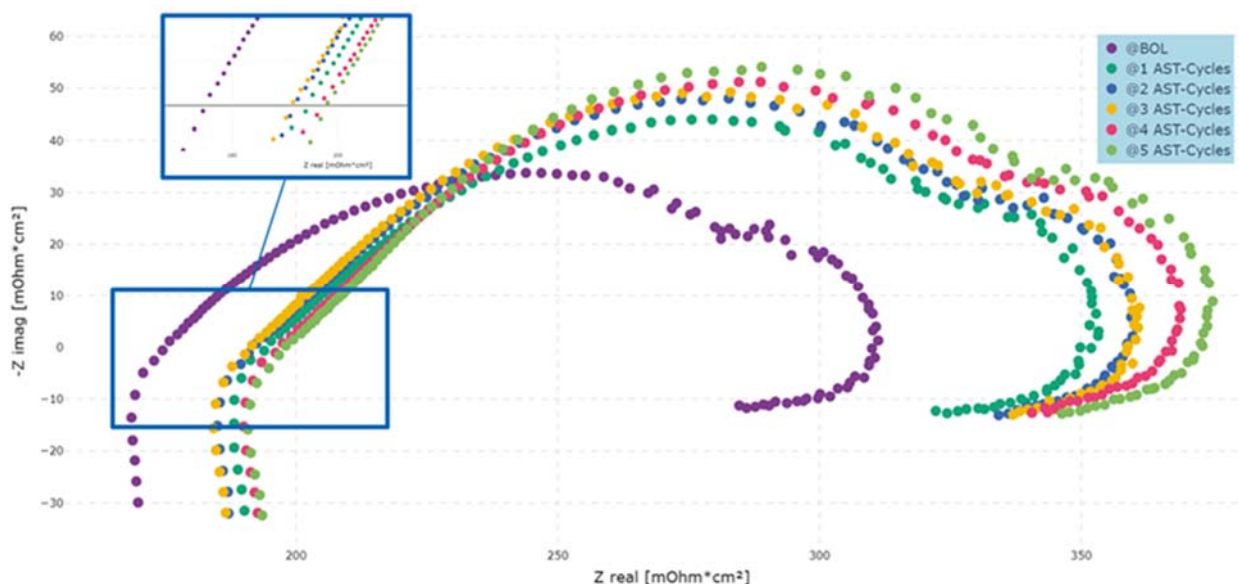


Abbildung 4.9.: Nyquistdarstellung der Impedanzspektren der beschichteten Probe im 1A/cm² Lastpunkt zu Beginn der Messung und nach x AST-Zyklen (à 24h)

Auch hier wird deutlich, dass der initiale Abfall kurz nach Inbetriebnahme bzw. im ersten Lastzyklus maßgeblichen Einfluss trägt. Der ASR liegt für die anfängliche Charakterisierung noch bei $175 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Dies entspricht in etwa dem vierfachen des AST des Compound-Referenz Systems (s. Anhang: Abbildung 4.11 *Abbildung 4.*- ca. $40 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$), jedoch steigt der Widerstand im sukzessiven Zyklus auf ca. $175 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ an. Hingegen sind die Erhöhungen der zellinternen Widerstände zwischen den weiteren AST-Zyklen deutlich geringer ausgeprägt.

Die mit zunehmender Zyklenzahl weiter ausgeprägten Bögen der Spektren legen allerdings ebenfalls den Schluss nahe das zumindest ein Teil der Degradation auf eine Verschlechterung der Elektrodenkinetik bzw. der Massentransporte innerhalb der Elektrodenschichten zurückzuführen ist. Der die Reaktionskinetik beschreibende Ladungsdurchtrittswiderstand (Charge Transfer Resistance, CTR), welcher sich aus der Differenz der beiden Ordinatenschnittpunkte ergibt, steigt hier über alle Zyklen hinweg gleichmäßig an – unabhängig von der divergenten Änderung des spezifischen Flächenwiderstands.

Die innerhalb der Charakterisierungszyklen (Abbildung 4.10.) aufgenommenen Cyclovoltammogramme bestätigen die Annahme, dass lediglich ein Teil der Degradation auf die Verschlechterung der Anbindung zwischen BPP-Stegoberfläche und MEA zurückzuführen ist. Die zwischen 50-300mV, die Wasserstoffad- bzw. desorption beschreibenden Bögen, deuten auf eine kontinuierliche Abnahme der spezifischen elektrochemischen Oberfläche (ECSA), welche über die unterhalb des Graphen eingeschlossene Fläche definiert ist, über die AST-Zyklen hin.

