



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2025

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 01IF22423N / 22423 BG

Metallgeträgte Membran-Elektroden-Einheiten mit Hoch-Entropie-Legierungs-Kathoden für die alkalische Polymermembran-Wasserelektrolyse (CatHEA)

Laufzeit:

01.07.2022 - 30.06.2025

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH,
Duisburg

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

Universität Rostock
Lehrstuhl für Werkstofftechnik

Schlussbericht vom 28.11.2025

zum IGF-Vorhaben 01IF22423N (22423 BG)

Thema

„CatHEA - Metallgeträgerete Membran-Elektroden-Einheiten mit Hoch-Entropie-Legierungs-Kathoden für die alkalische Polymermembran-Wasserelektrolyse“

Berichtszeitraum

01.007.2022 bis 30.06.2025

Forschungsvereinigung

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. (IUTA)
Bliersheimer Straße 58-60
47229 Duisburg

Forschungseinrichtung(en)

FE1: Zentrum für Brennstoffzellen Technik GmbH (ZBT)
Carl-Benz-Straße 201
47057 Duisburg

FE2: INP Greifswald
Leibnitz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V.
Felix-Hausdorff-Straße 2
17489 Greifswald

FE3: Universität Rostock
Lehrstuhl für Werkstofftechnik
Albert-Einstein-Straße 2
18059 Rostock

Inhaltsverzeichnis

1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse	3
Arbeitspaket 1: Vorauswahl und Evaluationsversuche der AEM-WE-MEA Komponenten.....	3
Arbeitspaket 2: Auswahl von geeigneten HEA und Synthese der Legierungen durch Hochenergiemahlen	
8	
Arbeitspaket 3: Entwicklung eines Plasmaspritz-Prozesses von Ni-Me-Pulvern (Me = Al, Mo) für die	
kathodenseitige Elektrode	16
Arbeitspaket 4: Entwicklung eines SPS-Prozesses für die Entwicklung von homogenen HEA-Targets für	
PVD-Prozesse	22
Arbeitspaket 5: Magnetron Sputtering von HEA-Dekorationen	36
Arbeitspaket 6: Entwicklung der Membran-Elektroden-Einheit und Charakterisierung in der AEM-WE39	
2 Verwendung der Zuwendung.....	46
3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	46
4 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse	
insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen	
Anwendungsmöglichkeiten	47
5 Wissenstransfer in die Wirtschaft	48
6 Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit	49
7 Literaturverzeichnis	50

1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Arbeitspaket 1: Vorauswahl und Evaluationsversuche der AEM-WE-MEA Komponenten

Im Rahmen von AP1 wurden die wesentlichen Einzelkomponenten der alkalischen Polymermembran-Wasserselektrolyse (AEM-WE) systematisch identifiziert, getestet und weiterentwickelt. Ziel war es, durch Vorauswahl geeigneter Trägermaterialien, Membranen und Katalysatorsysteme eine fundierte Basis für den Aufbau leistungsfähiger MEAs zu schaffen. Im Fokus standen dabei sowohl strukturelle als auch elektrochemische Eigenschaften, Herstellbarkeit sowie Langzeitstabilität der verwendeten Materialien.

TP 1.1 - Auswahl und Adaptation des kathodenseitigen Metall-Supports

Zur Auswahl geeigneter Trägermaterialien für die Kathodenseite wurden verschiedene metallische Substrate wie Edelstahlvlies, Nickelvlies, Nickelgewebe und Carbon Paper auf ihre Eignung untersucht. Die Bewertung erfolgte hinsichtlich chemischer und thermischer Stabilität, Materialverfügbarkeit sowie der Kompatibilität mit Beschichtungsverfahren.

Es wurde der elektrische Kontaktwiderstand verschiedener möglicher Elektrodenmaterialien mit einem BePel resistance measurement system bestimmt. Untersucht wurden ein Edelstahlgewebe der Firma GKD, ein Carbon Paper der Firma Freudenberg, ein Edelstahlvlies der Firma Bekaert sowie ein Nickelvlies ebenfalls von der Firma Bekaert. In Abbildung 1 sind die Ergebnisse der Kontaktwiderstandsmessungen dargestellt.

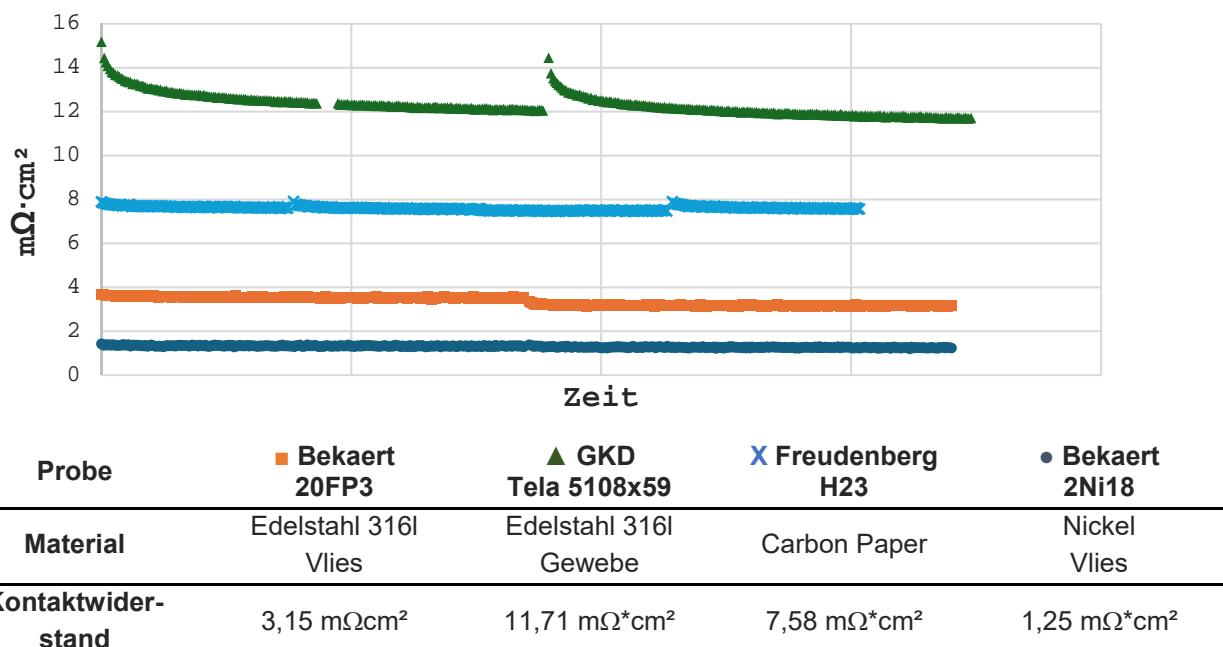


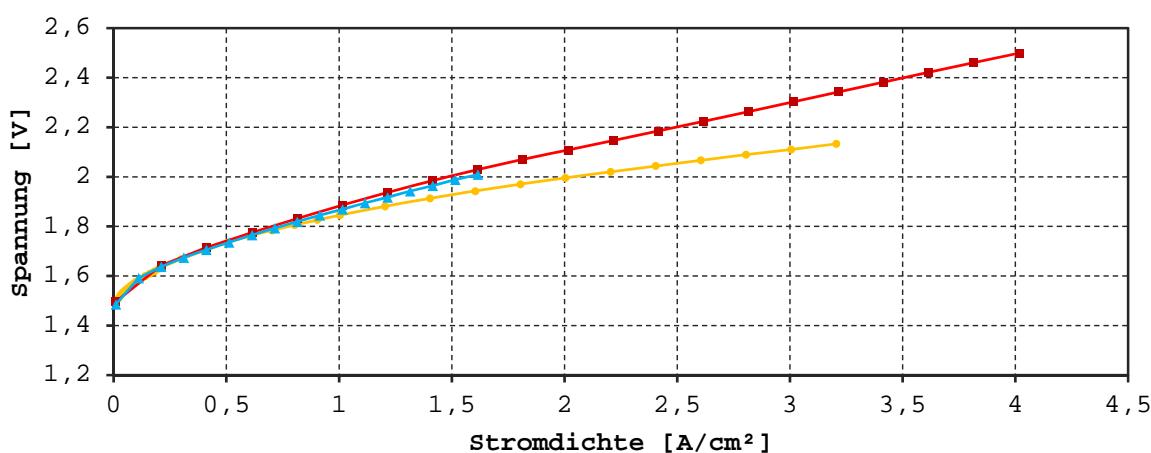
Abbildung 1 – Kontaktwiderstandsbestimmung verschiedener möglicher Elektrodenmaterialien. 10 bar Anpressdruck; $12,5 \text{ cm}^2$ Kontaktfläche.

Hierbei zeigt das Edelstahlgewebe mit $11,71 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ den höchsten Kontaktwiderstand, während der Widerstand des Carbon Papers mit $7,58 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ etwas geringer ausfällt. Die geringsten Kontaktwiderstände weisen die beiden untersuchten Edelstahl- und Nickel-Vliesmaterialien mit $3,15 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (Edelstahl) und

1,25 mΩ·cm² (Nickel) auf. Auf Grund der thermischen Beständigkeit, der Verfügbarkeit und des Preises soll das Edelstahlvlies 20FP3 der Firma Bekaert für die Beschichtungsversuche und elektrochemischen Untersuchungen verwendet werden.

TP 1.2 - Auswahl einer anodenseitigen porösen Transportlage

Auch auf der Anodenseite wurden geeignete PTLs untersucht. Im Vergleich von Nickel- und Edelstahlmaterialien zeigte sich, dass Edelstahl (1.4404) nicht nur mechanisch und chemisch stabil ist, sondern auch eine signifikante intrinsische katalytische Aktivität aufweist. Hierfür wurden MEAs gefertigt, welche aus einer Kathode mit Pt@C als Katalysator und Freudenberg H23 als PTL, FumaTech FAA3-50 Membran und verschiedenen unbeschichteten Elektrodenmaterialien als Anode bestehen und diese elektrochemisch untersucht. In Abbildung 2 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der Zellversuche mit diesen MEAs dargestellt.



	Anode			Kathode		
	PTL	Kat.	Membran	PTL	Kat.	J@ 2V
■	GKD Tela 5106 SS	Edelstahl 316L	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Pt@C	1,62 A/cm ²
▲	Bekaert 2Ni18-0.50	Nickel	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Pt@C	1,65 A/cm ²
●	Bekaert 20FP3	Edelstahl 316L	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Pt@C	2,20 A/cm ²

Abbildung 2 – Elektrochemische Untersuchung verschiedener Materialien für den Einsatz als Anoden PTL. Versuchsbedingungen: 1M KOH, 60 °C, 24 ml/min.

Als Anode hat hierbei das Edelstahlvlies 20FP3 der Firma Bekaert eine Leistungsdichte von 2,20 A/cm² bei 2 V erreicht. Ein Edelstahlgewebe Tela 5106 SS der Firma GKD erzielte eine Leistungsdichte 1,62 A/cm² und ein Nickelvlies 2Ni18 der Firma Bekaert konnte 1,65 A/cm² bei gleicher Spannung erreichen. Dies macht bei Verwendung des Edelstahlvlieses den Einsatz eines zusätzlichen Katalysators in diesen Leistungsbereichen nahezu entbehrlich. Damit wurde Edelstahlvlies als bevorzugte PTL für die Anode festgelegt, was gleichzeitig die Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Tests verbessert.

TP 1.3 - Aufbau einer optisch zugänglichen Dummy-Elektrolysezelle und μ PIV-Untersuchung der PTL-Durchströmung

Zur Untersuchung der Durchströmung und Kontaktierung wurde eine Dummy-Elektrolysezelle mit optischem Zugang entwickelt. Erste Tests des initialen Designs zeigten Schwächen in der Zugänglichkeit für Messoptiken, elektrischem Kurzschlussverhalten und Kontaktierung. Diese Probleme konnten durch ein angepasstes Design mit dünneren Acrylglasplatten, optimierten Flowfields und besserer elektrischer Kontaktierung verbessert werden, ließen jedoch trotz mehrerer Iterationsschritte keine qualitativ belastbaren Untersuchungen an der PTL zu. Gasblasen, welche hätten beobachtet werden können, setzen sich zwischen den Kanälen des Flowfields fest, sodass eine Beurteilung der Strömung im und um das Flowfield herum nicht möglich war.

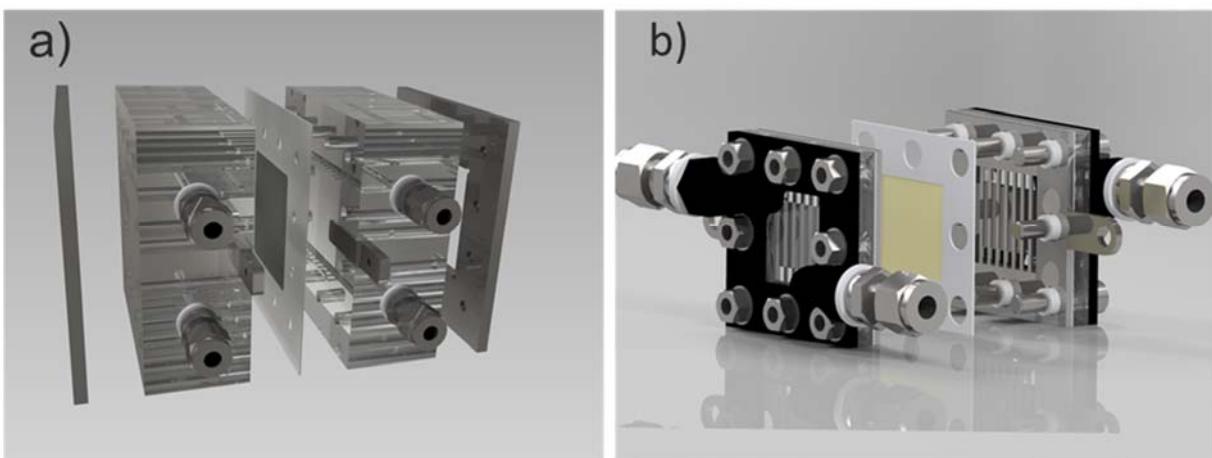
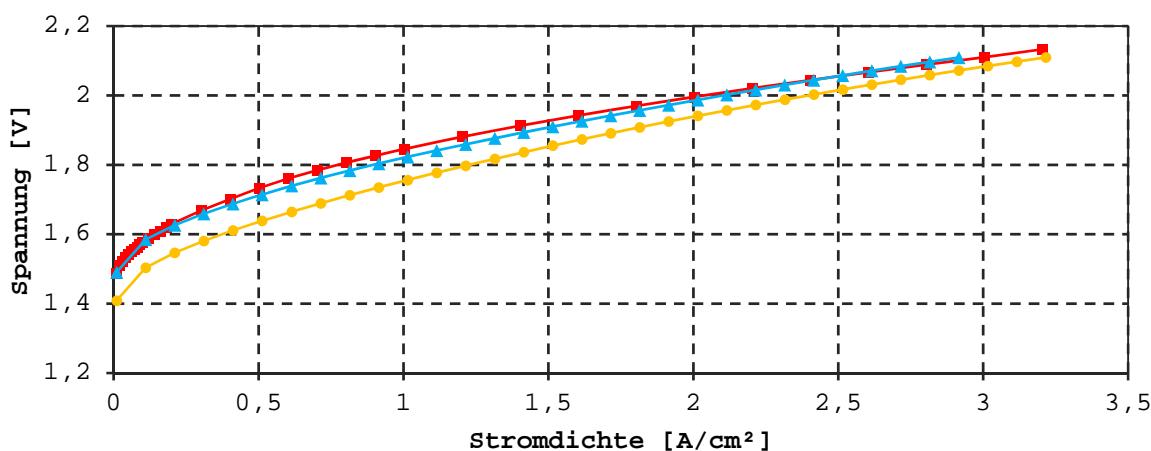


Abbildung 3 – Darstellung der entworfenen und hergestellten optisch zugänglichen Elektrolysezellen.

TP 1.4 - Auswahl und Anpassung der anodenseitigen Katalysatorschicht

Auf der Anodenseite wurden verschiedene Katalysatoren wie NiFeO, NiFe-LDH und blankes Edelstahlvlies elektrochemisch verglichen. In Abbildung 4 sind die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen mit diesen Anoden-Katalysatoren dargestellt. Bei diesen Versuchen erwies sich Edelstahlvlies ohne zusätzliche Katalysatorbeschichtung als gleichwertig oder überlegen und wies Leistungsdichten von $2,2 \text{ A/cm}^2$ bei einer Spannung von 2 V auf. Katalysatorsysteme bestehend aus NiFe_2O_4 oder NiFe-LDHs (Layered-Double-Hydroxides) erreichen, im Falle des LDHs, zwar mit $2,4 \text{ A/cm}^2$ höhere Leistungsdichten, müssen jedoch zuerst auf die Elektrode mittels nasschemischen oder sprühtechnischen Herstellungsverfahrens aufgebracht werden. Die intrinsische katalytische Aktivität des Edelstahlvlieses eliminiert somit einen Fertigungsschritt und vereinfacht die Reproduzierbarkeit durch den Wegfall variabler Beschichtungsschritte. Auf Grund der besseren Verfügbarkeit, einfacheren Handhabung und Reproduzierbarkeit wurde blankes Edelstahlvlies als Anodenkatalysator für die weiteren elektrochemischen Untersuchungen festgelegt.

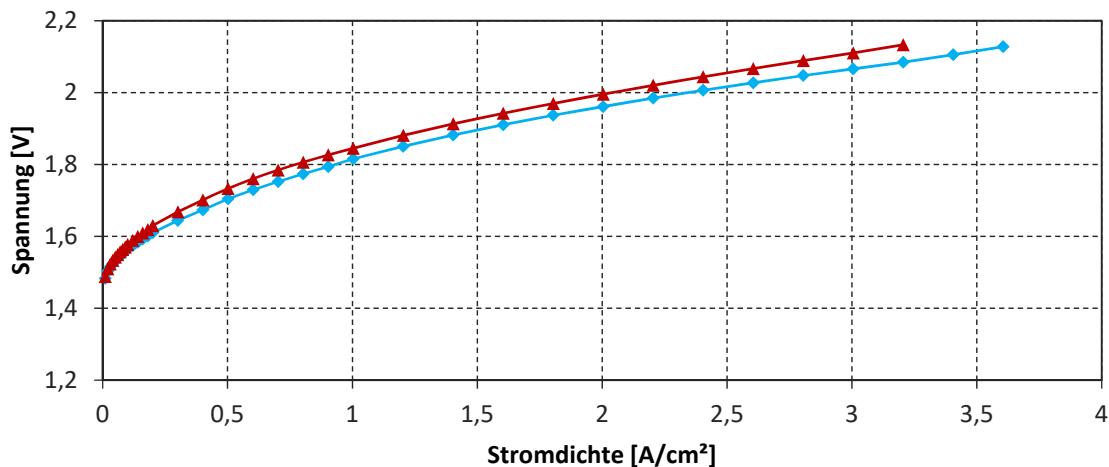


	Anode			Kathode		
	PTL	Kat.	Membran	PTL	Kat.	J@ 2V
■	Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Pt@C	$2,20 \text{ A/cm}^2$
▲	Bekaert 20FP3	NiFe_2O_4 Pulver	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Pt@C	$2,12 \text{ A/cm}^2$
●	Bekaert 20FP3	NiFe-LDH	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Pt@C	$2,42 \text{ A/cm}^2$

Abbildung 4 – Elektrochemische Untersuchung möglicher anodenseitiger Katalysatormaterialien für die Verwendung als OER-Katalysator bei in situ AEM-WE Charakterisierungen. Versuchsbedingungen: 1M KOH, 60 °C, 24 ml/min.

TP 1.5 - Auswahl Membranmaterial

Für die elektrochemischen Untersuchungen wurde zu Beginn des Projektes eine Anionenaustauschmembran der Firma Fumatech (FAA3) ausgewählt. Die Membran überzeugte durch gute chemische Stabilität für kurze Versuche, einfache Verarbeitbarkeit und eine marktverfügbare, kostengünstige Versorgungslage. Sie wurde als Standardmembran für die folgenden MEA-Aufbauten festgelegt. Nachfolgend sind in Abbildung 5 die vergleichenden elektrochemischen Untersuchungen einer FumaTech FAA3-50 sowie einer PiperION Membran abgebildet, welche einer neuen Generation an Membranen entspricht und sich durch bessere Langzeitstabilität auszeichnet.

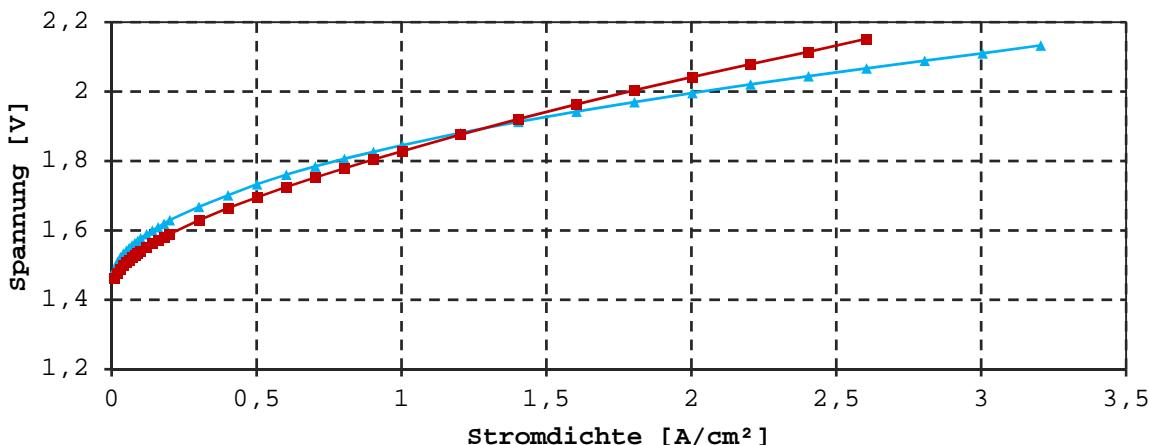


	Anode			Kathode		
	PTL	Kat.	Membran	PTL	Kat.	J@ 2V
▲	Bekaert 20FP3	Edelstahl 316L	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Pt@C	2,20 A/cm²
◆	Bekaert 20FP3	Edelstahl 316L	PiperION 60 µm	Freudenberg H23	Pt@C	2,40 A/cm²

Abbildung 5- Elektrochemische Untersuchung möglicher Membranmaterialien als MEA-Komponente in weiteren in situ AEM-WE Charakterisierungen. Versuchsbedingungen: 1M KOH, 60 °C, 24 ml/min.

TP 1.6 - Elektrochemische Charakterisierung der kathodenseitigen PVD-Katalysatorschichten

Im späteren Projektverlauf wurden kathodenseitige Elektroden untersucht, welche mit Raney-Nickel als interlayer und HEA1 als gesputterte Katalysatorschicht beschichtet wurden. Die elektrochemischen Untersuchungen haben eine Leistungsdichte von $1,8 \text{ A/cm}^2$ bei 2 V ergeben, was lediglich $0,4 \text{ A/cm}^2$ niedriger ist als das verwendete Referenzsystem.



	Anode			Kathode		
	PTL	Kat.	Membran	PTL	Kat.	J@ 2V
▲	Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Pt@C	2,20 A/cm ²
■	Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Raney-Ni (PSC) HEA1 gesputtert	1,80 A/cm ²

Abbildung 6 – Elektrochemische Untersuchung von HEA1 Katalysatormaterial, welches mittels Sputtern auf eine mit Raney-Nickel beschichtete Elektrode aufgebracht wurde. Versuchsbedingungen: 1M KOH, 60 °C, 24 ml/min.

