

Untersuchungen an a-C:H:Me beschichteten Substraten zur Eignung als alternatives Bipolar- plattenmaterial für wässrige Vanadium Redox-Flow Batterien

Justin Richards

Wissenschaftliche Schriftenreihe
des Fraunhofer ICT
Band 63

Fraunhofer-Institut
für Chemische Technologie ICT

Justin Richards

Untersuchungen an a-C:H:Me
beschichteten Substraten zur Eignung
als alternatives Bipolarplattenmaterial
für wässrige Vanadium Redox-Flow
Batterien

Wissenschaftliche Schriftenreihe
des Fraunhofer ICT
Band 63

FRAUNHOFER VERLAG

Herausgeber:

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT
Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7
76327 Pfinztal (Berghausen)
Telefon 0721 4640-0
Fax 0721 4640-111

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.
ISBN (Print): 978-3-8396-0911-8

D 90

Zugl.: Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2015

Druck: Mediendienstleistungen des
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© FRAUNHOFER VERLAG

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-25 00
Telefax 07 11 9 70-25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

**Untersuchungen an a-C:H:Me beschichteten Substraten
zur Eignung als alternatives Bipolarplattenmaterial
für wässrige Vanadium Redox-Flow Batterien**

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

der Fakultät für Maschinenbau

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

Von

Dipl.-Ing. (FH) Justin Frederick Richards

Tag der mündlichen Prüfung: 13.05.2015

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. Peter Elsner

Korreferent: Prof. Dr. Wolfgang Schuhmann

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation ohne fremde Hilfe angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Teile, die wörtlich oder sinngemäß einer Veröffentlichung entstammen, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde noch nicht veröffentlicht oder einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Wolfsburg, den

.....

Justin Richards

Ich widme diese Arbeit meinem Großvater,

Paul Hilbig

* 11. Juli 1926 in Krainsdorf, Polen; † 16. September 2013 in Schulenrode, Deutschland

Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern.

(Jules Verne, 1870)

Danksagung

In erste Linie danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Elsner, der mir als Absolvent einer Fachhochschule die Möglichkeit gab, mich am KIT für eine Dissertation einzuschreiben und mich dadurch meinem Ziel ein großes Stück näher brachte.

Mein weiterer Dank geht an meinen Zweitprüfer, Prof. Dr. Schuhmann von der Ruhr-Universität in Bochum, der mir Zugang zu seinem SECM-Equipment und seinem Wissen ermöglichte und mich herzlich in seiner Arbeitsgruppe „Analytische Chemie - Elektroanalytik & Sensorik“, wenn auch nur für kurze Zeitperioden, aufgenommen hat. Der Dank geht auch an Dr. Artjom Maljusch, der sich während meiner Arbeit an der Ruhr-Universität in Bochum die Zeit nahm, mich in die SECM-Analytik einzuführen und mir bei Fragen mit seinem hohen fachlichen Wissen zur Seite stand.

Ich möchte das Engagement meiner Produktbereichsleitung, von Herrn Dr. Jens Tübke und von Herrn Dr. Karsten Pinkwart, nicht außen vorlassen und bedanke mich auch bei Ihnen für die Möglichkeit, meine Promotion an der Außenstelle in Wolfsburg durchführen zu können. Dabei möchte ich auch den Dank an Frau Dr. Kerstin Schmidt richten. Sie hat mich in meiner Zeit als Doktorand in jeder Hinsicht unterstützt, mir thematisch und persönlich die Möglichkeit der freien Entfaltung gegeben, was mich viel Kraft, Zeit und Energie gekostet hat, mich allerdings mit sehr positiven Erinnerungen zurückblicken lässt.

Ein weiterer Dank geht an unseren Leiter der Redox-Flow-Gruppe am Fraunhofer ICT, Dr. Peter Fischer, mit dem es ein Vergnügen war, die Ergebnisse zu besprechen und sich in fachliche Diskussionen zu verwickeln. Natürlich danke ich ihm auch für seine fachlichen Korrekturen und Anmerkungen sowie für die Ergebnisse der in der Arbeit aufgezeigten Raman-Untersuchungen. Weitere Danksagungen gehen an Jens Noack und Burak Caglar, mit denen ich Fragen rund um die Redox-Flow-Batterie diskutieren konnte und welche mir in verfahrenen Situationen gute Denkanstöße geben konnten. Dabei möchte ich noch einen weiteren Dank an Burak aussprechen, der die Untersuchungen der Through-Plane-Messungen an meinen Proben durchgeführt hat.

Dankend möchte ich mich auch an Herrn Dr. Jochen Brand und Tom O'Donnel vom Fraunhofer IST wenden, die in dem gemeinsamen Projekt die a-C:H:Me Schichten hergestellt haben und spezielle Fragen zur Beschichtungstechnologie beantworten konnten.

Für die externen Untersuchungen, die in dieser Arbeit genannt werden, möchte ich mich bei Herrn Fabian Ebert für die XPS-Untersuchungen, bei Herrn Kai Meine von der Firma keyence für die CLSM-Untersuchungen, bei Herrn Dr. Juergen Sawatzki von der Firma Bruker Optik GmbH für die Flächenscans mittels Raman-Spektroskopie bedanken.

Ein Dank geht dabei auch an das IfR der Hochschule Ostfalia und besonders dabei an Herrn Dr. Albert Otten, der mir den Zugang zu verschiedenen analytischen Messgeräte ermöglichte (Kontaktwinkel, UV-VIS, TGA) und auch für die rege Diskussion über verschiedene Themen bezüglich und abseits meiner Arbeit.

Ein besonderer Dank geht an meine Freundin dafür, dass sie mir in den letzten Monaten die Freiheit gegeben hat, mich voll meiner Arbeit zu widmen und natürlich für ihre Anmerkungen und Korrekturen.

Meiner Schwester, meinen Eltern und meinen Freunden möchte ich danken, dass sie mich zu jeder Zeit ermutigt und unterstützt haben, mich dieser Herausforderung anzunehmen und sie sie soweit zu bringen.

Investigation on a-C:H:Me coated substrates as an alternative bipolar plate material in all-vanadium redox-flow batteries

Abstract

A crucial aspect of advancing in renewable energies is the development of affordable decentralized storage systems for the local or regional distribution grid. A technology with great potential is the all-vanadium redox-flow battery (VRFB) with the distinct feature of individual scalable power and capacity.

The present work focusses on one of the essential parts in the redox-flow cell; the bipolar plates. By the application of metallic substrates instead of state-of-the-art graphite composite plates, the design of the cell isn't limited anymore to the mechanical properties or fabrication process of the material. Although metals possess high ductility, which eases the production of such plates, they are prone to corrosion in the high acidic environment of the battery electrolyte. Therefore in this study amorphous carbon coatings (a-C:H) are investigated for corrosion protection. To attain the need of high electrical conductivity the carbon matrices is doped with a metallic element. Preferably refractory metals such as titanium, vanadium, chromium and tungsten were investigated as possible dopants. The electrochemical tests of the samples revealed less degradation the higher the coating thickness was. This can be found on all metallic substrates (material number: 1.4301, 3.7165 and 3.3535). Regarding the hydrogen overpotential, which is an essential value for the suppression of side reactions on the anode, the dominating factor was found to be the sort of doping material as well as the composition of the metallic adhesive layer between coating and substrate. Pores in the coating originate from defects in the substrates as well as from contaminations during the coating process.

To understand the degradation mechanism an *in-situ*-corrosion cell was developed. By the means of these results, delamination could be found to be the predominant factor concerning degradation mechanisms at cathodic potentials. The degradation is initialized at the defects or at the edges of a pore in the coatings, where higher concentrations of metallic carbides are assumed to catalyze hydrogen evolution. SECM measurements proved to be a useful and powerful tool to investigate corrosion at a-C:H:Me coatings at defects which cannot be resolved by light microscopic measurements.

The validation of metallic substrates coated with a 6,61 μm a-C:H:Ti (20 at % Ti) on an cold-rolled stainless steel strip (1.4301) showed acceptable performance in real laboratory cells. Despite the fact of showing a faster decreasing cell efficiency than the graphite composite plates, the a-C:H:Ti coatings proved to affect the hydrogen evolution overpotential less than the graphite material when cathodically stressed.

Although the defect density and size of an a-C:H:Ti coatings on 1.4301 stainless steel has to be reduced, the mechanical properties and also their possibility to be mass produced showed that coated metallic bipolar plates can be an alternative bipolar plate material for all-vanadium redox flow batteries.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Die Energiewende in Deutschland	1
1.2	Aufgabenstellung.....	1
1.3	Energiespeicher	2
1.3.1	Einteilung der Energiespeichersysteme	2
1.3.2	Galvanische Zellen – Elektrochemische Energiespeicher	3
2	Theoretischer Teil	5
2.1	Korrosion	5
2.1.1	Metallische Werkstoffe	5
2.1.2	Allgemein	5
2.1.3	Korrosionsreaktionen metallischer Werkstoffe in wässrigem Milieu	5
2.1.4	Korrosionsarten	7
2.1.5	Korrosionsschutz	8
2.1.6	Elektrochemische Korrosionsuntersuchung	9
2.1.7	Detektion von Korrosionsphänomenen an Oberflächen.....	16
2.2	Oberflächenveredelung von metallischen Substraten	16
2.2.1	Allgemein	16
2.2.2	Elektropolieren	18
2.2.3	Plasmagestützte Beschichtungsverfahren	19
2.3	Diamant-ähnliche Kohlenstoffschichten.....	20
2.3.1	Historie und Anwendungen	20
2.3.2	Amorphe Kohlenstoffschichten.....	21
2.3.3	Metallische Dotierelemente.....	22
2.3.4	Schichtaufbau im reaktiven DC-Magnetron-Sputter-Prozess.....	23
2.3.5	Elektrochemische Eigenschaften amorpher Kohlenstoffschichten	25
2.3.5.1	Diamant-ähnliche Schichten als Elektroden	25
2.3.5.2	Korrosionsuntersuchungen von graphitischen und amorphen Kohlenstoffen... 26	
2.3.6	Adhäsion von Beschichtungen	28
2.4	All-Vanadium Redox-Flow-Batterie	30
2.4.1	Allgemein	30
2.4.2	Elektroden und Bipolarplatten in Redox-Flow-Batterien	34
2.4.2.1	Anforderungen an das Material der Elektroden und Bipolarplatten in RFB	34
2.4.2.2	Graphit und graphitverwandte Materialien als Elektroden/ BPP für VRFBs.....	35
2.4.2.3	Metallische Materialien als Elektroden/ BPP in RFBs	37
2.4.3	Wasserstoffentwicklung an Oberflächen	39
2.5	Elektrochemische Rastermikroskopie	41
2.5.1	Allgemein	41
2.5.2	SECM Modi	42
2.5.3	Korrosions- und Defektanalyse mittels SECM	45

3	Bipolarplattenmaterialien für VRFBs	47
3.1	Vergleichsmaterialien	47
3.2	a-C:H:Me-Beschichtungen.....	48
3.2.1	Materialauswahl und Kombinationen.....	48
3.2.2	Beschichtungsprozess	48
3.2.3	Elektrische Leitfähigkeit der a-C:H:Me Schichten auf metallischen Substraten.....	50
3.2.3.1	In-Plane-Messungen	50
3.2.3.2	Through-Plane-Messungen	53
4	Elektrochemische Analytik	55
4.1	Messaufbau und Parameter der Messungen	55
4.1.1	Messapparatur.....	55
4.1.2	Messparameter	56
4.2	Potentiodynamische Untersuchungen in Schwefelsäure	59
4.2.1	Referenzmaterialien	59
4.2.1.1	Graphitkomposit	59
4.2.1.2	Bor-dotierter Diamant auf Niob	61
4.2.1.3	Metallische Substrate.....	62
4.2.2	a-C:H:Ti	63
4.2.3	a-C:H:W	67
4.2.4	a-C:H:V	70
4.2.5	a-C:H:Cr	72
4.2.6	a-C:H:Me Schichten im Vergleich mit Referenzmaterial	75
4.2.7	Einfluss der metallischen Haftschrift auf das elektrochemische Verhalten	75
4.2.8	Einfluss der Porenfüllung mit Gold auf das elektrochemische Verhalten.....	77
4.2.9	Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das elektrochemische Verhalten	79
4.3	Zyklovoltammetrische Untersuchungen in Schwefelsäure	80
4.3.1	Zyklovoltammogramm über den gesamten Potentialbereich.....	80
4.3.1.1	Referenzmaterial	80
4.3.1.2	a-C:H:Ti.....	82
4.3.2	Zyklovoltammetrische Untersuchungen im kathodischen und anodischen Potentialbereich	84
4.4	Galvanostatische Coulometrie	85
4.5	Zyklovoltammetrische Untersuchungen im VRFB-Elektrolyten	87
5	Oberflächenanalytik	89
5.1	Mikroskopische Aufnahme der a-C:H:Me Schichten	89
5.1.1	Digitale Auflicht-Mikroskopie.....	89
5.1.2	Rasterkraft- und konfokale Lasermikroskopie	91
5.2	Thermographie an a-C:H:Me Schichten auf metallischen Substraten.....	92
5.3	Adhäsionsuntersuchungen an den a-C:H:Me Schichten.....	93
5.3.1	Adhäsion zwischen a-C:H:Me Schicht und Substrat.....	93
5.3.2	Adhäsion zwischen a-C:H:Me und flüssigem Medium	95

5.4	Spektroskopische Untersuchungen an a-C:H:Me Schichten	97
5.4.1	ATR-FT-Infrarotspektroskopie	97
5.4.2	Raman-Spektroskopie	97
5.4.3	REM/ EDX und XPS an a-C:H:Ti Schichten	98
6	Kombinierte Methoden	100
6.1	Allgemein	100
6.2	<i>in-situ</i> -Mikroskopie bei elektrochemischer Korrosion	100
6.2.1	Konstruktion und Aufbau einer <i>in-situ</i> -Korrosionsmesszelle	100
6.2.2	Ergebnisse der <i>in-situ</i> -Korrosionsanalyse	102
6.3	Elektrochemische Rastermikroskopie (SECM)	108
6.3.1	Messaufbau und Parameter	108
6.3.2	Elektrochemische orts aufgelöste Analyse an a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301	110
7	Validierung der a-C:H:Ti Schichten	118
7.1	Aufbau einer VRFB-Laborzelle mit metallischen BPP	118
7.2	Lade-/ Entladezyklen der VRFB mit metallischen BPP	119
8	Diskussion	124
8.1	Vergleich elektrischer Widerstände der a-C:H:Me Schichten	124
8.1.1	Übergangswiderstände	124
8.1.2	Schichtdicken bezogene spezifische Widerstandswerte	126
8.1.3	Elektrische Widerstände in elektrochemischen Systemen	127
8.1.4	Ohm'scher Spannungsabfall für Proben mit geringer Bulkleitfähigkeit	129
8.2	Elektrochemisches Verhalten der a-C:H:Me Schichten	130
8.2.1	Korrosionsphänomene einer a-C:H:Ti Schicht auf einem metallischen Substrat	130
8.2.2	Mikroskopische Aufnahme der a-C:H:Me Schichten nach elektrochemischer Belastung	133
8.2.3	Degradation eine a-C:H:Me Schicht bei kathodischer Belastung	134
8.2.4	Außenstromlose Belastung	136
8.3	Defekte in a-C:H:Me Schichten	136
8.3.1	Einfluss der Defekte auf das elektrochemische Verhalten	136
8.3.2	Ursprung der Defekte bei a-C:H:Me Schichten	138
8.4	Benchmark: a-C:H:Ti Schichten als Bipolarplattenmaterial	139
9	Fazit und Ausblick	142
10	Zusammenfassung	145
11	Quellenverzeichnis	147

12	Anhang	i
12.1	a-C:H:Me Beschichtungen	i
12.2	Elektrische Leitfähigkeiten an beschichteten Mikroelektroden	iv
12.3	Zyklovoltammetrische Untersuchungen	v
12.3.1	Referenzmaterialien	v
12.3.2	a-C:H:Ti auf 3.7165	vii
12.3.3	a-C:H:Ti auf 1.4301-Platte	viii
12.3.4	Oberflächenfunktionalisierung von a-C:H:Me Schichten im Vergleich zum Referenzmaterial	ix
12.4	Digitale Auflicht-Mikroskopie der a-C:H:Me Schichten	x
12.4.1	a-C:H:Ti	x
12.4.2	a-C:H:W	xii
12.4.3	a-C:H:V	xiii
12.4.4	a-C:H:Cr	xiv
12.4.5	a-C:H:Me auf Silizium	xvi
12.5	Thermogravimetrische Analyse einer a-C:H:W Schicht	xvii
12.6	XPS Untersuchungen an a-C:H:Ti Schichten	xviii
12.7	Raman-Spektroskopie – Line und Area Scan	xxi
12.8	Ergebnisse der <i>in-situ</i> -Korrosionsanalyse	xxiv
13	Lebenslauf	xxv

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Einteilung heutiger Energiespeichersysteme; angelehnt an Kousksou	3
Abbildung 2.1: Vereinfachung des Korrosionsprinzips einer Sauerstoffkorrosion am Beispiel Eisenreaktion mit Sauerstoff bei neutralen pH-Werten	7
Abbildung 2.2: Arten der Korrosion, die an metallischen Werkstoffen auftreten können.....	8
Abbildung 2.3: Materialeitige mögliche Korrosionsursachen.....	8
Abbildung 2.4: Mischelektrodenpotential resultierend aus kathodischer und anodischer Korrosionsteilreaktion eines Metalls und einer Komponente	10
Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer 3-Elektroden-Anordnung	12
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer Polarisationskurve eines passivierbaren Metalls, das im Ruhezustand korrodiert.....	13
Abbildung 2.7: Schematische Darstellung einer Polarisationskurve in einem belüfteten Elektrolyten eines passivierbaren Metalls, das im Ruhezustand passiviert ist	15
Abbildung 2.8: Detektionsmöglichkeiten von Korrosionsangriffen in Abhängigkeit von der Defektgröße	16
Abbildung 2.9: Verfahren zur Oberflächenveredelung	17
Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Kontaktwinkels eines beschichteten Substrates	18
Abbildung 2.11: Transpassiver Elektropoliturvorgang eines Edelstahlsubstrates (1.4404) bei 50 mA cm ⁻² in einer Methansulfonsäure/ 1,2-Propandiol Elektrolytlösung	19
Abbildung 2.12: Projektion der 3D-Struktur eines Diamant-ähnlichen Kohlenstoffs (a-C:H:Me) mit einem Wasserstoffanteil von 15-25 at %	22
Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Struktur einer a-C:H:Ti-Schicht mit < 50 at% Ti-Gehalt..	23
Abbildung 2.14: Schematische Darstellung eines DC-RMS-Beschichtungsprozesses als Draufsicht	24
Abbildung 2.15: REM-Aufnahme einer Bruchkante einer a-C:H:W-Schicht.....	25
Abbildung 2.16: Korrosionsphänomen an einem Defekt in einer amorphen Kohlenstoffschicht in einem sauren Milieu	27
Abbildung 2.17: Haftungsklassen nach VDI 3824/4 zur Bestimmung der Adhäsion einer Dünnschicht auf einem Substrat.....	30
Abbildung 2.18: Schematischer Aufbau einer voll geladenen All-Vanadium Redox-Flow-Batterie	31
Abbildung 2.19: Potentielle Redox-Paare für die Anwendung in RFB.....	32
Abbildung 2.20: Einfluss der funktionellen Gruppen (-OH) auf den Reaktionsmechanismus der VO ₂ ⁺ /VO ²⁺ Reaktion	36
Abbildung 2.21: Qualitative Darstellung der Austauschstromdichten für die elektrolytische Wasserstoffentwicklung gegenüber der Metall-Wasserstoff-Bindungskraft der Zwischenstufe	39
Abbildung 2.22: Schematischer Aufbau einer SECM-Versuchsanordnung	41
Abbildung 2.23: Schematische Darstellung des SECM-Prinzips.....	42
Abbildung 2.24: CV einer UME	43
Abbildung 2.25: Schematische Darstellung der Annäherungskurven eines SECM-Tips an ein leitfähiges bzw. isolierendes Substrat.....	43
Abbildung 3.1: Versuchsbeschichtungsanlage (IST1) am Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik.....	49

Abbildung 3.2:	Schematische Darstellung einer Vierleitermesstechnik zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit	50
Abbildung 3.3:	Gemessene und spezifische Widerstandswerte einer a-C:H:W Schicht auf Silizium mit einer Wolfram-Haftschiicht (W-HS) und Wolfram-Gradientschiicht (W-GS)	51
Abbildung 3.4:	a-C:H:Ti – links: gemessene elektrische Widerstände inkl. Standardabweichung als Fehlerbalken; rechts: spezifische Leitfähigkeit bezogen auf Probendicke	51
Abbildung 3.5:	a-C:H:W – links: gemessene elektrische Widerstände inkl. Standardabweichung als Fehlerbalken	52
Abbildung 3.6:	a-C:H:V – links: gemessene elektrische Widerstände inkl. Standardabweichung als Fehlerbalken; rechts: spezifische Leitfähigkeit bezogen auf Probendicke	52
Abbildung 3.7:	a-C:H:Cr – links: gemessene elektrische Widerstände inkl. Standardabweichung als Fehlerbalken; rechts: spezifische Leitfähigkeit bezogen auf Probendicke	53
Abbildung 3.8:	Elektrischer Stromverlauf in einer a-C:H:Me beschichteten Probe bei einer Through-Plane-Messung zwischen zwei vergoldeten Kupferplatten	53
Abbildung 4.1:	3-Elektroden Avesta-Zelle zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften einseitig beschichteter Materialien	55
Abbildung 4.2:	Potentiodynamische Untersuchung an unbehandelten Graphitkompositoberflächen	59
Abbildung 4.3:	Potentiodynamische Untersuchung an Graphitkomposit nach zykovoltammetrischen Untersuchungen im gesamten Potentialbereich	60
Abbildung 4.4:	Potentiodynamische Untersuchung an Graphitkomposit nach verschiedenen aufeinander folgenden elektrochemischen Belastungen	60
Abbildung 4.5:	Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H ₂ SO ₄ an unbehandelten BDD-Oberflächen nach Lagerung bei RT	61
Abbildung 4.6:	Potentiodynamische Untersuchung an BDD nach Zykovoltammetrischen Untersuchungen in 2 M H ₂ SO ₄	62
Abbildung 4.7:	Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H ₂ SO ₄ Substratmaterialien	62
Abbildung 4.8:	Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H ₂ SO ₄ von 5,06 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301	63
Abbildung 4.9:	Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H ₂ SO ₄ von ~3 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 aus unterschiedlichen Prozessen	64
Abbildung 4.10:	Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H ₂ SO ₄ von 0,55-9,32 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301	64
Abbildung 4.11:	Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H ₂ SO ₄ von 0,64-9,73 µm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165	65
Abbildung 4.12:	Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H ₂ SO ₄ von 1,89-9,91 µm a-C:H:Ti Schicht auf 3.3535	65
Abbildung 4.13:	Potentiodynamische Untersuchung einer a-C:H:Ti Schicht mit Metalldotierung von 20 at %, 30 at % und 45 at % auf 1.4301 und 3.7165 in 2 M H ₂ SO ₄	66
Abbildung 4.14:	Potentiodynamische Untersuchung von ~10 µm a-C:H:Ti Schicht auf unterschiedlichen Substraten in 2 M H ₂ SO ₄	67
Abbildung 4.15:	Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H ₂ SO ₄ von 0,54-11,85 µm a-C:H:W Schicht auf 1.4301	67
Abbildung 4.16:	Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H ₂ SO ₄ von 0,54-11,85 µm a-C:H:W Schicht auf 1.4301	68
Abbildung 4.17:	Potentiodynamische Untersuchung einer a-C:H:W Schicht mit Metalldotierung von 20 at %, 30 at % und 45 at % auf 1.4301 und 3.7165 in 2 M H ₂ SO ₄	69

Abbildung 4.18: Potentiodynamische Untersuchung von 11,85 µm a-C:H:W Schicht auf 1.4301 und 3.7165 aus demselben Beschichtungsprozess in 2 M H ₂ SO ₄	69
Abbildung 4.19: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H ₂ SO ₄ von 0,43-10,40 µm a-C:H:V Schichten auf 1.4301	70
Abbildung 4.20: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H ₂ SO ₄ von 0,43-10,40 µm a-C:H:V Schichten auf 3.7165.....	71
Abbildung 4.21: Potentiodynamische Untersuchung einer a-C:H:V Schicht mit Metalldotierung von 20 at %, 30 at % und 45 at % auf 1.4301 und 3.7165 in 2 M H ₂ SO ₄	71
Abbildung 4.22: Potentiodynamische Untersuchung von 10,40 µm a-C:H:V Schichten auf 1.4301 und 3.7165 aus demselben Beschichtungsprozess in 2 M H ₂ SO ₄	72
Abbildung 4.23: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H ₂ SO ₄ von 0,58-9,05 µm a-C:H:Cr Schichten auf 1.4301	73
Abbildung 4.24: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H ₂ SO ₄ von 0,58-9,05 µm a-C:H:Cr Schichten auf 3.7165.....	73
Abbildung 4.25: Potentiodynamische Untersuchung einer a-C:H:Cr Schicht mit Metalldotierung von 20 at %, 30 at % und 45 at % auf 1.4301 und 3.7165 in 2 M H ₂ SO ₄	74
Abbildung 4.26: Potentiodynamische Untersuchung von 9,05 µm a-C:H:Cr Schichten auf 1.4301 und 3.7165 aus demselben Beschichtungsprozess in 2 M H ₂ SO ₄	74
Abbildung 4.27: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H ₂ SO ₄ a-C:H:Me Schichten auf 1.4301 im Vergleich zum 1.4301, Graphitkomposit und BDD.....	75
Abbildung 4.28: Vergleich der potentiodynamischen Untersuchungen in 2 M H ₂ SO ₄ von 3.7165, 1.4301, 0,5 µm a-C:H:Ti auf 1.4301, 1 µm Titan auf 1.4301 mittels PVD abgeschieden und 99,6 % reines Titan.....	76
Abbildung 4.29: Vergleich der potentiodynamischen Untersuchungen in 2 M H ₂ SO ₄ von a-C:H:Ti Schichten mit a-C:H:Ti Schichten mit Ag-HS, 1 µm Ag auf 1.4301 und 3.7165 und 99,9 % reinem Silber	77
Abbildung 4.30: <i>in-situ</i> -Mikroskopie Aufnahmen der galvanischen Goldabscheidung an einer 3,33 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301	78
Abbildung 4.31: Vergleich der potentiodynamischen Untersuchungen in 2 M H ₂ SO ₄ einer 3,33 µm a-C:H:Ti Schicht und einer a-C:H:Ti Schicht mit galvanischer Vergoldung auf 1.4301 ...	78
Abbildung 4.32: Elektropolitur eines 1.4301 Substrates in 1,2-Propandiol und Methansulfonsäure mit 50 mA cm ⁻² für 20 min bei 65 °C	79
Abbildung 4.33: Vergleich der potentiodynamischen Untersuchungen in 2 M H ₂ SO ₄ einer 3,28 µm a-C:H:Ti auf 1.4301 mit einer 3,44 µm a-C:H:Ti Schicht auf elektropoliertem 1.4301.....	80
Abbildung 4.34: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen des Graphitkomposits; mit über der z-Achse zunehmenden Zyklenzahl.....	81
Abbildung 4.35: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen von BDD; mit über der z-Achse zunehmenden Zyklenzahl.....	82
Abbildung 4.36: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen von a-C:H:Ti Schichten unterschiedlicher Schichtdicken auf 1.4301	83
Abbildung 4.37: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen von Graphitkomposit mit über die z-Achse zunehmender Zyklenzahl.....	84
Abbildung 4.38: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen von 6,61 µm a-C:H:Ti auf 1.4301 mit über die z-Achse zunehmender Zyklenzahl	85
Abbildung 4.39: Amperometrische Messung und Darstellung des normierten Potentials von 6,61 µm a-C:H:Ti auf 1.4301-Platte, 2 µm a-C:H:Ti auf Silizium ohne HS und Graphitkomposit .	86

Abbildung 4.40: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen einer 2,11 μm a-C:H:Ti Schicht (45 % Ti) auf 1.4301	87
Abbildung 4.41: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen einer 1,74 μm a-C:H:Ti Schichten (30 % Ti) auf 1.4301	88
Abbildung 5.1: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen mit jeweils zwei Vergrößerungen der Substratmaterialien	89
Abbildung 5.2: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301	90
Abbildung 5.3: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301	90
Abbildung 5.4: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer 3,33 μm a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301	91
Abbildung 5.5: Aufnahmen eines 3D-Laserscanningmikroskops einer 3,53 μm a-C:H:Ti auf 1.4301	92
Abbildung 5.6: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer $\sim 2,46$ μm a-C:H:Ti auf 1.4301	92
Abbildung 5.7: Thermographische Untersuchung an einer 0,55 μm a-C:H:Ti auf 1.4301	93
Abbildung 5.8: Rockwelleindruck an einer 5,08 μm a-C:H:Ti auf 3.7165 mit einer 0,4 μm Ti-HS	94
Abbildung 5.9: Haftungsuntersuchungen verschiedener a-C:H:Me Schichten auf 1.3505 mit metallischer Haftschrift des jeweiligen Dotierungselementes	94
Abbildung 5.10: Kontaktwinkelanalyse einer 2 μm a-C:H:Ti ohne HS auf Silizium	95
Abbildung 5.11: Graphische Darstellung der Kontaktwinkel einer 5,06 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 gegenüber den Referenzmaterialien BDD und Graphitkomposit vor und nach elektrochemischer Belastung	96
Abbildung 5.12: Graphische Darstellung der Kontaktwinkel einer 5,08 μm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 nach verschiedenen potentiometrischen Belastungen	96
Abbildung 5.13: Raman-spektroskopische Untersuchung von elektrochemisch unbelasteten a-C:H:Ti Schichten auf unterschiedlichen Substraten im Vergleich zu einer BDD-Referenz	97
Abbildung 5.14: Ausgewählte Rasterelektronen-Mikroskopie-Aufnahmen von Bruchbildern der a-C:H:Me Schichten auf Silizium	98
Abbildung 5.15: REM-Aufnahme einer 5,06 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 mit EDX Spektren an den gezeigten Bereichen	99
Abbildung 6.1: Isometrische Darstellung der <i>in-situ</i> -Korrosionsmesszelle	101
Abbildung 6.2: Messaufbau der <i>in-situ</i> -Korrosionsmesszelle	101
Abbildung 6.3: Bode-Plot der elektrochemischen Impedanz der <i>in-situ</i> -Korrosionsmesszelle bei verschiedenen Durchflussgeschwindigkeiten	102
Abbildung 6.4: <i>in-situ</i> -Mikroskopie einer 9,91 μm a-C:H:Ti Schicht auf 3.3535 in 2 M H_2SO_4	103
Abbildung 6.5: <i>in-situ</i> -Mikroskopie einer 9,32 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 in 2 M H_2SO_4	104
Abbildung 6.6: 5,06 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 in 2 M H_2SO_4	104
Abbildung 6.7: <i>in-situ</i> -Mikroskopie einer 5,06 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 in 2 M H_2SO_4	105
Abbildung 6.8: 9,73 μm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 in 2 M H_2SO_4	106
Abbildung 6.9: <i>in-situ</i> -Mikroskopie einer 9,73 μm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 in 2 M H_2SO_4 mit $dV/dt = 2$ ml/min. Zyklus 1 der in Abbildung 6.8 dargestellten Zyklovoltammogramme in Graustufendarstellung	107
Abbildung 6.10: <i>in-situ</i> -Mikroskopie einer 9,73 μm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 in 2 M H_2SO_4 mit $dV/dt = 2$ ml/min Zyklus 49 der in Abbildung 6.8 dargestellten Zyklovoltammogramme in Graustufendarstellung	108

Abbildung 6.11: Schematische Darstellung der SECM-Messapparatur mit Positioniersystem (Schrittmotoren), Piezopositioniersystem (NanoCube)	109
Abbildung 6.12: Annäherungskurve an ausgewählten Stellen einer 9,32 μm a-C:H:Ti auf 1.4301	110
Abbildung 6.13: Redox-Reaktionen von 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl an einer 9,23 μm a-C:H:Ti auf 1.4301	110
Abbildung 6.14: SECM- Flächenscan einer 9,23 μm a-C:H:Ti auf 1.4301 mit 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl, Schrittweite (x:5 μm , y:5 μm), Z-Abstand: 3 μm , $\phi_{\text{Tip}} = -0,14$ V vs. NHE und $\phi_{\text{Probe}} =$ siehe Graphik.....	111
Abbildung 6.15: Flächenscans einer 9,23 μm a-C:H:Ti auf 1.4301 in 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl, Schrittweite für Scan 1 (x:4 μm , y:4 μm), Schrittweite für weitere Scans (x:2 μm , y:2 μm), Z-Abstand: 3 μm , $\phi_{\text{Tip}} = -0,14$ V vs. NHE und $\phi_{\text{Probe}} = 0,12$ V vs. NHE; von links nach rechts Scan 1, 4, 10 und 11	112
Abbildung 6.16: Flächenscans einer 9,23 μm a-C:H:Ti auf 1.4301 in 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl, Schrittweite (x:2 μm , y:2 μm), Z-Abstand: 3 μm , $\phi_{\text{Tip}} = -0,14$ V vs. NHE und $\phi_{\text{Probe}} = 0,12$ V vs. NHE;	112
Abbildung 6.17 (links): CV des Pt-UME-Tips vor den Flächenscans zur Untersuchung der kathodischen Polarisation in 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl; $dU/dt = 25$ mV s ⁻¹ mit $\phi_{\text{kath}} = -0,14$ V vs NHE und $\phi_{\text{anod}} = +0,26$ V vs. NHE	113
Abbildung 6.18 (rechts): Zyklovoltammogramme einer 9,23 μm a-C:H:Ti auf 1.4301 in 2 M H_2SO_4 ; $dU/dt = 10$ mV s ⁻¹ mit CV01-10: $\phi_{\text{kath}} = -0,29$ V vs NHE und $\phi_{\text{anod}} = +0,21$ V vs. NHE.....	113
Abbildung 6.19: Flächenscans einer 9,23 μm a-C:H:Ti auf 1.4301 in 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl, Schrittweite (x:4 μm , y:4 μm), Z-Abstand: 3 μm , $\phi_{\text{Tip}} = -0,14$ V vs. NHE und $\phi_{\text{Probe}} = 0,12$ V vs. NHE	114
Abbildung 6.20: Digitale lichtmikroskopische Aufnahmen einer 9,32 μm a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 im gleichen Maßstab wie die SECM Ergebnisse aus Abbildung 6.19	115
Abbildung 6.21 (links): CV des Pt-UME-Tips vor den Flächenscans zur Untersuchung der anodischen Polarisation in 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl	116
Abbildung 6.22 (rechts): 25 CVs an einer 9,23 μm a-C:H:Ti auf 1.4301.....	116
Abbildung 6.23: Flächenscan einer 9,23 μm a-C:H:Ti auf 1.4301 in 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl, Schrittweite (x:4 μm , y:4 μm), Z-Abstand: 3 μm , $\phi_{\text{Tip}} = -0,14$ V vs. NHE und $\phi_{\text{Probe}} = 0,16$ V vs. NHE; oben: unbelastet, unten: nach 25 Zyklen in 2 M H_2SO_4 $dU/dt = 50$ mV s ⁻¹ mit $\phi_{\text{kath}} = 0,71$ V vs. NHE und $\phi_{\text{anod}} = 1,31$ V vs. NHE.....	116
Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau einer geladenen All-Vanadium Redox-Flow-Batterie mit SOC 100 % wie Abbildung 2.18 gezeigt mit a-C:H:Me beschichteten 1.4301 Substraten als BPP	118
Abbildung 7.2: Messaufbau eines VRFB-Laboreinzellers mit Membranpumpen und Steuerung sowie Elektrolytbehälter und Verbindungen	119
Abbildung 7.3: Lade-/ Entladezyklen einer VRFB mit einer 6,61 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301-Platte als Anode und Kathode bei 1 A und 1,25 A (links), Fokus auf einen Zyklus (rechts).....	120
Abbildung 7.4: Vergleich der Energieeffizienz (links) und der Entladeleistungsdichte (rechts) von Laboreinzellern verschiedener BPP-Materialkombinationen aus Graphitkomposit (C) und 6,61 μm a-C:H:Ti auf 1.4301-Platte (Ti)	121
Abbildung 7.5: Lichtmikroskopische Aufnahmen von 6,61 μm a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301-Platte mit jeweils zwei Vergrößerungen (Bildbreite: links 289 μm , rechts 123 μm) von links nach rechts: unbelastet (a.r.), $V^{2/3}$ (Ti-An), $V^{4/5}$ (Ti-Kath)	122

Abbildung 7.6:	EIS als Bode-Diagramm einer VRFB mit Graphitkompositplatten auf Anode und Kathode und einer VRFB mit a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301-Platte.....	122
Abbildung 8.1:	Gemessene Widerstände bestimmt mit einer 2- und 4-Leitermesstechnik inkl. berechnete Übergangswiderstände für a-C:H:W auf 1.4301	125
Abbildung 8.2:	Spezifische Widerstände von a-C:H:Ti bzw. a-C:H:W Schichten auf isolierendem und leitfähigem Substrat	126
Abbildung 8.3:	Theorie zum elektrischen Stromverlauf in einer a-C:H:Me beschichteten Probe bei einer in-Plane Messung; links a-C:H:Me auf einem leitfähigen Substrat mit metallischer HS, Mitte a-C:H:Me auf einem nicht leitfähigen Substrat mit metallischer HS, rechts a-C:H:Me Schicht auf einem nicht leitfähigen Substrat ohne metallische HS.....	127
Abbildung 8.3:	Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie einer 3,33 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 im Vergleich zu 2 μm a-C:H:Ti-Schichten auf Silizium ohne HS am OCP.....	128
Abbildung 8.4:	Potentiodynamische Untersuchung an a-C:H:Ti auf 1.4301 und Silizium	128
Abbildung 8.5:	0,55 μm a-C:H:Ti auf 1.4301 als Beispiel für elektrochemische Reaktionen an der Elektrodenoberfläche	130
Abbildung 8.6:	Ex-situ-Mikroskopische Aufnahme einer 3,28 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 nach galvanostatischer Belastung für, links: -250 $\mu\text{A cm}^{-2}$ für 85 Stunden und rechts: +250 $\mu\text{A cm}^{-2}$ für 87 Stunden.....	133
Abbildung 8.7:	Ex-situ-Mikroskopische Aufnahme einer 9,73 μm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 nach 200 Zyklen über den gesamten Potentialbereich, links auflichtmikroskopische Darstellung, rechts 3D-Darstellung desselben Defektes	133
Abbildung 8.8:	Schematische Darstellung möglicher Reaktionsmechanismen bei elektrochemischer zyklischer Belastung	134
Abbildung 8.9:	3D-Darstellung (ex-situ) eines vergleichbaren Defektes an einer elektrochemisch belasteten 9,32 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 wie in Abbildung 6.5 gezeigt.....	135
Abbildung 8.10:	Mikroskopische Darstellung einer 2,00 μm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 nach 2 monatiger Lagerung in 2 M sauerstoffhaltiger H_2SO_4 in zwei Vergrößerungen.....	136
Abbildung 8.11:	Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie einer 3,33 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 im Vergleich einer 1,26 μm a-C:H:Ti Schicht mit Ag-HS und einer 3,33 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 mit galvanisch vergoldeten Poren am OCP.....	137
Abbildung 8.12:	Auszug des anodischen Potentialbereichs der zyklolvoltammetrischen Untersuchung über 200 Zyklen zweier 5,08 μm a-C:H:Ti Schichten auf 3.7165;	137
Abbildung 8.13:	Mikroskopische Aufnahme links Objektiv 300 rechts 700 eines elektropolierten 1.4301 Substrates mit 50 mA cm^{-2} für 20 min bei 65 °C in 1,2-Propandiol und Methansulfonsäure im Verhältnis 1:1	138
Abbildung 8.14:	Digitale lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 mit zwei Schichtstärken: links 5,06 μm und rechts 9,32 μm mit jeweils zwei Vergrößerungen...	139
Abbildung 8.15:	Stromdichteänderungen an den Redox-Potentialen über die Anzahl von Zyklen im kathodischen bei -0,255 V vs. NHE (links) und anodischen Potentialbereich bei 1 V vs. NHE (rechts) für eine 6,61 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301-Platte und dem Referenzmaterial Graphitkomposit	140
Abbildung 12.1:	Beschichtete Mikroelektrode im Schnitt (links) und als Draufsicht (rechts).....	iv
Abbildung 12.2:	x,y,z-Darstellung von Zyklolvoltammogrammen des Graphitkomposits; mit über der z-Achse zunehmenden Zyklenzahl; nach jeweils dem 200., 400. und 600. Zyklus Aufnahme eines Potentialsweeps (siehe Abbildung 4.3).....	v

Abbildung 12.3: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen von BDD; mit über der z-Achse zunehmenden Zyklenzahl; nach dem 200., 400., 600. und 800. Zyklus Aufnahme eines Potentialsweeps (siehe Abbildung 4.6)..... vi

Abbildung 12.4: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen von a-C:H:Ti Schichten unterschiedlicher Schichtdicken auf 3.7165 mit über die z-Achse zunehmender Zyklenzahl vii

Abbildung 12.5: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen von 6,61 μm a-C:H:Ti auf 1.4301-Platte mit über die z-Achse zunehmender Zyklenzahl mit $dU/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$; links: kath. Potentialbereich $\phi_{\text{anod}} = 0 \text{ V vs. NHE}$, $\phi_{\text{kath}} = -0,5 \text{ V vs. NHE}$ und rechts: anod. Potentialbereich $\phi_{\text{anod}} = 1,3 \text{ V vs. NHE}$, $\phi_{\text{kath}} = 0,8 \text{ V vs. NHE}$viii

Abbildung 12.6: Zyklovoltammogramme (von links oben nach rechts unten) von Graphitkomposit, BDD und 5,06 μm a-C:H:Ti auf 1.4301 fokussiert auf anodische Potentiale (0,3 V – 1,2 V); Bildung von Oberflächenoxiden nach variierenden Zyklen (siehe dafür die einzelnen Graphen); ix

Abbildung 12.7: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen mit jeweils zwei Vergrößerungen von a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 Dotierungsgehalt 20 %; Tritec: 3,53 μm , 3,88 μm , 6,61 μm und 6,61 μm auf 1.4301-Platte x

Abbildung 12.8: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:Ti Schichten auf 3.7165 von links oben nach rechts unten mit jeweils zwei Vergrößerungen xi

Abbildung 12.9: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:Ti Schichten auf 3.3535..... xi

Abbildung 12.10: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:W Schichten auf 1.4301 xii

Abbildung 12.11: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:W Schichten auf 3.7165.....xiii

Abbildung 12.12: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:V Schichten auf 1.4301xiii

Abbildung 12.13: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:V Schichten auf 3.7165.....xiv

Abbildung 12.14: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:Cr Schichten auf 1.4301 xv

Abbildung 12.15: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:Cr Schichten auf 3.7165..... xv

Abbildung 12.16: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen mit jeweils zwei Vergrößerungen von a-C:H:Me Schichten auf Siliziumxvi

Abbildung 12.17: Thermogravimetrische Analyse mit Sauerstoffspülung einer 1,95 μm a-C:H:W Schicht auf Silizium mit W-HSxvii

Abbildung 12.18: in-situ-Mikroskopie einer 9,73 μm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 in 2 M H_2SO_4 mit $dV/dt = 2 \text{ ml/min}$. Zyklus 10 der in Abbildung 6.8 dargestellten Zyklovoltammogramme in Graustufendarstellung xxiv

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Physikalische Eigenschaften einer DLC Schicht im Hinblick auf die Qualität einer Elektrodenbeschichtung.....	26
Tabelle 2.2:	Nernst-Potentiale vs. NHE der Redox-Halbzellen für die Grenzfälle im vollgeladenen und entladenen Zustand.....	34
Tabelle 2.3:	Anforderungen an das Material für den Einsatz als Bipolarplatte und Elektrode in RFBs ...	34
Tabelle 2.4:	Wasserstoffentwicklungsüberspannungen für ausgesuchte Reinelemente im Vergleich zu Graphit.....	40
Tabelle 3.1:	Übersicht Vergleichsmaterialien inkl. Leitfähigkeitswerte (Vierleitemesstechnik).....	47
Tabelle 3.2:	Elektrische Widerstände von a-C:H:Me Schichten auf verschiedenen Substraten bestimmt in Through-Plane-Messungen bei 100 N/cm ²	54
Tabelle 5.1:	Beispiel einer EDX Aufnahme einer 5,06 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301	99
Tabelle 8.1:	Überspannungen der a-C:H:Me Schichten auf 1.4301 und 3.7165 im Vergleich zu Graphitkomposit und BDD in 2 M H ₂ SO ₄ für kathodische und anodische Potentiale bei [0,1 mA cm ⁻²].....	140
Tabelle 12.1:	Übersicht zu a-C:H:Ti-Schichten auf verschiedenen Substraten inkl. Leitfähigkeitswerte (Vierleitemesstechnik) und Haftungswerte (Rockwell).....	i
Tabelle 12.2:	Übersicht zu a-C:H:W-Schichten auf verschiedenen Substraten inkl. Leitfähigkeitswerte (Vierleitemesstechnik) und Haftungswerte (Rockwell).....	ii
Tabelle 12.3:	Übersicht zu a-C:H:V-Schichten auf verschiedenen Substraten inkl. Leitfähigkeitswerte (Vierleitemesstechnik) und Haftungswerte (Rockwell).....	iii
Tabelle 12.4:	Übersicht zu a-C:H:Cr-Schichten auf verschiedenen Substraten inkl. Leitfähigkeitswerte (Vierleitemesstechnik) und Haftungswerte (Rockwell).....	iii

Abkürzungsverzeichnis

1.3505	Wälzlagerstahl (Zusammensetzung: 100Cr6)
1.4301	Austenitischer nichtrostender V2A Stahl (Zusammensetzung: X5CrNi18-10, AISI 304)
1.4401	Austenitischer, rostfreier V4A Stahl (Zusammensetzung: X5CrNiMo17-12-2, AISI 316)
3.3535	Aluminium Knetlegierung (Zusammensetzung: AlMg3)
3.7165	Titanlegierung (Zusammensetzung: TiAl6V4)
a.r.	Wie erhalten (eng.: as received) – wird für die Bezeichnung von Materialien verwendet deren Oberfläche nur gereinigt wurde
a-C:H	Wasserstoffhaltige (:H) amorphe Kohlenstoffschicht (a-C)
a-C:H:Me	Wasserstoffhaltige (:H) amorphe Kohlenstoffschichten (a-C) mit metallischer Dotierung (:Me)
AE	Arbeitselektrode (engl.: Working Electrode)
AFC	Alkalische Brennstoffzelle (engl.: Alkaline Fuel Cell)
AFM	Raster-Kraft-Mikroskopie (engl.: Atomic-Force-Microscopy)
AK	Annäherungskurve
BDD	Bor-dotierte Diamantbeschichtung
BPP	Bipolarplatten
c-AFM	Leitfähige Rasterkraftmikroskopie (engl.: Conducting Atomic Force Microscopy)
CE	Coulomb-Effizienz
CNT	Kohlenstoffnanoröhren (engl.: Carbon Nano Tubes)
CV	Zyklovoltammetrie bzw. Zyklovoltammogramm (Cyclic voltammetry or. Cyclic Voltammogram)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl.: Chemical Vapour Deposition)
DC-RMS	Gleichstrom-Reaktiv-Magnetron-Sputtern (engl.: Direct Current Magnetron Reactive Sputtering)
DLC	Diamant-ähnliche Kohlenstoffschicht (engl.: Diamond-Like Carbon)
DSA	Tropfenkorrekturanalyse (engl.: Drop Shape Analysis)
EC-AFM	Elektrochemische Rasterkraftmikroskopie (engl.: Electrochemical Atomic Force Microscopy)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
EE	Energie-Effizienz
EIS	Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie
ESTM	Elektrochemische Raster-Tunnel-Mikroskopie (engl.: Scanning Tunneling Mikroskopie - STM)
FB-SECM	Feedback-SECM
GC	Generator-Kollektor-SECM (engl.: Generator-Collector SECM)
GE	Gegenelektrode (engl.: Counter Electrode)
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl.: Hydrogen Evolution Reaction)

HRC	Härteprüfung nach Rockwell mit einem Diamantkegel (engl.: Hardness Rockwell with Cone)
HS	Haftschicht
IR-Drop	Ohm'schen Widerstands des Elektrolyten
LEIS	Lokale Elektrochemische Impedanz Spektroskopie
MCFC	Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (engl.: Molten Carbonate Fuel Cell)
MEA	Membranelektrodeneinheit (engl.: Membrane Electrode Assembly)
Me-GS	Gradientenschicht die sich zwischen einer metallischen Haftschicht und der Deckschicht bei kontinuierlicher Zugabe von Kohlenwasserstoffgas einstellt mit Me für z.B. Wolfram
Me-HS	Metall-Haftschicht z.B. Ti-HS für Titan-Haftschicht
MEMS	mikroelektromechanische Systeme
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)
OCP	Ruhepotential einer nicht belasteten Elektrode in einem elektrochemischen System (engl.: Open Circuit Potential)
OCV	Leerlaufspannung (engl.: Open Circuit Voltage)
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl.: Oxygen Evolution Reaction)
PAFC	Phosphorsaurebrennstoffzelle (engl.: Phosphoric Acid Fuel Cell)
PCM	Phasewechselmaterialien (engl.: Phase Change Materials)
PEFC	Polymerelektrolytbrennstoffzelle (engl.: Polymer Electrolyte Fuel Cell)
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat oder auch Plexiglas (Kunststoff)
Pt-C	Kohlenstoffgeträgerte Platinpartikel
PVC	Polyvinylchlorid (Kunststoff)
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: Physical Vapour Deposition)
RC-SECM	Redox-Konkurrenz SECM (engl.: Redox-Competition SECM)
RE	Referenzelektrode (engl.: Reference Electrode)
REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie (engl.: Scanning Electron Microscopy)
RFB	Redox-Flow-Batterie
RHE	Reversible-Wasserstoffelektrode
RT	Raumtemperatur (18-25 °C)
sccm	Standard Kubik Zentimeter pro Minute bei Normbedingungen (T = 273,15 K und p = 1013,25 hPa)
SECM	Elektrochemische Rastermikroskopie (engl.: Scanning Electrochemical Microscopy)
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode
SKP	Rasterkelvinsonde (engl.: Scanning Kelvin Probe)
SOC	Ladungszustand (engl.: State Of Charge)
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (engl.: Solid Oxide Fuel Cell)
STM	Raster-Tunnelmikroskopie (engl.: Scanning-Tunneling-Microscopy)
ta-C	Tetraedrische amorphe Kohlenstoffschicht

TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UME	Ultra-Mikro-Elektrode
VE	Spannungs-Effizienz
VRFB	All-Vanadium Redox-Flow Batterie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray Photoelectron Spectroscopy)

1 EINLEITUNG

1.1 Die Energiewende in Deutschland

Die voranschreitende Ressourcenverknappung der fossilen Energieträger und der gegenläufig steigende Bedarf an mehr Energie bestärken die Entwicklungsanstrengungen im Bereich erneuerbarer Energieträger. Laut der dena-Studie⁶⁴ soll sich die Erzeugung CO₂-neutralen elektrischen Stroms bis zum Jahr 2033 tendenziell verdreifachen, wobei Technologien wie On-Shore- sowie Off-Shore-Windparks (Steigerung von 28,9 GW auf 91,6 GW) und die Photovoltaik (Steigerung von 25,3 GW auf 65,3 GW) dominieren werden.

Für einen entsprechenden Ausbau ist die Entwicklung wirtschaftlich einsetzbarer und effizienter Speicher als Zwischenpuffer der fluktuierend erzeugten Energie eines der wichtigsten Elemente der angestrebten Energiewende der Bundesregierung. Neben zahlreichen Technologien (darauf wird in Abschnitt 1.3.1 genau eingegangen) stellen chemische Speicher einen möglichen Weg dar, die Überproduktion des elektrischen Stroms aus z.B. Photovoltaik und Windparks in chemischer Form zu binden, bei Bedarf wieder ins Netz einzuspeisen und somit das temporäre Ungleichgewicht zwischen Erzeugung und Verbrauch zu kompensieren. Die All-Vanadium Redox-Flow-Batterie (VRFB) stellt aufgrund ihrer leistungs- und energieunabhängigen Skalierbarkeit eine vielversprechende Technologie für den Einsatz als ein solches dezentrales Speichersystem dar.

1.2 Aufgabenstellung

Ein essentieller Schritt für den kommerziellen Durchbruch der Vanadium-Redox-Flow-Technologie und die Weiterentwicklung vom Prototypenstatus zur Serienfertigung ist die Entwicklung eines kostengünstigen, massenproduzierbaren, elektrisch hochleitfähigen und elektrochemisch stabilen Materials für die inneren Stromableiter (Bipolarplatten).

Die Leistung einer VRFB wird durch die Elektrodenfläche, die aktiv für die Reaktion zur Verfügung steht, sowie durch die Anzahl der parallel geschalteten Zellen definiert. Um die benötigten hohen Spannungen in einem Energiewandler zu erzielen sind die Stromabnehmer der einzelnen Zellen bipolar ausgeführt, daher ergibt sich für die inneren Stromableiter die Bezeichnung Bipolarplatte. Die bipolare Stapeltechnik führt bei einer großen Anzahl von Zellen zu einer hohen Spannungsdifferenz zwischen dem ersten und dem letzten Stromableiter. Bei der Verwendung von graphitischen Bipolarplatten und einem leitfähigen Elektrolyten, wie sie in der VRFB vorliegt, kann diese hohe Spannungsdifferenz zu einer verstärkten Elektromigration von Ionen in das Graphitgefüge führen. Die Platten können sich durch interkalierte Ionen aufblähen und dadurch auf Dauer in ihrer mechanischen Stabilität beeinträchtigt werden. Aus diesem Grund sind die Zellen im Design und in der Größe der aktiven Fläche durch die derzeitigen eingesetzten Graphitmaterialien limitiert.

Ein alternatives Material könnten beschichtete metallische Bipolarplatten sein, die seit einigen Jahren für Brennstoffzellenanwendungen untersucht und eingesetzt werden. Aufgrund ihrer hohen Korrosionsbeständigkeit gegenüber Säuren, der guten elektrischen Leitfähigkeit sowie

der hohen Überspannungen für die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung wäre für die Anwendung in einer VRFB eine Bor-dotierte Diamantbeschichtung (BDD) auf einem metallischen Substrat eine ideale Lösung. Bor-dotierte Diamantelektroden sind allerdings in den geforderten Größen derzeit noch nicht herstellbar. Sie sind aufgrund der hohen Temperaturen, die für die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) benötigt werden, sehr kostenintensiv und nur wenige Metalle eignen sich als Substrat für das Wachstum einer Diamantstruktur.

Eine Alternative stellen Metall-dotierte Diamant-ähnliche Schichten dar, die mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) bei deutlich niedrigeren Temperaturen und somit kostengünstiger auf unterschiedlichen metallischen Substraten abgeschieden werden können²⁰¹.

Die Metall-dotierten Diamant-ähnlichen Kohlenstoffschichten (a-C:H:Me), beschrieben als wasserstoffhaltige (:H) amorphe Kohlenstoffschichten (a-C) mit einem metallischen Dotierungselement (:Me), werden seit vielen Jahren erfolgreich für tribologische Anwendungen eingesetzt. Hierbei werden hauptsächlich Metalle aus der 4.-6. Nebengruppe des Periodensystems verwendet, wie z.B. Wolfram, Titan oder Chrom.

Für die Zellen einer VRFB, die beschichtete metallische Substrate als Bipolarplatte verwenden, stellen neben den allgemeinen Anforderungen an das Material (hohe mechanische Festigkeit, gute elektrische Leitfähigkeit, gute Korrosionsbeständigkeit) auch die Problematik der Defektgröße, -dichte und deren Einfluss auf die elektrochemische Korrosionsbeständigkeit einen wichtigen Forschungsschwerpunkt dar.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher eingehend mit der Fragestellung zur Eignung von Metall-dotierten Diamant-ähnlichen Kohlenstoffschichten auf metallischen Substraten auf der Anode und Kathode für den Einsatz als alternative Bipolarplattenmaterialien in einer wässrigen All-Vanadium-Redox-Flow-Batterie. Dazu sollen Untersuchungen an a-C:H:Me Schichten unterschiedlicher Schichtdicken durchgeführt werden, wobei das Dotierungselement (Me) im Hinblick auf eine hohe Überspannung für die Wasserstoffabscheidung variiert wird. Darüber hinaus sollen im Detail die Defekte (Ursprung, Verteilung und Größe) sowie deren Einfluss auf die Korrosion bzw. Degradation der a-C:H:Me Schichtsysteme bei elektrochemischer Belastung bestimmt werden.

1.3 Energiespeicher

1.3.1 Einteilung der Energiespeichersysteme

Heutzutage werden die Energiespeicher in verschiedene Kategorien, meist nach der gespeicherten Energie, eingeteilt: thermische, mechanische, chemische/ elektrochemische und elektrische. Eine genaue Klassifizierung der einzelnen Speichersysteme ist nicht einfach, da viele Speicher in Kombination genutzt werden, wie z.B. die Nutzung physikalisch gespeicherten Wasserstoffs (Hochdrucktanks, Adsorption an Oberflächen eines Metallhydridspeichers, kryostatische Speicherung) in einer Brennstoffzelle (elektrochemischer Energiewandler).¹⁶⁹ Ein weiteres Beispiel ist die Umwandlung der in Schwungrädern gespeicherten kinetischen Energie hinzu mechanischer Energie. Diese kann dabei wiederum genutzt werden um z.B. eine Antriebswelle anzutreiben oder einen Generator, der elektrische Energie liefert. Auch die Flow-Batterie lässt sich innerhalb der elektrochemischen Speicherklasse in unterschiedliche Kategorien einordnen.

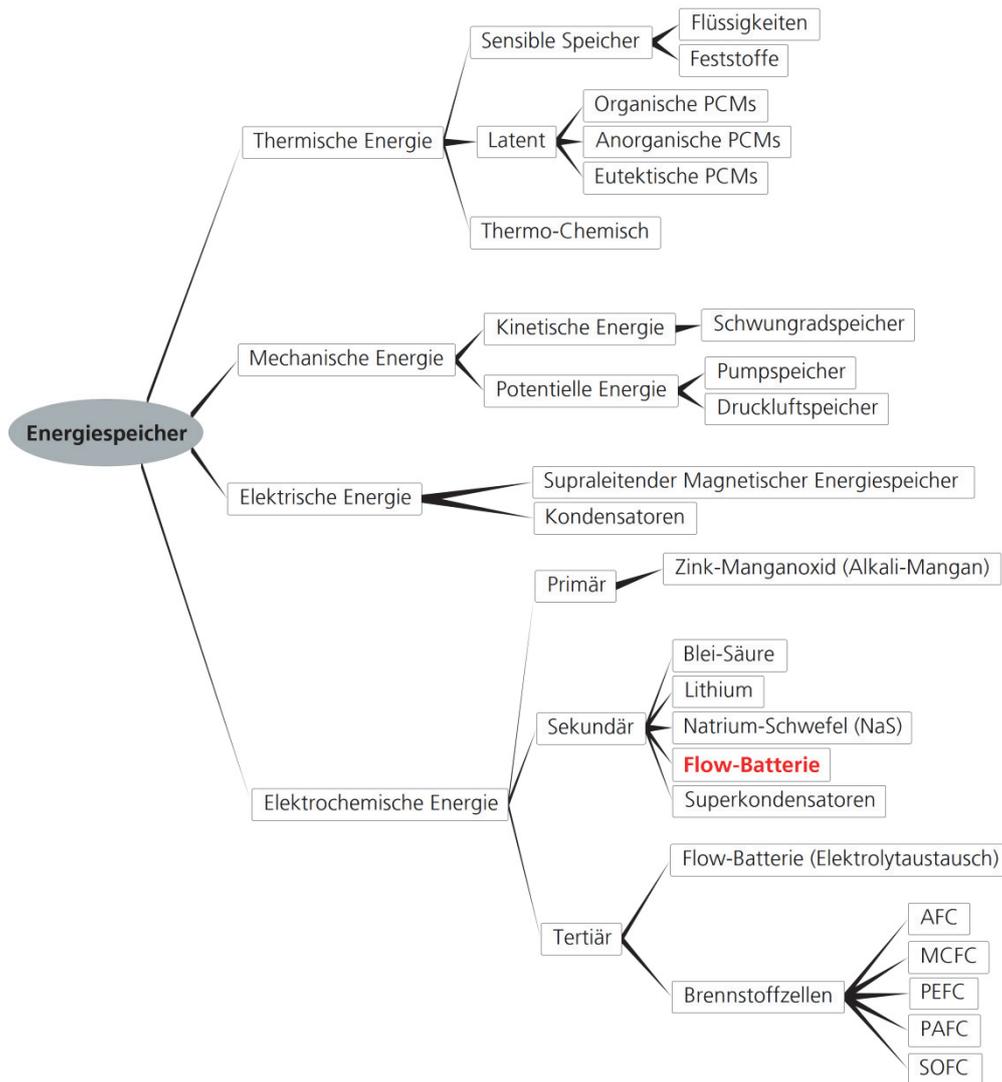


Abbildung 1.1: Einteilung heutiger Energiespeichersysteme; angelehnt an Kousksou¹⁶⁰

Die Einteilung der Energiespeicher für diese Arbeit ist in Abbildung 1.1 aufgezeigt, wobei hier ausschließlich technisch nutzbare Energiespeicher aufgeführt werden. Bei der Speicherung der Energie in chemischer Form liegen den Vorgängen Elektronentransfers zugrunde, somit wird diese als elektrochemische Energiespeicherung bezeichnet. Die Historie dieser Kategorie wird in Kapitel 1.3.2 näher erläutert.

1.3.2 Galvanische Zellen – Elektrochemische Energiespeicher²²⁹

Galvanische Zellen sind elektrochemische Zellen, bei denen Redox-Reaktionen spontan ablaufen. Sie speichern Energie in elektrochemischer Form¹¹⁹. Dabei wird die chemische Energie in elektrische umgewandelt. Bei nicht spontan ablaufenden Redox-Reaktionen und der Umwandlung von elektrischer in chemische Energie spricht man von Elektrolyse Zellen³²⁰.

Die Bezeichnung Galvanische Zelle, oder auch primäre Zelle, geht auf Luigi Galvani¹⁷ im Jahr 1780 zurück. Dieser legte mit seinen Experimenten an Froschbeinen die Grundlagen für die später durch Alessandro Volta entwickelte erste primäre Batterie „Volta-Säule“²⁹³. Als sekundäre Zellen werden wieder aufladbare Batterien oder Akkumulatoren bezeichnet. Die Basis für die heute in den meisten Automobilen eingesetzten Bleisäure-Batterien wurde von dem

französischen Physiker Gaston Planté im Jahr 1859 gelegt. Als tertiäre Zellen werden Systeme bezeichnet, die eine externe Zufuhr von Brennstoff erhalten, somit können diese Systeme kontinuierlich elektrische Energie liefern. Als Väter der Brennstoffzelle gelten William Grove¹¹⁵ und Christian Friedrich Schönbein²⁴⁸, die unabhängig voneinander im Jahr 1839 mit ihren Forschungen die Grundsteine für verschiedene Brennstoffzellentypen legten. Heutige Brennstoffzellen werden nach dem verwendeten Elektrolyten klassifiziert. Die bekanntesten Typen sind die Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (engl.: PEFC), entwickelt von William Grubb bei General Electric in 1959, die alkalische Brennstoffzelle (engl.: AFC), entwickelt während des Apollo Space Programmes in den 1960er Jahren, die Phosphorsaure Brennstoffzelle (engl.: PAFC) von 1965, die Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (engl.: MCFC) und die Festoxidbrennstoffzelle (engl.: SOFC) von Mitte der 1960er Jahre⁷⁷. Ein Energiespeicher, der sich in zwei Kategorien unterbringen lässt, ist die Redox-Flow-Batterie bzw. die Flow-Batterie. Hauptsächlich wird dieses System für stationäre Systeme als sekundäre Zelle betrieben, in dem die Energie elektrochemisch in dem Elektrolyten gespeichert wird, welcher der Wandlereinheit kontinuierlich über Pumpen zugeführt wird (vgl. dazu Kapitel 2.4). In Zukunft könnten sich auch Systeme in mobilen Anwendungen wiederfinden, bei denen sich z.B. entladener Elektrolyt direkt gegen einen geladenen austauschen ließe, wobei dieser Fall einer tertiären Zelle gleicht.

2 THEORETISCHER TEIL

2.1 Korrosion

2.1.1 Metallische Werkstoffe

Die Struktur der Oberflächen metallischer Werkstoffe und Bulkmaterialien ist abhängig von verschiedenen Faktoren: dem Gehalt von Kohlenstoff im Eisen (Eisen-Kohlenstoffdiagramm) sowie dem Abkühlverhalten im Herstellungsprozess (ZTU-Diagramme). Es können auch abhängig von den Legierungsbestandteilen und -zusammensetzungen verschiedene Strukturen in einem Werkstoff entstehen. Ein Beispiel in diesem Zusammenhang, welcher auch in der heutigen Zeit immer größeres Interesse erfährt, sind amorphe Metalle oder auch metallische Gläser^{153,272}. Interessante Eigenschaften wie hohe mechanische Belastbarkeit, eine gute elektrische Leitfähigkeiten sowie eine hohe Korrosionsbeständigkeit zeichnen diese Klasse von Materialien aus. Amorphe Metalle weisen keine Kristallfehler oder Defekte an Korngrenzen auf, die anfällig für Lokalkorrosion sind, weiterhin bilden sie sehr stabile Oxidschichten aus, was zu einer erhöhten Korrosionsbeständigkeit^{211,9} im Vergleich zu den nanokristallinen bzw. kristallinen Materialien führen kann.

Dieses ist nur als Vorwort zum Themengebiet „Korrosion“ zu nennen und soll darauf hinweisen, dass das elektrochemische Verhalten eines Materials nicht ausschließlich von dessen atomaren Zusammensetzung, sondern auch von deren Anordnung im Gefüge bzw. von den Defekten an der Elektrolyt-Material-Grenze abhängt.

2.1.2 Allgemein

Als Korrosion bezeichnet Kaesche¹⁴⁰ in seinem Buch die chemische Reaktion und Beschädigung der Oberfläche mit bzw. durch verschiedene Bestandteile der Umgebung. Revie und Uhlig beziehen sich in ihrem Buch „Corrosion and Corrosion Control“²²⁶ wie auch Kaesche bei der Definition ausschließlich auf die Korrosion der Metalle. Zusätzlich definieren sie zu Beginn, die Korrosion sei ein chemischer bzw. elektrochemischer Angriff. Physikalische Einflüsse werden als Verwitterung, Erosion oder Abrieb beschrieben. Die Thematik Korrosion wird in verschiedenen Unterthemen wie z.B. Korrosionsphänomene an Metallen, Legierungen oder Beschichtungen (DIN EN ISO 8044/A1, DIN 50929), Prüfungen bzw. Untersuchungen (DIN 50900-2, DIN 50918, DIN 50919) sowie Maßnahmen für den Korrosionsschutz (DIN 50928) auch in DIN-Normen behandelt.