Tatsächlich ist die Abnahme der an der Ad- bzw. Desorption von Wasserstoffionen beteiligten Platinpartikeloberfläche innerhalb der ersten 24h des Versuchs ebenfalls am größten. Eine Korrelation zwischen den nachgewiesenen Degradationen der Schicht und der MEA ist an dieser Stelle, bspw. durch die Verunreinigung des Elektrolyten durch Metallionen, nicht auszuschließen und bedarf weiterer Analytik. Die Voltammetrie-Untersuchungen an den beiden Referenz-Systemen wiesen jedoch im Ausmaß ähnliche Degradationserscheinungen innerhalb der ersten 24h auf (s. Abbildung 4.11- 4.13 im Anhang).

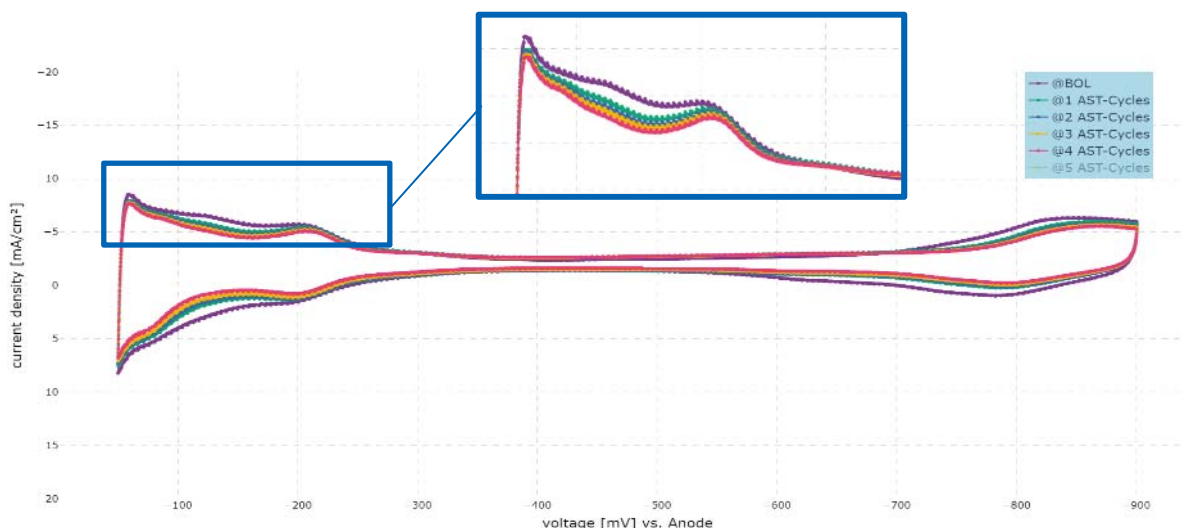


Abbildung 4.10.: Cyclovoltammogramm (50 mV – 900 mV vs. Anode) zu Beginn der Messung und nach AST-Zyklen (à 24h) des MAX-I-Systems

Bei Betrachtung des MAX-I-Schichtsystems nach Beendigung des Betriebsversuchs, konnte ein Ablösen eines Teils des Schichtstapels von der Substratoberfläche beobachtet werden.

Insbesondere im Bereich der Kanäle kam es hier in einigen Bereichen zu einer Ablösung – hier können Teile der Schicht mit der Fluidströmung aus dem Flussfeld ausgetragen werden. Dies sollte zunächst keinen direkten Einfluss auf den zellinternen Widerstand haben, jedoch sind die Auswirkungen auf die Elektrodenkinetik auf Grund von freigesetzten Metallpartikeln innerhalb dieses Versuchs nicht quantifizierbar. In den Bereichen der Stege wurde die Kontaktierung der Beschichtung mit Hilfe der Flächenpressung von ca. 1MPa über den Versuchszeitraum bewerkstelligt. Die fehlende bzw. geschwächte Adhäsion des Schichtsystems an das Substrat führt jedoch zu einem weiteren induzierten Kontaktwiderstand um den der Gesamtzellwiderstand erhöht wird, welches das in Polarisations- und Impedanzcharakteristik bereits beobachtete Zellverhalten erklärt.