Arbeitspaket 2: Auswahl von geeigneten HEA und Synthese der Legierungen durch Hochenergiemahlen

TP 2.1 - Auswahl von Rohpulvern für geeignete HEA

Ziel des Arbeitspakets TP 2.1 war die Auswahl von elementaren Metallpulvern für die Synthese von Hochentropie-Legierungen (HEA) auf Basis der katalytischen Aktivität in der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) unter alkalischen Bedingungen. Eine HEA besteht aus mindestens fünf metallischen Elementen, die in einem äquimolaren oder nahezu äquimolaren Verhältnis stehen. Darüber hinaus sollen sich die Atomradien der jeweiligen Elemente um weniger als 15 % unterscheiden und deren Elementkonzentration zwischen 5 und 35 Atomprozent betragen.

Auf Basis der Anforderungen an eine HEA erfolgte eine detaillierte Literaturrecherche. Dabei dienten HEA mit seltenen und kostenintensiven Elementen wie Platin (Pt), Titan (Ti), Gold (Au), Palladium (Pd), Lanthan (La) und Iridium (Ir) als Referenz für sehr leistungsstarke Katalysatoren für die HER. Darüber hinaus war es von entscheidender Bedeutung, dass die ausgewählten Elemente bereits eine ähnliche Partikelgröße ($d_{50} \sim 50 \mu\text{m}$) und eine hohe Reinheit (> 99 %) aufweisen. Dabei fiel die Wahl auf zwei HEA mit den jeweiligen fünf Elementen: Aluminium (Al), Cobalt (Co), Chrom (Cr), Eisen (Fe) und Nickel (Ni) für HEA 1 und Aluminium

(Al), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Molybdän (Mo) und Nickel (Ni) für HEA 2 [1, 2]. Die stöchiometrische Zusammensetzung in Atomprozent lautete wie folgt:

- $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ (HEA 1) und
- $\text{Al}_{82,3}\text{Cu}_{12,87}\text{Fe}_{1,61}\text{Mo}_{1,61}\text{Ni}_{1,61}$ (HEA 2).

Mithilfe des Partikelmessgerätes Microtrac SYNC (Microtrac Retsch GmbH, Haan, Deutschland) konnten die Ausgangspulver in ihrer Größe, Form und Verteilung charakterisiert werden. In Abbildung 7 wird ersichtlich, dass das Ziel einer möglichst ähnlichen Partikelgröße für die HEA 1 nicht erreicht werden konnte. Insbesondere Cobalt und Kupfer wichen mit D90-Werten von bis zu 140 μm stark von den Partikelgrößen der weiteren Elemente ab. Dementsprechend war ein Mahlprozess notwendig, der neben der Legierungsherstellung auch zur Homogenisierung der Partikelgrößen und -verteilung dienen sollte. Dieser Prozess wird im folgenden Arbeitspaket TP 2.2 detailliert beschrieben. Das Ziel einer hohen Reinheit mit über 99 % konnte dagegen für alle Elemente laut Datenblatt eingehalten werden.

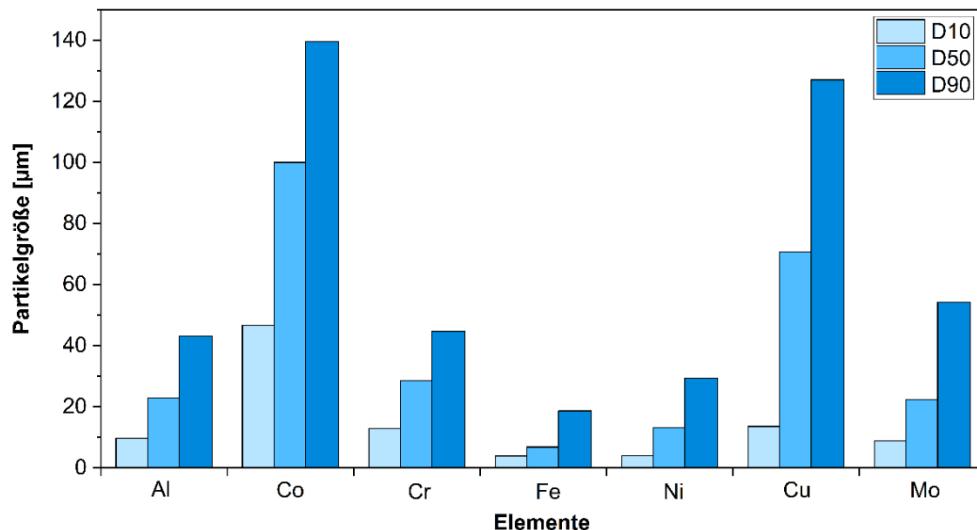


Abbildung 7 - Partikelgrößenverteilung mit den charakteristischen Percentilen D10, D50 und D90 für alle verwendeten Elemente in den beiden HEA.

TP 2.2 - Mechanisches Legieren und Optimierung der Prozessparameter

Im Arbeitspaket TP 2.2 stand die Herstellung der HEA mittels mechanischen Legierens der einzelnen Legierungskomponenten im Vordergrund. Für den Prozess wurden zu Beginn zwei Kugelmühlen verwendet, die in Abbildung 8 in ihrem Aufbau und deren Funktionsweise dargestellt sind. Die Hochenergie-Kugelmühle als auch die Planeten-Kugelmühle stammen von der Firma Retsch GmbH (Haan, Deutschland) und eignen sich für das Feinmahlen, Mischen und Homogenisieren von Pulverproben.

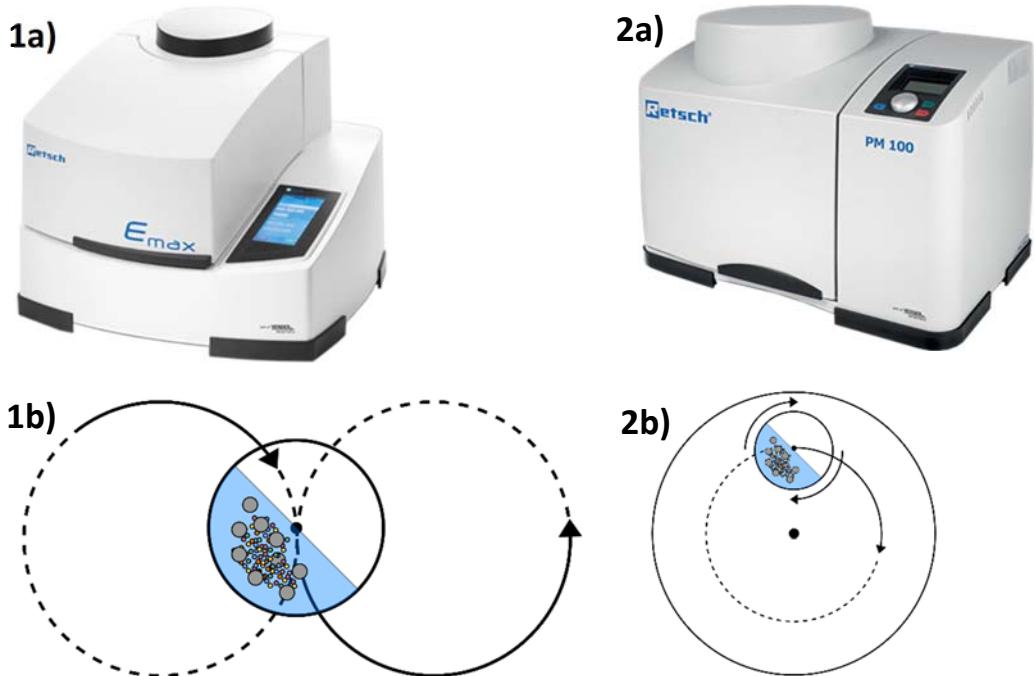


Abbildung 8 - Aufbau und schematische Funktionsweise der Hochenergie-Kugelmühle E_{\max} (1a-b) und der Planeten-Kugelmühle PM 100 (2a-b).

Die Mahlmechanismen der beiden Kugelmühlen waren grundlegend verschieden. Während die Hochenergie-Kugelmühle E_{\max} mit kreisenden Mahlbecherbewegungen bei sehr hohen Drehzahlen (bis 2.000 min^{-1}) arbeitete, rotierte das Mahlgefäß der Planeten-Kugelmühle PM 100 um seine eigene Achse und auf dessen Umlaufbahn. In der Kugelmühle E_{\max} konnten aufgrund des hohen Energieeintrages Partikelgrößen im Nanometerbereich erreicht werden, währenddessen die Partikelgrößen in der PM 100 im Mikrometerbereich lagen. Die zu mahlende Probenmenge variierte ebenfalls stark von nur 10-45 ml pro Mahlbecher in der Hochleistungs-Kugelmühle bis hin zu 220 ml pro Mahlbecher in der Planeten-Kugelmühle. Dies war der ausschlaggebende Punkt, warum für die Herstellung der HEAs die Planeten-Kugelmühle PM 100 verwendet worden ist. Insbesondere für das Befüllen der großen Sinterkammer mit gemahlenen HEA 1-Pulver von fast 300 g waren in der PM 100 mindestens 7 Mahlvorgänge notwendig, die bei einer Mahldauer von 6 h mit der gesamten Vor- und Nachbereitung eine komplette Arbeitswoche in Anspruch nahmen. Bei der kleineren Kugelmühle E_{\max} wäre es ein Vielfaches davon gewesen.

Die vorbereitende Maßnahme zur Herstellung der HEA-Legierungen bestand darin, die gewichteten Stoffmengenanteile der Legierungselemente von Atom- in Massenprozente umzurechnen, um die jeweiligen Mengen abwiegen zu können. Dies wurde in einer Glovebox mit Argon als Schutzgasatmosphäre durchgeführt, um Reaktionen mit Sauerstoff oder Feuchtigkeit zu vermeiden. Ebenfalls wurde das Mahlgefäß mit dem abgewogenen Pulver, der definierten Anzahl an Mahlkugeln und dem PCA (Prozesskontrollmittel) in der Glovebox befüllt. Bei dem PCA handelte es sich um die zwei Alkane Hexan und Heptan, die separat untersucht worden sind. Diese sollten ein Gleichgewicht zwischen der Kaltverschweißung und dem Bruch der Pulverpartikel bei der Kollision mit den Mahlkugeln steuern. Sie verhinderten ein übermäßiges Verschweißen der Partikel, was zu größeren Agglomeraten führen würde und sorgten gleichzeitig für eine ausreichende Verformung und Diffusion der Partikel für das mechanische Legieren. Somit wurde auch eine Durchführung der Mahlvorgänge unter kontrollierten Bedingungen sichergestellt. Eine separate Begasung mit dem Schutzgas Argon war nicht notwendig, die auch nur in der Hochenergie-Kugelmühle E_{\max} möglich gewesen ist.

Das eigentliche mechanische Legieren war von vielen Prozessparametern abhängig, die im Vorhinein definiert worden sind. Die wichtigsten Parameter mit den Wertebereichen zur Legierungsherstellung sind in *Tabelle 1* zusammengefasst.

Tabelle 1: Prozessparameter für Mahlstudien beider HEAs an der Hochenergie-Kugelmühle E_{max} und Planeten-Kugelmühle PM100.

HEA	Mahldauer [h]	Drehzahl [U/min]	Mahlmedium und -größe [mm]	Mahlkugel-zu-Pulver-Verhältnis	Mahl-medium
1	0; 0,083; 1; 6; 12; 24; 48	300	Mahlkugeln aus korrosionsbeständigem Stahl mit Ø 10 mm	10:1	Hexan, Heptan
2	0; 0,083; 1; 6; 12; 24	300, 600, 900	Mahlkugeln aus korrosionsbeständigem Stahl mit Ø 2,5 und 10 mm	10:1, 15:1, 20:1	Hexan, Heptan

Aus der *Tabelle 1* ersichtlich, dass eine Vielzahl an Mahlversuchen für eine optimale Parameterfindung notwendig war. Um eine systematische Vorgehensweise zu verfolgen, wurden statistische Versuchspläne in Form eines DoE (Design of Experiments) erstellt. Ein großer Vorteil dieser Versuchspläne war es einerseits, dass gleichzeitig mehrere Parameter mit weniger Versuchen untersucht werden konnten und andererseits deren Wechselwirkungen sichtbar wurden.

Für die jeweiligen Versuche wurden bei den festgelegten Mahldauern kleine Stichproben an gemahlenem Pulver entnommen, um sie anschließend charakterisieren zu können. Untersuchungsgegenstand waren dabei Partikelmessungen (PM) für die Größe und Verteilung, Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) für die Partikelmorphologie, Analysen mithilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zur Legierungszusammensetzung, Röntgendiffraktometrie (XRD) zur Phasenidentifikation und Differenzkalorimetrie (DSC) für die Phasenübergänge. Mithilfe der Pulvermenge eines Mahlvorgangs konnten diese Charakterisierungsmethoden durchgeführt werden und es blieb noch Pulver für erste Sinterversuche übrig.

Den größten Einfluss auf die Legierungsbildung hatte erwartungsgemäß die Mahldauer. Generell war die Dauer des Mahlvorgangs beim mechanischen Legieren entscheidend von der Drehzahl und dem Mahlkugel-zu-Pulver-Verhältnis abhängig. Darüber hinaus wurde eine Minimierung dieses Verhältnisses angestrebt, um einen maximalen Pulveraustrag zu erhalten. Anhand der ausgewerteten Versuchspläne zeigte sich, dass sich die Legierungsbildung für HEA 2 deutlich schwieriger als für HEA 1 gestaltete. Eine Ursache für die erhöhte Anzahl an Versuchen und unklarer Wechselwirkungen könnte der hohe Aluminiumanteil gewesen sein, wodurch dieser sehr duktile Werkstoff zu Agglomerationsbildungen mit den weiteren Elementen neigte, der weder durch das Hexan, noch durch das Heptan verhindert werden konnte.

Aufgrund des geringeren Sättigungsdampfdruckes von Heptan (120 mbar) gegenüber Hexan (335 mbar) bei 40 °C, der entscheidend für das Trocknen des Pulvers im folgenden TP 2.3 ist, wurde sich für Heptan als Lösungsmittel entschieden.

TP 2.3 - Trocknen von HEA-Pulver und Entfernen der feuchten Lösungsmittel

Für das Trocknen des HEA-Pulvers in TP 2.3 wurde ein eigens konzipierter Aufbau eines Rotationsverdampfers verwendet. Die Bestandteile und die Funktionsweise des Verdampfers werden in Abbildung 9 (linke Seite) deutlich. Die unterschiedlichen Farben und Richtungen der Pfeile zeigen die drei Aggregatzustände des Lösungsmittels bzw. des Kühlwassers. Der Verdampferkolben ① rotiert in einem Heizbad. Durch die Rotation bildet sich ein Flüssigkeitsfilm an der Innenwand des Verdampferkolbens. Aufgrund der eingestellten hohen Temperatur und des Unterdrucks verdampft das Lösungsmittel. Ein Teil des gasförmigen Lösungsmittels kondensiert im Primärkühler und fließt in den Auffangkolben ②. Der andere Teil strömt weiter und wird in dem folgendem Kolben ③ vor der Vakuumpumpe abgeschieden. Es ist unvermeidbar, dass auch geringe Gasmengen bis zur Vakuumpumpe vordringen. Im Sekundärkühler kondensiert das restliche Lösungsmittel im sogenannten Nachpumpen-Abscheider ④ vollständig.

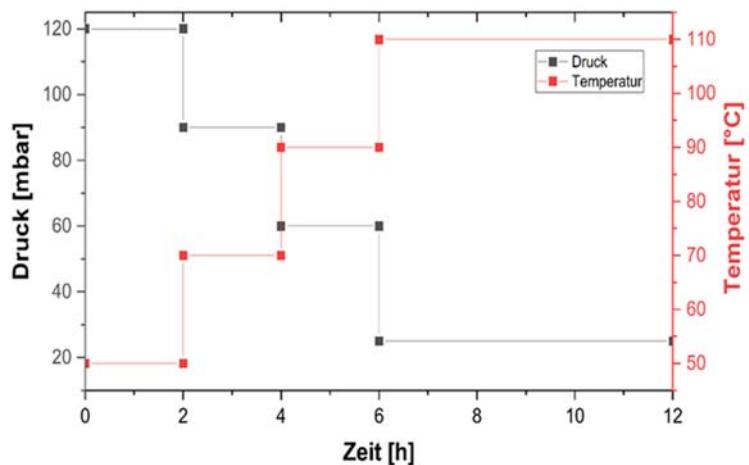


Abbildung 9 - Aufbau und Funktionsweise des Rotationsverdampfers zum Trocknen des HEA-Pulvers (orange = gasförmiges Lösungsmittel, rot = kondensiertes, flüssiges Lösungsmittel, blau = Kühlwasser) mit schematischem Trocknungsprozess des HEA-Pulvers im Rotationsverdampfer.

In Abbildung 9 (rechte Seite) wird in dem Diagramm deutlich, wie sich die Druck- und Temperaturparameter gegenseitig beeinflussen und bestmöglich aufeinander abgestimmt sein mussten, um eine vollständige Trocknung des Pulvers zu erzielen. Aus der Literatur wurde der Sättigungsdampfdruck für Heptan von 120 mbar unter Vakuum bei 40 °C angenommen. Dieser Druck wurde für den Beginn des Trocknungsprozesses konstant bei einer leicht erhöhten Temperatur von 50 °C gehalten. Anschließend erfolgte eine sukzessive Temperaturerhöhung bei gleichzeitiger Druckabnahme, sodass die Verdampfung vollständig ablaufen kann. War die Verdampfung abgeschlossen und das Pulver nur noch feucht, konnte die Temperatur auf ein Maximum von 110 °C und der Druck auf ein Minimum von 25 mbar eingestellt werden. Dabei wurde auch auf eine angemessene Trocknungszeit geachtet, da eine zu lange Dauer zu ungewollten Kontaminationen mit der Luft führen konnte. Nachdem die optimalen Parameter detektiert worden sind, konnte der Rotationsverdampfer automatisiert betrieben werden.

Vor Beginn der Trocknungszyklen sollte ungefähr bekannt sein, welchen Größenbereich und welche Form die zu trocknenden Pulverpartikel haben. Aufgrund der starken Streuung in den Ausgangspulvern wurden vorgelegerte Partikelmessungen der gemahlenen Pulver durchgeführt, die im TP 2.4 näher erläutert werden. Nachdem die Größe und die Form bekannt waren, konnten erste Parameterstudien zum Druck der Vakuumpumpe, zur Temperatur des Heizbades und zur Rotationsgeschwindigkeit des Verdampferkolbens mit HEA 1- und HEA 2-Pulver durchgeführt werden. Der Indikator für einen vollständigen Trocknungsprozess war der

Massenverlust durch die Verdampfung des Lösungsmittels im HEA 1- und HEA 2-Pulver. Allerdings resultierte der Masseverlust zu Beginn auch von verflüchtigtem Pulver innerhalb des Systems, sodass die Parameter des Drucks und der Rotationsgeschwindigkeit während des Betriebs angepasst werden mussten, um den Pulververlust zu reduzieren. Mithilfe einer thermogravimetrischen Analyse konnte in Abbildung 10 final nachgewiesen werden, dass sich keine Restmengen vom Heptan mehr im Pulver befinden.

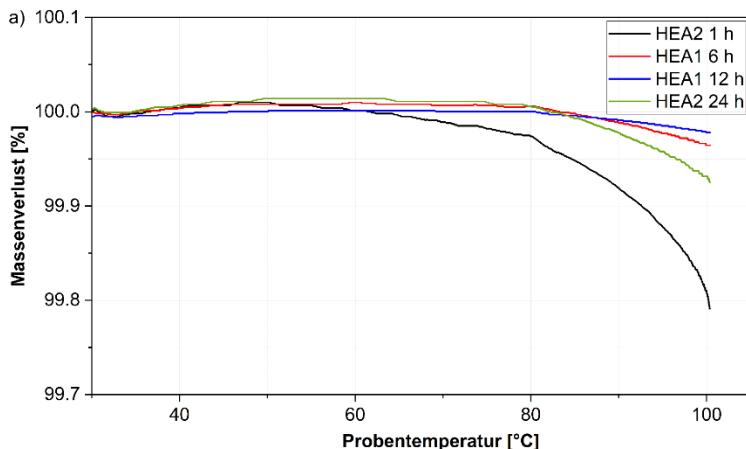


Abbildung 10 - Massenverlust der beiden HEAs für unterschiedlichen Mahldauern in Abhängigkeit der Temperatur.

TP 2.4 - Charakterisierung der HEA-Pulver

Die in den TP 2.2 und TP 2.3 durch Kugelmahlen hergestellten und getrockneten HEA 1- und HEA 2-Pulver wurden im TP 2.4 werkstofftechnisch umfassend charakterisiert. Im Fokus standen dabei die Partikelform, die Partikelgrößenverteilung, die chemische und phasenanalytische Zusammensetzung sowie die Mikrostruktur der Pulver. Diese detaillierte Charakterisierung bildete die Entscheidungsgrundlage für die Wahl der Pulver zur anschließenden Herstellung von HEA-Sinterkörpern im FAST/SPS-Prozess.

Eines der wichtigsten und aussagekräftigsten Methoden zur Charakterisierung von HEA-Pulvern als auch Sinterkörpern ist die Röntgendiffraktometrie in Abbildung 11. Für die Partikelmessungen wurde das STOE STADI P der gleichnamigen Firma STOE (Darmstadt, Deutschland) verwendet. Eine detaillierte XRD-Auswertung erfolgte am INP Greifswald und wurde im Schlussbericht im TP 5.2 dokumentiert.

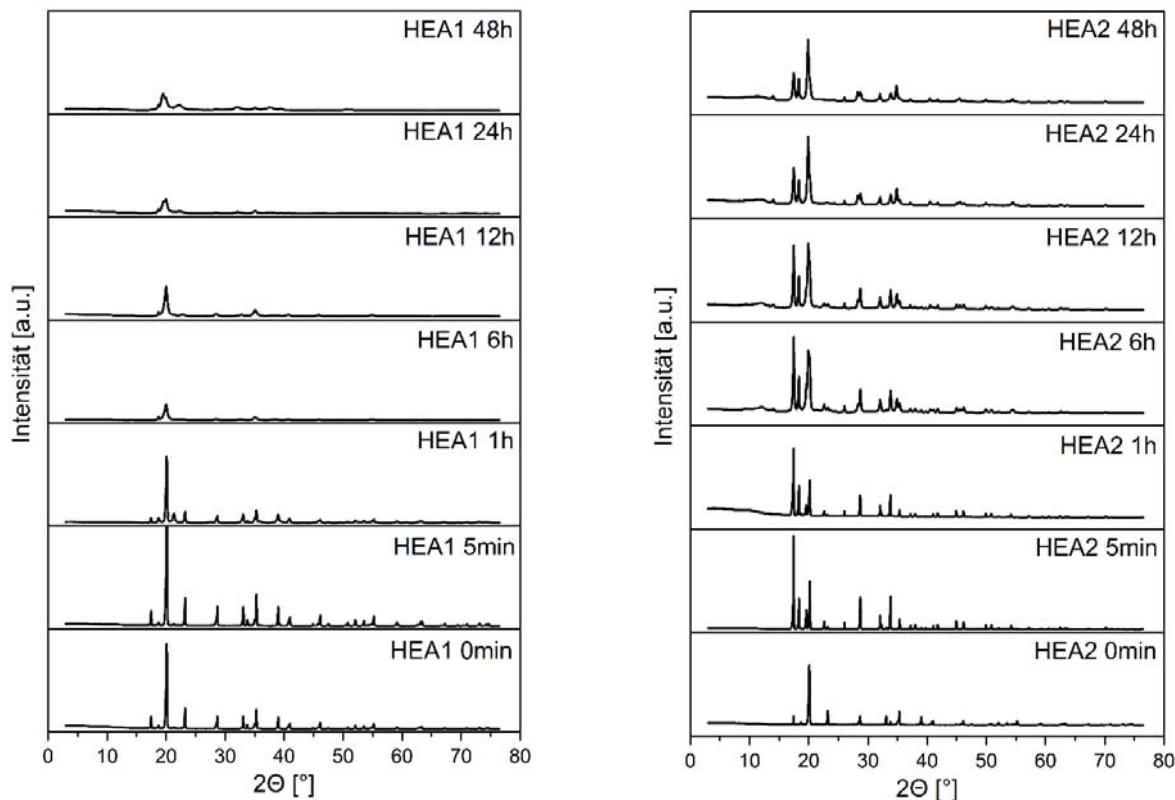


Abbildung 11 - Röntgen-Diffraktogramme der beiden Hochentropie-Legierungspulver HEA 1 und HEA 2 in Abhängigkeit der Mahldauer mit Mo K α 1-Strahlung.