Damit in dieser Arbeit eine einheitliche Begriffsstruktur entsteht, wird der Begriff der Korrosion auf elektrochemische Angriffe, denen ein anodischer Strom zugrunde liegt, für Metalle aber auch für andere elektrisch leitfähige Materialien wie z.B. Graphitkomposite und amorphe Kohlenstoffschichten ausgeweitet. Alle in dieser Definition nicht inbegriffenen Phänomene werden als Degradation bezeichnet.

2.1.3 Korrosionsreaktionen metallischer Werkstoffe in wässrigem Milieu

Bereits Ende des 19. Jahrhunderts lieferte Nernst mit seiner heute als Nernst-Gleichung bekannten Theorie den Grundstein für die Korrosionsvorgänge von Metallen in wässrigen

Elektrolyten bei anodischen Potentialen. Im Jahr 1927 untersuchte Grube¹¹⁶ verschiedene Metalle, die bei stetiger Erhöhung der Spannung keine äquivalente Steigerung des Korrosionsstroms aufwiesen. Diese als Passivität bezeichnete Eigenschaft ist auf die Neigung verschiedener Materialien, Oxidschichten zu bilden, zurückzuführen. Ob ein Metall in dem umgebenden Milieu korrodiert, hängt nach Thiel²⁷⁷ von sechs verschiedenen Faktoren ab.

- **Die Neigung eines Metalls, die ionisierte Form anzunehmen**
Gilt für elektrochemische Spannungsreihe: je positiver das Redoxpotential desto korrosionsbeständiger das Material in wässrigen sauren Elektrolyten.
- **Die Konzentration der gleichen Metallionen im Elektrolyten**
Je größer die Konzentration desto höher ist der Polarisationswiderstand, dies ergibt sich aus der Nernst-Gleichung.
- **Konzentration der im Elektrolyten befindlichen Fremdionen**
Dabei sind die parallel ablaufenden kathodischen Teilreaktionen gemeint, die in wässrigen Elektrolyten durch Wasserstoffprotonen oder gelösten Sauerstoff bestimmt werden.
- **Polarisationsspannung**
Das Potential, das über einer zwischen Elektrode und Elektrolyt einstellenden starren und diffusen Doppelschicht abfällt.
- **Katalytische Wirkung**
Dabei ist die Aktivität des Stoffes gemeint, die kathodische Teilreaktion bevorzugt ablaufen zu lassen.
- **Passivierung**
Die Neigung eines Metalls eine Oxidschicht auszubilden.

Nach heutigen Erkenntnissen müssen der Liste noch weitere Punkte hinzugefügt werden.

- **Geschwindigkeit des Abtransportes und die Löslichkeit der Korrosionsprodukte**
Anders als bei der Reaktion von Eisen mit Salzsäure (HCl) entsteht bei der Reaktion von Blei mit Schwefelsäure ein schwerlösliches Reaktionsprodukt (PbSO_4). Durch die sich bildende geschlossene und dichte Schicht wird die weitere Korrosion stark beeinträchtigt.
- **Defektdichte in Schutzschichten**
Nach Mears¹⁹⁴ ist die Korrosionsneigung eines Material von der Anzahl Defekten abhängig, d.h. die Korrosion nimmt bei größer werdender Fläche zu.

In technischen Anwendungen ist es notwendig Vorhersagen darüber zu treffen, ob ein Material in der Umgebung theoretisch eingesetzt werden kann. Erste Aussagen lassen sich anhand der Normalpotentiale der Metalle treffen, aber auch anhand der von Pourbaix²²³ im Jahr 1974 bestimmten thermodynamischen Stabilitäten verschiedener Materialien. Bei der Betrachtung solcher Diagramme und Potentiale muss bedacht werden, dass es sich um den idealen und ausschließlich thermodynamischen Zustand eines Elementes (keine Legierung) handelt. Somit müssen für konkrete technische Anwendungen die genauen Bedingungen betrachtet werden und zum einen die Theorie angepasst, zum anderen reale Messungen durchgeführt werden.

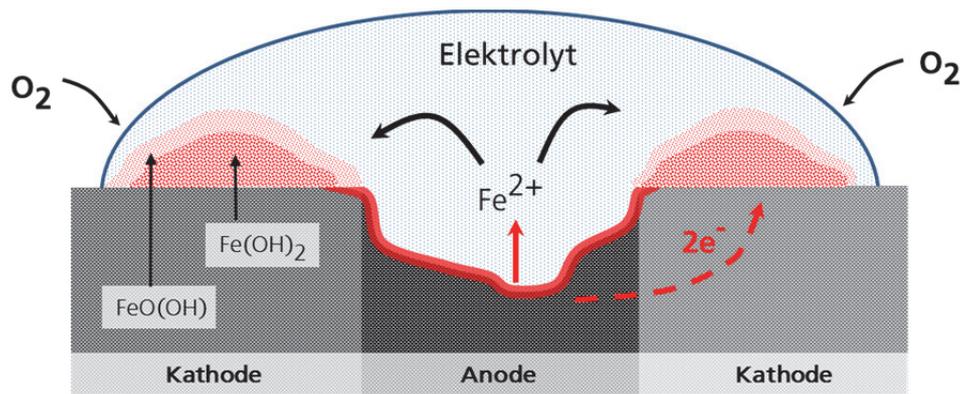
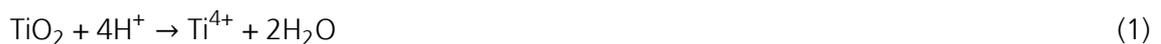


Abbildung 2.1: Vereinfachung des Korrosionsprinzips einer Sauerstoffkorrosion am Beispiel Eisenreaktion mit Sauerstoff bei neutralen pH-Werten^{96,226}

Im Gegensatz zur Reaktion von Eisen in wässrigen Medien (siehe Abbildung 2.1) bildet sich auf einer Titanoberfläche eine dichte schwerlösliche Oxidschicht in allen pH-Bereichen einer wässrigen Lösung. Als Beispiel für die Korrosion von Titan in einem sauren Milieu soll hier die Reaktion mit Schwefelsäure aufgeführt werden.

Steht der Elektrolyt in direktem Kontakt mit dem Titandioxid wird zuerst farbloses Ti^{4+} gebildet¹⁰. Sobald jedoch der Oxidfilm komplett reduziert wurde, reagiert das reine Metall zu violetterm Ti^{3+} , das wiederum mit gelöstem Sauerstoff zu Ti^{4+} weiter oxidiert werden kann⁶⁵.



Anschließend erfolgt die Rekombination (siehe Kapitel 2.4.3) und Wasserstoff entsteht. Bei belüfteten Elektrolyten folgt die Reaktion



Wird das Titan allerdings vorab kathodisch polarisiert liegen neben Titanoxid bzw. Titandioxid auch Titanhydride vor. Dieses kann sich in der Verschiebung des freien Korrosionspotentials in negativer Richtung um bis zu 100 mV zeigen³⁴.

2.1.4 Korrosionsarten

Zur Bestimmung der Korrosionsneigung von Stoffen gibt es verschiedene Herangehensweisen. Zum einen lassen sich z.B. die Massenzunahme durch Oxidschichten und -abnahme durch Auflösung des Metalls untersuchen. Jedoch muss dabei betrachtet werden, dass bei der elektrochemischen Korrosion mindestens zwei Vorgänge jeweils an der Anode und der Kathode parallel ablaufen (siehe Abbildung 2.1). Bei der Existenz beider Vorgänge an der gleichen Probe ist nicht mehr auszuschließen, dass bei gleich bleibender Masse der Probe diese nicht bereits stark korrodiert ist, da an der Anode Metallionen in Lösung gehen, diese sich an anderen Stellen als schwerlösliches Salz o.ä. wieder abscheiden und somit die Masse nahezu konstant halten. Verschiedene Korrosionsarten ohne zusätzliche äußere mechanische Beanspruchung (rechte Seite) und mit mechanischer Beanspruchung (linke Seite) sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

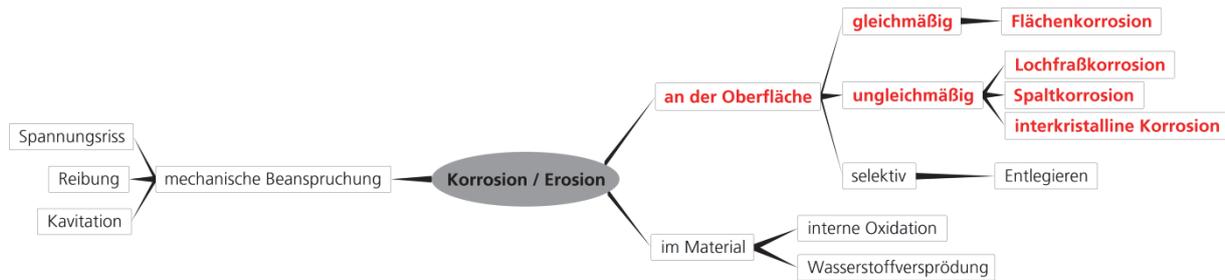


Abbildung 2.2: Arten der Korrosion, die an metallischen Werkstoffen auftreten können^{96,226,227}

In der Literatur sind Korrosionsbeständigkeiten zu finden, in denen von einem Materialabtrag pro Zeiteinheit z.B. mm/Jahr die Rede ist. Dieses ist jedoch ausschließlich auf flächige Korrosion anzuwenden, denn dort gehen gleichmäßig über die gesamte Probenoberfläche Metallionen in Lösung. Hingegen treten bei ungleichmäßiger Korrosion (Loch- oder Spaltkorrosion) bei vergleichbarer Korrosionsrate eine stärkere Beschädigung des Bauteils auf und kann somit für diese Phänomene nicht angewendet werden.

Eine weitere Methode ist die optische Betrachtung der Oberfläche, um Veränderungen der Probe vor und nach der Lagerung im entsprechenden Milieu. Auch anhand mechanischer Kenndaten lassen sich in bestimmten Fällen Korrosionseffekte aufzeigen, leider ist die Korrosion meist sehr weit fortgeschritten, wenn die mechanische Integrität eines Materials beeinträchtigt ist. Eine der elegantesten Methoden, elektrisch leitfähige Materialien zu charakterisieren, ist es, die elektrochemische Korrosionsneigung eines Materials zu untersuchen. Dabei lassen sich anhand der Strom- bzw. Potentialantwort Aussagen über das Verhalten der Materialien zum aktuellen Zeitpunkt, zu Alterungsprozessen oder sogar Vorhersagen bei nahezu gleichbleibenden Bedingungen treffen (siehe dazu Kapitel 2.1.6).

Korrosionsphänomene an beschichteten Materialien werden in Abbildung 2.3 beispielhaft dargestellt⁹⁶.

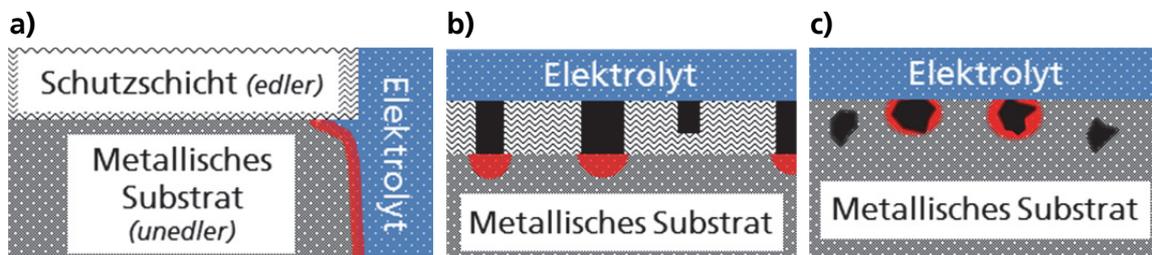


Abbildung 2.3: Materialeitige mögliche Korrosionsursachen: a) Kontakt unterschiedlicher Metalle (z.B. Edelstahl mit Au-Beschichtung), b) Defekte in einer Schicht (z.B. Pinholes in einer Schicht), c) Einschlüsse/ Phasen (z.B. Karbidische Ausscheidungen, Korngrenzen)^{96,246}; mit rot dargestellten Korrosionsbereichen

Neben den Ursachen, die durch das Material selbst hervorgerufen werden, kann es auch bei verändertem Milieu, Konzentrationsunterschieden, Veränderungen bei der Fließgeschwindigkeiten (turbulent oder laminare Strömungen) oder mehrphasigen Fluiden beim Übergang der beiden Phasen am Metall zur Korrosion kommen.

2.1.5 Korrosionsschutz

Bedingt durch unterschiedliche Anforderungen muss der Korrosionsschutz auf die entsprechende Anwendung angepasst werden. Um ein Material vor durch Korrosion hervorgerufenen Schäden zu schützen gibt es grundlegend zwei Wege, entweder durch den Schutz des Materials oder durch die Veränderung des Elektrolyten. Die Veränderung des

Elektrolyten kann durch Zusätze von sogenannten Inhibitoren geschehen, welche die Kinetik der Korrosionsreaktionen verlangsamen. Dabei können die Inhibitoren eine Passivierung des Materials hervorrufen, die kathodische Wasserstoffentwicklung reduzieren oder mit dem im System befindlichen Sauerstoff reagieren¹⁴⁰. Dieser Korrosionsschutz wird hauptsächlich in geschlossenen Systemen angewendet. Eine Veränderung des Materials kann durch kathodischen bzw. anodischen Korrosionsschutz sowie durch die Beschichtung des Materials mit einer im umgebenden Milieu beständigen Schutzschicht erfolgen. Baeckmann¹⁶³ beschreibt, dass ein ausreichender Korrosionsschutz erreicht wird, sobald ein Materialabtrag von 1 mm/Jahr unterschritten wird.

Schutzschichten organischer Natur weisen meist eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf und sorgen somit für einen hohen elektrischen Widerstand beim Transport der Elektronen zwischen den anodischen und kathodischen Teilreaktionen⁹¹. Dazu haben Kittelberger und Elm¹⁵⁵ die Diffusion von gebildeten Salzen in Abhängigkeit vom Schichtwiderstand untersucht und festgestellt, dass die Korrosionsneigung mit zunehmendem Widerstand abnimmt. Ein weiterer wichtiger Aspekt, der bei organischen Beschichtungen deutlich zum Tragen kommt, ist die Adhäsion der Korrosionsschutzschicht auf dem Substratmaterial. Eine Delamination kann durch die Bildung von Korrosionsprodukten (Oxidschichten oder nicht lösliche Salze), durch die Wasserstoffentwicklung oder durch Wassereinlagerungen²⁴⁴ hervorgerufen werden, welches wiederum zum Versagen von Bauteilen führen kann^{91,292}.

Für Materialien in elektrochemischen Anwendungen, die neben einer chemischen Beständigkeit auch die Anforderung einer hohen elektrischen Leitfähigkeit an das Schichtmaterial stellen, können die oben genannten Korrosionsschutzausführungen nur bedingt genutzt werden. Darunter fallen z.B. Beschichtungen für metallische Substrate in der Anwendung als Bipolarplatten in Energiewandlern wie Brennstoffzellen. Solche Beschichtungen können aus edlen Metallen, Nitrierschichten, karbidischen Schichten, graphitischen Schichten und anderen Systemen bestehen (siehe Kapitel 2.4.2).

Ein kathodischer Korrosionsschutz kann durch die Verwendung einer Opferanode erreicht werden, ein unedleres Material, welches elektrisch an das zu schützende Teil gekoppelt ist. Das Prinzip dabei ist die Bildung eines Mischpotentials, das kathodischer liegt als das Korrosionspotential des zu schützenden Materials. Das mit diesem Material im elektrischen Kontakt stehende Metall korrodiert unter Metallauflösung (Anode), bei sauren Medien ist die konkurrierende Reaktion die Wasserstoffentwicklung unter der Aufnahme von Elektronen (Kathode). Ein Beispiel hierfür ist die Verzinkung von Stahlkarosserien im Automobil.

Eine weitere Möglichkeit ein Material vor Korrosion zu schützen ist die Aufprägung eines kathodischen bzw. anodischen Stroms welches das zu schützende Bauteil zu Potentialen hin verschiebt, bei denen das Material thermodynamisch betrachtet stabil ist^{13,163}. Liegt das Potential negativer als das freie Korrosionspotential des Materials spricht man von einem kathodischen Korrosionsschutz. Wird allerdings durch die Aufprägung eines Stroms eine Oxidschicht auf dem Material erzeugt, spricht man von einem anodischen Korrosionsschutz²³³.

2.1.6 Elektrochemische Korrosionsuntersuchung

Bei realen elektrochemischen Systemen betrachtet man hauptsächlich Mischelektrodenpotentiale. Anhand schematischer Darstellungen soll dafür im Folgenden die resultierende Stromantwort sowie das Verhalten elektrochemischer System beschrieben werden. Weitere Details sind dem Buch von Stansbury und Buchanan²⁶² zu entnehmen.

Allgemein können die Teilreaktionen wie folgt ausgedrückt werden:





Das Equilibriumspotential E'_X der Reaktion 4 ist positiver als das der korrespondierenden Metallauflösung E'_{Me} (Gleichung 5): $E'_X > E'_{\text{Me}}$. Dabei oxidiert das Metall und Komponente X wird reduziert.

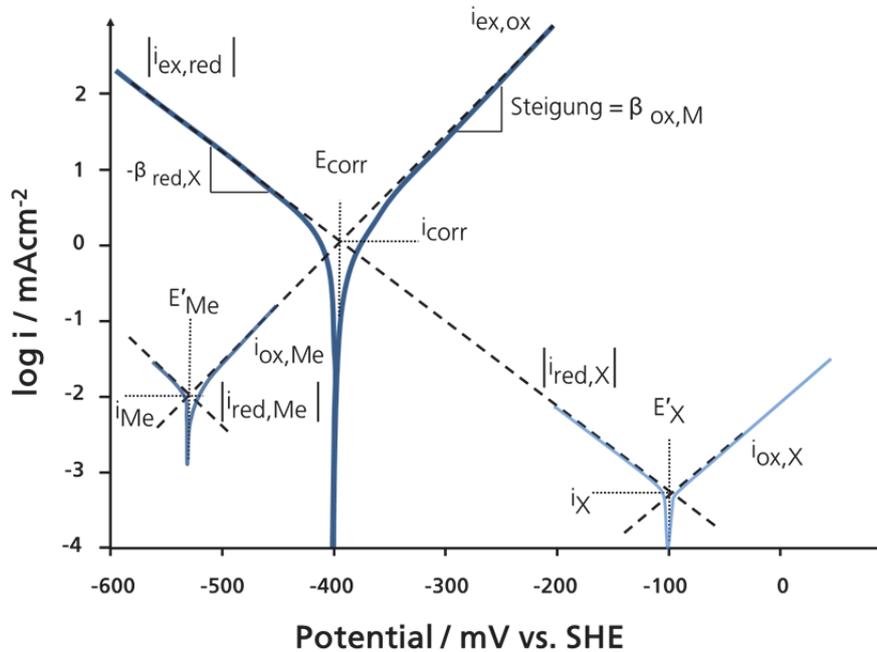


Abbildung 2.4: Mischelektrodenpotential resultierend aus kathodischer und anodischer Korrosionsteilreaktion eines Metalls und einer Komponente X; vgl. Stansbury²⁶² Seite 156.

Unter der Annahme einer ladungstransportlimitierten Reaktion ergeben sich Tafelgleichungen für die kathodischen bzw. anodischen Stromdichten der Metall- bzw. X-Komponenten Reaktionen.

Anodischer Stromast der Metallreaktion:

$$E = E'_{\text{Me}} + \beta_{\text{ox,Me}} \cdot \log \left(\frac{i_{\text{ox,Me}}}{i_{\text{Me}}} \right) \quad (6)$$

$$i_{\text{ox,Me}} = i_{\text{Me}} \cdot e^{2,3(E-E'_{\text{Me}})/\beta_{\text{ox,Me}}} \quad (7)$$

Mit E als Gesamtpotential, $i_{\text{ox,Me}}$ als Stromdichte und mit $\beta_{\text{ox,Me}}$ als Steigung des Stromdichteverlaufs der Oxidationsreaktion des Metalls. Entsprechend gelten diese Definitionen auch für die Reduktionsreaktionen, die mit $_{\text{red}}$ bezeichnet sind. Die Stromdichte i_{Me} resultiert aus der Reduktions- und Oxidationsreaktion der Metallkomponente (siehe Abbildung 2.4).

Kathodischer Stromast der Metallreaktion

$$E = E'_{\text{Me}} + \beta_{\text{red,Me}} \cdot \log \left(\frac{i_{\text{red,Me}}}{i_{\text{Me}}} \right) \quad (8)$$

$$i_{\text{red,Me}} = i_{\text{Me}} \cdot e^{2,3(E-E'_{\text{Me}})/\beta_{\text{red,Me}}} \quad (9)$$

Analog zu der Metallreaktion ergeben sich die Teilreaktionen der X-Komponente. Wobei wiederum $i_{ox,X}$ die Oxidationsreaktion bzw. $i_{red,X}$ die Reduktionsreaktionen der Komponente X beschreiben und i_X stellt die daraus resultierende Stromdichte (siehe dazu Abbildung 2.4) dar.

$$E = E'_X + \beta_{ox,X} \cdot \log\left(\frac{i_{ox,X}}{i_X}\right) \quad (10)$$

$$i_{ox,X} = i_X \cdot e^{2,3(E-E'_X)/\beta_{ox,X}} \quad (11)$$

Kathodischer Stromast der Metallreaktion

$$E = E'_X + \beta_{red,X} \cdot \log\left(\frac{i_{red,X}}{i_X}\right) \quad (12)$$

$$i_{red,X} = i_X \cdot e^{2,3(E-E'_X)/\beta_{red,X}} \quad (13)$$

Ist das System abhängig vom eingestellten Potential ist ein externer Stromfluss messbar

$$i_{ex} = \sum i_{ox} - \sum i_{red} = (i_{ox,Me} + i_{ox,X}) - (i_{red,Me} + i_{red,X}) \quad (14)$$

Dabei gilt: Bei $i_{ex} < 0$ handelt es sich um eine kathodische Gesamtreaktion, bei $i_{ex} > 0$ dominieren die Oxidationsreaktionen. Befindet sich das System im Equilibrium bzw. im chemischen Gleichgewicht ist kein äußerer Stromfluss (i_{ex}) detektierbar: $E = E_{corr}(i_{ex} = 0)$. Wobei E_{corr} das freie Korrosionspotential des Materials im Elektrolyten beschreibt.

$$i_{corr} = i_{ox,Me} + i_{ox,X} = i_{red,Me} + i_{red,X} \quad (15)$$

Für die Grenzfälle gelten die folgenden Annahmen.

$$i_{ex,ox} = i_{ox,Me} + i_{ox,X} = \sum i_{ox} \quad (E \gg E_{corr}) \quad (16)$$

$$i_{ex,red} = -(i_{red,Me} + i_{red,X}) = -\sum i_{red} \quad (E \ll E_{corr}) \quad (17)$$

Betrachtet man nun den in Abbildung 2.4 dargestellten Fall, kann der Einfluss der Stromäste $i_{ox,X}$ und $i_{red,Me}$ bei den beiden Equilibria E'_X und E'_{Me} im Vergleich zu den die gemessenen Stromdichtewerte $i_{ox,ex}$ bzw. $i_{red,ex}$ als vernachlässigbar klein angesehen werden.

Es ergeben sich nun für $E < E_{corr}$

$$i_{ex,red} = (i_{ox,Me} - i_{red,X}) < 0 \quad (18)$$

Analog dazu gilt $E > E_{corr}$

$$i_{ex,ox} = (i_{ox,Me} - i_{red,X}) > 0 \quad (19)$$

Damit gilt für $E \neq E_{corr}$

$$i_{ex} = i_{ox,Me} - i_{red,X} \quad (20)$$

Setzt man nun die Gleichungen 9 und 11 in 20 ein erhält man

$$i_{ex} = i_{Me} \cdot e^{2,3(E-E'_{Me})/\beta_{ox,Me}} - i_X \cdot e^{2,3(E-E'_X)/\beta_{red,X}} \quad (21)$$

Mit den Annahmen bei $E = E_{\text{corr}}$ und $i_{\text{ex}} = 0$ sowie Gleichung 20 und der Annahme $i_{\text{ox,Me}} = i_{\text{red,X}} = i_{\text{corr}}$ folgt.

$$i_{\text{corr}} = i_{\text{Me}} \cdot e^{2,3(E_{\text{corr}} - E'_{\text{Me}})/\beta_{\text{ox,Me}}} - i_{\text{X}} \cdot e^{2,3(E_{\text{corr}} - E'_{\text{X}})/\beta_{\text{red,X}}} \quad (22)$$

Kombiniert man Gleichung 21 und 22 erhält man eine für die elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen essentielle Tafelgleichung mit i_{corr} als Korrosionsstrom.

$$i_{\text{ex}} = i_{\text{corr}} \left(e^{2,3(E - E_{\text{corr}})/\beta_{\text{ox,Me}}} - e^{2,3(E - E_{\text{corr}})/\beta_{\text{red,X}}} \right) \quad (23)$$

Nach den theoretischen Grundlagen soll kurz auf die Messmethoden bzw. auf den Standardmessaufbau einer elektrochemischen Untersuchung eingegangen werden. Dabei werden die meisten elektrochemischen Fragestellungen mit einer 3-Elektroden-Anordnung, wie schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt, untersucht (siehe dazu auch DIN 50918).

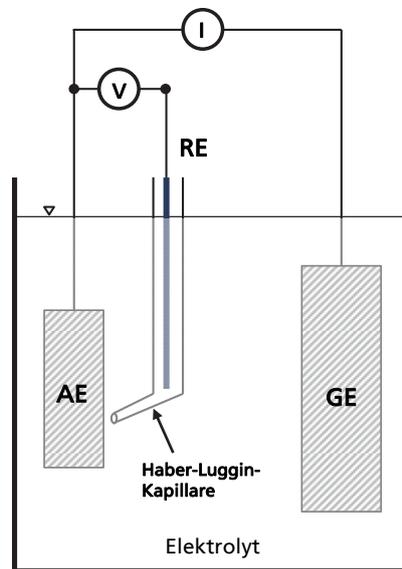


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer 3-Elektroden-Anordnung mit AE, RE, GE und Haber-Luggin-Kapillare

In einer 3-Elektroden-Anordnung wird zwischen der Arbeitselektrode (AE) und der Referenzelektrode (RE) stromlos die Spannung gemessen. Der elektrische Strom wird zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode (GE) detektiert. Durch die vorherige Bestimmung des Potentials der Referenzelektrode lässt sich das Arbeitselektrodenpotential bei den elektrochemischen Vorgängen einstellen bzw. messen; für Wasserstoffelektroden liegt das Potential bei ~ 0 V und abhängig von der verwendeten Elektrode zweiter Art¹¹⁹ z.B. mit Ag/AgCl in 3 mol/l KCl-Lösung bei $E_0 = 210$ mV vs. NHE oder mit Hg/HgSO₄ in 0,5 mol/l H₂SO₄ bei $E_0 = 682$ mV vs. NHE. Damit der Ohm'sche Widerstand zwischen dem Ende der Bezugselektrode und der Arbeitselektrodenoberfläche minimiert werden kann, wird bei Elektrolyten mit einer geringen Leitfähigkeit eine Haber-Luggin-Kapillare eingesetzt. Gleichung 24 zeigt die theoretische Bestimmung des Ohm'schen Widerstands des Elektrolyten (iR -Drop) mit i der Stromdichte und L als charakteristische Länge. d gibt den Abstand der Referenzelektrode von der Arbeitselektrode an und κ definiert die molare Leitfähigkeit des Elektrolyten.

$$\Delta\phi = i \cdot R = \frac{i}{\kappa} \cdot L = i \cdot \frac{d}{\kappa} \quad (24)$$

Ein Rechenbeispiel soll zeigen, dass bei Korrosionsmessungen mit einer 10 % Schwefelsäure bei $\sim 26,6\text{ }^\circ\text{C}$ ($80\text{ }^\circ\text{F}$) mit einer Leitfähigkeit⁶¹ von $\kappa = 0,433\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ der IR-Drop vernachlässigbar klein ist.

$$\Delta\varphi(i_{\max}) = \frac{0,001\text{ A}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{1\text{ cm}\cdot\Omega\cdot\text{cm}}{0,433} = 0,002\text{ V}$$

Dabei ergibt sich ein IR-Drop von 2 mV im Grenzbereich bei Stromdichten von 1 mA cm^{-2} . Wird eine Probe (hier: als Arbeitselektrode dargestellt) in ein elektrochemisches System integriert stellt sich ein Ruhepotential (OCP) ein. Dieses ist abhängig vom Elektrodenmaterial, der mechanischen Vorbehandlung der Oberfläche, der elektrochemischen Vorgeschichte sowie vom Elektrolyten, in welchem die Elektrode eingetaucht wird. Unter Umständen kann das Einstellen des Potentials bis zu 200 Stunden dauern³⁴. Dieses sich einstellende Potential wird auch als das freie Korrosionspotential E_{corr} bezeichnet. Um zu untersuchen, wie sich dieses Material als Elektrode verhält, wird mit einem Potentiostaten ein Potential an der Arbeitselektrode eingestellt und der resultierende Strom detektiert. Das Verhalten der Stromantwort auf eine Potentialänderung lässt Rückschlüsse auf die elektrochemischen Reaktionen im System zu. Im Allgemeinen werden elektrochemische Korrosionsuntersuchungen mit einer sehr geringen Vorschubgeschwindigkeit (dU/dt) durchgeführt, sodass dem System genug Zeit bleibt den Potentialzwang auszugleichen. Im stationären Zustand ergibt sich somit, dass das gemessene Korrosionspotential dem freien Korrosionspotential (E_{corr}) bzw. dem Ruhepotential des Materials entspricht.

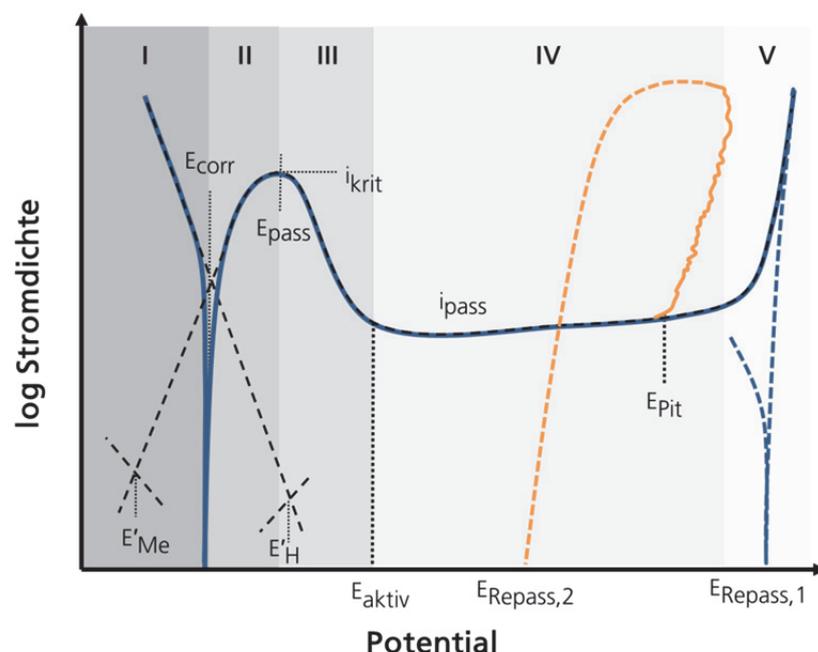


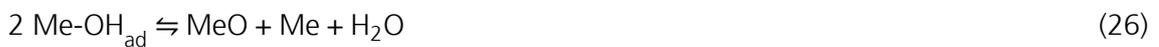
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer Polarisationskurve eines passivierbaren Metalls, das im Ruhezustand korrodiert; mit Hinlauf (–) und Rücklauf (---). Angelehnt an Fürbeth⁹⁶ und Stansbury²⁶²

Die in Abbildung 2.6 angegebenen Bereiche lassen sich wie folgt definieren^{96,224}: Bereich I wird von der kathodischen Teilreaktion in diesem elektrochemischen System dominiert und beschreibt im entlüfteten sauren Milieu die Wasserstoffentwicklung. Im Bereich II wird die Stromantwort durch die Oxidationsreaktion am Metall (Metallauflösung) bestimmt. Die Auflösung des Metalls unter Abgabe von Elektronen erfolgt bis zum eingezeichneten Passivierungspotential (E_{Pass}) bzw.

bis die Passivierungsstromdichte bzw. kritische Stromdichte (i_{krit}) erreicht wird. Für das Passivierungspotential ist in der Literatur auch die Bezeichnung Fladepotential zu finden. Danach fällt der Korrosionsstrom auf einen sehr niedrigen Wert ab. Dieser Übergangsbereich wird hiermit Bereich III bezeichnet. Dort laufen die Metallauflösung und die Bildung von Oberflächenoxiden parallel ab. Der darauffolgende Bereich IV definiert den Passivbereich, der schematisch bei jedem passivierbaren Material zu finden ist. Auf der Oberfläche bildet sich ein Passivfilm aus adsorbierten Sauerstoffatomen oder Metalloxiden besteht, der die weitere Zunahme der Metallauflösung unterbindet, solange dieser in dem umgebenden Milieu chemisch stabil ist²⁵². Dabei kann die Sauerstoffadsorption im sauren Milieu wie folgt ablaufen¹¹⁹.



Durch die Abgabe eines Elektron und Protons aus Wasser entstandene Hydroxid chemisorbiert auf der Metalloberfläche. Danach reagiert das adsorbierte Hydroxid direkt oder indirekt über adsorbierten Sauerstoff zu Metalloxid.



Diese Oxidschicht zeigt abhängig von ihrer Komposition und Schichtdicke elektrische Widerstände vom Halbleiter bis hin zu den Isolatoren⁴. In diesem Abschnitt bleibt der Strom über dem gesamten gewählten Potentialbereich nahezu konstant (i_{pass}). Wird das Potential weiter erhöht findet die Zersetzung von Wasser unter der Bildung von Sauerstoff an der Arbeitselektrode statt. Dieser Bereich V wird als transpassiv bezeichnet. Im Buch von Haman und Vielstich¹¹⁹ wird angenommen, dass sich diese Sauerstoffentwicklung direkt an die Bildung von adsorbierten Oxiden an Metalloberflächen anschließt.



Neben der Sauerstoffentwicklung kommt es auch zu Metallaufösungen¹⁹² (siehe dazu auch das Kapitel 2.2.2 Elektrolit). Im Rücklauf fällt der Strom fast instantan auf den Passivschichtstromwert (i_{pass}) ab. Der kathodische Strom kann aus der Reduktionsreaktion von gelöstem Sauerstoff in der Lösung kommen. Für saure Medien werden folgende Reaktionen angenommen¹¹⁹:

Direkte Reaktion



Indirekte Reaktion



direkt durch die Reduktion der Metalloxide.





Aber es kann auch bei der Potentialerhöhung zu einem lokalen Angriff an der Materialoberfläche kommen. Es existieren verschiedene Modelle, die den Angriff und Zusammenbruch der Oxidschicht im Detail beschreiben. Dabei beeinflussen entsprechende Fremdionenkonzentrationen, vorwiegend Halogenide (Cl^- oder F^-), den Lochkorrosionsangriff der Oxidschicht entscheidend^{140,226}.

In Abbildung 2.6 und 2.7 wird die Korrosion der Oxidschicht mit der Ausbildung stabiler Löcher schematisch als orange Kurve dargestellt. Durch die Lochkorrosion existieren aktive Bereiche (Metallauflösung), die bei der Reduzierung des Potentials nicht gleich passivieren, sodass der Korrosionsstrom weiter auf einem hohen Wert bleibt und erst beim Repassierungspotential (hier $E_{\text{Repass},2}$) wieder den Stromwert des Passivstroms erreicht. Die Lochfraßkorrosion kann bei allen Metallen detektiert werden, die eine Schicht eines edleren Materials auf der Oberfläche aufweisen¹³.

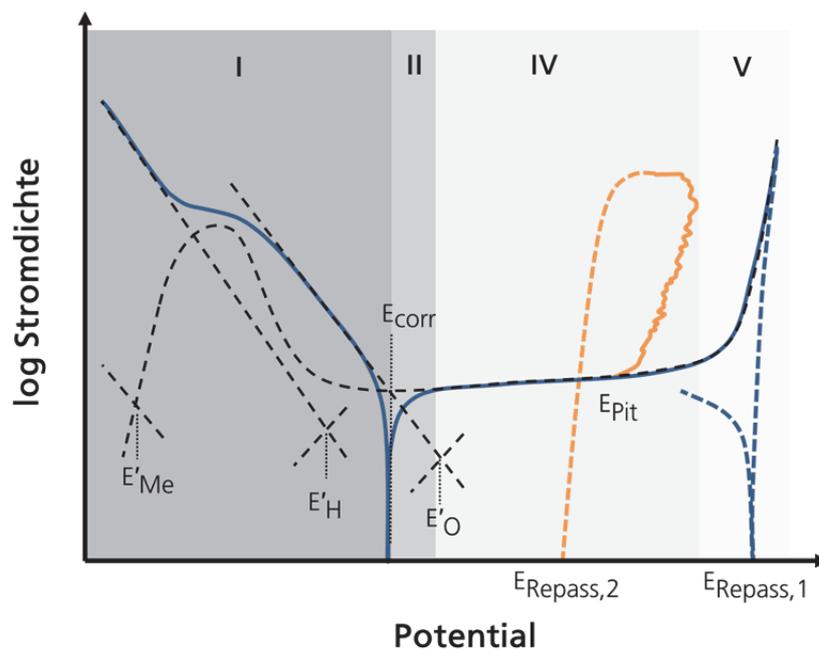


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung einer Polarisationskurve in einem belüfteten Elektrolyten eines passivierbaren Metalls, das im Ruhezustand passiviert ist; mit Hinlauf (-) und Rücklauf (---). Angelehnt an Stansbury²⁶²

Abbildung 2.7 zeigt wie Abbildung 2.6 ein passivierbares Material, dessen freies Korrosionspotential (E_{corr}) sich im Passivbereich des Metalls befindet. Somit zeigt sich ein sehr kleiner Bereich (Bereich II), in dem das Material korrodiert. Sobald das Potential weiter in anodische Richtung verschoben wird, bildet sich eine dichte und schützende Oxidschicht aus, die den Metallionenaustrag minimiert. Auch bei diesem hier dargestellten Material existiert eine Metallauflösung beim freien Korrosionspotential, die jedoch dank der Oxidschicht stark gehemmt ist. Im Gegensatz zu Abbildung 2.6 zeigt sich hier, dass der kathodische Stromast aus zwei parallel ablaufenden Teilreaktionen gebildet wird. Dabei ist die Sauerstoffreduktion durch die Diffusion des in dem Elektrolyten gelösten Sauerstoffs an die Oberfläche der Elektrode limitiert. Aufgrund einer hohen Protonenkonzentration (aus Wasser und Säure) in dem Elektrolyten unterliegt die Wasserstoffentwicklung in dem gezeigten Fall keiner Diffusionslimitierung.

2.1.7 Detektion von Korrosionsphänomenen an Oberflächen

Zur Prüfung und Detektion von Korrosionsphänomenen kommen heutzutage abhängig von der Anforderung verschiedenste Untersuchungsmethoden¹⁶³ zum Einsatz: gravimetrische (Mikroquarzwagen), mikroskopische (siehe Abbildung 2.8), spektroskopische (EDX, XPS, IR), elektrochemische (EIS, IE, ECR²⁷⁰, SKP^{95,264}, SECM), akustische (Ultraschall), magnetische (NMR) und thermographische (Infrarotfotographie) Untersuchungen. Mikro- bzw. makroskopische Prüfungen lassen sich abhängig von ihrer Auflösung und der sich damit detektierbaren Schadstellen staffeln (siehe Abbildung 2.8).

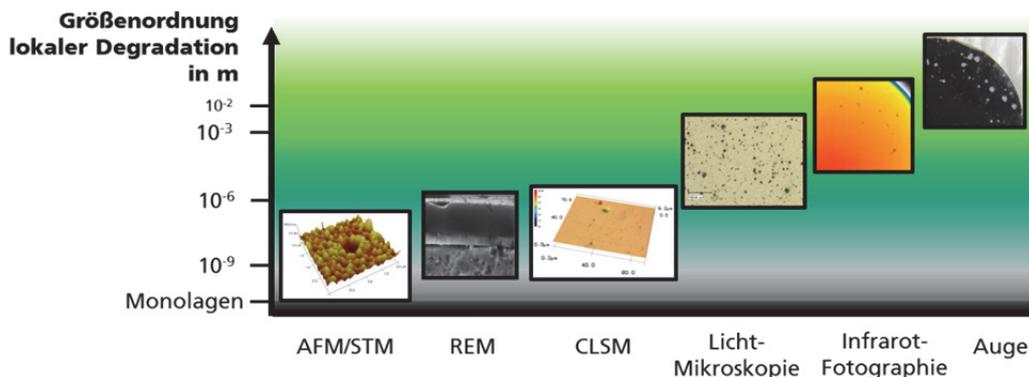


Abbildung 2.8: Detektionsmöglichkeiten von Korrosionsangriffen in Abhängigkeit von der Defektgröße

Die elektrochemische Korrosionsdetektion findet ein immer größer werdendes Interesse. Diese Korrosionsuntersuchungen stellen in den meisten Fällen die Degradation des untersuchten Materials über eine ausgewählte Fläche dar. Diese integrale Untersuchungsmethode detektiert den resultierenden Strom bei einem eingestellten Potential. Anhand der Stromspannungskurven lassen sich Rückschlüsse auf unterschiedliche Phänomene ziehen. Jedoch lassen sich die meisten Phänomene ausschließlich **ex-situ** betrachten. Eine *in-situ*-Korrosionsbetrachtung, z.B. in Brennstoffzellen, ist mit der EIS (elektrochemischen Impedanz Spektroskopie) zwar möglich, allerdings lassen die Ergebnisse einen großen Interpretationsraum zu, sodass sich verschiedene Effekte überlagern können (Membrandegradation, Bipolarplattenkorrosion). Auch Korrosionsprozesse, Unterwanderung von Beschichtungen oder Inhomogenität auf der Oberfläche, die einer Korrosion unterworfen sind, lassen sich mit der EIS untersuchen, solange es sich um ein stationäres System (während der Messung) handelt. Die Interpretation der Ergebnisse und die Erstellung der dazu notwendigen elektrischen Ersatzschaltbilder sind oft sehr kompliziert und führen meist zu nicht aussagekräftigen Antworten²⁷⁹. Zum Einsatz kommen dabei 3-Elektroden-Anordnungen, sogenannte Avesta-Zellen oder spezielle Probenhalter, bei denen nur eine ausgewählte Probenoberfläche in Kontakt mit dem zu untersuchenden Milieu steht.

Eine lokale Auflösung von Degradationserscheinungen bis in den unteren Mikrometerbereich lässt sich z.B. mit EC-AFM^{63,127}, LEIS¹⁴⁶ und SECM (siehe Kapitel 2.5) darstellen.

2.2 Oberflächenveredelung von metallischen Substraten

2.2.1 Allgemein

Die Veredelung von Festkörpern wird von Kienel¹⁵¹ als eine Verbesserung der optischen, elektrischen, mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften aufgeführt. Diese Eigenschaftsverbesserungen lassen sich mittels verschiedenster Verfahren erreichen. Abbildung 2.9 zeigt eine Auswahl verschiedener Oberflächenbehandlungen, die abhängig ihres Prozess in drei Hauptkategorien eingeteilt sind.

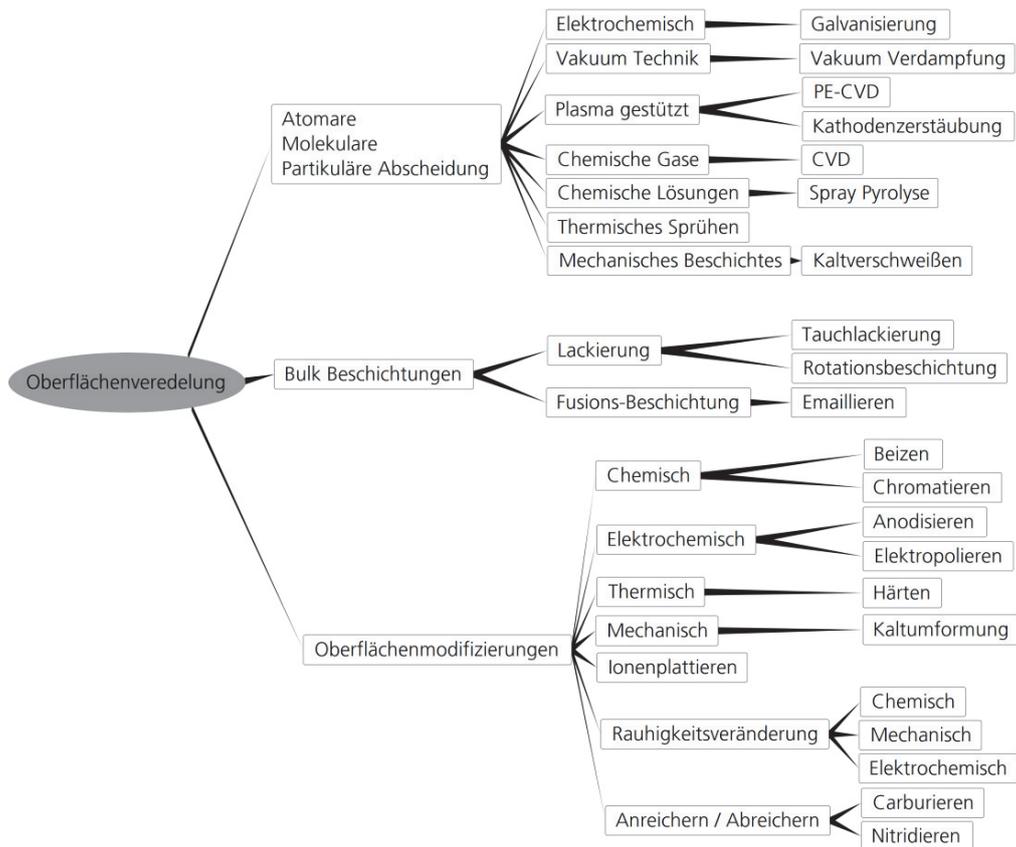


Abbildung 2.9: Verfahren zur Oberflächenveredelung

Bevor ein Material veredelt werden kann muss die Oberfläche vorbehandelt werden. Diese Vorbehandlungen können vom Entfernen von organischen bzw. anorganischen Rückständen durch einfaches Reinigen oder Entfetten mit Lösemitteln über mechanische oder elektrochemische Polituren (siehe Kapitel 2.2.2) bis hin zum Plasmaätzen reichen. Meist wird eine Kaskade verschiedener Verfahren verwendet, durch welche die gewünschte Oberflächengüte erreicht werden kann. Die Vorbehandlung von Oberflächen zur Optimierung der Adhäsion (vgl. dazu Kapitel 2.3.6) ist ein entscheidendes Kriterium für die Beständigkeit der Schichten, daher ist diese Charakterisierung der Benetzungseigenschaften in vielen technischen Anwendungen zu finden. Anwendungsbeispiele, die eine gute Benetzbarkeit mit wässrigen Medien (Hydrophilie) erfordern, sind Substratmaterialien, die in einem späteren Prozess lackiert werden sollen. Aber auch schlecht benetzbare (hydrophobe) Oberflächen sind in Anwendungen wie Flugzeugflügel²⁰⁰ (Unterbindung an Anhaftung von Wasser und somit der Eisbildung) und Autoscheiben bzw. Hausdächern¹⁹ (Selbstreinigungseffekt) zu finden.

Eine Methode zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften ist die Tropfenkorrekturanalyse (engl.: Drop-Shape-Analysis - DSA). Anhand des Schattenbildes eines auf der Oberfläche abgelegten Tropfens wird der Kontaktwinkel Θ zwischen Fluid und Oberfläche analysiert*. Nach Cardarelli⁴⁴ lassen sich die Ergebnisse in Bezug auf wässrige Medien wie in Abbildung 2.10 gezeigt darstellen. Für eine partielle Benetzung gilt $0^\circ < \Theta < 90^\circ$, für keine Benetzung gilt $\Theta > 90^\circ$ und bei einer vollständigen Benetzung liegt der Winkel nahe 0° ($\Theta \approx 0^\circ$).

* KRÜSS GmbH Wissenschaftliche Laborgeräte - Internetseite¹⁶²

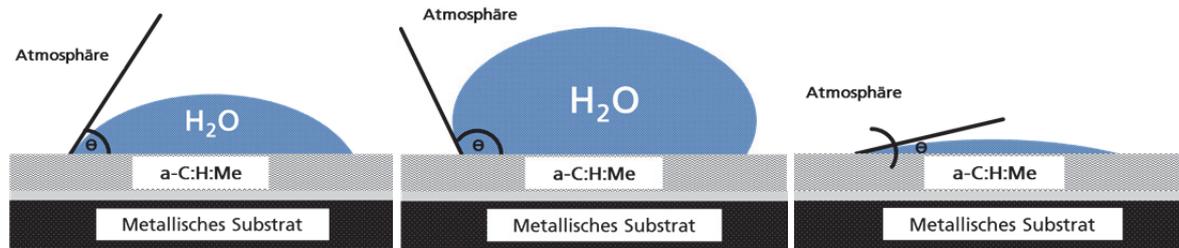


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Kontaktwinkels eines beschichteten Substrates; von links nach rechts: partielle Benetzung, keine Benetzung, vollständige Benetzung⁴⁴

Ein wichtiger Aspekt bei der Tropfenkorrekturanalyse ist die Aufnahmezeit. Bei instationären Systemen (nicht abgeschlossene Kammer) verändert sich der Benetzungswinkel mit der Messzeit. Bei längeren Versuchsdauern verdunstet ein Teil des geringen Wasservolumens und verändert den Kontaktwinkel²¹⁸.

Neben der hier beschriebenen statischen Methode der Bestimmung der Benetzbarkeit einer Oberfläche lässt sich auch das dynamische Verhalten eines auf die Oberfläche treffenden Fluidtropfens bestimmen. In der Veröffentlichung von Pittoni aus dem Jahr 2014²¹⁹ wird das dynamische Verhalten vom Aufprall eines hochreinen Wassertropfens auf hydrophoben bis superhydrophoben Graphitoberflächen gezeigt.

2.2.2 Elektropolieren

Die Elektropolitur gehört zu den elektrochemisch abtragenden Fertigungsverfahren. Dabei können die Anwendungen sehr unterschiedlich sein³⁸. Der Elektropolierprozess kombiniert einen chemischen Angriff auf die Oberfläche mit einem elektrischen Stromfluss. Dieser Prozess läuft bei anodischen Potentialen ab. Meist werden diese Potentiale weit überschritten, sodass sich die Probe im transpassiven Bereich befindet. Durch lokal fokussierte Metallaufösungen lassen sich Mikro- oder Makrostrukturen erzeugen³⁹. Aufgrund der an Kanten lokal erhöhten Stromdichten und der dadurch resultierende Materialabtrag besteht die Möglichkeit Bauteile u.a. zu entgraten. Die durch Elektropolitur gewonnenen Oberflächen weisen verringerte Rauigkeiten^{62,167} im Mikro- und Nanometerbereich auf, die mit bloßem Auge als glänzende Oberfläche erkannt werden können^{40,136}. Die Elektropolitur ist häufig auch in der Medizintechnik anzutreffen, um ultrareine Oberflächen zu schaffen^{11,133}. Zusätzlich ist bei elektropolierten Bauteilen eine verbesserte chemische Beständigkeit²²⁸ zu finden, die zum einen auf die glatteren Oberflächen, zum anderen auf eine intakte Kristallstruktur¹⁰³ zurück geführt werden kann, die bei mechanischen Polierverfahren meist nicht zu finden ist¹⁵⁹. Die anfänglich entwickelten Elektrolyten zur Politur beinhalteten oft toxische, umweltgefährdende oder brennbare Komponenten wie Flusssäure, Chromsäure, Ethanol¹. Heutzutage setzen sich die Elektrolyte aus weniger schädlichen Bestandteilen zusammen wie z.B. Methansulfonsäure oder Propandiol^{38,31}. Der elektrochemische Polierprozess wird in den meisten Fällen im transpassiven Potentialbereich durchgeführt (vgl. Bereich V in Abbildung 2.6). Im Folgenden werden die Reaktionsgleichungen des Polierprozesses für den transpassiven Betrieb aufgeführt.^{38,119} Für die Sauerstoffentwicklung vergleiche Kapitel 2.1.6.



Neben der Metallauflösung, die vergleichbar mit den Korrosionsreaktionen im passiven Bereich ist, kommt es zusätzlich zur Sauerstoffentwicklung auf der Oberfläche. Wie auch bei der

Wasserstoffentwicklung erfolgt die Sauerstoffbildung über Zwischenprodukte¹¹⁹ (adsorbiertes OH_{ad} und O_{ad}) nach Gleichung 26-28. Parallel zu der Metallauflösung und der Sauerstoffbildung (an der Anode) läuft an der Kathode die Reduktion von Protonen zu molekularem Wasserstoff nach den Gleichungen 61-64 (siehe Kapitel 2.4.3) ab. Zusätzlich kann sich bei hinreichend hoher Metallionenkonzentration im Elektrolyten, z.B. durch mehrmalige Nutzung, auf der Oberfläche der Kathode Metall abscheiden.



Abbildung 2.11 zeigt den Beginn eines Elektropoliturvorgangs an einem passivierbaren Edelstahl im transpassiven Potentialbereich. Dabei zeigt sich deutlich, dass anfänglich über der Materialoberfläche kleine Gasblasen gebildet werden, die mittels Koaleszenz zu größeren Blasen anwachsen und diesen Zustand bis zum Abschluss des Vorgangs beibehalten²³⁰.



Abbildung 2.11: Transpassiver Elektropoliturvorgang eines Edelstahlsubstrates (1.4404) bei 50 mA cm^{-2} in einer Methansulfonsäure/ 1,2-Propandiol Elektrolytlösung Verhältnis (1:1) mit von links nach rechts steigender Polierdauer 10 s, 20 s, 40 s und 180 s²³⁰.

An Defekten, vorwiegend an Karbidausscheidungen im Material, liegen beim Poliervorgang im Vergleich zum umgebenden Material andere Potentialbedingungen vor. Somit kommt es meist zu einem erhöhten Materialabtrag, der durch die verstärkte Sauerstoffbildung und die daraus resultierende erhöhte Konvektion vor der Probe begründet ist. Bei bestimmten Stromdichteparametern kann dies zu, für die Elektropolitur charakteristische, Gasschweife führen³⁸.

2.2.3 Plasmagestützte Beschichtungsverfahren

Plasmagestützte Beschichtungsverfahren nutzen die Eigenschaften des Plasmas aus, um die Aktivierungsenergie thermischer Prozesse zu senken¹²⁹. Die Glimmentladung kann in inerten oder aktiven Atmosphären bei geringen Drücken bis hin zum Vakuum gezündet werden, um Oberflächenvorbehandlungen (Ätzen) oder Beschichtungen auszuführen¹³⁰.

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung (engl.: Chemical Vapour Deposition - CVD) erfolgt in der Gasphase eine chemische Reaktion, deren Produkt als Schicht auf der Oberfläche der Substrate abgeschieden wird²¹⁶. Die chemischen Reaktionen sind entweder radikalischer oder ionischer Natur. Bei einer radikalischen Reaktion werden die Bindungen zwischen Atomen in einem Molekül homolytisch gespalten, wohingegen bei Ionisationsreaktionen eine heterolytische Spaltung zu finden ist¹⁰⁸. Mit der CVD-Abscheidungstechnik lassen sich verschiedene anorganische, vorwiegend jedoch organische Schichten herstellen. Anorganische CVD-Schichten sind z.B. Siliziumkarbide bzw. Nitride, die aus Silanen bzw. Silanen und Ammoniak oder reinen Stickstoffgemischen hergestellt werden können. Organische Schichten, bezeichnet als Plasma-polymere, werden aus Kohlenwasserstoffen, die Stickstoff, Sauerstoff oder Silizium in der Molekülkette aufweisen, hergestellt und zeigen andere Eigenschaften als herkömmliche Polymere¹⁰⁸. Durch die Variation der Beschichtungsparameter lassen sich die Schicht-

eigenschaften einstellen, dies gilt vor allem für Kohlenstoffschichten (Diamant, Diamant-ähnlich, Graphit-ähnlich), siehe dazu Kapitel 2.3.

Bei der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl.: Physical Vapour Deposition - PVD) handelt es sich um einen Vakuumprozess, bei dem durch Einleiten von inerten Gasen (z.B. Argon) ein Plasma erzeugt wird, das von einem Target (Feststoff oder Flüssigkeit) Ionen herausschlägt, die sich in einem Dünnschicht auf dem Substrat ablegen¹⁹⁰. Daher findet man häufig die Bezeichnung „Dünnschichttechnologie“ für einen PVD-Prozess. Bei reaktiv-PVD-Prozessen reagieren die vaporisierten Targetmaterialien mit dem umgebenden Gas (Kohlenwasserstoffe, Stickstoff) und können entweder in eine Matrix eingebaut werden (z.B. dotierte amorphe Kohlenwasserstoffe) oder die reagierten Materialien scheiden sich direkt als homogene Schicht¹⁹⁰, z.B. Metallkarbid oder -nitrid, ab (siehe dazu Kapitel 2.3.2).

2.3 Diamant-ähnliche Kohlenstoffschichten

2.3.1 Historie und Anwendungen

Erste Erfolge beim Aufbringen von Diamantschichten bei niedrigen Drücken verzeichnete W.G. Eversole^{82,83} von der Union Carbide Corporation Anfang der 1950er Jahre, dicht gefolgt von den Forschern der Firma General Electric (1954), die Diamant bei hohen Drücken herstellten.⁵

Die Struktur der heutigen Diamant-ähnlichen Kohlenstoffschichten wurde erstmals 1953 von H. Schmellenmeier bei einem Versuch beobachtet, „Widia“ (Wolframkarbid) auf W-Co-Legierungen abzuscheiden. In einer drei Jahre späteren Veröffentlichung wies er bereits auf Ergebnisse von Röntgenbeugungsuntersuchungen hin, dass sich bei bestimmten Prozessbedingungen Diamantkristallite bilden. Die Eigenschaften der Beschichtungen wurden allerdings erst wesentlich später verstanden. Mit der Veröffentlichung¹¹⁰ im Jahr 1971 führten Aisenberg und Chabot die Begrifflichkeit „diamondlike Carbon“ (DLC) erstmals ein. Weitere Forschungen^{6,25} auf diesem Gebiet führten sie auf die ersten tribologischen Untersuchungsergebnisse von DLC-beschichteten Messerschneiden im Jahr 1973, bei denen sie postulierten, dass die Schneideigenschaften voraussichtlich auf die Reibminimierung zurückzuführen seien.

Seit Anfang der 1970er Jahre wurden die wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschichten (a-C:H) in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben und haben seit Anfang des 21. Jahrhunderts stark zugenommen. Der Durchbruch der DLC-Schichten aber resultierte aus der Weiterentwicklung der Verfahrenstechnik mit der Einführung der frequenzmodulierten Glimmentladung mit einer noch bis heute genutzten Frequenz von 13,56 MHz durch Holland²⁵ im Jahr 1977. Mitte der 1980er Jahre zeigte Bubenzer vom Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik, dass die Bias-Spannung (Substrat-Spannung) und der Kohlenwasserstoffgasdruck die entscheidenden Prozessparameter für den Beschichtungsvorgang darstellen. Trotz sehr geringer Reibkoeffizienten^{78,79} auch bei trockener Umgebung konnte die DLC-Beschichtung im industriellen Bereich aufgrund der geringen Adhäsion zwischen Schicht und Substrat (Delamination), die auf hohe innere Spannungen zwischen Diamant- und Graphitbereich zurück zu führen ist⁷⁹, nicht etabliert werden. Dieses Problem führte die Forschungsgruppe um Dimigen⁶⁶ im Jahr 1983 zum erstmaligen Herstellen eines a-C:H-Films mit metallischen Dotierungselementen. Untersuchungen von Dimigen⁶⁷ an a-C:H dotierten Schichten mit Fe, Ru und W aus dem Jahr 1987 zeigten, dass durch das Dotieren der a-C:H-Schichten ein Abbau innerer Spannungen hervorgerufen wird und somit speziell bei höherer Luftfeuchtigkeit eine verbesserte Adhäsion zum Substrat gegeben ist. Zusätzlich zeigten sich neben einer ähnlichen Abriebeigenschaft im Vergleich zu undotierten a-C:H-Schichten auch eine deutliche Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit.

Heutzutage sind amorphe Kohlenstoffbeschichtungen in verschiedenen Anwendungsgebieten²³⁷ zu finden. Dabei liegt deren hauptsächliche Anwendung in der Verschleißoptimierung von Werkzeugen und verschiedenen Komponenten vorwiegend aus dem automobilen Sektor. Die verschleißoptimierten Oberflächen werden aber auch als Klingen in bekannten Nass-Rasierer (Gillette Mach3™)¹¹⁰ eingesetzt, als Beschichtungen für medizinische Anwendungen²³⁸, als Elektroden für elektrochemische Redox-Reaktionen³¹⁷, als Beschichtung mit Schichtdicke bis zu 1 nm als defektfreie Korrosionsschutzschichten auf magnetischen Speichermedien (Festplatten)⁸⁷ oder als Gasdiffusionsbarrieren bei Verpackungen wie z.B. PET-Flaschen^{33,46}. Eine weitere Anwendung wurde von Luo und Kollegen¹⁸⁴ in 2007 vorgestellt. Dabei nutzen sie die hohen inneren Spannungen der DLC Schichten für MEMS*-Anwendungen. Auf elektrochemische Anwendungen der amorphen Kohlenstoffschichten wird in Kapitel 2.3.5 im Detail eingegangen.

2.3.2 Amorphe Kohlenstoffschichten

Wenn von amorphen Kohlenstoffschichten²⁸⁷ die Rede ist, sind verschiedene Materialschichten bzw. Kompositionen gemeint. Ein sehr ausführliches Review zur Herstellung, Charakterisierung, Bindung sowie mechanischen und elektrischen Eigenschaften ist von Robertson²³⁶ zu finden. Dabei lassen sich Schichten anhand des Gehaltes von Wasserstoff (-C:H), Metall (-C:Me) oder Fremdatomen (-C:X), der Hybridisierung der C-Atome (a-C amorph, ta-C tetraedrisch amorph) sowie deren Kombinationen wie z.B. Metall-dotierte amorphe Kohlenstoffschicht a-C:H:Me einordnen²⁵. Der Hybridisierungsgrad der C-Atome hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der späteren Schicht. Bei sp^2 Gehalten von 100 % (Graphit-ähnlich) handelt es sich um eine a-C-Schicht (amorpher Kohlenstoff). Wird ein sp^3 Gehalt von >80 % detektiert, ist die Rede von ta-C (tetraedrisch). Als DLC Schichten werden meist a-C:H-Beschichtungen verstanden.[†] Diese weisen sp^3 -hybridisierte C-Atome mit einem Gehalt von $0\% < sp^3 < 100\%$ auf, wobei der Gehalt von sp^2 -C-Atomen in der äußersten Schicht stark (bis knapp 100 %) zunimmt¹⁷⁵. In Abhängigkeit von der Substrat (Bias) -Spannung und anderen Beschichtungsparametern lässt sich das sp^2/sp^3 -Verhältnis variieren²³⁵. Rusli²⁴¹ zeigte anhand von a-C:H:Mo-Schichten, dass bei geringeren Bias-Spannungen (-65 V) im Ramanspektrum kein eindeutiger sp^3 -Peak erkennbar wird, wohingegen sich bei höheren Spannungen (-130 V) eine deutliche sp^3 -Hybridisierung detektiert werden kann.

Eine schematische Darstellung, wie sich Kohlenstoff und Wasserstoffatome in einer DLC-Schicht verbinden sowie einer Karbidausscheidung bei metallischer Dotierung mit einer karbidbildenden Komponente, ist angelehnt an Angus⁷, Grischke¹¹², Sunkara²⁷¹ und an die VDI-Richtlinie²⁸⁷ in Abbildung 2.12 dargestellt.

Die Aufwachsgeschwindigkeit von a-C:H Filmen ist von verschiedenen Faktoren abhängig: Druck, Substrat-Spannung (Bias-Spannung) und Substrattemperatur. Viele Modelle, u.a. von Liftshitz¹⁷⁴ und Robertson, befassen sich mit dem Mechanismus des Kohlenstoffschichtwachstums und der Zusammensetzung sowie dem Verhältnis zwischen sp^2/sp^3 hybridisierten C-Atomen. In den 1990er Jahren stellte u.a. Möller¹⁹⁸ vom MPI in Deutschland verschiedene Theorien zum Schichtwachstum in Abhängigkeit der Beschichtungsparameter (Energie der Ionen, Substrattemperatur)²⁵ von wasserstoffhaltigen (a-C:H) sowie wasserstofffreien (ta-C) Schichten auf.

* MEMS – Mikro-elektro-mechanische Systeme

† Die Verwendung von DLC steht in dieser Arbeit für a-C:H Schichten bzw. Me-DLC für a-C:H:Me Schichten

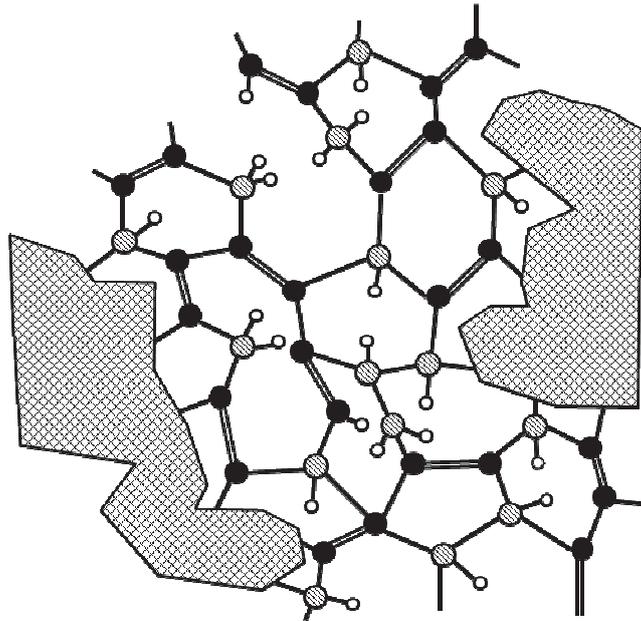


Abbildung 2.12: Projektion der 3D-Struktur eines Diamant-ähnlichen Kohlenstoffs (a-C:H:Me) mit einem Wasserstoffanteil von 15-25 at %; ☒ = Metallkarbidausscheidungen; ○ = Wasserstoffatom, ⊙ = sp^3 hybridisiertes C-Atom, ● = sp^2 hybridisiertes C-Atom

Hydrierte amorphe Kohlenstoffschichten (a-C:H) sind in der Regel Isolatoren. Abhängig von den Beschichtungsparametern werden in der Literatur Angaben von 10^8 - $10^{16} \Omega \text{ cm}$ ^{5,92,97,111} gemacht. Ein späteres Temperieren der Beschichtung bei 400 °C erhöht die Leitfähigkeit der Schicht⁵ enorm. Auf Grund von Umwandlungen der sp^3 -hybridisierten in sp^2 -hydrierte C-Atome und der somit entstehenden Orbitalverschiebung⁹⁷ lassen sich verringerte Schichtwiderstände im Bereich 10^6 - $10^8 \Omega \text{ cm}$ messen¹⁵⁷.