Die sehr guten Korrosionseigenschaften und die elektrische Leitfähigkeit, die in den Kapiteln zuvor auf Proben mit kleineren Flächen nachgewiesen wurden, konnten auf großen Flächen bzw. Flächen mit Flussfeld und den dazugehörigen engen Radien nicht umgesetzt werden.

2. Verwendung der Zuwendung

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

FS	Personal	Einsatz
ZBT	wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA-A):	23,95 MM
INP	wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA-A1):	25,4 MM
	Technische Mitarbeiter (HPA-A2):	9 MM
	Hilfskräfte (HPA-A3):	1 MM
MPIE	wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA-A):	32,95 MM

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

FS	Geräte	Einsatz
ZBT	1 Stück Testzelle	3395,00 €
	1 Stück Tooling for contact resistivity testing plates	9950,00 €
	Gesamt	13.345,00 €
INP	keine beantragt	
MPIE	keine beantragt	

- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

Von keiner FE beantragt

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

ZBT: Am ZBT wurden Untersuchungen des Einflusses einer Oberflächenmodifikation der metallischen Bipolarplatte auf den elektrischen Kontaktwiderstand zwischen Bipolarplatte und GDL untersucht. Diese Ergebnisse wurden in ein Grenzflächenmodell überführt. Zudem wurden die entwickelten Ti-Al-C-Schichten bezüglich ihres elektrischen Kontaktwiderstands und Korrosionseigenschaften untersucht und Langzeitmessungen durchgeführt. Sowohl der Einsatz von erfahrenem, technischen als auch wissenschaftlichen Personals war hierfür unabdingbar. Die geleisteten Arbeiten entsprechen den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig.

INP: Am INP wurden maßgeblich die Arbeiten zur HiPIMS/PIII-basierten Prozessentwicklung zur Abscheidung von Ti-Al-C-Schichten inklusive prozessüberprüfender Charakterisierungsarbeiten sowie die Oberflächenbearbeitung der Basismaterialien mittels plasmaelektrolytischer Politur durchgeführt. Diese Arbeitsschritte und konstruktiven Anpassungen der Reaktoren erwiesen sich im Projektablauf vor dem Hintergrund der Zielstellung des Projektes als notwendig und dokumentieren eine angemessene Projektbearbeitung. Sowohl der Einsatz von erfahrenem, technischen als auch wissenschaftlichen Personals war hierfür unabdingbar.

Die Überschreitung des bewilligten Personaleinsatzes wurde rechtzeitig angezeigt.

MPIE: Die Hauptaufgaben am MPIE waren Strukturuntersuchungen und SFC-Untersuchungen der Ti-Al-C-Schichten. Die dabei benötigten Techniken erfordern eine große Erfahrung und jedes neue Probensystem erfordert umfangreiche Arbeiten zur Optimierung der Parametereinstellungen, insbesondere auch Rauschunterdrückung und Kalibrierung des Systems. Ebenso erfordern auch die Strukturuntersuchungen (XPS; SAM, TEM, APT) eine große Expertise und Zeiteinsatz. Beide Tätigkeiten erfordern erfahrene Wissenschaftler. Der Umfang der Arbeiten konnten im Wesentlichen von einem Wissenschaftler in Vollzeit durchgeführt

werden. Die geleisteten Arbeiten entsprechen den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig.

Die Überschreitung des bewilligten Personaleinsatzes wurde rechtzeitig angezeigt.

4. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Große Schwierigkeit ergaben sich dabei MAX-Phasenmaterialien in korrekter Kristallstruktur herzustellen. Die Ergebnisse zeigen, dass eine MAX-Phasenähnliche Struktur (metastabile Phasen) bereits zu einer großen Korrosionsbeständigkeit bis zu 2.2 V (RHE) und einer hohen elektrischen Leitfähigkeit führen. Eine Ausbildung der MAX-Phase ist nicht notwendig. Eine Beschichtung für BPP aus Edelstahl für die Elektrolyse ist auf dem Markt bislang nicht erhältlich. Im Bereich PEMFC, DMFC und Elektrolyse können die entwickelten Schichten somit eingesetzt werden. KMU aus dem Bereich Beschichtung von BPP profitieren von den geringeren Ansprüchen an Phasenreinheit und Kristallinität der Schichten bei gleichzeitig hoher Korrosionsstabilität. Das HiPIMS-PIII-Verfahren ist ebenso anwendbar für die Beschichtung von makroskopisch strukturierten Substraten.

Im Projekt konnte demonstriert werden, dass die SFC eine kostengünstige Möglichkeit zur orstaufgelösten, elektrochemischen Untersuchung von Werkstoffen darstellt.