Für die HEA 1 (linkes Diffraktogramm) in Abbildung 11 wird deutlich, dass sich die Anzahl und die Schärfe der Peaks mit zunehmender Mahldauer verringern. Bei den Ausgangspulvern konnten für die einzelnen Elemente ihre jeweiligen Kristallstrukturen detektiert werden. Ab einer Mahldauer von 6 h waren nur noch wenige, scharfe Peaks erkennbar, die auf überwiegend einphasige FCC- und BCC-Strukturen hinwiesen. Bei einer zu langen Mahldauern von 48 h verbreiterten sich die Peaks, die auf eine Amorphisierung der HEA hindeuteten. Entscheidung für HEA 1 ist die Ausbildung weniger dominanter Peaks, die auf eine FCC- oder BCC-Kristallstruktur der HEA hinweisen.

Für die HEA 2 gestaltete sich nicht nur der Mahlvorgang schwieriger, sondern auch gleichzeitig deren HEA-Bildung. Wie in Abbildung 11 (rechtes Diffraktogramm) deutlich wird, lässt sich über die gesamte Mahldauer keine komplette HEA ausbilden, da eine Vielzahl an Peaks auftrat, die einerseits den einzelnen Elementen zugeordnet werden konnten und andererseits intermetallische Verbindungen darstellten deren Zuordnung nicht eindeutig möglich war. Nichtsdestotrotz wurden das gemahlene Pulver für beide Legierungen zur Charakterisierung als auch zur Targetherstellung verwendet.

Im Anschluss an die Untersuchungen der Röntgendiffraktometrie wurden die Größe und die Morphologie der gemahlenen Partikel am Beispiel des HEA 1-Pulvers charakterisiert. Die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Mahldauer in Abbildung 11 (links) wurde mithilfe des Partikelmessgerätes Microtrac Sync (Microtrac Retsch GmbH, Haan, Deutschland) bestimmt. Dabei wird ersichtlich, dass mit zunehmender Mahldauer die Partikelgröße als auch deren -verteilungsbreite abnahm. Je kleiner und desto ähnlicher die Partikelgrößen sind, desto besser ist deren Sinterfähigkeit im FAST/SPS-Prozess. Allerdings wird auch sichtbar, dass ab einer

Mahldauer von 24 h keine Veränderungen mehr auftraten und ein Sättigungsniveau mit einem Median von ca. 20 µm erreicht wurde.

Die charakteristischen Perzentile mit den d_{10} , d_{50} , d_{90} -Werten spiegelten sich auch in den Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops Zeiss Merlin VP compact (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) in Abbildung 12 (rechts) wider. Darüber hinaus wurde ersichtlich, dass die Partikel zwar eine rundliche, aber eher unregelmäßige Form annahmen.

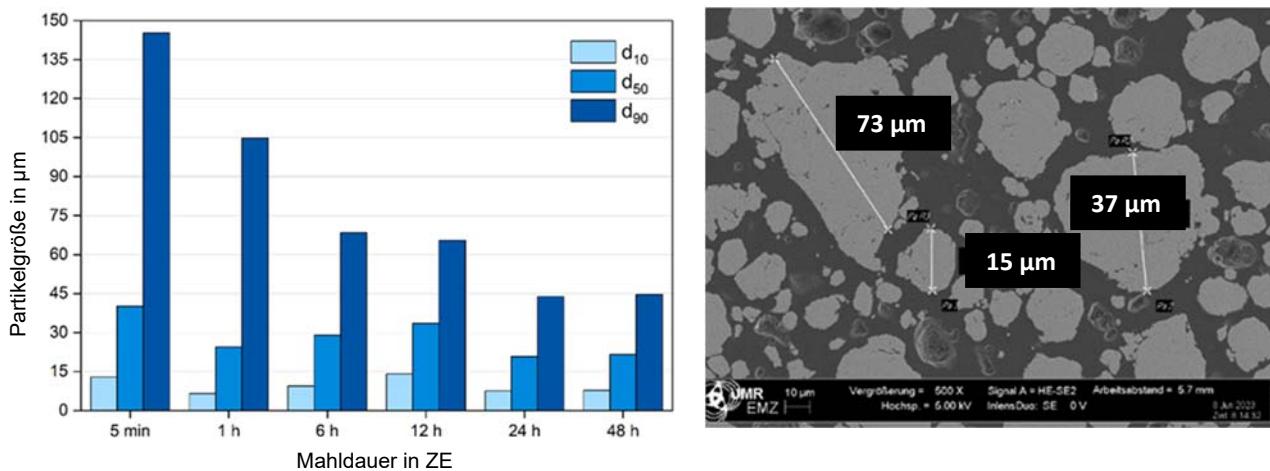


Abbildung 12 - Partikelmessungen zur Größen- und Verteilungsbestimmung des HEA 1-Pulvers nach unterschiedlichen Mahldauern/Zeiteinheiten (ZE) mit Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen zur Beschreibung der Morphologie der Pulverpartikel (v.r.n.l.).

Mit dem Rasterelektronenmikroskop konnte auch die Elementzusammensetzung durch die EDX-Analyse bestimmt werden. Hierbei wird in Abbildung 13 die Entstehung der HEA 1 farblich erkennbar. Während zu Beginn des Mahlprozesses nach 5 min noch zwischen den einzelnen Elementen der Legierung unterschieden werden konnte, gab es nach 12 h bereits eine Vermengung der Elemente. Nach einer Mahldauer von 48 h war eine homogene Verteilung der Elemente in der jeweiligen stöchiometrischen Legierungszusammensetzung erkennbar. Als quantitativen Nachweis zur Entstehung einer neuen Phase mit der Legierungsbildung konnte die Röntgenbeugung (Abbildung 11) nach einer Mahldauer von 48 h hinzugezogen werden.

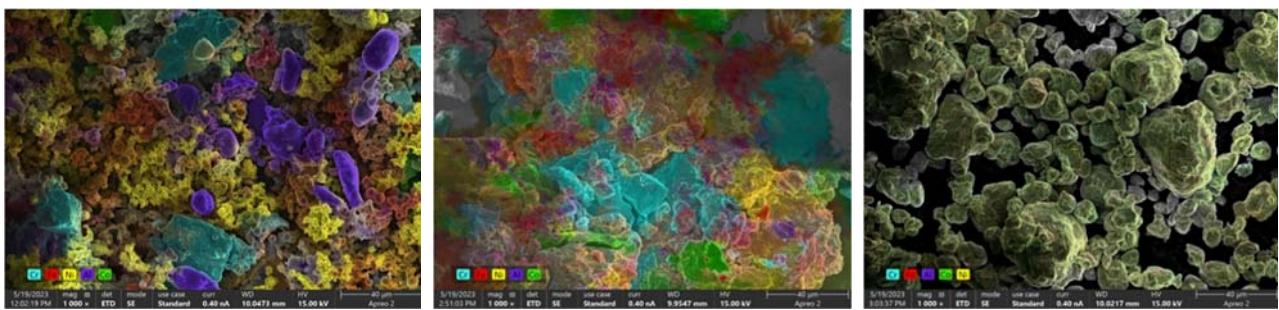


Abbildung 13 - Energiedispersiv Röntgenspektroskopie (EDX-Analyse) zur chemischen Zusammensetzung der HEA 1 nach 5 min, 12 h und 48 h (v.l.n.r.) mit folgenden Elementen: Al (lila), Co (grün), Cr (türkis), Fe (rot) und Ni (gelb).

Für die HEA 2 ($\text{Al}_{82,3}\text{Cu}_{12,87}\text{Fe}_{1,61}\text{Mo}_{1,61}\text{Ni}_{1,61}$) wurde die stöchiometrische Zusammensetzung in Atomprozent nach einer Mahldauer von 1 h mithilfe der EDX-Analyse bestimmt. Dabei fiel auf, dass bereits nach kurzer Mahldauer der Aluminiumgehalt auf Kosten des Kupfergehaltes um 7 At.-% angestiegen war. Diese beispielhafte Differenz war nur für den dargestellten Ausschnitt der EDX-Analyse gültig. In anderen Ausschnitten

ergaben sich wiederum veränderte Anteile der Elemente, sodass auf eine inhomogene Legierungszusammensetzung geschlossen werden konnte. Diese Schlussfolgerung konnte durch die EDX-Aufnahmen in Abbildung 14 (rechts) bestätigt werden, da sich aufgrund des hohen Aluminium- und Kupfergehaltes sowie verschwindend geringen Eisen-, Molybdän- und Nickelgehaltes diese Elemente nur in den Zwischenräumen der Al-Cu-Matrix einlagerten. Nichtsdestotrotz wurde auch diese Zusammensetzung zum Sintern verwendet. Die Partikelgrößen als auch -verteilungsbreite waren ein wenig kleiner als bei der HEA 1, begründet durch die hohe Anzahl an kleinen Ausgangspartikeln vom Aluminium. Daher konnte eine bessere Sinterfähigkeit für den FAST/SPS-Prozess erwartet werden.

Mahldauer von 1 h mit folg. Elementen:	Anteile in At.-%	Partikelgröße in μm
Al	89,83	$d_{10} = 7,51$ $d_{50} = 20,90$ $d_{90} = 55,30$
Cu	5,16	
Fe	2,39	
Mo	1,10	
Ni	1,51	

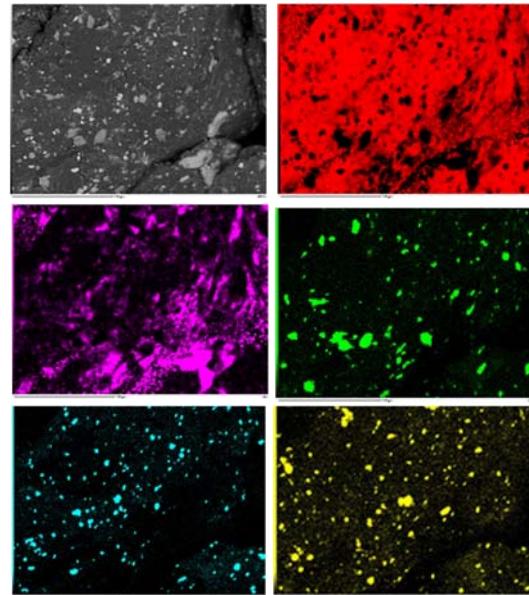


Abbildung 14 - Partikel- und Elementverteilung der HEA 2 mittels EDX-Analyse nach einer Mahldauer von 1 h: Al (rot), Cu (lila), Fe (grün), Mo (türkis), Ni (gelb).

Arbeitspaket 3: Entwicklung eines Plasmaspritz-Prozesses von Ni-Me-Pulvern (Me = Al, Mo) für die kathodenseitige Elektrode

TP 3.1 - Selektion der Metallpulver mit entsprechender Partikelgrößenverteilung für das Plasmasprühen

Im Rahmen der Vorbetrachtungen zur Entwicklung eines Plasmasprühprozesses für die kathodenseitige Elektrode unter Einsatz von Ni-Al- oder Ni-Mo-Pulvern wurde in enger Abstimmung mit den Projektpartnern zunächst der Fokus auf das System Ni-Al gelegt. Auf dieser Basis wählte man ein kommerziell verfügbares Pulver aus, welches bereits in industriellen Plasmasprühprozessen etabliert ist. Vor Beginn der eigentlichen Beschichtungsversuche erfolgte eine eingehende Charakterisierung des Pulvers in Hinblick auf Korngrößenverteilung und kristallographische Zusammensetzung (siehe Abbildungen). Parallel dazu wurde in Vorbereitung auf das Einfahren des Plasmasprühreaktors eine an die Geometrie der zu beschichtenden Proben angepasste Halterung konstruiert, um reproduzierbare Versuchsbedingungen zu gewährleisten.

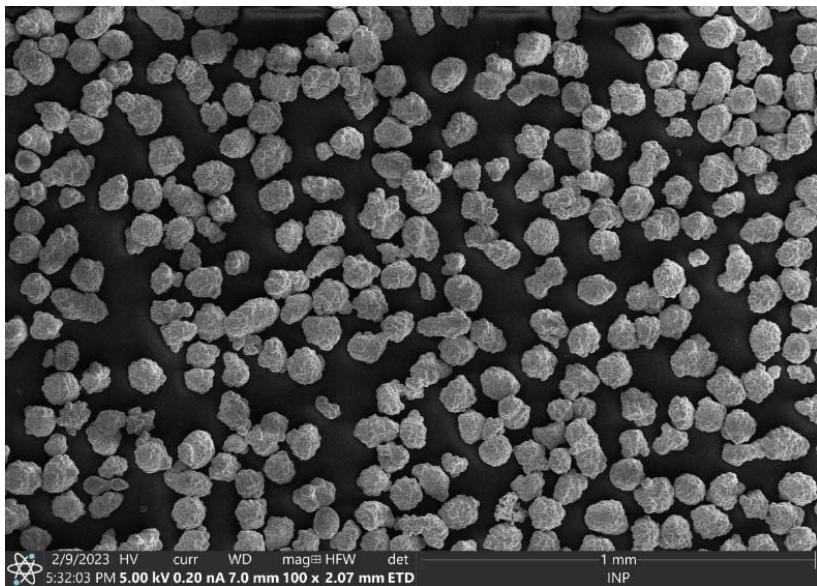


Abbildung 15 - Rasterelektronenmikroskopisches Bild eines Ni-Al Pulvers zur Herstellung von Plasmasprühbeschichtungen.

TP 3.2 - Optimierung eines Plasma-Sprüh-Prozesses für Ni-Al und Ni-Al-Mo Pulver

Im Rahmen der Projektarbeiten wurde zunächst ein Al-Ni-Pulver für einen industriell etablierten Plasmasprühprozess charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass das Pulver in einer core-shell-Morphologie vorliegt, bei der die metallischen Phasen voneinander getrennt sind. Auch nach dem Sprühprozess blieben diese separaten Phasen erhalten. Um die Beschichtungseigenschaften im Hinblick auf die projektspezifischen Anforderungen zu verbessern, wurde der Sprühprozess anschließend systematisch durch Variation der einflussgebenden Parameter – Pulverfluss, Gasfluss, Sprühabstand, Einwirkungsdauer sowie Stromstärke – optimiert.

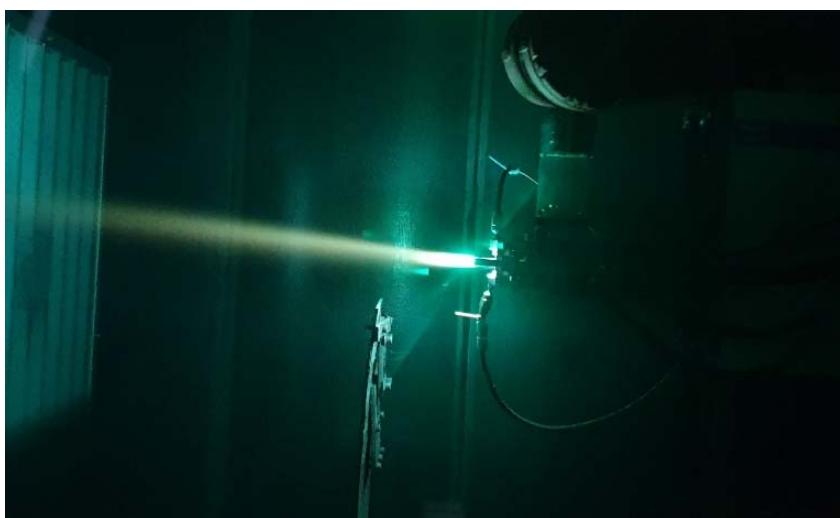


Abbildung 16 - Aufnahme des Plasmajets während des Beschichtungsprozesses

Besondere Herausforderungen ergaben sich bei der Beschichtung von Gasdiffusionslagen (GDL), die gegen zu hohe Temperaturen empfindlich sind. Bei den initialen Versuchen zeigten sich Schädigungen in Form von partiellen Schmelzvorgängen oder gar Verbrennungen der Substrate. Durch eine gezielte Prozessführung, insbesondere ein reduziertes Wärmemanagement während des Sprühvorgangs, konnte der thermische Eintrag auf die GDL jedoch deutlich gesenkt werden. Gleichzeitig reduzierte sich dadurch die Tendenz zur

Oxidbildung, was die Qualität der abgeschiedenen Schichten verbesserte. Neben einer Minimierung der thermischen Schädigung erlaubte diese Optimierung auch die gezielte Einstellung der Schichtdicke und Porosität, ohne die Struktur der Gasdiffusionslagen zu beeinträchtigen.

Da innerhalb des untersuchten Prozessfensters nur eine begrenzte Legierungsbildung der Al-Ni-Phase nachgewiesen werden konnte, wurde auf ein Raney-Nickel-Pulver gewechselt, das eine Al-Ni-Legierung bereits im Ausgangszustand enthält. Im Anschluss an die Charakterisierung dieses Pulvers wurden die zuvor etablierten Optimierungsschritte der Sprühparameter auch hier angewendet. Wie bereits beim Al-Ni-Pulver ließen sich Schichtdicke sowie Porosität durch Variation der Abscheidungsbedingungen gezielt einstellen, während der thermische Impact auf die GDL weiter minimiert wurde. Darüber hinaus konnte bei mehrfacher Applikation der Beschichtung eine Schichtdicke von etwa 50 µm erzielt werden, die mehrere binäre Al-Ni-Verbindungen aufwies.

Um die katalytisch aktive Oberfläche der erzeugten Schichten zu erhöhen, wurde ein Leachingprotokoll ausgewählt und optimiert, mit dem überschüssiges Aluminium entfernt werden konnte. Somit konnten im Rahmen des Projekts sowohl die Verfahrensparameter für die Plasmaspritz-Beschichtung als auch die Nachbehandlung der Schichten effektiv an die Anforderungen der sensiblen Substrate sowie an das gewünschte Eigenschaftsprofil hinsichtlich AEM-WE angepasst werden.

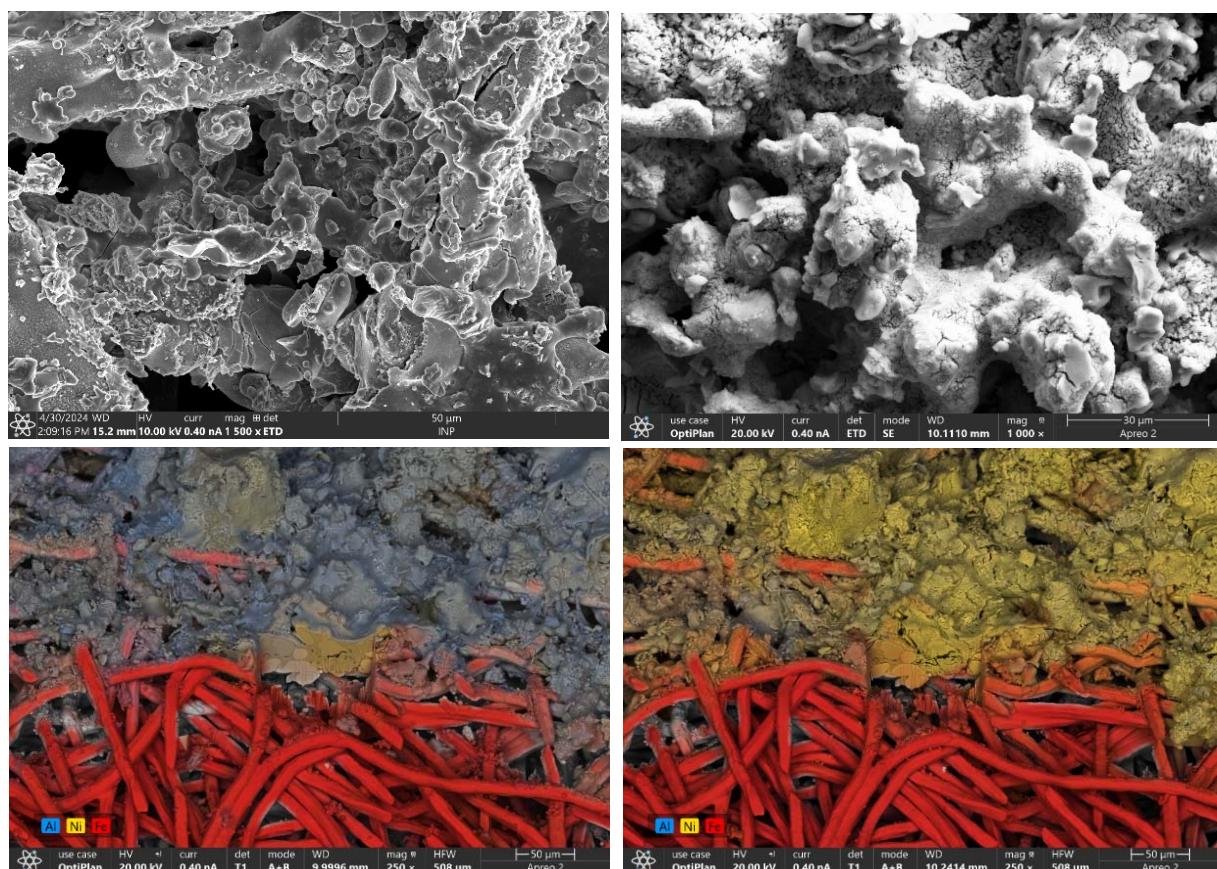


Abbildung 17 - Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer mit Raney-Nickel plasmasprühbeschichteten Gasdiffusionslage aus Edelstahl vor (oben links) und nach dem Auslaugen (oben rechts), sowie die zugehörigen Querschnittsaufnahmen mit Elementmapping (unten links und rechts).

In Ergänzung zum Plasmasprühen von Ni-Al-Legierungen wurde anstelle der Untersuchung von Ni-Al-Mo Pulvern auf die an FE 3 hergestellten AlCoCrFeNi Hochentropielegierungspulver zurückgegriffen. Es wurde 6 h kugelgemahlenes Pulver direkt mittels Plasmasprühen auf edelstahlbasierte Gasdiffusionslagen aufgebracht und untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die vom Plasmajet zur Verfügung gestellte Hitze ausreicht, um die Kristallisation der Hochentropielegierung in die charakteristischen kubischen Kristallphasen in FCC- (kubisch flächenzentrierter) und BCC- (kubisch raumzentrierter) Symmetrie zu ermöglichen (Abbildung 18). Auch diese Proben wurden an FE 1 einer elektrochemischen Charakterisierung unterzogen. Basierend auf diesen Ergebnissen, die eine erforderliche Vergrößerung der spezifischen Oberfläche nahelegen, wurden verschiedene Modifikationen des Beschichtungsprozesses getestet. Zunächst wurde das Hochentropielegierungspulver mit einer Beimischung Aluminiumpulver versehen und die hergestellten Schichten ausgelaugt. Es entstand erkennbar eine Beschichtung mit vergrößerter Oberfläche unter Beibehaltung der Kristallstruktur der Hochentropielegierung (Abbildung 19).