Der Wasserstoffanteil in einer amorphen Kohlenstoffschicht beeinflusst neben den tribologischen auch weitere physikalische Eigenschaften^{68,90}, wie z.B. Lichtbrechungsindex, Härte und innere Spannungen in der Schicht.

2.3.3 Metallische Dotierelemente

Refraktärmetalle wie Titan, Vanadium, Wolfram und Tantal sowie Edelmetalle wie Silber und Gold lassen sich in eine DLC-Schicht einbetten. Die Metalle in einer a-C:H-Schicht liegen, sofern es sich bei ihnen um Karbidbildner handelt, in Metallclustern vor, umschlossen von einer Zwischenphase, die sowohl die elektrischen als auch die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung beeinflusst^{60,113}. Am Übergang vom Metallcluster zur Matrix existiert eine C_{sp^2} -reiche Schicht²⁴. Die Karbidausscheidungen, wie in Abbildung 2.13 gezeigt, liegen bei Tantal-dotierten a-C:H-Schichten im Bereich von 200 Å (~41 at % Ta-Gehalt) und 20 Å (<24 at % Ta-Gehalt). Die in die DLC-Schicht eingelagerten Metalle erhöhen in Abhängigkeit ihres prozentualen atomaren Anteils die Leitfähigkeit einer amorphen Kohlenstoffschicht. Bei Wolfram- oder Ruthenium-Dotierungen zeige sich eine kontinuierliche Steigerung der Leitfähigkeit von 2 at. % an⁶⁷. Hingegen zeigen Tantal-, Kobalt- und Gold-Einbettungen ein perkulatives Verhalten (leitfähige Partikel in einer isolierenden Matrix) und somit einen gravierenden Leitfähigkeitsanstieg bei 20-35 at%. Köberle¹⁵⁸ zeigt an Untersuchungen von Tantal-dotierten a-C:H-Schichten, dass die hohe elektrische Leitfähigkeit durch die direkte Berührung der Karbidkristalle bzw. der die Kristallite umgebenden Zwischenphase dominiert wird. Dabei weisen diese a-C:H-Schichten mit Tantalgehalten von 10-25 at % Tantal einen elektrischen Schichtwiderstand von 10^{-2} - $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ auf. Aber auch für Tantalgehalte von

~2 at % lassen sich Schichtwiderstände von $10 \Omega \text{ cm}$ messen. Benndorf²² erklärt diesen Widerspruch zur klassischen Perkolationstheorie mit der sporadischen Einbettung von Tantalatomen in die a-C:H-Matrix. Wird der Gehalt von Metallatomen in der Matrix weiter erhöht kommt es bei ~50 at % zu einer Umwandlung der Schicht, wobei Tantalcarbide (TaC) abgeschieden wird. Ab 70 at % wird eine metallische Tantalschicht, in der Kohlenstoffatome eingebaut sind, auf dem Substrat abgeschieden¹¹³.

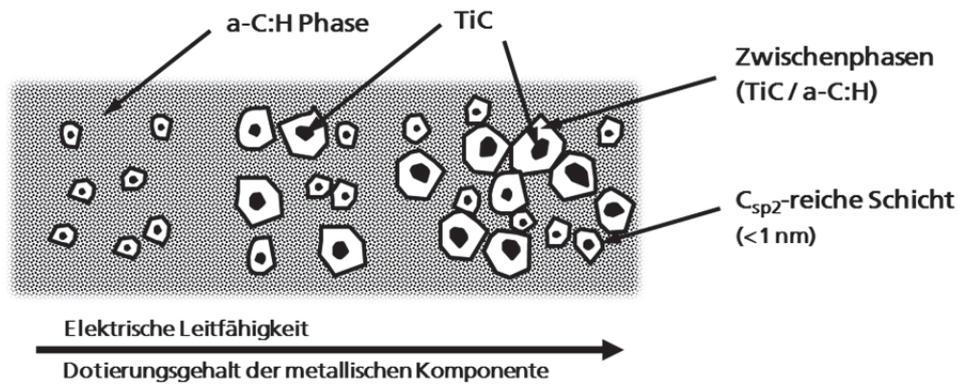


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Struktur einer a-C:H:Ti-Schicht mit < 50 at% Ti-Gehalt; angelehnt an eine Darstellung einer a-C:H:Ta-Schicht von Grischke¹¹³

Tantal-dotierte a-C:H-Schichten im Bereich bis 50 at% Tantal zeigen keine, wie beim Titan erkennbare, lineare Abhängigkeit der Karbidbildung, sondern eine sogenannte überstöchiometrische Bildung (TaC_2). Benndorf²² führt diese auf die Existenz von 4f-Valenzorbitalen* zurück, welche bei Titan nicht auftreten.

In Bezug auf die tribologischen Eigenschaften kann für a-C:H:Me-Schichten gesagt werden, dass der Reibkoeffizient antiproportional zur elektrischen Leitfähigkeit ist¹¹⁴. Si-, B- und W-Dotierungen weisen ein minimale Verschleißrate bei Dotierungsgehalten von ~20 at% auf²⁴, wohingegen Ta-Dotierungen eine mit zunehmendem Metallgehalt leicht sinkende Abriebfestigkeit¹¹³ erkennen lassen.

2.3.4 Schichtaufbau im reaktiven DC-Magnetron-Sputter-Prozess

In diesem Kapitel wird speziell auf die theoretischen Grundlagen des Gleichstrom-Reaktiv-Magnetron-Sputterns (DC-RMS) für die Applizierung von a-C:H:Me-Schichten auf metallischen Substraten für die in dieser Arbeit vorgestellten Proben eingegangen.

Bei dem DC-RMS handelt sich um einen PVD-Prozess, bei dem das Plasma zum Herausschlagen an Ionen aus dem Target mittels Magneten stabilisiert wird^{149,190} (siehe Abbildung 2.14).

* Ta (6s,4f,5d,6p)

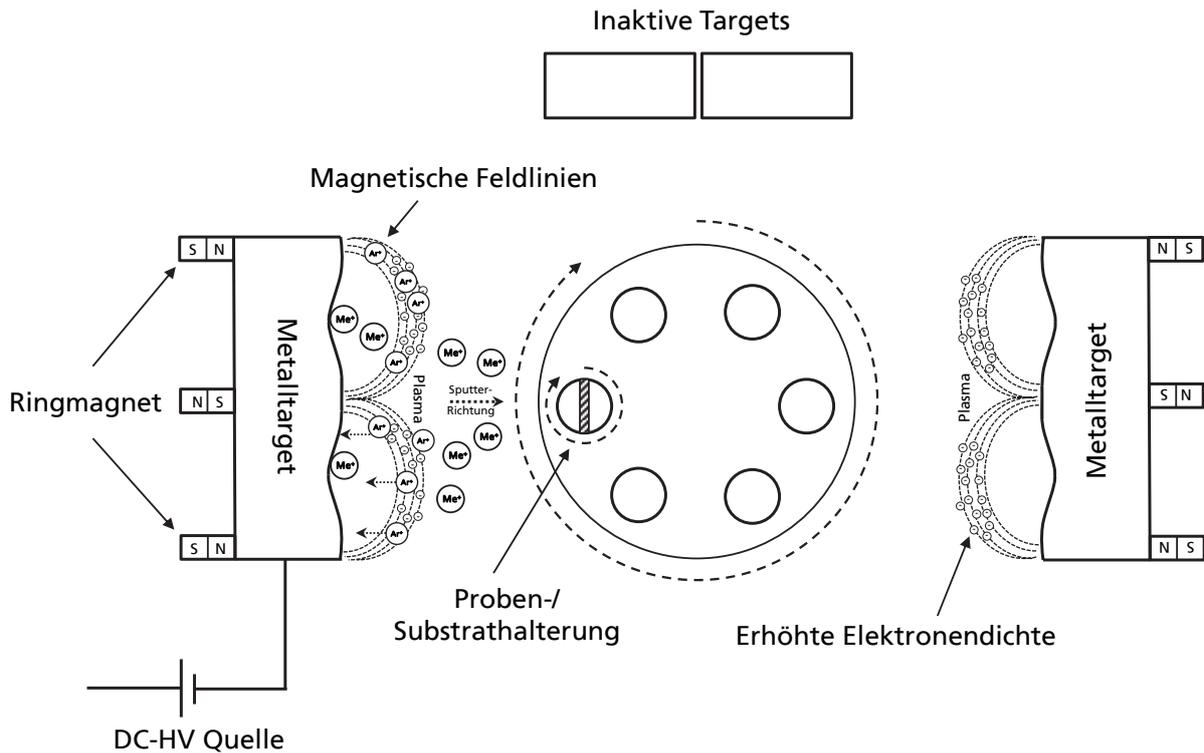


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung eines DC-RMS-Beschichtungsprozesses als Draufsicht

Die natürlich vorliegenden positiv geladenen Argon-Ionen werden zur Oberfläche hin beschleunigt und schlagen dadurch positiv geladene Metallionen und Sekundärelektronen aus dem Target heraus. Dieser Prozess wird aufgrund der negativen Spannung am Target auch als Kathodenzerstäubung bezeichnet. Durch die beim DC-RMS verwendeten Magnetfelder werden die Sekundärelektronen auf den Magnetfeldlinien stabilisiert und sorgen im Vergleich zur Standard-Kathodenzerstäubung bei bis zu 100-fach geringeren Drücken für eine höhere Ionisierungsrate des einströmenden Gases¹⁴⁴. Die ionisierten Metallatome legen sich auf der Oberfläche der Substrate ab, die sich in der Nähe des Targets befindet. Das Anlegen eines negativen Potentials am Substrat beschleunigt die Metallionen zusätzlich und sorgt für eine höhere Energie der auf die Oberfläche auftreffenden Ionen. Für den Beschichtungsprozess wird neben Argon auch Ethin (C_2H_2) eingeströmt. Das Kohlenwasserstoffgas wird ionisiert und legt sich abhängig von den Prozessparametern als amorphe Kohlenstoffschicht auf dem Substrat ab. Für a-C:H:Me-Schichten laufen diese Prozesse parallel ab.

Im Allgemeinen lassen sich die Beschichtungen in vier aufeinanderfolgende Schritte unterteilen.

1. Argon-Ätzen zur Reinigung der Substratoberfläche

Das ionisierte Argonplasma wird durch eine am Substrat anliegende negative Spannung auf die Oberfläche beschleunigt und reinigt diese somit.

2. Sputtern der reinen metallischen Zwischenschicht (100 at % Me)

Durch Argonplasma am Target legen sich Metallionen auf der Substratoberfläche als Dünnschicht ab ($\sim 100 - 400 \text{ nm}$)¹⁴⁹. Diese Schicht wird wegen ihrer Eigenschaft, die Adhäsion der Deckschicht zu erhöhen, auch als Haftschicht bezeichnet.

3. Kohlenwasserstoffgas wird dem Argon zugesetzt (100 at % - x at % Me)

Die Zufuhr von Ethin in die Reaktionskammer wird kontinuierlich erhöht bis die gewünschte Zusammensetzung von Metall und Kohlenwasserstoff erreicht ist.

4. a-C:H:Me-Deckschicht wird hergestellt (x at % Me)

Konstante Zufuhr von Argon und Ethin in die Reaktionskammer. Abhängig von der gewünschten Schichtdicke wird der 4. Prozessschritt aufrechterhalten. (Beschichtungsrate $15\text{-}25 \text{ nm s}^{-1}$ bei $50 \text{ sccm-C}_2\text{H}_2$)²⁴

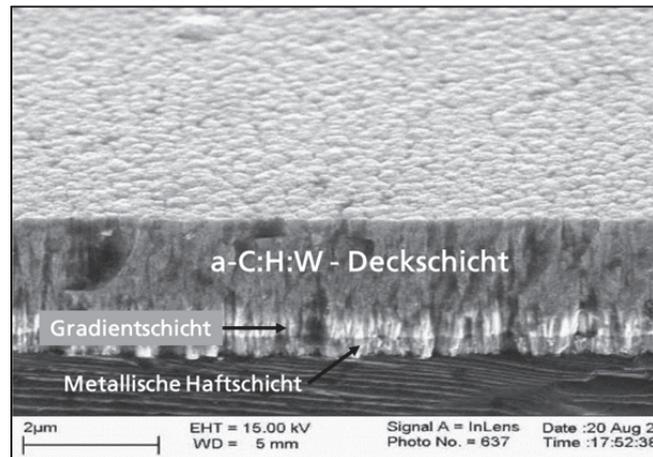


Abbildung 2.15: REM-Aufnahme einer Bruchkante einer a-C:H:W-Schicht (Quelle: Fraunhofer IST)

Für ein gleichmäßigeres Schichtwachstum wird das Target, wie in Abbildung 2.14 dargestellt, gedreht. Durch die Rotation des Probehalters erfolgt ein geschichteter Aufbau der a-C:H:Me Schichten wie er in TEM Bilder in der Literatur^{48,25} zu finden ist. Dabei ist die höchste Abscheideraten der a-C:H:Me-Schichten bei parallel zueinander stehenden Oberflächen (Target II Substrat) fest zu stellen. Ähnlich der vom Fraunhofer herausgegebenen VDI-Richtlinie²⁸⁷ zeigt Abbildung 2.15 eine a-C:H:W-Schicht, die mittels DC-RMS hergestellt wurde. Deutlich sind die einzelnen Prozessschritte, wie oben unter (1.-4.) beschrieben, zu erkennen.

Während des Aufwachsens der Schicht im PVD-Prozess verändert sich die Rauheit der Deckschicht nicht^{45,217}. Dieses Verhalten führt jedoch bei Substraten mit inhomogenen Oberflächen (keine Einkristalle) zu Korngrenzen, Karbidausscheidungen, Gitterfehlern, verändertem Schichtwachstum, Lunker, etc. und somit zu einem heterogenen Wachstum der a-C:H:Me-Schicht. Entsprechend der Prozessbedingungen, der Substrate sowie der ausgewählten Metalltargets entstehen mehr oder weniger pinholebehaftete a-C:H:Me-Schichten. Neben Pinholes durch Heterogenität in der Schicht treten auch Pinholes durch Fremdpartikel auf der Oberfläche und dadurch resultierende Abschattungseffekte auf^{190,225}. Die Größe der Pinholes variieren von $0,5 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ und der Abstand untereinander kann mit $10 \mu\text{m}$ bis $30 \mu\text{m}$ angenommen werden (siehe dazu Kapitel 5). Es besteht zudem die Annahme, dass aufgrund von inhomogenem Aufwachsen der a-C:H:Me-Deckschicht, z.B. durch Multilayerschichten oder bei höheren Schichtdicken, vereinzelt Pinholes wieder geschlossen werden können^{25,71}.

2.3.5 Elektrochemische Eigenschaften amorpher Kohlenstoffschichten

2.3.5.1 Diamant-ähnliche Schichten als Elektroden

Seit der Einführung von dotierten Diamant-Elektroden in der Elektrochemie von Pleskov²²⁰ im Jahr 1987 wurde deren elektrochemisches Verhalten vornehmlich in wässrigen Lösungen untersucht. Der Vorteil dieser Elektroden ist die hohe Überspannung für die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung^{161,199,221,273}. Eine annähernd 100 % sp^3 hybridisierte Diamantelektrode¹⁸⁸ hat ein Überspannungspotential von $-1,25 \text{ V vs. NHE}$ bis $2,3 \text{ V vs. NHE}$. Im Vergleich dazu zeigt eine Diamantelektrode, die im Raman-Spektrum sp^2 hybridisierte C-Atome aufweist (ähnlich einer DLC Schicht)³⁰⁸, geringere Überspannungen ($-0,6 \text{ V vs. NHE}$ und $1,7 \text{ V vs. NHE}$)²⁷⁴. Im

Gegensatz dazu weisen „Glassy Carbon-Elektroden (-0,3 V vs. NHE und 1,8 V vs. NHE) und hochgeordneter pyrolytischer Graphit (HOPG) ein Potentialfenster von -0,4 V vs. NHE und 1,6 V vs. NHE). Trotz ihrer chemischen Stabilität, hohen Härte, thermisch hohen Leitfähigkeit und geringen Reibkoeffizienten¹⁸⁵ haben sich die Diamantbeschichtungen als Elektrodenmaterial bisher noch nicht durchsetzen können.

Diamant-ähnliche Kohlenstoffschichten zeigen, wie der Name bereits sagt, elektrochemisch ein ähnliches Verhalten wie die oben beschriebene Diamantelektrode. Allerdings lassen sie sich in höheren Abscheideraten auf flächenmäßig größeren Substraten beschichten, zudem sind die Prozesstemperaturen geringer, was die Kosten für großtechnische Anwendungen erheblich senken könnte^{237,311}.

Genauere Werte werden zu den in Tabelle 2.1 aufgeführten physikalischen Eigenschaften nicht angegeben. Dies liegt an dem komplexen Aufbau einer amorphen Kohlenstoffschicht und deren mit den Anteilen von Wasserstoff, Dotierungselement, Energie der Ionisierten Teilchen, etc. veränderliche physikalischen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften¹⁵⁶.

Tabelle 2.1: Physikalische Eigenschaften einer DLC Schicht im Hinblick auf die Qualität einer Elektrodenbeschichtung (angelehnt an Granger¹⁰⁷ und Schnupp²⁴⁷)*

Physikalische Eigenschaften	Elektrodenqualität
harte und dichte Oberfläche	geringe Porösität chemische Beständigkeit
geringe Rauheit	geringe Doppelschichtkapazität
großes elektrochemisches Potentialfenster	keine Aufspaltung von wässrigen Elektrolyten in einem breiten elektrochemischen Bereich
gute elektrische Leitfähigkeit	geringe elektrische Verluste gute Kinetik für Ladungstransfers

Trotz der Anstrengungen der Wissenschaftler in den letzten Jahren bzw. Jahrzehnten, DLC-Schichten für die Anwendung als leitfähige elektrochemische Elektroden zu etablieren, stehen sie noch vor einigen Hindernissen.³¹⁷ Im Speziellen sind dazu die Pinholes³¹⁴, die hohen inneren Spannungen für dickere Schichten und der Ohm'sche Kontakt³¹⁵ zwischen Schicht und Substrat aufzuführen.

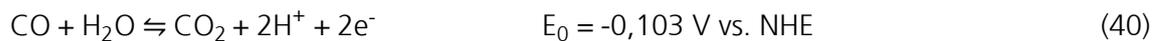
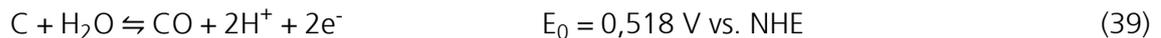
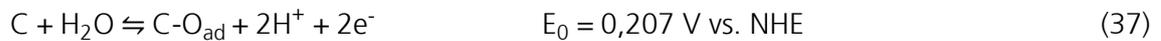
2.3.5.2 Korrosionsuntersuchungen von graphitischen und amorphen Kohlenstoffen

Thermodynamisch zeigt Graphit über fast das gesamte Potentialfenster bei allen pH-Werten korrodierende Eigenschaften²²³. Die Geschwindigkeit der Korrosionsreaktionen ist sehr gering⁹⁴, somit weisen kohlenstoffbasierte Materialien ein inertes und elektrochemisch beständiges Verhalten auf und können somit als Elektrodenmaterialien eingesetzt werden⁶². Bei hohen anodischen Potentialen (> 0,9 V vs. RHE[†]) kommt es jedoch zu verstärkter Degradation der Kohlenstoffoberfläche. Dabei lässt sich neben der Oberflächenoxidbildung auch CO₂-Entwicklung detektieren¹⁸⁶. Das Potential, an dem die Kohlenstoffdegradation einsetzt, kann durch Katalysatoren (z.B. bei Pt-C bei MEAs in Brennstoffzellen) herabgesetzt werden^{261,299}. Die Oberflächenoxide zeigen sich durch eine Verschiebung des Ruhepotentials in anodische Richtung sowie durch Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstands der Probe und sie

* Vergleich dazu auch Tabelle 2.3

† RHE - reversible Wasserstoffelektrode

lassen sich auch durch Kochen in Wasser nicht wieder reduzieren²⁷. Messungen in Schwefelsäure zeigen, dass es sich bei der Oberflächenveränderung der Kohlenstoffmaterialien um keine sulfathaltigen Salze oder ähnliches handelt. Nach Willsau und Maass¹⁸⁶ beginnt die Kohlenstoffkorrosion mit Gleichung 37 und folgt den Reaktionsgleichungen 37+38, dabei bedarf der Reaktionsschritt 38 einer hohen Überspannung²¹⁴. Der Reaktionsweg über das Kohlenmonoxid, wie Gleichungen 39-40 zeigen, ist thermodynamisch nicht favorisiert¹⁸⁶.



Lillard zeigte in seinen Veröffentlichungen^{177,179}, dass die Defekte in den amorphen Kohlenstoffschichten die Angriffspunkte für Korrosion darstellen. Speziell in chloridhaltigen Elektrolyten⁶⁹ war die Degradation einer unbelasteten Proben nach 60 Tagen weit fortgeschritten. Auch für fluoridhaltige Medien konnte eine Verschiebung des freien Korrosionspotentials um $\sim 1,1$ V zu deutlich negativeren Potentialen bereits für schwach saure Medien ($\text{pH} = 4,2$) festgestellt werden¹³⁸. Weitere Untersuchungen in neutralen Lösungen mit DLC-Beschichtungen auf Nickelsubstraten zeigten, dass trotz einer Kohlenstoffschicht als Haftvermittlungsschicht eine Degradation der DLC-Deckschicht beobachtet werden konnte. Dabei reagiert Nickel und geht in Lösung (anodische Reaktion), die parallel im Defektgrund ablaufende kathodische Reaktion ist die Reduzierung des in der Lösung befindlichen Sauerstoffs. Die Konzentration des Sauerstoffs im Defekt nimmt somit kontinuierlich ab, zugleich aber steigt die Konzentration des Chlorids, welches zum Defektgrund hin diffundiert, um die Ladung auszugleichen. Die elektrische Ladung wird durch die kathodische Teilreaktion (Sauerstoffreduktion) nun an der Grenzfläche des DLC-Elektrolyts geliefert. Somit stellte sich ein Lokalelement ein, das die DLC-Schicht als Kathode und den Defekt als Anode aufweist. In Elektrolyten mit pH-Werten um 0 ist die dominierende kathodische Teilreaktion die Reduktion der Protonen zu Wasserstoff. Abbildung 2.16 zeigt anhand diesen Milieu einzelne Teilreaktionen im Defektgrund und an der amorphen Kohlenstoffschicht im Detail.

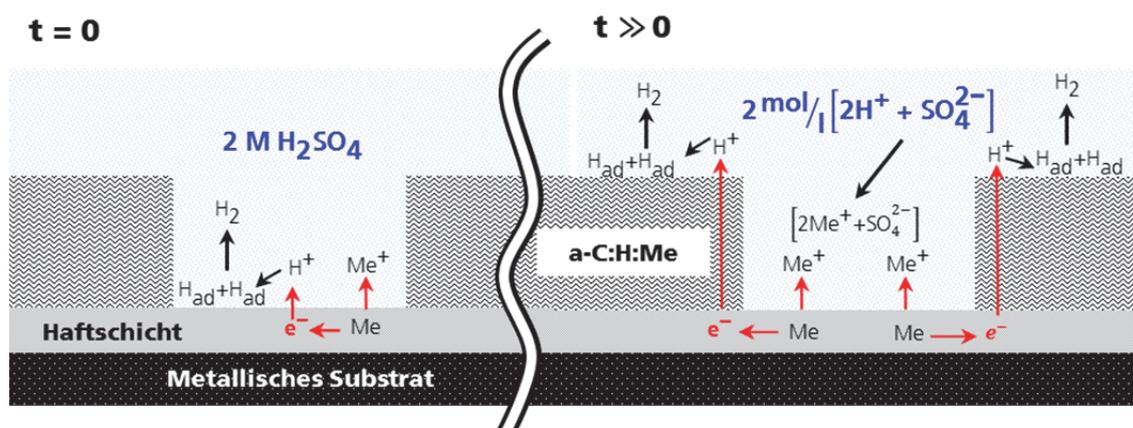


Abbildung 2.16: Korrosionsphänomen an einem Defekt in einer amorphen Kohlenstoffschicht in einem sauren Milieu angelehnt an Lillard¹⁷⁸; links zum Zeitpunkt $t = t_0 = 0$ s, rechts zum Zeitpunkt $t \gg t_0$

Bei einer Verringerung der Anzahl der offenen bzw. durchgehenden Poren erhöht sich die Korrosionsbeständigkeit und das freie Korrosionspotential bleibt bei einem konstanten Wert³¹⁴.

Dieses kann auch durch die Einlagerung von anorganischen oder organischen Materialien z.B. Proteinen¹²² in den Poren erreicht werden¹³⁹.

Durch die Erhöhung der Schichtdicke sinkt die Neigung der DLC-Schicht zu korrodieren^{208,70}, d.h. der Polarisationswiderstand nimmt mit steigender Schichtdicke zu¹²³. Trotz der Neigung von DLC-Schichten, Poren auszubilden, zeigen die Untersuchungen von Hamdy¹²⁰, dass auf Substrate, die zu starkem Lochfraß neigen, bei gleicher elektrochemischer Belastung eine Reduzierung der Porenverteilung im Vergleich zu einer unbeschichteten Probe von 14 Poren cm⁻² auf 2 Poren cm⁻² festgestellt werden konnte.

Ein weiter Aspekt, der bei Korrosionsuntersuchungen eine Rolle spielt, ist die Topographie der Oberfläche einer beschichteten Probe. Größere Oberflächenrauigkeiten können zu einer erhöhten Korrosion führen²⁰⁹.

Neben dem Einfluss der Schichtdickenveränderung und der Topographie der Oberfläche auf die Korrosionsbeständigkeit zeigen sowohl das sp²/sp³-Verhältnis als auch der atomare Anteil von metallischen Dotierungselementen in der Schicht eine direkte Abhängigkeit. Mit höheren sp³-Anteilen sinkt die Neigung zur Korrosion²⁶⁵ und bei höheren Dotierungsgehalten zeigt die Schicht ein elektrochemisches Verhalten ähnlich der Dotierungsmaterialien anstelle dem des Kohlenstoffs in der Matrix¹³⁹. Mohan¹⁹⁷ gibt eine andere Erklärung zu der möglicherweise höheren Stabilität von sp³ hybridisierten C-Atomen im Vergleich zu den sp² hybridisierten. Mittels Raman-Spektren von DLC-Schichten auf metallischen Substraten vor und nach anodischer Belastung in Hanks-Lösung zeigte er, dass sich die sp³ hybridisierten C-Atome verringerten und an deren Stelle die sp² hybridisierten C-Atome deutlicher im Spektrum erschienen. Untersuchungen mittels XPS zeigten zudem, dass vorher mit der Raman-Spektroskopie detektierbare Titan-Karbide reduziert wurden und an deren Stelle Titandioxide zu erkennen waren.

Wie groß der Einfluss der Defekte auf die Korrosion bzw. die Korrosionsrate ist, an welchen Stellen neue Defekte bzw. Pinholes entstehen und wie sich dieses bei elektrochemischer Belastung verhalten ist noch nicht geklärt.

2.3.6 Adhäsion von Beschichtungen

Die Adhäsion beschreibt die Kraft zwischen einer Schicht und dem darunterliegenden Material. Neben der mechanischen Adhäsion, also der formschlüssigen Verbindung zwischen Schicht und Substrat, spielt vorwiegend die spezifische Adhäsion bei Schicht- und metallischem Substrat-Verbindungen eine entscheidende Rolle. In der Literatur existieren verschiedene Theorien zu den sich ausbildenden Kräften und sind vorwiegend von dem vorliegenden Materialverbund abhängig (z.B. zwischenmolekulare Bindungen, chemische Bindungen, Chemisorption, Polarisierungstheorie, etc.). Die Adhäsionskräfte lassen sich bis heute nicht eindeutig erklären, denn hauptsächlich überlagern und beeinflussen sich chemische, physikalische und mechanische Einflüsse¹¹⁷.

Für ein ideales System lassen sich abhängig von der Eigenspannung Schichtdicke, Elastizitätsmodul und die Adhäsionsarbeit die theoretische Delamination einer Schicht vorhersagen²¹⁵.

Die Eigenspannung (σ) einer Schicht ist von drei verschiedenen Einflüssen abhängig: thermisch induzierte Spannungen (σ_{th}), intrinsische Spannungen (σ_i) und extrinsische Spannungen (σ_e).

$$\sigma = \sigma_{th} + \sigma_i + \sigma_e \quad (41)$$

Dabei resultieren die thermischen Spannungen aus dem Hookeschen Gesetz mit dem Elastizitätsmodul ($E_{Schicht}$) und der Poisson- bzw. Querkontraktionszahl ($\nu_{Schicht}$) der Schicht, den

unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (α) und der Temperaturdifferenz zwischen Raum- (T_{RT}) und Beschichtungsprozess (T_{BP}).

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E_{Schicht}}{1 - \nu_{Schicht}} \right) \cdot (\alpha_{Substrat} - \alpha_{Schicht}) \cdot (T_{RT} - T_{BP}) \quad (42)$$

Die intrinsische Spannung ist abhängig von den Parametern des Beschichtungsprozesses und wird durch das Hookesche Gesetz der Beschichtung sowie durch den inneren Verformungsgrad (β) bestimmt.

$$\sigma_i = \left(\frac{E_{Schicht}}{1 - \nu_{Schicht}} \right) \cdot \beta \quad (43)$$

Dabei bezeichnet der Verformungsgrad die Anzahl der aus dem Equilibrium gebrachten Atome in der Schicht. Die extrinsischen Spannungen resultieren aus der Reaktion der Schicht bzw. der in einer Schicht enthaltenen Verunreinigungen mit der Umgebung, z.B. Adsorption von polaren Molekülen an der Oberfläche. Die innere elastische Energie (U) einer Beschichtung nimmt linear mit steigender Schichtdicke ($d_{Schicht}$) bis zum Erreichen eines kritischen Wertes ($U_{krit.Del.}$) zu, ab dem sich die Beschichtung durch Adhäsionsversagen (Delamination) vom Substrat ablöst.

$$U = \left(\frac{1 - \nu_{Schicht}}{E_{Schicht}} \right) \cdot d_{Schicht} \cdot \sigma^2 \quad (44)$$

Die Adhäsion definiert sich über die benötigte Energie, die verrichtet werden muss, um die Schicht vom Substrat zu lösen Adhäsionsenergie (γ_{Adh}) und die Oberflächenenergien der Schicht ($\gamma_{Schicht}$), des Substrates ($\gamma_{Substrat}$) sowie der Grenzflächenenergie des Übergangs zwischen Schicht und Substrat ($\gamma_{Überg.}$)^{101,180}.

$$\gamma_{Adh} = \gamma_{Schicht} + \gamma_{Substrat} - \gamma_{Überg.} \quad (45)$$

Idealisiert man das betrachtete System und vernachlässigt die Poissonzahl ergibt sich, dass die kritische innere Energie der Adhäsionsenergie gleicht.

$$U_{krit.Del.} = \gamma_{Adh} \quad (46)$$

Aus den Gleichungen lassen sich nun das Adhäsionsversagen einer Schicht in Abhängigkeit von der kritischen Spannung ($\sigma_{krit.Del.}$), der kritischen inneren Energie ($U_{krit.Del.}$) sowie der kritischen Schichtdicke ($d_{krit.Del.}$) angeben.

$$U = \frac{d_{Schicht} \cdot \sigma^2}{E_{Schicht}} > U_{krit.Del.} \quad (47)$$

$$d_{krit.Del.} = \frac{E_{Schicht} \cdot \gamma_{Adh}}{\sigma^2} \quad (48)$$

$$\sigma_{krit.Del.} = \left(\frac{E_{Schicht} \cdot \gamma_{Adh}}{d_{krit.Del.}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (49)$$

Dadurch ist ersichtlich, dass mit steigender Schichtdicke die Delamination der Schicht vom Substrat zunimmt. Die Delaminationsneigung kann durch verbesserte Adhäsion oder eine Verringerung der in der Schicht vorherrschenden Spannungen reduziert werden.

Zur Untersuchung der Adhäsion zwischen einer Beschichtung und dem Substrat^{109,131} existieren verschiedene Methoden (Zugversuch, Ritztest, Kalottenschliffverfahren⁹⁸, Haftungsprüfung mit dem Rockwelltest). Der Ritztest ist eine zeitaufwendige Methode, ermöglicht es aber, anhand von kritischen Lastwerten die einzelnen Schicht-Substrat-Systeme untereinander zu vergleichen. Die Verschleißigenschaften können mit einem Kalottentest bestimmt werden. In diesem Verfahren schleift eine rotierende Stahlkugel unter definierten Bedingungen über die zu charakterisierende Oberfläche. Anhand des Volumens der sich bildenden Kalotte lässt sich der Reibkoeffizient bestimmen. Die Haftprüfung mittels Rockwell liefert nur ein Bild vom Eindruck, welches nur qualitativ verglichen werden kann (siehe Abbildung 2.17), der Zeitaufwand ist vergleichsweise gering, deshalb wird dieses Verfahren häufig in der Qualitätssicherung eingesetzt²⁸⁶.

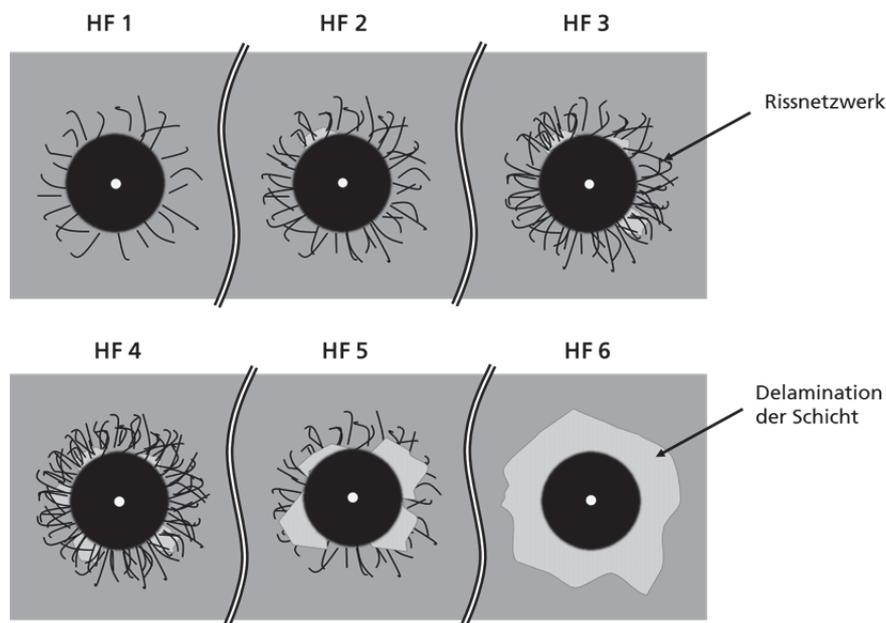


Abbildung 2.17: Haftungsklassen nach VDI 3824/4 zur Bestimmung der Adhäsion einer Dünnschicht auf einem Substrat²⁸⁶

In Abbildung 2.17 werden die sechs Haftungsklassen, in welche Materialien nach Rockwelltests eingegliedert werden, schematisch dargestellt. Haftungsklasse HF 1 weist eine sehr gute Adhäsion einer Schicht auf einem Substrat auf, HF 6 hingegen zeigt deutliche Abplatzungen um die Eindruckstelle.

2.4 All-Vanadium Redox-Flow-Batterie

2.4.1 Allgemein

Batteriesysteme sollen zukünftig auch als Zwischenpuffer für erneuerbare Energien eingesetzt werden, um die temporäre Disparität von Erzeugung und Verbrauch regenerativer Energien auszugleichen. Die Redox-Flow-Batterie bietet ein aussichtsreiches Entwicklungspotential, wenngleich ihre Energiedichte, die hauptsächlich durch die Löslichkeit der V^{5+} -Redoxspezies gegeben ist¹⁴⁷, ähnlich der Bleisäure-Akkus aktuell noch gering ist. Bei erhöhten Temperaturen $>310\text{ K}$ und bei einer Vanadiumkonzentration von $>2\text{ M}$ kommt es durch einen Deprotonierungsprozess²⁹⁰ zu Ausscheidungen des V^{5+} -Kations in Form von V_2O_5 . Daher ergibt sich ein Betriebstemperaturfenster von 10 °C bis 40 °C . Vorteile dieser Technologie sind die freie und unabhängige Skalierbarkeit von Batterieleistung und -kapazität, die hohe Gesamteffizienz von $\sim 80\%$ bei 40 mA cm^{-2} , die Möglichkeit der Tiefentladung und die hohe Zyklenfestigkeit

(>14.000)^{80,132,158,258}. Bei den Kosten für die VRFB-Systeme sind in der Literatur verschiedene Werte zu finden. Skyllas-Kazacos und Mitarbeiter²⁵⁸ geben 180-250 \$ kWh⁻¹ (137-190 € kWh⁻¹)* an, wohingegen die Forschergruppe um Walsh¹⁷⁰ die Kosten auf 500\$ kWh⁻¹ (380 € kWh⁻¹) angeben. Die Kosten der heutigen Bleisäure-Akkus liegen bei 350-1500 \$ kWh⁻¹ (266-1139 € kWh⁻¹). Somit sind die VRFB-Systeme vor allem für die Speicherung elektrischer Energie, die aus regenerativen Energieformen (Wind und Solar) gewonnen wird, prädestiniert²⁵⁸.

Eine Redox-Flow-Batterie besteht aus drei Teilen, dem Energiewandler, den Speichern (Elektrolyt und Tanks) und der Peripherie (Pumpen und Elektronik). Das Herzstück einer RFB ist der Energiewandler. Dieser wird in der vorliegenden Arbeit als Redox-Flow-Zelle bezeichnet. Die Wandlereinheit besteht aus zwei Bipolarplatten, zwei Elektroden (meist Graphitfilze zur Oberflächenvergrößerung)⁹⁹ sowie einer Membran, die zusammen eine Einzelzelle (siehe Abbildung 2.18) bilden und in einem Stack, vergleichbar dem Aufbau einer Brennstoffzelle, in der Stapeltechnik zusammengeschaltet werden können²⁵⁵.

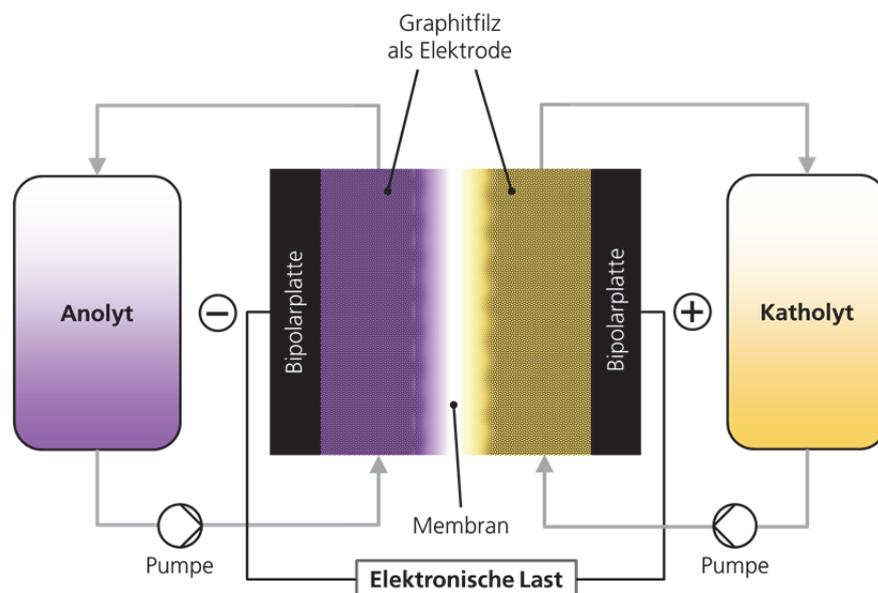


Abbildung 2.18: Schematischer Aufbau einer voll geladenen All-Vanadium Redox-Flow-Batterie mit ~100 % V²⁺ im Anolyten und ~100% V⁵⁺ im Katholyten

Der Elektrolyt besteht bei einer All-Vanadium-Redox-Flow Batterie aus in Schwefelsäure gelöstem Vanadium. Der Elektrolyt wird nach dem Schema in Abbildung 2.18 durch die Zelle gepumpt. In einem Stack sind die Zellen meist elektrisch in Serie geschaltet und der Elektrolyt strömt die Zellen parallel an. Während des Ladevorgangs werden die Vanadium-Ionen auf der negativen Halbzelle (V²⁺/V³⁺) reduziert und auf der positiven Halbzelle (V⁴⁺/V⁵⁺) oxidiert. Betrachtet man den Entladevorgang, kehren sich die Reaktionen um, somit werden in der negativen Halbzelle Elektronen generiert und an der positiven werden diese über einen äußeren Stromkreis geleitet wieder aufgenommen. Anhand des Entladevorgangs werden die Halbzellen mit Anode (negative Halbzelle) und Kathode (positive Halbzelle) benannt.

Ein Vorteil der All-Vanadium-Redox-Batterie gegenüber Systemen mit Redoxpaaren unterschiedlicher Metalle (z.B. Zn-Br, Zn-Ce) besteht darin, dass sie bei einer Vermischung des Anolyten und Katholyten keine Kontamination des Elektrolyten und somit eine Degradation der

* Wechselkurs vom 29.08.14 mit 1 US Dollar = 0,75963 Euro

Lebensdauer mit sich zieht, sondern lediglich ein Ladungsaustausch stattfindet und die Effizienz des Systems reduziert wird²⁹⁸.

Bei Erhöhung der Stoffmengen der Vanadium-Ionen im Elektrolyten lassen sich auch größere Mengen elektrischer Energie speichern. Allerdings limitiert die Löslichkeit der V^{5+} Oxidationsstufe die Konzentration und somit die Kapazität des All-Vanadium-Systems. Untersucht wurden Elektrolytzusätze wie Salzsäure, die die Konzentration bzw. Löslichkeit um bis zu 70 % von VO_2^+ erhöhen¹⁷².

Den Grundstein zur Speicherung von elektrischer Energie in Flüssigkeiten¹⁴¹ wurde von Dr. Kangro¹⁴² von der TU Braunschweig im Jahr 1949 patentiert und in den darauf folgenden Jahren untersucht. Bis ins 21. Jahrhundert wurde diese Speicher- bzw. Wandlertechnologie vielfach patentiert. Es existieren unterschiedliche Ansätze für die Speicherung elektrischer Energie in Oxidationsstufen verschiedenster Redoxpaare. Abbildung 2.19 zeigt eine kleine Auswahl möglicher Redoxreaktionen und deren Potentiale³²⁰, die bereits in Redox-Batterien verwendet werden^{165,298}. Neben der VRFB (Prudent Energy)* werden auch Elektrolytsysteme wie Zink/Bromid, Polysulfid/Bromid (ZBB Energy Corp., Premium Power Corp., ehemals Regenesys Technologies Limited), Zink/Cer (Plurion Systems Inc) und Titan/Mangan (Sumitomo Electric Industries, LTD.)¹⁶⁷ erforscht.

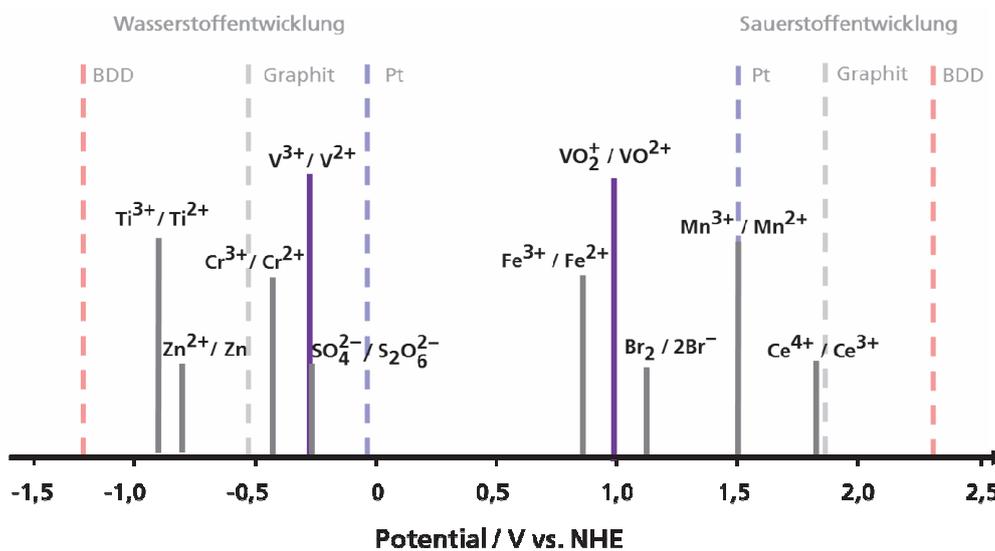


Abbildung 2.19: Potentielle Redox-Paare für die Anwendung in RFB; Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklungsgrenzen inklusive Überspannungen in sauren Medien an (---) Platin^{119,246}, an (---) Graphit^{43,274,288,289} an (---) BDD¹⁸⁸

Die ersten Redox-Flow-Systeme für den Einsatz als Energiespeichern wurden von der NASA⁸⁰ in den 1970 Jahren eingesetzt und die Forschungen später in Japan durch die Forscher am Electro-Technical Laboratory (ETL) fortgeführt. Die derzeit meist untersuchte Flow-Zelle, die All-Vanadium-Redox-Flow-Zelle wurde 1986 (US849,09[†]) von Maria Skyllas-Kazacos patentiert. Bis heute erschienen viele Patente und Veröffentlichungen mit ihrer Beteiligung.

Die zu der All-Vanadium-Flow-Batterie gehörenden Reaktionsgleichungen sind im Folgenden dargestellt. Für die Anode gilt:

* U.S. Patent: 6.143.443, 6.468.688, 6.562.514, 7.078.123, 7.181.183, 7.517.608

† Wurde im Jahr 1988 durch das Patent US4,786,567 ersetzt (Skylas-Kazacos 1988)



Das Elektrodenpotential lässt sich aus dem Standardpotential und der Konzentration der Redoxspezies nach Gleichung 51 bzw. 52 bestimmen

$$E' = -0,255 + \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F} \cdot \ln 10 \cdot \log \frac{[V^{3+}]}{[V^{2+}]} \quad (51)$$

$$E' = -0,255 + 0,0591 \cdot \log \frac{[V^{3+}]}{[V^{2+}]} \quad (52)$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$F = 96485 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$$

Das Nernst-Potential ergibt sich bei gleicher Konzentration oxidierter und reduzierter Spezies mit $E'(V^{2+/3+}) = -0,255 \text{ V}$. Die kathodische Redoxreaktion folgt der Gleichung



Aus der Reaktionsgleichung 53 ist zu erkennen, dass sich beim Laden Protonen bilden und somit den pH-Wert auf der Kathode reduzieren. Daher ergibt sich für das Elektrodenpotential eine entsprechende pH-Abhängigkeit²²³.

$$E' = +1,004 - 0,1182 \text{pH} + 0,0591 \cdot \log \frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]} \quad (54)$$

Mit Konzentrationen der Redoxspezies im Gleichgewicht und einem pH-Wert von -0,3 ergibt sich ein Elektrodenpotential auf der Kathode von $E'(V^{4/5}) = +1,039 \text{ V}$.

Zur Bestimmung der theoretischen Elektrodenpotentiale bei den Ladezuständen (State-Of-Charge) SOC 0 und SOC 100 würden die Potentiale mathematisch in negative sowie positive Unendlichkeit laufen. Somit werden für V^{2+} - bzw. V^{5+} -Konzentration bei einem SOC 100 von $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ und bei SOC 0 von $c = 10^{-3} \text{ mol/l}$ angenommen. Die Nernstgleichungen lassen sich mit den SOC umstellen und erhalten für die Anode folgende Form⁵⁷:

$$E' = -0,255 + 0,0591 \cdot \log \left(\frac{1 - \text{SOC}}{\text{SOC}} \right) \quad (55)$$

$$[V^{3+}] = 1 - \text{SOC} \quad (56)$$

$$[V^{2+}] = \text{SOC} \quad (57)$$

Für die Kathode gilt

$$E' = +1,004 - 0,1182 \text{pH} + 0,0591 \cdot \log \left(\frac{\text{SOC}}{1 - \text{SOC}} \right) \quad (58)$$

$$[VO_2^+] = \text{SOC} \quad (59)$$

$$[VO^{2+}] = 1 - \text{SOC} \quad (60)$$

Dabei werden für die Grenzfälle bei SOC 100 ein $\text{pH} = -0,56$ und SOC 0 ein $\text{pH} = +0,4$ verwendet*. Mit diesen Annahmen ergeben sich die theoretischen Werte aus Tabelle 2.2.

Tabelle 2.2: Nernst-Potentiale vs. NHE der Redox-Halbzellen für die Grenzfälle im vollgeladenen und entladenen Zustand

	SOC 0 %	SOC 100%
Anode	-0,078 V	-0,43 V
Kathode	0,78 V	1,25 V
Gesamt	0,858 V	1,68 V

Bei einer 1,5-2 molaren Konzentration von V^{2+} (Anode) und V^{5+} (Kathode) ergibt sich bei einem SOC 100 eine Leerlaufspannung (OCV) nach Skyllas-Kazacos²⁵⁸ von $\sim 1,6$ V. Dies steht in gutem Einverständnis mit denen in Tabelle 2.2 theoretisch berechneten Werten.

2.4.2 Elektroden und Bipolarplatten in Redox-Flow-Batterien

2.4.2.1 Anforderungen an das Material der Elektroden und Bipolarplatten in RFB

Die Aufgaben einer Bipolarplatte sind die Zuführung und Abführung von Reaktionsmedien sowie die elektrische Kontaktierung zwischen den Zellen und zwischen Elektrode und Bipolarplatte.

Neben den technischen Anforderungen an die Komponenten sind zusätzliche Anforderungen an das Material notwendig. Diese werden für metallische Bipolarplatten (für PEMFCs) vom Department of Energy aus den USA herausgegeben. Diese wurden abhängig von den in einer Redox-Flow-Batterie herrschenden Bedingungen angepasst (siehe Tabelle 2.3).

Die Entwicklung der VRFB-Systeme geht hin zu immer größeren Leistungsdichten. Zum einen besteht die Möglichkeit der Erhöhung der Leitfähigkeit der Elektroden, der Funktionalisierung der Elektrodenoberfläche (vgl. dazu Kapitel 2.4.2.3) im Hinblick auf die physikochemischen Vorgänge, um die Ströme pro geometrische Elektrodenfläche zu erhöhen und zur Verringerung der inneren Widerstände, zum anderen können die Flächen vergrößert werden. Derzeit limitieren die erforderlichen mechanischen Festigkeiten der Elektroden bzw. Bipolarplatten den Einsatz von großen Elektroden. Eine Leistungserhöhung lässt sich auch mit weiteren in Serie geschalteten Zellen im Stack erreichen. Wichtige Faktoren für die weitere Entwicklung neuer Materialien sind geringe Kosten, geringe Masse (zur einfacheren Installation der VRFBs) und Flexibilität²⁵⁸.

Tabelle 2.3: Anforderungen an das Material für den Einsatz als Bipolarplatte und Elektrode in RFBs

Parameter	Einheit	DOE-Ziele ¹⁹¹	Anmerkung zu RFB
Kosten (Platte)	$\$/\text{kW}^{-1}$ $(\text{€}/\text{kW}^{-1})$	3 (2,28)	vergleichbar
Masse (Platte)	kg/kW^{-1}	<0,4	Masse bei stationären Systemen nicht ausschlaggebend

* Angelehnt an die elektrochemischen Simulationsergebnisse von Frank Wandschneider vom Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie²⁹⁴

Fortsetzung Tabelle 2.3:

Korrosion*	$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	<1	Korrosionsströme sind aufgrund der höheren Konzentration des in VRFBs verwendeten Elektrolyten nicht vergleichbar. Auch sind chronoamperometrische Messungen bei Potentialbereichen nicht geeignet (siehe Tabelle 2.2)
el. Leitfähigkeit†	S cm^{-1}	>100	Richtwert OK, allerdings sind die Anpresskräfte nur bedingt vergleichbar, da Filze als Elektroden verwendet werden.
Biegefestigkeit	MPa	>25	vergleichbar
Flexibilität	%	3 – 5	vergleichbar
Lebensdauer bei Lastzyklen		-	>10.000 Zyklen ^{80,132}
Gasabscheidungsüberspannungen²⁹⁸	mV	-	Bei wässrigen Elektrolyten ist die Gasabscheidungsüberspannung ein wichtiger Faktor (siehe Kapitel 2.4.1)

Die chemischen und elektrochemischen Anforderungen sind aufgrund der hohen Korrosivität des verwendeten Elektrolyten entsprechend anspruchsvoll. Abbildung 2.19 zeigt deutlich, dass für die Redox-Reaktion auf der Anodenseite in All-Vanadium-Batterien eine Überspannung für die Wasserstoffabscheidung von mindestens 255 mV notwendig ist. Denn wenn auch nur 1 % des Stromverbrauchs in der Zelle auf die Wasserstoffentwicklung fällt, kann es zu einer Reduktion der Kapazität von 1 % pro Zyklus kommen²⁵⁸. Die derzeitig eingesetzten Graphit-elektroden zeigen eine Überspannung für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) von 550 mV (vergleiche dazu auch Kapitel 2.4.3). Auf der Kathode der VRFB ist die Überspannung weitaus größer als das Redox-Potential, wie in Abbildung 2.19. Bei jedoch zu hohen anodischen Potentialen (>1,7 V vs. NHE) degradieren die Elektroden irreversibel und verringern dadurch die Leistungsfähigkeit der VRFB¹⁸².

2.4.2.2 Graphit und graphitverwandte Materialien als Elektroden/ BPP für VRFBs

Die Elektroden bzw. Bipolarplatten (BPP) sind neben dem Elektrolyten und der Membran die wichtigsten Komponenten in den Energiespeicher- und -wandlersystemen. Erste Patente²⁵⁴ zu diesen Komponenten gehen auf das Jahr 1982 zurück. Bis heute wurden verschiedene Material- und Designideen patentiert^{2,3,128,257,309,310,312}.

Die derzeitig eingesetzten RFB-Systeme werden mit planaren Elektroden aus reinem Graphit oder einem Graphit-Polymer-Compound aufgebaut. Dabei wurden eine Vielzahl von Matrixpolymeren und verschiedene Füllstoffe kombiniert; z.B. Zellen mit PE-HD/EPDM Polymerblends und leitfähigen Füllstoffen als Bipolarplatten die eine Energieeffizienz von 85-88 % zeigten¹¹⁸. Bipolarplatten aus PP gefüllt mit Graphit und CNT zeigten neben einer geringen Korrosionsrate

* Elektrolyt bestehend aus 1 mM H_2SO_4 + 0,1 ppm Flusssäure; anodisch: 0,8 V (NHE) für 24 h bei 80 °C und kathodisch: -0,2 V (NHE) für 24 h bei 80 °C

† Bei 140 N/cm² für PEMFCs

hohe Überspannungen für die HER, eine elektrische Leitfähigkeit von 50 S cm^{-1} sowie bei Zelltests eine Energieeffizienz von 85 % bei 75 mA cm^{-2} (Caglar⁴³)*.

Die Kosten für Bipolarplatten und Elektroden liegen für VRFB bei 28 % der Gesamtkosten eines 0,25 MWh-Systems²⁹¹, laut Zhang³¹⁹ fallen 31 % der gesamten Systemkosten für die Stacks an. Im Detail kommt Zhang auf eine Kostenaufstellung von $20 \text{ \$ m}^{-2}$ (15 € m^{-2}) für die Graphitfilze und $51 \text{ \$ m}^{-2}$ (39 € m^{-2}) für die Elektroden. Kear¹⁴⁸ rechnet zusätzlich die Kosten für die Aktivierung der Filze mit ein und kommt somit auf 50 € m^{-2} bzw. 175 € kW^{-1} für die Filze. Bei Elektroden gibt er mit 65 € kW^{-1} den Preis bezogen auf die Leistung an. Das Electric Power Research Institute (EPRI)⁸¹ rechnet mit Kosten für Bipolarplatten von $60\text{-}100 \text{ \$ m}^{-2}$ ($46\text{-}76 \text{ € m}^{-2}$) für geringe Stückzahlen und mit $30\text{-}60 \text{ \$ m}^{-2}$ ($23\text{-}46 \text{ € m}^{-2}$) für große Stückzahlen. Im Brennstoffzellenbereich liegen die Kosten¹⁴⁵ bei über 40 % des gesamten Stacks, die Masse wird zum Großteil von den Bipolarplatten dominiert ($> 80 \%$)³⁰². Anhand dieser Werte ist ein klares Optimierungspotential zu erkennen.

Die elektrochemische Umsetzung der Redoxspezies (bei VRFB: Vanadium-/ Vanadylsulfat) im Elektrolyten findet an den Elektrodenoberflächen statt. Um diese Oberflächen zu vergrößern werden Graphitfilze eingesetzt, welche die eigentliche Elektrode darstellen. Der elektrische Kontakt zwischen Filz und Platte wird ausschließlich durch die mechanische Verspannung des Stapels realisiert. Mit der geringen elektrischen Leitfähigkeit des Filzes beeinflusst dieser Ohm'sche Übergangswiderstand direkt negativ die Leistung einer Zelle. Verschiedene Behandlungen bzw. Oberflächenfunktionalisierungen verbessern das elektrochemische Verhalten (siehe Abbildung 2.20) des Graphits in den Zellen. Die Modifizierungen^{105,171,203,205,296,306,307} können physikalischer, elektrochemischer, chemischer oder physikochemischer Natur sein.

Verschiedene Forscher¹⁷¹, u.a. das australische Forscherteam um Skyllas-Kazacos²⁶⁸ zeigt, dass durch chemische Behandlung der Graphitmaterialien (Filze) mit HNO_3 oder H_2SO_4 sowie deren Kombinationen eine Verringerung der Zellwiderstände erreicht werden konnte. Bei der Behandlung bilden sich auf der Oberfläche funktionellen Gruppen¹⁷¹, die die Reaktion heterogen katalysieren. Dabei wird für die $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ -Reaktion eine starke Abhängigkeit von der Oberflächenchemie und der Elektronentransferkinetik deutlich⁴⁹.

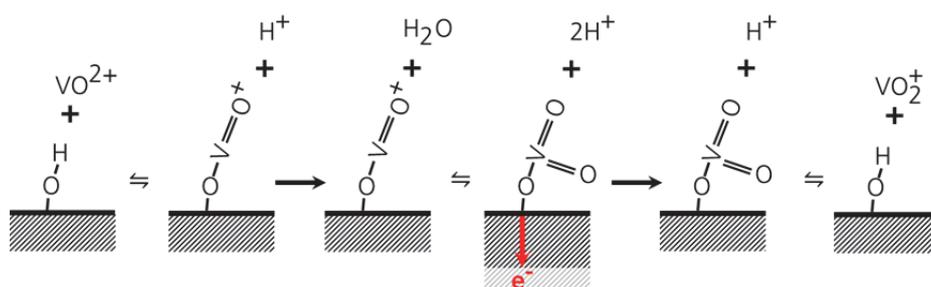


Abbildung 2.20: Einfluss der funktionellen Gruppen (-OH) auf den Reaktionsmechanismus der $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ Reaktion angelehnt an Flox⁸⁸ und Sun²⁶⁷

In einer im Jahr 1992 erschienenen Veröffentlichung²⁶⁷ zeigen Skyllas-Kazacos und Mitarbeiter, dass sich mittels thermischer Vorbehandlung (400 °C für 30 h) ähnliche funktionelle Gruppen wie bei einer chemischen Behandlung auf der Filzoberfläche erzeugen ließen. In der Literatur sind verschiedene Temperaturen und Behandlungsdauern zu finden^{152,89}, z.B. 500 °C für 5 h in Luft oder 500 °C für 24 h in NH_3/O_2 (1:1). Die Behandlung mit Sauerstoffplasma wies eine

* Einen Überblick zur aktuellen Entwicklung von extrinsisch leitfähig gefüllten Polymerkompositplatten mit Kohlenstoff und CNT Füllstoffen zeigt eine parallel angefertigte Dissertation von B. Caglar vom Fraunhofer ICT

annähernd gleiche Anzahl der funktionellen Gruppen wie bei der thermischen Aktivierung auf, allerdings zeigten sich geringere Energieeffizienzen für mit plasmabehandelten Filzen aufgebaute Zellen¹⁵².

Eine weitere Möglichkeit, den auf Polyacrylnitril-Basis (PAN) hergestellten Filz zu modifizieren, wird in der Veröffentlichung¹²⁵ gezeigt. Der Graphitfilz wird dafür 1 h in einen CVD-Prozess integriert, wodurch CNTs auf der Oberfläche aufwachsen und diese um einen Faktor 100 erhöhen (ca. $0,33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Dadurch konnte nicht nur die elektrochemische Aktivität für die V^{4+}/V^{5+} -Reaktion erhöht werden sondern auch deren Reversibilität.

Graphen wurde im Jahr 2004 von Novoselov und Geim²⁰⁷ erstmals entdeckt und untersucht. Für ihre Forschungsarbeit auf diesem Gebiet erhielten beide Wissenschaftler der Universität of Manchester, 2010 den Nobel Preis für Physik⁵⁴. Graphen zeigt einzigartige physikalische, thermische und elektrische¹⁰⁰ sowie auch für die Elektrochemie⁵⁰ vielversprechende Eigenschaften. Trotz wachsenden Interesses existieren nur wenige Publikationen^{106,121,283}, die den Einsatz von Graphen bzw. Graphenoxid (GO) als Elektroden bzw. Bipolarplattenmaterial untersuchen. Die veröffentlichten Ergebnisse zeigten einen Anstieg der Aktivität im Vergleich zum herkömmlichen Graphitmaterial für die Vanadiumreaktion. Dieser resultiert aus der erhöhten Affinität, funktionelle Gruppen auf der Oberfläche zu bilden. Gonzalez zeigt 2012 in seiner Veröffentlichung¹⁰⁶, dass zum einen die Peakstromdichte erhöht und zum anderen die Reversibilität der elektrochemischen Redox-Reaktion verbessert werden konnte (Peakpotentialabstand von 70 mV).

2.4.2.3 Metallische Materialien als Elektroden/ BPP in RFBs

Dass sich metallische Materialien in Redox-Flow-Batterien nicht durchgesetzt haben, liegt hauptsächlich an der korrosiven Umgebung, die in diesen Systemen vorherrscht, welche zu einer Auslösung von Metallionen aus den Elektroden führt, die wiederum die Degradation der Membran forcieren. Durch die Korrosion der metallischen Komponenten können sich auch Metallionen im Elektrolyt lösen und somit das Redox-Gleichgewicht stören¹⁷⁰ oder zu störenden Nebenreaktionen führen, wie z.B. dem Aufbau von Oxidschichten, welche die Leistung der Zelle minimieren. Ein weiteres Problem besteht bei der Auswahl der Materialien und den geltenden elektrochemischen Bedingungen für die jeweiligen elektrochemischen Halbzellen. Werden z.B. Metalle wie Pt, Au und Ni eingesetzt, die eine geringe Wasserstoffabscheidungsüberspannung²⁶⁶ aufweisen (siehe Abbildung 2.21), wird in den negativen Halbzellen bei einem Potential von -255 mV vs. NHE neben der gewünschten Umsetzung von V^{2+} zu V^{3+} durch eine ungewollte elektrolytische Spaltung des Grundelektrolyten ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) auch Wasserstoff an der Elektrode erzeugt. Durch die Spaltung des Wassers wird die Alterung der Elektroden sowie die des Elektrolyten beschleunigt, zusätzlich kann die Kinetik der V^{2+}/V^{3+} - Reaktion an der Oberfläche reduziert werden. Nach Chen⁵¹ reagieren die auf der Oberfläche adsorbierten Wasserstoffatome mit den funktionalisierten Gruppen (C-OH und COC) zu Wasser. Diese Reaktionsstellen stehen den Vanadium-Ionen nicht mehr zur Verfügung, dies zeigt sich in der Reduzierung der Coulomb'schen Effizienz der Zelle.

Das Potential für die Anwendung von Metallen hat die Bipolarplattenentwicklung in der Brennstoffzellentechnik gezeigt. Neben höherer elektrischer Leitfähigkeit und höheren mechanischen Festigkeiten im Gegensatz zu Graphitkompositmaterialien¹⁶⁸ lassen sie sich einfacher und im Hinblick auf die Massenproduktion kostengünstiger herstellen und verarbeiten⁸. Elektrisch leitfähige Beschichtungen für Bipolarplatten lassen sich im Allgemeinen in zwei Gruppen^{126,297} einteilen: kohlenstoffbasierte und metallische. In die Kategorie der kohlenstoffbasierten Schichten fallen Graphit, leitfähige (ex- und intrinsische) Polymere und

Diamant-ähnliche Kohlenstoffe^{232,275} (engl.: Diamond-like carbon - DLC). Die metallischen Schichten beinhalten Edelmetalle, Metallnitride, -karbide, -silicide¹⁴³ oder -boride.

Die aus der Brennstoffzellentechnik bewährten Materialkombinationen lassen sich nicht direkt für die Redox-Flow-Elektroden übertragen. Bedingt durch die stark korrosive Elektrolytart sind korrosionsstabile, leitfähige, porenfreie und mit dem Substrat eine gute Adhäsion aufweisende Schichten notwendig. Weitere Anforderungen sind Kapitel 2.4.2.1 aufgeführt.

Der hauptsächliche Einsatzzweck von Metallen in Redox-Flow-Batterien ist die Optimierung der Redox-Reaktionen und die Verringerung des durch die Elektrolyse des Elektrolyten verursachten Energieeffizienzverlusts in einer Zelle. Dabei können neben Edelmetallen auch Refraktärmetalle oder Übergangsmetalle zum Einsatz kommen.

Bereits 1987 zeigte Skyllas-Kazacos²⁴², dass durch galvanische Abscheidung metallischer Materialien (Pt^{4+} , Pd^{2+} , Au^{4+} , Mn^{2+} , Te^{4+} , In^{3+} and Ir^{3+}) am Graphitfilz eine erhöhte katalytische Eigenschaft sowie eine verbesserte Reversibilität erzielt werden konnte. Bei Ir-modifizierten Filzen konnte dies auch von einer weiteren Forschergruppe bestätigt werden, neben einer verbesserten Energieeffizienz um 5 % konnte auch die Leitfähigkeit um 25 % von Ir-modifizierten Filzen im Vergleich zu unmodifizierten Filzen erreicht werden²⁹⁵. Wang zeigte 2007²⁹⁶ mit EIS Messungen von Co^{2+} - und Mn^{2+} -beschichteten Filzen, dass durch die Modifizierung der Ladungstransferwiderstand bzw. der Ladungsdurchtritt vom Elektrolyten zur Elektrode hin reduziert werden kann. Eine Modifizierung des Filzes mit Berlinerblau (Eisen-Hexacyanoferrat) zeigte zwar eine deutliche Steigerung der Energieeffizienz (12 %), jedoch war der abgeschiedene Komplex nicht stabil und veränderte sich mit zunehmender Zyklenzahl³⁰⁷.