Die Oberflächenstrukturierung der BPP führte sowohl durch das Einbringen von Strukturen im Umformprozess und somit der Erhöhung der Kontaktfläche zwischen GDL und BPP als durch das Plasmapolieren zu einer Verringerung des elektrischen Kontaktwiderstands. Die Strukturierung der BPP führt zu einer Verbesserung des elektrischen Kontaktwiderstands und kann direkt im Umformprozess zur Herstellung der BPP ohne zusätzlichen Prozessschritt eingebracht werden. Dies wurde bereits mit KMU aus dem projektbegleitenden Ausschuss diskutiert.

5. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Transfermaßnahme	Ziel	Ort/ Rahmen	Datum/ Zeitraum
bereits durchgeführte Maßnahmen			
Projektbegleitender Ausschuss	Vorstellung des Projektes und Diskussion der geplanten Arbeiten, Vorstellung der Ergebnisse und Diskussion des Weiteren Vorgehens	1. Sitzung / KickOff am MPIE	25.02.2020
		2. Sitzung per Webkonferenz	17.12.2020
		3. Sitzung per Webkonferenz	12.05.2022
		4. Sitzung	entfallen
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Direkter Know-How-Transfer zu Unternehmen, vornehmlich kmU; Information zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	während der Projektlaufzeit wurden Unternehmen bezüglich Problemstellungen und Ergebnissen informiert und nahmen am PbA teil und waren unterstützten beratend	
Akademische Lehrveranstaltungen	Information von Studierenden zur Brennstoffzellentechnik vor Ihrem Eintritt ins Berufsleben	Einbindung von Studenten in die Projektarbeit	
Hannover-Messe	In den Jahren 2020, 2021 konnten einige der geplanten Maßnahmen nicht durchgeführt werden. Corona-bedingt wurden Konferenzen und Messen abgesagt.		
Innovationstag Mittelstand			
Messe F-cell Stuttgart Workshop „AiF-Brennstoffzellen-Allianz“			
Hannover-Messe	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Informationsmaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT	April 2022 April 2023
Messe F-cell Stuttgart	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Informationsmaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT	September 2022
Materials Research Society Fall Meeting ¹	Vortrag vor einem breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Boston, USA	November 2022
Herbsttagung 2022 der PlasmaGermany	Kurzvorstellung des Projekts durch das INP vor einem breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Steinhagen/Bielefeld	November 2022
geplante Maßnahmen (auch nach der Projektlaufzeit)			
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Direkter Know-How-Transfer zu Unternehmen, vornehmlich kmU; Information zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Gezieltes Ansprechen und Information von interessierten Unternehmen	Übersenden des Schlussberichts
Akademische Lehrveranstaltungen	Information von Studierenden zur Brennstoffzellentechnik vor Ihrem Eintritt ins Berufsleben	Akademische Lehre: Univ. Duisburg-Essen / ZBT	fortlaufend auch nach Projektlaufzeit
Information von Verbänden	Know-How-Transfer an interessierte Firmen durch Verbände: NOW, Netzwerk BZ u. Wasserstoff NRW, VDMA, IVAM, IKAM	Gezieltes Informieren der Repräsentanten der Verbände zum Stand der Arbeiten	Übersenden des Schlussberichts
Messe F-cell Stuttgart	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Informationsmaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT	September 2023
244th Electrochemical Society Meeting ²	Vortrag vor einem breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Göteborg, Schweden	Oktober 2023
Veröffentlichung in Vorbereitung ³	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes		Ende 2023

¹ Challenges in Plasma-Based Synthesis of MAX-Phase Anti-Corrosion Coatings for Metallic Bipolar Plates”, *Martin Rohloff, Uwe Lindemann, Julian Kapp, Verena Lukassek, Manoj Prabhakar, Jens Wartmann, Michael Rohwerder, Angela Kruth*; Materials Research Society Fall Meeting 2022, Boston, USA

² “Ti-Al-C based MAX phase coating as corrosion protection for ferritic bipolar plates”, *Manoj Prabhakar, Martin Rohloff, Uwe Lindemann, Angela Kruth, Michael Rohwerder*, 244th Electrochemical Society Meeting October 2023, Göteborg, Schweden

³ Conclusive Paper in Vorbereitung “Ti2AlC-Based Anti-Corrosion Coatings – Dependence on Crystallinity Revisited”, *Manoj Prabhakar, Martin Rohloff, Uwe Lindemann, Julian Kapp, Verena Lukassek, Jens Wartmann, Angela Kruth, Michael Rohwerder*

5.1 Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzeptes

Unter den geplanten Maßnahmen sind die Veröffentlichungen (für Ende 2023 geplant) fast abgeschlossen. Auch die Realisierbarkeit der weiteren Maßnahmen wird als hoch eingeschätzt.