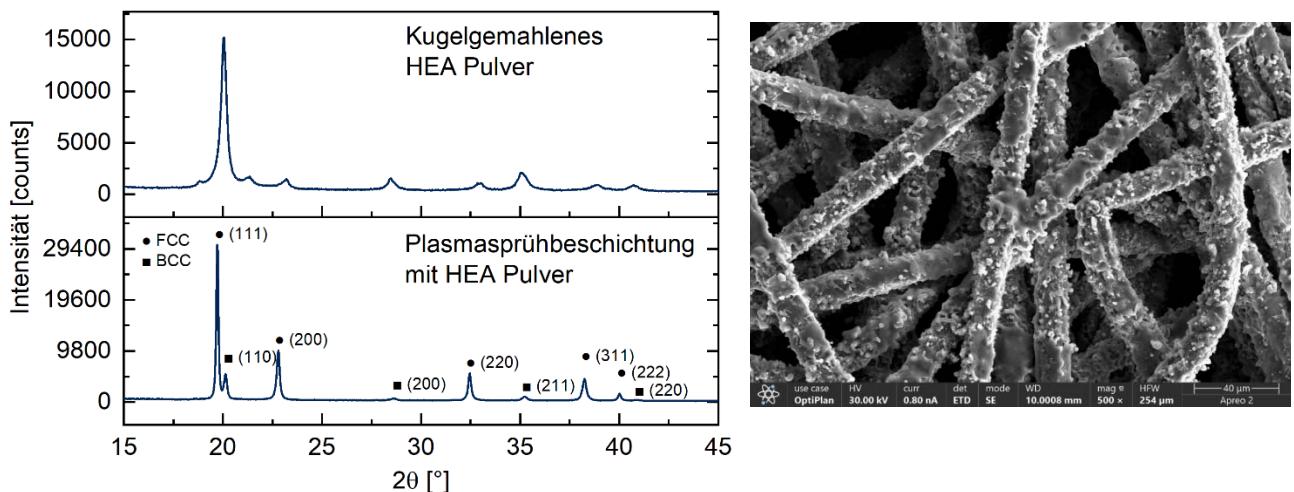


Abbildung 18 - Röntgendiffraktogramm des kugelgemahlenen HEA-Pulvers sowie der Plasmasprühbeschichtung in den charakteristischen kubischen Kristallstrukturen (links), Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der an den Fasern der Edelstahl-Gasdiffusionslage anhaftenden HEA-Beschichtung (rechts).

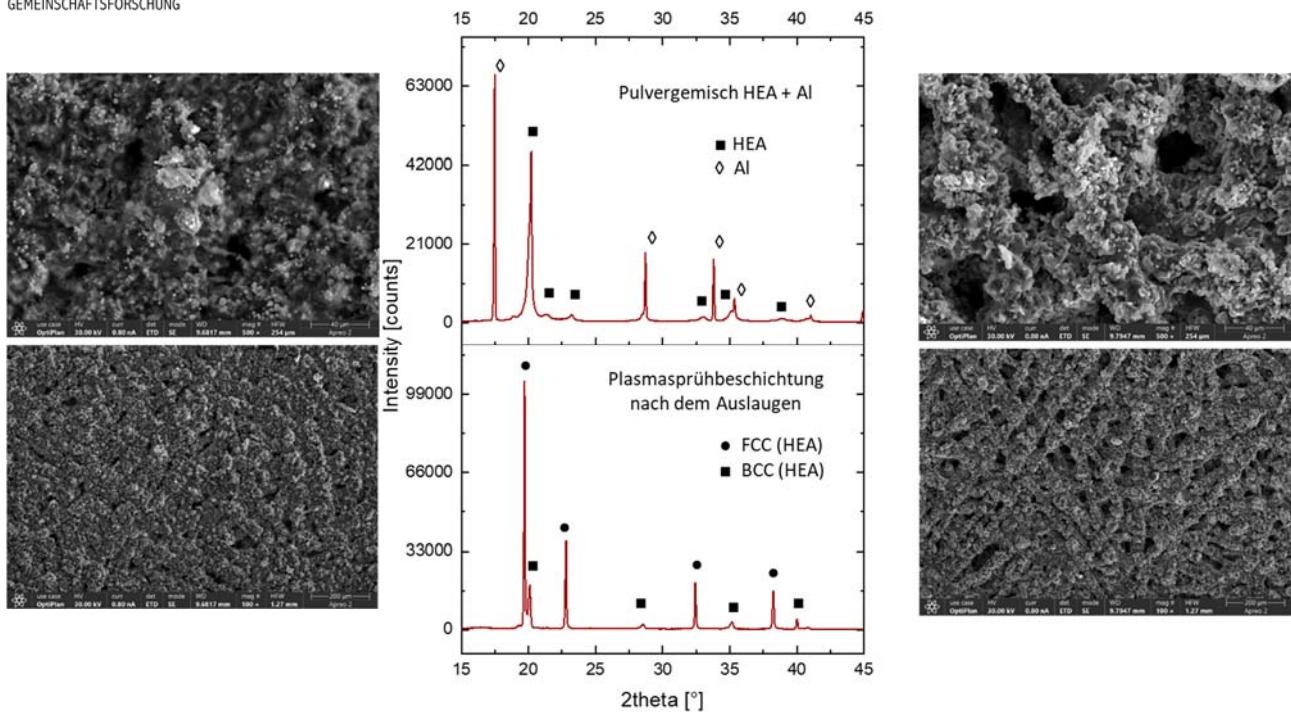


Abbildung 19 - Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Beschichtung mit Pulvermischung HEA + Al, vor dem Auslaugen (links) und nach dem Auslaugen (rechts), sowie Röntgendiffraktogramme des Pulvergemischs sowie der Beschichtung nach dem Auslaugen (mittig).

Als weiteren innovativen Pfad zur Verbesserung der elektrochemischen Performance wurde das Hochentropielegierungspulver dem Raney-Nickel-Pulver beigemischt und in einem Plasmasprühprozess auf die Gasdiffusionslage aufgebracht. Es entstand nach dem Auslaugen die typische, poröse Struktur des Raney Nickel mit Einschlüssen der Hochentropielegierung (Abbildung 20). Auch diese Beschichtung wurde zur elektrochemischen Charakterisierung an FE 1 versandt. Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung sind in TP 6.3 beschrieben und in Abbildung 44 dargestellt.

TP 3.3 - Charakterisierung der Plasma-gesprühten Kathoden

Die Charakterisierung der verwendeten Pulver und der hergestellten Proben hinsichtlich ihrer kristallinen Phasen wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) durchgeführt. Hierfür kamen unterschiedliche Messgeometrien zum Einsatz: Während die Rohpulver in Transmission vermessen wurden, erfolgten die Untersuchungen der abgeschiedenen Schichten in Reflektionsgeometrie. Zusätzlich wurden Teile der Schichten abgetragen und ebenfalls in Transmissionsgeometrie untersucht. Ergänzend hierzu diente die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) samt energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) der näheren Bestimmung der Schichtstruktur und der quantitativen Ermittlung der Elementzusammensetzung.

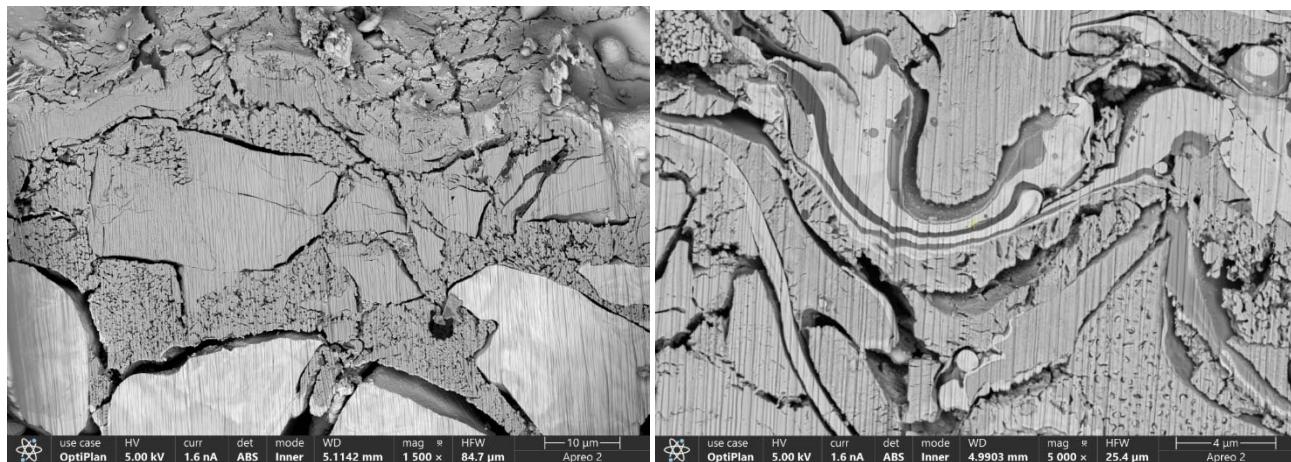


Abbildung 20 - Rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme durch eine ausgelaugte Raney-Nickel-Schicht (links), sowie Raney-Nickel mit Beimischung von 20 gew.-% Hochentropielegierungspulver (rechts).

Ein zentraler Bestandteil der strukturellen Untersuchungen war die Analyse präparierter Querschnitte durch die Proben. Diese Querschnitte wurden sowohl mechanisch hergestellt als auch mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB) bearbeitet, um eine möglichst hohe Präparationsqualität zu erzielen und dadurch belastbare Aussagen über Schichtaufbau, Porosität und eventuelle Grenzflächeneffekte zu erhalten (siehe Abbildung 20). Weitere Charakterisierungsschritte, die den Einbau der Proben in eine elektrochemische Testzelle einschlossen, wurden an F.St. 1 durchgeführt. Diese Maßnahmen ermöglichen eine umfassende Bewertung der Materialien im Hinblick auf ihre Eignung für den späteren Einsatzzweck.

Arbeitspaket 4: Entwicklung eines SPS-Prozesses für die Entwicklung von homogenen HEA-Targets für PVD-Prozesse

TP 4.1 - SPS von HEA-Pulvern und Optimierung der Prozessparameter

Die hergestellten und charakterisierten HEA-Pulver aus dem Arbeitspaket 2 wurden für die Sinterung und Verdichtung mittels dem FAST/SPS-Verfahren im TP 4.1 verwendet. Zur Verfügung stand eine Sinteranlage (FCT Systeme GmbH, Frankenblick, Deutschland) mit zwei Sinterkammern:

- kleine Sinterkammer HP D5 mit Werkzeugen von 20 mm Proben-Durchmesser und ca. 5 mm Proben-Höhe
- große Sinterkammer HP D125 mit Werkzeugen von 100 mm Proben-Durchmesser und ca. 5 mm Proben-Höhe

Dabei wurden zunächst Sinterversuche in der kleinen Sinterkammer durchgeführt. Um den Einfluss der Mahldauer auf die Sinterkörper der HEA 1 zu detektieren, wurden unterschiedlich lang gemahlene Pulver von 6 h und 48 h genutzt. Vergleichbar mit den Prozessparametern vom Kugelmahlen, gab es auch beim FAST/SPS-Sintern eine Vielzahl an Parametern, die mithilfe statistischer Versuchspläne untersucht worden sind. Wie in Abbildung 21 erkennbar wird, wurden nach ersten Vorstudien die Parameter Erwärm- und Abkühlraten, Haltezeit und der Sinterdruck konstant gehalten, währenddessen die Sintertemperatur zwischen 900 °C und 1.200 °C variiert wurde. Der sinterfähige Temperaturbereich wurde durch vorgelagerte DSC-Untersuchungen für beide Legierungen eingegrenzt.

Die Erwärmung auf Sintertemperatur erfolgte erst nach dem anfänglichen Druckaufbau, welche eine Vorverdichtung des Pulvers zur Folge hatte. Auch nach dem Halten der Sintertemperatur wurde der jeweilige Druck bzw. die Kraft konstant gehalten, um ein Zerbrechen der Proben beim Abkühlen aufgrund der Temperaturgradienten zu minimieren. Das letztendliche Target mit 20 mm Durchmesser diente zur Charakterisierung der Makro- und Mikrostruktur sowie der mechanischen Eigenschaften gemäß.

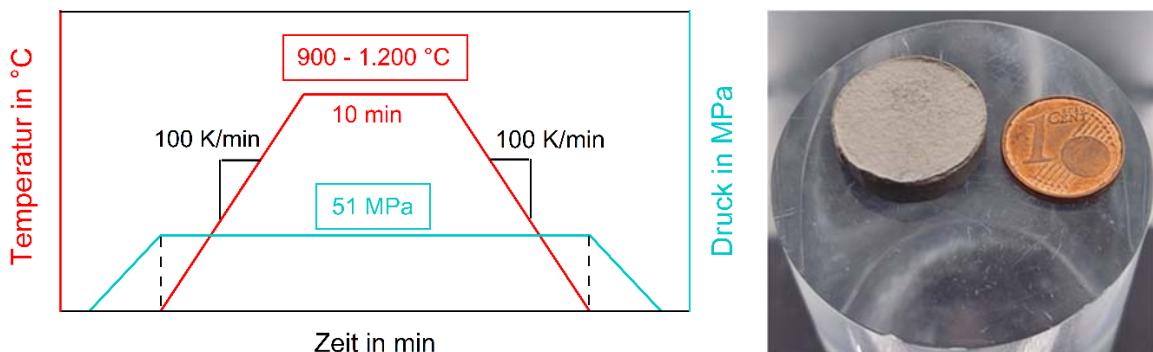


Abbildung 21 - Prozessparameter für das FAST/SPS-Sintern der HEA 1 mit einer daraus resultierenden Probe im Durchmesser von 20 mm.

Die Befüllung der SPS-Werkzeuge mit dem gemahlenen Pulver fand ebenfalls in der Glovebox statt, um keine Kontaminationen mit der Umgebungsluft einzugehen. Damit die kostenintensiven SPS-Werkzeuge mehrmals verwendet werden konnten und sich keine Pulverrückstände einbrannten, wurde das Pulver in Graphitfolie eingebettet und nach dem Sintern mittels Sandstrahlen entfernt. Anschließend konnte das gesinterte Target optisch begutachtet werden, um offene Poren, Lunker oder andere Verunreinigungen zu erkennen. Darüber

hinaus wurde quantitativ die Dicke der Targets mit einem Messschieber an fünf Messpunkten geprüft, ob die kalkulierte Höhe der Targets konstant eingehalten werden konnte.

Die Dichtemessung der Sinterkörper erfolgte zum einen nach dem Archimedischen Prinzip mit der Analysewaage Satorius LA 230s (Sartorius AG, Göttingen, Deutschland) und zum anderen mithilfe eines Gaspyknometers Ultrapyc (Anton Paar Group AG, Graz, Österreich). Während beim Archimedischen Prinzip die Dichte aus dem Verhältnis von der Masse zur verdrängten Flüssigkeitsmenge berechnet wird, misst das Gaspyknometer das Volumen über den Gasverdrängungseffekt. Während beide Verfahren nahezu identische Werte aufzeigten, wurde sich aufgrund der relativ großen Probengeometrie und der hohen Anzahl an Proben für die Messung nach dem Archimedischen Prinzip entschieden. Im Austausch mit den Projektpartnern wurde für die anschließende Herstellung von Sputtertargets ein Ziel von 98 % relativer Dichte ausgegeben.

Tabelle 2: Charakterisierung der gesinterten Proben mit verschiedenen Messmethodiken.

Messmethodik (experimentell)	Materialeigenschaften	Analysemethode
Makrostruktur	Formstabilität/Maßhaltigkeit Poren, Lunker, Verunreinigungen	Messschieber Optische Begutachtung
Mikrostruktur	Porosität chemische Zusammensetzung Kristallstruktur	Lichtmikroskopie REM-/ EDX-Aufnahmen XRD-Untersuchungen
Mechanische Eigenschaften	Dichte Härte	Archimedes Prinzip Vickers-Härtemessung

Zur Untersuchung der Mikrostruktur als auch zur Messung der Härte von den Sinterkörpern waren metallographische Schritte notwendig. Diese Präparation beinhaltete folgende Schritte: Trennen und Einbetten der Probenhälften, Schleifen mit SiC-Schleifpapier bis zur Körnung P4.000, Polieren mit einer Diamantsuspension sowie für Lichtmikroskopie-Aufnahmen Mikroätzungen nach Weck. Die Härteprüfung nach Vickers wurde gemäß der Norm DIN EN ISO 6507 mit dem Härteprüfer KB 30 S (KB Prüftechnik GmbH, Hochdorf-Assenheim, Deutschland) durchgeführt.

Ähnlich wie bei der Pulvercharakterisierung dienten auch hier die XRD-Untersuchungen zur Identifikation der kristallographischen Phasen. Mithilfe der REM-Aufnahmen konnte das Gefüge genauer untersucht werden und Korngrenzen, eventuellen Ausscheidungen oder Defekte (Poren, Lunker) detektiert werden. Die EDX-Analyse charakterisierte die chemische Zusammensetzung mit deren Elementverteilung.

In Abbildung 22 und Abbildung 23 werden die Auflichtmikroskopie-Aufnahmen und EDX-Analysen für HEA 1 für die niedrigste Sintertemperatur von 900 °C und die höchste Temperatur von 1.200 °C nach einer Mahldauer von 48 h dargestellt. Das Gefüge wurde dabei mit dem inversen Mikroskop Leica DMI5000 (Leica Microsystems, Wetzlar, Deutschland) aufgenommen. Während das Gefüge bei 900 °C eine sehr hohe Porosität aufweist, ist es bei 1.200 °C weitgehend dicht und homogen.

sität aufwies, waren bei 1.200 °C keine Poren mehr sichtbar. Insbesondere an den Korngrenzen bei niedrigeren Temperaturen zeigte sich eine Porosität, was auf eine unvollständige Sinterung zurückzuführen war. Bei der EDX-Analyse der gesinterten Probe bei 900 °C wurden kaum Unterschiede in der Elementverteilung deutlich, während sich bei 1.200 °C unterschiedliche Bereiche zeigten, die auf eine inhomogene Zusammensetzung hindeuteten.

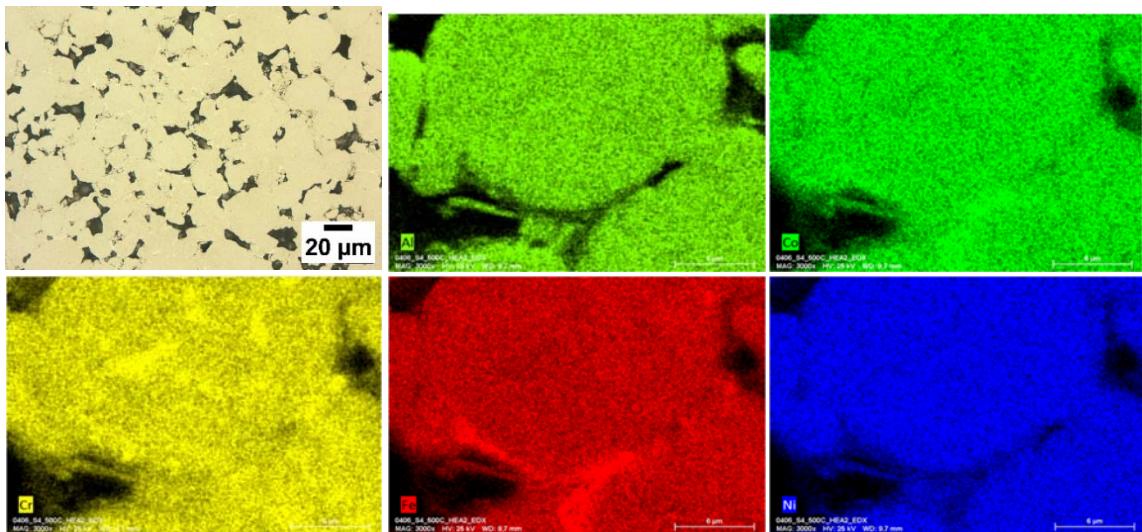


Abbildung 22 - EDX-Analysen der gesinterten HEA 1-Proben bei 900 °C (oben v.l.n.r. Lichtmikroskopie: Porosität an den Korngrenzen, EDX: Elemente fein verteilt: Aluminium, Cobalt; unten v.l.n.r.: Chrom, Eisen, Nickel)

Die EDX-Analysen in Abbildung 23 belegten die Inhomogenitäten des Gefüges bei hohen Sintertemperaturen. Dabei zeigte sich Bildung von chromreichen Bereichen. Die hellen Bereiche stellten im Lichtmikroskop dabei die Chrom-reichen Bereiche dar, während die anderen Elemente in ihrer Verteilung weitestgehend homogen waren.

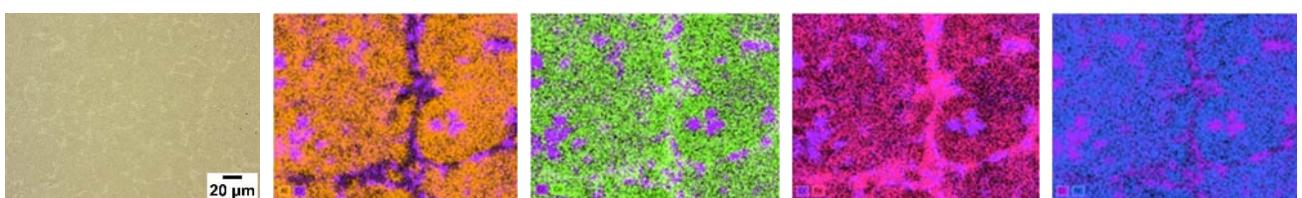


Abbildung 23 - EDX-Analysen der gesinterten HEA 1-Proben bei 1.200 °C (v.l.n.r. Lichtmikroskopie: Makrostruktur mit chromreichen Bereichen, EDX: Aluminium- (orange), Cobalt- (grün), Eisen- (Magenta) und Nickelmatrix).

Daraufhin wurden kleinschrittig Sintertemperaturen im Bereich von 900 °C bis 1.000 °C für die FAST/SPS-Versuche gewählt, um die bestmögliche Kombination aus hoher Dichte und einphasiger Kristallstruktur zu detektieren. In der folgenden Abbildung 24 sind die Mikrostruktur und Elementverteilung für die optimale Sintertemperatur von 940 °C zusammengefasst.

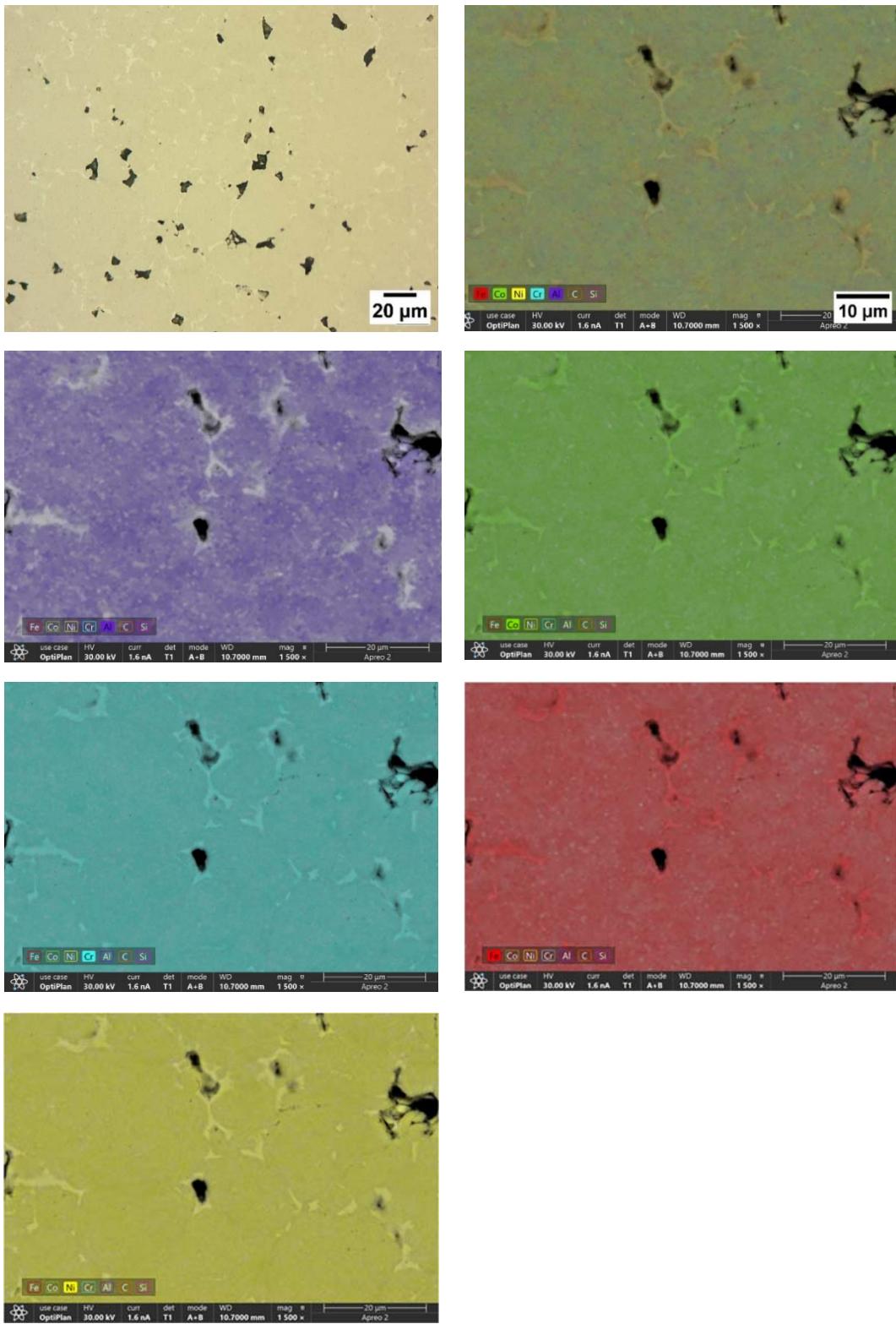


Abbildung 24 - Lichtmikroskopie-Aufnahme und EDX-Analyse der gesinterten HEA 1-Proben bei 940 °C mit folgenden Elementen: Aluminium (lila), Cobalt (grün), Chrom (türkis), Eisen (rot) und Nickel (gelb).