Eine weitere mit Übergangsmetallen katalytisch veränderte Elektrodenoberfläche (Peakpotentialabstand von 50 mV) zeigt die Veröffentlichung von Gonzalez¹⁰⁵, in der Bismut mit 1 at % als Nanopartikel auf der Oberfläche abgeschieden wurde. Somit konnte durch Verwendung von Bismut die an normalen Filzen irreversible ablaufende $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ -Reaktion zu einer über reversiblen katalysiert werden. Eine weitere Möglichkeit, die aufgrund der geringen Überspannung für die HER jedoch nur auf der Kathode der VRFB eingesetzt werden kann, ist eine Beschichtung des Graphitfilzes mit Platin bzw. CNT-geträgerten Platin-Nanopartikeln. Dadurch lässt sich eine Effizienzsteigerung von ~10 % bei 30 mA cm^{-2} erreichen¹³⁴. Aber auch Modifizierungen mit bimetallicen Katalysatoren⁸⁸ CuPt_3 zeigen optimale Aktivitäten für die $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ -Redoxreaktion.

Neben der Aufbringung rein metallischer Materialien zur Effizienzsteigerung zeigen die Veröffentlichung von Wu³⁰⁶ und Kim¹⁵³ die Beschichtung der Elektroden mit Metalloxiden (PbO_2 bzw. Mn_3O_4). Diese zeigen eine höhere Energieeffizienz und eine bessere Reversibilität der anodischen und kathodischen Teilreaktionen im Vergleich zu nicht modifizierten Elektroden.

Eine Veröffentlichung von Liu¹⁸³ untersucht den Einsatz von metallischen Substraten (Titan) als Elektroden- bzw. Bipolarplattenmaterial in All-Vanadium-Redox-Flow-Batterien. Zur Erhöhung der chemischen Stabilität wurde eine Carbonschicht durch elektrolytische Abscheidung aus einer Flüssigsalzlösung ($\text{LiCl-KCl-K}_2\text{CO}_3$) auf dem metallischen Substrat erzeugt. Die an dieser Oberfläche ablaufende $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ -Umwandlung konnte als quasireversibel detektiert werden, allerdings zeigt sich für die $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ -Reaktion ein nur schwach ausgeprägter Reduktionspeak. Dieser Prozess wurde somit als irreversibel angenommen. Als einen entscheidenden Faktor für die Langlebigkeit eines Systems mit solchen Platten wurde die genaue Überwachung des Anodenpotentials aufgeführt, da sich bei chronoamperometrischen Messungen bei Potentialen ab 1,75 V vs. NHE bereits nach 5 h gravierende Degradationen in der Schicht zeigten. Für die Untersuchung bei 200 mV Überspannung zum Potential der VRFB Kathode traten diese Degradationen nach 3 h noch nicht auf.

Verschiedene Patente weisen auf die metallischen Substrate mit kohlenstoffhaltigen Beschichtungen hin. Dazu ist vor allem ein koreanisches Patent²³² zu nennen, das vier Monate

nach Beantragung des Fraunhofer-internen Projektes angemeldet wurde. Bisher existieren allerdings noch keine Veröffentlichungen, mit Ausnahme der von Caglar⁴³ und Richards²³¹ welche die Anwendbarkeit von a-C:H:Me-beschichteten Metallen in VRFB zeigen.

2.4.3 Wasserstoffentwicklung an Oberflächen

Die Wasserstoffentwicklungsreaktion findet per Definition bei Standardbedingungen an Platin bei 0 V statt. Dieses Potential ist als Referenzpotential in der Literatur unter SHE bzw. NHE zu finden. Als Überspannung wird die Potentialdifferenz der HER zwischen einer reversiblen Wasserstoffelektrode und dem zu untersuchenden Material definiert³⁰.

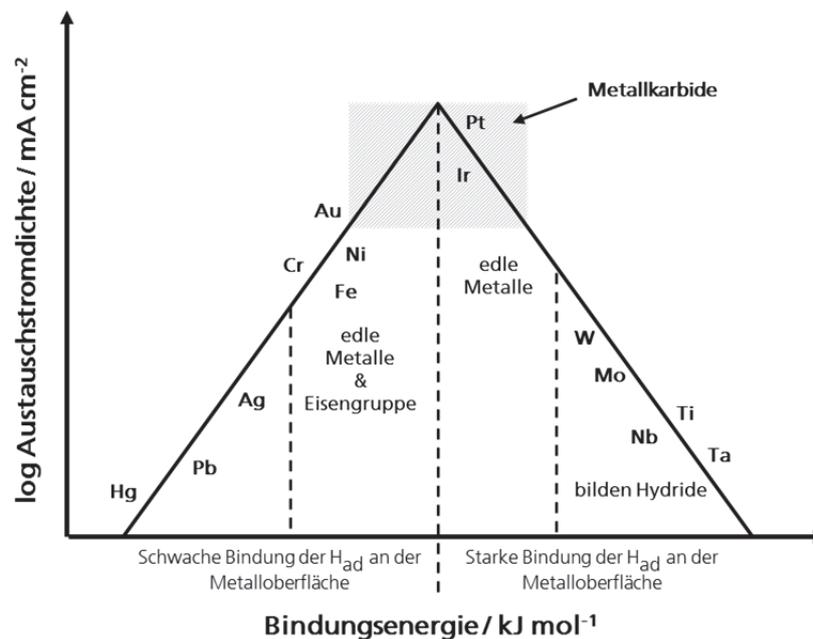


Abbildung 2.21: Qualitative Darstellung der Austauschstromdichten für die elektrolytische Wasserstoffentwicklung gegenüber der Metall-Wasserstoff-Bindungskraft der Zwischenstufe^{41,52,55,56,154,240,282}

1931 wurde erstmals der Einfluss des Elektrodenmaterials auf die HER von Butler⁴¹ untersucht. Nach dem Sabatier-Prinzip ist eine geringe Wasserstoffabscheidungsüberspannung bei Metallen zu finden, die weder eine zu starke Bindung zwischen adsorbierten Wasserstoffatomen auf der Oberfläche noch eine zu geringe Bindung aufweisen¹³⁷. Parson^{212,213} kalkulierte eine Kurve, welche die Austauschstromdichte der Wasserstoffabscheidung gegen die Bindungskräfte der Zwischenstufe (M-H_{ad}) aufträgt. Die Bezeichnung dieser Darstellungsart wird aufgrund ihres Aussehens als Vulkan-Plot bezeichnet (siehe Abbildung 2.21).

Die Überspannungen steigen mit zunehmender Stromdichte linear an. Bei Legierungen mit Refraktärmetallen (z.B. Ti, V, Cr) wird die Kinetik der Wasserstoffabscheidung von den zu legierenden Metallen dominiert. Daher können für Legierungen die Wasserstoffabscheidungsüberspannungen ähnlich denen der Reinetalle angenommen werden^{85,86}. Bei Materialien wie Gold, Platin und Silber zeigt sich ein größerer Einfluss der Zusammensetzung der mit dem Elektrolyten in Verbindung stehenden Oberfläche. Wird ein Silbersubstrat mit Platin beschichtet verändert sich das Zyklovoltammogramm mit zunehmender Schichtdicke (Monolagen von Platin) in Richtung reinen Platins. Defekte der Schicht verhindern allerdings die elektrochemische Angleichung an eine reine Platinoberfläche²⁸⁰.

Neben dem Einfluss des Materials auf die Wasserstoffabscheidung konnten auch Oberflächenbehandlungen wie z.B. die Elektropolitur eine Erhöhung der Überspannung hervorrufen^{30,206}.

Tabelle 2.4 zeigt eine Auswahl von Metallen und deren Überspannungen in sauren Medien. Die Überspannung wird mit negativem Vorzeichen versehen, um kathodische Richtung darzustellen.

Tabelle 2.4: Wasserstoffentwicklungsüberspannungen für ausgesuchte Reinelemente im Vergleich zu Graphit

Metall	Wasserstoffentwicklung		Quelle
	Überspannung	Stromdichte	
Chrom	$\eta_{\text{H}} = -0,42 \text{ V}$	-1 mA/cm ²	Rüetschi ²⁴⁰
Gold	$\eta_{\text{H}} = -0,12 \text{ V}$	-1 mA/cm ²	Rüetschi ²⁴⁰
Graphit	$\eta_{\text{H}} = -0,55 \text{ V}$	-0,1 mA/cm ²	Vetter ^{288,289}
Silber	$\eta_{\text{H}} = -0,50 \text{ V}$	-0,1 mA/cm ²	Vetter ^{288,289}
Titan*	$\eta_{\text{H}} = -0,63 \text{ V}$	-1 mA/cm ²	Ezaki ⁸⁶
Vanadium*	$\eta_{\text{H}} = -0,47 \text{ V}$	-1 mA/cm ²	Ezaki ⁸⁶
Wolfram	$\eta_{\text{H}} = -0,25 \text{ V}$	-0,1 mA/cm ²	Vetter ^{288,289}

Die Wasserstoffentwicklung setzt sich aus mindestens einem Ladungstransfer-Schritt und weiteren chemischen Reaktionsschritten zusammen und kann mit zwei verschiedenen Reaktionsmechanismen beschrieben werden^{119,245,278}. Dabei ist die Adsorption des Protons aus der Lösung der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt²⁸⁹.

Der Wasserstoffbildung liegen folgende Reaktionsmechanismen zugrunde:

Volmer-Tafel-Mechanismus:



Volmer-Heyrowsky Mechanismus:



Die Wasserelektrolyse läuft in sauren Medien nach folgender Reaktionsgleichung ab.



Die Überspannung der Wasserstoffentwicklung in Schwefelsäure an Quecksilberelektroden zeigt sich unabhängig vom pH-Wert der Lösung. Das weist darauf hin, dass die Protonen für die Wasserstoffentwicklung durch die Elektrolyse des deionisierten Wassers geliefert werden (Gleichung 65) und erst ab einer 24 %-igen Konzentration von Schwefelsäure beeinflusst die H⁺-Konzentration die Überspannung⁸⁴. Dabei nimmt die Überspannung kurz um ~20 mV zu und fällt danach linear mit zunehmender Konzentration der Protonen in der Lösung ab²³. Hingegen zeigen Untersuchungen an Graphitelektroden von Sun²⁶⁹ und Chen⁵¹, dass die Wasserstoff-

* Als Legierungselement in einer Eisenbasis-Legierung

entwicklung eine direkte Proportionalität zur elektrochemisch aktiven Fläche der getesteten Proben aufweist und sich auch eine Abhängigkeit des gebildeten Wasserstoffs vom pH-Wert der Schwefelsäure erkennen lässt.

2.5 Elektrochemische Rastermikroskopie

2.5.1 Allgemein

Die Limitierung eines Lichtmikroskops ist die Wellenlänge des sichtbaren Lichts (380 nm – 790 nm). Die Raster-Elektroden-Mikroskopie (REM) ermöglicht eine weitaus höhere Auflösung, allerdings ist die Probenpräparation meist aufwendig und die Untersuchungen im Vakuum durchzuführen. Eine weitere Methode ist die Raster-Kraft-Mikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy - AFM) oder die Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM), die in Flüssigkeiten oder elektrochemischen Zellen eingesetzt werden kann. Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Topographie mit einer über die Oberfläche geführten Nadel bestimmt. Die STM-Technologie, für die Binnig und Rohrer 1986 den Nobelpreis erhielten²⁸, arbeitet im Gegensatz zu den normalen Rasterkraftmikroskopen mit einer leitfähigen Spitze. Die STM ist die einzige Methode, die die atomare Auflösung einer in einem Elektrolyten befindlichen Oberfläche durch die Detektion des Tunnelstroms, der zwischen dieser leitfähigen Spitze und der Probe fließt, bestimmen kann¹⁶.

Die elektrochemische Rastermikroskopie (engl.: Scanning Electrochemical Microscopy – SECM) gehört wie die STM bzw. elektrochemische STM (ESTM) zur Gruppe der Scanning-Probe-Techniken. Das SECM-System (siehe Abbildung 2.22) beinhaltet, wie die meisten elektrochemischen Versuchsanordnungen, eine Referenzelektrode, eine Gegenelektrode und mindestens eine Arbeitselektrode (abhängig von der SECM-Methode). Die Ultra-Mikro-Elektrode (UME - Platindraht mit einem Glasmantel) wird mithilfe eines xyz-Positioniersystem mit einem Abstand (x) über die Probenoberfläche gefahren. Dieses Positioniersystem ist aus einem Schrittmotor und einem Piezo-Würfel aufgebaut²⁴⁹.

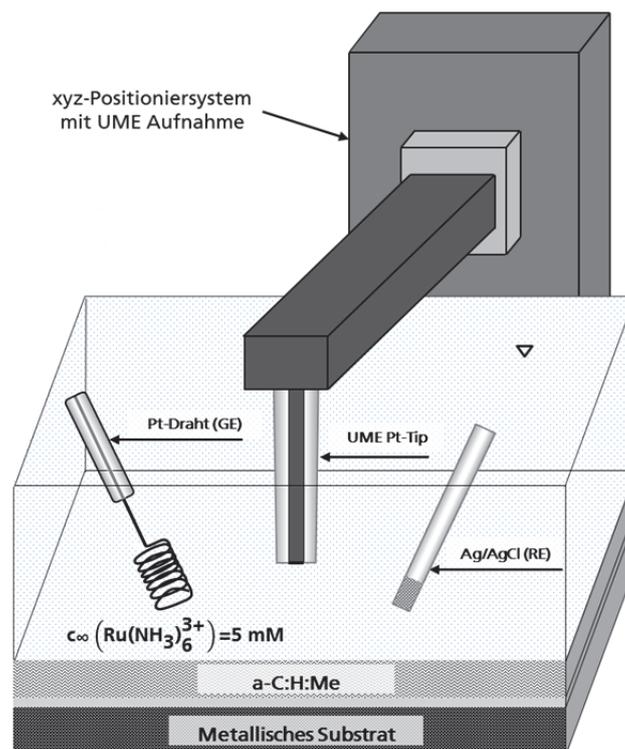


Abbildung 2.22: Schematischer Aufbau einer SECM-Versuchsanordnung, mit RE, GE, AE 1 (Probe) und AE 2 (UME)

Im Gegensatz zu der leitfähigen Rasterkraftmikroskopie (c-AFM) und der Rasterkelvinsonde (SKP) befindet sich die UME der SECM in dem Elektrolyten⁷⁵ und die Veränderungen im Faraday'schen Strom liegenden elektrochemischen Reaktionen zu Grunde. Dazu wird dem Elektrolyten ein Redoxmediator¹⁸ zugegeben (z.B. Ferrocene methanol⁺⁰, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$, Methyleneblau, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$). In dieser Arbeit soll davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Redoxmediator um die oxidierte Form des Rutheniumhexammins handelt. Seit der Einführung der SECM-Methode durch Bard 1989¹⁴ wurden verschiedene Methoden eingeführt (FB-SECM¹⁶⁴, GC-SECM¹⁸⁹, RC-SECM⁷², AC-SECM^{75,76}), auch Kombinationen mit der AFM-Technik sind in der Literatur zu finden (AFM-SECM)⁷³.

2.5.2 SECM Modi

Der amperometrische Feedback-Modus erlaubt die Unterscheidung von leitfähigem und isolierendem Material (siehe Abbildung 2.23). Dabei wird der Elektrode (meist als Tip bezeichnet) das Reduktionspotential der Redoxspezies aufgeprägt, bei Rutheniumhexammin liegt dieses bei $-350 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$, wobei die Probe unpolarisiert am OCP liegt. Wie hoch der Strom in der Lösung ist, hängt von der Größe der Elektrode und der Konzentration der Lösung ab²⁴⁹. Um die Handhabung solcher Elektroden zu optimieren, kann die Konzentration des Elektrolyten an die Elektrodenfläche angepasst werden.

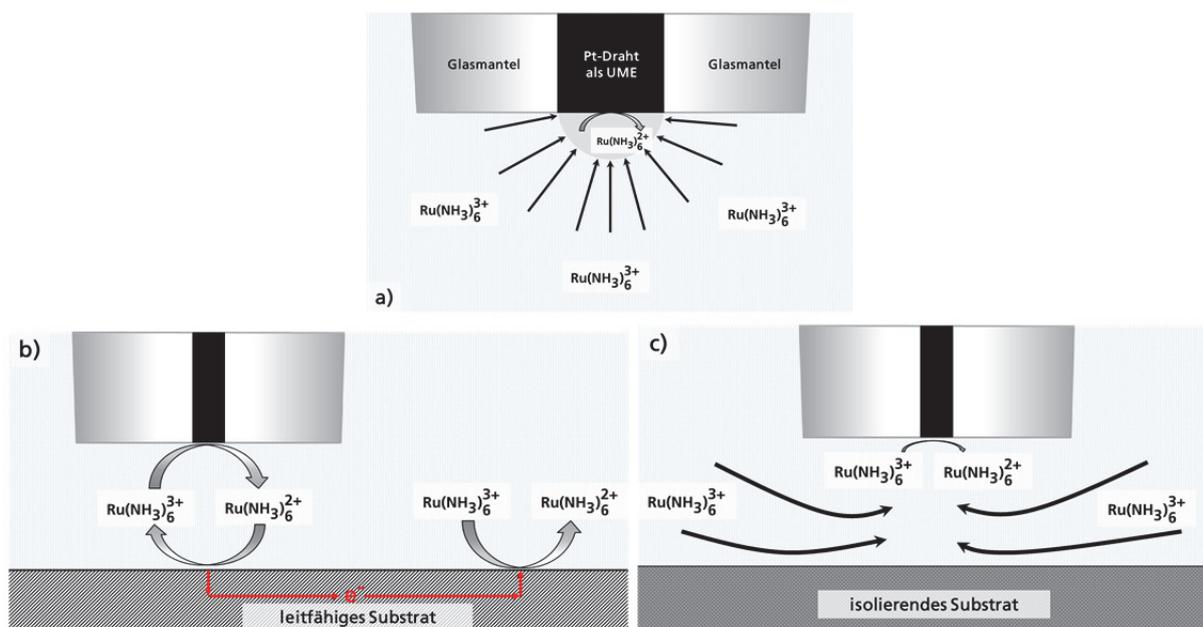


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung des SECM-Prinzips; a) ungestörte hemisphärische Diffusion an einem SECM-Tip weit entfernt von der Oberfläche in der Lösung, b) positiver Feedback in der Nähe einer elektrisch leitfähigen Oberfläche, c) gestörte Diffusion und somit negativer Feedback in der Nähe eines isolierenden Materials¹⁸

In Abbildung 2.24 ist beispielhaft ein CV-Diagramm einer Pt-UME in 5 mM Rutheniumhexammin dargestellt. Dabei entspricht der diffusionskontrollierte Reduktionsstrom in der Lösung bei -350 mV dem Durchmesser eines perfekten Kreises (hier $\sim 9,8 \mu\text{m}$).⁷⁴

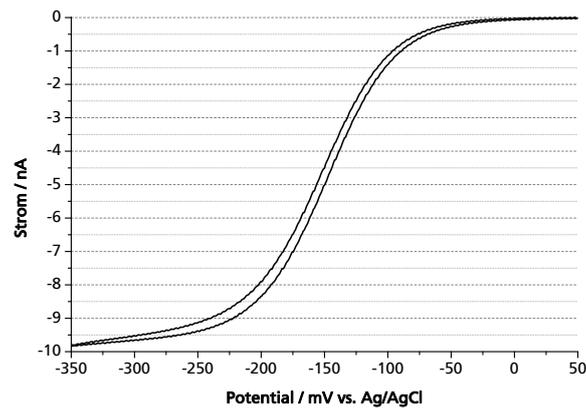


Abbildung 2.24: CV einer UME in 5 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ in 100 mM KCl

Beim Heranführen des Tips an die Probenoberfläche wird ein für isolierende Materialien negatives Feedback und ein für leitfähige Substrate positives Feedback detektiert¹⁵ (siehe Abbildung 2.25). Dieses Heranführen und gleichzeitige Detektieren des Stroms am Tip wird als Annäherungskurve bezeichnet. Bei einem isolierenden Material ist die Reaktion gestört und der Faraday'sche Strom kann nur durch die in den Spalt zwischen Probe und Tip diffundierten aktiven Substanzen erzeugt werden (siehe Abbildung 2.23). Erreicht der Tip den Isolator läuft der Strom gegen Null²⁴⁹.

Ein positives Feedback stellt sich an leitfähigen Substraten ein. Die detektierte Stromerhöhung resultiert aus dem Recyclingeffekt, bei dem das am Tip reduzierte Redoxmediator-Molekül wieder an der Probe oxidiert wird. Als Bedingung für diesen Effekt müssen die an dem Substrat generierten Elektronen in einer außerhalb der UME und dessen Glasmantels stattfindenden Reduktionsreaktion verbraucht werden (vgl. Abbildung 2.23c)²⁰². Die so ausbleibende Verarmung erhöht den Faraday-Strom mit zunehmender Annäherung des Tips an die Oberfläche. Im Grenzfall erreicht der Tip die Oberfläche und der Strom steigt schlagartig an. Den jeweils maximalen bzw. minimalen Wert wird der Strom in realen Anwendungen nicht erreichen, da durch leichte Neigung der Probe oder des Tips der Glasmantel die Oberfläche zuerst berührt und sich somit keine vollständige Diffusionsblockade bzw. widerstandslose elektrische Leitung einstellen kann²⁴⁹.

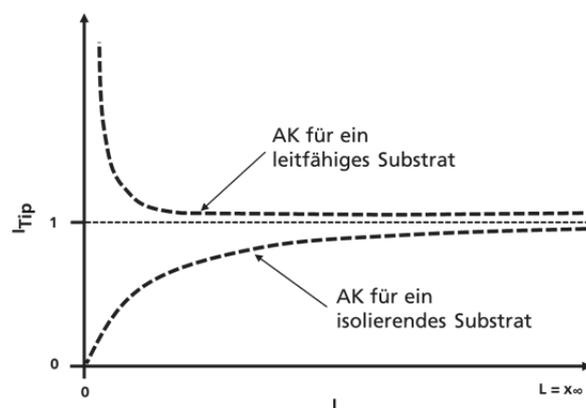


Abbildung 2.25: Schematische Darstellung der Annäherungskurven eines SECM-Tips an ein leitfähiges bzw. isolierendes Substrat, angelehnt an Bard¹⁸

Abbildung 2.25 zeigt eine Annäherungskurve für ein leitfähiges (positives Feedback) und ein isolierendes Material (negatives Feedback). Dabei wird der normierte Strom $I_{\text{Tip}} = i_{\text{Tip}}(x)/i_{\text{Tip},\infty}$ gegenüber dem normierten Elektrodenabstand von der Oberfläche $L = x/r_{\text{Tip}}$ aufgetragen,

welcher durch das Verhältnis des Elektrodenabstands von der Oberfläche x zum Elektrodenradius r_{Tip} bestimmt wird. I_{Tip} stellt das Verhältnis des Stroms am Tip $i_{\text{Tip}}(x)$ dar, $i_{\text{Tip},\infty}$ gibt den Strom am Tip im Elektrolyten weit entfernt von der Oberfläche an.

Im Vergleich zum Feedback-Modus wird bei der GC-SECM dem Elektrolyt kein zusätzlicher Redox-Mediator zugesetzt. Auch besteht bei dieser Methode die Möglichkeit des Einsatzes in höheren Elektrolytkonzentrationen. Dabei arbeiten Tip und Probe gegensätzlich, da die Spezies, die am Substrat erzeugt werden können am Tip reagieren. Die orts aufgelöste katalytische Aktivität lässt sich als Tip-Strom darstellen. Dieser Modus wird als Substrat-Generator-Tip-Kollektor (SG-TC) Modus bezeichnet. Dabei steigt der Tip-Strom kontinuierlich, da das Substrat dauerhaft die zu reagierenden Spezies produziert²⁴⁹.

Werden am Tip die Redoxspezies generiert, welche durch den Spalt zum Substrat diffundieren und dort wieder reagieren, spricht man vom Tip-Generator-Substrat-Kollektor (TG-SC) Modus. Dabei wird durch die Stromdichteverteilung der Probe die orts aufgelöste elektrochemische Aktivität angegeben. Aufgrund der meist weitaus größeren Probe existiert ein relativ hohes Hintergrundrauschen, welches die geringen Stromunterschiede überschattet²⁴⁹. Ein deutlicher Vorteil dieses Modus ist die Abhängigkeit der Diffusion der erzeugten Redoxspezies vom Abstand des Tips zur Elektrode, somit lässt sich die Kinetik der Systeme direkt untersuchen¹⁸⁹. Mit Gleichung 82 lässt sich der Zusammenhang der Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht (δ) in Abhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten (D) und der Verweilzeit (t) der Redoxspezies im Spalt zwischen UME und Probe beschreiben.

$$\delta = \sqrt{\pi \cdot D \cdot t} \quad (66)$$

Um bei der Untersuchung lokaler elektrochemischer Aktivität, z.B. bei der Entwicklung von Elektrokatalysatoren für PEMFCs, von den Nachteilen der GC-SECM unbeeinflussbar zu sein, wurde die sogenannte RC-SECM (engl.: Redox-Competition-SECM) von Eckhard und Schuhmann⁷² in 2006 entwickelt und am Beispiel der Reduktionsreaktion von Sauerstoff an Gold dargestellt. In diesem Modus wird sowohl am Tip als auch am Substrat die Redoxspezies reduziert (am Beispiel Sauerstoff). Dabei wird, wie auch im SG-TC-SECM Modus, der Tip-Strom für die Detektion der lokalen elektrochemischen Aktivität verwendet, wobei hier eine Verringerung im Reduktionsstrom eine erhöhte Aktivität des Substrats zur Ursache hat. Dabei wird anders als bei der GC-SECM und FB-SECM durch einen kurzen anodischen Polarisations(im)puls am Tip Sauerstoff im Spalt zwischen UME und Probe durch die Elektrolyse eines sauerstofffreien Elektrolyten erzeugt. Durch die darauffolgende Polarisation des Tips auf kathodisches Sauerstoffreduktionspotential steht die Reduktionsreaktion des Sauerstoffs am Tip in Konkurrenz zu der Reduktionsreaktion an der Probe, die auch auf einem Sauerstoffreduktionspotential gehalten wird^{72,249}.

Neben den hier genannten Methoden soll ein weiterer Modus der SECM-Messtechnik erläutert werden, die AC-SECM.^{75,76} Wie bei der elektrochemischen Impedanzmessung (EIS) wird auf der Arbeitselektrode ein frequenzabhängiges Potentialsignal (± 50 mV Potentialauslenkung vom Ruhezustand) aufgeprägt und die Stromantwort sowie die Phasenverschiebung aufgenommen.⁷⁶ Dabei ist der Vorteil der Impedanzmessungen, dass der Zustand der Probenoberfläche durch die kurzzeitigen Potentialveränderungen nicht gestört wird. Anders als bei lokalen elektrochemischen Impedanzmessungen (LEIS)¹⁷⁶ (5-Elektroden mit Doppel-Pt-Elektrode) wird für die AC-SECM eine einfache UME (Platindraht mit Glasmantel) benötigt⁷⁵. Zudem benötigt die AC-SECM keine zusätzlichen Redoxmediatoren im Elektrolyten, die Abhängigkeit des Antwortsignals der Spaltdicke bzw. des Abstands der UME von der Probe lässt Rückschlüsse auf die Topographie der Oberfläche oder auf elektrochemische Aktivitäten zu. Ähnlich wie im Feedback-

Modus zeigt auch der AC-SECM-Modus eine Annäherungskurve, die vergleichbar mit dem amperometrischen Feedback-Modus ist⁷⁵.

$$\frac{R(\infty)}{R(x)} = \frac{i_{\text{Tip}}(x)}{i_{\text{Tip},\infty}} \quad (67)$$

mit dem Lösungswiderstand $R(\infty)$ dem Lösungswiderstand in der Nähe der Probe $R(x)$, dem Strom am Tip in der Lösung ($i_{\text{Tip},\infty}$) und in der Nähe der Probe $i_{\text{Tip}}(x)$.

Somit sind für leitfähige Substrate positive und für isolierende negative Feedbacks zu erwarten. Allerdings zeigen Untersuchungen von Eckhard und Schuhmann⁷⁵, dass hohe Frequenzen (~33 kHz) einen größeren Abstand der UME zur Probe simulieren, wohingegen niedrige Frequenzen (~1,3 kHz) auch bei leitfähigen Substraten negative Feedbacks zur Folge haben. Zur Erklärung des Verhaltens bei leitfähigen Substraten existiert derzeit noch kein exaktes Modell, allerdings wird angenommen, dass die Überlagerung der frequenzabhängigen ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten, die Doppelschichtkapazität der Elektrode, die Größe und Geometrie der Elektrode sowie die Größe und Beschaffenheit der Probe die Werte beeinflussen.

2.5.3 Korrosions- und Defektanalyse mittels SECM

Die elektrochemische Rastermikroskopie liefert eine leistungsstarke Methode, Korrosionseffekte ortsaufgelöst bis in den Mikrometerbereich zu analysieren. Dabei besteht die Möglichkeit, den Redox-Mediator so auszuwählen, dass er eine Reaktion mit der Probe eingeht (z.B. Ferrocyanide mit Eisen-Ionen bilden Eisen-Hexacyanoferrat) oder ausschließlich zur Analyse leitfähiger und nicht leitfähiger Bereiche herangezogen wird, aber auch eine pH-abhängige Korrosion lässt sich mit dem GC-SECM Modus detektieren³⁰⁰. Durch den Verzicht auf einen Redox-Mediator können die elektrochemischen Korrosionsprozesse des Substrats mit dem Elektrolyten direkt analysiert werden. Untersuchungen an Eisen in neutralen Lösungen (0,1 M NaCl) zeigten eine mit abnehmendem Abstand zunehmende Konzentration der Fe^{2+} -Ionen im Elektrolyten. Zudem wurde mit dem Heranführen der UME an die Probe eine Reduktion des kathodischen Korrosionsstroms, welcher der Abnahme gelösten Sauerstoffs in der Lösung entspricht, festgestellt²⁰. Durch die Applizierung einer zeitlich modulierten Potentialanregung bei der AC-SECM lässt sich das Korrosionsverhalten in Abhängigkeit von der Frequenz bei veränderlichen Umgebungen darstellen. Dabei kann diese Methode zur Untersuchung von Korrosionsschutzschichten von Kupfer bzw. durch Zugabe von Inhibitoren^{243,210,259} verwendet werden. Auch lassen sich Lochfraßeffekte in Oxidschichten auf V4A-Stahl (1.4571)⁷⁴ oder auf einer Nickel-Titanlegierung (Nitinol)²⁵⁰ ortsaufgelöst darstellen. Dazu zeigen Untersuchungen mit 4D-AC-SECM an organischen Beschichtungen auf Edelmetallen von Eckhard und Schuhmann⁷⁶, dass mechanisch eingebrachte Defekte aufgrund veränderter ionischer Leitfähigkeit über den Löchern größer dargestellt werden, als sie tatsächlich sind. Bei großen Defekten in Schichten, die nahe beieinander liegen, zeigen hohe Frequenzen im Bereich von 33 kHz keine Vermischung der Stromantworten der benachbarten Löcher. Allerdings konnte bei elektrochemisch erzeugten Oberflächenveränderungen nur bei geringen Frequenzen (bis ~1 kHz) ein Unterschied zu den umliegenden Material festgestellt werden.

Neben der Untersuchung von Korrosion als Folge anodischer Metallionbildung, Reduzierung des kathodischen Korrosionsstroms sowie der pH-Wert-Verschiebung, ermöglicht es die SECM-Technik, Defekte, wie sie in PVD-Schichten durch den Abscheidungsprozess entstehen, zu detektieren. Dazu zeigten Nebel und Schuhmann²⁰¹, dass eine von hinten mit SO_2 begaste PTFE-Membran, die topseitig mit einer DLC-Schicht beschichtet wurde, an den Pinholes eine erhöhte elektrochemische Aktivität aufwies. Jedoch konnte in der Literatur^{42,247,313} postulierte hohe

Reversibilität für $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ und $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ an N-dotierten DLC-Schichten auf Silizium-Wafern nicht bestätigt werden. Zusätzlich zu der sehr langsamen Elektroden-Kinetik wurde auch ein hoher IR-Drop festgestellt. Durch weitere Untersuchungen stellte Nebel fest, dass Annäherungskurven mit Rutheniumhexammin als Redoxmediator in erste Linie positives Feedback zeigten, jedoch durch den Austausch des Mediators gegen $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ auch negative Feedbacks detektiert wurden. Nach Chen⁴⁹ ist die Reaktion Rutheniumhexammin nahezu unabhängig von der Oberflächenchemie, allerdings zeigt Hexacyanoferrat einen deutlichen Einfluss der Reaktionskinetik auf die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche. Daher folgt die Annahme, dass die unterschiedlichen Annäherungskurven auf Bereiche mit variierendem sp^2/sp^3 -hybridisierten C-Atom-Verhältnissen zurückzuführen sind²⁰¹.

3 BIPOLARPLATTENMATERIALIEN FÜR VRFBS

3.1 Vergleichsmaterialien

Als Standard-Bipolarplattenmaterial wird in den derzeitigen VRFB-Systemen Graphit bzw. Graphitkomposit eingesetzt. Das für diese Arbeit ausgewählte Material ist ein Graphitkomposit der Firma Schunk mit der Bezeichnung FU 4369. Dieses Material zeigt laut Datenblatt einen spezifischen Widerstand (in-plane) von $9 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ und (through-plane) von $19 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, was einer spezifischen Leitfähigkeit von $111,11 \text{ S cm}^{-1}$ bzw. $52,63 \text{ S cm}^{-1}$ entspricht. Die in Vierleiter-technik gemessenen Widerstände und die daraus mittels der Van-der-Pauw-Methode (Gleichung 84) berechneten spezifischen Leitfähigkeiten* sind größer als die von Schunk im Datenblatt angegebenen Werte. Dies kann durch Nichtberücksichtigung der Übergangswiderstände sowie durch die im Datenblatt beschriebene Chargen-Abhängigkeit zustande kommen. Als weiteres Referenzmaterial wurde CVD-Diamant ausgewählt, welches bekanntermaßen hohe Überspannungen für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) und Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) aufweist. Hier wird diese Probe als BDD (Bor-dotierter Diamant auf Niob) bezeichnet, dessen Leitfähigkeit deckt sich mit der in der Literatur³¹⁸ gefundenen von $\sim 100 \text{ S cm}^{-1}$.

Tabelle 3.1: Übersicht Vergleichsmaterialien inkl. Leitfähigkeitswerte (Vierleitermesstechnik)

Material	Probendicke [mm]	spezifische Leitfähigkeit [S cm^{-1}]	gemessener Widerstand [$\text{m}\Omega$]
1.4301	5	93,10	4,74
3.7165	5	24,15	18,27
3.3535	4,6	77,24	6,21
Graphitkomposit	3,3	155,49	4,30
BDD	2	98,67	11,18
Wolfram 99,96%	0,1	2764,86	7,98
Titan 99,6%	0,25	653,25	13,51
Silber 99,9%	0,25	1935,40	4,56

Die Substratmaterialien mit einer Probendicke von $\sim 5 \text{ mm}$ weisen Leitfähigkeiten im Bereich von $24\text{-}93 \text{ S cm}^{-1}$ auf. Die Titanlegierung (3.7165) zeigt hier einen deutlich höheren Widerstand, der auf die Eigenschaft des Titans zurückzuführen ist, welches eine dichte isolierende Oxidschicht auf der Oberfläche ausbildet.

Neben den Substratmaterialien wurden auch Wolfram, Titan und Silber untersucht, die als Dotierungselemente oder als Haftschrift zwischen a-C:H:Me-Schichten und Substrat eingesetzt

* In der Arbeit wird die „spezifische Leitfähigkeit“ bzw. der „spezifische Widerstand“ als Bezeichnung für den gemessenen elektrischen Widerstandswert, der auf die Schichtdicke der jeweiligen Proben bezogen wird, verwendet.

werden. Allen spezifischen Leitfähigkeiten liegen dieselben Berechnungen zugrunde, somit zeigt ein dünneres Wolframblech (0,1 mm) eine weitaus höhere Leitfähigkeit als eine dickere Silberplatte (0,25 mm).

3.2 a-C:H:Me-Beschichtungen

3.2.1 Materialauswahl und Kombinationen

Alle a-C:H:Me-Schichten besitzen den gleichen Schichtaufbau, wie ihn Abbildung 2.15 zeigt. Die Haftschrift (HS) besteht aus demselben Metall, welches auch zur Dotierung der a-C:H:Me-Schicht verwendet wird. Alle Abweichungen von diesen Parametern werden direkt in den Tabellen bzw. Abbildungen gekennzeichnet. Bei allen Prozessen wurden zusätzlich Referenzsubstrate beschichtet, Silizium als Substrat zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (EMPA) und ein Cr-legierter Wälzlagerstahl (1.3505) zur Bestimmung der Adhäsion der Deckschicht mittels Rockwell-Härteprüfung.

Die Auswahl und Variation der Dotierungselemente (Ti, W, V und Cr) erfolgte anhand der in Abbildung 2.21 bzw. Tabelle 2.4 dargestellten Materialien, die eine hohe bis mittlere Wasserstoffüberspannung aufweisen. Der Dotierungsgehalt wurde von 20 at % Metall, welcher sich gerade oberhalb der Perkolationschwelle befindet, auf 30 at % und weiter auf 45 at % Metall variiert. Zusätzlich wurden die Schichtdicken von 0,5 μm , 1 μm , 2 μm , 3 μm , 5 μm bis 10 μm variiert. Als Substratmaterial dienten jeweils ein nichtrostender Edelstahl (1.4301), eine Titan-Aluminium-Legierung (3.7165) sowie eine Aluminium-Magnesium-Legierung (3.3535).

Das Material 1.4301 wird in PEMFC-Anwendungen als Referenz bzw. Vergleichsmaterial verwendet. Die Titanlegierung weist aufgrund einer dichten Oxidschichten eine gute Korrosionsbeständigkeit auf. Die Aluminiumlegierung wurde im Hinblick auf den potentiell zukünftigen Einsatz in VRFBs, bei denen die Masse der Wandlereinheit ein Kriterium darstellt, untersucht.

Für die Einzelzellentests werden an Stelle der 1.4301-Substrate (Standard) mit einer Dicke von ~ 5 mm auch Proben der 1.4301-Legierung in kaltgewalztem Zustand ohne vorherigen Politurschritt beschichtet (Dicke $\sim 0,5$ mm). Dies soll zeigen, ob sich auch Materialien direkt „von der Stange“ elektrochemisch vergleichen lassen. Zudem reduziert dies deutlich die späteren Material- und Arbeitskosten einer Bipolarplatte.

Alle untersuchten Proben und deren detaillierte Aufführung der Kombinationen der genauen Schichtdicken, Dotierungsgehalte und Substrate sowie der gemessenen Widerstandswerte, spezifische Leitfähigkeiten und Haftungsklassen sind in Anhang 12.1 in Tabellen 12.1 bis 12.4 wieder zu finden.

Die graphischen Darstellungen der elektrischen Leitfähigkeiten sind in Kapitel 3.2.3 und die der Haftungsergebnisse in Kapitel 5.3.1 aufgeführt.

3.2.2 Beschichtungsprozess

Alle a-C:H:Me Schichten auf metallischen Substraten wurden auf der IST1-Anlage am Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik in Braunschweig beschichtet*. Die Ausnahmen werden im Speziellen in den entsprechenden Diagrammen bzw. Tabellen genannt.

* Die Beschichtungen wurde von Tom O'Donnel vom Fraunhofer IST im Rahmen eines Fraunhofer-Internen Projektes durchgeführt.

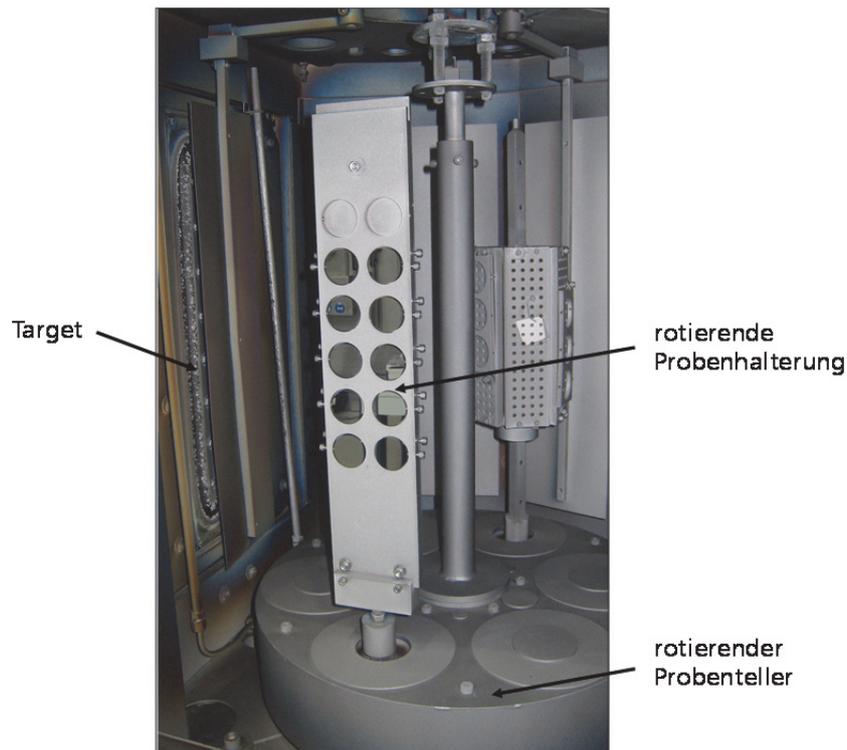


Abbildung 3.1: Versuchsbeschichtungsanlage (IST1) am Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (Quelle: Fraunhofer IST)

Alle Proben werden vor dem Beschichtungsprozess mit Heißkleber auf einer Platte fixiert und in einer automatischen Schleif- und Poliermaschine der Firma Struers geschliffen bis alle Unebenheiten durch das Zuschneiden der Proben beseitigt sind. Danach werden die Proben jeweils 5 Minuten mit einer 9 μm -, gefolgt von einer 3 μm - und abschließend mit einer 0,5 μm -Diamant-Suspension einseitig auf Hochglanz poliert. Nach der Reinigung mit deionisiertem Wasser und der Trocknung bei Raumtemperatur werden die Proben in die Beschichtungsanlage in der Probenhalterung montiert.

Die a-C:H:Me Schichten werden in einem DC-Magnetron-Sputter-Prozess bei einer Bias-Spannung von 50-250 V und einer sich einstellenden Temperatur von maximal $200\text{ }^\circ\text{C} \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschieden. Ein Argon-Ätz-Prozess wird zur Reinigung der Substratoberfläche (Gasvolumenstrom $\dot{V}_{\text{Ar}} \approx 85\text{ sccm}^*$) eingesetzt. Darauf folgt direkt eine Abscheidung einer rein metallischen Haftschrift, dessen Stärke für alle Proben $\sim 0,2\text{ }\mu\text{m}$ beträgt. Ist die gewünschte Haftschriftstärke erreicht, wird Ethin dem Prozess zugeführt (begonnen mit einem Volumenstrom von $\dot{V}_{\text{Ethin}} = 10\text{ sccm}$). Der Volumenstrom wird kontinuierlich bis auf $\dot{V}_{\text{Ethin}} \approx 50\text{ sccm}$ erhöht bis das angestrebte Atomverhältnis Metalldotierung zu Kohlenstoffmatrix erreicht ist. Dieser Bereich der a-C:H:Me Schicht wird als Gradientschicht (GS) bezeichnet ($\sim 0,2\text{ }\mu\text{m}$). Über die Dauer des Prozesses wird die Stärke der Deckschicht mit den am Ende der Gradientschicht eingestellten Parametern festgelegt. Somit wird für eine 0,5 μm a-C:H:Me Schicht eine 0,1 μm dicke, für eine 1 μm -Schicht eine 0,6 μm dicke und für eine 2 μm -Schicht eine 1,6 μm dicke Deckschicht aufgebracht. Abhängig von der a-C:H:Me Schicht beträgt die Abscheidungsrate für a-C:H:Ti Schichten $0,028\text{ }\mu\text{m min}^{-1}$, für a-C:H:W Schichten $0,044\text{ }\mu\text{m min}^{-1}$, für a-C:H:V Schichten $0,016\text{ }\mu\text{m min}^{-1}$ und für a-C:H:Cr Schichten $0,036\text{ }\mu\text{m min}^{-1}$.

* 85 ml min⁻¹

Die Prozessparameter werden individuell an die entsprechenden Dotierungsmaterialien, Substrate, Dotierungsgehalte, Schichtstärke, Einsatzbedingungen etc. angepasst und sind lediglich zur Veranschaulichung der Größenordnung anzusehen.

3.2.3 Elektrische Leitfähigkeit der a-C:H:Me Schichten auf metallischen Substraten

3.2.3.1 In-Plane-Messungen

Die elektrischen Widerstände werden durch Mittelwerte aus zehn Messungen gleicher Substrate desselben Prozesses mit gleicher Schichtdicke wiedergegeben. Die In-Plane-Messungen werden, wie in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt, durchgeführt, wobei die Pins zum Spannungsabgriff an verschiedenen Stellen zwischen den Abgreifklemmen platziert werden um die Inhomogenität der a-C:H:Me Schichten zu erfassen.

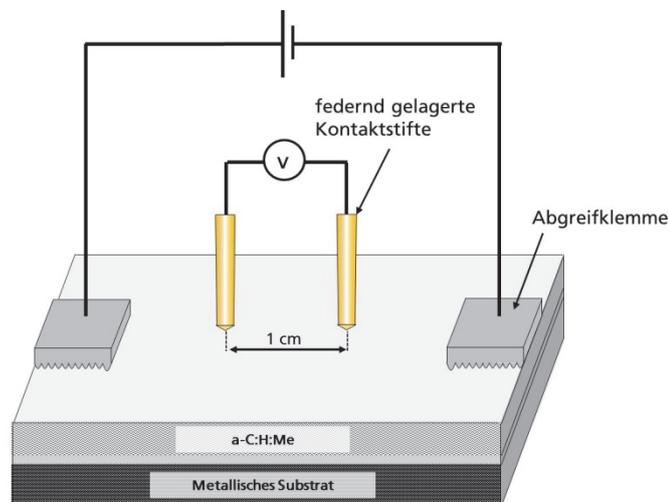


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer Vierleitermesstechnik zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Der Strom wird über Abgreifklemmen einseitig durch die a-C:H:Me Schicht in die Probe eingeleitet. Der Spannungsabgriff erfolgt mittels federnd gelagerter vergoldeter Prüfstifte, deren Enden spitz ausgeführt sind. Aufgrund der Verschleißfestigkeit und Härte der a-C:H:Me Schichten wird keine Indentierung durch die Spitzen erwartet. Die Federwege wurden für alle Versuche nahezu gleich gehalten, um eine konstante Anpresskraft für alle Messungen zu gewährleisten.

Die Flächen- und spezifischen Widerstände (Schichtwiderstände) sowie die spezifischen Leitfähigkeiten werden aus den gemessenen Widerstandswerten des Präzisionsmultimeters Metra Hit 30 M von der Firma GMC-I Messtechnik GmbH mit Hilfe der Van-der-Pauw-Methode²⁸⁵ berechnet. Diese Methode gilt nicht für unendliche Schichten, wird aber für den direkten Vergleich der Leitfähigkeitswerte von Schichten oder dünnen Bulk-Materialien verwendet.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = d \cdot \rho_{\square} = d \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \cdot R \quad (68)$$

Der spezifische Widerstand (ρ) bzw. dessen Kehrwert, die spezifische Leitfähigkeit (σ), wird als der gemessene elektrische Widerstand bezogen auf die Stärke des durchflossenen Leiters angegeben und berechnet sich aus dem Flächenwiderstand (ρ_{\square}) bzw. dem gemessenen elektrischen Widerstandswert (R).

Abbildung 3.3 zeigt die aus Gleichung 68 beschriebene lineare Abhängigkeit der gemessenen Widerstandswerte leitfähiger Beschichtungen mit einer endlichen Schichtdicke (siehe gemessene Widerstände). Werden die spezifischen Widerstandswerte über die Schichtdicke aufgetragen zeigt sich der Einfluss der schlechter leitfähigen Deckschicht auf den Schichtwiderstand. Somit wird für a-C:H:Me Schichten mit einer absoluten Schichtdicke von 0,5 μm ein geringerer spezifischer Schichtwiderstand bestimmt als für Systeme mit einer absoluten Dicke von 1 μm . Wird die Deckschicht weiter erhöht zeigt sich zwar ein Einfluss auf den gemessenen Widerstand, jedoch bleibt die spezifische Leitfähigkeit auf einem nahezu konstanten Wert. Nur die Streuung der Messwerte nimmt zu, was auf die unterschiedlichen Stromleitpfade in der höheren Schichtdicke hinweist, sodass es sich nicht mehr um einen isotropen elektrischen Leiter handelt.

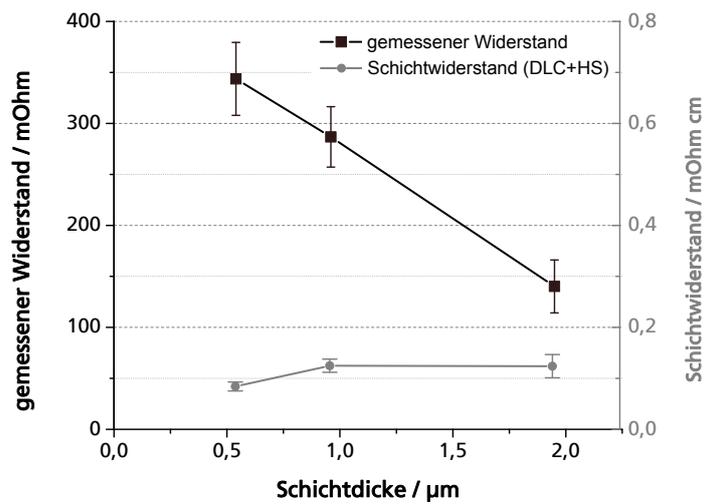


Abbildung 3.3: Gemessene und spezifische Widerstandswerte einer a-C:H:W Schicht auf Silizium mit einer Wolfram-Haftschrift (W-HS) und Wolfram-Gradientschicht (W-GS)

Abbildungen 3.4 – 3.7 zeigen auf der linken Seite die gemessenen Widerstände und deren Standardabweichung vom Mittelwert. Auf der rechten Seite sind die Mittelwerte der spezifischen Leitfähigkeiten bezogen auf die gesamte Probendicke bestehend aus Substratstärke (5 mm)*, HS ($\sim 0,2 \mu\text{m}$) und Gradientschicht ($\sim 0,2 \mu\text{m}$) und Schichtdicke (variabel) dargestellt.

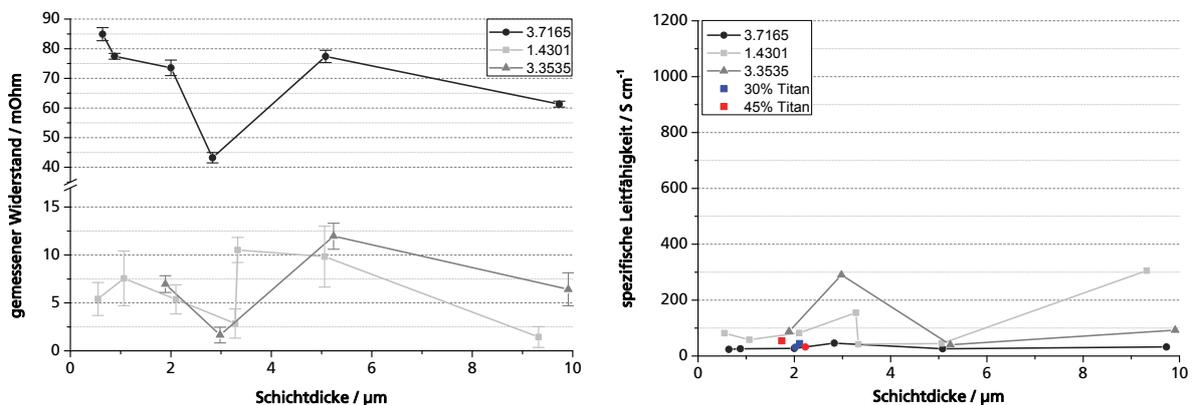


Abbildung 3.4: a-C:H:Ti – links: gemessene elektrische Widerstände inkl. Standardabweichung als Fehlerbalken; rechts: spezifische Leitfähigkeit bezogen auf Probendicke zusammengesetzt aus Substratstärke (5 mm), HS ($\sim 0,2 \mu\text{m}$) und GS ($\sim 0,2 \mu\text{m}$) und Schichtdicke (variabel)

* Die Dicke des Substrates 3.3535 wurde individuell bestimmt und die Gleichung integriert, da die Schwankung weit über 0,05 mm lag.

Für die Beschichtungen mit den Dotierungselementen W, V und Cr konnten erhöhte Leitfähigkeiten für Schichtdicken von $\sim 1 \mu\text{m}$ festgestellt werden. Diese deutlichen Anstiege der Leitfähigkeit können bei Ti-dotierten a-C:H Schichten nicht gefunden werden. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Leitfähigkeit nicht ausschließlich von der Schichtdicke abhängt, dies zeigt sich deutlich bei den Proben mit einer Schichtdicke von $\sim 3 \mu\text{m}$, die in zwei Prozessen mit denselben Parametern hergestellt wurden.

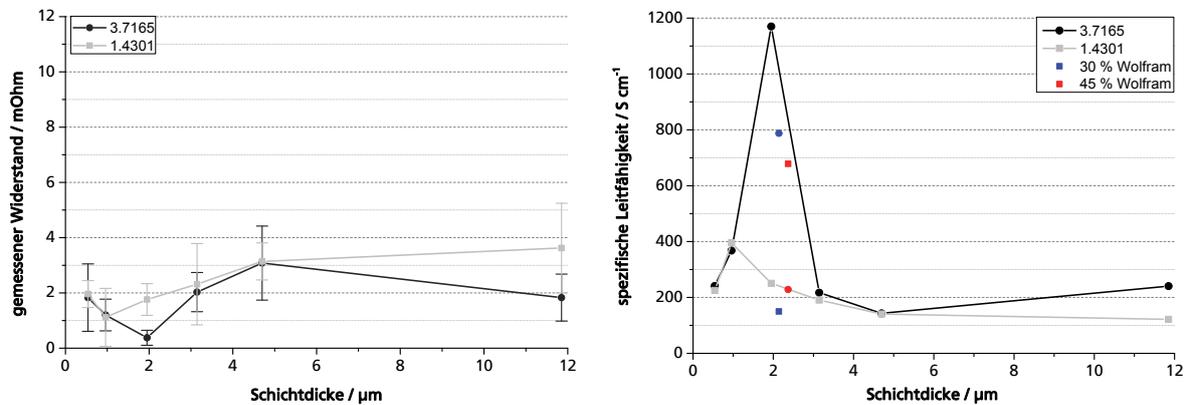


Abbildung 3.5: a-C:H:W – links: gemessene elektrische Widerstände inkl. Standardabweichung als Fehlerbalken; rechts: spezifische Leitfähigkeit bezogen auf Probendicke zusammengesetzt aus Substratstärke (5 mm), HS ($\sim 0,2 \mu\text{m}$) und GS ($\sim 0,2 \mu\text{m}$) und Schichtdicke (variabel)

Die a-C:H:V und die a-C:H:W Schichten zeigen einen deutlichen Einfluss des Gehaltes des Dotierelementes. Dabei zeigt sich für V-dotierte Schichten, dass eine höhere Leitfähigkeit von Schichten mit 30 % Vanadium erreicht werden konnte.

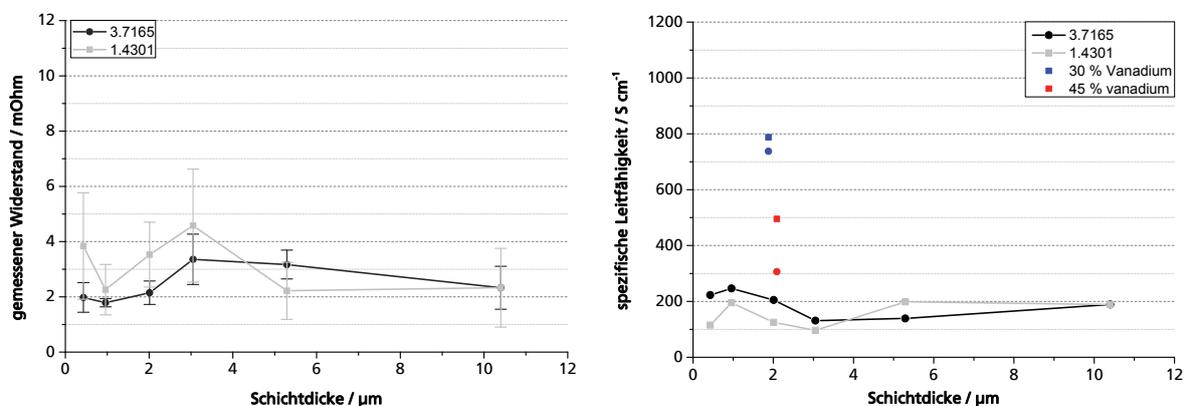


Abbildung 3.6: a-C:H:V – links: gemessene elektrische Widerstände inkl. Standardabweichung als Fehlerbalken; rechts: spezifische Leitfähigkeit bezogen auf Probendicke zusammengesetzt aus Substratstärke (5 mm), HS ($\sim 0,2 \mu\text{m}$) und GS ($\sim 0,2 \mu\text{m}$) und Schichtdicke (variabel)

Die a-C:H:Cr Schichten zeigen die größten relativen Abweichungen vom Mittelwert aller gemessenen Schichten, vor allem bei geringen Schichtdicken. Eine maximale Leitfähigkeit lässt sich bei Schichten mit einer Stärke von $\sim 5 \mu\text{m}$ erreichen.

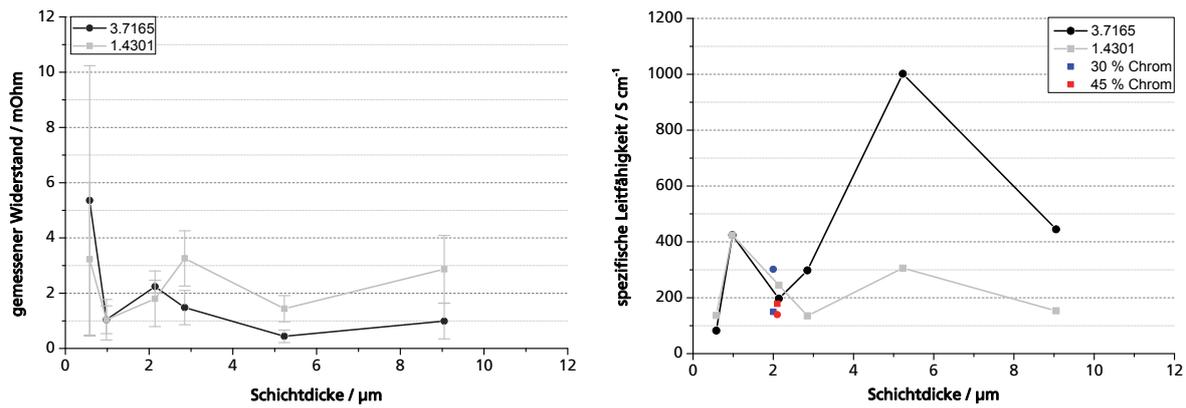


Abbildung 3.7: a-C:H:Cr – links: gemessene elektrische Widerstände inkl. Standardabweichung als Fehlerbalken; rechts: spezifische Leitfähigkeit bezogen auf Probendicke zusammengesetzt aus Substratstärke (5 mm), HS (~0,2 μm) und GS (~0,2 μm) und Schichtdicke (variabel)

Die Leitfähigkeiten der a-C:H:Ti Schichten liegen unterhalb derer anderer Dotierungselemente, dies zeigt sich deutlich bei den Schichten auf den 3.7165-Substraten. Auch ist für diese Schichten ein deutlicher Einfluss des Substratmaterials auf die elektrische Leitfähigkeit zu erkennen, welcher für andere Schicht/ Substratkombinationen nicht feststellbar ist.

3.2.3.2 Through-Plane-Messungen

In diesem Kapitel sind die elektrischen Leitfähigkeiten ausgewählter a-C:H:Me Schichten auf verschiedenen Substraten in Through-Plane-Messungen* dargestellt. Der angenommene Stromverlauf für Through-Plane-Messungen ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

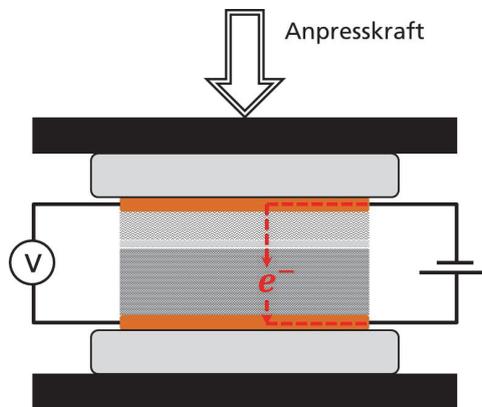


Abbildung 3.8: Elektrischer Stromverlauf in einer a-C:H:Me beschichteten Probe bei einer Through-Plane-Messung zwischen zwei vergoldeten Kupferplatten

Bei den Ergebnissen aus Tabelle 3.2 sind Übergangswiderstände zwischen den vergoldeten Kupferableiterplatten und der Probe nicht herausgerechnet. In der Brennstoffzellentechnik werden meist Gasdiffusionslagen (GDLs) verwendet, da sie zum einen die Übergangswiderstände aufgrund von Unebenheiten verringern und zum anderen den realen Anwendungsfall besser darstellen⁴. Um einen direkten Vergleich zu den In-Plane-Messungen aufstellen zu können, bei denen federnd gelagerte Kontaktstifte verwendet wurden, wird auf die Nutzung von GDLs verzichtet. Auch werden keine Filze, die als Elektroden in RFBs eingesetzt werden, für die Messungen hinzugezogen. Die Filze weisen im Gegensatz zu den zu vermessenden Proben

* Ausgewählte Proben wurde in einer Through-Plane Messung von Herrn Caglar vom Fraunhofer ICT durchgeführt

weitaus geringere Leitfähigkeiten ($5\text{-}10 \text{ S cm}^{-1}$)³⁶ auf, somit würde sich ein solcher Messaufbau nachteilig auf die Auswertung der realen spezifischen Widerstandswerte der Proben auswirken.

Tabelle 3.2: Elektrische Widerstände von a-C:H:Me Schichten auf verschiedenen Substraten bestimmt in Through-Plane-Messungen bei 100 N/cm²

Dotierelement	Substrat	Schichtdicke [μm]	Spezifischer Widerstand [$\text{m}\Omega \text{ cm}$]	Elektrische Leitfähigkeit [S cm^{-1}]
Titan	3.7165	5,08	28	35,98
Titan	1.4301	0,55	9	108,08
Titan	1.4301	9,32	82	12,20
Titan	3.3535	9,91	17	57,82
Wolfram	3.7165	11,85	32	31,41
Wolfram	1.4301	11,85	13	78,73
Vanadium	3.7165	10,4	29	34,27
Vanadium	1.4301	10,4	15	68,20
Chrom	3.7165	9,05	15	68,28
Chrom	1.4301	9,05	34	29,03

Die in Tabelle 3.2 dargestellten spezifischen Widerstandswerte (ρ) werden über die komplette geometrische Fläche der Probe (A) und deren Dicke (d) mit Deckschicht, Haftsicht und Substrat bestimmt.

$$\rho = R \cdot \frac{A}{d} \quad (69)$$

Anhand der In-Plane-Messungen aus der 4-Leitermesstechnik ist zu erkennen, dass über die Schicht der größte Spannungsabfall existiert und das Substrat nur einen geringen Anteil an dem gemessenen Widerstand hat. Jedoch ist bei den Messungen von realen Proben zu beachten, dass der Einfluss des Kontaktwiderstandes bzw. des Übergangwiderstandes aufgrund einer nicht vollständig gleichmäßig kontaktierten Probe mit in die Werte einfließt. Aus Gleichung 69 wird ersichtlich, dass in der Berechnung davon ausgegangen wird, dass die geometrische Fläche der Probe gleichmäßig mit Strom belastet wird. Dies ist in der Realität meist nicht der Fall, daher kann für die reale spezifische Leitfähigkeit der Proben von höheren Werten als den gemessenen ausgegangen werden.

4 ELEKTROCHEMISCHE ANALYTIK

4.1 Messaufbau und Parameter der Messungen

4.1.1 Messapparatur

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden in einer angepassten 3-Elektroden-Avesta-Zelle der Firma Bank Elektronik - Intelligent Controls durchgeführt. Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Darstellung des Messaufbaus.

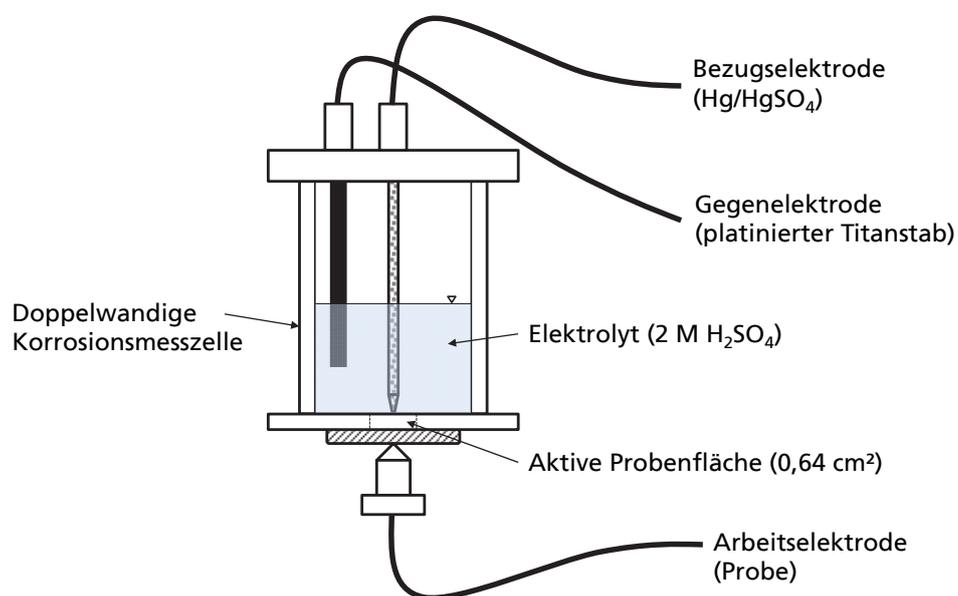


Abbildung 4.1: 3-Elektroden Avesta-Zelle zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften einseitig beschichteter Materialien

Aufgrund der hohen Leitfähigkeit des Elektrolyten (2 M Schwefelsäure) und der einfachen Anwendbarkeit wurden die Bezugselektroden ohne Elektrolyt und Salzbrücke sowie ohne Haber-Luggin-Kapillare (vgl. Abbildung 2.5) nahe an der Arbeitselektrode platziert. Das Potential der Hg/HgSO₄-Elektrode (702 mV vs. NHE) wurde regelmäßig gegen eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) in 2-molarer Schwefelsäure bestimmt und mit der Gleichung 70 auf das Potential gegenüber Normalwasserstoffelektrode (NHE) umgerechnet^{119,262}. Alle Potentiale sind gegen NHE angegeben wobei bei der 2-molaren Schwefelsäure von einer vollständig dissoziierten Säure ausgegangen wird.

$$E(\text{NHE}) = E(\text{RHE}) - 0,059 \cdot \text{pH}^* \quad (70)$$

Eine Potentialveränderung der Hg/HgSO₄-Bezugselektrode konnte während Dauermessungen nur für regenerierte Hg/HgSO₄-Elektroden (Lagerung in gesättigter Kaliumsulfatlösung) festgestellt werden. Somit wurde die Bezugselektrode zwischen den Messungen in

* Angaben in V

Schwefelsäure gelagert oder mindestens zehn Stunden gewartet bis sich das Potential bei 670 mV gegen RHE in gleicher Lösung eingestellt hatte. Zur Kontrolle und zum Einstellen der Potentiale sowie zur Aufnahme der Stromantworten diente ein Potentiostat (Im6ex) der Firma Zahner.