6. Literatur

[1] J. Rosen, P. O. Å. Persson, M. Ionescu, A. Kondyurin, D. R. McKenzie, M. M. M. Bilek, Applied Physics Letters 2008, 92

[2] M. Dahlqvist, B. Alling, I. A. Abrikosov, J. Rosén, Physical Review B 2010, 81

[3] C. Tang, M. Klimenkov, U. Jaentsch, H. Leiste, M. Rinke, S. Ulrich, M. Steinbrück, H. J. Seifert, M. Stueber, Surface and Coatings Technology 2017, 309, 445-455

[4] L. Gröner, L. Mengis, M. Galetz, L. Kirste, P. Daum, M. Wirth, F. Meyer, A. Fromm, B. Blug, F. Burmeister, Materials 2020, 13

[5] <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.019>

7. Anhang

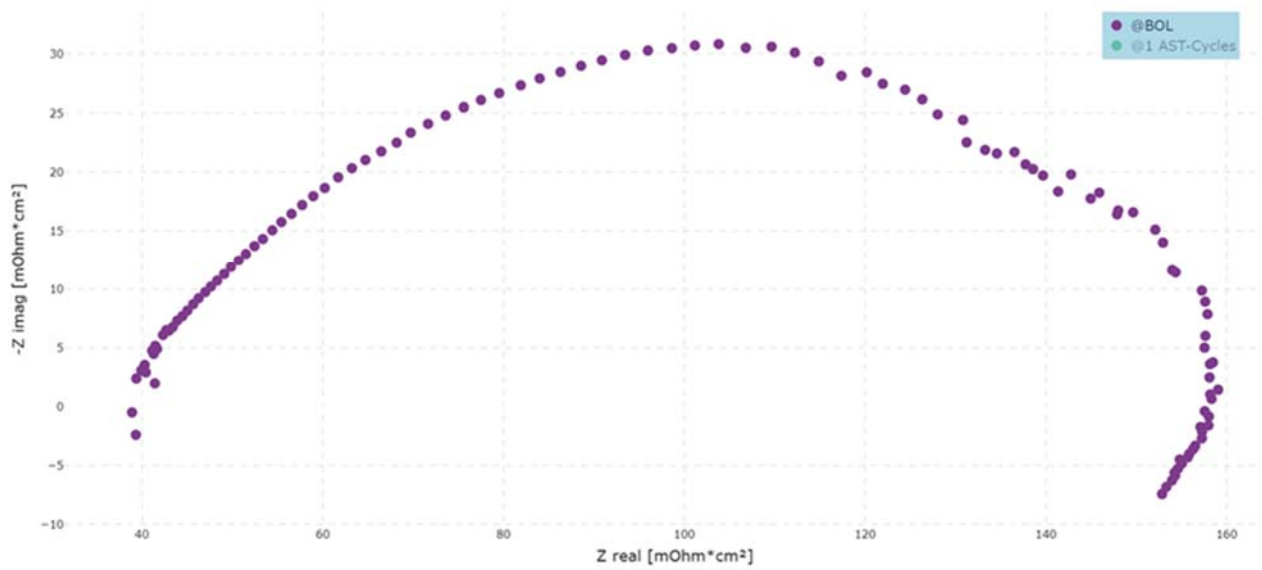


Abbildung 4.11.: Nyquistdarstellung des Impedanzspektrums der Compound-Referenz (REF-I) im $1\text{A}/\text{cm}^2$ Lastpunkt zu Beginn der Messung