Die Röntgen-Diffraktogramme der Sinterkörper in Abbildung 25, durchgeführt am Diffraktometer Bruker D8 Discover der Firma Bruker Corporation (Billerica, Massachusetts, USA), zeigen eine zunehmende Schärfe der Beugungspeaks mit steigender Sintertemperatur. Die charakteristischen Peaks mit hoher Intensität konnten den kubischen Kristallphasen FCC (face-centered cubic = kubisch-flächenzentriert) und BCC (body-centered cubic = kubisch-raumzentriert) der HEA 1 nach Rogachev, A. S. et al zugeordnet werden [3]. Bei höheren Temperaturen enthielten die Diffraktogramme zusätzliche kleine Peaks (ca. 42° und ca. 48°), die auf weitere Phasen hindeuteten. Dies korreliert mit den metallographischen Ergebnissen aus Abbildung 23.

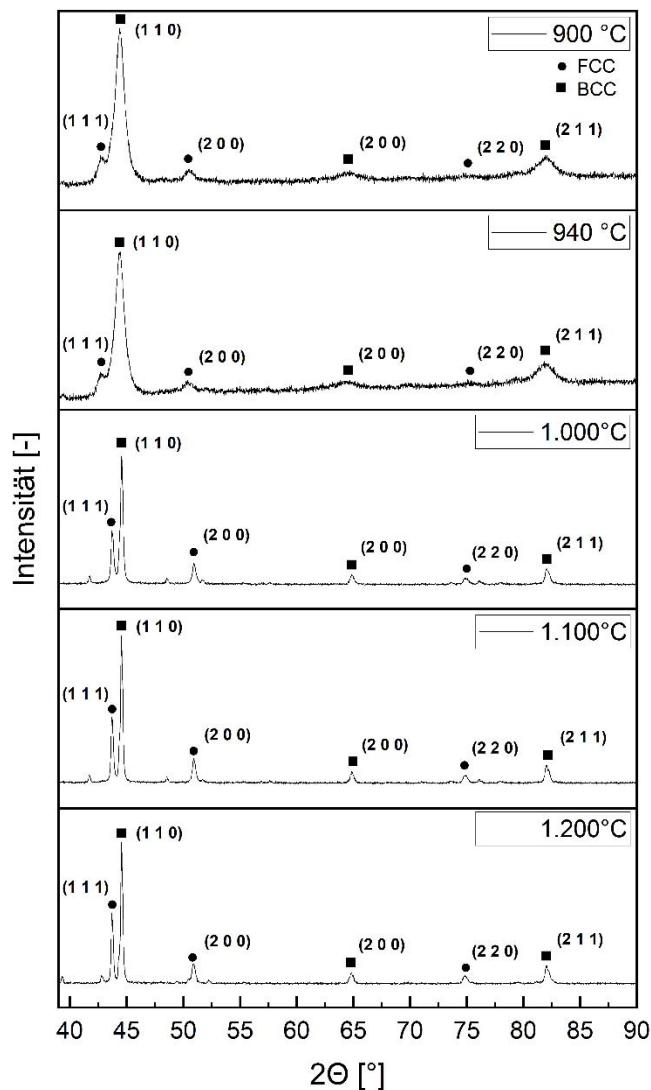


Abbildung 25 - XRD-Diffraktogramme für die kleinen Targets der HEA 1 bei den verschiedenen Sintertemperaturen von 900 °C bis 1.200 °C mit Cu-K- α 1,2-Strahlung [3].

Zur Vergleichbarkeit der XRD-Pulver- mit den XRD-Sinterkörper-Messungen erfolgte eine Umrechnung der Linienlagen von Cu-K- α 1,2-Strahlung (Sinterkörper) in die Mo-K- α 1-Strahlung (Pulver) mithilfe der Bragg-Gleichung. Aus den errechneten Werten in Tabelle 3 wird deutlich, dass die gleichen BCC- und FCC-Peaks im HEA 1-Pulver ab einer Mahldauer von 6 h (Abbildung 11, links) und im HEA 1-Target (Abbildung 25 auftraten und sich nur in ihrer Intensität unterschieden. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass durch den Sinterprozess die mögliche Amorphisierung des zu langen Pulvermahlens (Abbildung 11, links für 24 h & 48 h) aufgehoben werden konnte, da wieder scharfe Röntgenpeaks an den Sinterkörper-Messungen auftraten.

Tabelle 3: Umrechnung der charakteristischen BCC- und FCC-Peaks mit der jeweils verwendeten Röntgenstrahlung.

Gitterebene	2θ-Peak [°]	2θ-Peak [°]
	Cu-K- α 1-Strahlung	Mo-K- α 1,2-Strahlung
BCC	44,451	20,058
	64,678	28,515
	81,862	35,112
FCC	43,634	19,704
	50,825	22,790
	74,730	32,451

Die mechanischen Eigenschaften wurden mittels der Vickers-Härte an dem Härteprüfer KB 30 S untersucht. Dabei zeigten sich in Abbildung 26 bei den Sinterversuchen unter 1.000 °C Härtewerte bei ca. 800 HV0.5 mit einer relativ großen Streuung. Die Härtewerte der Proben > 1.000 °C stiegen mit zunehmender Sintertemperatur auf von ca. 650 HV0.5 auf ca. 750 HV0.5 bei geringerer Streuung. Geringere Dichtewerte aufgrund hoher Porosität zeigte sich bei Temperaturen < 1.000 °C. Als Kompromiss aus hinreichend hoher Dichte und Vorliegen einer BCC und FCC HEA-Struktur wurde festgelegt:

- Sintertemperatur von 940 °C, Druck von 51 MPa, Heiz- und Kühlrate von 100 K/min und Haltezeit von 10 min.

Diese Parameter der kleinen Sinterkammer wurden später auf die große Sinterkammer übertragen. Die einzige Änderung bestand in der Pulverwahl. In Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass bereits ab einer Mahldauer von 6 h weitgehend ein Hochentropie-Pulver vorlag und keine Änderungen in der Mikrostruktur nach dem Sintern erkennbar waren. Zur schnelleren Pulverherstellung und effizienteren -befüllung der großen FAST/SPS-Werkzeuge wurde sich daher für das 6 h gemahlene Pulver entschieden.

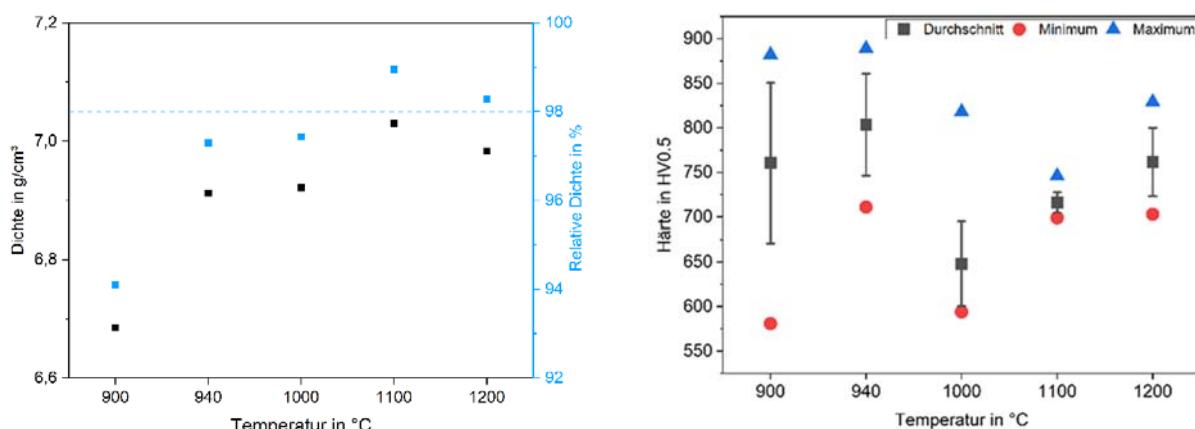


Abbildung 26 - Dichte- und Härtewerte für die gesinterten kleinen HEA 1-Targets.

Eine identische Vorgehensweise ergab sich für die HEA 2, allerdings bei deutlich niedrigeren Sintertemperaturen aufgrund des hohen Aluminiumgehaltes. Das niedrigschmelzende und duktile Aluminium sorgte nicht nur beim Kugelmahlen durch die starke Agglomerationsbildung für Probleme, sondern ebenfalls beim Sintern, da es bereits bei niedrigen Sintertemperaturen von $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 20\text{ K}$) zu ersten Anschmelzvorgängen des Pulvers im FAST/SPS-Werkzeug kam. Allerdings waren geringere Sintertemperaturen nicht möglich, sodass ein Kompromiss aus höherem Druck von 80 MPa und verringriger Haltezeit von 5 min gefunden wurde, um den FAST/SPS-Prozess in Abbildung 27 schneller durchführen zu können.

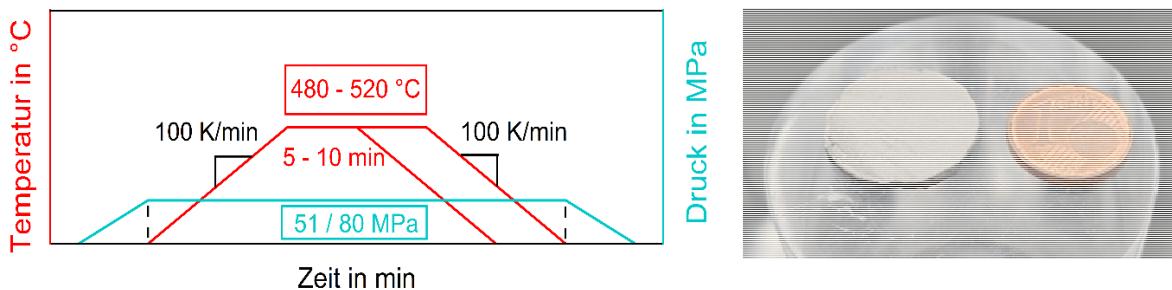


Abbildung 27 - Prozessparameter für das FAST/SPS-Sintern der HEA 2 mit einer daraus resultierenden Probe im Durchmesser von 20 mm .

Bei der folgenden exemplarischen REM-Aufnahme mit der dazugehörigen EDX-Analyse wird deutlich, dass keine homogene Elementverteilung bestand, sondern die Elemente eher agglomeriert an unterschiedlichen Stellen des Targets auftauchten. Diese Erkenntnis lässt den Schluss zu, dass sich die bereits gebildeten Agglomerate im Mahlprozess durch den ganzen Sinterprozess durchziehen und auch nicht durch den FAST/SPS-Prozess homogenisiert werden konnten. Des Weiteren sind Poren sichtbar, die sich auch in den Dichtewerten widerspiegeln.

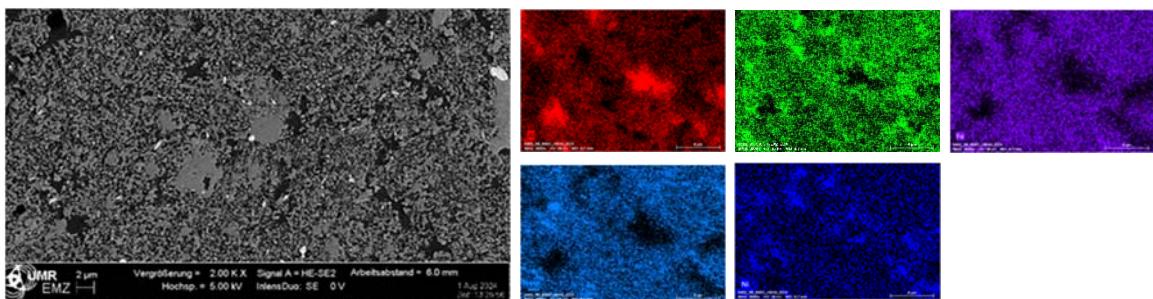


Abbildung 28 - REM-Aufnahme und Elementverteilung im kleinen HEA 2-Target (Mahldauer: 48 h) bei einer Temperatur von $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, einem Druck von 80 MPa und einer Haltezeit von 10 min : Al (rot), Cu (grün), Fe (lila), Mo (hellblau), Ni (blau).

Sowohl das Röntgen-Diffraktogramm als auch die Dichtewerte in Abbildung 29 Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. unterstützten die Erkenntnisse aus den vorangegangen REM- und EDX-Analysen. Die hohe Anzahl an Peaks sprach nur für eine Aneinanderreihung der verschiedenen Elemente, nicht aber für die Ausprägung einer HEA-Struktur. Darüber hinaus konnten für keinen Parametersatz höhere absolute Dichtewerte als $3,7\text{ g/cm}^3$ erreicht werden, was einer relativen Dichte von ca. 95 % entsprach. Somit konnten die Randbedingungen für das Sputtern von 98 % relativer Dichte vorerst nicht erfüllt werden. Dennoch wurde dieser Parametersatz

- Sintertemperatur von $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, Druck von 80 MPa , Heiz- und Kühlrate von 100 K/min und Haltezeit von 10 min

ausgewählt, um ihn für die große Sinterkammer zu nutzen.

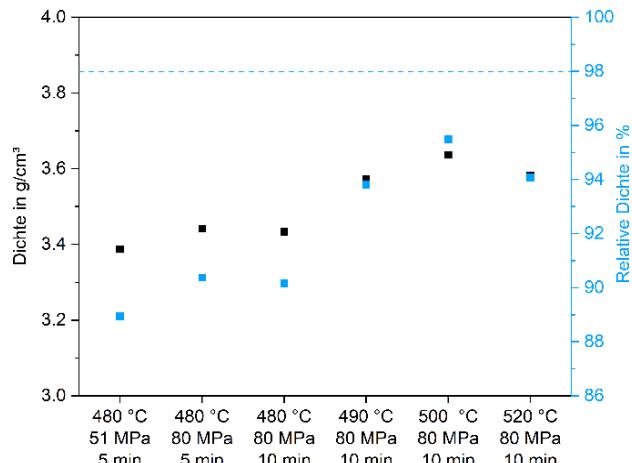
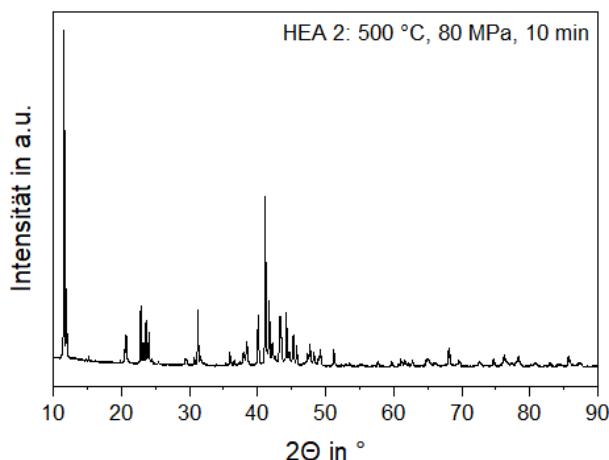


Abbildung 29 - Röntgendiffraktometrie mit der Cu-K- α 1,2-Strahlung und Dichtebestimmung nach dem Archimedischen Prinzip von den kleinen, gesinterten Probekörper der HEA 2 nach einer Mahldauer von 48 h.

TP 4.2 - Werkzeugauslegung der SPS für HEA-Paletten mit optimierten Abmessungen und Eigenschaften

Im TP 4.2 stand die Übertragung der Prozessparameter aus der kleinen auf die große Sinterkammer mithilfe der Finiten-Elemente-Modellierung im Vordergrund. Übergeordnetes Ziel war eine möglichst homogene Temperaturverteilung vom Kern bis zum Rand der großen Sintertargets.

Bevor das Simulationsmodell erstellt werden konnte, wurden Materialkennwerte der HEAs und der Graphit-Werkzeuge einerseits experimentell bestimmt und andererseits theoretisch über Berechnungen, Literatur und Datenblätter hergeleitet. Die experimentellen Messmethodiken für die Dichte, die Wärmeleitfähigkeit, die Wärmekapazität und für den Wärmeausdehnungskoeffizienten sind in der Tabelle in Abbildung 30 zusammengefasst. Die elektrische Leitfähigkeit, das Elastizitätsmodul und die Poisson- bzw. Querkontraktionszahl wurden über Formeln, Gesetze und Annahmen für die jeweiligen Materialien bestimmt.

Im Anschluss wurden die Eingangsdaten für die Simulation mit dem Software-Tool Engenimi von Norimat (Toulouse, Frankreich) definiert. Dabei diente der Aufbau der Graphit-Werkzeuge sowie die Temperatur- und Druck-Zeit-Verläufe der Sinterversuche aus der kleinen Kammer an HEA1 als Referenz. In Abbildung 30 Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. wurde die radiale Temperaturrentwicklung exemplarisch an der Oberseite, -unterseite und in der Mitte an jeweils fünf Positionen bestimmt. Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass nahezu alle Messpunkte die Sintertemperatur von 900 °C erreicht haben. Dabei gab es keine größeren Temperaturunterschiede in axialer und radialer Richtung. Die maximale Temperaturdifferenz zwischen Probenrand und -kern war mit 20 K relativ gering, sodass eine weitgehende Homogenität der Temperatur in radialer Richtung gewährleistet wurde.

Materialeigenschaften	Messmethodik
Dichte	Archimedes Prinzip
Wärmeleitfähigkeit	Laser-Flash-Analyse
Spezifische Wärmekapazität	Dynamische Differenzkalorimetrie

Differentieller Wärmeausdehnungskoeffizient	Dilatometrie
Elektrische Leitfähigkeit	Wiedemann-Franzsches Gesetz
Elastizitätsmodul	Literatur (Annahme: 0,3)
Querkontraktionszahl	Literatur (gewichtete Mischungsregel)

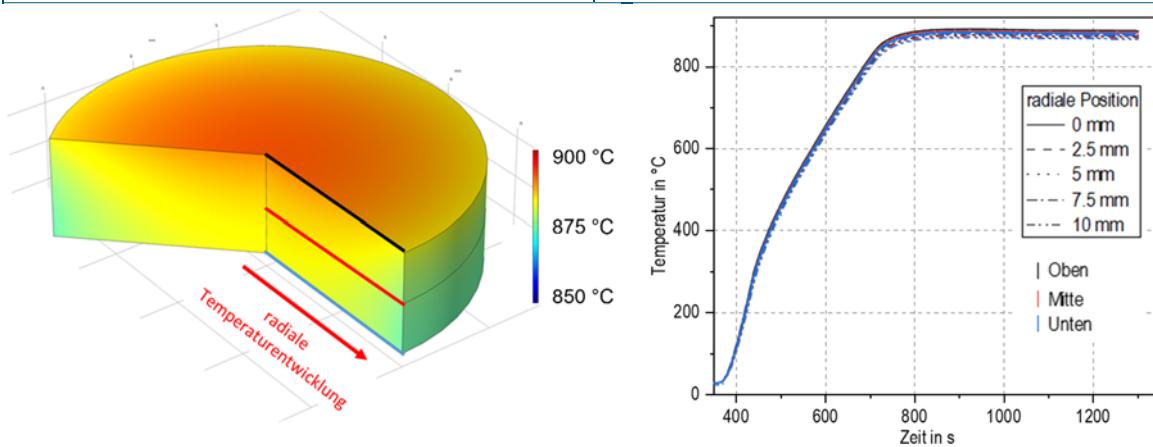


Abbildung 30 - Simulation der kleinen HEA 1-Sintertargets in drei Ebenen und jeweils für fünf Messpunkten zur Bestimmung der radialen Temperaturrentwicklung (Materialeigenschaften, Probengeometrie und Temperaturverläufe. mittels Software-Tool Engenimi von Normat (Toulouse, Frankreich).

Die Komplexität des mehrschichtigen Aufbaus der großen Sinterwerkzeuge konnte mit der Software-Tool Engenimi nicht realitätsgerecht nachgebildet werden und musste zunächst vereinfacht werden. Das Werkzeug konnte nur mit einem Material in Form des Graphits beschrieben werden, in Wirklichkeit waren aber noch zwei Stempelplatten aus einem Kohlefaser-Kohlenstoff-Verbundstoff (CFC) zwischen Werkzeug und Elektroden zur Wärmeisolierung verbaut. In Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich (Prof. Laptev) war es mithilfe der Software Comsol Multiphysics (Göttingen, Deutschland) möglich, das große Werkzeug in Abbildung 31 und Abbildung 32 detailgetreu nachzubilden.

Für die großen Werkzeuge konnten in Zusammenarbeit mit Prof. Laptev verschiedene Simulationen für die jeweiligen HEA-Targets durchgeführt werden. Exemplarisch wurde hierbei die Haltezeit variiert. Dabei wird mit zunehmender Haltedauer deutlich, dass sich die Temperatur im großen HEA 1- als auch HEA 2-Target an die definierte Sintertemperatur angleicht und für beide Sinterkörper nach 15 min weitgehend homogen war. Während zu Beginn des Sintervorgangs von HEA 1 noch Temperaturdifferenzen von bis zu 80 K bestanden, konnten diese stetig über die jeweiligen Haltezeiten verringert werden, sodass zum Ende der 15-minütigen Haltezeit eine Differenz von ca. 30 K ähnlich wie bei den kleinen Targets erzielt werden konnte. In axialer Richtung wurden nach der Haltezeit von 15 min keine Temperaturunterschiede detektiert.