4.1.2 Messparameter

Zur elektrochemischen Charakterisierung wurden aus Vorversuchen verschiedene Parameter für elektrochemische Versuchsabläufe definiert, um qualitativ und quantitativ vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Auch wurde die Art / der Ablauf der Vorbehandlung bzw. Reinigung der einzelnen Proben festgelegt.

Alle Proben wurden mit einem 2-Propanol-getränkten Tuch von organischen Rückständen auf der Oberfläche gesäubert, mit deionisiertem Wasser gespült und in synthetischer Luft getrocknet. Die so vorbehandelten Proben wurden in die Messzelle eingebaut. Nach kurzer Zeit stellte sich automatisch ein Ruhepotential ein. Damit allerdings die möglicherweise entstandenen Oxidgruppen auf der Oberfläche minimiert werden konnten und somit für jedes Material die gleiche elektrochemische Vorgeschichte galt, wurden die Proben für 5 min galvanostatisch bei $i = -15,63 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ gehalten und das Potential aufgenommen. Im Anschluss wurde der Strom abgeschaltet und das Ruhepotential (φ_{Ruhe}) für 30-60 min, bzw. bis sich keine signifikante Änderung mehr zeigte, aufgenommen.

Für den Vergleich der unterschiedlichen Beschichtungen wurde eine potentiodynamische Messung ausgewählt. Zur Bestimmung der elektrochemischen Stabilität bzw. der Lebensdauer der Materialien dienten zykelvoltammetrische Untersuchungen mit bis zu 1000 Zyklen. Amperometrische Untersuchungen wurden gewählt um leitfähigkeitsunabhängige gleiche kathodische und anodische Belastungen unterschiedlicher Materialien durchzuführen. Potentiometrie an a-C:H:Me Schichten zeigte das Verhalten bei Standard-Redox-Potential der kathodischen bzw. anodischen Halbzellen in einer VRFB. Die elektrochemische Impedanz-Untersuchung wurde hauptsächlich zur Bestimmung des Ohm'schen Widerstandes der beschichteten Proben in der Messzelle verwendet.

a) Potentiodynamische Untersuchung

Startpotential:	$\varphi_{\text{Start}} = 0 \text{ V vs. OCP}$
Kathodischer Wendepunkt:	$\varphi_{\text{kath}} = -2 \text{ V vs. OCP}$
Anodischer Wendepunkt:	$\varphi_{\text{anod}} = +2 \text{ V vs. OCP}$
Endpotential:	$\varphi_{\text{End}} = -0,5 \text{ V vs. OCP}$
Vorschub:	$\frac{dU}{dt} = -5 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$
Auflösung:	$\frac{\text{Messpunkt}}{dU} = \frac{1}{5 \text{ mV}}$
Stromgrenzen:	$ i_{\text{max}} = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

Die Wahl der stromgrenzengesteuerten Potentialvorschubumkehr erlaubt es dem Messprogramm, das Potential individuell zu wählen, so lassen sich auch Materialien mit hohen Überspannungen für die HER bzw. OER mit demselben Messprogramm charakterisieren.

Damit die Materialien nicht zu stark belastet werden, ist der Potentialvorschub mit 5 mV s^{-1} im Vergleich zu Korrosionsmessungen relativ hoch gewählt, um den Zeitraum in den Grenzstrombereichen von $\pm 500 \mu\text{A cm}^{-2}$ gering zu halten. Würde eine Messung bis $-500 \mu\text{A cm}^{-2}$ mit einer für Korrosionsmessungen normalen Geschwindigkeit von $0,5-1 \text{ mV s}^{-1}$ durchgeführt, könnte es

bei beschichteten Proben zu einer teilweisen oder gesamten Delamination der Substratbeschichtung kommen. In diesem Fall würde der darauffolgende Zyklus die Stromantwort des Substrates und der Schicht aufzeigen und ließe sich nur schwer bis gar nicht mit den Korrosionsströmen der eigentlichen a-C:H:Me Schichten vergleichen. Zudem zieht eine Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit eine weitaus kürzere Messzeit mit sich. Jedoch muss auch darauf geachtet werden, dass in diesen Untersuchungen das bestimmte Korrosionspotential nicht mit dem freien Korrosionspotential oder dem Ruhepotential übereinstimmt, da neben anodischer und kathodischer Reaktionen auch Polarisationswiderstände für eine veränderte Stromantwort sorgen.

Die Stromantwort wird ähnlich einer Tafeldarstellung logarithmisch auf der y-Achse gegenüber dem Potential der NHE dargestellt. Die Ergebnisse beschränken sich zudem auf den mittleren Teil der Messkurve vom kathodischen bis zum anodischen Wendepunkt und dienen der ersten Einschätzung der Anwendbarkeit von Materialien in diesem Milieu. Erfolgt eine positive Bewertung, werden weitere Untersuchungen angeschlossen.

b) Zykelvoltammetrische Untersuchungen

Gesamter Potentialbereich

Startpotential:	$\varphi_{\text{Start}} = 0 \text{ V vs. NHE}$
Anodischer Wendepunkt:	$\varphi_{\text{anod}} = +1,4 \text{ V vs. NHE}$
Kathodischer Wendepunkt:	$\varphi_{\text{kath}} = -0,6 \text{ V vs. NHE}$
Endpotential:	$\varphi_{\text{End}} = 0 \text{ V vs. NHE}$
Zyklenanzahl:	200
Datenaufnahme:	200 Pkt./Zyklus
Vorschub:	$\frac{dU}{dt} = 10 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$
Stromgrenzen:	$ i_{\text{max}} = 500 \mu\text{A cm}^{-2}, i_{\text{max}} = 5 \text{ mA cm}^{-2}$

Tabelle 2.2. gibt die Richtwerte für das elektrochemische Potentialfenster an, in dem Bipolarplattenmaterialien eine elektrochemische Stabilität aufweisen müssen. Jedoch ist zu bedenken, dass es bei ungleichmäßigen Entladungen in einer Zelle einer VRFB und daraus resultierenden lokalen Stromdichten Erhöhungen¹⁰² zu drastischen Potentialveränderungen kommen kann. Somit werden jeweils etwas höhere Umkehrpotentiale für die elektrochemischen Messungen angenommen, sodass kurzzeitige Potentialsprünge mitbetrachtet werden.

Kathodische Belastung

Startpotential:	$\varphi_{\text{Start}} = -0,255 \text{ V vs. OCP}$
Anodischer Wendepunkt:	$\varphi_{\text{anod}} = 0 \text{ V vs. OCP}$
Kathodischer Wendepunkt:	$\varphi_{\text{kath}} = -0,5 \text{ V vs. OCP}$
Endpotential:	$\varphi_{\text{End}} = -0,255 \text{ V vs. OCP}$
Zyklenanzahl:	1000
Vorschub:	$\frac{dU}{dt} = 10 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$

Anodische Belastung

Startpotential:	$\varphi_{\text{Start}} = 1 \text{ V vs. OCP}$
Anodischer Wendepunkt:	$\varphi_{\text{anod}} = 1,3 \text{ V vs. OCP}$

Kathodischer Wendepunkt: $\varphi_{\text{kath}} = 0,8 \text{ V vs. OCP}$

Endpotential: $\varphi_{\text{End}} = 1 \text{ V vs. OCP}$

Zyklenanzahl: 1000

Vorschub: $\frac{dU}{dt} = 10 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$

Bei den Stabilitätsuntersuchungen im gesamten Potentialfenster liegt das Abbruchkriterium bei einer Stromgrenze von $\pm 500 \mu\text{A cm}^{-2}$. Für Dauerversuche in anodischen und kathodischen Potentialgrenzen wird die Stromgrenze individuell angepasst.

c) Galvanostatische Coulometrie

Kathodische Stromdichte: $i_{\text{kath}} = -50 \mu\text{A cm}^{-2}$

Datenaufnahme: $\frac{\text{Messpunkt}}{dt} = \frac{1}{45 \text{ s}}$

Messdauer: $t = 96 \text{ h}$

Diese Messmethode wurde verwendet, um a-C:H:Me Schichten auf leitfähigen sowie isolierenden Substraten vergleichbar elektrochemisch zu belasten. Anstelle des absoluten Arbeitselektrodenpotentials $\varphi(t)$ zu einem Zeitpunkt t wird die normierte Potentialdrift (φ_N) (siehe Gleichung 71) über der Zeit dargestellt. Mit dem Potential $\varphi(t_0)$ bei $t = 45 \text{ s}^*$ und dem Ruhepotential φ_{Ruhe} :

$$\varphi_N = \frac{\varphi(t) - \varphi_{\text{Ruhe}}}{\varphi(t_0) - \varphi_{\text{Ruhe}}} \quad (71)$$

d) Elektrochemische Impedanz-Untersuchungen (EIS)

Potential: $\varphi = 0 \text{ V vs. OCP}; -0,255 \text{ V vs. NHE}; 1 \text{ V vs. NHE}$

Amplitude: $dU = U(\hat{u}) - U(0) = 10 \text{ mV}$

Startfrequenz: $f_{\text{Start}} = 1 \text{ kHz}$

Frequenzwendepunkt: $f_{\text{WP}} = 100 \text{ kHz}$

Endfrequenz: $f_{\text{End}} = 100 \text{ mHz}$

Bei der elektrochemischen Impedanz-Spektroskopie handelt es sich um ein Messverfahren, das ausschließlich für stationäre Systeme angewendet werden kann. Um zu gewährleisten, dass sich der stationäre Zustand eingestellt hat, wird das ausgewählte Potential an die Arbeitselektrode mit der Startfrequenz von 1 kHz und der Amplitude von 10 mV für 15 min angelegt. Die Datenaufzeichnung erfolgt jeweils über die Mittelung von drei Messdaten.

Zur Überprüfung der zeitlichen Unabhängigkeit des Systems wird der hohe Frequenzbereich doppelt gescannt und übereinander gelegt. Existiert zwischen dem Hin- und Rückscan eine sichtbare Verschiebung liegt diesem System keine stationärer Zustand zu Grunde und die Messung wird von neuem begonnen.

Der für diese Arbeit hauptsächliche Einsatzzweck der EIS war die Bestimmung des Ohm'schen Widerstandes der in der Messzelle verwendeten beschichteten Proben.

* Erster Potentialwert nach dem Einschaltvorgang

4.2 Potentiodynamische Untersuchungen in Schwefelsäure

Graphitkomposit gilt für die VRFB als Standardmaterial für die Herstellung von Bipolarplatten. Verschiedene Untersuchungen an dem Bipolarplattenmaterial von Schunk soll dessen elektrochemischen Limitierungen aufzeigen und in Vergleich zu den in Kapitel 3.2 vorgestellten a-C:H:Me Schichten sowie zu einer BDD-Referenzprobe dargestellt werden.

4.2.1 Referenzmaterialien

4.2.1.1 Graphitkomposit

Die an gereinigten Graphitkompositmaterialien mit gleicher elektrochemischer Vorgeschichte aufgenommenen Kurven können große Streuungen untereinander zeigen (siehe Abbildung 4.2). Dies liegt vorwiegend an dünnen Polymerfilmen, die sich noch auf der Oberfläche des Graphitkomposites befinden und an der heterogenen Struktur der mit dem Elektrolyten in Kontakt stehenden Oberflächen. Damit die Untersuchungen im Vergleich zu den a-C:H:Me Ergebnissen dargestellt werden können wird eine Mittelwertfunktion aller elektrochemischen Messungen von unbehandelten Graphitkompositmaterialien (Av. Graphitkomposit) gebildet, auf welche in den folgenden Diagrammen Bezug genommen wird.

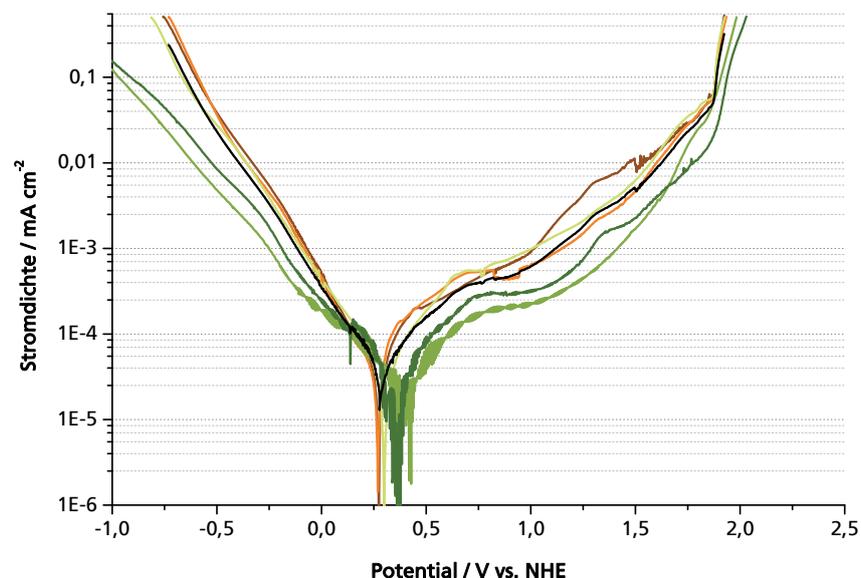


Abbildung 4.2: Potentiodynamische Untersuchung an unbehandelten Graphitkompositoberflächen in 2 M H₂SO₄ mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$

Bei der Oxidation im Bereich von 2,0 V vs. NHE tritt bei den Graphitkompositmaterialien neben einer Bildung von Kohlenstoffoxiden auch die Interkalationsreaktion von Sulfat- und Wassermolekülen in das Graphitgefüge auf. Im Rücklauf lässt sich ein Reduktionsstrom aufzeichnen, der mit der Deinterkalation in Verbindung gebracht werden kann¹²⁴.

Werden die Graphitkompositproben zyklisch über den gesamten Potentialbereich elektrochemisch belastet (Abbildung 4.34), zeigt sich mit steigender Zyklenzahl eine fallende Überspannung für die HER. Diese lässt sich deutlich bei der Aufnahme von elektrochemischen Potentialsweeps zwischen den Zyklen (Abbildung 4.3) erkennen. Für den Stromast bei anodischen Potentialen (bei ~0,65 V vs. NHE) zeigt sich eine deutliche Oxidbildung auf der Oberfläche. Diese lässt sich im Rücklauf reversibel reduzieren, somit kann von einer Adsorption

von Sauerstoffatomen/ -molekülen an der Graphitoberfläche ausgegangen werden (siehe dazu auch Anhang 12.3.4).

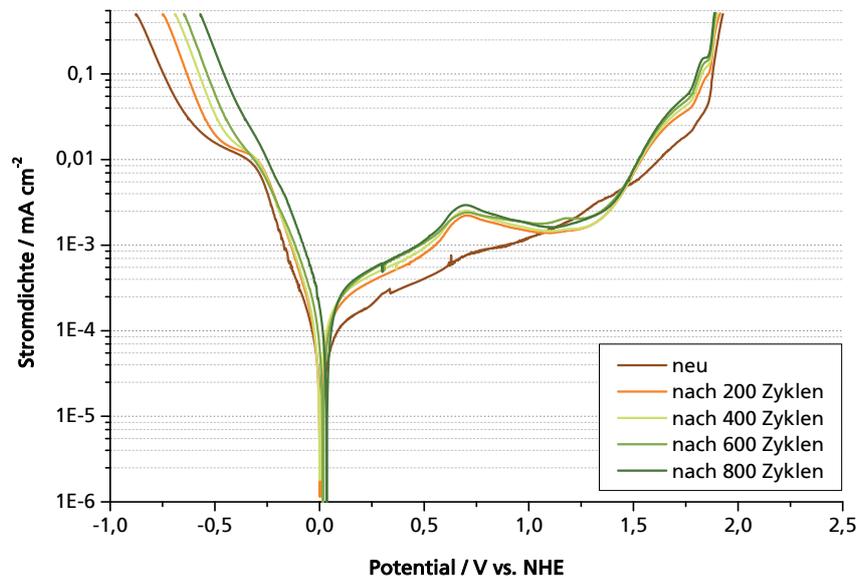


Abbildung 4.3: Potentiodynamische Untersuchung an Graphitkomposit nach zykl voltammetrischen Untersuchungen im gesamten Potentialbereich in 2 M H₂SO₄ mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

Wird der Graphitkomposit hingegen kathodisch galvanostatisch belastet (siehe Abbildung 4.4), verringert sich die Überspannung für die Wasserstoffentwicklung. Zusätzlich kann ein geringer Anstieg des Korrosionsstroms für anodische Potentiale bis 1,2 V vs. NHE festgestellt werden.

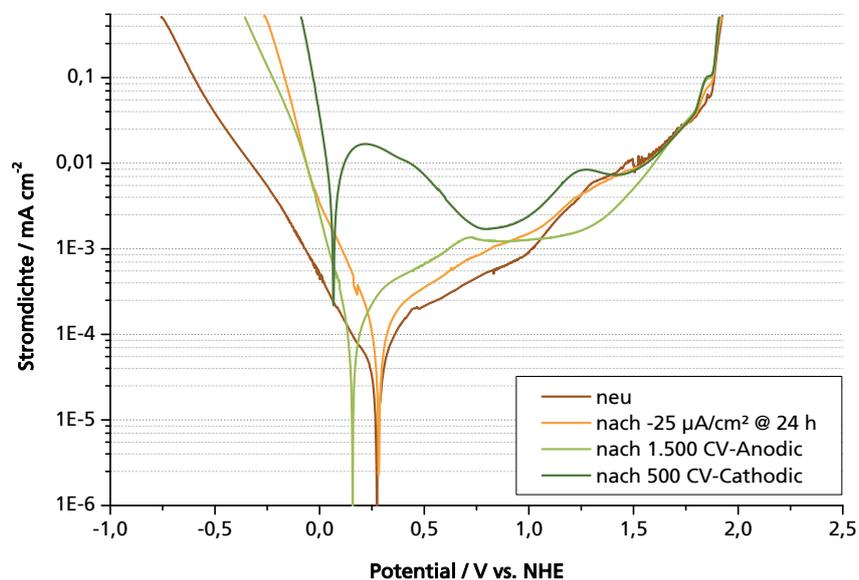


Abbildung 4.4: Potentiodynamische Untersuchung an Graphitkomposit nach verschiedenen aufeinander folgenden elektrochemischen Belastungen in 2 M H₂SO₄ mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

Wird dieselbe Probe wieder anodisch zyklert erhöht sich die Überspannung für die HER minimal und der charakteristische Sauerstoffpeak bei Potentialen von ~0,65 V vs. NHE ist wieder zu erkennen. Wird dieser Probe eine kathodische Zyklierung nachgeschaltet verringert sich die Überspannung für die HER noch weiter. Zusätzlich wird das Material anfälliger für Korrosion,

was sich durch eine Verschiebung des Korrosionspotentials (E_{Corr}) zu negativeren Potentialen und zu einer höheren Austauschstromdichte beim Korrosionspotential zeigt.

4.2.1.2 Bor-dotierter Diamant auf Niob

In der Elektrochemie finden BDD-Elektroden häufigen Einsatz aufgrund ihrer hohen Korrosionsstabilität und hohen Überspannungen für die HER. Leider zeigt sich eine Veränderung der elektrochemischen Aktivität von BDD in Schwefelsäure nach fünf Monaten im Vergleich zu neuen BDD-Elektroden (in Abbildung 4.5 als BDD a.r. bezeichnet). Dabei verringert sich die Überspannung für die HER bei $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ deutlich von 770 mV auf 610 mV . Die Überspannung für die OER verändert sich nicht signifikant.

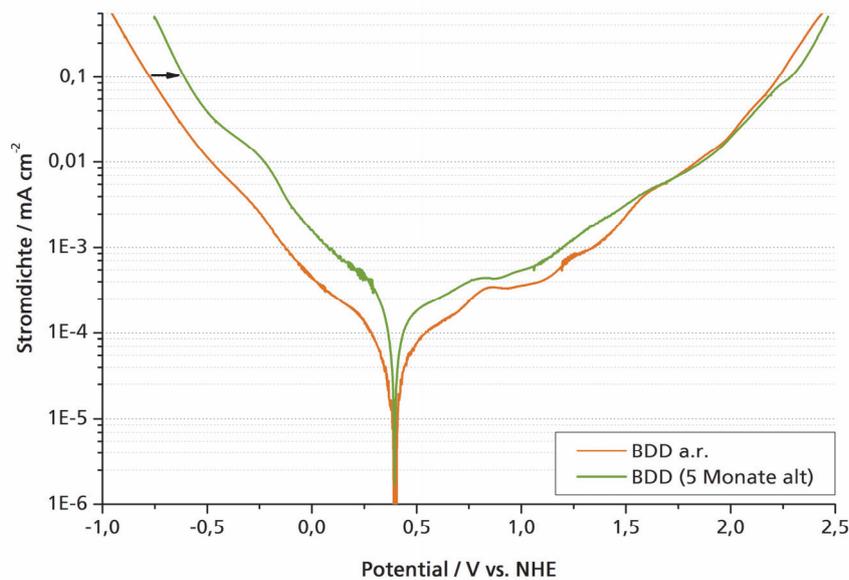


Abbildung 4.5: Potentiodynamische Untersuchung in $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ an unbehandelten BDD-Oberflächen nach Lagerung bei RT für fünf Monate mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$

Wird die bei Raumtemperatur an Luft gealterte BDD-Probe zyklisch belastet zeigt sich im Vergleich zum Graphitkomposit ein geringerer Abfall der Überspannung für die HER mit zunehmender Zyklenzahl (siehe Abbildung 4.6). Deutlich zeigt sich allerdings die Verschiebung des Korrosionspotentials zu kathodischeren Potentialen und gleichzeitig für diese Kurven eine Erhöhung des Korrosionsstroms. Anders als beim Graphitkomposit zeigen die anodischen Stromäste nach 200 und 400 Zyklen eine Verringerung in der Stromdichte im Vergleich zum BDD (fünf Monate alt).

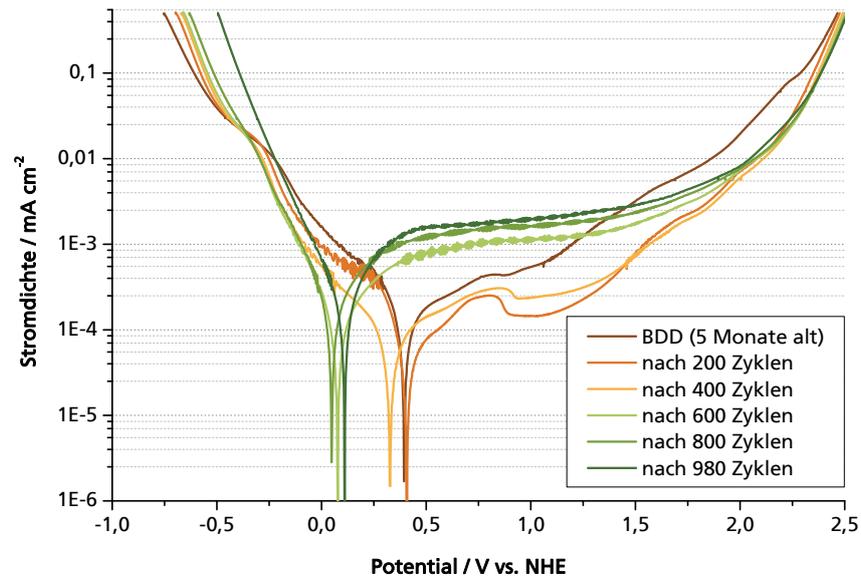


Abbildung 4.6: Potentiodynamische Untersuchung an BDD nach Zyklovoltammetrischen Untersuchungen in 2 M H₂SO₄ mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

Der in diesen Stromdichtekurven zu erkennende Oxidaufbau zeigt eine Irreversibilität im Rücklauf (siehe dazu Anhang 12.3.4).

4.2.1.3 Metallische Substrate

Abbildung 4.7 zeigt die Stromdichteantwort der Substratmaterialien auf die potentialdynamische Untersuchung. Dabei ist ersichtlich, dass die 3.3535-Legierung die geringste Korrosionsbeständigkeit in 2 M H₂SO₄ aufweist. Betrachtet man den Standardedelstahl (1.4301) zeigt sich ein für ein passivierbares Metall typischer Verlauf des Graphen (siehe dazu Abbildung 2.6).

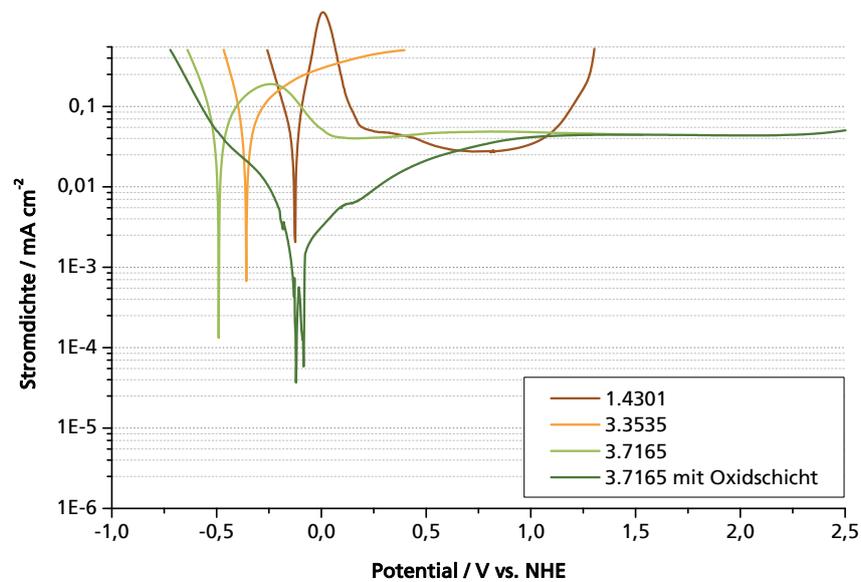


Abbildung 4.7: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H₂SO₄ Substratmaterialien mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

Wird eine Titanlegierung, wie hier die 3.7165-Legierung, elektrochemisch untersucht, zeigt sich deutlich der Einfluss der elektrochemischen Vorgeschichte. Bei vorheriger kathodischer Belastung liegt das Ruhepotential der Titanlegierung nahe dem Korrosionspotential und somit läuft eine kontinuierliche Reaktion ab. Diese kommt allerdings zum Erliegen, sobald sich auf der Oberfläche eine stabile Oxidschicht bildet. Wird die 3.7165-Probe im Vorhinein nicht kathodisch belastet, um forciert Hydride auf der Oberfläche zu bilden bzw. die Oxidschicht zu reduzieren, beschreibt die Stromantwort ein vollkommen anderes Material. Anhand der hier dargestellten Ergebnisse zeigt sich die Notwendigkeit einer definierten Mess-prozedur (Standardisierung), um die Proben qualitativ und miteinander vergleichen zu können.

4.2.2 a-C:H:Ti

Die a-C:H:Ti Schichten mit einer Stärke von 5,06 μm auf 1.4301 zeigen untereinander ein sehr ähnliches elektrochemisches Verhalten. Dieses zeigt sich an den übereinander liegenden Korrosionspotentialen der einzelnen Materialproben und daran, dass sich die Stromdichtekurven bis $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ nicht signifikant unterscheiden. Für die höheren Stromdichten kann lediglich eine geringe Abweichung vom Mittelwert festgestellt werden.

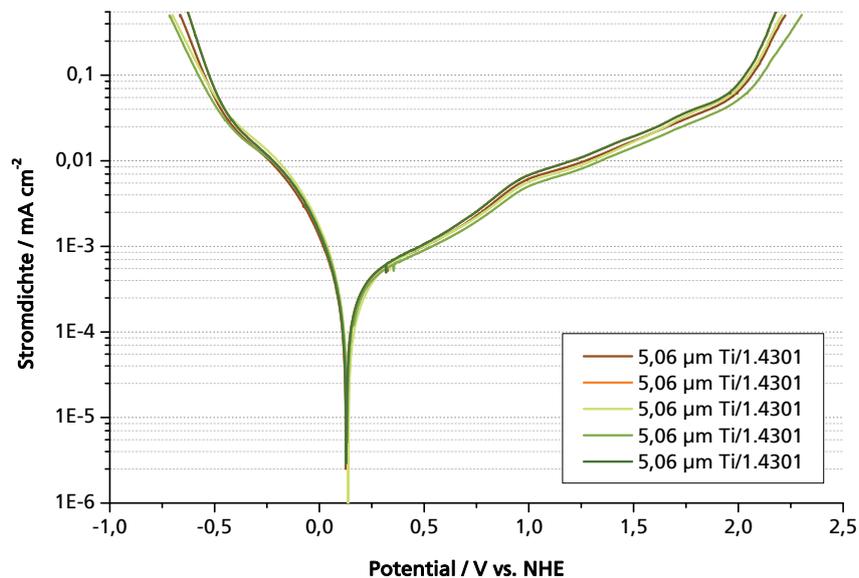


Abbildung 4.8: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H_2SO_4 von 5,06 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

Vergleicht man nun die in Abbildung 4.8 dargestellten 5,06 μm a-C:H:Ti-Schichten mit den $\sim 3 \mu\text{m}$ dicken a-C:H:Ti Schichten in Abbildung 4.9 zeigen sich deutliche Unterschiede bei den einzelnen Proben. Dabei ist darauf zu achten, dass es sich für die unterschiedlichen dargestellten Schichtdicken (siehe Tabelle 12.1), um unterschiedliche Beschichtungsprozesse handelt. Somit kann, wie in Kapitel 5.1 gezeigt wird, nicht von identischen gleichmäßigen Oberflächen der einzelnen Proben ausgegangen werden.

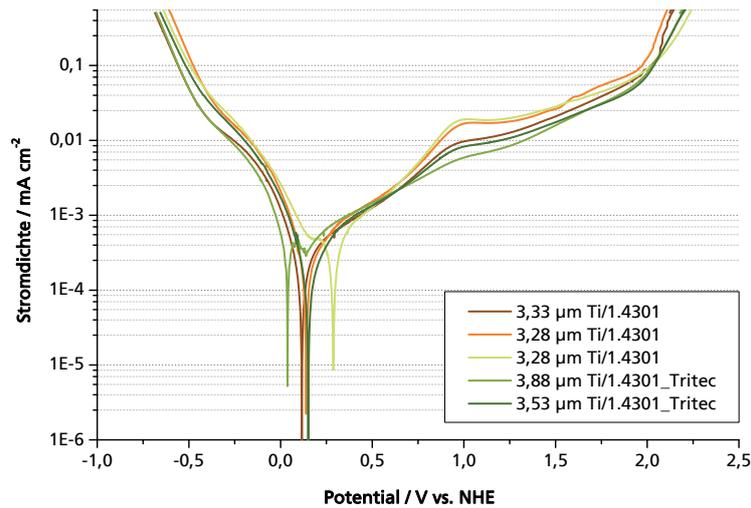


Abbildung 4.9: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H₂SO₄ von ~3 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 aus unterschiedlichen Prozessen mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

Abbildung 4.10 zeigt a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 unterschiedlicher Dicke. Dabei ist bereits aus der potentiodynamischen Untersuchung zu erkennen, dass die 0,55 μm und 1,07 μm dicken Schichten eine weitaus geringere und somit dem Substrat bzw. der Haftschrift ähnliche Korrosionsneigung aufweisen. Die Beständigkeit dieser Schichtsysteme nimmt mit steigender Schichtdicke zu. Auf den anderen aussehende Verlauf des Graph der 0,55 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 wird in Kapitel 4.2.7 eingegangen.

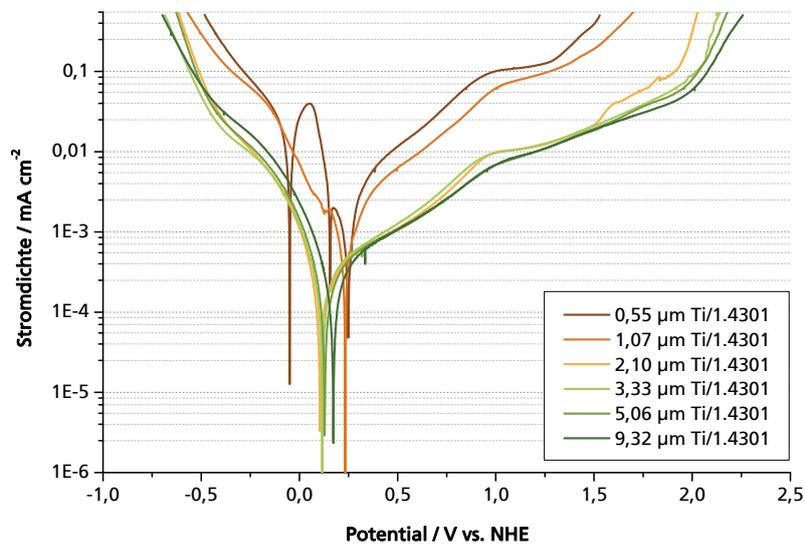


Abbildung 4.10: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H₂SO₄ von 0,55-9,32 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

Betrachtet man die auf 3.7165 abgeschiedenen a-C:H:Ti Schichten (siehe Abbildung 4.11) zeigt sich auch für die dünnste Schicht (0,64 μm) ein deutlich höherer Korrosionsstrom und geringere Überspannungen für die OER und HER. Eindeutige Peaks sind bei einem Potential von 0,95–1 V vs. NHE für die 0,88 μm sowie die 2,00 μm dicke Schicht zu erkennen. Die Unterschiede im Korrosionspotential liegen bei ~70 mV im Vergleich zu den auf 1.4301 abgeschiedenen Schichten die über einen Potentialbereich von 130 mV schwanken (dabei ist die 0,55 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 ausgenommen).

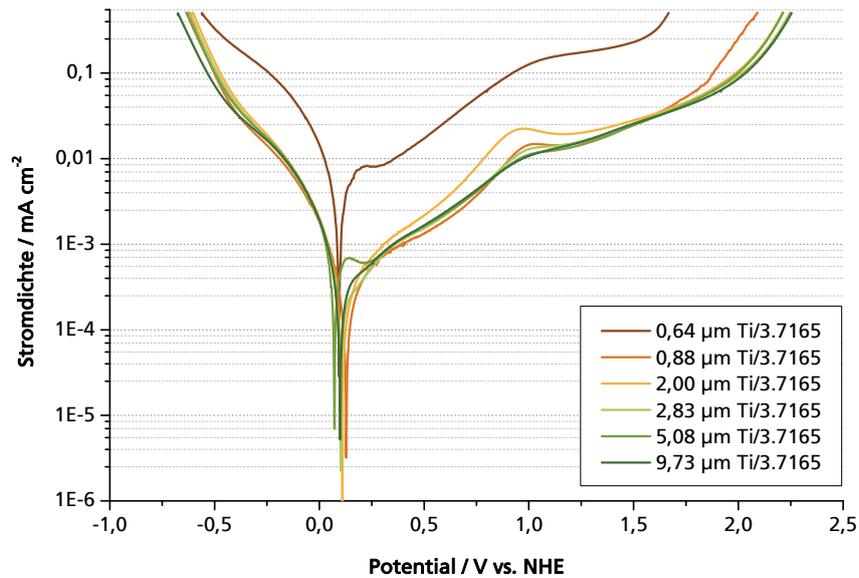


Abbildung 4.11: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H₂SO₄ von 0,64-9,73 μm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \text{ μA cm}^{-2}$

Für die elektrochemische Untersuchung von a-C:H:Ti Schichten auf 3.3535 zeigt sich in Bezug auf das Korrosionspotential ein ähnliches Bild wie das der Schichten auf 3.7165.

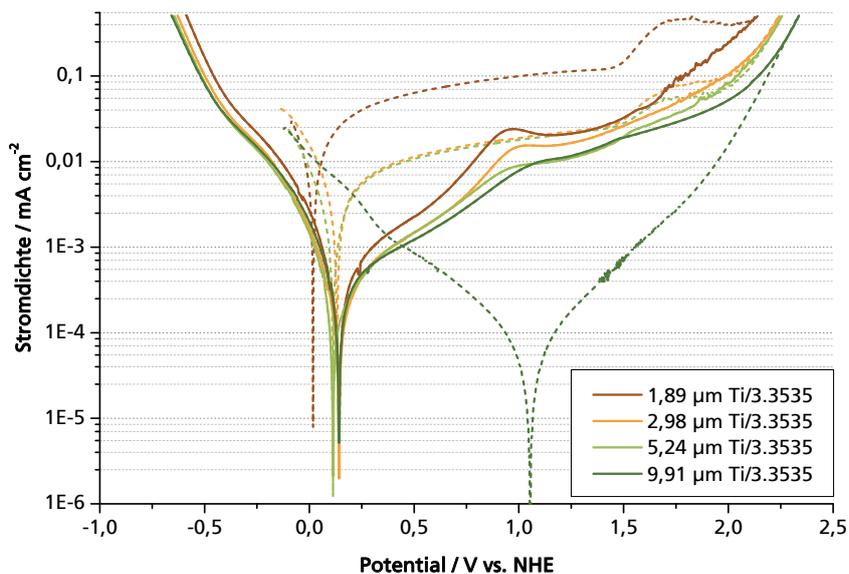


Abbildung 4.12: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H₂SO₄ von 1,89-9,91 μm a-C:H:Ti Schicht auf 3.3535 inkl. Potentialrücklauf (---) mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \text{ μA cm}^{-2}$

Allerdings ist bei allen Schichten, bis auf die 9,91 μm a-C:H:Ti Probe, Lochkorrosion erkennbar. Diese Korrosionsform zeigt sich bei den Graphen in Abbildung 4.12 deutlich durch eine minimale Schwankung im anodischen Stromast ab 1,5 V vs. NHE. Ein weiteres und eindeutiges Indiz für eine Lochkorrosion ist die höhere anodische Stromdichte im Rücklauf im Vergleich zum Hinlauf. Zudem zeigt sich auch, dass das Repassierungspotential für die 2,98 μm dicken und 5,24 μm dicken a-C:H:Ti Schichten nahe des Korrosionspotentials liegen und für die 1,89 μm-Schicht sogar kathodischer als dessen Korrosionspotential zu finden ist. Das bedeutet, dass

dieses Material kontinuierlich weiter korrodieren würde sobald sich Löcher in der Schicht gebildet haben.

Bei allen a-C:H:Ti Schichten, die hier dargestellt wurden, handelt es sich um eine 20 at %ige Dotierung der amorphen Kohlenstoffschicht mit dem Metall Titan. Dass der Dotierungsgehalt die elektrochemischen Eigenschaften der Beschichtung eindeutig beeinflusst, ist in Abbildung 4.13 zu sehen. Dabei zeigt sich, dass je höher der Metallgehalt in der Beschichtung ist desto höher sind die Peaks beim Potential ~ 1 V vs. NHE.

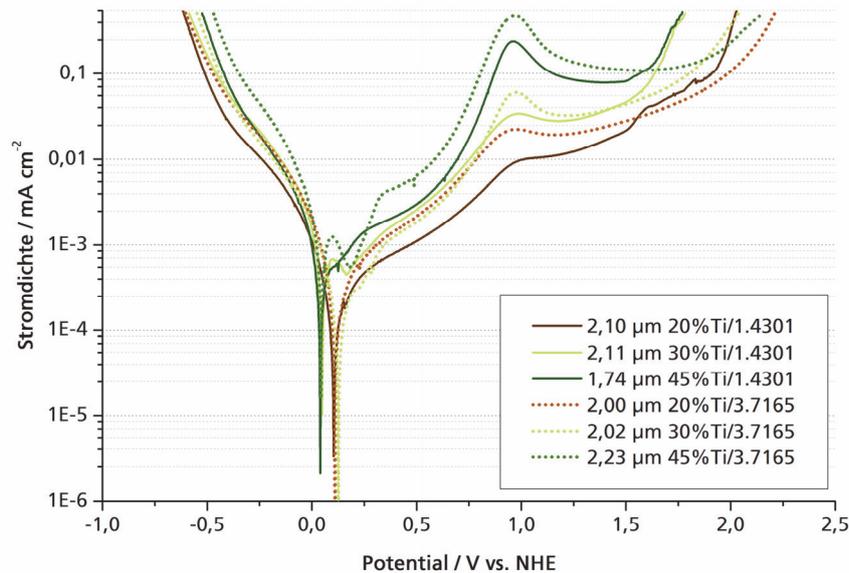


Abbildung 4.13: Potentiodynamische Untersuchung einer a-C:H:Ti Schicht mit Metalldotierung von 20 at %, 30 at % und 45 at % auf 1.4301 und 3.7165 in 2 M H₂SO₄ mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$

Weiter ist zu erkennen, dass die Wasserstoffabscheidungsüberspannung mit zunehmendem Metallgehalt in der Deckschicht abnimmt. Zudem ist auch erkennbar, dass bei einer $\sim 2 \text{ } \mu\text{m}$ dicken a-C:H:Ti Schicht die Korrosionsströme für die auf 1.4301 abgeschiedenen Schichten unterhalb derer liegen, die auf 3.7165 aufgebracht wurden. Ein weiteres Merkmal für eine geringere Korrosionsbeständigkeit ist, dass bei einer 45 at %-Dotierung eine Verschiebung des Korrosionspotentials in kathodische Richtung erkennbar ist.

Werden a-C:H:Ti Schichten mit einer Schichtdicken von $\sim 10 \text{ } \mu\text{m}$ auf unterschiedlichen Substraten abgeschieden, zeigt sich der Einfluss des Substratmaterials auf die elektrochemischen Ergebnissen geringfügig (siehe Abbildung 4.14). Der Unterschied ist, wie bereits oben angesprochen, mit den unterschiedlichen Beschichtungsprozessen zu erklären. Bei den Prozessen handelt es sich um keine hochreinen Beschichtungskammern, sondern um Forschungsanlagen, die im Hinblick auf industrielle Anwendbarkeit betrieben werden.

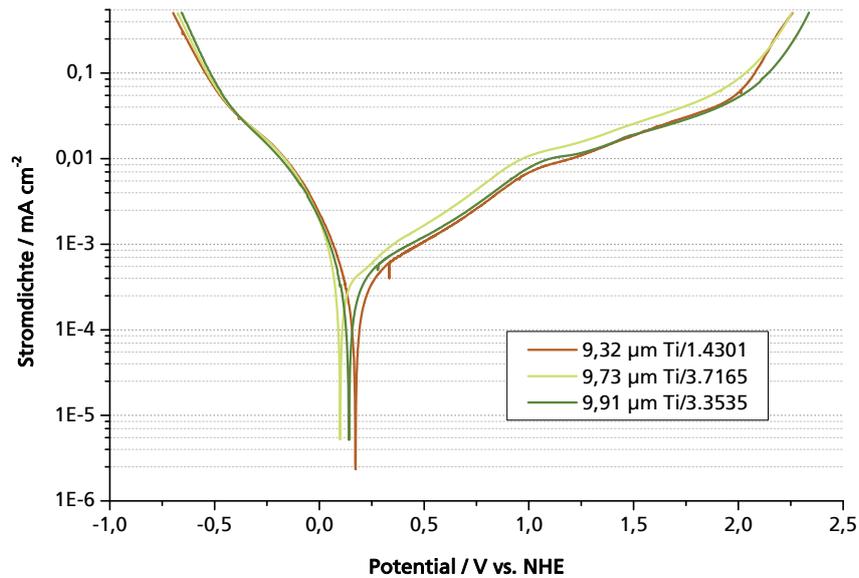


Abbildung 4.14: Potentiodynamische Untersuchung von ~10 μm a-C:H:Ti Schicht auf unterschiedlichen Substraten in 2 M H₂SO₄ mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \text{ μA cm}^{-2}$

Somit können die Verunreinigungen, die in den Prozess gelangen und durch den Prozess entstehen, z.B. durch Partikel, die sich während des Prozesses von den Kammerwänden ablösen, nicht konstant gehalten werden.

4.2.3 a-C:H:W

Eine für tribologische Anwendungen interessante und gut untersuchte Beschichtung ist eine amorphe Kohlenstoffschicht mit einer Wolfram-Dotierung. Im Hinblick auf den Einsatz als Elektroden wurden diese Schichten jedoch elektrochemisch noch nicht ausreichend untersucht. Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse sollen einen Überblick zu den elektrochemischen Eigenschaften dieser Schichtsysteme geben.

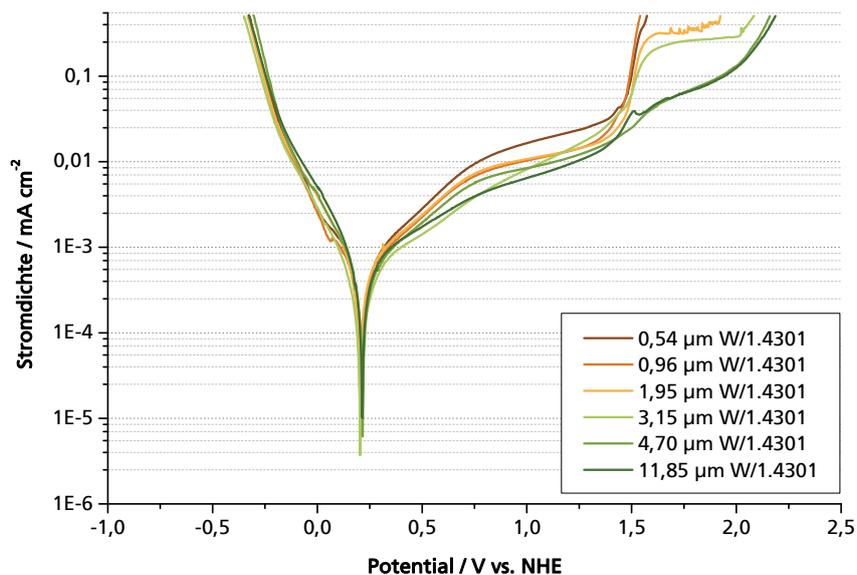


Abbildung 4.15: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H₂SO₄ von 0,54-11,85 μm a-C:H:W Schicht auf 1.4301 mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \text{ μA cm}^{-2}$

Die in Abbildung 4.15 dargestellten potentiodynamischen Ergebnisse der a-C:H:W Schichten unterschiedlicher Dicke auf 1.4301 weisen ein sehr ähnliches Verhalten für den kathodischen Stromdichteast auf. Auch bei dem Korrosionspotential sind keine großen Unterschiede zwischen den einzelnen Messungen zu erkennen. Im anodischen Potentialbereich zeigt sich allerdings ein deutlicher Unterschied für die a-C:H:W Schichten. Dabei ist eine höhere Korrosionsstabilität bei höheren Schichtdicken festzustellen, ähnlich der für die a-C:H:Ti Schichten. Diese wird zum einen durch weitaus höhere Überspannungen für die Sauerstoffentwicklungsreaktion und zum anderen durch die ausbleibende Lochkorrosion deutlich.

Wie für die a-C:H:W Schicht auf 1.4301 zeigen die auf 3.7165 abgeschiedenen amorphen Kohlenstoffe bei Betrachtung der kathodischen Potentiale elektrochemisch ein sehr ähnliches Verhalten (siehe Abbildung 4.16). Für die 1,95 μm dicke a-C:H:W Schicht auf 1.4301 und 3.7165 sind deutlich Lochkorrosionsphänomene zu erkennen.

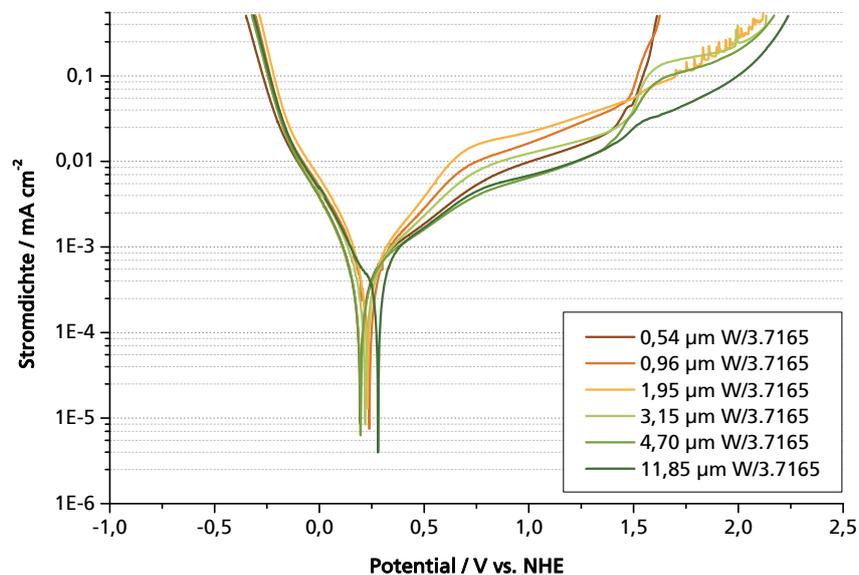


Abbildung 4.16: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H_2SO_4 von 0,54-11,85 μm a-C:H:W Schicht auf 1.4301 mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

Die Korrosionspotentiale liegen bei den a-C:H:W Schichten auf 3.7165 eindeutig übereinander wie es bei den Schichten auf 1.4301 zu erkennen ist. Interessant ist das Bild, das sich bei der Betrachtung der Stromdichte-Potentialgraphen zeigt. Dabei weist die dünnste Beschichtung mit 0,54 μm im Vergleich zu den 0,96 μm , 1,95 μm und 3,15 μm dicken Schichten einen geringeren Korrosionsstrom auf. Dieses Verhalten konnte für die 1.4301 abgeschiedenen Schichten nicht festgestellt werden, welche jeweils im selben Prozess hergestellt wurden. Somit beeinflusst nicht nur der Prozess das elektrochemische Verhalten der a-C:H:W-Schichten, sondern auch das Substratmaterial bzw. die Vorbehandlung und der auf der Probe ausgewählte zu untersuchende Bereich.

Es zeigte sich bei den Wolfram-dotierten Schichten ein deutlicher Einfluss des Metallgehaltes auf das elektrochemische Verhalten in Schwefelsäure (siehe Abbildung 4.17). Die Schichten mit 45 at %-Wolfram besitzen ein um $\sim 100 \text{ mV}$ ins anodische verschobenes Korrosionspotential. Die Erklärung dafür ist die Eigenschaft von Wolfram, Oxide zu bilden, die eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Bei einer Erhöhung des Metallgehaltes besteht somit eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit, wobei allerdings die Stromdichten für die Bildung der Oxide um 1-1,5 Zehnerpotenzen zunehmen.

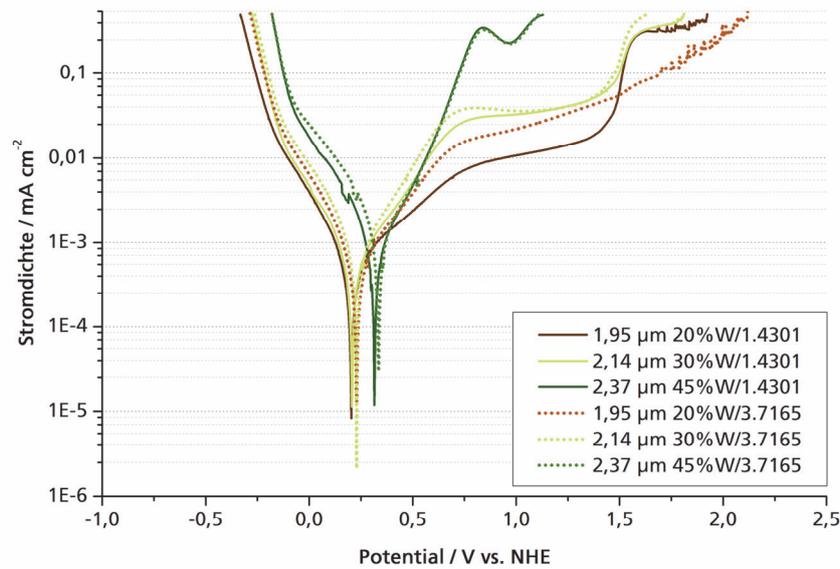


Abbildung 4.17: Potentiodynamische Untersuchung einer a-C:H:W Schicht mit Metalldotierung von 20 at %, 30 at % und 45 at % auf 1.4301 und 3.7165 in 2 M H₂SO₄ mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

In Abbildung 4.18 ist die Verschiebung des Korrosionspotentials in kathodische Richtung der a-C:H:W Schicht auf 1.4301 im Vergleich zu den auf 3.7165 abgeschiedenen Schichten deutlich zu erkennen. Dabei steigen die Stromdichten für die anodischen Potentiale sehr ähnlich bis ~1,4 V vs. NHE. Daraus lässt sich schließen, dass die Korrosionsbeständigkeit der a-C:H:W Schichten auf 1.4301 niedriger ist als die der auf 3.7165 abgeschiedenen. Dies kann zum einen durch eine Substratoberfläche mit weniger Defekten geschehen, die zu einem gleichmäßigeren Aufwachsen der Schicht führt, und zum anderen durch die Neigung des Substrates, Oxidschichten auszubilden, die eine hohe Beständigkeit gegenüber dem korrosiven Angriff aufzeigen. Jedoch ist der zweite Effekt bei den hier vermessenen Systemen nicht stark ausgeprägt, da zwischen Substrat und a-C:H:W Schicht eine rein metallische Wolfram-Schicht aufgebracht wurde.

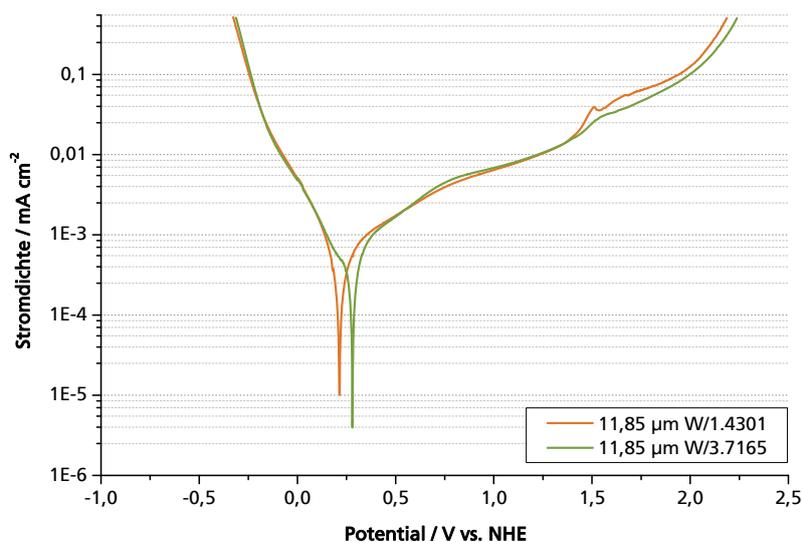


Abbildung 4.18: Potentiodynamische Untersuchung von 11,85 μm a-C:H:W Schicht auf 1.4301 und 3.7165 aus demselben Beschichtungsprozess in 2 M H₂SO₄ mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

Für weitere Untersuchungen mittels Zyklovoltammetrie kommen die a-C:H:W Schichten auf 1.4301 und 3.7165 nicht in Frage, da die definierten kathodischen Potentiale für die Umkehrung des Potentialvorschubs dieser Materialien nicht innerhalb des hier bestimmten Potentialfenster liegen.

4.2.4 a-C:H:V

Im Vergleich zu den anderen Dotierungselementen zeigt Vanadium Lochkorrosion für fast jede Schichtdicke auf jeweils 1.4301 und 3.7165. Deutlich ist die Korrosion der a-C:H:V Schichten bei der Abscheidung auf 1.4301 zu erkennen. In den in Abbildung 4.19 gezeigten Graphen ist nur bei den Schichtdicken 0,43 μm und 5,29 μm keine Lochkorrosion zu erkennen. Sogar die dickste Schicht (10,40 μm) weist beim Potentialrücklauf kurzzeitig eine höhere Stromdichte auf als im Hinlauf. Die 0,43 μm a-C:H:V Schicht zeigt die Bildung einer stabilen Oxidschicht, die bereits bei einem Potential von $\sim 0,6$ V vs. NHE einsetzt.

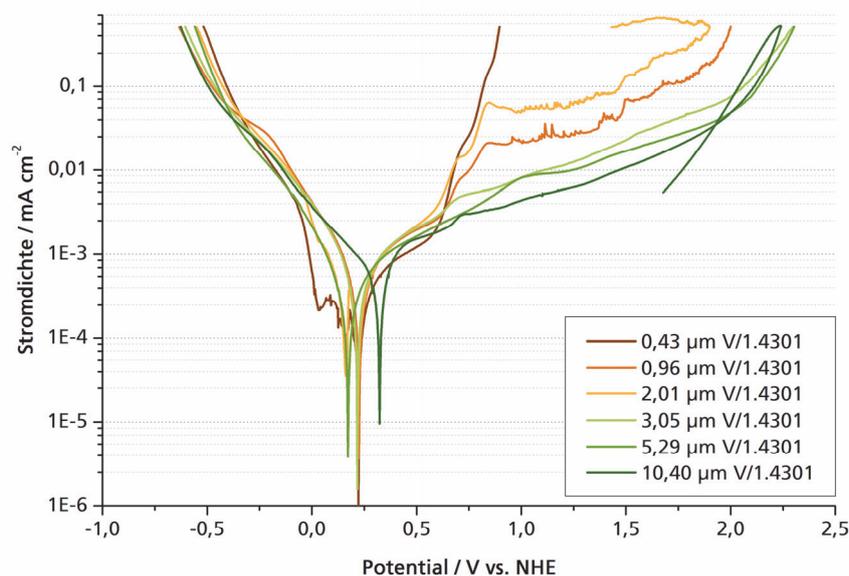


Abbildung 4.19: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H_2SO_4 von 0,43-10,40 μm a-C:H:V Schichten auf 1.4301 mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

Wie auch in Abbildung 4.19 zu erkennen, zeigen die elektrochemischen Ergebnisse der a-C:H:V Schichten auf 3.7165 eine erhöhte Korrosion (Abbildung 4.20). Das Korrosionsverhalten lässt sich damit erklären, dass die sich bildenden Korrosionsprodukte (z.B. Vanadiumsulfate) im umgebenden Milieu (hier Schwefelsäure) gelöst werden können. Somit werden diese aus der Schicht ausgetragen und die Korrosion schreitet weiter voran.

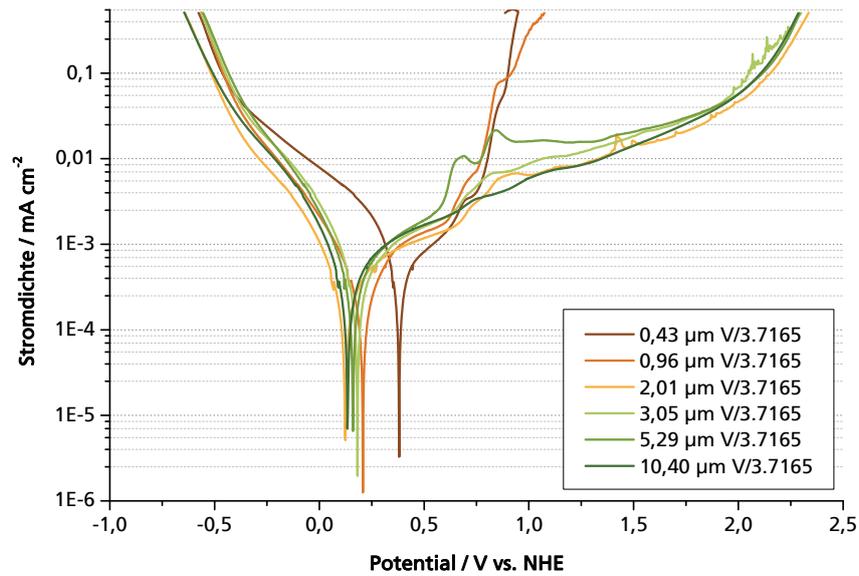


Abbildung 4.20: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H₂SO₄ von 0,43-10,40 µm a-C:H:V Schichten auf 3.7165 mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \text{ µA cm}^{-2}$

Das elektrochemische Verhalten der Schichten mit höheren Metallgehalten (30 at % und 45 at %) wie in Abbildung 4.21 dargestellt ähnelt stark der 0,43 µm a-C:H:V Schicht. Daher lässt sich sagen, dass bei den dünneren Schichten die Vanadium-Haftschrift entscheidenden Einfluss auf die Korrosion bzw. auf die Bildung von Oxidschichten besitzt.

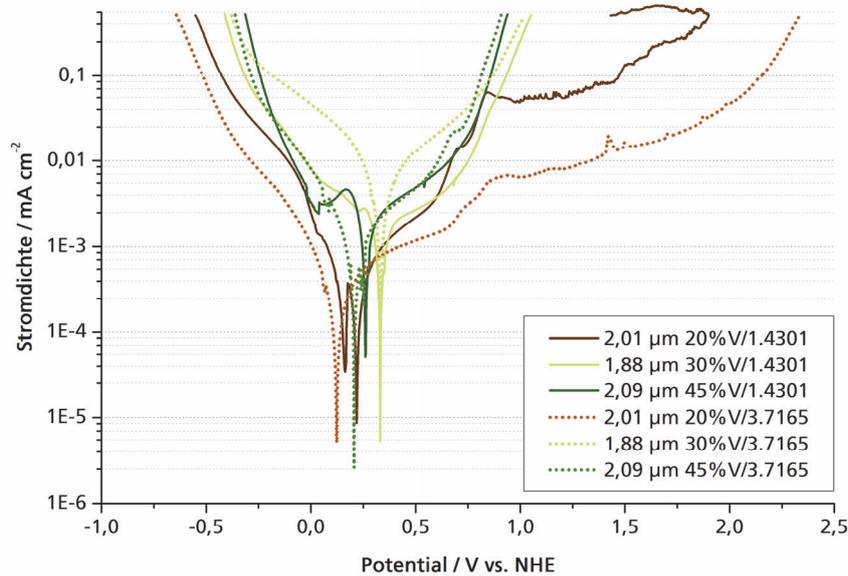


Abbildung 4.21: Potentiodynamische Untersuchung einer a-C:H:V Schicht mit Metalldotierung von 20 at %, 30 at % und 45 at % auf 1.4301 und 3.7165 in 2 M H₂SO₄ mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \text{ µA cm}^{-2}$

Werden nun wie in Abbildung 4.22 dargestellt die 10,40 µm a-C:H:V Schichten auf 1.4301 und 3.7165 direkt verglichen, zeigt sich eine deutliche Verschiebung des Korrosionspotentials in kathodische Richtung, ein annähernd gleicher Verlauf im kathodischen Bereich sowie dieselbe Überspannung für die HER bei 0,1 mA cm⁻². Daher lässt sich für diese a-C:H:V Schichten sagen, dass die Korrosionsstabilität auf 3.7165 geringer ist als die auf den 1.4301 Substraten.

Wiederum muss hier auf den möglichen Einfluss der Defekte, die auf der Oberfläche der Substrate bereits existieren, verwiesen werden.

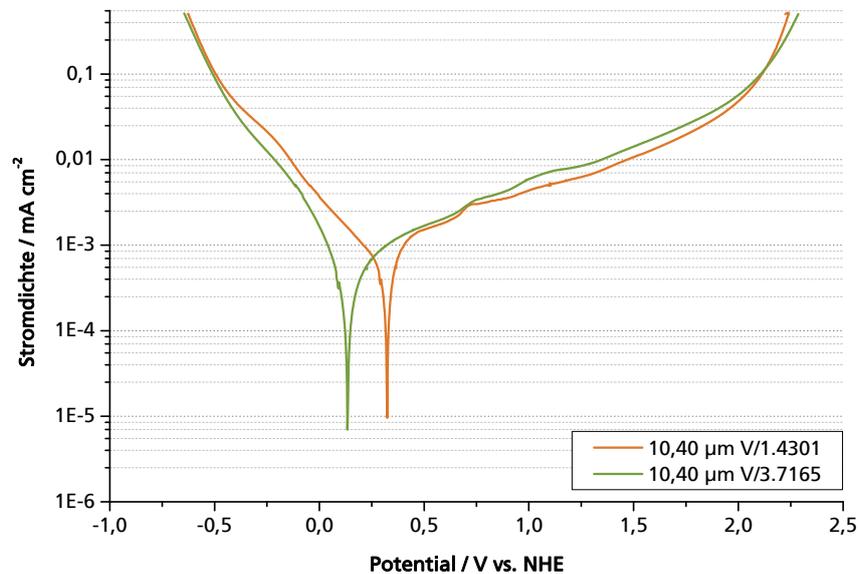


Abbildung 4.22: Potentiodynamische Untersuchung von 10,40 µm a-C:H:V Schichten auf 1.4301 und 3.7165 aus demselben Beschichtungsprozess in 2 M H₂SO₄ mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \text{ µA cm}^{-2}$

Aufgrund der geringen Korrosionsbeständigkeit im anodischen Bereich und der in Schwefelsäure löslichen Korrosionsprodukte wurden keine weiteren zykl voltammetrischen Untersuchungen an die Stromdichte-Potential-Messungen angeschlossen.

4.2.5 a-C:H:Cr

Die Chrom-dotierten amorphen Kohlenstoffschichten weisen ein unerwartetes elektrochemisches Verhalten auf. Es wurde im Vorfeld angenommen, dass sich ein graphisch vergleichbares Bild zeigt wie das einer Edelstahllegierung, die durch Chromzusätzen passiviert werden kann, z.B. 1.4301 (siehe Abbildung 4.7).

Durch die elektrische Verbindung zu dem Kohlenstoffmatrixmaterial, welches auch direkt in Kontakt mit dem Elektrolyten steht, stellt sich allerdings ein Mischpotential ein, wie es in Abbildung 2.7 bereits gezeigt wird. Dieses verschiebt das Korrosionspotential zu anodischeren Potentialen, sodass keine Aktivierungsenergie für die Bildung einer Oxidschicht auf der Oberfläche notwendig ist und sich eine instantane Passivierung einstellt. Vergleicht man nun die einzelnen Schichtdicken der a-C:H:Cr Schichten auf 1.4301 (Abbildung 4.23) ist zu erkennen, dass alle Korrosionspotentiale annähernd übereinstimmen, ausgenommen die 9,05 µm dicke Schicht, deren Korrosionspotential um ~70 mV in kathodische Richtung verschoben ist.