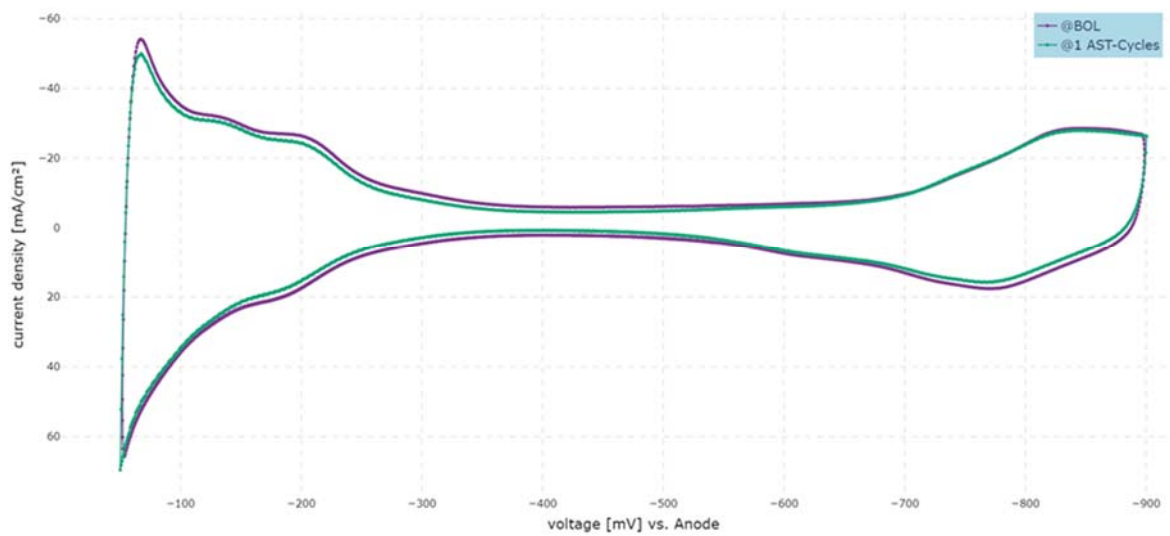


Abbildung 4.12.: Cyclovoltammogramm (50mV - 900mV vs. Anode) zu Beginn der Messung und nach einem AST-Zyklus (à 24h) des der Compound-Referenz (REF-I)

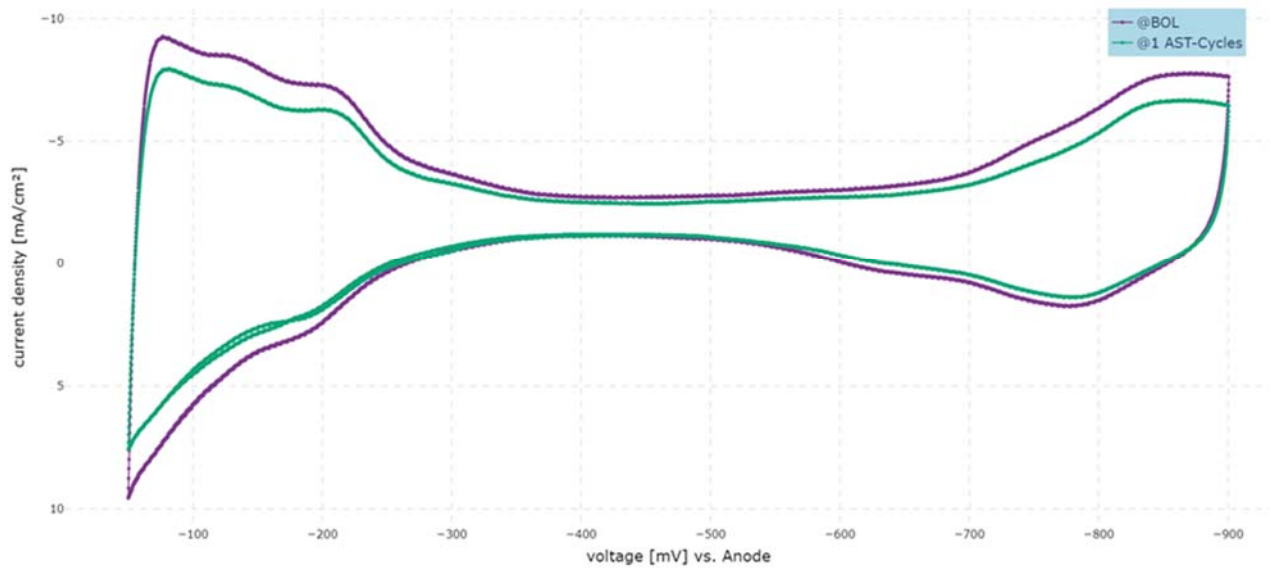


Abbildung 4.13.: Cyclovoltammogramm (50mV - 900mV vs. Anode) zu Beginn der Messung und nach einem AST-Zyklus (à 24h) des der SS316L-Referenz (REF-I)