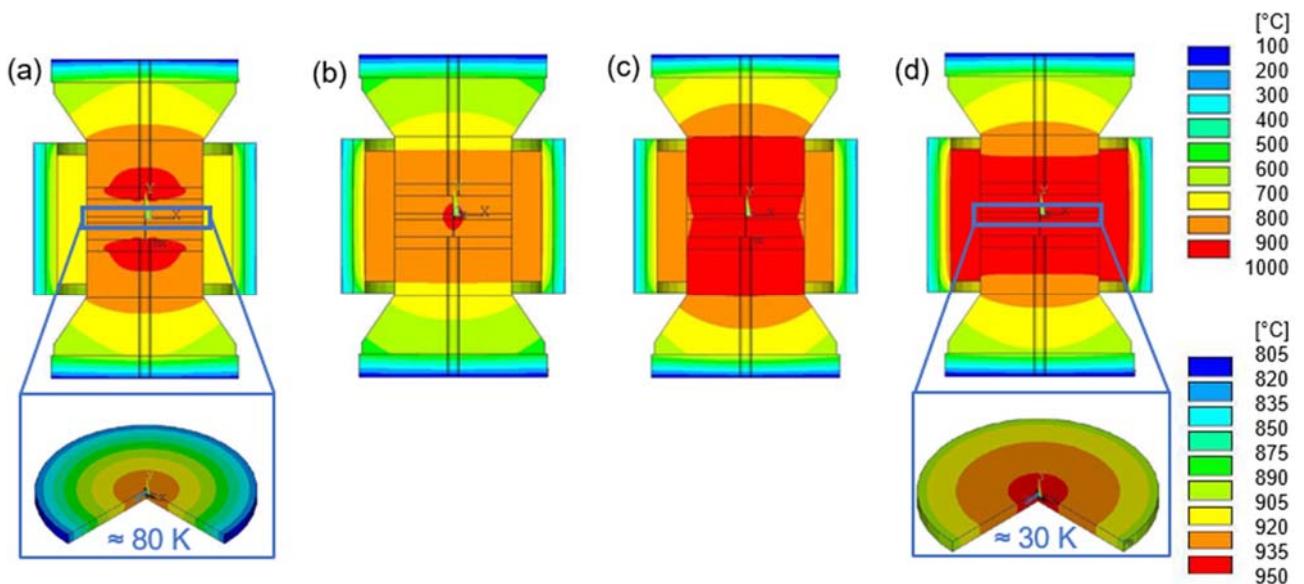


Abbildung 31 - Simulation der Temperaturverteilung im großen Werkzeug und im HEA 1-Sinterkörper nach (a) dem Heizen, (b) 5 min, (c) 10 min und (d) 15 min Haltezeit mittels Modellierung in Comsol Multiphysics von Prof. Laptev.

Für die HEA 2 gab es nach dem Erwärmen auf Sintertemperatur nur eine Temperaturdifferenz von ca. 40 K. Diese konnte durch das zusätzliche Halten von 15 min nochmal auf ca. 10 K reduziert werden.

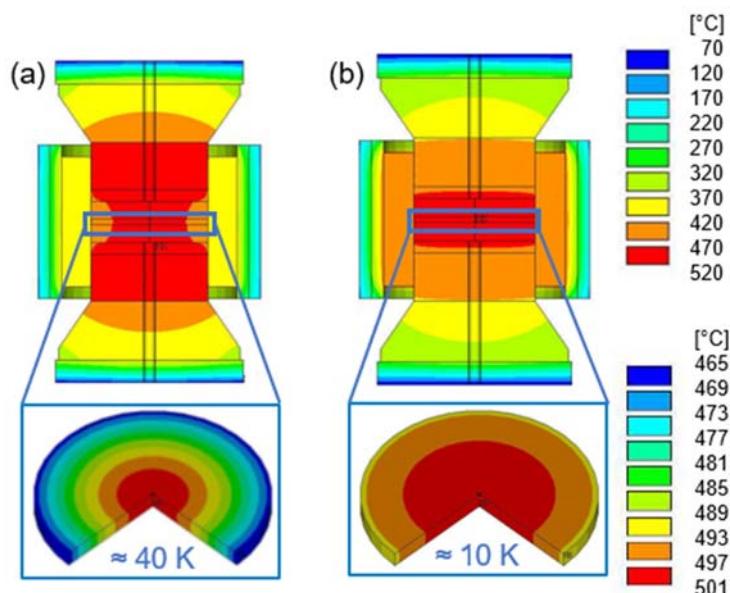


Abbildung 32 - Simulation der Temperaturverteilung im großen Werkzeug und im HEA 2-Sinterkörper nach (a) dem Heizen und (b) nach 15 min Haltezeit mittels Modellierung in Comsol Multiphysics von Prof. Laptev.

Im Temperatur-Zeit-Diagramm für den FAST/SPS-Prozess konnte in Abbildung 33 gezeigt werden, dass sich die Verläufe im Kern und Rand zunächst unterschieden. Darüber hinaus wurde deutlich, dass sich die Kurvenverläufe für HEA 1 im Kern und im Rand nach dem Erwärmen relativ schnell annähern und eine geringere Temperaturdifferenz erreicht wurde. Die mögliche Druckbelastung für die SPS-Werkzeuge aus Graphit bei hohen Temperaturen war laut Hersteller auf 50 MPa limitiert, sodass auch dort keine Annäherung durch eine Parametervariation möglich war. Für die HEA 2 war bei den niedrigen Sintertemperaturen eine Druckerhöhung realisierbar, die nahezu zu einer homogenen Temperaturverteilung führte. Aus diesem Grund wurde

für beide Legierungen eine Haltezeit gewählt, die sowohl eine hohe Dichte als auch gute mechanische Eigenschaften erzielte.

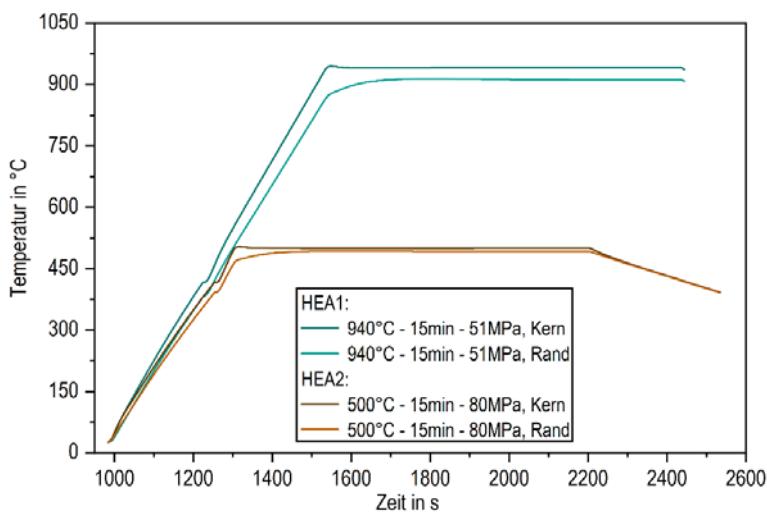


Abbildung 33 - FAST/SPS-Simulationsergebnisse nach dem Modell von Prof. Laptev mit ausgewerteten Temperaturverläufen im Kern und im Rand beider Hochentropie-Legierungen.

TP 4.3 - Charakterisierung der HEA-Sinterkörper

Nach der erfolgreichen Charakterisierung der Sinterproben in der kleinen Kammer im TP 2.4 wurde dieselbe Vorgehensweise für die großen Targets im TP 4.3 durchgeführt. Große Proben mit einem Durchmesser von 100 mm (Abbildung 34, links) konnten erfolgreich gesintert werden und damit perspektivisch als PVD-Sputtertargets genutzt werden. Ein großes Sintertarget wurde für die Charakterisierung in zehn gleich große Probenstücke in radialer Richtung zerteilt.

Zunächst erfolgte die Dichtebestimmung nach dem Archimedischen Prinzip. Dabei wird in Abbildung 34 deutlich, dass die Dichtewerte für HEA 1 in Abhängigkeit des Abstandes vom Mittelpunkt variieren. Während im Kern des Targets absolute Dichtewerte von $6,8 \text{ g/cm}^3$ erzielt werden konnten, betrugen diese am Rand weniger als $6,5 \text{ g/cm}^3$. Diese Differenz resultierte aus den Temperaturunterschieden des Targets beim Sintervorgang. Mit maximalen relativen Dichten von 96 % wurde das Ziel von 98 % zwar knapp verfehlt, dennoch konnten die Targets für die PVD-Beschichtung verwendet werden. Anders sah es hingegen bei der HEA 2 aus. Während hierbei konstante Dichtewerte von ca. $3,4 \text{ g/cm}^3$ erreicht werden konnten, reichten diese relative Dichten von unter 90 % nicht aus, um PVD-Beschichtungen durchzuführen.

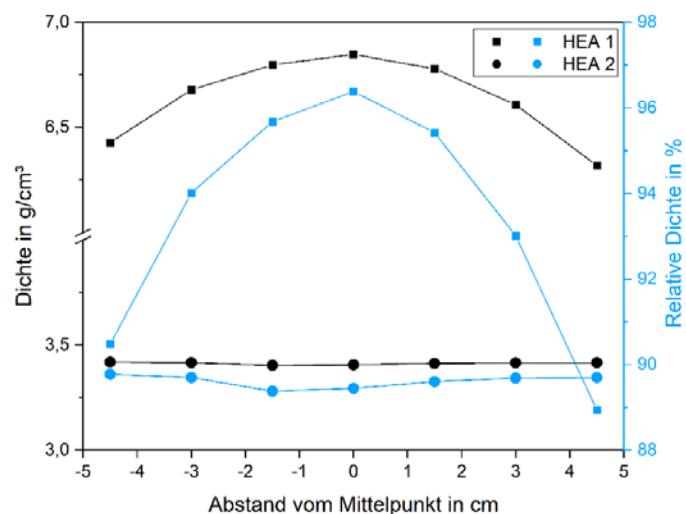


Abbildung 34 - Gesintertes HEA 1-Target mit einem Durchmesser von 100 mm und deren Dichteverteilung in absoluten und relativen Werten für beide Hochentropie-Legierungen.

Im Röntgen-Diffraktogramm und Härteverlauf für HEA 1 in Abbildung 35 konnte trotz der variierenden Dichtewerte eine relativ homogene Phasenzusammensetzung sowie Härteverteilung über das Target nachgewiesen werden, sodass kein starker Einfluss der inhomogenen Temperaturverteilung auf die Werkstoffstruktur bestand. Bei den XRD-Untersuchungen wurden in einem Abstand von 1 cm Messpunkte gesetzt, um den Verlauf der Kristallstruktur zu analysieren. Dabei wurde ersichtlich, dass es ähnliche FCC- und BCC-Peaks an den unterschiedlichen Abständen vom Mittelpunkt gab. Ähnlich verhielt sich die Härte mit Werten um die 600 HV 0.5. Allerdings wurde hier deutlich, dass die Schwankungen in den Härtewerten mit der Porosität vom Kern zum Rand zunahmen. Diese porösen Bereiche relativ zu den Härteeindrücken wurden auch in den Lichtmikroskopie-Aufnahmen deutlich.

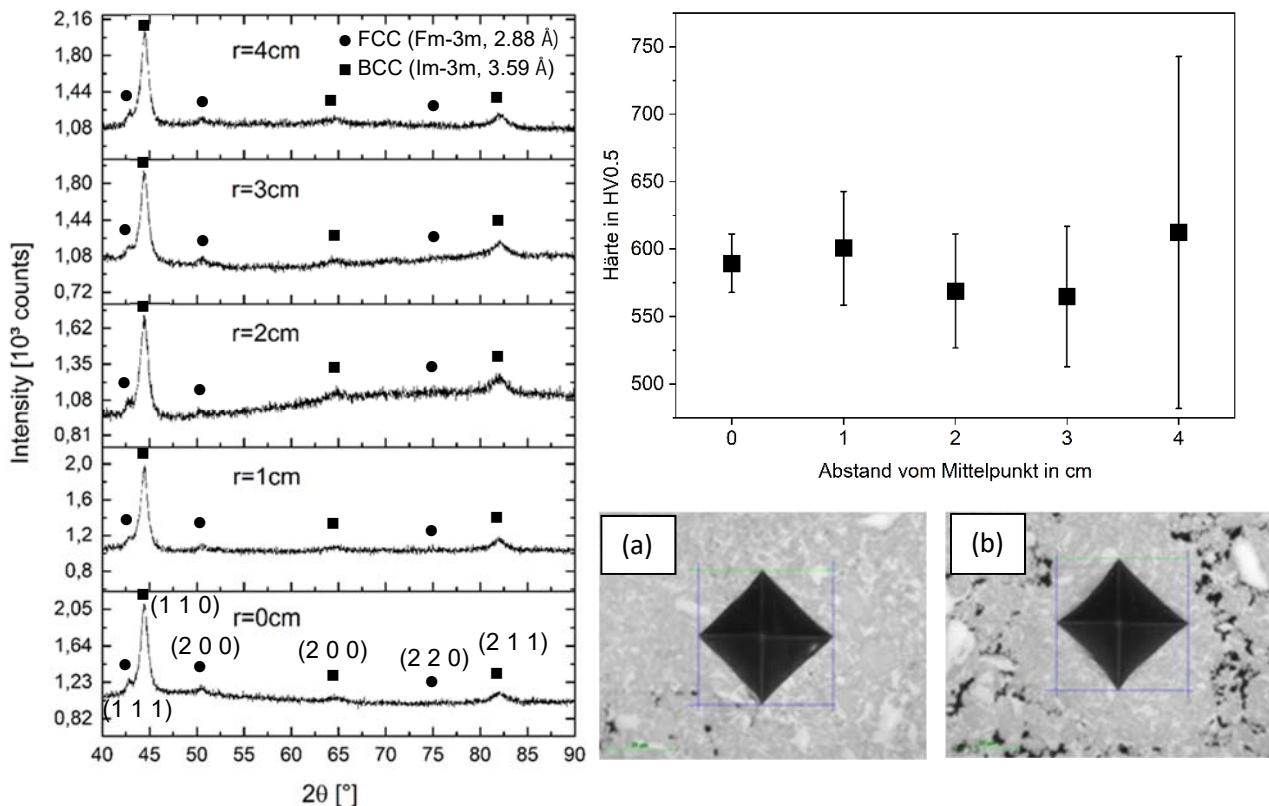


Abbildung 35 - Röntgenbeugung mit der Cu-K- α 1,2-Strahlung nach [3] und Härteverläufe der großen HEA 1-Targets mit Eindrücken (a) im Mittelpunkt und (b) im Abstand von 4 cm des Mittelpunktes.

Für HEA 2 wurden in Abbildung 36 ebenfalls Härtemessungen nach Vickers durchgeführt und mit den Härtewerten aus den kleinen Targets verglichen. Dabei wird deutlich, dass die Härtewerte von den kleinen Targets mit 380 HV 0.5 nicht erreicht werden konnten.

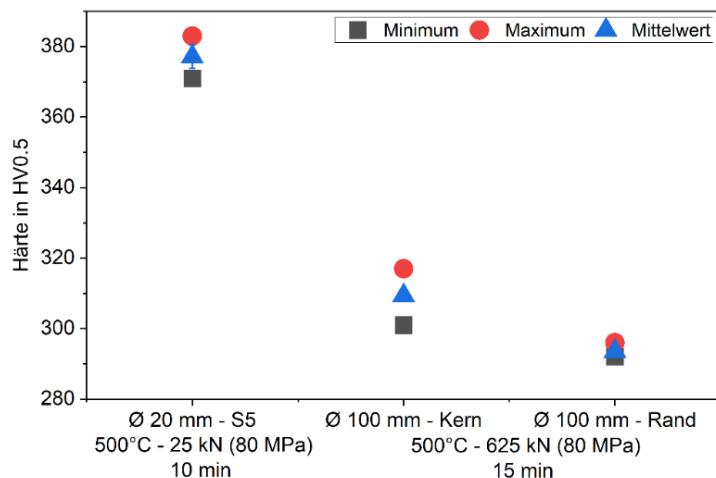
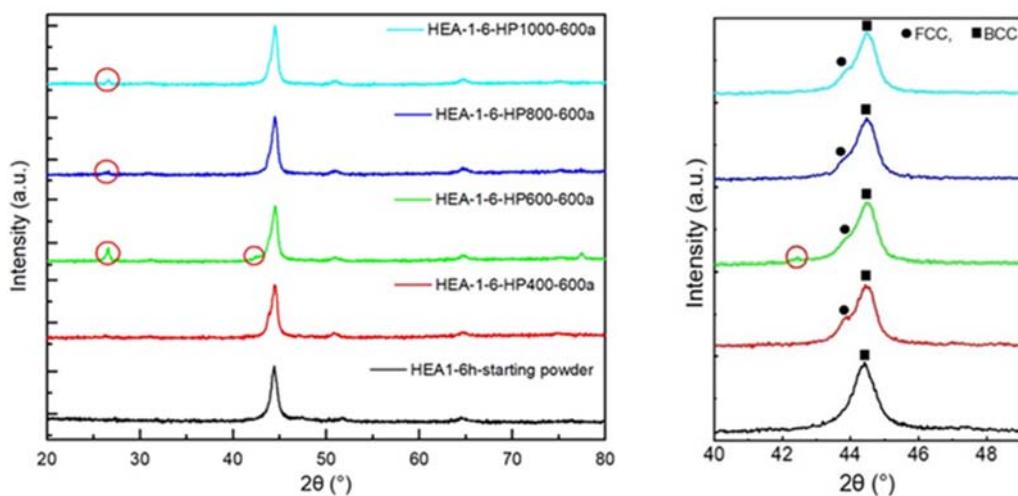


Abbildung 36 - Vergleich der Härtewerte von HEA 2 zwischen dem großen und dem kleinen Target.

Letztendlich konnte das TP 4.3 erfolgreich abgearbeitet und das Ziel der Herstellung von Sputtertargets für die erfolgsversprechende HEA 1 konnte sichergestellt werden. Darüber hinaus wurden zwei weitere, mögliche Sinterverfahren für die Herstellung der HEA 1-Sputtertargets untersucht. In Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich kommt das Hochdruck-Sintern (HP-FAST/SPS) mit einem Druck von bis zu 1.000 MPa und das ultraschnelle Hochtemperatur-Sintern (UHS) mit hohen Spannungen und kurzen Haltezeiten zum Einsatz, Abbildung 37.



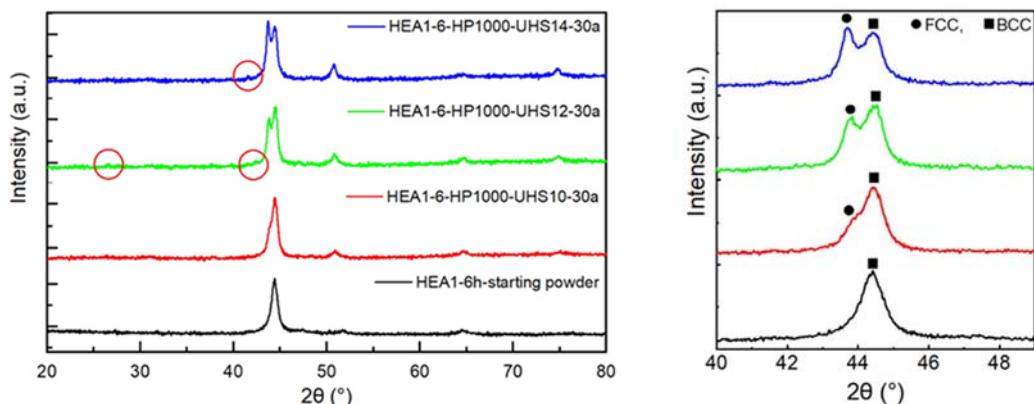


Abbildung 37 - Röntgen-Diffraktogramme mit der Cu-K- α 1,2-Strahlung nach dem HP-FAST/SPS von HEA 1 bei verschiedenen Drücken (oben) und anschließendem UHS mit unterschiedlichen elektrischen Stromstärken und einer konstanten Haltezeit von 30 s (unten).

Mithilfe des Hochdruck-Sinterns können hohe Dichtewerte der Targets erzielt werden. Eine kubische HEA Kristallstruktur mit BCC- und FCC-Phasen wird bei allen Drücken von 400 MPa bis 1.000 MPa erreicht. Durch das ergänzende ultraschnelle Hochtemperatur-Sintern können die Intensitäten der BCC- und FCC-Phasen gezielt eingestellt werden. Insbesondere bei der katalytischen Aktivität in der Wasserstoffentwicklungsreaktion ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Ausprägung der kubischen Phasen je nach Materialauswahl und Anwendungsfall modifiziert werden kann. Limitationen gibt es bisher in den herstellbaren Probengrößen (max. \varnothing : 10 mm), die durch zukünftige Forschungsaktivitäten erhöht werden sollen.

Arbeitspaket 5: Magnetron Sputtering von HEA-Dekorationen

TP 5.1 - Abscheidung von HEA mittels Magnetron Sputtering von SPS Targets

Zu Beginn der Arbeiten an F.St. 2 wurde im ersten Projektjahr zunächst mit kommerziell verfügbaren Targets gearbeitet, um geeignete Abscheidungsparameter für die angestrebten Sputterprozesse zu ermitteln. Hierbei stand im ersten Schritt die Bestimmung der Sputterraten in Abhängigkeit von der Substratposition auf dem Probenteller im Fokus. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden anschließend wesentliche Abscheidungsparameter wie Sputterleistung, Druck und der Abstand zwischen Substrat und Target variiert, um die Kristallinität und Homogenität der erzeugten Schichten zu optimieren.

Im zweiten Projektjahr übertrug man die im Rahmen dieser Vorversuche gewonnenen Erkenntnisse auf die Targets, die von F.St. 2 gefertigt und bereitgestellt wurden. Ergänzend fand zu Beginn des zweiten Projektjahres eine grundlegende Charakterisierung der von F.St. 3 gelieferten SPS (Spark Plasma Sintered) Targets statt. Mit einer leichten Verzögerung wurde Mitte desselben Jahres ein neuer Sputterreaktor in Betrieb genommen. Der Reaktor verfügt über die Möglichkeit, die Substrate während der Beschichtung zu beheizen, was die experimentellen Bedingungen für die Herstellung der Sputterbeschichtung deutlich verbesserte.

Auch für das Sputtern mit den von F.St. 3 hergestellten Targets konnte durch Variation der genannten Prozessparameter eine weitere Steigerung von Kristallinität und Homogenität der abgeschiedenen Schichten erreicht werden. Insbesondere bei einer erhöhten Substrattemperatur von 800°C wurden Schichten mit der charakteristischen Kristallstruktur einer Hochentropielegierung in BCC-Symmetrie (Abbildung 38) erzeugt. Darüber hinaus wurden Dekorationen dieser Hochentropielegierung auf zuvor plasmasprühbeschichtete und ausgelaupte Gasdiffusionslagen abgeschieden (Abbildung 39). Diese Proben wurden anschließend untersucht und zwecks weiterführender Charakterisierung an F.St. 1 gesendet.

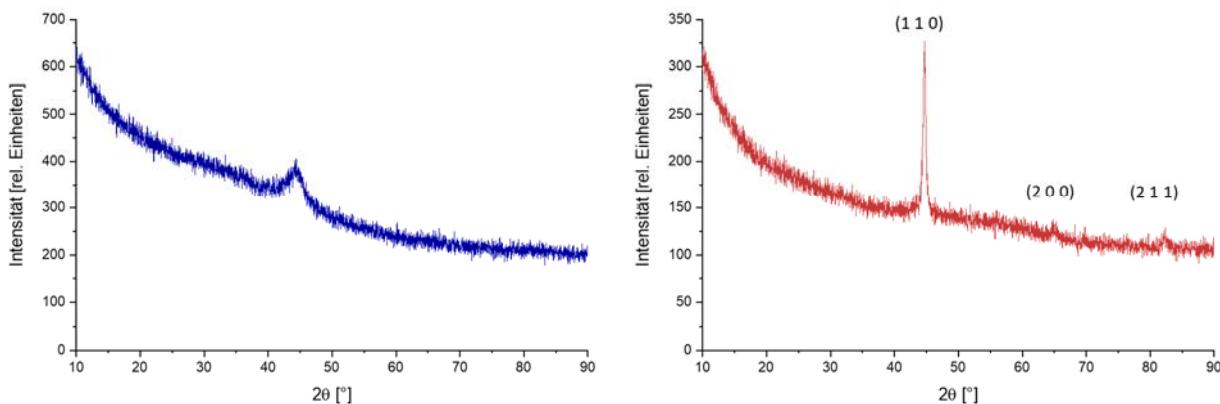


Abbildung 38 - Grazing incidence XRD an Sputterschichten, die vom SPS Target auf unbeheiztes Substrat (links) und auf 800°C beheiztes Substrat (rechts) abgeschieden wurden. Letzteres Diffraktogramm zeigt die (110), (200) und (211) Ebenen einer Hochentropielegierung in kubisch-raumzentrierter Konfiguration (BCC) mit Gitterkonstante $a = 2.88 \text{ \AA}$.