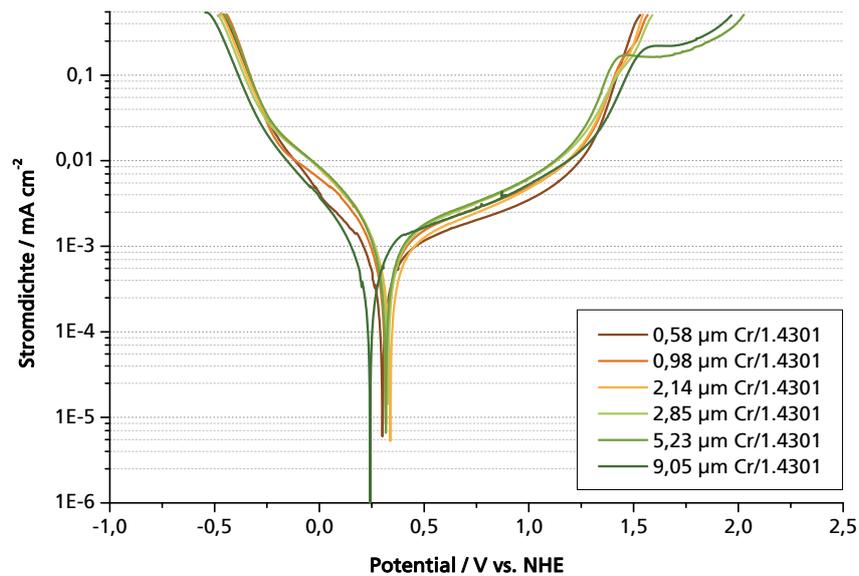


Abbildung 4.23: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H₂SO₄ von 0,58-9,05 μm a-C:H:Cr Schichten auf 1.4301 mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \text{ μA cm}^{-2}$

Einen Unterschied im Korrosionspotential ist auch für die a-C:H:Cr Schichten auf 3.7165 (Abbildung 4.24) zu finden, wobei sich hier die Schichten 2,14 μm und 2,85 μm von den anderen Schichtdicken unterscheiden. Für die dickeren Schichten (5,23 μm und 9,05 μm) zeigen sich sowohl auf dem 1.4301 und auf dem 3.7165 Substrat deutliche Peaks bei Potentialen von ~1,50 V vs. NHE.

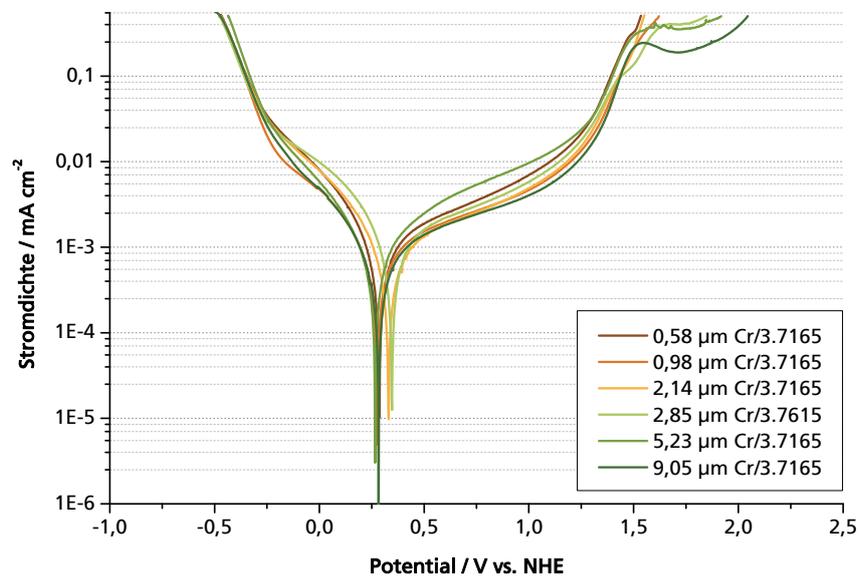


Abbildung 4.24: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H₂SO₄ von 0,58-9,05 μm a-C:H:Cr Schichten auf 3.7165 mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \text{ μA cm}^{-2}$

Bei diesem Potential setzt für die anderen Schichtdicken bereits die Sauerstoffentwicklung ein, somit besteht die Möglichkeit, dass sich aus dem Chromdioxid, das als Vorstufe für die Sauerstoffentwicklung angenommen werden kann, nach den thermodynamischen Berechnungen von Pourbaix²²³ Hydrogenchromate bilden.

Nimmt der Dotierungsgehalt in den a-C:H:Cr Schichten zu, wie in Abbildung 4.25 gezeigt, verschieben sie die Überspannungen der HER bzw. OER in anodische bzw. kathodische Richtung. Dies gilt sowohl für die Schichten auf 1.4301 als auch für die auf 3.7165.

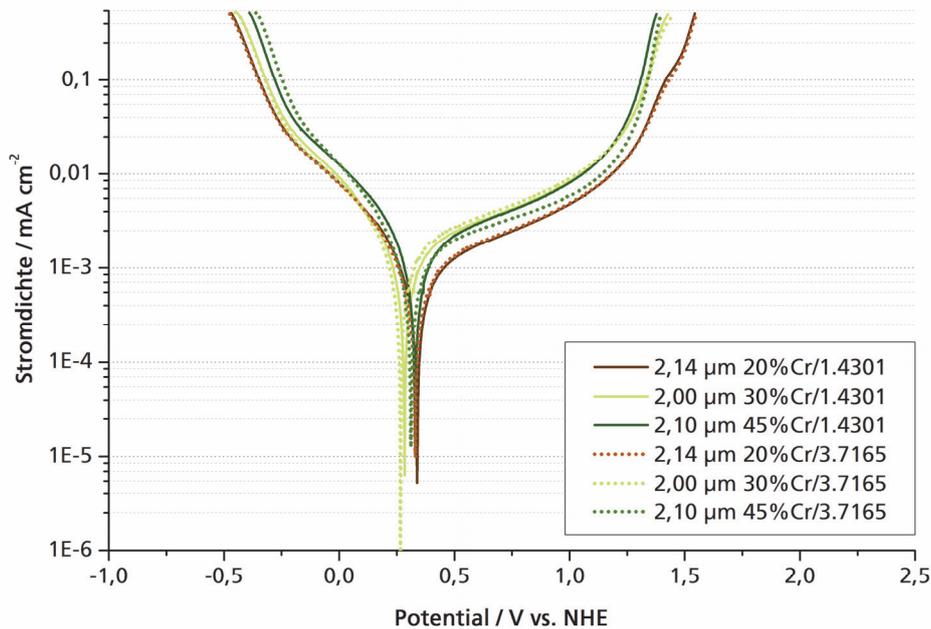


Abbildung 4.25: Potentiodynamische Untersuchung einer a-C:H:Cr Schicht mit Metalldotierung von 20 at %, 30 at % und 45 at % auf 1.4301 und 3.7165 in 2 M H₂SO₄ mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

Der Vergleich der a-C:H:Cr Schichten auf den unterschiedlichen Substraten (Abbildung 4.26) zeigt, dass für die 9,05 µm auf 1.4301 das Korrosionspotential um ~40 mV in kathodische Richtung verschoben ist. Die OER, die sich der Bildung der Chromoxide auf der Oberfläche anschließt, besitzt an den Schichten auf 3.7165 eine höhere Überspannung.

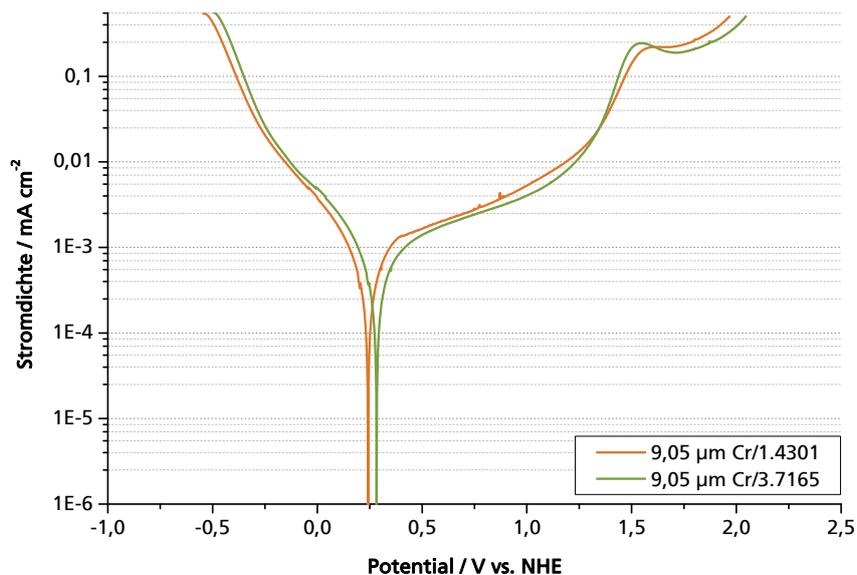


Abbildung 4.26: Potentiodynamische Untersuchung von 9,05 µm a-C:H:Cr Schichten auf 1.4301 und 3.7165 aus demselben Beschichtungsprozess in 2 M H₂SO₄ mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

Aus den potentiodynamischen Untersuchungen ist zu erkennen, dass die a-C:H:Cr Schichten eine gute Korrosionsstabilität aufweisen, allerdings liegt die Überspannung für die HER nicht in dem Potentialfenster bzw. nahe dem kathodischen Wendepotential der zykl voltammometrischen Messung, sodass diese Untersuchungen nicht für die Chrom-dotierten Schichten durchgeführt wurden.

4.2.6 a-C:H:Me Schichten im Vergleich mit Referenzmaterial

In diesem Kapitel werden die a-C:H:Me Schichten untereinander sowie mit dem Substratmaterial und den Referenzmaterialien (Graphitkomposit und BDD) verglichen.

Vergleicht man alle metallischen Dotierungselemente auf 1.4301 (Abbildung 4.27) mit den höchsten getesteten Schichtdicken zeigt sich deutlich die verbesserte Korrosionsbeständigkeit, im Vergleich zum Substratmaterial. Die elektrochemischen Eigenschaften (Überspannung und Korrosionsstrom) der Graphitkomposit- und der BDD-Elektrode konnten nicht erreicht werden. Dabei zeigt die 9,32 μm a-C:H:Ti die höchste Überspannung für die HER und die zweithöchste für die OER. Dabei ist zu bedenken, dass die 10,40 μm a-C:H:V Schicht einer Lochkorrosion unterliegt, keine Langzeitstabilität aufweist und sich somit nicht für die Anwendung als BPP-Material in VRFB eignet. Die a-C:H:W und a-C:H:Cr Schichten weisen eine zu geringe Überspannung für die HER auf. Das bedeutet, die Wasserstoffentwicklung setzt für diese Schichten im Hinblick auf die Anwendung in wässrigen Flow-Batterien verfrüht ein und somit würde neben der Umsetzung von $\text{V}^{2/3}$ auch die Entwicklung von Wasserstoff auf der anodischen Seite der Batterie ablaufen. Daher werden diese Schichtsysteme in den weiteren Untersuchungen nicht weiter betrachtet.

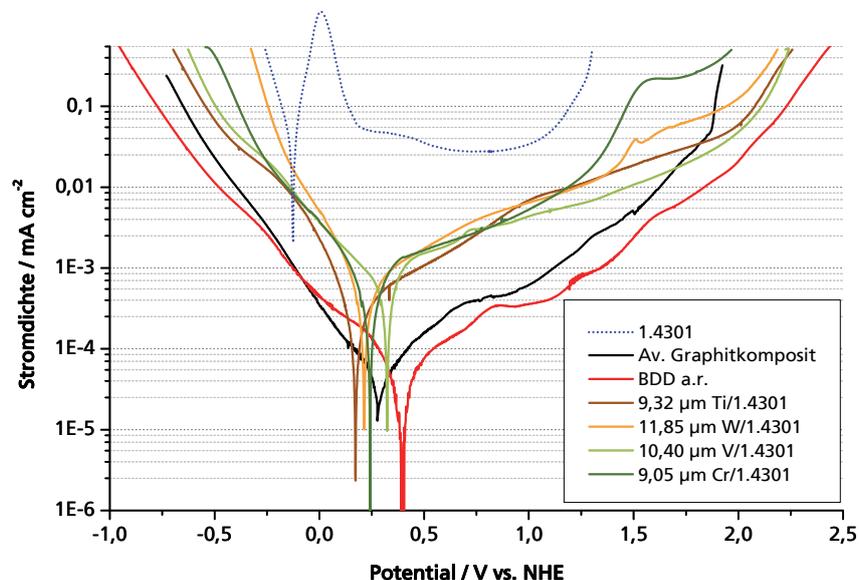


Abbildung 4.27: Potentiodynamische Untersuchung in 2 M H_2SO_4 a-C:H:Me Schichten auf 1.4301 im Vergleich zum 1.4301, Graphitkomposit und BDD mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

Der Verlauf der Graphen der a-C:H:Me Schichten auf 3.7165 ähnelt dem der Beschichtungen auf 1.4301.

4.2.7 Einfluss der metallischen Haftsicht auf das elektrochemische Verhalten

Aus den oben beschriebenen Stromantworten der a-C:H:Me Schichten ist zu erkennen, dass der Einfluss der Dotierungselemente und somit auch der aus diesem Material aufgetragenen Haftsichten einen deutlicheren Einfluss als der des Substratmaterials zeigt.

Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen wurde eine 0,55 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 mit einem 99,6 % reinen Titan, mit dem 3.7165 Substrat sowie mit einer PVD-Titanschicht auf 1.4301 verglichen (Abbildung 4.28).

Betrachtet man das reine Titan ist zu erkennen, dass das Korrosionspotential mit der Probe (1 μm Titan auf 1.4301) aus dem PVD, welche die Haftschrift darstellen soll, übereinstimmt. Der Korrosionspeak der 0,55 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 ist damit ins anodische verschoben. Das resultiert aus dem Einfluss des 1.4301 Substratmaterials und der umgebenden a-C:H Matrix, welche einen positiven Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit verursachen.

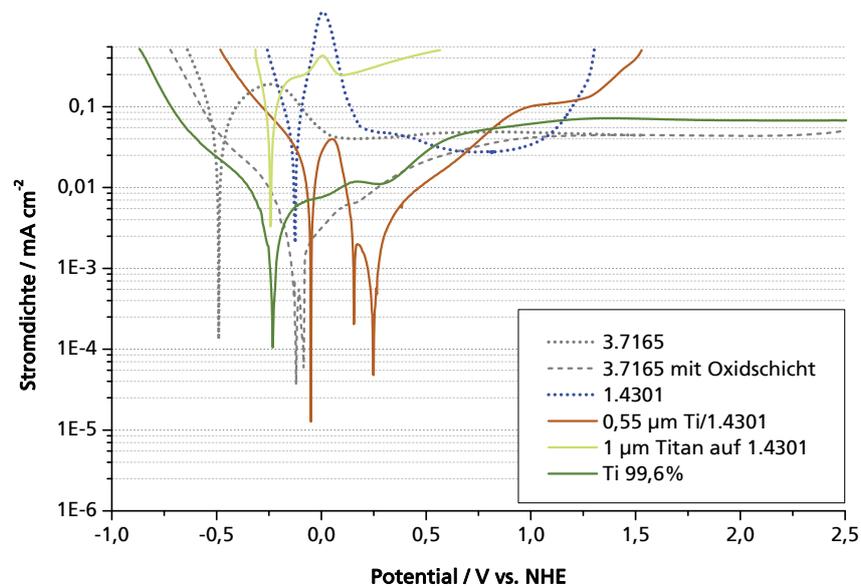


Abbildung 4.28: Vergleich der potentiodynamischen Untersuchungen in 2 M H_2SO_4 von 3.7165, 1.4301, 0,5 μm a-C:H:Ti auf 1.4301, 1 μm Titan auf 1.4301 mittels PVD abgeschieden und 99,6 % reines Titan mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

Ein weiterer interessanter Aspekt ist beim Vergleich der 0,55 μm a-C:H:Ti Schicht mit dem Substrat 1.4301 und der Titanschicht auf 1.4301 zu erkennen. Der Peak, der bei $\sim 0 \text{ V vs. NHE}$ liegt resultiert aus der aktiven Korrosion des passivierbaren Materials 1.4301. Danach fällt der Strom wieder deutlich unter die kritische Stromdichte. Der im dunkelgrünen Graphen (siehe Abbildung 4.28) erkennbare Peak bei $\sim 0,165 \text{ V}$ zeigt die Anfänge der Bildung von TiO_2 wie sie auch in den Diagrammen von Pourbaix²²³ zu finden sind. Dieser ist auch in der braunen Kurve (a-C:H:Ti Schicht) wiederzufinden.

Somit wird deutlich, dass eine 0,55 μm dünne a-C:H:Ti Schicht die elektrochemischen Stromantworten bzw. Mischpotentiale aller mit dem Elektrolyten in Kontakt stehenden Materialien aufweist. Bei den höheren Schichtdicken überlagern sich viele der hier eindeutig erkennbaren Reaktionen und lassen sich nicht mehr klar definiert darstellen.

Wie deutlich sich die metallische Haftschrift auf das elektrochemische Verhalten von a-C:H:Ti Schichten auswirkt wird aus Abbildung 4.29 ersichtlich. Dafür wurden 2,10 μm bzw. 2,00 μm a-C:H:Ti Schichten gegenüber einer 1 μm dicken Silberschicht auf 1.4301 und 3.7165, a-C:H:Ti Schichten mit einer Silber-Haftschrift und einem 99,9 % reinen Silbermetall dargestellt.

Das Korrosionspotential des reinen Silbers liegt direkt über dem der Silberschichten auf 1.4301 bzw. 3.7165 und ist im Vergleich zu den a-C:H:Ti Schichten mit Ti-HS $\sim 200 \text{ mV}$ anodischer. Das lässt auf eine erhöhte Korrosionsstabilität schließen. Der drastische Anstieg der anodischen Stromdichte zeigt eine geringe Überspannung für die Sauerstoffentwicklungsreaktion des Silbers und der Silberschichten auf metallischen Substraten in schwefelsauren Lösungen. Die a-C:H:Ti

Schichten mit Ag-HS zeigen ein deutlich ins Kathodische verschobene Korrosionspotential, auch sind die Stromdichte-Potential-Graphen dieser Proben um eine Zehnerpotenz nach oben verschoben. Dies zeigt eine starke Reaktion der a-C:H:Ti Schichten mit Ag-HS mit dem umgebenden Elektrolyten.

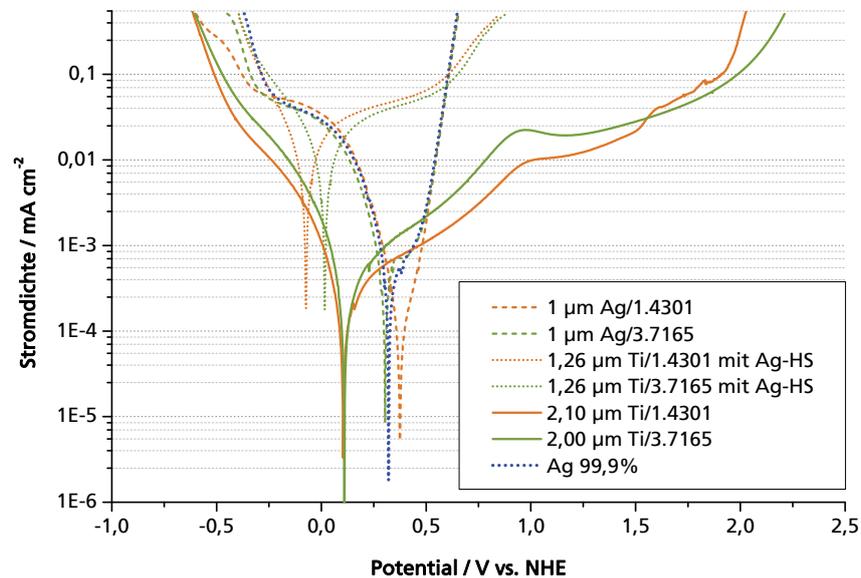


Abbildung 4.29: Vergleich der potentiodynamischen Untersuchungen in 2 M H₂SO₄ von a-C:H:Ti Schichten mit a-C:H:Ti Schichten mit Ag-HS, 1 µm Ag auf 1.4301 und 3.7165 und 99,9 % reinem Silber mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\max}| = 500 \text{ µA cm}^{-2}$

Durch die Veränderung der metallischen Haftschrift lässt sich der Einfluss der unterschiedlichen Bereiche der Schicht auf das elektrochemische Verhalten einer a-C:H:Ti Schicht auf metallischen Substraten erklären, wobei sich immer Mischpotentiale einstellen, die durch das Reinmetall nicht direkt wiedergeben bzw. erklärt werden können.

4.2.8 Einfluss der Porenfüllung mit Gold auf das elektrochemische Verhalten

Für diese Untersuchung wurden a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 galvanisch mit Gold beschichtet. Dazu dient ein Elektrolytbad der Firma Metakem mit einer Konzentration von 15 g l⁻¹ auf sulfitischer neutraler Basis (Goldbad-SF). Der Abscheidungsprozess wurde in einer *in-situ*-Mikroskopiezelle verfolgt. Dabei zeigt sich zum einen, dass die ausfallenden Goldatome die Lösung trüben, zum anderen kann an vereinzelt Poren ein leichter Goldschimmer festgestellt werden (siehe dazu Abbildung 4.30 rechtes Bild).

Nach Faraday lässt sich die Masse des abgeschiedenen Stoffs abhängig von der in das System übertragenen elektrischen Ladung bestimmen (Gleichung 72).

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (72)$$

Mit dem absoluten Wert des Stroms von ($I = 125,66 \text{ µA}$) und der Zeit ($t = 3000 \text{ s}$) ergibt sich für die abgeschiedene Masse des Goldes ($m = 0,77 \text{ mg}$).

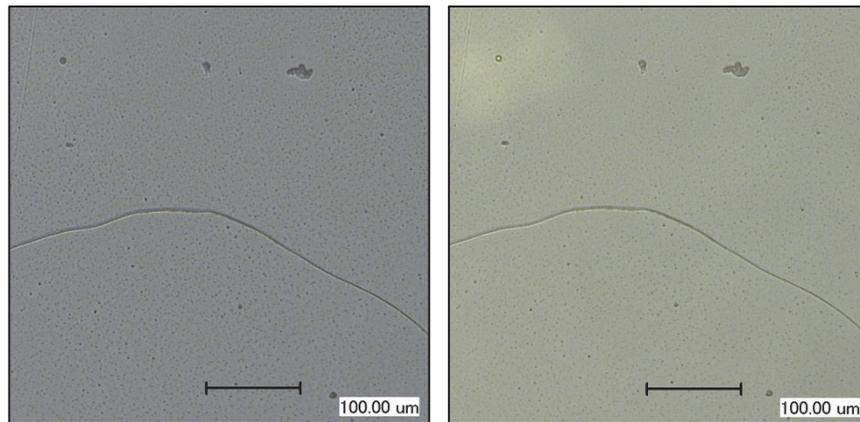


Abbildung 4.30: *in-situ*-Mikroskopie Aufnahmen der galvanischen Goldabscheidung an einer 3,33 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 nach 15 s (links) und 3000 s (rechts)

Zur Bestimmung des Einflusses einer galvanischen Goldabscheidung auf das elektrochemische Verhalten von amorphen Kohlenstoffschichten wurde am Fraunhofer IST eine 3,33 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 in einem Galvanikbad des Fraunhofer ISTs komplett beschichtet. Mit einer angeschlossenen REM-EDX-Untersuchung der a-C:H Schicht konnten keine Spuren von Gold nachgewiesen werden (hier nicht dargestellt). Wird die am Fraunhofer IST präparierte Probe elektrochemisch untersucht (siehe Abbildung 4.31) zeigt sich deutlich der Einfluss des Goldes auf das elektrochemische Verhalten. Dabei ist ein verringerter Korrosionsstrom im anodischen Potentialbereich zu erkennen. Auch ist keine Lochkorrosion an der vergoldeten Schicht zu finden, die sich bei der vergleichbaren a-C:H:Ti Probe andeutet. Gravierend verringert sich die Überspannung für die Wasserstoffentwicklung um ~280 mV.

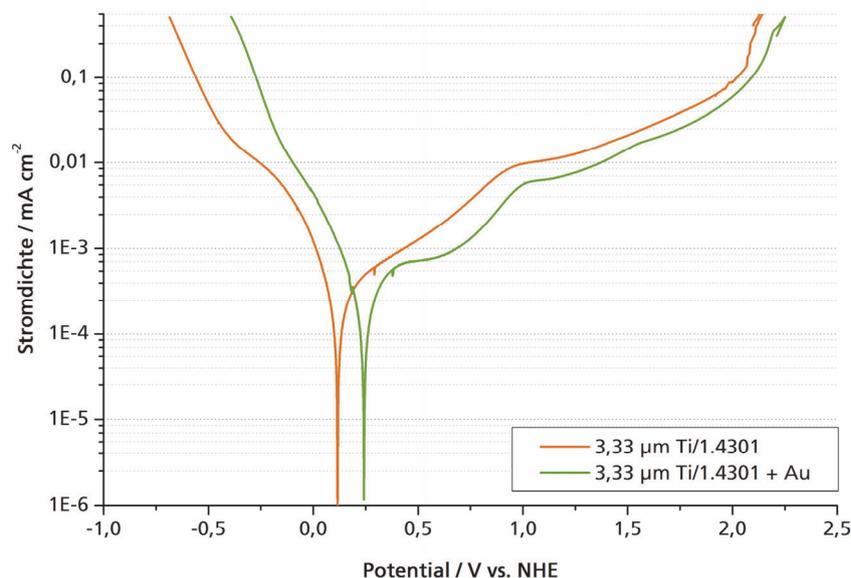


Abbildung 4.31: Vergleich der potentiodynamischen Untersuchungen in 2 M H₂SO₄ einer 3,33 µm a-C:H:Ti Schicht und einer a-C:H:Ti Schicht mit galvanischer Vergoldung auf 1.4301 mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \text{ µA cm}^{-2}$

Vergleicht man die REM-EDX-Ergebnisse mit denen der elektrochemischen Untersuchung kann davon ausgegangen werden, dass sich das Gold nicht gleichmäßig auf der Oberfläche abscheidet. Zieht man die *in-situ*-Mikroskopie-Bilder hinzu ist zu erkennen, dass an Poren eine höhere Goldkonzentration zu erwarten ist. Somit kann angenommen werden, dass es sich bei

diesem Prozess um eine Vergoldung der einzelnen Poren handelt. Welche Langzeitstabilitäten die so präparierten Proben aufweisen wurde in der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht.

4.2.9 Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das elektrochemische Verhalten

Zur Untersuchung, welchen Einfluss die Oberflächenbeschaffenheit auf das elektrochemische Verhalten hat, wurden 1.4301 Substrate nach unterschiedlicher Vorbehandlung mit einer a-C:H:Ti Schicht versehen. Zum einen wurde das 1.4301 Substrat verwendet, welche eine Standardpolitur erfahren hatte, zum anderen elektrochemisch polierte 1.4301 Substrate.

Die Elektropolitur erfolgte in einem Zwei-Elektrodenaufbau (Abbildung 4.32) mit einem aus 1,2-Propandiol und Methansulfonsäure bestehenden Elektrolyten²³⁰ im Verhältnis 1:1. Die Proben wurden jeweils mit einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} für 20 min bei 65 °C elektropoliert. Dabei zeigt sich eine homogene Gasentwicklung, die sich über die gesamte Oberfläche ausbreitet. Anfänglich bilden sich kleine Gasblasen, die später koaleszieren und zu größeren Blasen anwachsen. Zusätzlich bildet sich ein grüner Film vor der Elektrode. Dieser resultiert aus den Auslösungen der Metallionen aus der Oberfläche, die in Lösung gehen und entsprechende Wellenlängen des sichtbaren Lichtes reflektieren. Digitale Mikroskopieaufnahmen der Substratoberflächen nach der Elektropolitur sind in Kapitel 8.3.2 zu finden.

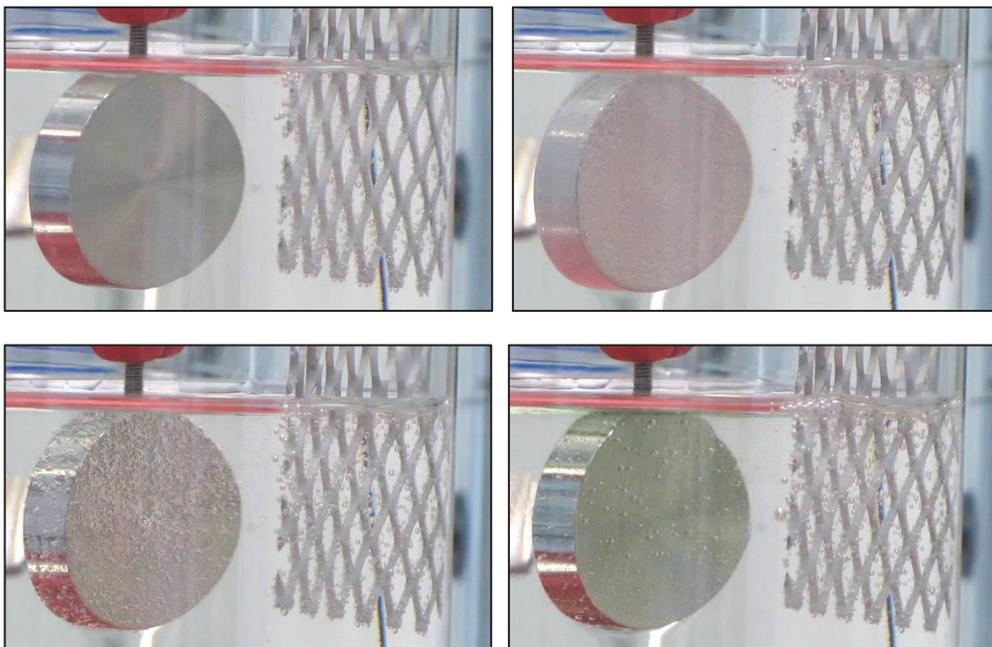


Abbildung 4.32: Elektropolitur eines 1.4301 Substrates in 1,2-Propandiol und Methansulfonsäure mit 50 mA cm^{-2} für 20 min bei 65 °C ; von links oben nach rechts unten: 0 s, 15 s, 30 s und 75 s

Vergleicht man die a-C:H:Ti Schichten mit dem elektropolierten 1.4301 Substrat ist zu erkennen, dass sich der Korrosionsstrom bei anodischen Potentialen im Vergleich zu den a-C:H:Ti Schichten auf dem 1.4301 Substrat mit der Standardvorbehandlung verringert.

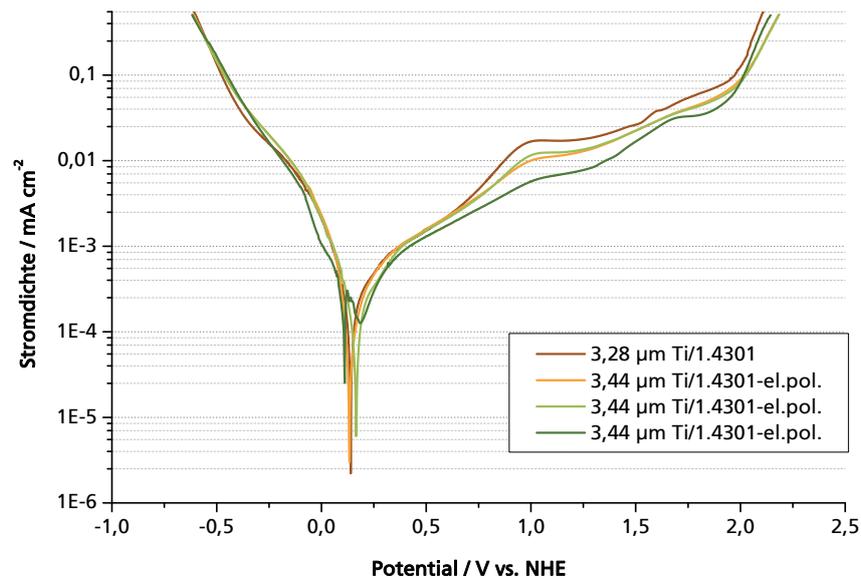


Abbildung 4.33: Vergleich der potentiodynamischen Untersuchungen in 2 M H_2SO_4 einer $3,28 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti auf 1.4301 mit einer $3,44 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht auf elektropoliertem 1.4301 mit $\frac{dU}{dt} = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $|i_{\text{max}}| = 500 \mu\text{A cm}^{-2}$

Für den kathodischen Stromdichteast der in Abbildung 4.33 dargestellten Untersuchungen an a-C:H:Ti Schichten zeigt sich kein signifikanter Einfluss auf die Oberflächen-Vorbehandlung mittels Elektropolitur.

4.3 Zyklovoltammetrische Untersuchungen in Schwefelsäure

4.3.1 Zyklovoltammogramm über den gesamten Potentialbereich

4.3.1.1 Referenzmaterial

Die Referenzmaterialien Graphitkomposit und BDD wurden elektrochemisch zyklisch über den gesamten Potentialbereich belastet, zwischen jeweils 200 Zyklen wurde eine potentiodynamische Untersuchung eingefügt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind für Graphitkomposit und für BDD sind im detailliert im Anhang 12.3 zu finden.

Die Zyklovoltammogramme werden in x,y,z-Diagrammen dargestellt, wobei auf der y-Achse die Stromdichte, auf der x-Achse das Potential gegenüber NHE und auf der z-Achse die Zyklenzahl aufgetragen ist. Die Anzahl der Zyklen wurde für die Referenzmaterialien kontinuierlich erhöht bis die Stromgrenze im Anodischen bzw. Kathodischen erreicht wurde. Dies ist bei Graphitkomposit nach 800 Zyklen und bei BDD nach 980 Zyklen der Fall.

Betrachtet man Graphitkomposit (siehe Abbildung 4.34) ist zu erkennen, dass mit zunehmender Zyklenzahl die Wasserstoffentwicklungsstromdichten am kathodischen Wendepotential zunehmen. Ansatzweise ist auch im Anodischen eine Bildung von Oberflächenoxiden zu erkennen. Auf die Oxidations- und Reduktionspeaks der Sauerstoffadsorption auf der Oberfläche bei $0,64 \text{ V vs. NHE}$ bzw. $0,54 \text{ V vs. NHE}$, die auch bei a-C:H:Ti und BDD Proben zu finden sind im Detail im Anhang 12.3.4 dargestellt.

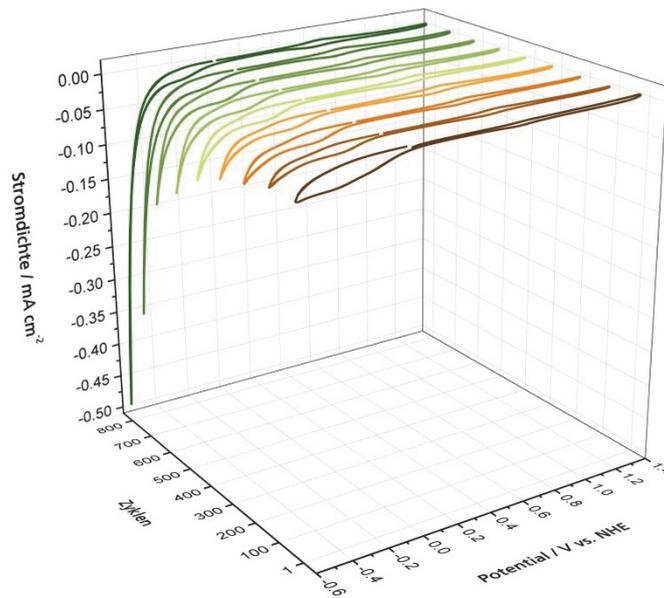


Abbildung 4.34: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen des Graphitkomposits; mit über der z-Achse zunehmenden Zykluszahl; nach jeweils dem 200., 400. und 600. Zyklus Aufnahme eines Potentialsweeps (siehe Abbildung 4.3); $\frac{dU}{dt} = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\varphi_{\text{anod}} = +1,4 \text{ V vs. NHE}$, $\varphi_{\text{kath}} = -0,6 \text{ V vs. NHE}$

In diesen Darstellungen ist gut zu erkennen, dass auch nach 800 Zyklen keine Reduzierung der Überspannung für die OER zu erkennen ist.

Wodurch der Stromdichteanstieg für die HER ausgelöst wird, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht genau geklärt werden. Als einer der Gründe dafür kann die Vergrößerung der aktiven Oberfläche aufgeführt werden, denn der Strom ist auf die geometrische Fläche bezogen und berücksichtigt daher nicht die Veränderung der Reaktionsfläche. Ein weiteres Problem ist die potentiodynamische Untersuchung derselben Probe nach jeweils 200 Zyklen. Dabei können die Materialien stärker belastet werden, was zu einer deutlichen Veränderung der Oberfläche und somit zu Korrosionserscheinungen oder zu einer Reduzierung der Stromdichten führen kann (Bildung von Oxidschichten). Eine Ursache für die Erhöhung der scheinbaren HER-Stromdichten könnte auch die Reduktion der Kohlenstoffatome zu Methan oder zu ähnlichen Kohlenwasserstoffen auf der Oberfläche sein. Diese Reaktionen können in der Stromantwort detektiert werden, allerdings konnten keine Kohlenwasserstoffe in der 2 M Schwefelsäure mittels FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der zykvoltammetrischen Untersuchungen an der BDD-Elektrode sind in Abbildung 4.35 dargestellt. Deutlich zeigt sich der Einfluss der potentiodynamischen Untersuchungen nach jeweils 200 Zyklen. Dabei ist erkennbar, dass die kathodische Stromdichte am Ende des 200., 400., 600. und 800. Zyklus jeweils geringer ist als die des erste Zyklus (201., 401 usw.) nach einem Potentialsweeps. Die kathodische Stromdichte steigt für die nächsten 20-40 Zyklen an und fällt danach kontinuierlich bis zum Ende des Messzyklus ab (siehe dazu Abbildung 12.3). Dieses gilt allerdings nicht für die Zyklen 800-980, wobei der kathodische Strom bis zur Grenzstromdichte ansteigt.

Durch die zwischen zeitlichen Potentialsweeps wird das Material irreversibel verändert. Somit ist bei der Verwendung von BDD als Elektroden- oder Bipolarplattenmaterial die Potentialkontrolle ein entscheidender Faktor. Trotz der Oberflächenveränderung weist die BDD Elektrode deutlich höhere Überspannung für die HER-Reaktion im Vergleich zu Graphitkomposit nach 800 Zyklen auf.

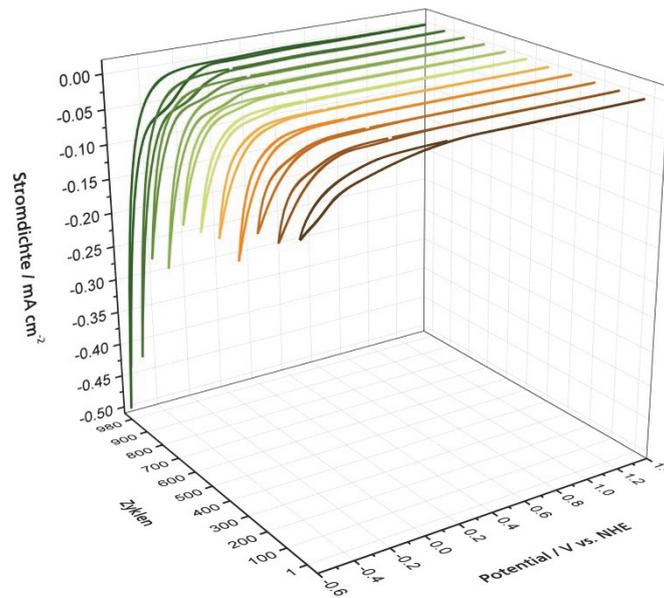


Abbildung 4.35: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen von BDD; mit über der z-Achse zunehmenden Zyklenzahl; nach dem 200., 400., 600. und 800. Zyklus Aufnahme eines Potentialsweeps (siehe Abbildung 4.6); $\frac{dU}{dt} = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\phi_{\text{anod}} = +1,4 \text{ V vs. NHE}$, $\phi_{\text{kath}} = -0,6 \text{ V vs. NHE}$

Die irreversiblen anodischen Veränderungen der BDD-Oberfläche können in Abbildung 4.35 nicht ausgemacht werden. Weitere Untersuchungen dazu sind in Anhang 12.3.4 zu finden.

4.3.1.2 a-C:H:Ti

In diesem Unterkapitel werden Untersuchungen der a-C:H:Ti Schichten unterschiedlicher Schichtstärken auf 1.4301 dargestellt. Die Ergebnisse der elektrochemischen Degradationsuntersuchungen an a-C:H:Ti Schichten auf 3.7165 sind in Anhang 12.3.2 zu finden. Im Allgemeinen kann gezeigt werden, dass für die a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 und 3.7165 die höchsten Schichtdicken $9,32 \mu\text{m}$ bzw. $9,73 \mu\text{m}$ über die 200 Zyklen stabil sind und keinen gravierenden Anstieg der kathodischen sowie anodischen Stromdichte aufzeigen.

Betrachtet man die a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 (Abbildung 4.36) zeigt sich eine deutliche Degradation aller Schicht mit einer Dicke $< \sim 5 \mu\text{m}$. Am Beispiel der $2,10 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht soll dieses Verhalten erläutert werden. Im anodischen Bereich nimmt die Stromdichte für einen Reaktionspeak, der ausschließlich im Hinlauf zu detektieren ist, mit höherer Zyklenzahl zu. Zusätzlich erhöht sich die Stromdichte für die OER bzw. reduziert sich die Überspannung. Gleichzeitig wachsen zwei Reaktionspeaks, die mit der irreversiblen Bildung von Oxiden auf der Oberfläche beschrieben werden können, mit zunehmender Zyklenzahl an. Die Wasserstoffentwicklung nimmt mit steigender Zyklenzahl zu und überschreitet bereits im 80. Zyklus die Stromgrenze von $500 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Für jede der hier dargestellten Proben zeigt sich für den ersten Zyklus ein höherer anodischer Strom bei Potentialen $0,95\text{-}1,4 \text{ V vs. NHE}$. Dieser nimmt bereits im nächsten Zyklus ein annähernd über die gesamte Messzeit konstanten Wert ein und verändert sich nur, wenn die Probe einer Korrosion unterliegt (siehe $3,28 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti). Die Ursache für dieses Verhalten kann mit der Bildung von Oxidschichten erklärt werden. Vergleicht man nun die hier gefundenen Reaktionspeaks mit denen thermodynamischen Werten der Pourbaix-Diagramme²²³ ist nicht eindeutig feststellbar, um welchen Mechanismus es sich bei diesen Systemen handelt, denn auch für Titanlegierungen bzw. für das reine Titan ist kein Reaktionspeak im Bereich von $\sim 0,95 \text{ V}$ zu finden.

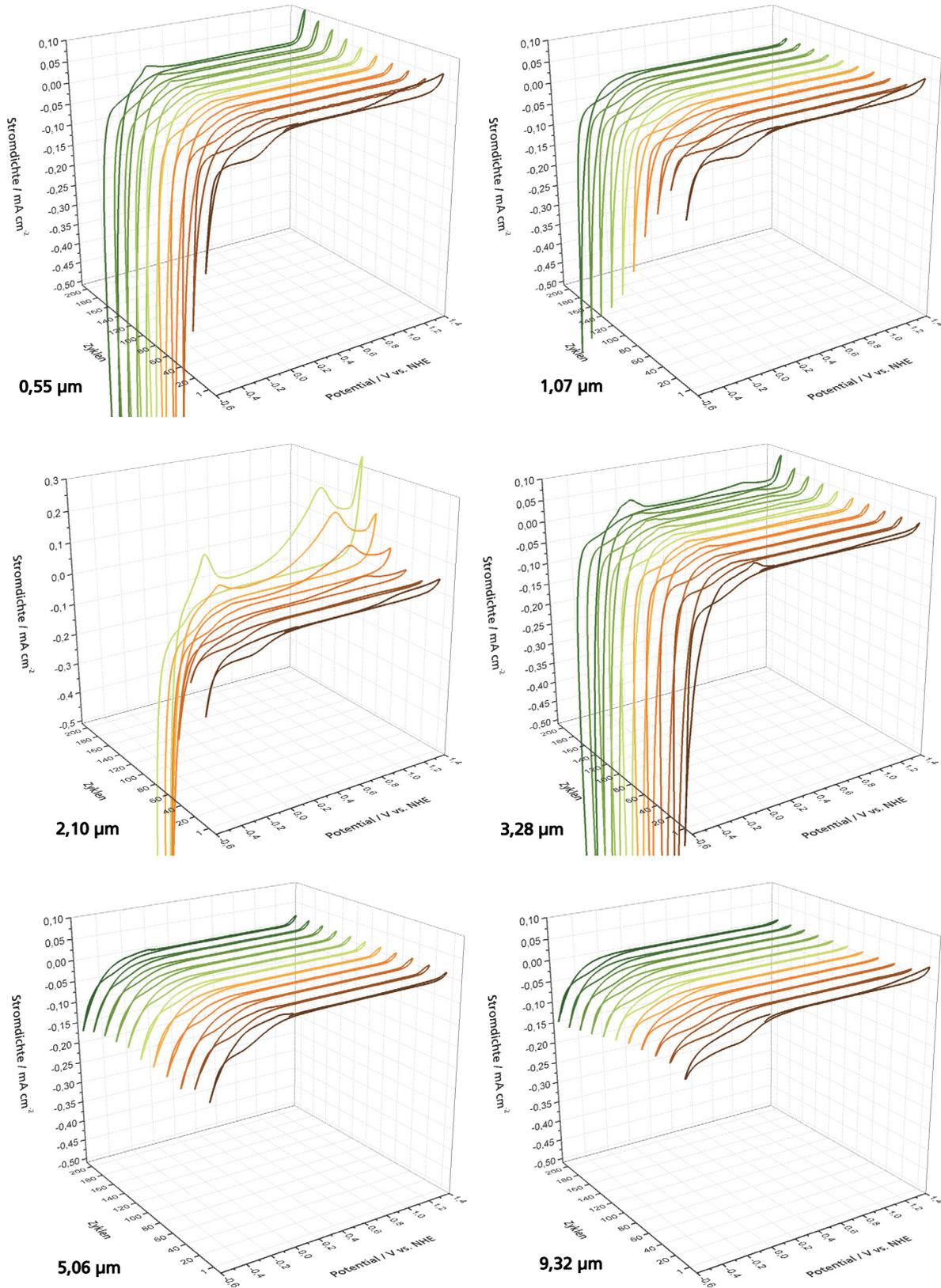


Abbildung 4.36: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen von a-C:H:Ti Schichten unterschiedlicher Schichtdicken auf 1.4301 mit über die z-Achse zunehmender Zyklenzahl; $\frac{dU}{dt} = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\Phi_{\text{anod}} = +1,4 \text{ V vs. NHE}$, $\Phi_{\text{kath}} = -0,6 \text{ V vs. NHE}$

Neben den in diesem Kapitel aufgeführten a-C:H:Ti Proben, beschichtet auf der IST1-Beschichtungsanlage, wurden auch a-C:H:Ti Schichten, hergestellt auf der Tritec Beschichtungs-

anlage, elektrochemisch untersucht (hier nicht dargestellt). Dabei zeigten die auf der Tritec hergestellten Proben eine deutlich höhere Langzeitstabilität. Bereits Substrate mit einer 3,88 μm a-C:H:Ti Schicht wiesen höhere Korrosionsstabilitäten auf, verglichen mit den Proben, die auf der IST1 mit Schichtdicken von 9,32 μm bzw. 9,73 μm hergestellt wurden.

Für die Validierungsuntersuchungen in Laboreinzellern und für die weiteren zykvoltammetrischen Untersuchungen wird eine 6,61 μm a-C:H:Ti auf 1.4301 bzw. 1.4301-Platte, die in der Beschichtungsanlage Tritec hergestellt wurde, verwendet und mit der Referenz Graphitkomposit verglichen. Dabei wurde das kaltgewalzte Edelstahlblech (1.4301-Platte) als Vergleichsmaterial für ein kommerziell erhältliches Substrat ausgewählt.

4.3.2 Zyklovoltammetrische Untersuchungen im kathodischen und anodischen Potentialbereich

Zur Bestimmung der Langzeitstabilität als Anoden bzw. Kathodenmaterial werden die ausgewählten Proben im Vergleich zum Referenzmaterial Graphitkomposit elektrochemisch in dem entsprechenden Potentialfenster, siehe dafür Tabelle 2.2, elektrochemisch 1000-fach gezykelt. Dabei wird die kathodischen Wendepotentiale für die zykvoltammetrische Messung um 70 mV bzw. 80 mV im kathodischen und 20 mV bzw. 50 mV im anodischen höher gewählt. Die Stromgrenzen wurden für die einzelnen Materialproben individuell angepasst.

Die Darstellung erfolgt wiederum in einem 3D-Diagramm, wobei jeweils jeder 100. Zyklus auf der z-Achse dargestellt wird.

Deutlich zeigt sich bei elektrochemischen kathodischen Belastung die Erhöhung der kathodischen Stromdichte bzw. Verringerung der Überspannung der HER an Graphitkomposit mit steigender Zyklenzahl. Dabei muss hier darauf eingegangen werden, dass der Versuch bereits nach dem 400. Zyklus abgebrochen wurde, da die Stromdichte einen Wert von 50 mA cm^{-2} erreichte. Betrachtet man im Vergleich dazu die Ergebnisse aus Kapitel 4.3.1.1 kann angenommen werden, dass die funktionellen Gruppen, die die Überspannung der HER an Graphitkomposit beeinflussen, bei Potentialen >0 V vs. NHE auf der Oberfläche erzeugt werden. Wird die Probe ausschließlich kathodisch belastet, werden diese funktionellen Gruppen reduziert und nach einer entsprechenden Zyklenzahl steigt die kathodische Stromdichte rapide an wie in Abbildung 4.37 links gezeigt.

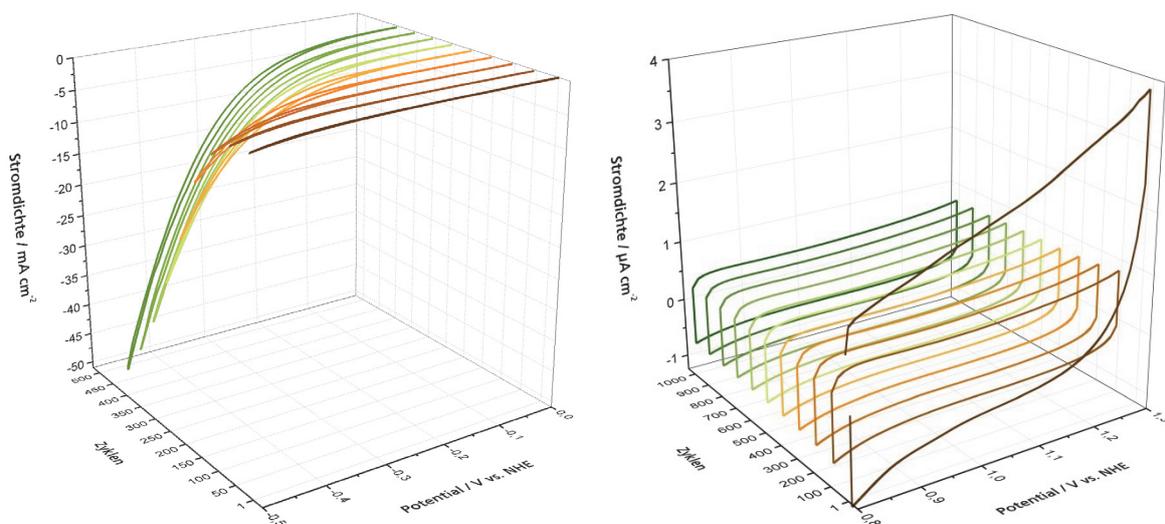


Abbildung 4.37: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen von Graphitkomposit mit über die z-Achse zunehmender Zyklenzahl mit $\frac{dU}{dt} = 10 \text{ mV s}^{-1}$; links: kath. Potentialbereich $\varphi_{\text{anod}} = 0 \text{ V vs. NHE}$, $\varphi_{\text{kath}} = -0,5 \text{ V vs. NHE}$ und rechts: anod. Potentialbereich $\varphi_{\text{anod}} = 1,3 \text{ V vs. NHE}$, $\varphi_{\text{kath}} = 0,8 \text{ V vs. NHE}$

Betrachtet man die Potentiale, welche auf der Anode (kathodische Potentialbereich) einer VRFB herrschen, erreichen selten die hier verwendeten Wendepotentiale und somit wird die Degradation der Oberfläche einer Graphitelektrode weitaus langsamer voranschreiten. Allerdings zeigt sich deutlich, welchen Einfluss unzureichende Potentialkontrolle auf der Anode einer geladenen VRFB auslösen könnte.

Wird der Graphitkomposit elektrochemisch anodisch belastet (Kathode einer voll geladenen VRFB, hier Abbildung 4.37 rechts), ist mit Ausnahme des ersten Zyklus, bei dem sich die Doppelschicht vor der Elektrode aufbaut, keine Veränderung der Stromdichteantwort zu erkennen.

Im Vergleich zum Graphitkomposit stellt Abbildung 4.38 kathodisch (links) und anodisch (rechts) eine $6,61 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 dar. Diese weist eine weitaus geringere Degradation und somit eine geringe Veränderung der Wasserstoffabscheidungsüberspannung auf. Die a-C:H:Ti auf 1.4301 und die auf 1.4301-Platte (siehe Anhang 12.3.3, Abbildung 12.5) erreichen 1000 Zyklen, ohne dass die kathodische Stromdichte 2 mA cm^{-2} überschreitet.

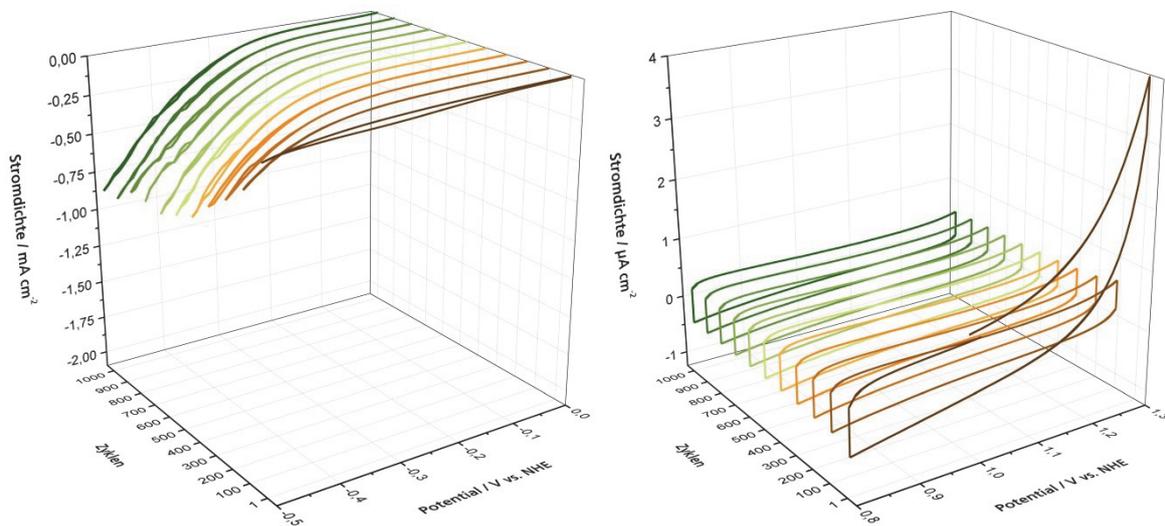


Abbildung 4.38: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen von $6,61 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti auf 1.4301 mit über die z-Achse zunehmender Zyklenzahl mit $\frac{dU}{dt} = 10 \text{ mV s}^{-1}$; links: kath. Potentialbereich

$\Phi_{\text{anod}} = 0 \text{ V vs. NHE}$, $\Phi_{\text{kath}} = -0,5 \text{ V vs. NHE}$ und rechts: anod. Potentialbereich $\Phi_{\text{anod}} = 1,3 \text{ V vs. NHE}$, $\Phi_{\text{kath}} = 0,8 \text{ V vs. NHE}$

Im anodischen Bereich zeigt die a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 ein sehr ähnliches Verhalten wie das der Referenzprobe. Die a-C:H:Ti Schicht weist eine leicht erhöhte Stromdichte am anodischen Wendepotential auf, was auf die unterschiedliche Oberflächenstruktur zurückgeführt werden kann.

4.4 Galvanostatische Coulometrie

Werden a-C:H:Me Schichten auf einem isolierenden Substrat ohne metallische Haftschiicht abgeschieden, beeinflusst die elektrische Leitfähigkeit der Probe deutlich die elektrochemischen Reaktionen auf der Oberfläche (siehe dazu Kapitel 8.1). Somit lassen sich die potentialgesteuerten Untersuchungen nicht direkt mit den Ergebnissen einer gut leitfähigen a-C:H:Me Schicht auf metallischem Substrat vergleichen. Um allerdings das Material elektrochemisch vergleichbar zu belasten können galvanische Untersuchungsmethoden entsprechend genutzt werden.

In diesem Kapitel soll somit eine 2 μm a-C:H:Ti Schicht auf Silizium ohne metallische Haftschiicht sowie eine 6,61 μm a-C:H:Ti auf 1.4301-Platte mit der Referenz Graphitkomposit verglichen werden. Jede der Materialproben wurde mit einer Stromdichte von $-50 \mu\text{A cm}^{-2}$ kathodisch für 96 Stunden belastet. Die auf die Proben übertragende Ladung betrug somit $Q = 11,06 \text{ C}$.

Die Ergebnisse werden, wie in Kapitel 4.1.2 erläutert, als normiertes Potential über der Zeit dargestellt. Bei kathodischer Belastung verändert sich das Potential über die Messzeit hin zu positiveren Potentialen. 1,00 entspricht dem Potentialwert bei 45 s nach Messbeginn (100 %) und der Wert 0,5 (50 %) gibt die Hälfte des Potentials an, das am Anfang an der Probe gemessen wurde. Die Darstellung ermöglicht es, die a-C:H:Ti Schicht auf Silizium, die eine elektrische Leitfähigkeit ähnlich eines Halbleiters aufweist, direkt mit einer a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301-Platte und dem Referenzmaterial Graphitkomposit in einem Diagramm zu vergleichen.

Das Ruhepotential der a-C:H:Ti Schicht auf Silizium befindet sich bei 571 mV vs. NHE, das der a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301-Platte bei 505 mV vs. NHE. Wird allerdings die a-C:H:Ti Schicht auf dem Isolator elektrochemisch belastet, verschiebt sich das Potential um $\sim 1 \text{ V}$ auf -1572 mV vs. NHE , was sich durch das Ohm'sche Gesetz erklären lässt. Der höhere Widerstand der Probe führt beim Anlegen eines Stroms zu einem höheren Potentialabfall, der sich in der elektrochemischen Messung wiederfindet, denn die a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301-Platte weist ein Potential von -398 mV vs. NHE auf.

Betrachtet man die in Abbildung 4.39 dargestellten normierten Potentiale ist zu erkennen, dass sich die Degradation der 6,61 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301-Platte bis 30 Stunden Messzeit mit der des Graphitkomposits deckt. Danach bricht das Potential der a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301-Platte um weitere 10 %-Punkte ein, wohingegen sich das Graphitkomposit asymptotisch einem Potentialwert annähert, der nach 96 Stunden noch nicht erreicht ist. Die a-C:H:Ti Schicht auf Silizium ohne HS zeigt ein gänzlich anderes Verhalten. Das Potential verringert sich um 17 % in den ersten 90 Minuten und verläuft danach asymptotisch, anscheinend zum selben Wert wie das Graphitkompositmaterial.

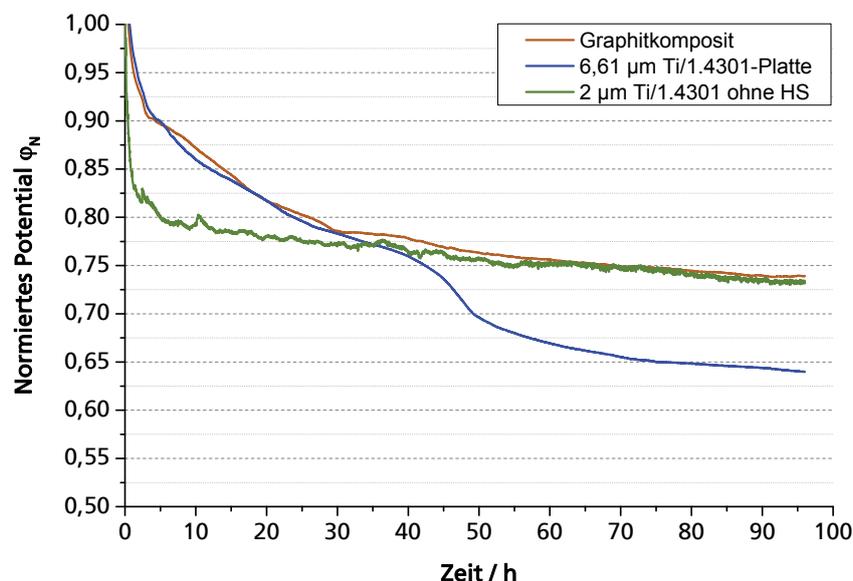


Abbildung 4.39: Amperometrische Messung und Darstellung des normierten Potentials von 6,61 μm a-C:H:Ti auf 1.4301-Platte, 2 μm a-C:H:Ti auf Silizium ohne HS und Graphitkomposit mit $-50 \mu\text{A cm}^{-2}$ für 96 h

Anhand dieser Ergebnisse kann gezeigt werden, dass die a-C:H:Ti Schicht auf Silizium ohne metallische Haftschiicht bei galvanostatischer Belastung elektrochemisch ähnlich degradiert wird. Der in Abbildung 4.39 gefundene Potentialdrop der a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301-Platte nach

30 Stunden Messzeit kann das Resultat von Lochkorrosion sein, wodurch die metallische Haftschrift in direkten Kontakt mit dem Elektrolyten gelangt, sich Korrosionsprodukte bilden und das Potential dadurch verändert wird.

4.5 Zyklovoltammetrische Untersuchungen im VRFB-Elektrolyten

Untersuchungen von Nebel²⁰¹ und Schuhmann sowie von Chen⁴⁹ zeigten einen deutlichen Einfluss der $V^{2/3}$ -Elektronentransferkinetik von der Oberflächenchemie bzw. -struktur. Daher wurden an ausgewählten a-C:H:Ti Proben unterschiedlichen Metallgehaltes in der Deckschicht zykvoltammetrische Untersuchungen durchgeführt. Für die elektrochemischen Untersuchungen diente in Schwefelsäure gelöstes Vanadiumsulfat, ein kommerziell erhältlicher Elektrolyt¹⁴² von der Firma Treibacher Industrie AG. Dessen Spezifikationen sind 0,4 M $V_2(SO_4)_3$ und 0,8 M $VOSO_4$ gelöst in 2 M H_2SO_4 und 0,05 M H_3PO_4 , womit sich eine 1,6 M $V^{3,5+}$ Konzentration mit einem SOC von ~50 % ergibt.

Alle Proben wurden, bevor sie in dem VRFB-Elektrolyten untersucht wurden, elektrochemisch vorbelastet um funktionelle Gruppen auf der Oberfläche zu erzeugen, die für $V^{2/3}$ -Reaktion entscheidend sind. Die Vorbelastung erfolgt in 2 M Schwefelsäure im Potentialfenster von -500-1500 mV vs. NHE mit 200 Zyklen mit $dU/dt = 200 \text{ mV s}^{-1}$. Die elektrochemische Untersuchung der a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 erfolgt von hohen bis hin zu geringen Vorschubgeschwindigkeiten.

Abbildung 4.40 zeigt eine 45 at % Titan-dotierte a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301. Dabei ist deutlich ein Oxidationspeak der $V^{2/3}$ Reaktion zu erkennen. Dieser kann bei allen höher dotierten a-C:H:Ti Schichten festgestellt werden. Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit (hier nur bis 200 mV s^{-1} der besseren Übersichtlichkeit halber dargestellt) verschiebt sich dieser zu höheren Potentialen und weist somit auf einen gehemmten Ladungsaustausch hin. Nur für die Vorschubgeschwindigkeiten 5 mV s^{-1} und ganz leicht angedeutet bei 10 mV s^{-1} zeigen sich Reduktionspeaks der V^{3+} Spezies.

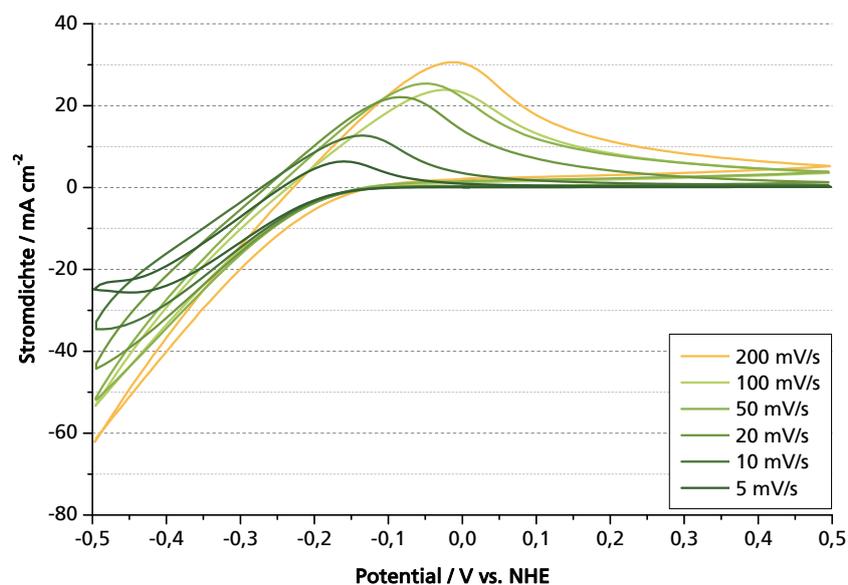


Abbildung 4.40: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen einer 2,11 µm a-C:H:Ti Schicht (45 % Ti) auf 1.4301; $\varphi_{\text{anod}} = +0,5 \text{ V vs. NHE}$ und $\varphi_{\text{kath}} = -0,5 \text{ V vs. NHE}$

Vergleicht man nun diese Ergebnisse mit denen aus Abbildung 4.41 ist sofort zu erkennen, dass die gemessenen Reaktionsstromdichten an a-C:H Schichten mit einer 30 at% anstelle einer

45 at% Titandotierung einer Schichtdickenreduzierung um $0,37 \mu\text{m}$ auf $1,74 \mu\text{m}$ um den Faktor 20 verringert sind. Zudem lassen sich für Vorschubgeschwindigkeiten bis 200 mV s^{-1} keine eindeutigen Oxidationspeaks zuordnen. Hingegen zeigen sich bei Vorschubgeschwindigkeiten von $50\text{-}1000 \text{ mV s}^{-1}$ Ansätze von Reduktionspeaks der V^{3+} Spezies. Allerdings ist auch aus den Diagrammen nicht direkt erkennbar, dass Lochkorrosion an der Probe stattfindet, sodass zwar eine erhöhte elektrochemische Aktivität für die $\text{V}^{2/3}$ -Reaktion erreicht werden kann, allerdings korrodiert die a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 mit zunehmender Messzeit.