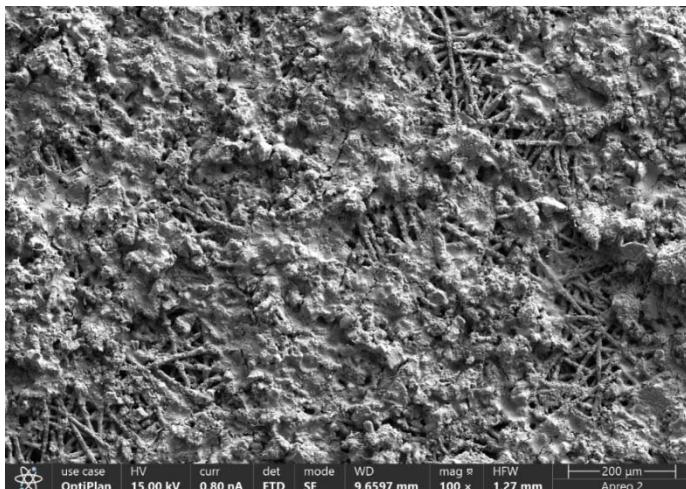


Abbildung 39 - Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Raney Nickel plasmasprühbeschichteten und ausgelaugten Edelstahl-Gasdiffusionslage mit gesputterter Hochentropielegierungsdekoration

Da die Charakterisierungsergebnisse, insbesondere die elektrochemischen Tests an F.St. 1 nahelegen, dass die Hochentropielegierung nur einen kleinen Teil der katalytisch aktiven Oberfläche des plasmagesprühten Raney-Nickels erfasst und tendenziell zu einer Reduktion der katalytischen Aktivität beiträgt, wurden in der Schlussphase des Projektes zusätzliche Ansätze verfolgt, die Hochentropielegierung in die dreidimensionale Supportstruktur einzubringen.

TP 5.2 - Charakterisierung der dekorierten Kathoden

Im Rahmen der umfassenden Charakterisierungsarbeiten wurde sowohl das Eigenschaftsprofil der hergestellten Targets als auch dasjenige der daraus abgeschiedenen Dünnschichten untersucht. Hierbei kam die Röntgendiffraktometrie (XRD) zum Einsatz, um Aufschluss über die Kristallstruktur der Materialien zu erhalten. Ergänzend dazu wurde die Schichtstruktur und -homogenität mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM) in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert.

Darüber hinaus wurde F.St. 3 bei der Charakterisierung der mittels Kugelmahlen hergestellten Proben unterstützt. Auch hier diente eine Kombination aus XRD und SEM zur gezielten Untersuchung der Kristallstruktur und Mikrostruktur. Zusätzlich erfolgten In-situ-XRD-Messungen bei variabler Temperatur, um Erkenntnisse für die Entwicklung des Sinterprozesses zu gewinnen (Abbildung 40). Die Ergebnisse zeigten, dass beim Erwärmen in der In-situ-Kammer die durch Kugelmahlen erzeugte, ungeordnete Phase in definierte FCC- und BCC-Phasen übergeht. Diese für die gewählte Hochentropielegierung charakteristischen Phasen blieben nach einem 20-stündigen Temperaturprogramm stabil. Interessanterweise bildete sich während des Aufheizens um etwa 1000°C kurzfristig eine intermetallische σ -Phase aus, die sich jedoch im weiteren Temperaturverlauf wieder auflöste. Diese Befunde bilden eine wertvolle Grundlage für die Prozessentwicklung im Bereich der Sinterverfahren.

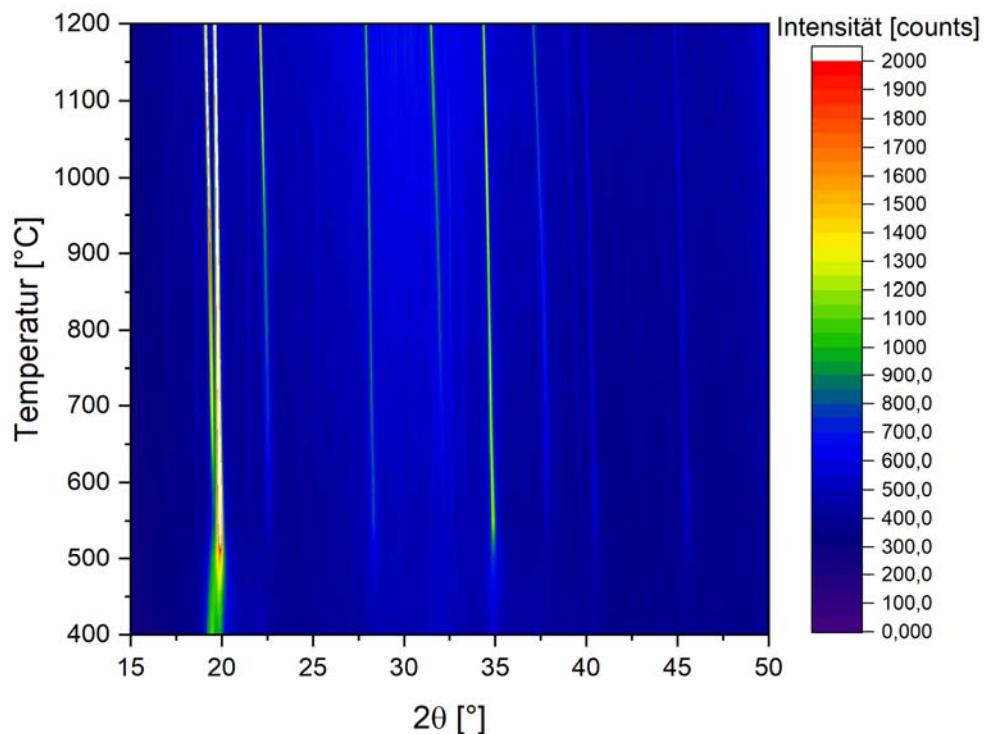


Abbildung 40 - Konturplot einer Hochtemperatur-Insitu-Röntgenbeugungsmessung an einem von F.St. 3 kugelgemahlenen HEA Pulver im Temperaturbereich 400°C bis 1200°C . Die Beugungsintensität wird durch die Farbskala wiedergegeben.

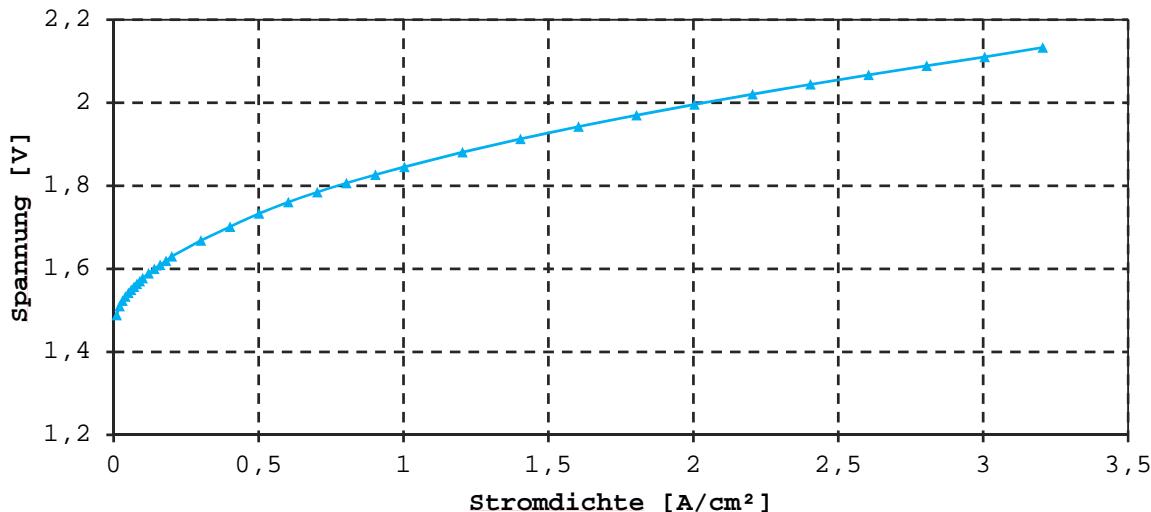
Arbeitspaket 6: Entwicklung der Membran-Elektroden-Einheit und Charakterisierung in der AEM-WE

Das Ziel von AP6 war die Integration der in den vorangegangenen Arbeitspaketen entwickelten Einzelkomponenten zu vollständigen MEAs und deren elektrochemische Charakterisierung in praxisnahen Testzellen. Dabei lag der Fokus auf der Bewertung der katalytischen Aktivität sowie der Gesamtleistung unter realistischen Betriebsbedingungen.

TP 6.1 – Aufbau und Untersuchung von MEAs mit ausgewählten PTLs ohne kathodenseitigen PVD-Katalysator

Zur Etablierung einer Referenz wurden MEAs ohne spezifische Katalysatorbeschichtung auf der Kathode aufgebaut. Dabei kam Edelstahlvlies als PTL und gleichzeitig als katalytisch aktives Material zum Einsatz. Die erzielten Leistungsdichten lagen bei ca. $0,7 \text{ A/cm}^2$ bei 2 V, was eine definierte Vergleichsbasis für spätere Messungen mit katalysatorbeschichteten Elektroden darstellt.

Zur Etablierung eines Referenzsystems wurden MEAs gefertigt, welche die in den Arbeitspaket 1 identifizierten Komponenten beinhaltet. Als Anodenelektrode sowie Anodenkatalysator wurde ein Edelstahlvlies der Firma Bekaert verwendet. Das Vlies ist aus 316l gefertigt und weist eine gleichbleibend gute Qualität auf. Als Membran wurde eine Anionen-Austausch-Membran (FAA3-50) der Firma FumaTech genutzt. Diese ist kostengünstig, weist eine gute chemische Stabilität auf und ist mechanisch stabil. Als Kathode wurde für die Referenz-MEA eine in Haus gefertigte Elektrode verwendet. Diese hat ein Freudenberg H23 Carbon Paper als Basis und wird mittels einem Ultraschall-Spray-Coaters mit einer Katalysatortinte bestehend aus Pt@C und Ionomer beschichtet. Wie Abbildung 41 zu entnehmen ist, erreicht das Referenzsystem eine Leistungsdichte von $2,2 \text{ A/cm}^2$ bei 2 V und dient als Baseline für weitere Untersuchungen.



Anode			Kathode		
PTL	Kat.	Membran	PTL	Kat.	J@ 2V
Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Pt@C	2,20 A/cm²

Abbildung 41 – Elektrochemische Untersuchung des Referenzsystems. Versuchsbedingungen: 1M KOH, 60 °C, 24 ml/min.

TP 6.2 – Anpassung und Aufbau von MEAs mit kathodenseitigen PVD-Katalysator für die AEM-WE

In diesem Teilpaket wurden die von FE 2 und FE 3 bereitgestellten HEA-Pulver und Elektroden, welche mit HEA- und/oder Raney-Nickel beschichtet wurden, in MEAs integriert. Die MEA-Herstellung erfolgte in mehreren Arbeitsschritten, welche je nach Probe individuell angepasst wurden. Pulverförmige Proben wurden mittels Rakelverfahren auf Elektroden aufgebracht und passend zugeschnitten. Elektroden, welche mittels Plasmaspritzens hergestellt wurden, mussten auf die entsprechende Probengröße zugeschnitten werden und durchliefen, ggf. für die Aktivierung des Raney-Nickels, einen Prozess zum Auslaugen von Aluminium. Die verwendeten Edelstahlvlies-Anoden wurden ebenfalls zugeschnitten und mittels Ultraschallbad von Fertigungsrückständen mit Aceton gereinigt. Die verwendeten Membranen wurden 24 Stunden vor Verwendung in 1M KOH-Lösung eingelegt, um einen vollständigen Ionentausch zu gewährleisten. Die verwendeten MEA-Komponenten wurden für die elektrochemische Untersuchung in Baltic-Quick-Connect-Testzellen eingebaut.

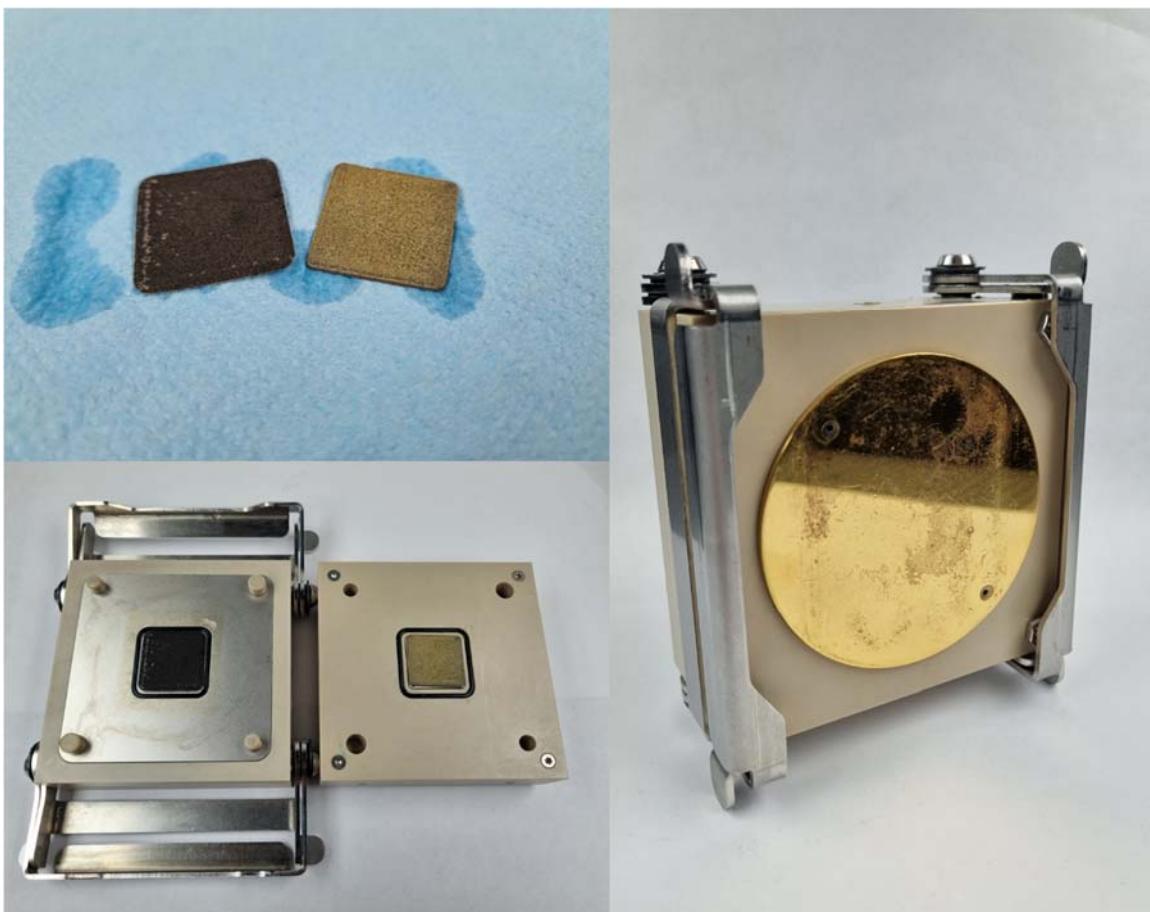
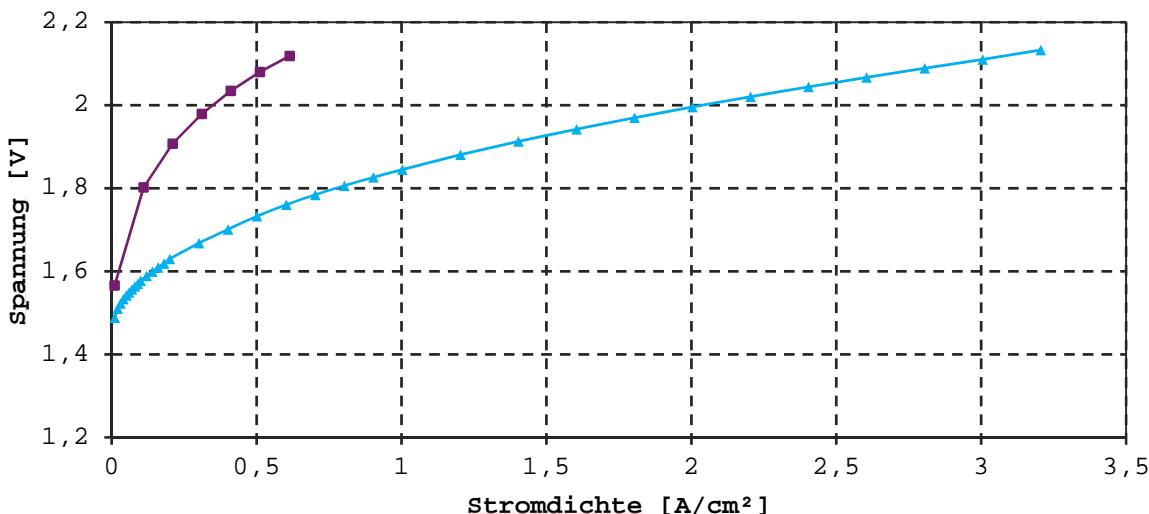


Abbildung 42 - Aufbau einer MEA in einer Baltic-Quick-Connect Testzelle. Oben links: Zugeschnittene Elektroden. Unten Links: Elektroden in offener Baltic-Quick-Connect-Testzelle. Rechts: Geschlossene fertig zusammengebaute Testzelle.

TP 6.3 – Betrieb und Charakterisierung der MEAs in Baltic-Quick-Connect-Testzellen

Die zuvor aufgebauten MEAs wurden in Baltic-Quick-Connect-Testzellen unter AEM-WE Bedigungen betrieben und Strom-Spannungs-Kennlinien gemessen. Die elektrochemischen Untersuchungen umfassten Variationen der Kathoden (z. B. Pt@C, blankes Edelstahlvlies, HEA-/Raney-Nickel-Schichten), wobei, wenn nicht anders beschrieben, die Komponenten des Referenzsystems identisch gehalten wurden.

Es wurde mittels Rakelverfahren HEA1 legiertes Katalysatorpulver auf Elektroden (Edelstahlvlies; Bekaert 20FP3) aufgebracht und diese elektrochemisch untersucht. In Abbildung 43 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien dieser MEA im Vergleich zum Referenz-System aufgetragen.



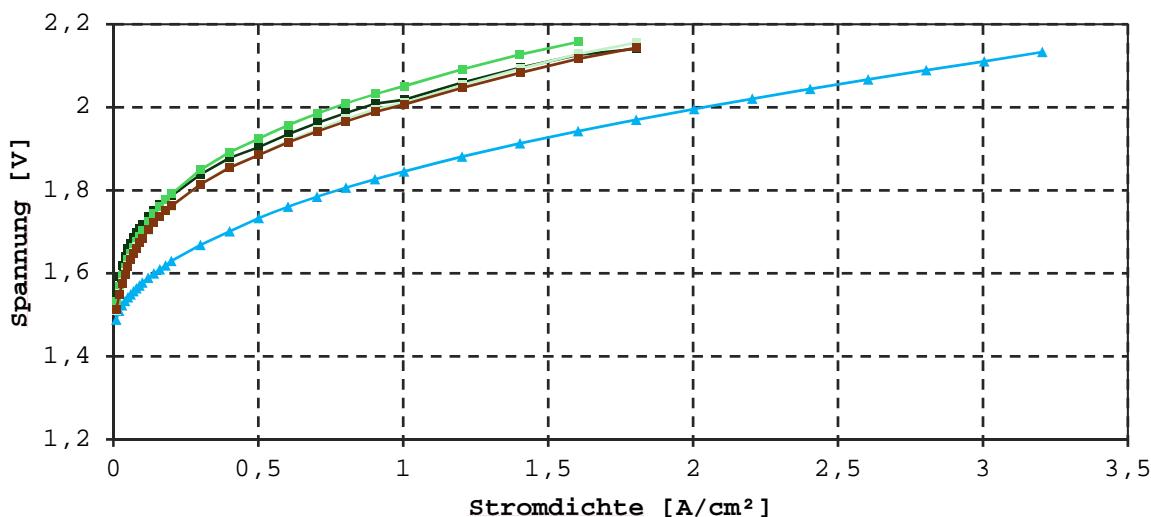
Anode			Kathode			
PTL	Kat.	Membran	PTL	Kat.	J@ 2V	
▲ Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Pt@C	2,20 A/cm²	
■ Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	HEA1 gerakelt	0,41 A/cm²	

Abbildung 43 –Elektrochemische Untersuchung von HEA1 Katalysatormaterial, welches mittels Rakelverfahrens aufgetragen wurde. Versuchsbedingungen: 1M KOH, 60 °C, 24 ml/min.

Die MEA mit gerakeltem HEA1-Pulver auf der Kathode konnte geringe Stromdichten von ca. 0,41 A/cm² bei einer Spannung von 2 V erreichen. Hierbei spielen einige Faktoren eine wichtige Rolle. Während des Rakelprozesses kann es bereits zur Sedimentation der Katalysatorpartikel in der Ionomerlösung, sodass ein erheblicher Anteil des Katalysators nicht auf die Elektrode aufgetragen werden konnte. Zudem wurde durch dies das Katalysator/Ionomer-Verhältnis so verändert, dass die auf der Elektrode anhaftenden Katalysatorpartikel von einer überproportional großen Menge an Ionomer bedeckt wurden und aktive Zentren nicht länger für die Elektrolyse zur Verfügung standen. Nach diesen Erkenntnissen lag der Fokus auf alternativen Herstellungsmethoden, wie Plasma Spritzen oder Sputtern.

Zunächst wurde für die Beschichtung mittels Plasma-Spray-Coating (PSC) zur Auftragung der HEA-Partikel direkt auf die PTL eine weitere Messreihe durchgeführt, wobei der Einfluss des Wasserstoffflusses auf die katalytische Leistung der hergestellten Katalysatorschichten untersucht werden soll. Der Wasserstofffluss wurde hierbei auf 1 l/min, 2 l/min oder 3 l/min eingestellt. Neben vorliegenden HEA1 Katalysatorpulver wurde auch eine Probe untersucht, welche die gleichen Elemente in der gleichen elementaren Zusammensetzung enthielt, jedoch aus dem Rohpulvern vor dem Plasmaspritzprozessen von Hand gemischt wurde.

In Abbildung 44 sind die Ergebnisse der Untersuchungen in der AEM-WE in Form von Strom-Spannungs-Kennlinien dargestellt.

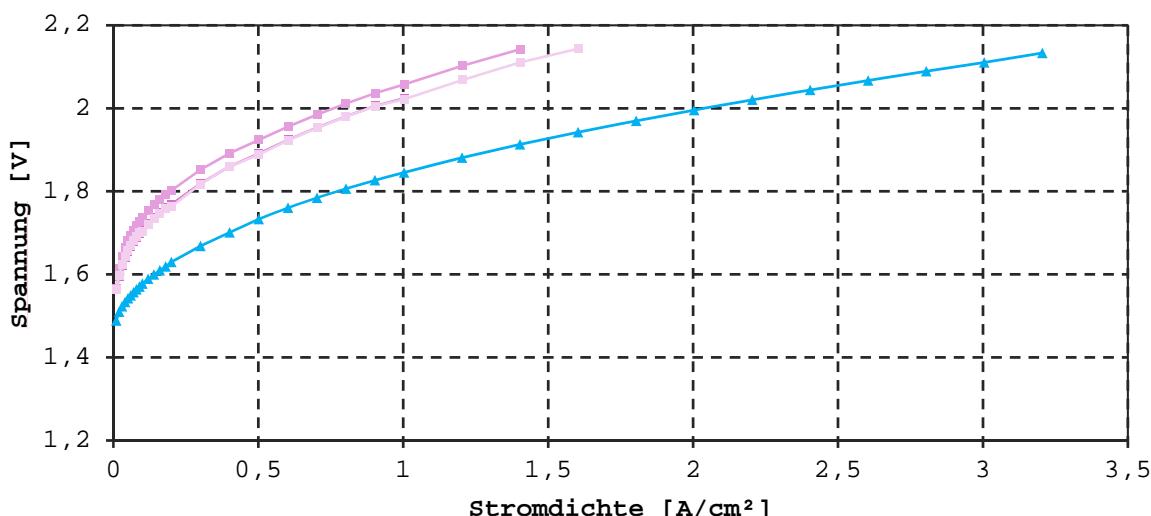


	Anode			Kathode		
	PTL	Kat.	Membran	PTL	Kat.	J@ 2V
▲	Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Pt@C	2,20 A/cm ²
■	Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	HEA1 (PSC) 1 l/min H ₂	0,90 A/cm ²
■	Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	HEA1 (PSC) 3 l/min H ₂	0,80 A/cm ²
■	Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	HEA1 (PSC) 2 l/min H ₂	1,00 A/cm ²
■	Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	HEA1 (PSC) 3 l/min H ₂ ; Rohpulver	1,00 A/cm ²

Abbildung 44 – Elektrochemische Untersuchung von plasmagespritzten HEA1 Material bei variierendem Wasserstofffluss. Versuchsbedingungen: 1M KOH, 60 °C, 24 ml/min.

Im Vergleich zur Referenz-MEA konnte die HEA-PSC-Proben nur deutlich geringere Stromdichten bei gleicher Spannung erreichen. Hierbei hat der Wasserstofffluss nur einen geringen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Proben. Hierbei, wobei die Stromdichte bei der Probe mit einem Wasserstofffluss von 3,0 l/min mit 0,80 A/cm² am geringsten ausfiel und die maximale Stromdichte bei einem Fluss von 2 l/min und 1,0 A/cm² erreicht werden konnte. Die Probe, welche aus den Rohpulvern hergestellt wurde, konnte unter den gleichen Versuchsbedingungen ebenfalls eine Stromdichte von 1,0 A/cm² erreichen, was die zuvor erhaltenen Erkenntnisse unterstützt, dass sich während des Plasmaspritzprozesses vergleichbar katalytisch aktive Zentren wie mit zuvor hergestellten HEA-Partikeln bilden.

Neben dem Einfluss des H₂-Volumenstroms wurde auch der Effekt der Powder-Feed-Rate für den PSC-Prozess untersucht. Hierfür wurden Elektroden durch Plasmaspritzten von HEA1-Partikeln hergestellt und die Powder-Feed-Rate mit 10%, 20% und 40% variiert. Die Kennlinien aus den AEM-WE-Versuchen mit diesen Elektroden sind in Abbildung 45 dargestellt.

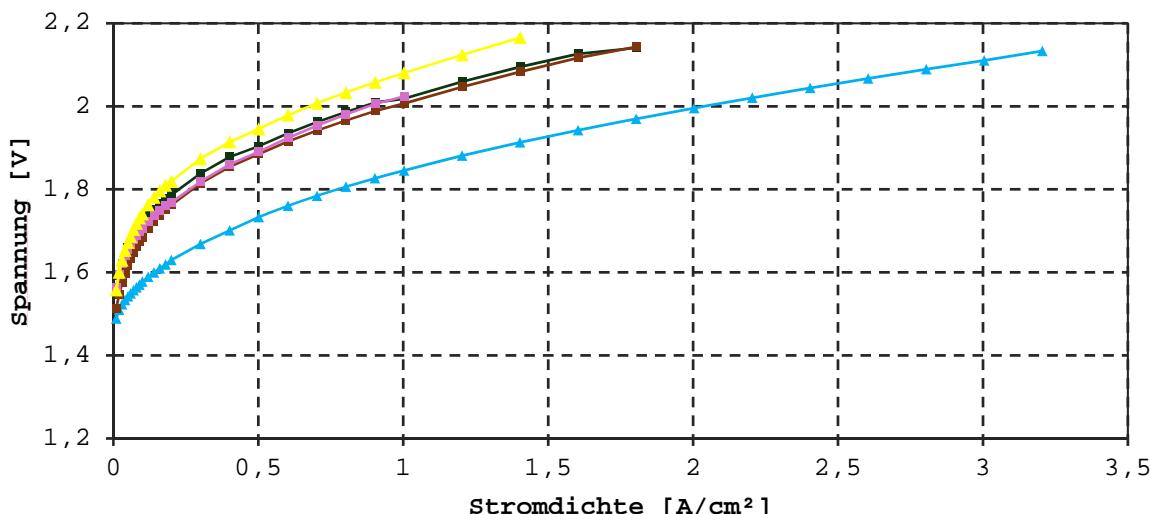


Anode			Kathode			
PTL	Kat.	Membran	PTL	Kat.	J@ 2V	
▲ Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Pt@C	2,20 A/cm²	
■ Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	HEA1 + NiAl (PSC) 20% Powder Feed	0,90 A/cm²	
■ Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	HEA1 + NiAl (PSC) 10% Powder Feed	0,80 A/cm²	
■ Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	HEA1 + NiAl (PSC) 40% Powder Feed	0,90 A/cm²	

Abbildung 45 – Elektrochemische Untersuchung von plasmagespritzten HEA1 + Raney-Nickel Pulver bei variierenden Powder-Feed-Raten. Versuchsbedingungen: 1M KOH, 60 °C, 24 ml/min.

Die MEAs mit den PSC HEA1-Katalysatorschichten auf der Kathode zeigen nur Stromdichten von 0,8-0,9 A/cm² für die Pulveranteil von 10-40%. Demnach ist ähnlich wie zu einer Variation des Wasserstoffflusses durch die Powder-Feed-Rate keine signifikante Verbesserung der katalytischen Leistung für diese Materialart und Herstellungsweise zu erreichen.

Um zu bestätigen, dass die in diesem Projekt hergestellten HEA-Katalysatoren eine generelle intrinsische katalytische Aktivität in der Wasserstoffbildungsreaktion (HER) aufweisen, wurde eine Vergleichsuntersuchung durchgeführt, bei welcher als Kathodenkatalysator unbeschichtetes Edelstahl-Elektrodenmaterial als Blindprobe verwendet wurden. Die Ergebnisse dieser Messung im Vergleich zu verschiedenen MEAs mit HEA-Katalysator sind in Abbildung 46 dargestellt.

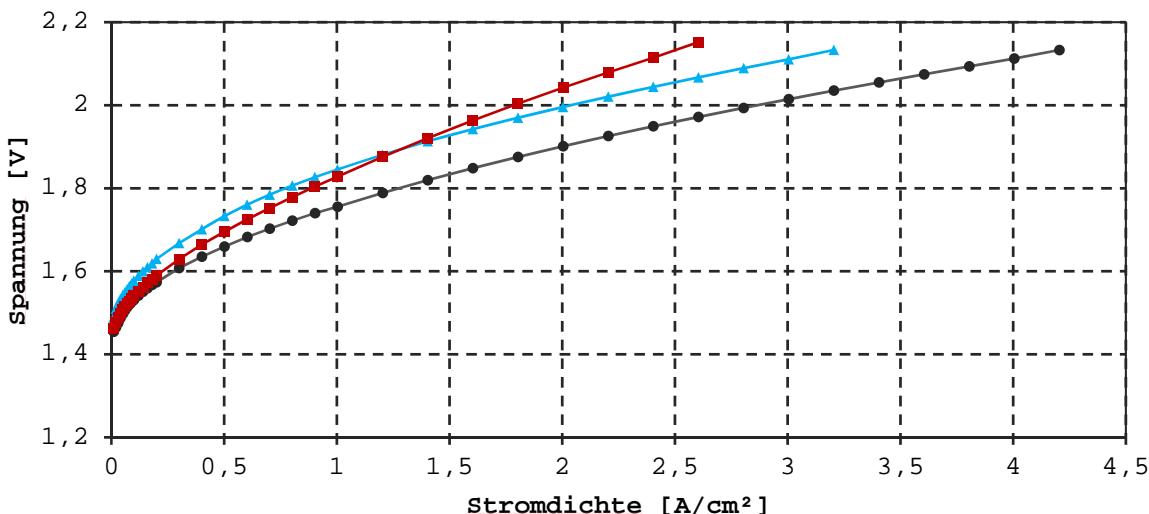


Anode			Kathode			J@ 2V
PTL	Kat.	Membran	PTL	Kat.		
▲ Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Pt@C	2,20 A/cm²	
▲ Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Bekaert 20FP3	Keiner	0,70 A/cm²	
■ Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	HEA1 (PSC) 1 l/min H ₂	0,90 A/cm²	
■ Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	HEA1 + NiAl (PSC) 20% Powder Feed	0,90 A/cm²	
■ Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	HEA1 (PSC) 3 l/min H ₂ ; Rohpulver	1,00 A/cm²	

Abbildung 46 – Elektrochemische Untersuchung zur Validierung der katalytischen Aktivität von HEA1. Versuchsbedingungen: 1M KOH, 60 °C, 24 ml/min.

Mit dem unbeschichteten Edelstahlvlies (1.4404) konnte eine Stromdichte von 0,7 A/cm² bei 2 V gemessen werden, während die HEA-Katalysatoren 0,9 bis 1 A/cm² bei gleicher Spannung erzielen konnten. Dies deutet auf eine intrinsische katalytische Aktivität des HEA1 Systems in der HER hin und bietet Optimierungsmöglichkeiten durch Verbesserung der Zusammensetzung, Morphologie und der katalytisch aktiven Oberfläche.

Abschließend wurden MEA-Systeme untersucht, bei welchen HEA1 Katalysatormaterial mittels Sputtern auf eine Zwischenschicht aus Raney-Nickel aufgebracht wurde. Die Strom-Spannungs-Kennlinien dieser AEM-WE Zellversuche sind in Abbildung 47 dargestellt.



	Anode			Kathode		
	PTL	Kat.	Membran	PTL	Kat.	J@ 2V
▲	Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Pt@C	2,20 A/cm ²
■	Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Raney-Ni (PSC) HEA1 gesputtert	1,80 A/cm ²
●	Bekaert 20FP3	Keiner	FumaTech FAA3-50	Freudenberg H23	Raney-Ni (PSC)	3,00 A/cm ²

Abbildung 47 – Elektrochemische Untersuchung von gesputterten HEA1 Katalysator auf plasmagespritzten Raney-Nickel sowie reines Raney-Nickel. Versuchsbedingungen: 1M KOH, 60 °C, 24 ml/min.

Hierbei konnten die Kathoden mit HEA1 auf Raney-Nickel eine Leistungsdichte von 1,8 A/cm² bei einer Spannung von 2 V erreichen. Das so hergestellte Katalysatorsystem weist somit nur eine um 0,4 A/cm² geringere Stromdichte als 0,2 wt.% Platin auf Kohlenstoff als Kathodenkatalysator im Referenzsystem auf.

In einer weiteren MEA-Zusammensetzung wurde auch eine MEA untersucht, deren Kathode aus unbeschichtetem Raney-Nickel aus Plasmagespritz-Herstellung besteht, um dessen Grundaktivität und den Einfluss auf die Elektrolyse zu studieren. Deren Ergebnisse der Strom-Spannungs-Kennlinie sind ebenfalls in Abbildung 47 aufgeführt. Diese MEA zeigt eine sehr hohe katalytische Aktivität mit einer Stromdichte von 3 A/cm² bei 2 V. Dies deutet darauf hin, dass die Leistungssteigerung der zuvor untersuchten Raney-Nickel + HEA1 Probe nur auf der hohen katalytischen Aktivität des Raney-Nickels basiert und die Beschichtung mit HEA1 lediglich katalytisch aktive Zentren zu blockieren scheint und dadurch die katalytische Performance verringert wird. Unter Berücksichtigung der weiteren Analyseergebnisse, insbesondere der FIP-SEM-Aufnahmen des INP, lässt sich diese hohe Leistungsfähigkeit durch die hohe katalytisch aktive Oberfläche der porösen Nickel-Schicht begründen. Auf Basis dieser Erkenntnisse sollte die Auftragung von Raney-Nickel mittels PSC für mögliche skalierbare Herstellungsweise für kostengünstiger HER-Katalysatoren und die Anwendung in der AEM-Wasserstoffelektrolyse in Betracht gezogen werden.

2 Verwendung der Zuwendung

- Ausgaben für Personaleinsatz wissenschaftlichen Personals (Einzelansatz A des Finanzierungsplans)

Tabelle 4 – Übersicht des Personaleinsatzes nach Forschungsstelle.

Forschungsstelle	Personal	Einsatz
FE 1: ZBT	Wissenschaftlicher Mitarbeiter (HPA-A) Studentische Hilfskraft (HPA-H)	29,14 PM 7,32 PM
FE 2: INP	Wissenschaftlicher Mitarbeiter (HPA-A) Wissenschaftlicher Mitarbeiter (HPA-A)	27 PM 4,24 PM
FE 3: URO	Wissenschaftlicher Mitarbeiter AP 2/4 (HPA-A) Wissenschaftlicher Mitarbeiter AP 4(HPA-A) Studentische Hilfskraft AP 2/4 (HPA-F)	24 PM 6 PM 6 PM

- Ausgaben für Gerätebeschaffung (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)
Von keiner der Forschungseinrichtungen beantragt.
- Ausgaben für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)
Von keiner der Forschungseinrichtungen beantragt.

3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die im Rahmen des Projekts durchgeführten Arbeiten lassen sich im wesentlichen dem beantragten und bewilligten Arbeitsplan zuordnen. Sie waren für den Projekterfolg daher notwendig und angemessen.

ZBT: Während der Projektdauer wurden alle relevanten Aufgaben durchgeführt, wobei bei Bedarf Anpassungen an den ursprünglich geplanten Ansätzen vorgenommen wurden, um auf Zwischenergebnisse und Entwicklungen flexibel reagieren zu können. Die enge Zusammenarbeit innerhalb des Projektteams und die kontinuierliche Evaluierung der Fortschritte trugen entscheidend zur erfolgreichen Umsetzung des Vorhabens bei.

INP: Hinsichtlich der Projektdauer kam es in den experimentellen Arbeiten zu Verzögerungen, die eine kostenneutrale Verlängerung des Projekts erforderlich machten. Wie in diesem Bericht dargelegt, wurden teilweise aufgrund von Zwischenergebnissen Anpassungen an den verfolgten Ansätzen vorgenommen.

URo: Die Projektziele wurden erreicht und die Ergebnisse zum Ende des Projektes sind positiv zu bewerten. Zwischen den Projektpartnern fand eine enge inhaltliche Zusammenarbeit statt. Es wurden regelmäßig Statusmeetings abgehalten und Lösungsansätze und Ergebnisse bewertet und ausgetauscht. Die Projektpartner unterstützten sich gegenseitig durch Zuarbeiten, Bereitstellung von Ressourcen und Wissen. Es wurden studentische Hilfskräfte mit direktem Projektbezug gemeinsam betreut. Die Projektergebnisse bildeten die Grundlage für ein Dissertationsvorhaben im FAST/SPS-Bereich.

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

Die im Projekt erzielten Ergebnisse demonstrieren die erfolgreiche Entwicklung und Evaluierung von Hochentropielegierungskatalysatoren (HEA-Katalysatoren) für den Einsatz als HER-Elektrodenmaterial in der AEM-Wasserelektrolyse. Der zugrunde liegende Prozessansatz kombinierte die Herstellung vorlegierter HEA-Targets mittels Hochenergie-Kugelmühle und feldassistiertem Sintern (FAST/SPS) mit der Abscheidung dünner HEA-Schichten durch Magnetron-Sputtern auf eine hochporöse, atmosphärisch plasmaspritzbeschichtete Raney-Nickel-Zwischenschicht. Diese Prozesskette konnte erfolgreich etabliert werden und eröffnet sowohl wissenschaftlich-technische als auch wirtschaftliche Nutzenpotenziale, insbesondere für kleine und mittlere Unternehmen. Durch das Projekt wurde gezeigt, dass die Herstellung homogener HEA-Targets mittels Hochenergie-Mahlen und FAST/SPS reproduzierbar möglich ist und die anschließende sputtertechnische Abscheidung zu stabilen, feinstrukturierten HEA-Schichten führt. Die erfolgreiche Umsetzung dieser Prozessschritte verdeutlicht das industrielle Potenzial zur Fertigung komplexer Mehrkomponentenlegierungen in Form funktionaler Dünnschichten. Für KMU aus dem Bereich der Beschichtungs- und Oberflächentechnik entsteht dadurch ein Zugang zu innovativen Legierungssystemen, ohne dass umfassende Investitionen in neuartige Spezialanlagen erforderlich wären, da sowohl die verwendete Pulvermetallurgie als auch die Sputtertechnologie etablierte Verfahren darstellen. Ein wesentlicher wissenschaftlicher Fortschritt liegt in der Erkenntnis, dass Hochentropielegierungen auch direkt während des atmosphärischen Plasmaspritzprozesses „in flight“ gebildet werden können. Die so erzeugten HEA-Strukturen zeigten sowohl in der Röntgendiffraktometrie als auch in elektrochemischen In-situ-Tests gleichwertige Eigenschaften im Vergleich zu vorlegierten HEA-Pulvern aus der Hochenergiekugelmühle. Damit wurde ein alternativer Herstellungsweg identifiziert, der HEA-Beschichtungen ohne vorgelagerten Legierungsschritt ermöglicht und somit die Verfahrenskomplexität erheblich reduziert. Gleichzeitig bietet das Verfahren ein hohes Upscaling-Potenzial und stellt somit einen wichtigen Innovationsbeitrag im Bereich der plasmaprozessbasierten Legierungsherstellung dar. Aus wirtschaftlicher Perspektive wurde festgestellt, dass die entwickelte HEA-Zusammensetzung selbst nur eine geringe katalytische Aktivität aufweist und daher hinsichtlich ihrer Materialzusammensetzung weiter optimiert werden müsste. Eine direkte industrielle Adaption dieser spezifischen HEA ist daher nur eingeschränkt realistisch. Jedoch liefert die im Projekt etablierte Prozesskette eine belastbare Grundlage für zukünftige Materialanpassungen und ermöglicht die flexible Evaluierung alternativer HEA-Systeme, was insbesondere für forschungsorientierte KMU von Bedeutung ist. Im Gegensatz dazu zeigte die mittels atmosphärischem Plasmaspritzen erzeugte Raney-Nickel-Zwischenschicht eine hohe katalytische Aktivität für die HER-Reaktion. Da dieser Beschichtungsprozess in der Industrie bereits weit verbreitet, robust und sehr gut skalierbar ist, ergibt sich hieraus ein unmittelbares Transferpotenzial. Für KMU bietet die Raney-Nickel-Beschichtung ein direkt industriell adaptierbares Ergebnis, das sich ohne nennenswerte Prozessanpassungen in bestehende Fertigungsstrukturen integrieren lässt. Insgesamt stärken die im Projekt erzeugten Erkenntnisse die technologische Basis für innovative, kosteneffiziente und industriell umsetzbare Elektrodenmaterialien. Durch die Kombination etablierter industrieller Verfahren, die Reduktion der Prozesskomplexität durch die Möglichkeit der „in-flight“-Legierungsbildung und die Bereitstellung eines hochaktiven Raney-Nickel-Katalysators ergeben sich klare Perspektiven für KMU, neuartige Katalysatorsysteme in der Wasserstofftechnologie weiterzuentwickeln und wirtschaftlich zu nutzen.

5 Wissenstransfer in die Wirtschaft

Tabelle 5 - Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
Projektbegleiten- der Ausschuss	Kontinuierliche Diskussion der Projektstrategie, inhaltlicher Austausch mit allen Partnern zum Stand der Arbeit und Detaillergebnissen	Universität Rostock & Online ZBT Duisburg & Online INP Greifswald & Online Universität Rostock & Online ZBT Duisburg & Online	30.06.2023 22.11.2023 22.03.2024 25.07.2024 22.10.2024
Wissenschaftliche Vorträge und Poster	Informationsaustausch mit einem breiten Fachpublikums und Firmen aus den Bereichen Wasserelektrolyse und Brennstoffzelle	Warschau (PL): 2nd Conference on FAST/SPS: From Research to Industry Wien (A): PlasmaTech 2024: Plasma Processing and Technology International Conference Kiel (D): Summer School Baltic Sea Catalysis Institute Erfurt (D): PSE 2024 19th International Conference on Plasma Surface Engineering Darmstadt (D): STOE User Meeting Darmstadt (D): MSE 2024 Rostock (D): InMAT 2025	16.10.- 18.10.2023 18.04.2024 29.08.2024 04.09.2024 05.09.2024 24.09.- 26.09.2024 31.03.- 02.04.2025
Information von Verbänden	Know-How-Transfer an interessierte Firmen durch Verbände: NOW, Netzwerk Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW, VDMA, IVAM, IKAM	Universität Rostock: Halbjährige FAST/SPS-Expertenkreise	Seit 2024
Mitarbeit in Netz- werken	BiS Net, NRW Brennstoffzellennetzwerk	Universität Rostock: Mitglied des FAST/SPS-Expertenkreises	Seit 2024
ZIM Netzwerk	Transfer der Ergebnisse in ein ZIM Netzwerk für HEA	ZIM Innovationsnetzwerk am INP	Seit 2024

6 Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

Tabelle 6 - Geplante Transfermaßnahmen (nach Projektende)

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
Innovationstag Mittelstand (BMWi, AiF)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Informationen für interessierte Firmen (v.a. kmU) zum Projekt	Universität Rostock: Lange Nacht der Wissenschaften Forschungscamps Festkolloquien Maritimer Forschung	Seit 2025
Wissenschaftliche Vorträge und Poster	Informationsaustausch mit einem breiten Fachpublikums und Firmen aus den Bereichen Wasserelektrolyse und Brennstoffzelle	Duisburg (DE) 2nd Hydrogen Energy Symposium Aachen (DE) Sintering 2026	12.11.2025 Geplant: 31.08.- 03.09.2026
Information von Verbänden	Know-How-Transfer an interessierte Firmen durch Verbände: NOW, Netzwerk Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW, VDMA, IVAM, IKAM	Universität Rostock: Halbjährige FAST/SPS-Expertenkreise	Seit 2024
Mitarbeit in Netzwerken	BiS Net, NRW Brennstoffzellennetzwerk	Universität Rostock: Mitglied des FAST/SPS-Expertenkreises	Seit 2024
Anschließende ZIM-Projekte (BMWi-Programm) oder KMU-innovativ (BMBF-Programm)	Ergebnistransfer in KMU mittels geeigneter Förderprojekte zu den Themen: - neutrale AEM-WE - HEA-Katalysatoren - Plasmasprühen von porösen Schichten - PTL-Optimierung	IGF-Vorhaben: SolidBAT – Neuartiges Verfahren zur Herstellung einer Natriumionen-Festkörperbatterie zur Speicherung von dezentral erzeugter Energie (Uni HRO + IGP HGW) DFG-Projekt: FAST/SPS Ceramic-Bioactive Glass Scaffolds (Uni HRO)	Start: 12.2025 Start: 01.2026
ZIM Netzwerk	Transfer der Ergebnisse in ein ZIM Netzwerk für HEA	ZIM Innovationsnetzwerk am INP	Seit 2024
Universitäre Lehre	Einbringung der Projektergebnisse in Lehrveranstaltungen	Universität Rostock: Vorlesung „Werkstofftechnik“ und „Additive Fertigungsverfahren“ Dissertationsvorhaben am Lehrstuhl für Mikrofluidik Universität Duisburg-Essen	Ab WS 25/26 2026

Die Realisierbarkeit der noch nicht umgesetzten Transfermaßnahmen wird nach bisherigen Erfahrungen in diesem sowie weiteren IGF-Vorhaben als „hoch“ eingeschätzt.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Ipadela, A. K. et al.: Porous high-entropy alloys as efficient electrocatalysts for water-splitting reactions, In: *Electrochemistry Communications* 136, 2022, 107207. DOI: 10.1016/j.elecom.2022.107207.
- [2] Yao, R.-Q. et al.: Nanoporous Surface High-Entropy Alloys as Highly Efficient Multisite Electrocatalysts for Nonacidic Hydrogen Evolution Reaction, In: *Adv. Funct. Mater.* 31 (10), 2021, 2009613. DOI: 10.1002/adfm.202009613.
- [3] Rogachev, A. S. et al.: High-Energy Ball Milling and Spark Plasma Sintering of the CoCrFeNiAl High-Entropy Alloy, in: *Metals* 10 (11), 2020, 1489. DOI: 10.3390/met10111489.