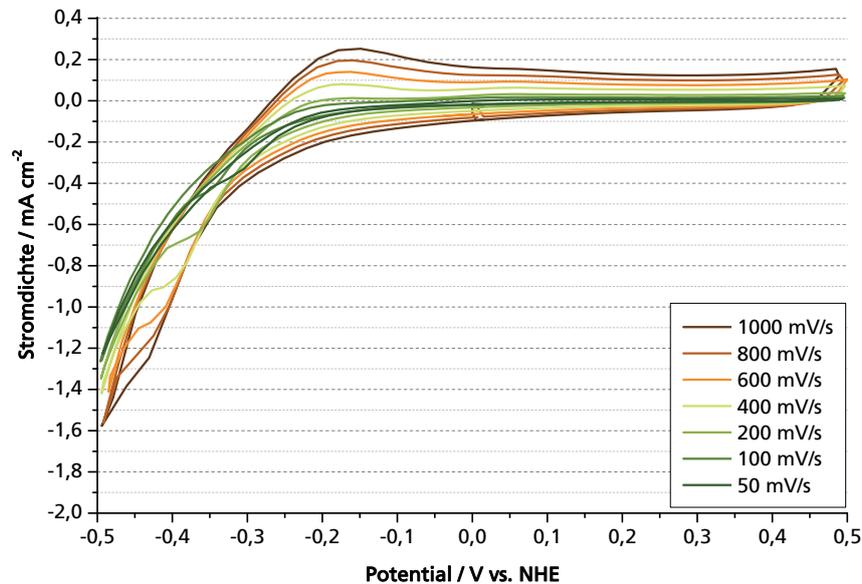


Abbildung 4.41: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen einer $1,74 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schichten (30 % Ti) auf 1.4301; $\varphi_{\text{anod}} = +0,5 \text{ V vs. NHE}$ und $\varphi_{\text{kath}} = -0,5 \text{ V vs. NHE}$

Für keine der untersuchten a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 konnten Oxidations- oder Reduktionsstromdichten für die $\text{V}^{4/5}$ -Reaktion gefunden werden, obwohl neben den Untersuchungen mit dem $\text{V}^{3,5+}$ -Elektrolyten auch Untersuchungen an einem V^{5+} -Elektrolyten durchgeführt wurden. Die Untersuchung einer $6,61 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301-Platte zeigte weder eine elektrokatalytische Aktivität gegenüber der Redoxspezies noch zeigte die Beschichtung Anzeichen von Korrosion. Lediglich der Deckschichtstrom erhöhte sich mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit, was die Kondensatoreigenschaften der Doppelschicht widerspiegelt.

5 OBERFLÄCHENANALYTIK

5.1 Mikroskopische Aufnahme der a-C:H:Me Schichten

5.1.1 Digitale Auflicht-Mikroskopie

Dieses Kapitel zeigt die Substratmaterialien und repräsentativ für alle a-C:H:Me Schichten die a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 mit unterschiedlichen Schichtdicken in zwei Vergrößerungsstufen. Aufnahmen der a-C:H:W, a-C:H:V und a-C:H:Cr Schichten auf 1.4301 sowie alle a-C:H:Me Schichten auf 3.7165 und auf 3.3535 sind in Anhang 12.3.4 zu finden. Die Bilder wurden mit einem digitalen Auflicht-Mikroskop VHX-600D mit einem Universalzoomobjektiv VH-Z100UR (Zoombereich 100 - 1000) der Firma Keyence aufgenommen. Ein Weißabgleich am Anfang der Messung ermöglicht den direkten Farbvergleich zwischen den einzelnen Schichtsystemen. Die Aufnahmen mit 700-facher Vergrößerung (700x) aufgenommen zeigen eine für fast allen Schichtsystemen geringere Helligkeit im Vergleich zu denen mit einer 300-fachen Vergrößerung (300x) aufgenommenen aufgrund der Verringerung des in das Objektiv eindringenden Lichts. Somit wurde vorab ein optimaler Lichtwert manuell ausgewählt und für die beiden Vergrößerungen automatisch angepasst, sodass Defekte auf den Schichten sichtbar und die Helligkeiten untereinander vergleichbar bleiben.

Abbildung 5.1 zeigt, dass die Defektdichte auf dem 3.3535 Substrat im Vergleich zu 3.7165 und 1.4301 höher ausfällt als. Eine ähnliche Poren- und Defektverteilung wie auf den Substraten ist auch in den Schichten wiederzufinden, die sich jedoch abhängig der Schichtstärke verändert.

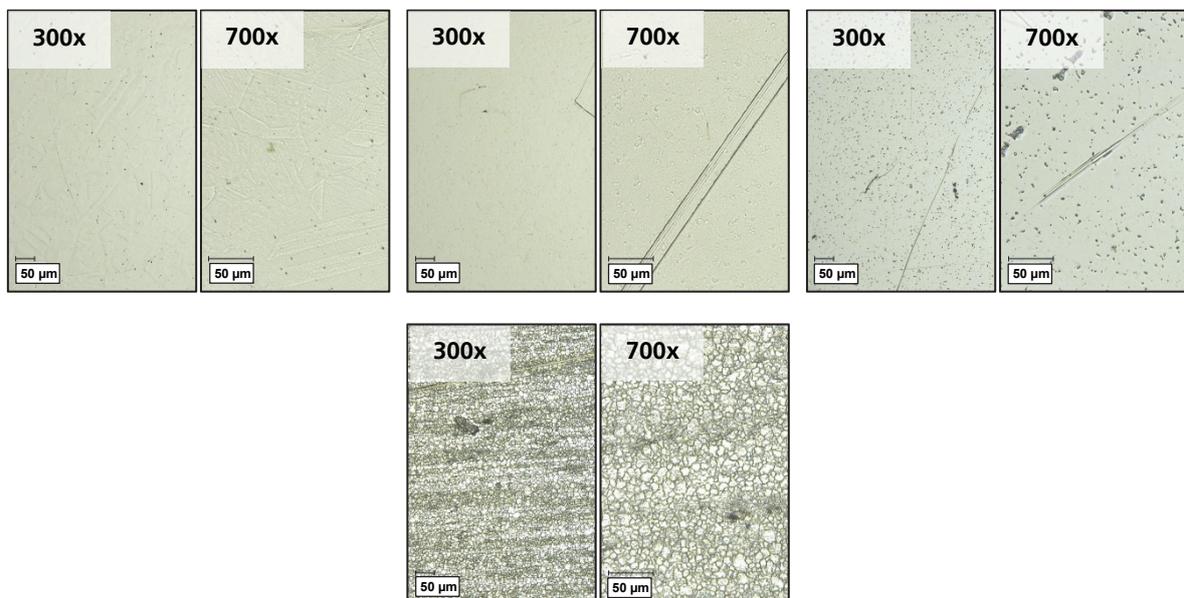


Abbildung 5.1: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen mit jeweils zwei Vergrößerungen (links 490 µm, rechts 211 µm) der Substratmaterialien von links oben nach rechts unten: 1.4301, 3.7165, 3.3535, 1.4301-Platte (kaltgewalztes Blech); der Maßstab für die Mikroskopischen Aufnahmen ist 50 µm

Einen deutlichen Effekt des Einflusses der Oberflächenbeschaffenheit des Substrates auf die Schicht zeigt das kaltgewalzte 1.4301 Blech. Dort sind eindeutige Körner und Korngrenzen zu

erkennen, die auch mit einer konfokalen Lasermikroskopieaufnahme festgestellt werden konnte (siehe Abbildung 5.5). Somit wird deutlich, dass durch den Beschichtungsprozess die Gefügestruktur des Substrates direkt in der Oberfläche der Schicht widerspiegelt wird. Daher sind in manchen mikroskopischen Aufnahmen Riefen, Kratzer oder Schleifspuren zu erkennen. Die Größe der einzelnen Defekte nimmt von einigen hundert Nanometern bis hin zu $10\ \mu\text{m}$ und $\sim 50\ \mu\text{m}$ für Abplatzungen in den Schichten zu. Der Abstand der einzelnen Defekte zueinander verringert sich mit wachsenden Schichtdicken von anfänglich $\sim 30\ \mu\text{m}$ bis hin zu $5 - 10\ \mu\text{m}$. Dies zeigt sich bei den a-C:H:Ti Schichten am deutlichsten und bei den a-C:H:W Schichten am wenigsten stark ausgeprägt. Weitere Ähnlichkeiten zwischen den Schichtsystemen ist die mit steigender Schichtdicke ins gelbliche driftende Schichtfärbung, wobei dieser Effekt wiederum an den a-C:H:W Schichten am geringsten ausfällt.

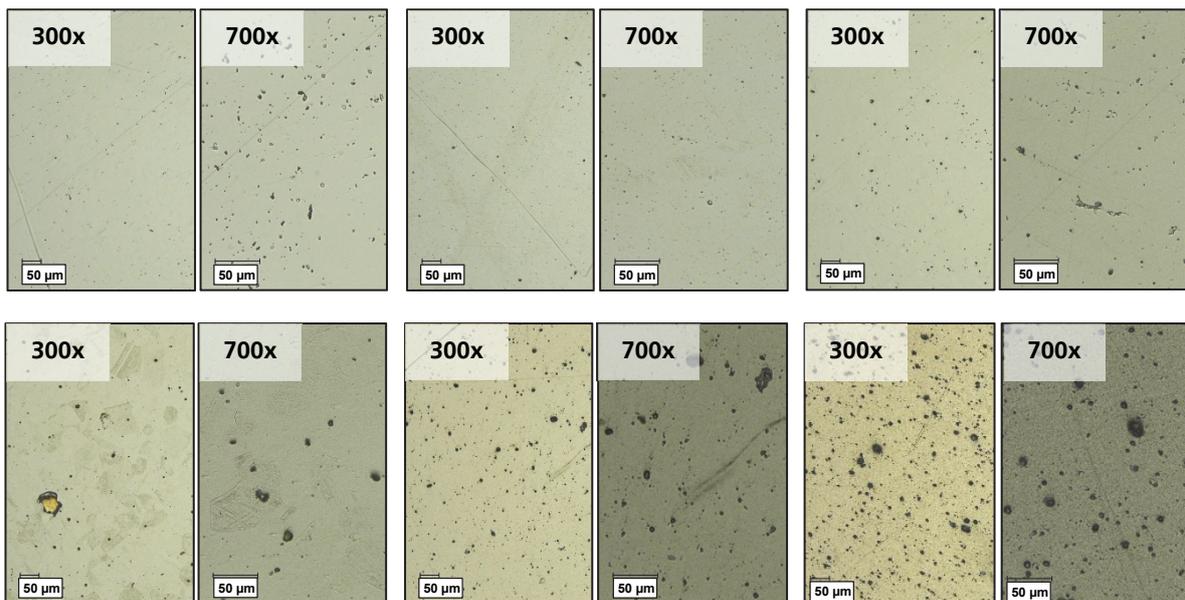


Abbildung 5.2: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 von links oben nach rechts unten mit jeweils zwei Vergrößerungen (Bildbreite: links $490\ \mu\text{m}$, rechts $211\ \mu\text{m}$); Dotierungsgehalt 20 %: $0,55\ \mu\text{m}$, $1,07\ \mu\text{m}$, $2,10\ \mu\text{m}$, $3,33\ \mu\text{m}$, $5,06\ \mu\text{m}$, $9,32\ \mu\text{m}$; 30 %: $2,11\ \mu\text{m}$, $45\ \mu\text{m}$; 45 %: $1,74\ \mu\text{m}$

Bei einer Erhöhung des Metallgehaltes bei annähernd gleichbleibender Schichtstärke wird eine größere Menge an Licht von der Probe reflektiert, die Helligkeit nimmt zu und somit zeigt sich nur ein geringfügiger Unterschied zwischen dem 700. und 300. Objektiv.

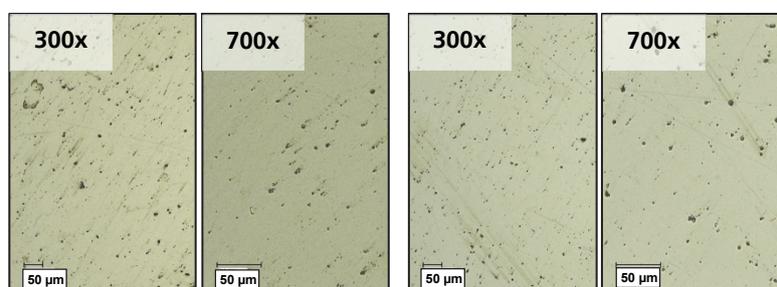


Abbildung 5.3: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 (Bildbreite $490\ \mu\text{m}$); Dotierungsgehalt 30 % (links): $2,11\ \mu\text{m}$ und 45 % (rechts): $1,74\ \mu\text{m}$

Ein deutlicher Einfluss auf die Oberflächenbeschaffenheit zeigt sich bei der Abscheidung von a-C:H:Ti für Schichtdicken bis $5\ \mu\text{m}$ auf gleich polierten aber unterschiedlichen Substratmaterialien. Dabei zeigen die Schichten auf 3.3535 eine sehr hohe Defektdichte, die auch in den

elektrochemischen Untersuchungen als deutliche Lochkorrosion wiederzufinden ist. Werden allerdings Schichtdicken von $\geq 5 \mu\text{m}$ erreicht, kann keine eindeutige Unterscheidung der Substrate festgestellt werden. Die Ursache dazu liegt in der Oberflächenbeschaffenheit der 3.3535 Substrate. Diese weisen trotz angepasster Politurrezeptur noch gut erkennbare Defekte des Gefüges an der Oberfläche auf (siehe Abbildung 5.1)

Ein weiteres Problem, welches bei höheren Schichtstärken $> 3 \mu\text{m}$ beobachtet werden konnte, ist das durch innere Spannungen ausgelöste lokale Abplatzen der a-C:H:Me Schicht. Ein Beispiel dafür zeigt Abbildung 5.4 mit einer $3,33 \mu\text{m}$ dicken a-C:H:Ti Schicht. Diese Abplatzungen entstehen zum Ende des Beschichtungsprozesses, bei denen neben inneren Spannungen die Temperaturunterschiede bzw. die unterschiedlichen Abkühlverhalten der Kohlenstoffmatrix und der Dotierungselemente zu einem Schichtversagen führen können (siehe Kapitel 2.3.6; Gleichung 47-49).

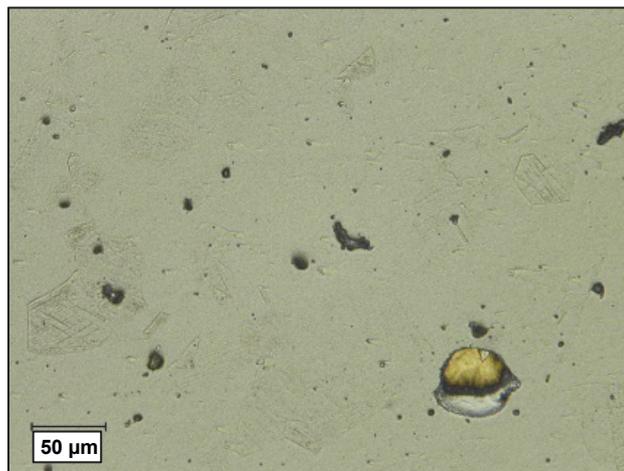


Abbildung 5.4: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer $3,33 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301

Für die Beschichtungen auf einem Siliziumsubstrat konnten keine gravierenden Veränderungen zu denen auf metallischen Substraten festgestellt werden, nur dass die Farbgebung auf den Mikroskopieaufnahmen eine Graufärbung aufweist. Diese kann durch das Fehlen des metallischen Substrats oder durch ein verändertes Aufwachsen aufgrund veränderter innerer Spannungen resultieren.

5.1.2 Rasterkraft- und konfokale Lasermikroskopie

Die digitalen Aufnahmen des Auflicht-Mikroskops zeigen mögliche Defekte als Schattierung auf der Oberfläche an. Dabei ist es nicht genau zu definieren, ob es sich dabei um ein Pinhole oder um eine Wölbung der Oberfläche handelt. Um dieser Frage nachzugehen, können verschiedene Techniken eingesetzt werden, zum Beispiel mit einem 3D-Laserscanningmikroskop von keyence VK-X100. Das Abrastern der Oberfläche mit einem Laserstrahl ermöglicht es, die Topographie einer Probe aufzunehmen. Bei solch einem konfokalen Mikroskop steht mithilfe eines Strahlenteilers die Fokusebene des Mikroskopiebildes gleichzeitig wie die des Laserbildes im Fokus. In Abbildung 5.5 sind zwei a-C:H:Ti Beschichtungen (beide hergestellt in der Tritec-Beschichtungsanlage am Fraunhofer IST) dargestellt. Deutlich ist auf dem 1.4301 polierten Substrat eine sehr glatte und nur durch kleine Defekte unterbrochene Oberfläche erkennbar. Bei diesen Defekten handelt es sich um irreguläres Aufwachsen der Schicht, verursacht womöglich durch Verunreinigungen im Prozess, und um ein deutlich erkennbares Pinhole mit einem Durchmesser von ca. $7 \mu\text{m}$ und einer Tiefe von nahezu der Dicke der a-C:H:Ti Schicht. Auf der rechten Seite der Abbildung 5.5 ist wiederum ein Flächenscan einer Titan-dotierten DLC-Schicht

auf einer kaltgewalzten 1.4301-Platte zu erkennen. Im Vergleich zu den anderen polierten Substraten zeigen sich hier deutliche topographische Höhenunterschiede, die aus der Oberflächenbeschaffenheit des Substratmaterials resultieren. Wie in der linken Aufnahme ist ein Pinhole zu erkennen, das wiederum eine Tiefe von genau der Schichtstärke, jedoch einen Durchmesser von $\sim 15 \mu\text{m}$ aufweist.

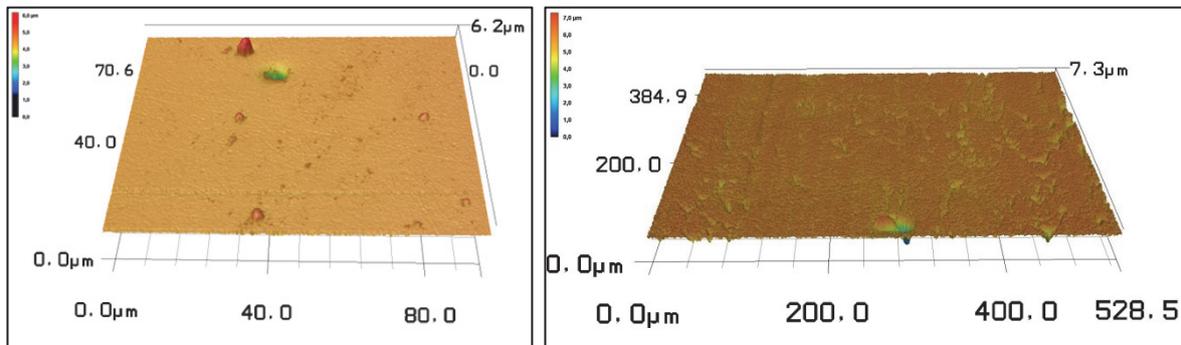


Abbildung 5.5: Aufnahmen eines 3D-Laserscanningmikroskops einer $3,53 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti auf 1.4301 (links) und einer $6,61 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti auf 1.4301-Platte (rechts)

Neben Flächenscans eines 3D-Lasermikroskops wurden auch ausgewählte Proben mit einem Rasterkraftmikroskop (MultiMode) der Firma Veeco untersucht. Abbildung 5.6 (links) zeigt einen $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ großen Ausschnitt einer $2,48 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301. Dabei zeigen sich kleine über die gesamte Oberfläche verteilte Spitzen, die aus dem Aufwuchsprozess der DLC-Schicht stammen. Diese sind auch in den aus der Literatur bekannten REM-Bildern zu erkennen (siehe dazu Kapitel 5.4.3)

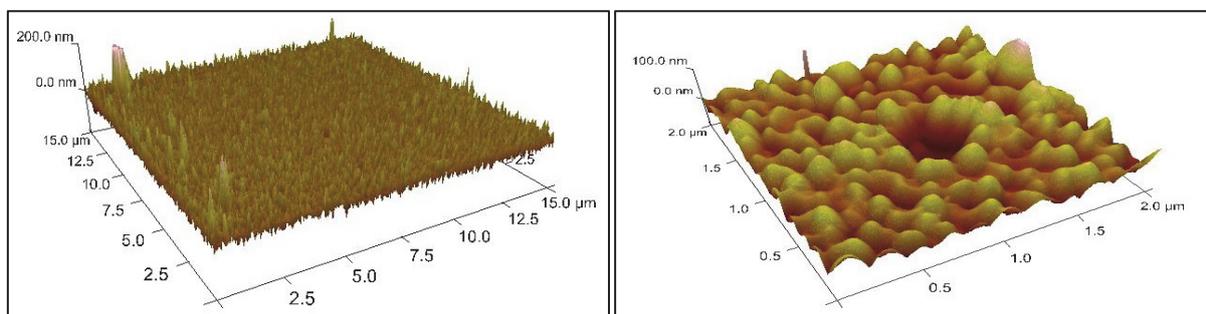


Abbildung 5.6: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer $\sim 2,46 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti auf 1.4301 (links) und Fokus auf ein Pinhole (rechts)

Eine weitere Vergrößerung (siehe Abbildung 5.6 rechts) zeigt eine Poren bzw. ein Pinhole in der Beschichtung mit einem Durchmesser von $0,5-0,7 \mu\text{m}$ und einer Tiefe von $\sim 500 \text{ nm}$. Abbildung 5.6 zeigt somit einen Defekt in einer $\sim 2,46 \mu\text{m}$ dicken a-C:H:Ti Beschichtung, der sich nicht durch die gesamte Schicht hindurchzieht. Ein Profilschnitt durch verschiedene Pinholes (hier nicht dargestellt) zeigt ähnliche Werte für die Größe anderer Defekte.

5.2 Thermographie an a-C:H:Me Schichten auf metallischen Substraten

Neben mikroskopischen Aufnahmen an a-C:H:Me Schichten besteht die Möglichkeit Defekte wie z.B. Pinholes anhand ihrer unterschiedlichen Wärmeemission zum umgebenden Material aufzuzeigen. Dazu wurden ausgewählte Proben im elektrochemisch belasteten und unbelasteten Zustand auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Präzisionsheizplatte aufgeheizt, bei Raumtemperatur abgekühlt und die veränderliche Wärmeemission detektiert. Deutliche Wärmeemissionsunterschiede können für die Defekte, die aus dem Herstellungsprozess der Schicht stammen,

gefunden werden. Dabei zeigen einige einen weitaus höheren Temperaturunterschied im Vergleich zum dem umgebenden Material auf. Die in Abbildung 5.7 helleren Punkte zeigen geringere absolute Temperaturen und somit eine schnellere Abkühlungsrate. Die dunkleren Bereiche zeigen höhere Temperaturen und einen geringeren Wärmestrom auf. Im elektrochemisch belasteten Bereich der Probe sind deutlich Pinholes sichtbar, die durch die a-C:H:Ti Schicht hindurch bis zum Substrat bzw. zur metallischen Haftschiicht reichen und somit die schnellere Abkühlung dieser Stelle hervorrufen.

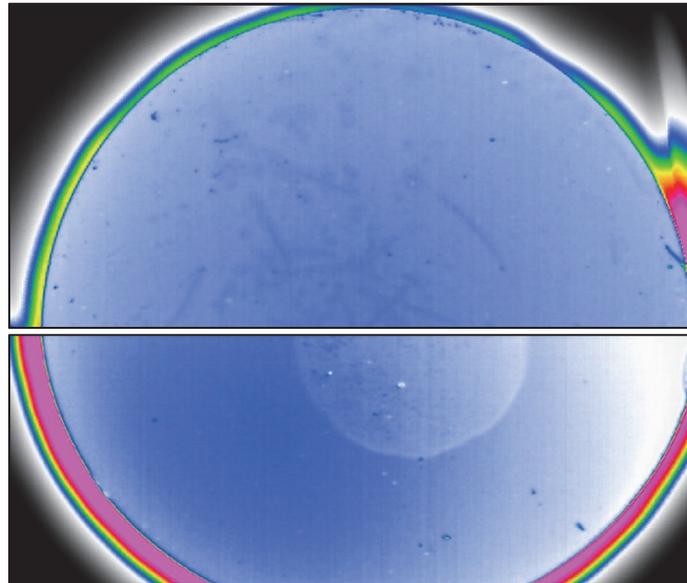


Abbildung 5.7: Thermographische Untersuchung an einer 0,55 µm a-C:H:Ti auf 1.4301; oben wie erhalten, unten nach 200 Zyklen über den gesamten Potentialbereich

Der elektrochemisch belastete Bereich (Abbildung 5.7 unten) weist eine deutlich unterschiedliche Wärmeemission im Vergleich zum Rest der Probe auf. Dies kann durch Oberflächenveränderungen wie z.B. Bildung funktioneller Gruppen, Veränderung der Rauigkeit, Verringerung der Schichtdicke, Veränderung des Emissionskoeffizienten oder aber auch durch den veränderten Winkel der auf die Kamera treffende Wärmestrahlung hervorgerufen werden. Dieses Verhalten ist auch bei höheren Schichtdicken, wie bei einer Probe mit einer 3,55 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301, die in der Beschichtungsanlage Tritec hergestellt wurde, wiederzufinden (hier nicht dargestellt). Diese Methode lässt sich nur mit großem Aufwand und vielen Referenzmessungen auf die beschichteten Materialien anwenden und wird aufgrund dessen in der vorliegenden Arbeit nicht weiter betrachtet.

5.3 Adhäsionsuntersuchungen an den a-C:H:Me Schichten

5.3.1 Adhäsion zwischen a-C:H:Me Schicht und Substrat

Wie schon in Kapitel 3.2.1 beschrieben werden in jedem Prozess auch Wälzlagerstahl 1.3505 als Referenzsubstrat mitbeschichtet, um die Adhäsion der Deckschicht mittels Rockwell-Härteprüfung und die Verschleißigenschaften im mittels Kalotten-schliff-verfahren zu bestimmen. In dieser Arbeit werden ausschließlich die Haftungsuntersuchungen mittels HRC dargestellt. Abbildung 5.8 zeigt einen realen Eindruck an einer a-C:H:Ti Schicht auf einem 3.7165 Substrat, welcher mit den in Abbildung 2.17 schematisch dargestellten Haftungsklassen qualitativ verglichen werden kann. Der hier dargestellte Eindruck lässt sich mit einer Haftungsklasse HF 3-4 bzw. HF 3,5 beschreiben. Dabei zeigt sich eindeutig das Absplittern der Schicht am Rand des Eindrucks. Es sind die feinen Haarrisse, die durch die inneren Spannungen

entstehen, und eine Aufwölbung am Rand des Eindrucks durch das verdrängte Substratmaterial zu erkennen.

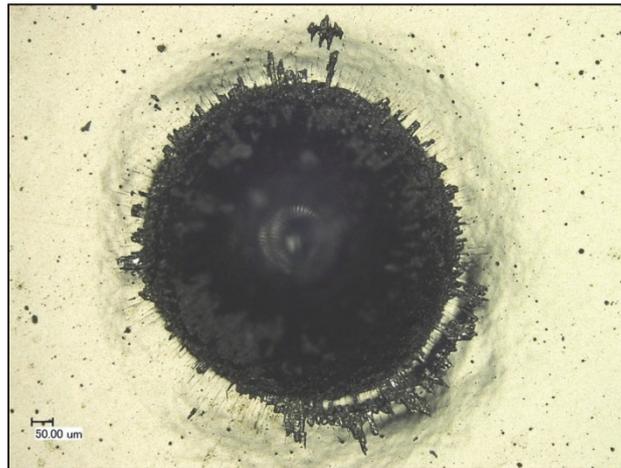


Abbildung 5.8: Rockwelleindruck an einer 5,08 µm a-C:H:Ti auf 3.7165 mit einer 0,4 µm Ti-HS

Es ist darauf zu achten, dass die Haftungsuntersuchungen der unbekannteren a-C:H:Me-Schichten auf einem bekannten metallischen Substrat (1.3505) durchgeführt werden, damit die quantitative Vergleichbarkeit zwischen den Schichtsystemen gewährleistet werden kann. Für jeden Prozess wird die Haftungsklasse der Schicht aus drei Messwerten bestimmt. Abbildung 5.9 zeigt die Haftungsklassen verschiedener Schichtdicken sowie variierender Dotierungsgehalten von a-C:H:Me-Schichten auf 1.3505 als metallisches Referenzsubstrat.

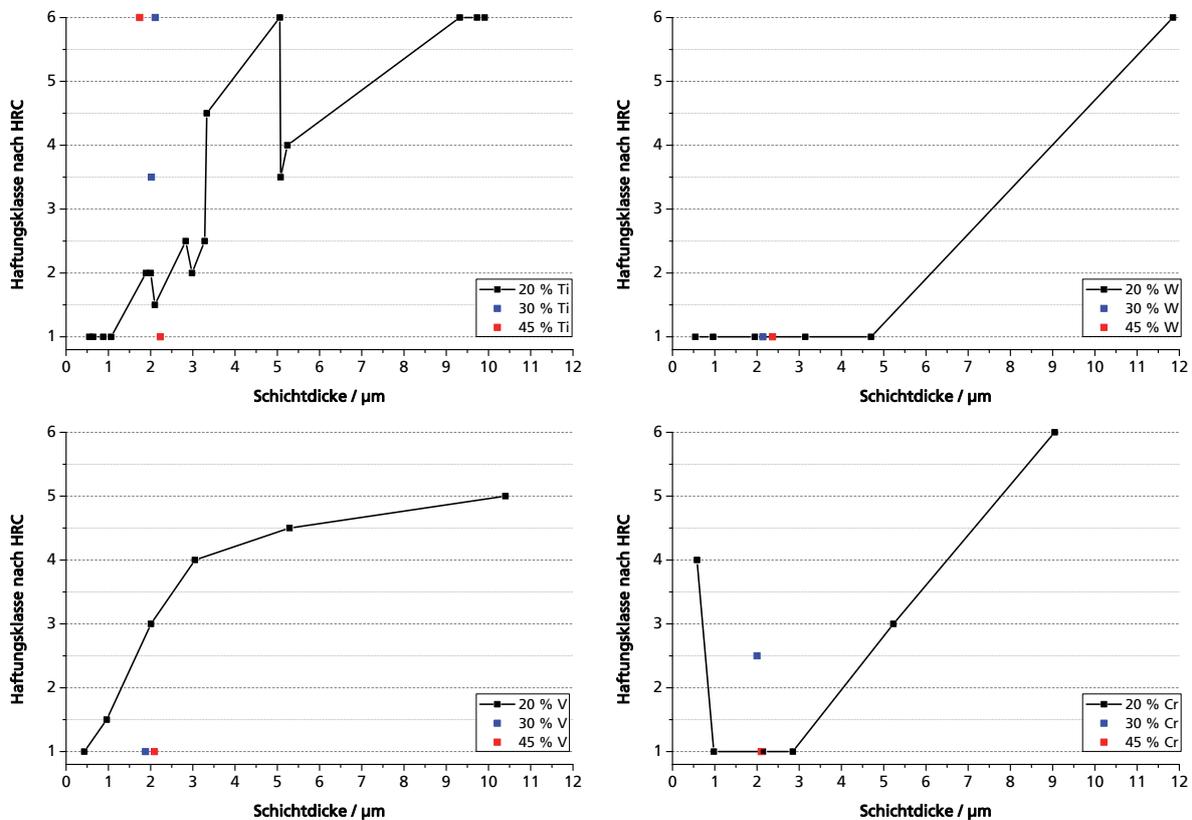


Abbildung 5.9: Haftungsuntersuchungen verschiedener a-C:H:Me Schichten auf 1.3505 mit metallischer Haftschicht des jeweiligen Dotierungselementes; von links oben nach rechts unten: a-C:H:Ti, a-C:H:W, a-C:H:V, a-C:H:Cr

Titan- und Vanadium-dotierte Systeme zeigen eine Verschlechterung der Haftungseigenschaften mit steigender Schichtdicke, dabei weisen Titan-dotierte Systeme ein eher lineares Verhalten, wohingegen bei a-C:H:V-Schichten ein logarithmisch ähnlicher Anstieg in der Haftungsklasse verzeichnet werden kann. Auch bei a-C:H:W Schichten konnte eine Verringerung der Haftung auf dem Substrat festgestellt werden, jedoch erst bei höheren Schichtdicken (hier 11,85 μm). Für die Chrom-dotierten Systeme setzte der Anstieg zu höheren Werten in der Haftungsklasse bereits ab 2,85 μm ein, zudem zeigte der Abscheideprozess für die 0,58 μm a-C:H:Cr Schichten eine deutlich schlechtere Adhäsion im Vergleich zu den 0,98 μm bzw. 2,14 μm dicken Schichten.

5.3.2 Adhäsion zwischen a-C:H:Me und flüssigem Medium

Der Kontaktwinkel, aus dem sich die Oberflächenenergie eines Festkörpers berechnen lässt*, wurde mittels Tropfenkorrekturanalyse (DSA) für a.r. und elektrochemisch belastete a-C:H:Me Schichten bestimmt. Aus dem Schattenbild eines deionisierten Wassertropfens auf der Oberfläche eines Materials (siehe Abbildung 5.10) lässt sich der Kontaktwinkel identifizieren.

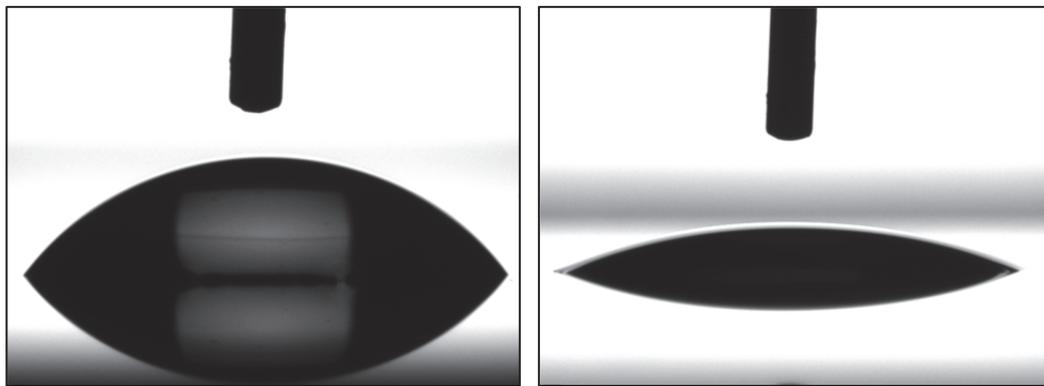


Abbildung 5.10: Kontaktwinkelanalyse einer 2 μm a-C:H:Ti ohne HS auf Silizium; links: unbelastet mit 10 μl , rechts: -50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ @ 96 h in 2 M H_2SO_4 belastet mit 5 μl

Für die elektrochemisch belastete a-C:H:Ti Schicht auf Silizium verändert sich der Kontaktwinkel von $59,25^\circ \pm 7^\circ$ auf $26,05^\circ \pm 4,6^\circ$. Mit den in diesem Kapitel dargestellten Untersuchungsergebnissen der Benetzungseigenschaften der Materialien lassen sich Rückschlüsse auf die Adhäsion der Materialien zu anderen flüssigen Medien ziehen. Bei einer elektrochemischen Belastung der Oberflächen kann es zu physikalischen Veränderungen kommen, z.B. Abplatzen einer Schicht oder Erhöhung der Rauigkeit der Oberfläche durch Bildung im Elektrolyten löslicher Korrosionsprodukte. Meist sind chemische Oberflächenmodifikationen also eine Veränderung der Bindungskräfte, die auf den chemischen Wechselwirkungen basieren. Eine verbesserte Oberflächenbenetzung (hier mit deionisiertem Wasser) resultiert somit auf der Bildung funktioneller Gruppen (z.B. C=O, C-OH).

Abbildung 5.11 zeigt ausgesuchte und gemittelte Ergebnisse von Kontaktwinkelmessungen an einer 5,06 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301. Zur Betrachtung der hier dargestellten Ergebnisse ist zu beachten, dass für alle elektrochemischen Belastungen die kathodische Stromdichte von $-500 \mu\text{A cm}^{-2}$ als Abbruchkriterium gesetzt wurde. Die 5,06 μm a-C:H:Ti Schicht zeigt bereits nach 212 Zyklen einen Stromdichteanstieg für HER, das Referenzmaterial erreicht die Grenze bei 800 Zyklen und BDD erst beim 980. Zyklus.

* Hier nicht weiter ausgeführt

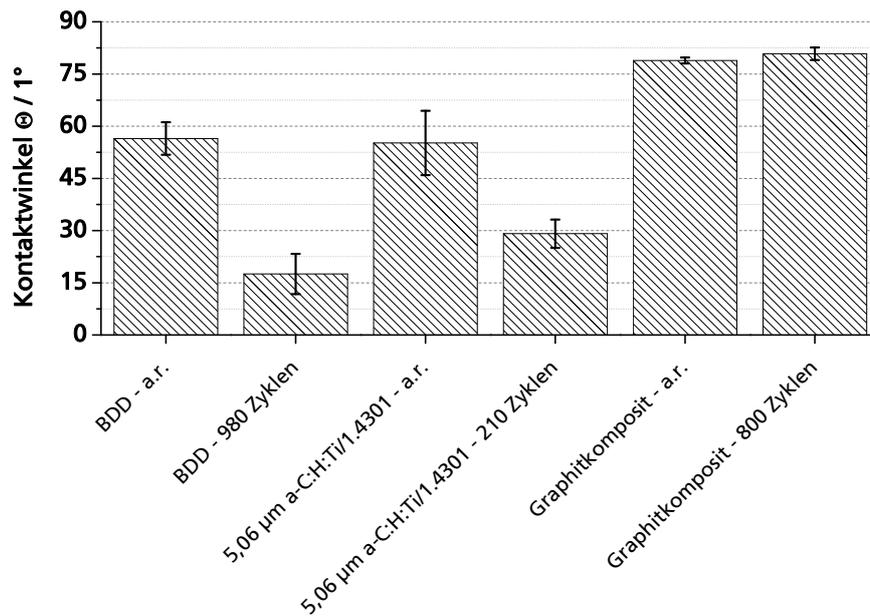


Abbildung 5.11: Graphische Darstellung der Kontaktwinkel einer 5,06 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 gegenüber den Referenzmaterialien BDD und Graphitkomposit vor und nach elektrochemischer Belastung

Deutlich zeigt sich die Veränderung im Kontaktwinkel nach elektrochemischer Belastung für die Bor-dotierte Diamantprobe und die Diamant-ähnliche Kohlenstoffschicht. Für das Graphitkompositmaterial war kurzzeitig nach dem Herausnehmen der Probe eine Verringerung des Kontaktwinkels zu erkennen, jedoch regeneriert sich dieser nach dem Reinigen der Oberfläche mit deionisiertem Wasser und Trocknung im Luftstrom und ließ sich somit nicht bestimmen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich die a-C:H:Ti Schichten elektrochemische nicht direkt zu den graphitischen aber auch nicht zu den Bor-dotierten Diamantproben zu ordnen lässt. Dieses konnte auch anhand der Analyse der Zyklovoltammetrischen Untersuchungen gefunden werden (siehe dazu Anhang 12.3.4).

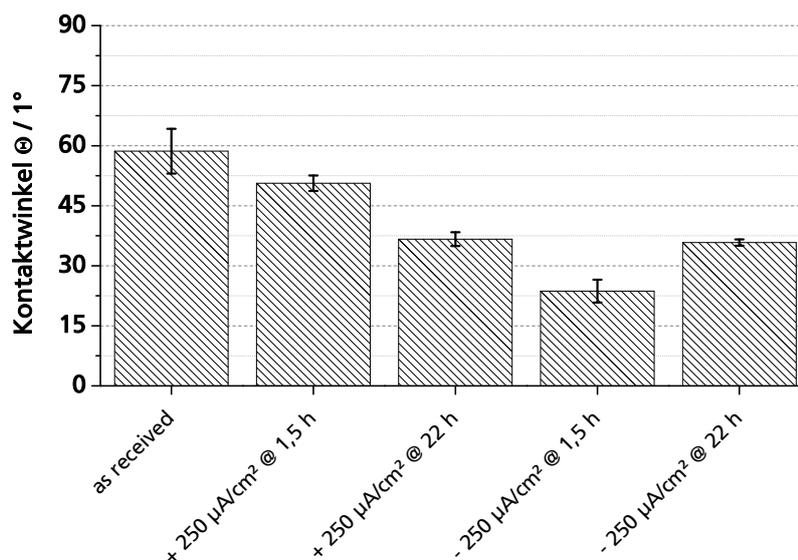


Abbildung 5.12: Graphische Darstellung der Kontaktwinkel einer 5,08 μm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 nach verschiedenen potentiometrischen Belastungen

Im Vergleich zur oben gezeigten Abbildung stellt Abbildung 5.12 die Veränderung des Kontaktwinkels nach potentiometrischer Belastung einer 5,08 μm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165

dar. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Kontaktwinkel bei anodischer Belastung mit zunehmender Belastungszeit sinkt und sich ein Potential von $\sim +2170$ mV vs. NHE einstellt. Dies lässt sich durch die vermehrte Bildung von Oxidgruppen auf der Oberfläche erklären. Die kathodische Belastung einer a-C:H:Ti Schicht reduziert den Kontaktwinkel nach 1,5 stündiger Messung auf $\sim 21^\circ$, jedoch erhöht sich dieser wieder bei einer längeren Messung (22 Stunden). Das Potential lag am Ende beider Messungen bei ~ -580 mV vs. NHE.

5.4 Spektroskopische Untersuchungen an a-C:H:Me Schichten

5.4.1 ATR-FT-Infrarotspektroskopie

Die Oberfläche von unbelasteten und elektrochemisch belasteten Proben wurde mit einer ATR-Einheit mit Germanium- und Diamantkristall untersucht. In der DLC-Schicht konnten weder die in der Beschichtung vorhandenen Methylgruppen (siehe Abbildung 2.13) detektiert werden, noch konnte festgestellt werden, dass sich weitere IR-aktive Gruppen nach elektrochemisch kathodischer oder anodischer Belastung gebildet haben. Die Metalldotierung von 20 – 45 % je Schichtvariation sorgt für eine geringe bis keine Ausbildung von CH-, CH₂-, CH₃-Banden in der a-C:H:Me Schicht¹¹². Daher werden hier keine IR-Ergebnisse dargestellt.

5.4.2 Raman-Spektroskopie

Abbildung 5.13 zeigt Graphen einer Raman-spektroskopischen Untersuchung, wobei a-C:H:Ti Schichten auf unterschiedlichen Substraten abgeschieden wurden.

Bei der Herstellung der a-C:H:Me Schichten kann man aufgrund ähnlicher Prozessparameter davon ausgehen, dass die Energie der ionisierten Teilchen (bestimmt z.B. durch die Bias-Spannung) gleich ist und sich somit das Verhältnis von sp²/sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen nicht verändert. Abbildung 5.13 zeigt Graphen einer Raman-spektroskopischen Untersuchung an a-C:H:Ti Schichten auf unterschiedlichen Substraten, die repräsentativ für die in dieser Arbeit untersuchten a-C:H:Me Schichtsysteme stehen.

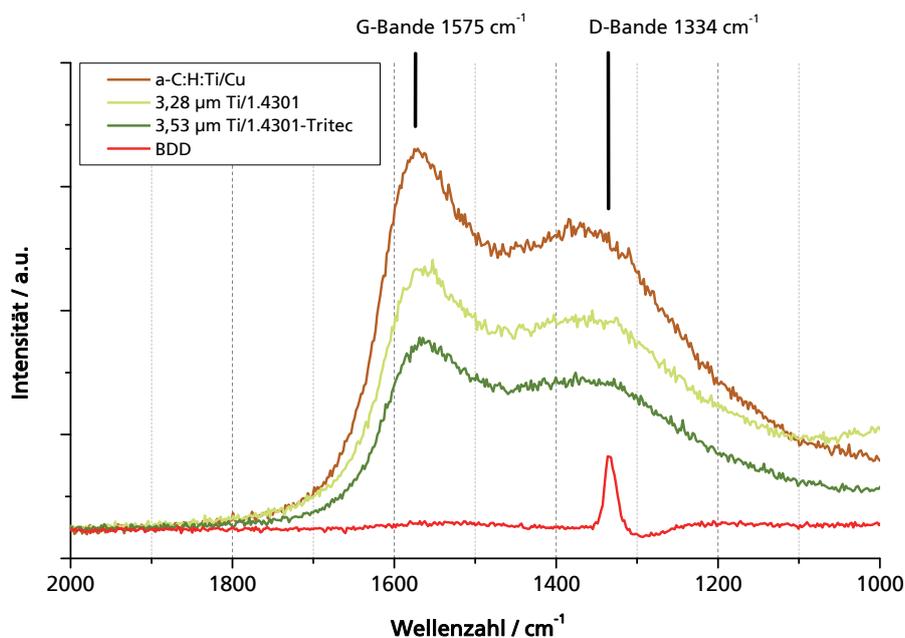


Abbildung 5.13: Raman-spektroskopische Untersuchung von elektrochemisch unbelasteten a-C:H:Ti Schichten auf unterschiedlichen Substraten im Vergleich zu einer BDD-Referenz

Beim BDD zeigen sich eindeutig Diamantbanden²⁸⁴ bei Wellenzahlen von 1334 cm^{-1} , allerdings lassen sich nur wenige Graphitbande im Bereich von 1575 cm^{-1} erkennen. Die Diamant-ähnlichen Schichten (a-C:H:Me) zeigen einen etwas verschobenen und breiteren Diamantpeak und einen deutlichen Graphitanteil, der für die hier dargestellten Schichten unterschiedlich stark ausgeprägt erscheint.

Raman-spektroskopische Untersuchung mittels Line- und Flächenscan an einer $2,10\text{ }\mu\text{m}$ a-C:H:Ti auf 1.4301, durchgeführt von der Firma Bruker Optik GmbH, zeigten weder signifikante Veränderungen im Verhältnis der sp^2 - (Graphit) und sp^3 - (Diamant) hybridisierten Kohlenstoffatome vor und nach einer chronoamperometrischen Untersuchung ($-255\text{ mV vs. NHE @ } 26\text{ h}$), noch im Vergleich zu den hier dargestellten Ergebnissen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Anhang 12.7 zu finden.

5.4.3 REM/ EDX und XPS an a-C:H:Ti Schichten

In diesem Unterkapitel werden Rasterelektronen-Aufnahmen von a-C:H:Me Schichten, die auf den in jedem Beschichtungsprozess mitlaufenden Silizium-Substratreferenzen abgeschieden wurden, dargestellt.

Deutlich zeigt sich die hügelige Oberfläche der a-C:H:Me Schichten, die aufgrund ihrer Struktur auch als blumenkohlartig bezeichnet wird. Diese Strukturierung der Oberfläche kann für die untersuchten a-C:H:Me Schichten unterschiedlicher Schichtdicken auf Silizium und auf 1.4301 gefunden werden (siehe Abbildung 5.14).

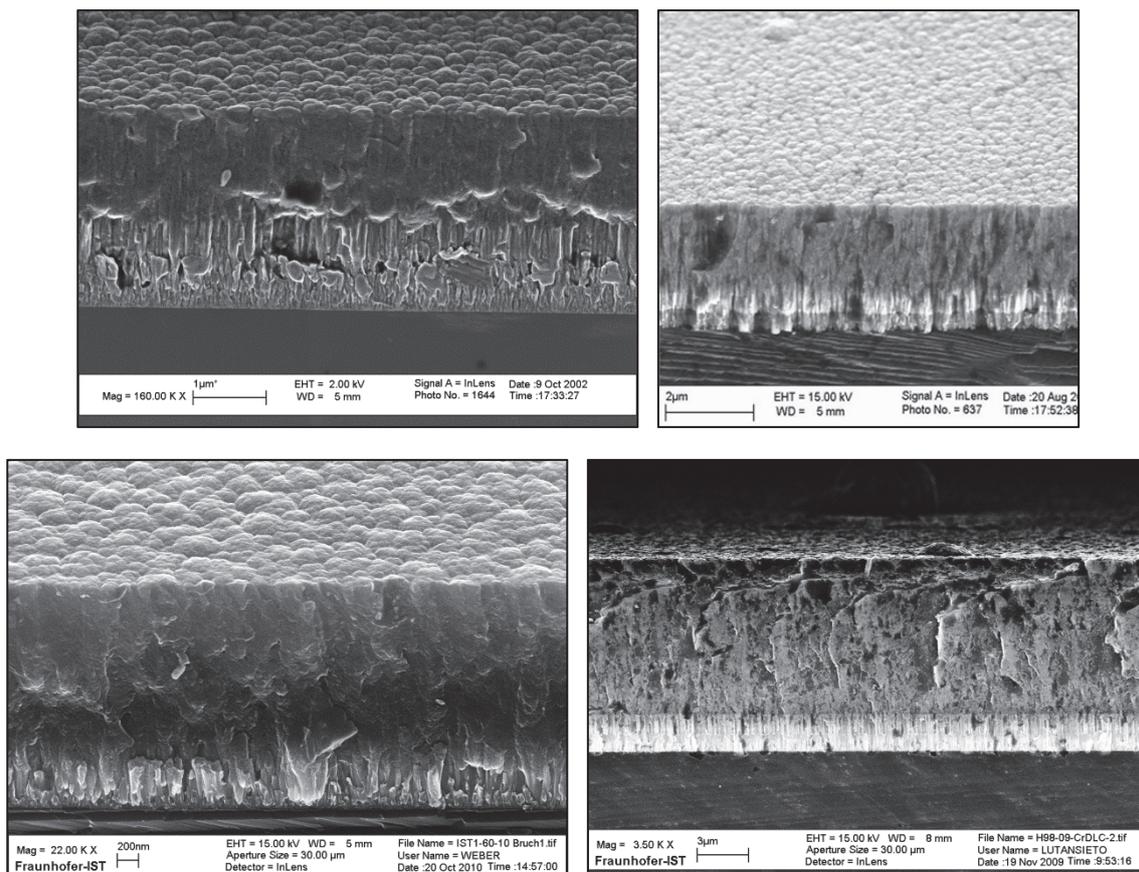


Abbildung 5.14: Ausgewählte Rasterelektronen-Mikroskopie-Aufnahmen von Bruchbildern der a-C:H:Me Schichten auf Silizium; von links oben nach rechts unten: a-C:H:Ti, a-C:H:W, a-C:H:V, a-C:H:Cr [Quelle: Fraunhofer IST]

Die Topographie der Oberfläche der a-C:H:Ti Schichten auf metallischem Substrat (siehe dazu auch Abbildung 5.15) ähnelt der Schichten, welche auf dem Silizium Substrat abgeschieden wurden, somit kann von einem ähnlichen Wachstumsprozess ausgegangen werden.

An die REM-Aufnahmen angeschlossene energiedispersive Röntgenspektroskopische Untersuchungen (EDX) an einer 5,06 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 sollen Aufschluss über die in den Mikroskopie-Bildern zu erkennenden Defekte in einer Schicht geben. Die deutlich sichtbare Unebenheit im Elektronenbild zeigt im Röntgenspektrum keine signifikante Veränderung zu den anderen Bereichen. Abbildung 5.15 zeigt ein REM-Bild, an dessen markierten Stellen EDX-Spektren aufgenommen wurden, um die Materialzusammensetzung der auf einem REM-Bild verschieden aussehenden Bereiche genauer definieren zu können. Dargestellt wird ausschließlich Spektrum 1, da sich die Spektren an den anderen markierten Bereichen nur marginal unterscheiden.

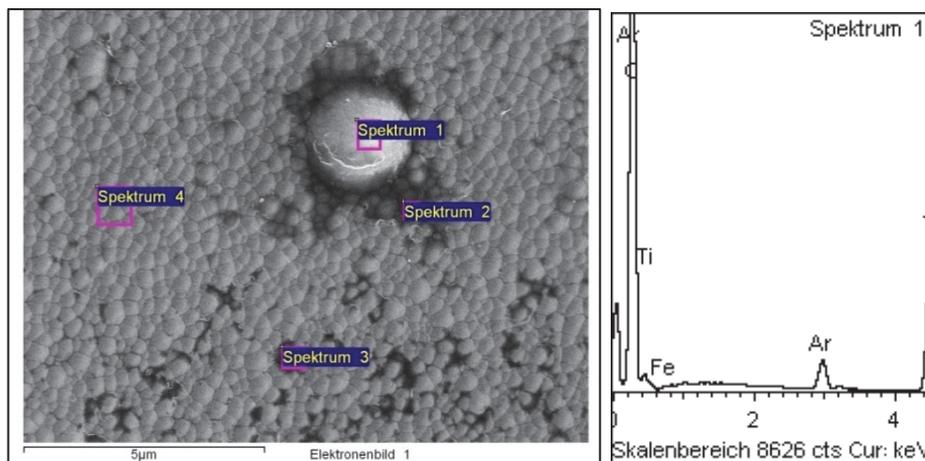


Abbildung 5.15: REM-Aufnahme einer 5,06 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 mit EDX Spektren an den gezeigten Bereichen [Quelle: Fraunhofer IST]

Die atomaren Konzentrationen des Spektrum 1 sind in Tabelle 5.1 zu finden. Sehr ähnliche Spektren konnten auch für eine elektrochemisch belastete Probe (200 Zyklen über den gesamten Potentialbereich) gefunden werden, wobei lediglich die Konzentration von Sauerstoffatomen auf der Oberfläche zunimmt (hier nicht gezeigt).

Tabelle 5.1: Beispiel einer EDX Aufnahme einer 5,06 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 [Quelle: Fraunhofer IST]

Spektrum	C [at %]	Ar [at %]	Ti [at %]	Fe [at %]
1	90,96	0,90	8,07	0,07

Diese Ergebnisse zeigen, dass die in diesem Bild durch REM sichtbar gewordenen Defekte keine Löcher darstellen, sondern dass es sich um ein verändertes Aufwachsen handelt, hervorgerufen durch Verunreinigungen auf der Oberfläche.

Durch XPS-Untersuchungen an einer elektrochemisch kathodisch belasteten $\sim 2 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht ohne HS auf Silizium konnte zum einen gezeigt werden, dass der detektierte Sauerstoff z.T. gebunden als SiO_x reduziert wurde und zum anderen, dass das Siliziumsubstrat als metallisches Silizium vorlag. Daraus kann geschlossen werden, dass die Poren sich durch die Schicht bis zum Substrat ziehen. Die Ergebnisse der XPS-Untersuchung sind in Anhang 12.6 zu finden.

6 KOMBINIERTE METHODEN

6.1 Allgemein

Elektrochemische Untersuchungen in einer Standard 3-Elektrodenanordnung zeigen eine Stromdichte- oder Potentialantwort der gesamten aktiven Arbeitselektrodenoberfläche. Dabei lassen sich Bereiche mit hoher elektrochemischer Aktivität nicht von Bereichen mit geringer Aktivität unterscheiden. Somit wird für die meisten Anwendungen eine über die aktive Fläche homogene Verteilung der Stromdichte angenommen. Eine Lochkorrosion an Schutzschichten bzw. Oxidschichten lassen sich wie in Kapitel 4.2 gezeigt erkennen. Durch die Kombination verschiedener Methoden können auch andere Effekte gezeigt werden, z.B. durch Auflicht-Mikroskopie, Raman-Spektroskopie oder Rasterelektronen-Mikroskopie können Oberflächen der elektrochemisch belasteten und unbelasteten Proben beschrieben werden. Diese Untersuchungen werden an Proben außerhalb der Messzelle durchgeführt (**ex-situ**). Somit können die elektrochemischen Antworten nicht direkt mit den Effekten auf der Probenoberfläche korreliert werden.

In dieser Arbeit wurde die Fragestellung auf zwei Arten adressiert, *in-situ*-Untersuchungen der a-C:H:Ti Schichten mittels Auflicht-Mikroskopie in einer Durchflussmesszelle und elektrochemische Rastermikroskopie (SECM) zur orts aufgelösten Analyse der a-C:H:Ti Schichten*.

6.2 *in-situ*-Mikroskopie bei elektrochemischer Korrosion

6.2.1 Konstruktion und Aufbau einer *in-situ*-Korrosionsmesszelle

Die *in-situ*-Korrosionsmesszelle mit den Abmaßen $\varnothing = 85$ mm und $h = 25$ mm (siehe Abbildung 6.1) wurde aus einem PTFE-Vollmaterial spanend nach einer dafür angefertigten CAD-Konstruktion an der Ostfalia Hochschule in Wolfenbüttel gefertigt. Dabei beträgt die aktive Arbeitselektrodenfläche 1 cm^2 mit einem Längen zu Breitereverhältnis 1,48:1, welches auch in den Laboreinzelzellen wieder zu finden ist. Der Boden und der Deckel bestehen jeweils aus gebürstetem Edelstahlblech (1.4301) mit der Stärke 1 mm. Für das Sichtfenster wurde ein Saphirglas der Firma Saphtec mit einer Stärke von 1 mm verwendet. Als Dichtung zum Elektrodenraum wurden O-Ringe aus Viton der Firma Arcus genutzt. Für die elektrische Kontaktierung der Arbeitselektrode dient eine Rändelschraube aus Messing, die von unten die Probe ($\varnothing_{\text{Probe,max}} < 40$ mm) an der Messzelle fixiert und über ein angelötetes Kabel mit dem Arbeitselektrodeneingang des Potentiostaten verbunden werden kann. Eine weitere Möglichkeit, Proben zu kontaktieren, deren Substrate isolierende Eigenschaften aufweisen (z.B. a-C:H:Ti-Schichten auf Silizium) besteht über die elektrische Verbindung einer auf die Oberfläche der Probe mittels Federkraft gepressten vergoldeten Kugel. Diese Art der Kontaktierung wurde allerdings nicht in dieser Arbeit verwendet, da alle Proben ein elektrisch leitfähiges Substrat aufwiesen und sich über die Rändelschraube verbinden ließen.

* Die SECM Analysen wurde an der Ruhr-Universität in Bochum in der Gruppe Analytische Chemie - Elektroanalytik & Sensorik in Absprache mit Prof. Dr. Wolfgang Schuhmann durchgeführt und von Dr. Artjom Maljusich betreut

Als Gegenelektrode dient ein Platinnetz mit der Maschenweite 0,25 mm, einem Drahtdurchmesser von 0,06 mm und einer Reinheit von 99,9 %, das über einen Pt-Draht und eine Krokodilklemme an den Potentiostaten angebunden wird. Eine reversible Wasserstoffelektrode, hergestellt in demselben Elektrolyten (2 M H_2SO_4) wie er auch in der Zelle verwendet wird, dient als Bezugs-elektrode. Diese wird über eine Elektrolytbrücke (PTFE-Schlauch) an die Messzelle angeschlossen. Die kontinuierliche Zuführung des Elektrolyten (2 M H_2SO_4) wird mit einer Peristaltikpumpe der Firma medorex realisiert. Dabei lässt sich der Volumenstrom von $0,1 \text{ ml min}^{-1}$ stufenlos bis auf 2 ml min^{-1} erhöhen. Die Anbindung der Schläuche an die Messzelle wird durch eine Kraftschlussverbindung realisiert die mittels Cyanacrylat-Klebstoff zusätzlich fixiert wird.

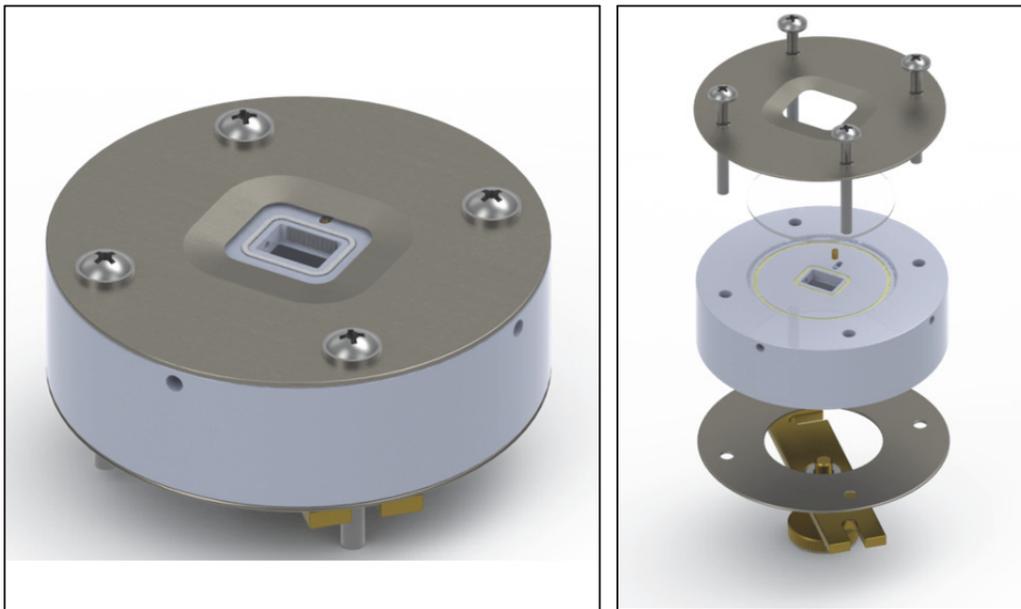


Abbildung 6.1: Isometrische Darstellung der *in-situ*-Korrosionsmesszelle (links) und Explosionszeichnung der *in-situ*-Korrosionsmesszelle (rechts)

Der Deckel, die Messzelle und der Boden werden mit V4A-Edelstahlschrauben (1.4401) zusammengehalten. Zudem dienen die Schrauben gleichzeitig als Füße der Messzelle.

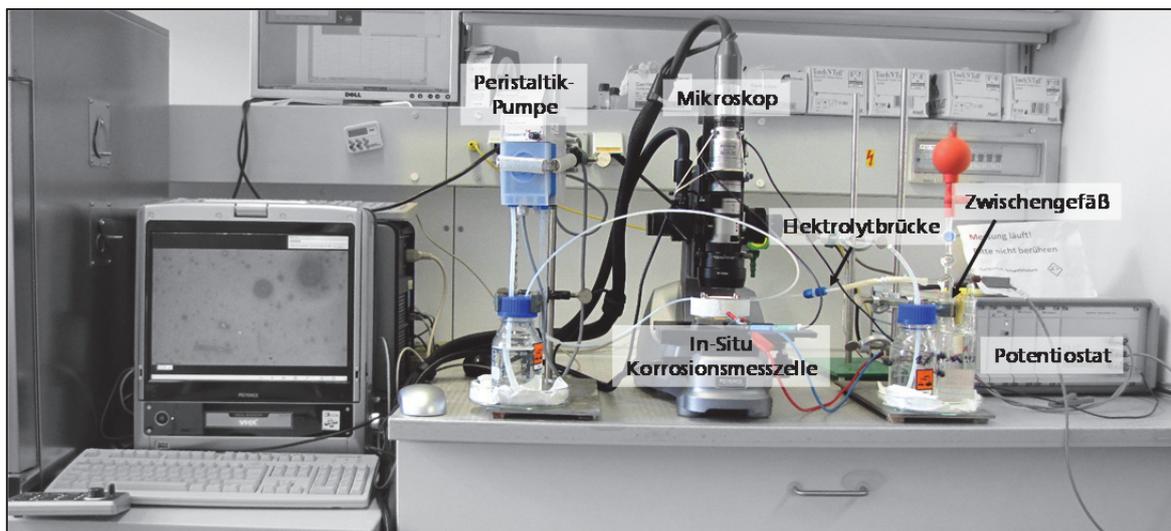


Abbildung 6.2: Messaufbau der *in-situ*-Korrosionsmesszelle mit Elektrolytbrücke und Zwischengefäß, Mikroskop, Peristaltik-Pumpe und Potentiostat

Abbildung 6.2 zeigt den Messaufbau mit Mikroskop, Pumpe, Referenzelektrode sowie der *in-situ*-Korrosionsmesszelle. Die Korrelation der Aufricht-Mikroskopiebilder mit den elektrochemischen Daten wurde manuell durchgeführt.

6.2.2 Ergebnisse der *in-situ*-Korrosionsanalyse

Zur Validierung der *in-situ*-Korrosionsmesszelle wurden verschiedene Untersuchungen an a-C:H:Ti Schichten durchgeführt. Eine Auswahl der Ergebnisse ist in diesem Kapitel zusammengefasst. Zur Veranschaulichung sollen eine galvanische Messung ohne Potentialkontrolle, eine chronoamperometrische Untersuchung sowie zwei zykelvoltammetrische Messungen (gesamter und kathodischer Potentialbereich) an a-C:H:Ti Schichten dargestellt werden.

Wird das Arbeitselektrodenpotential in kathodische Richtung hin zum Wasserstoffentwicklungspotential verschoben, entstehen Gasblasen auf der Oberfläche, die sich direkt unter dem Sichtfenster sammeln, koaleszieren und somit den Fokus des Mikroskops verschieben. Zusätzlich können Gasblasen in die Elektrolytbrücke zwischen Referenzelektrode, die im Zwischengefäß sitzt, und der Messzelle gelangen und somit die Potentialkontrolle stören. Somit ist eine Spülung der Zelle unablässig.

Der Einfluss des Volumenstroms auf die elektrochemische Impedanz der *in-situ*-Korrosionsmesszelle wird in Abbildung 6.3 gezeigt und weist einen vom Durchfluss unabhängigen Widerstand auf.

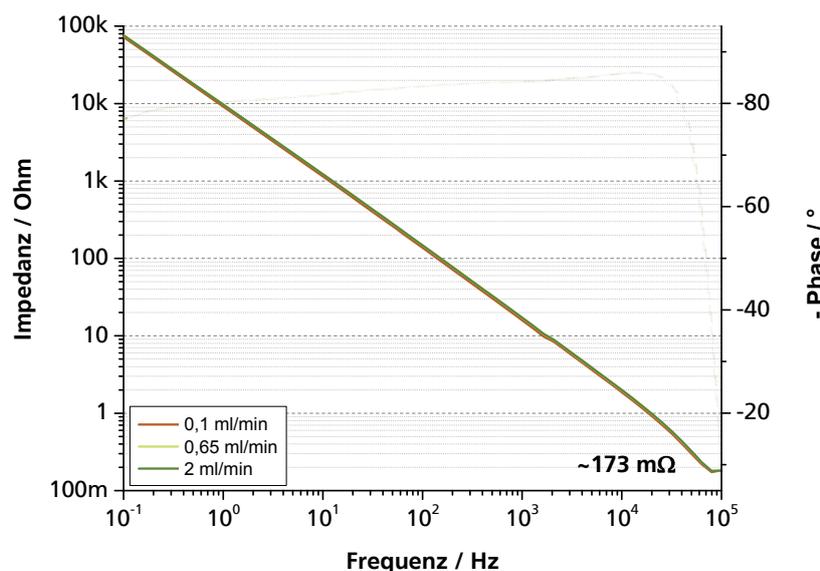


Abbildung 6.3: Bode-Plot der elektrochemischen Impedanz der *in-situ*-Korrosionsmesszelle bei verschiedenen Durchflussgeschwindigkeiten

Die galvanische Belastung einer $9,91 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht auf 3.3535 wurde mit einem analogen Potentiostaten (Wenking LB95) durchgeführt, deshalb existieren auch keine digitalen Aufzeichnungen des Potentials oder der Stromdichte. Dabei wurde die Probe mit $-50 \mu\text{A cm}^{-2}$ für 4 Stunden belastet und alle 15 Sekunden ein Bild aufgenommen. Auszüge der mikroskopischen Aufnahmen während der elektrochemischen Belastung sind in Abbildung 6.4 aufgeführt.

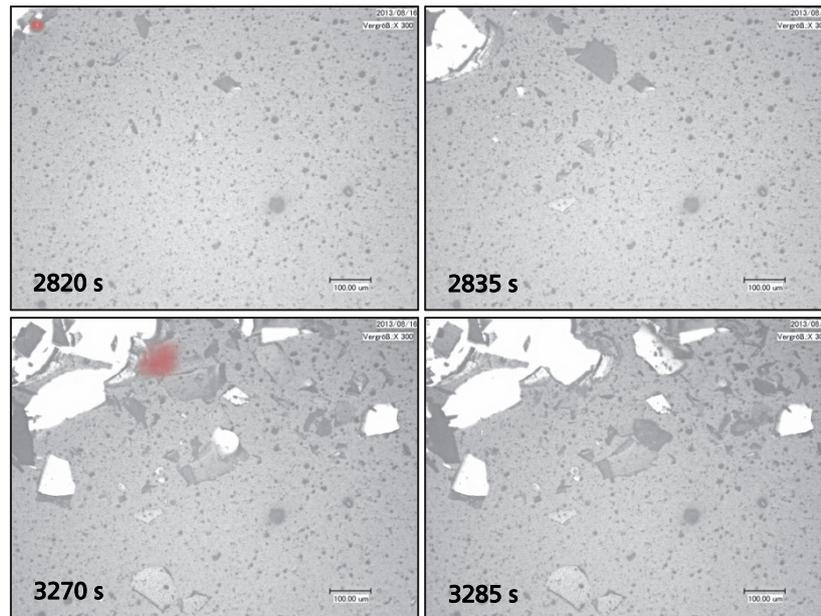


Abbildung 6.4: *in-situ*-Mikroskopie einer 9,91 µm a-C:H:Ti Schicht auf 3.3535 in 2 M H₂SO₄ mit $dV/dt = 2$ ml/min: $i_{\text{cathodic}} = -50 \mu\text{A cm}^{-2}$ in Graustufendarstellung; Im Fotobearbeitungsprogramm wurde Wasserstoff rotmarkiert

Die rotmarkierten Bereiche zeigen die Entwicklung von Gasblasen. Die kathodische Belastung der Probe lässt den Schluss zu, dass es sich bei der Gasentwicklung um Wasserstoff handelt. Deutlich zeigt sich die Degradation jeweils beim Vergleich der linken Seite der Bilder mit der rechten Seite. Dabei entstehen die Gasblasen an den Löchern, bzw. dessen Kanten zum Schichtmaterial. Aus Videos, die eine höhere Bildfolge erlauben, wird deutlich, dass die Bildung des Wasserstoffs direkt zwischen der Schicht und dem Substrat die Ursache für die Delamination der Schicht darstellt. Vergleicht man dazu das in Abbildung 8.7 links gezeigte Bild wird deutlich, warum die elektrochemisch kathodisch belastete Probe diese glatte und stark reflektierende Oberfläche auf dem Grund eines Defektes aufweist. Die Adhäsionskraft der Schicht zum Substrat wird durch die sich darunter bildenden Gasblasen reduziert und zudem erhöht sich durch die sich immer weiter ausdehnenden Gase die auf die a-C:H:Ti Deckschicht wirkende Kraft, bis diese einen kritischen Wert überschreitet, wonach es zu einer Delamination der Deckschicht kommt (siehe dazu im Theorieteil Kapitel 2.3.6).

Wird eine a-C:H:Ti Schicht hingegen galvanostatisch anodisch mit $+250 \mu\text{A cm}^{-2}$ belastet, ist weder eine Gasentwicklung zu beobachten, noch zeigen sich die bei kathodischer Belastung zu findenden Delaminierungen der Deckschichten vom Substrat. Allerdings kann eine Degradation der Schicht durch Abplatzung von kleinen Teilen der Schicht am Rand der a-C:H:Ti Schicht festgestellt werden (hier nicht dargestellt). Damit zeigt sich, dass die Degradation bei galvanischer Belastung im anodischen wie im kathodischen an den Poren beginnt.

Wird eine 9,32 µm a-C:H:Ti Schicht, wie sie auch bei der SECM Analyse verwendet wurde, elektrochemisch durch einen Potentialsprung auf -500 mV vs. NHE belastet, zeigt sich eine Gasentwicklung, die an den meisten der auf der Mikroskopieaufnahme zu erkennenden Poren einsetzt (hier nicht dargestellt). Diese ist bei zykovoltammetrischen Untersuchungen nicht zu erkennen bzw. aufgrund der Überspannung und der Oxidschichtbildung sowie der Diffusion zum Porengrund minimiert.

In Abbildung 6.5 sind die *insitu*-Mikroskopieaufnahmen für einen Potentialsprung auf -255 mV vs. NHE dargestellt. Während der elektrochemischen Messung (Dauer 500 min) wird mit einem Aufricht-Mikroskop alle 15 s ein Bild der a-C:H:Ti Oberfläche aufgezeichnet.

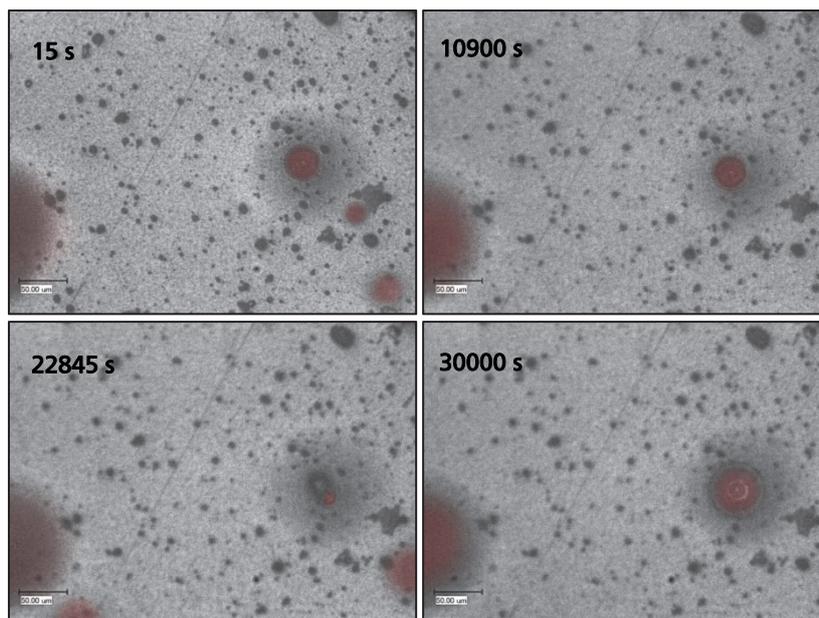


Abbildung 6.5: *in-situ*-Mikroskopie einer 9,32 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 in 2 M H₂SO₄ mit $dV/dt = 2 \text{ ml/min}$; $\varphi_{\text{cathodic}} = -255 \text{ mV}$ in Graustufendarstellung; Im Fotobearbeitungsprogramm wurde Wasserstoff rotmarkiert

Abbildung 6.5 zeigt deutlich, dass über die gesamte Messdauer Wasserstoff an Poren gebildet wird. Ob sich atomarer Wasserstoff in den anderen Poren oder auf der a-C:H:Ti Schicht bildet, kann mit dieser Messmethode nicht gezeigt werden. Allerdings ist mithilfe der *in-situ*-Korrosionsanalyse zu erkennen, dass es sich an einer a-C:H:Ti Schicht um eine heterogene Stromdichteverteilung über die Oberfläche handelt. Die höchsten Stromdichten sind an den Poren bzw. Defekten in der Beschichtung zu finden, an denen eine starke Wasserstoffentwicklung detektiert werden kann.

Die *in-situ*-mikroskopischen Aufnahmen einer zyklisch belasteten 5,06 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4031 sind in Abbildung 6.6 dargestellt.

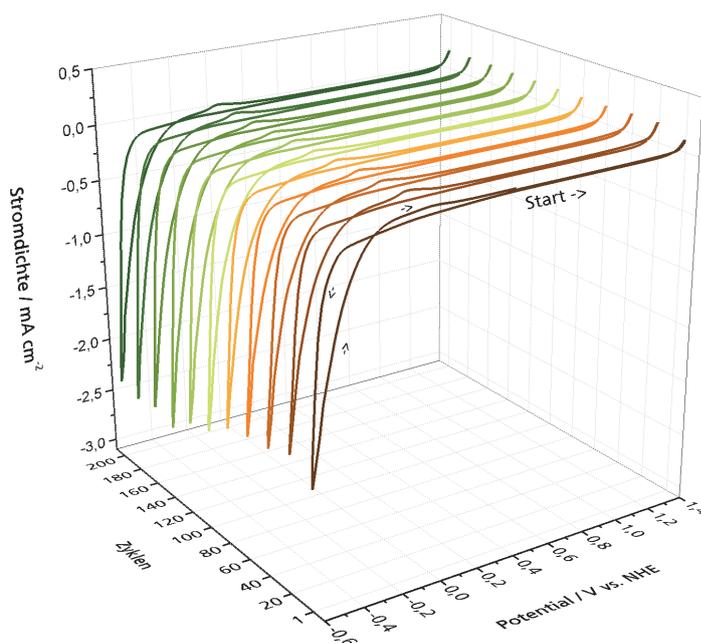


Abbildung 6.6: 5,06 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 in 2 M H₂SO₄ mit $dV/dt = 2 \text{ ml/min}$; 200 Zyklen $dU/dt = 100 \text{ mV/s}$; $\varphi_{\text{cathodic}} = -0,6 \text{ V}$ und $\varphi_{\text{anodic}} = 1,4 \text{ V vs. NHE}$

Dabei wird jeweils ein Bild im Rücklauf vom kathodischen Wendepotential bei -400 mV vs. NHE sowie beim Rücklauf vom anodischen Wendepotential bei 400 mV vs. NHE aufgenommen. Somit wird gewährleistet, dass die starke Wasserstoffentwicklung bei -600 mV vs. NHE nicht den Fokus des Mikroskops stört und sich genügend Informationen über den Einfluss der Potentialveränderung auf die Wasserstoffentwicklung gewinnen lassen.

In den elektrochemischen Stromantworten zeigt sich die starke Gasentwicklung als eine hohe kathodische Stromdichte mit bis zu $-2,5\text{ mA cm}^{-2}$ (Abbildung 6.6), allerdings lässt sich keine signifikante Veränderung in der Stromantwort detektieren. Dies zeigen auch die *in-situ*-Mikroskopieaufnahmen, auf denen keine Degradation der Schicht zu erkennen ist. Jedoch wird deutlich, dass die Gasblasenentwicklung ausschließlich am Rand der Probe stattfindet. Weiter lässt sich auf den Aufnahmen eine Reduktion des molekularen Wasserstoffs, der in Form von Gasblasen vorliegt, erkennen.

Betrachtet man den ersten Zyklus (in Abbildung 6.7) ist lediglich eine kleine Gasblase zu erkennen. Hingegen zeigt Zyklus 118 eine sehr große Gasblase, die immer weiter wächst bis die Auftriebskraft des Gases überwiegt und sich die Blase von der Oberfläche löst. Weiter zeigt sich in der Mitte des Defektes ein Bereich, der in diesen Abbildungen dunkler erscheint. Andere Aufnahmen (siehe dazu Kapitel 8.2.2) weisen darauf hin, dass es sich um eine Oberfläche mit höherer Rauigkeit als das darum liegende blanke Metall handelt, welches sich bei kathodischer Belastung zeigt.

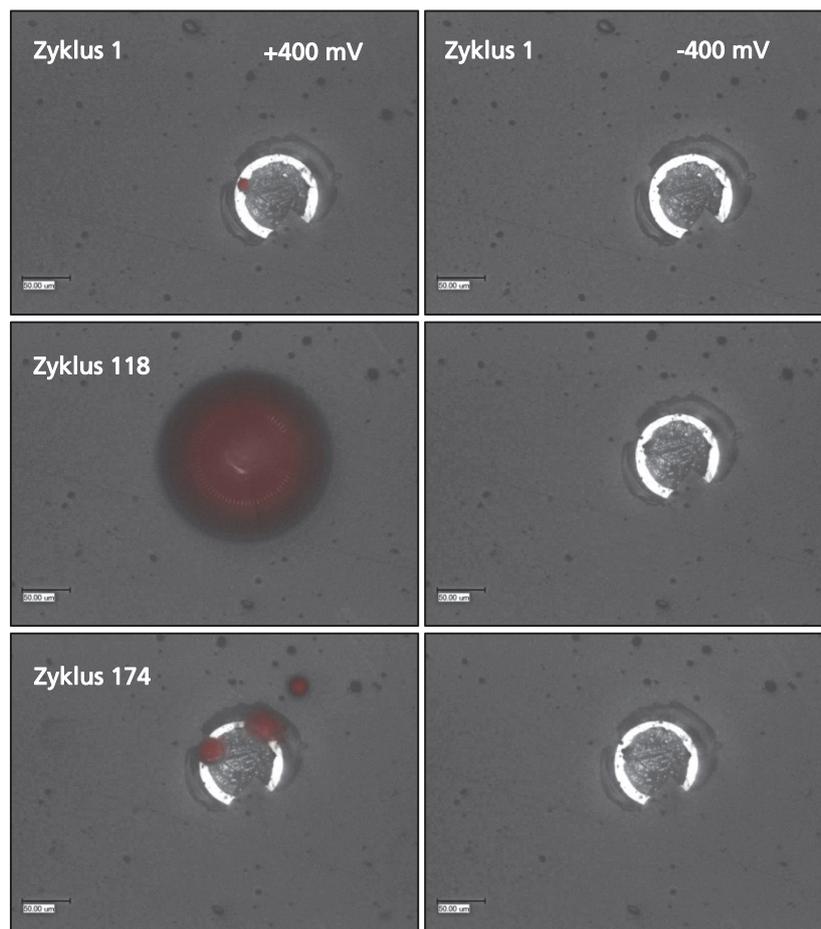


Abbildung 6.7: *in-situ*-Mikroskopie einer $5,06\text{ }\mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 in $2\text{ M H}_2\text{SO}_4$ mit $dV/dt = 2\text{ ml/min}$; $dU/dt = 100\text{ mV/s}$; $\varphi_{\text{cathodic}} = -0,6\text{ V}$ und $\varphi_{\text{anodic}} = 1,4\text{ V vs. NHE}$; linke Spalte zeigt die Oberfläche bei -400 mV vs. NHE die rechte Spalte für 400 mV vs. NHE in Graustufendarstellung; Im Fotobearbeitungsprogramm wurde Wasserstoff rotmarkiert

Diese Erhöhung der Rauigkeit ist bei anodisch belasteten a-C:H:Ti Schichten zu finden. Das Schadbild an dem die Wasserstoffentwicklung in diesen *in-situ*-Mikroskopieaufnahmen (Abbildung 6.7) betrachtet wird, resultiert aus einem unregelmäßigen Wachsen der a-C:H:Ti Schicht, wodurch sich die inneren Spannungen erhöhen, die beim Überschreiten der kritischen Grenze zum Abplatzen kleiner Bereiche der Schicht führen.

Werden die Proben zykl voltammetrisch belastet zeigen sich Defekte mit einer Aufwölbung in der Mitte der Pore, ähnlich der in Abbildung 6.7 gezeigten Bilder. Dieses konnte *in-situ*-mikroskopisch noch nicht gezeigt werden. Welche Ursache bei diesen elektrochemischen Reaktionen vermutet wird, ist in Kapitel 8.2.1 beschrieben.

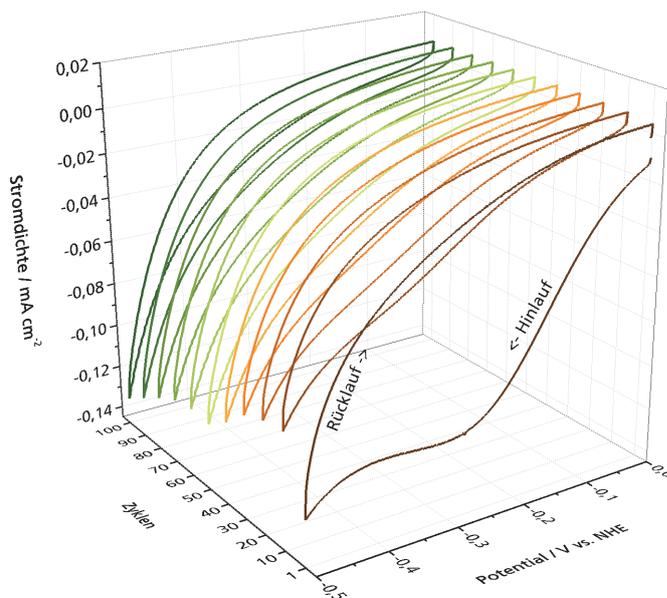
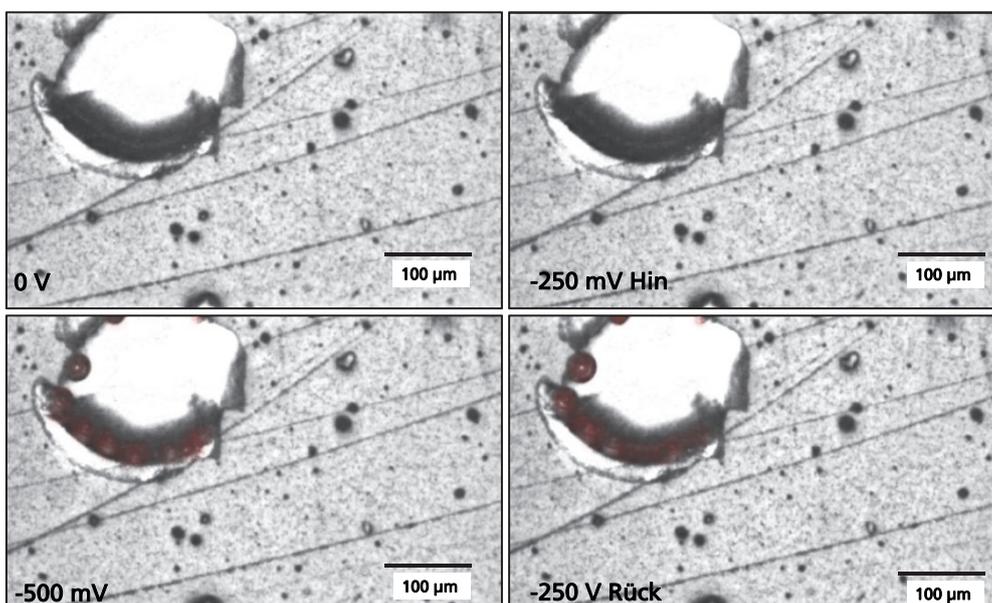


Abbildung 6.8: 9,73 μm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 in 2 M H_2SO_4 mit $dV/dt = 2 \text{ ml/min}$: 100 Zyklen $dU/dt = 50 \text{ mV/s}$; $\phi_{\text{cathodic}} = -0,5 \text{ V}$ und $\phi_{\text{anodic}} = 0 \text{ V vs. NHE}$

Eine *in-situ*-mikroskopische Untersuchung einer 9,73 μm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 ist in Abbildung 6.8 als elektrochemische Stromdichte über Potential mit zunehmender Zyklenzahl auf der z-Achse dargestellt. Der erste Zyklus zeigt ein höhere kathodische Stromdichte im Hinlauf im Vergleich zu den später gemessenen Zyklen.



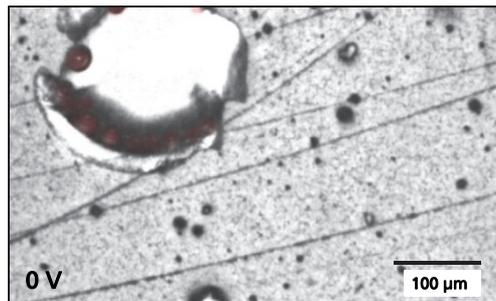
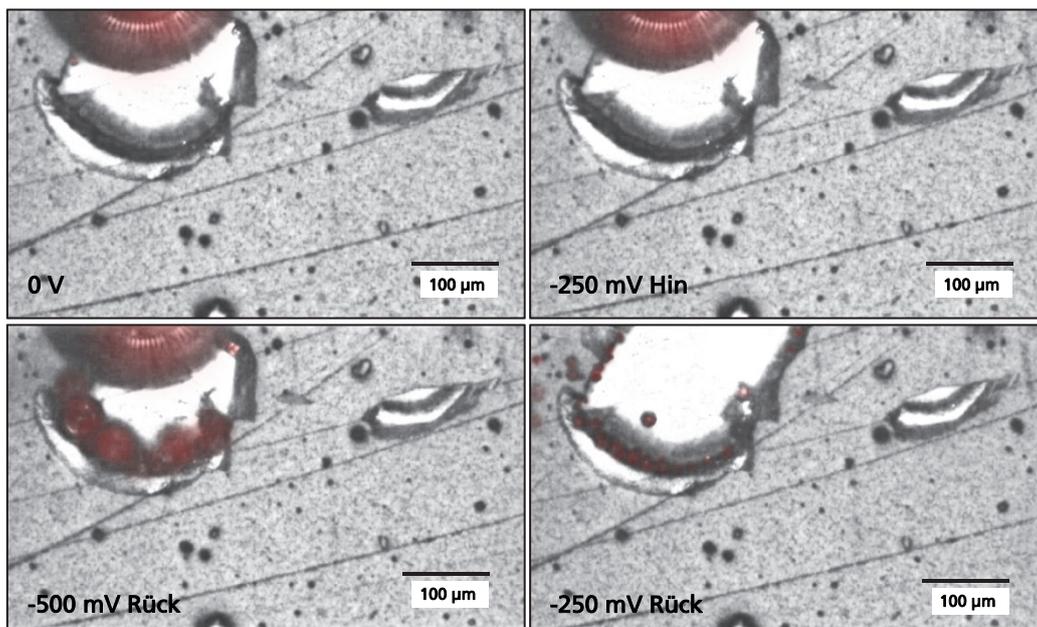


Abbildung 6.9: *in-situ*-Mikroskopie einer 9,73 µm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 in 2 M H₂SO₄ mit dV/dt = 2 ml/min. Zyklus 1 der in Abbildung 6.8 dargestellten Zyklovoltammogramme in Graustufendarstellung; Im Fotobearbeitungsprogramm wurde Wasserstoff rotmarkiert

Die erhöhte Stromdichte resultiert aus der Adsorptionsreaktion der Wasserstoffatome an der Oberfläche, die vorwiegend an den Poren der a-C:H:Ti Schicht stattfindet. Dieses zeigt sich auch in Abbildung 6.9 wobei im Potentialhinlauf (0 V und -250 mV Hin) kein molekularer Wasserstoff in Form von Gasblasen zu erkennen war. Befindet sich adsorbierter oder aber auch molekularer Wasserstoff auf der Oberfläche der Arbeitselektrode verringert sich die kathodische Stromdichte für den Potentialhinlauf. Anhand der *in-situ*-mikroskopischen Aufnahmen ist zu erkennen, dass die gebildeten Gasblasen, bis ~-250 mV im Rücklauf in der Größe wachsen und daraufhin wieder im Durchmesser schrumpfen bis die Bildung von Gasblasen bei -400 mV vs. NHE erneut beginnt. Ein Auszug der Bilder für den 10. Zyklus sind in Anhang 12.8 angefügt.

Für den 10. Zyklus wurde eine minimale kathodische Stromdichte, die bis zum 30. Zyklus nahezu konstant bleibt, aufgezeichnet. Erkennbar wird die Erhöhung der kathodischen Stromdichte ab dem 40. -50. Zyklus. Dieses spiegelt sich auch sehr gut in Abbildung 6.10 wider. Zwischen -500 mV und -250 mV Rück ist zu erkennen, dass durch die Gasblasenbildung die a-C:H:Ti Schicht vom Substrat abplatzt. Deutlich zeigt sich auch, dass durch diese spontane Ablösung alle größeren Wasserstoffblasen mitgerissen werden. Auf den darauffolgenden Aufnahmen wird ersichtlich, an welchen Stellen molekularer Wasserstoff aus adsorbierten H-Atomen gebildet wird.



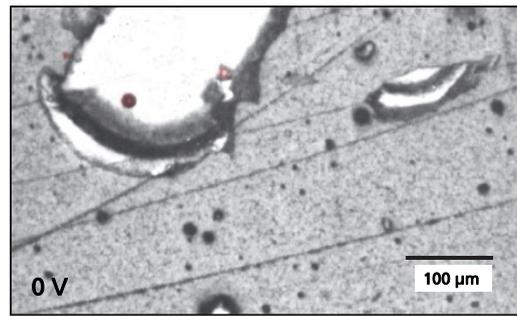


Abbildung 6.10: *in-situ*-Mikroskopie einer 9,73 µm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 in 2 M H₂SO₄ mit $dV/dt = 2$ ml/min Zyklus 49 der in Abbildung 6.8 dargestellten Zyklovoltammogramme in Graustufendarstellung; Im Fotobearbeitungsprogramm wurde Wasserstoff rotmarkiert

Neben der hier dargestellten Degradation an einem ausgewählten Bereich der Schicht sind nach der elektrochemischen Belastung weitere Defekte aufgetaucht. Somit lässt sich anhand dieser Untersuchungsergebnisse vermuten, dass die Erhöhung der kathodischen Stromdichte mit zunehmender Zyklenzahl auf die größere werdende aktive Oberfläche (hier metallisches Substrat, bzw. metallische Haftschrift) für die Wasserstoffentwicklung zurückzuführen ist.

6.3 Elektrochemische Rastermikroskopie (SECM)

6.3.1 Messaufbau und Parameter

Die in diesem Kapitel vorgestellten SECM-Untersuchungen wurden an einer von der Gruppe Analytische Chemie - Elektroanalytik & Sensorik vom Prof. Dr. Schuhmann an der Ruhr-Universität in Bochum selbst entwickelten Messapparatur (inkl. Software, UME, GE, RE, Messzelle) durchgeführt.

Der Messaufbau (Abbildung 6.11) besteht aus einem Potentiostaten, einem Computer über den die Steuerung der Motoren mit den elektrochemischen Antworten korreliert werden können, der eigentlichen SECM-Messzelle, bestehend aus PMMA (Polymethylmethacrylat), mit einer aktiven Fläche von 1 cm² und den Elektroden. Als Bezugs- bzw. Referenzelektrode wird eine Ag/AgCl in 3 M KCl Lösung mit einem Potential von 210 mV vs. NHE verwendet. Eine Platinspirale bzw. ein Platinnetz wird als Gegenelektrode (GE) eingesetzt. Als Arbeitselektrode 1 (AE 1) wird die Probe, in diesem Fall eine 9,23 µm a-C:H:Ti auf 1.4301, und als Arbeitselektrode 2 (AE 2) die UME geschaltet. Die Ultramikroelektrode (UME), später auch als Tip bezeichnet, besteht aus einem Platindraht mit dem Durchmesser ~10 µm, der in einer Glaskapillare mit einem Durchmesser von ~200 µm eingefasst ist. Ein Flächenscan, in dem die UME über die Oberfläche der Probe mit einem vorher definierten Abstand geführt wird, besteht aus hintereinander gesetzten Line-Scans in x-Richtung. Dabei wird beispielsweise bei x/y (0/0) begonnen, in 10 Schritte in x-Richtung (10/0) verfahren und der nächste Linescan bei (0/10) begonnen.

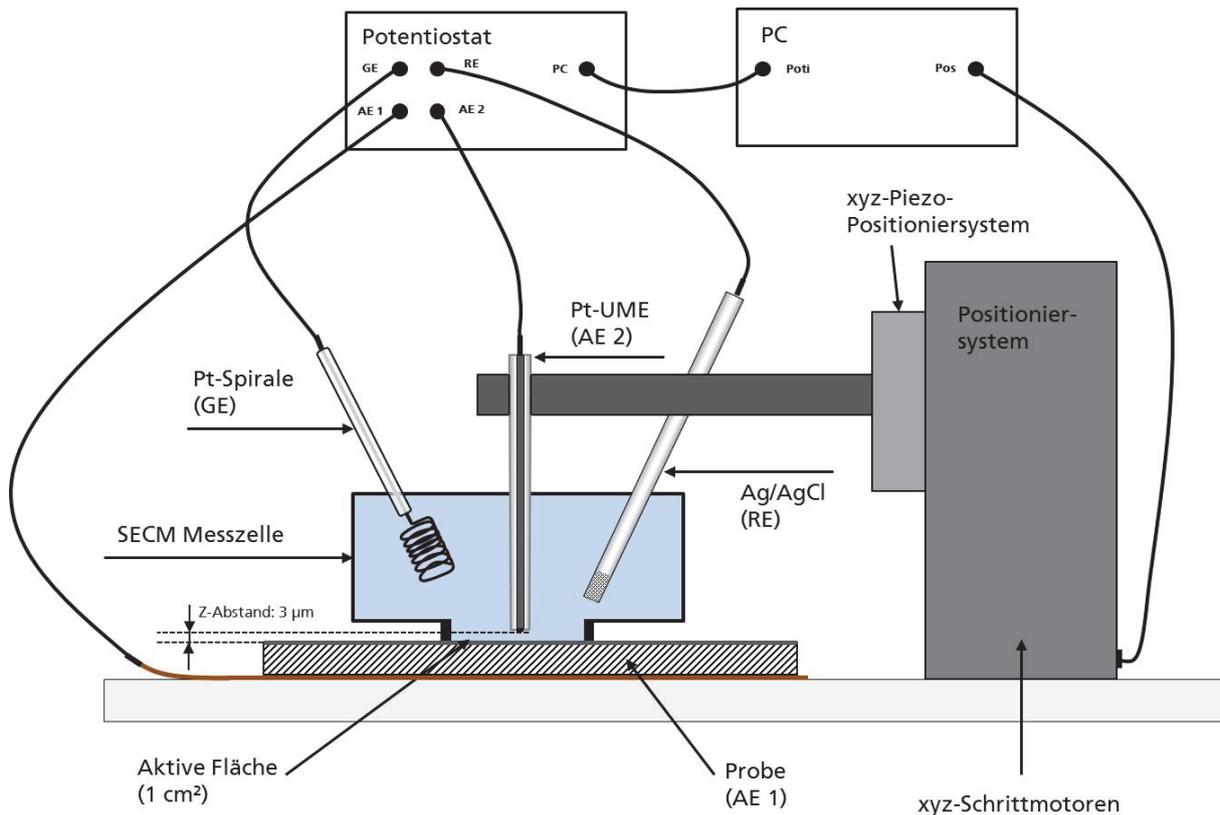


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung der SECM-Messapparatur mit Positioniersystem (Schrittmotoren), Piezopositioniersystem (NanoCube), AE 1 als Probe, AE 2 als UME, GE als Pt-Spirale sowie Potentiostat und Computer für die digitale Steuerung der Fahrwege und Potentiale

Das Positioniersystem besteht aus drei Schrittmotoren der Firma OWIS, jeweils für x-,y- und die z-Richtung mit einer Auflösung von 0,625 µm pro Halbschritt. Zur genaueren Bestimmung des Abstands zwischen Probe und UME dient ein Piezostellsystem Nanocube der Firma Physik Instrumente (PI) mit einer Auflösung von 10 nm pro Schritt mit einem maximalen Verfahrweg von 100 µm.

Für alle SECM-Flächenscans wurde ein Elektrolyt, bestehend aus 5 mM Rutheniumhexamin der oxidierten Form gelöst in 100 mM KCl Lösung (fortan im Text als Messlösung bezeichnet), verwendet, für den aus der Literatur⁴⁹ eine ideale Reversibilität auf dotierten und undotierten DLC-Schichten bekannt ist. Die Lösung ist mit der Konzentration so angepasst, dass durch das elektrochemische Zyklieren der verwendeten UME in dieser Lösung der Durchmesser eines perfekten Kreises direkt durch den diffusionskontrollierten Strom beschrieben wird.

Für alle Flächenscans wurde eine aus den drei Eckpunkten berechnete Fläche zur automatischen Neigungskorrektur eingesetzt, die den Abstand der UME über die gesamte Probenoberfläche nahezu konstant halten lässt. Zusätzlich diente ein so genannter HumBug Noise Eliminator der Firma Digitimer Ltd. zur Reduktion des Rauschens in der Stromantwort der Arbeitselektrode 2. Zum Ausgleichen der möglicherweise trotz automatischer Neigungskorrektur gekippten Probenoberfläche und zur Reduzierung des Einflusses heterogener Konzentrationsverteilung des Redox-Mediators wurde über die Darstellungssoftware der Grundstrom aus den Messdaten berechnet und abgezogen²³⁴. Dabei kann es zu einer Verschiebung des Stromdichtebereichs kommen.

6.3.2 Elektrochemische orts aufgelöste Analyse an a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben existieren in einer a-C:H:Ti Schicht Poren und Defekte. Anhand der Ergebnisse der *in-situ*-Korrosionsanalytik in Kapitel 6.2 konnte zudem gezeigt werden, dass die Wasserstoffentwicklung eine höhere Aktivität an den Poren zeigt als an der a-C:H:Ti Schicht. Mit der Annahme, dass die höhere elektrochemische Aktivität der Poren auch auf die Umsetzung eines Redox-Mediators, wie er bei SECM Untersuchungen eingesetzt wird, Einfluss hat, wurde die Degradation einer a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 bei unterschiedlicher elektrochemischer Belastung ohne einsetzende Gasentwicklung untersucht.

Annäherungskurven (siehe Abbildung 6.12) aufgenommen an verschiedenen Stellen auf der 9,32 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301, zeigen ein hauptsächlich positives Feedback, was auch bereits von Nebel²⁰¹ beschrieben wurde. Allerdings zeigt ein Zyklovoltammogramm (Abbildung 6.13) an einer a-C:H:Ti Schicht ein nahezu ideale Reversibilität des Redoxmediators, die von Nebel an undotierten DLC- Schichten auf PTFE nicht gefunden werden konnte.

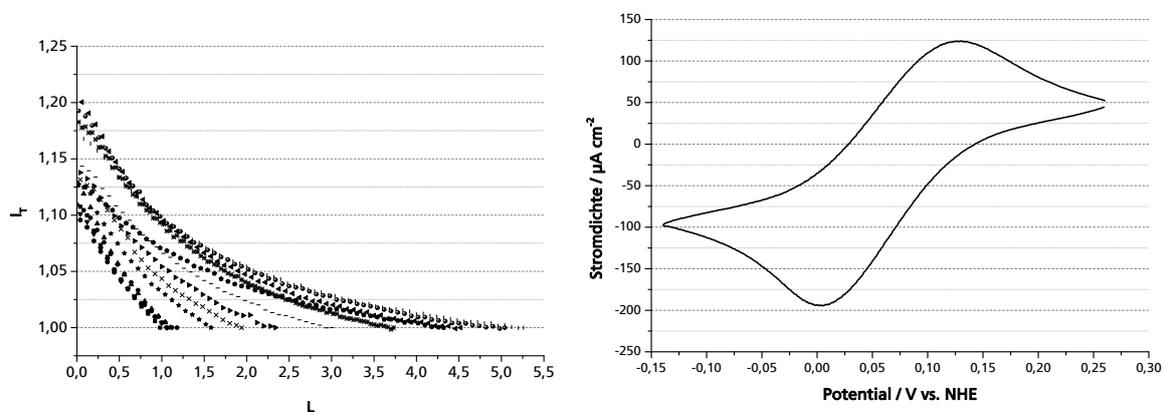


Abbildung 6.12: Annäherungskurve an ausgewählten Stellen einer 9,32 μm a-C:H:Ti auf 1.4301 in 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl

Abbildung 6.13: Redox-Reaktionen von 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl an einer 9,23 μm a-C:H:Ti auf 1.4301; $\frac{dU}{dt} = 25 \text{ mV s}^{-1}$ mit $\phi_{\text{kath}} = -0,4 \text{ V vs NHE}$ und $\phi_{\text{anod}} = +0,26 \text{ V vs. NHE}$

Abbildung 6.14 stellt Flächenscans desselben Bereiches der a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 bei unterschiedlichen Polarisierungen dar. Aufgrund der Darstellung der Flächenscans mit subtrahiertem Hintergrund kommt es zu einer Veränderung der absoluten Stromantwort der UME über der a-C:H:Ti Fläche. Der interessante Aspekt dieser Ergebnisse liegt jedoch im relativen Strom und somit im farblichen Unterschied zwischen den Bereichen der a-C:H:Ti Matrix und den Poren. Dabei zeigen sich erst bei einer kathodischen Polarisierung von 90 mV bei 120 mV vs. NHE deutlich die Unterschiede zwischen den Poren und der Matrix. Bei weiteren Untersuchungen der a-C:H:Ti Schicht zeigten sich zwar bereits bei 160 mV vs. NHE erste Poren (Abbildung 6.23 oben), allerdings wurde der beste Kontrast zwischen Matrix und Defekten bei 120 mV vs. NHE festgestellt.

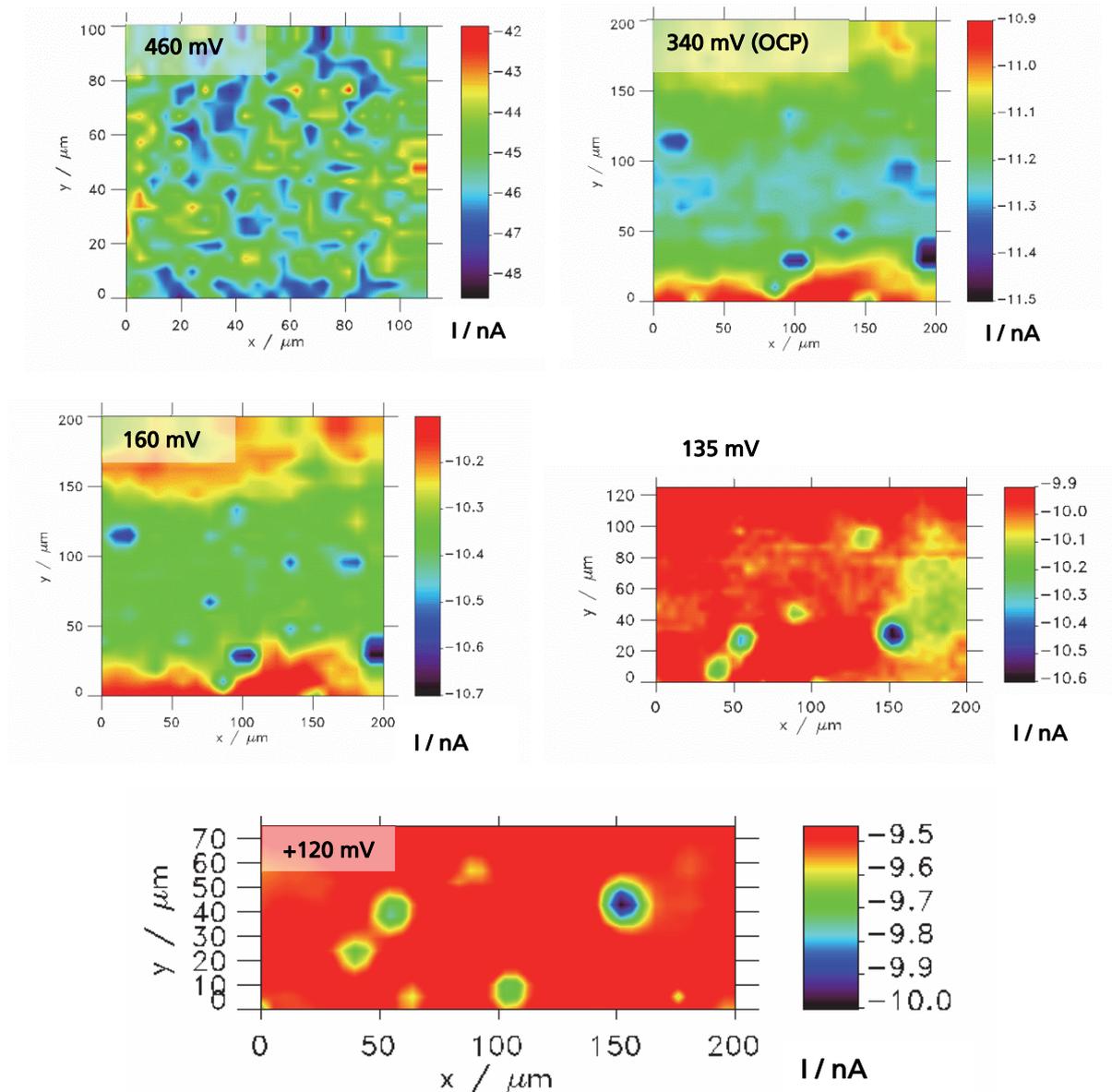


Abbildung 6.14: SECM- Flächenscan einer $9,23 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti auf 1.4301 mit $5 \text{ mM } [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl , Schrittweite ($x:5 \mu\text{m}$, $y:5 \mu\text{m}$), Z-Abstand: $3 \mu\text{m}$, $\phi_{\text{Tip}} = -0,14 \text{ V vs. NHE}$ und $\phi_{\text{Probe}} =$ (siehe Graphik)

Vergleicht man die unterschiedliche Polarisation der Probe zeigen sich bei 460 mV um ca. vierfach höhere Ströme, die im Vergleich zu den kathodisch polarisierten bzw. am OCP befindlichen Proben auf eine höhere elektrochemische Aktivität des Redox-Mediators auf der gesamten Oberfläche hinweisen. Das kann damit erklärt werden, dass bei Potentialen, die deutlich weiter positiv als das Oxidationspotential des Rutheniumhexammins liegen, die gesamte a-C:H:Ti Schicht eine elektrochemische Aktivität für die Umsetzung der Messlösung aufweist und sich somit die Poren nicht mehr von der a-C:H:Ti Matrix unterscheiden lassen. Abbildung 6.15 zeigt aufeinanderfolgende SECM-Flächenscans Flächenscan eines Defektes in der kathodisch (120 mV vs. NHE) polarisierten $9,32 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301. Zwischen den Scans wurde jeweils die Messlösung mit einer Pipette durchmischt, um eine homogene Verteilung der Redoxspezies zu gewährleisten.

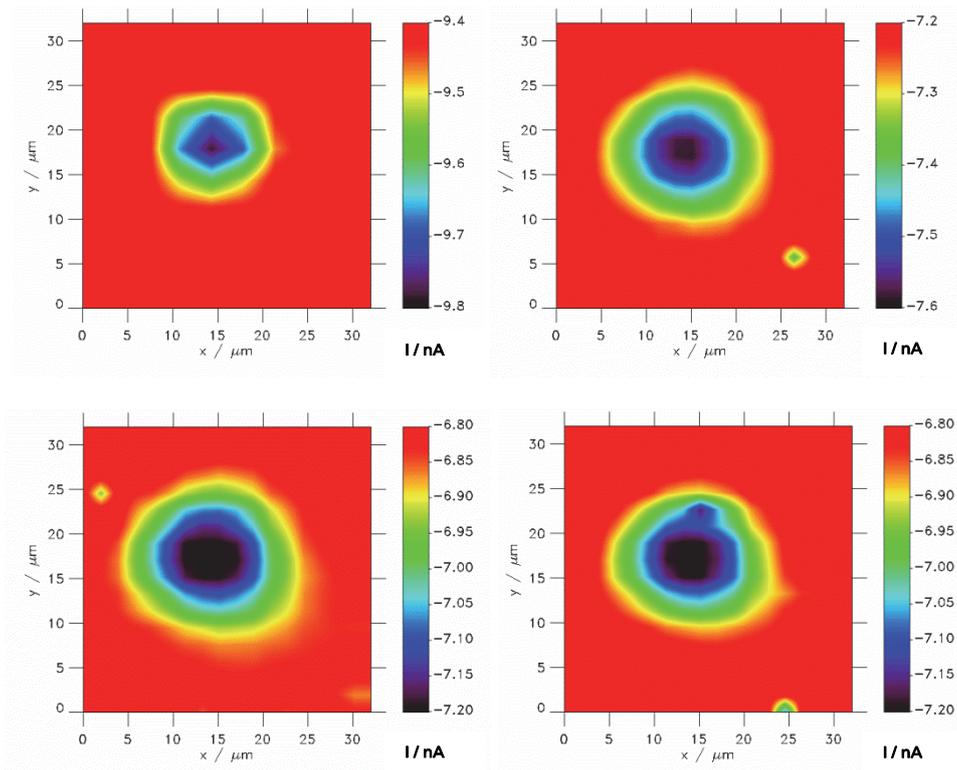


Abbildung 6.15: Flächenscans einer 9,23 μm a-C:H:Ti auf 1.4301 in 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl, Schrittweite für Scan 1 (x:4 μm , y:4 μm), Schrittweite für weitere Scans (x:2 μm , y:2 μm), Z-Abstand: 3 μm , $\varphi_{\text{Tip}} = -0,14$ V vs. NHE und $\varphi_{\text{Probe}} = 0,12$ V vs. NHE; von links nach rechts Scan 1, 4, 10 und 11

In einigen Flächenscans sind kleine Bereiche mit einer von der Matrix deutlich unterschiedlichen Stromantwort zu erkennen. Dass es sich dabei um Defekte handelt, die während der elektrochemischen Belastung in der Schicht entstehen, kann in Abbildung 6.19 gezeigt werden. Mit der Dauer eines Flächenscans von ~ 190 s und einer fünfminütigen Polarisation vor jedem Scan wird der maximale Strom vom 1. bis zum 11. Scan um 2,6 nA reduziert.

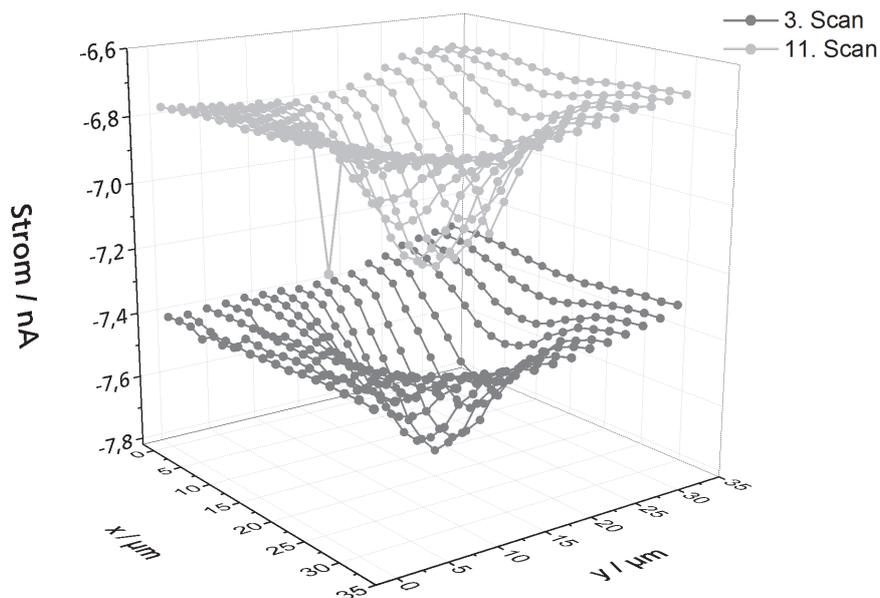


Abbildung 6.16: Flächenscans einer 9,23 μm a-C:H:Ti auf 1.4301 in 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl, Schrittweite (x:2 μm , y:2 μm), Z-Abstand: 3 μm , $\varphi_{\text{Tip}} = -0,14$ V vs. NHE und $\varphi_{\text{Probe}} = 0,12$ V vs. NHE;

Betrachtet man den 3. bzw. 11. Flächenscan (siehe Abbildung 6.16) im Detail, zeigt sich bereits während des Versuchs eine Verringerung des gemessenen Stroms mit zunehmender Messdauer in y-Richtung. Dies könnte durch die Neigung der Probe hervorgerufen werden, wobei diese nach jedem Einbau einer Probe neu justiert wird und die Proben wie in Kapitel 3.2.2 eine polierte Oberfläche besitzen. Somit sollte dieser Fehler gering sein. Die Erklärung für diesen Effekt ist also, dass durch die kathodische Polarisation der Probe, die für eine bessere Unterscheidung der Poren von der umgebenden a-C:H:Ti Matrix eingesetzt wird, sich die Reduktion der Rutheniumhexammin-Spezies im Messspalt beschleunigt. Somit lassen sich bereits während eines Flächenscans erkennbare Stromunterschiede feststellen lassen. Noch deutlicher zeigt sich dieses, wenn für aufeinander folgende Flächenscans dieselbe Messlösung verwendet wird.

Abbildung 6.17 zeigt ein Zyklovoltammogramm der Messlösung an einer UME, die für die Flächenscans nach kathodischer Belastung verwendet wurde. Abbildung 6.18 zeigt die Zyklovoltammogramme der 9,32 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 in 2 M H_2SO_4 mit einem Start- und Endpotential von -0,045 V vs. NHE.

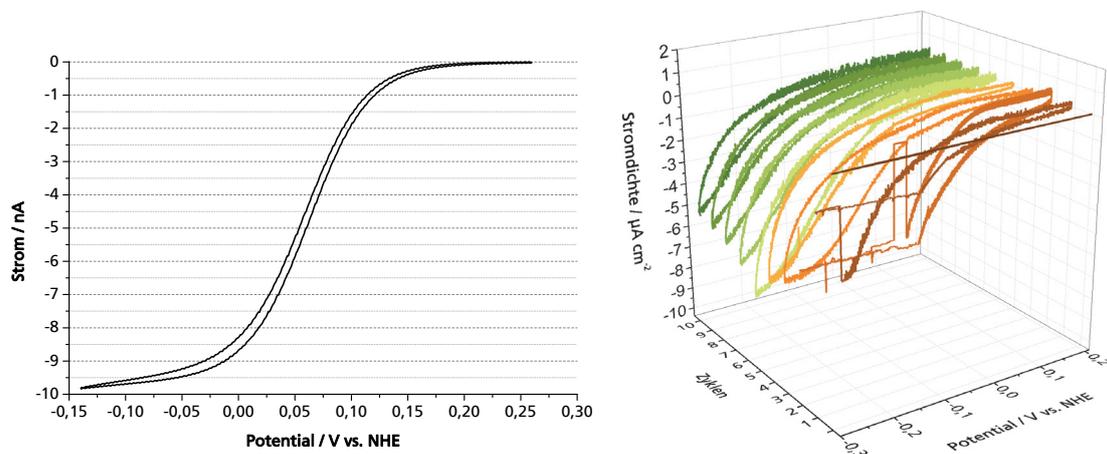


Abbildung 6.17 (links): CV des Pt-UME-Tips vor den Flächenscans zur Untersuchung der kathodischen Polarisation in 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl; $\frac{dU}{dt} = 25 \text{ mV s}^{-1}$ mit $\varphi_{\text{kath}} = -0,14 \text{ V vs NHE}$ und $\varphi_{\text{anod}} = +0,26 \text{ V vs. NHE}$

Abbildung 6.18 (rechts): Zyklovoltammogramme einer 9,23 μm a-C:H:Ti auf 1.4301 in 2 M H_2SO_4 ; $\frac{dU}{dt} = 10 \text{ mV s}^{-1}$ mit CV01-10: $\varphi_{\text{kath}} = -0,29 \text{ V vs NHE}$ und $\varphi_{\text{anod}} = +0,21 \text{ V vs. NHE}$

Der erste Zyklus weist eine sehr geringe kathodische Stromdichte im Vergleich zu den anderen Zyklen auf. Zyklus 2 und 3 weisen Unregelmäßigkeiten in der Stromdichteantwort auf, dies kann auf die nicht automatisch anpassbaren Stromgrenzen zurückgeführt werden. Für die weiteren Zyklen wurde die Stromgrenze größer gewählt, jedoch erzeugt dies ein stark verrauschtes Messsignal.

Zwischen den Flächenscans aus Abbildung 6.19 wird die Messlösung ($\sim 2 \text{ ml}$) gegen $\sim 2 \text{ ml}$ 2 M H_2SO_4 ausgetauscht. Zwischen den Messungen wurde die Zelle mehrmals mit deionisiertem Wasser gespült, um ein Übertragen von Redox-Mediatoren bzw. Protonen in den nächsten Messzyklus zu vermeiden.

In den Flächenscans der a-C:H:Ti Schicht sind Defekte im elektrochemisch unbelasteten Zustand deutlich zu erkennen (Vergleiche dazu die lichtmikroskopischen Aufnahme aus Abbildung 6.20). Wird die a-C:H:Ti Schicht kathodisch zyklisch belastet verändert sich das Bild dieser Defekte. Dabei wurden die Stromwerte der UME farblich an den unbelasteten Zustand angepasst, um einen qualitativen Vergleich untereinander zu gewährleisten.

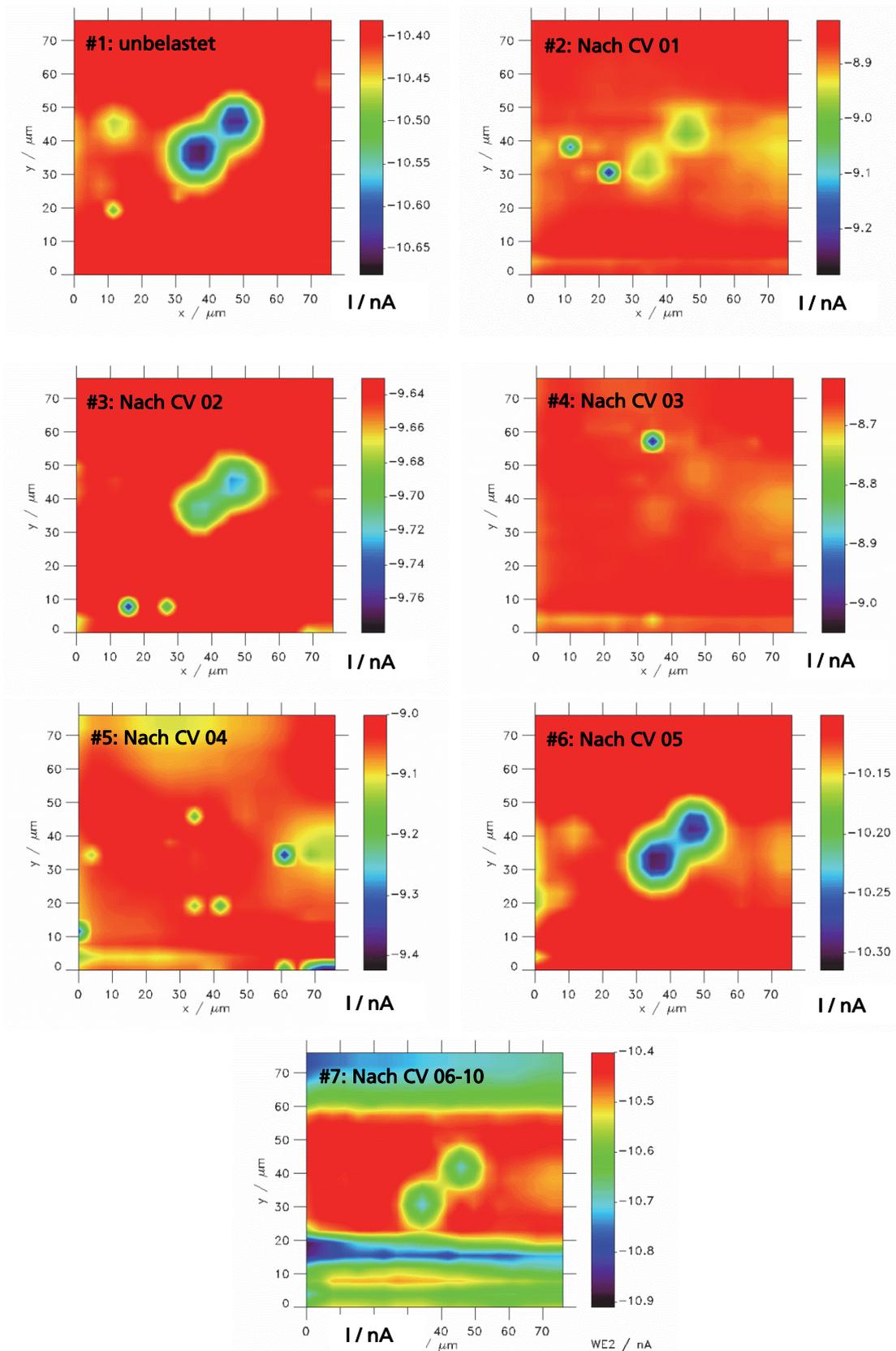


Abbildung 6.19: Flächenscans einer 9,23 μm a-C:H:Ti auf 1.4301 in 5 mM $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl, Schrittweite (x:4 μm, y:4 μm), Z-Abstand: 3μm, $\phi_{Tip} = -0,14$ V vs. NHE und $\phi_{Probe} = 0,12$ V vs. NHE; von links oben nach rechts unten jeweils nach den in den Diagrammen benannten Zyklen

Vergleicht man in Abbildung 6.19 Flächenscan #1 (unbelastet) mit Flächenscan #2 (nach dem ersten Zyklovoltammogramm - CV01) wird deutlich, dass die Poren einen geringeren Kontrast zu der umgebenden Matrix und somit eine Verringerung der elektrochemischen Aktivität zeigen. Hingegen entstehen zwei neue Poren bzw. Pits, die eine hohe Aktivität für die $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ Oxidation zeigen. Im Flächenscan #3 verschwinden die Stellen hoher elektrochemischer Aktivität wieder und es entstehen neue Stellen, zusätzlich sind die ursprünglichen Poren wiederzufinden. Im Scan #4 verschwinden die Poren aus dem Scan #1 wieder und es entstehen neuen Poren, jedoch an anderen Stellen im Vergleich zu denen aus Scan #3 bzw. Scan #5. Eine weitere elektrochemische Belastung lässt alle neu entstandenen aktiven Stellen verschwinden und die Poren aus #1 können wieder detektiert werden. Wird die Oberfläche weiter belastet, zeigt sich in CV06-CV10 eine über die Oberfläche heterogene Aktivität für den Redox-Mediator.

Die Bildung von funktionellen Oxidgruppen auf der a-C:H:Ti Oberfläche, die eine erhöhte elektrochemische Aktivität für den Redox-Mediator aufweisen, ist für die kathodische Belastung nicht zu erwarten. Betrachtet man allerdings das Pourbaix-Diagramm von Titan wird deutlich, dass bei den Zyklovoltammogrammen die Potentiale der Arbeitselektrode zwischen der Bildung von Ti^{3+} und TiO_2 verändert werden. Zusätzlich wird die Probe bei den Flächenscans polarisiert, sodass sich auch hier Potentiale einstellen, an denen TiO_2 vorliegt. Die neu auftretenden Poren können das Resultat der Reduktion von TiO_2 auf der Oberfläche zu Ti oder aber Ti^{3+} sein, an denen der Redox-Mediator bevorzugt reduziert wird. Die Bildung der Titanionen folgt vermutlich der Reaktionsgleichungen wie sie in Kapitel 8.2.1 beschrieben sind. Die Größe der sich bildenden Stellen höherer elektrochemischer Aktivität ist vergleichbar mit den Defekten aus den digitalen lichtmikroskopischen Aufnahmen aus Kapitel 5.1.1 und im Speziellen in Abbildung 6.20. Somit zeigt sich, dass die Degradation der a-C:H:Ti Schichten vor allem im Kathodischen durch den Einfluss der Poren dominiert werden, sodass eine theoretisch porenreine defektfreie a-C:H:Ti Schicht eine optimale Beschichtung für den Einsatz in kathodischem Potentialbereich darstellt.

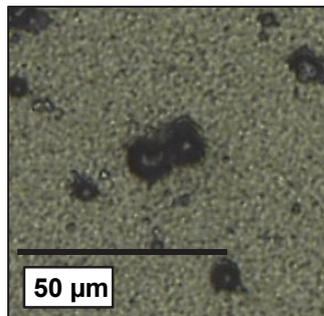


Abbildung 6.20: Digitale lichtmikroskopische Aufnahmen einer 9,32 µm a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 im gleichen Maßstab wie die SECM Ergebnisse aus Abbildung 6.19

Neben der kathodischen Polarisation wurde dieselbe 9,32 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 anodisch belastet. Abbildung 6.21 zeigt das Zyklovoltammogramm der UME für die Flächenscans vor der anodischen Belastung und Abbildung 6.22 stellt die Zyklovoltammogramme der Probe in 2 M H_2SO_4 dar. Dabei zeigt sich, dass die Stromdichte mit zunehmender Zyklenzahl abnimmt. Dies ist auch in Kapitel 4.3 wiederzufinden.

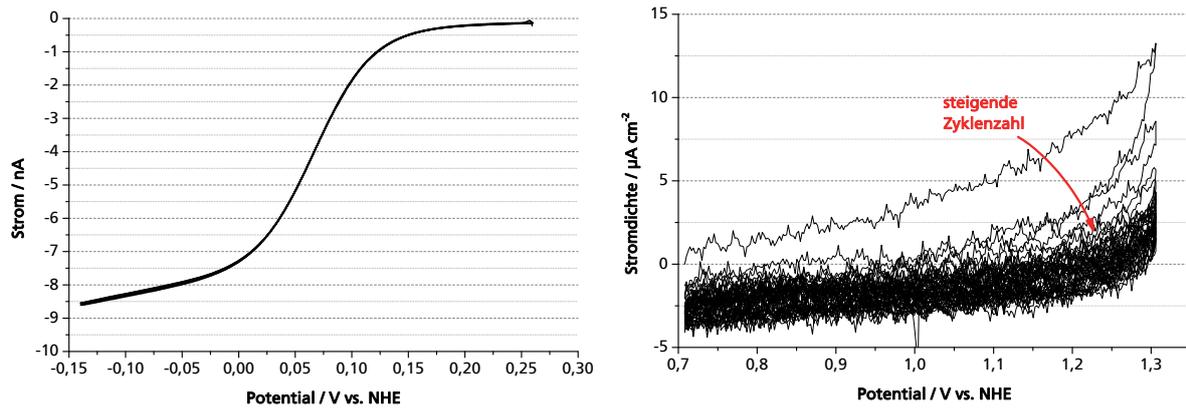


Abbildung 6.21 (links): CV des Pt-UME-Tips vor den Flächenscans zur Untersuchung der anodischen Polarisation in 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl; $\frac{dU}{dt} = 25 \text{ mV s}^{-1}$ mit $\varphi_{\text{kath}} = -0,14 \text{ V vs. NHE}$ und $\varphi_{\text{anod}} = +0,26 \text{ V vs. NHE}$

Abbildung 6.22 (rechts): 25 CVs an einer $9,23 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti auf 1.4301; $\frac{dU}{dt} = 50 \text{ mV s}^{-1}$ mit $\varphi_{\text{kath}} = 0,71 \text{ V vs. NHE}$ und $\varphi_{\text{anod}} = 1,31 \text{ V vs. NHE}$

Die SECM Aufnahmen vor (oben) und nach (unten) der elektrochemischen anodischen Belastung sind in Abbildung 6.23 gezeigt. Anfänglich sind im unbelasteten Zustand ein Defekt deutlich und ein weiterer weniger deutlich sichtbar. Wird die $9,32 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 Probe elektrochemisch belastet, zeigt sich eine deutliche Verringerung der elektrochemischen Aktivität im Hinblick auf die Umsetzung der Messlösung an der Oberfläche.

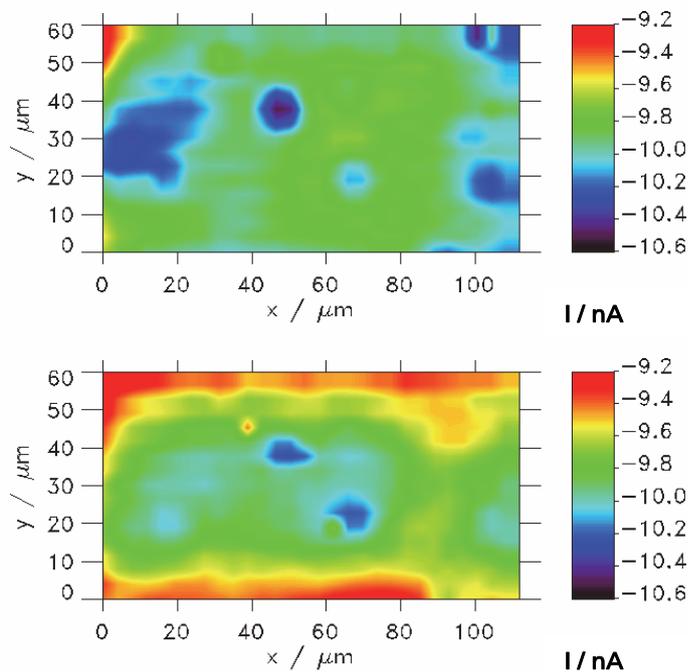


Abbildung 6.23: Flächenscan einer $9,23 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti auf 1.4301 in 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 100 mM KCl, Schrittweite (x:4 μm , y:4 μm), Z-Abstand: 3 μm , $\varphi_{\text{Tip}} = -0,14 \text{ V vs. NHE}$ und $\varphi_{\text{Probe}} = 0,16 \text{ V vs. NHE}$; oben: unbelastet, unten: nach 25 Zyklen in 2 M H_2SO_4 $\frac{dU}{dt} = 50 \text{ mV s}^{-1}$ mit $\varphi_{\text{kath}} = 0,71 \text{ V vs. NHE}$ und $\varphi_{\text{anod}} = 1,31 \text{ V vs. NHE}$

In dem Potentialbereich, in dem die Arbeitselektrode belastet wird, liegt das Titan in oxidiertes Form als TiO^{2+} bzw. TiO_2 vor. Somit kann genommen werden, dass die Veränderung der

elektrochemischen Aktivität durch die Bildung einer Oxidschicht auf der Elektrodenoberfläche hervorgerufen wird.

Auf die Bildung einer Oxidschicht deutet auch der Effekt hin, dass nach der Messung der Zyklovoltammogramme der UME-Abstand zur Probe neu angepasst werden musste, da sich mittels Annäherungskurve herausgestellt hatte, dass sich der z-Abstand um 3 μm verringert hatte.

Neben der Verringerung des Unterschieds der elektrochemischen Aktivität der Poren zur umgebenden a-C:H:Ti Matrix ist auch eine Vergrößerung der Poren zu erkennen. Dies lässt sich weder anhand der Stromdichteantworten noch an **ex-situ**-mikroskopischen Untersuchungen der a-C:H:Ti Schicht im Nachgang aufzeigen. Vergleicht man allerdings die in Kapitel 4.3.1.2 dargestellten Zyklovoltammogramme der a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 und 3.7165 zeigen vor allem die dünneren Schichten ein Oxidationspeak, der bei Potentialen um 0,95 V vs. NHE zu finden ist. Bei den höheren Schichten ist dieser nur sehr schwach und erst bei zunehmender Belastungszeit zu erkennen. Daher liegt die Annahme nahe, dass sich die Veränderung der a-C:H:Ti Oberfläche, die mit der elektrochemischen Rastermikroskopie festgestellt wurde, mit dem Oxidationspeak bei 0,95 V vs. NHE bei zunehmender Zyklenzahl korrelieren lässt.

Somit kann auch bei anodischer Belastung davon ausgegangen werden, dass die Korrosionserscheinungen an a-C:H:Ti Schichten wie auch bei kathodischer Belastung an den Poren beginnen.

7 VALIDIERUNG DER A-C:H:TI SCHICHTEN

7.1 Aufbau einer VRFB-Laborzelle mit metallischen BPP

Der Aufbau eines Laborzellens erfolgt nach der Stapeltechnik, wie Abbildung 7.1 schematisch zeigt. Dabei werden die $6,61 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301-Platten mit den Dimensionen $85 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ in einen PVC-Fluss-Rahmen mit neutral aushärtendem Silikon eingeklebt und für mindestens 24 Stunden bei Raumtemperatur verpresst. Der Aufbau der Zellen erfolgt nach einer für die am Fraunhofer ICT in Wolfsburg existierende VRFB- Zelle angepasste Standardprozedur des Fraunhofer ICTs, die hier nicht weiter erläutert wird. Als Elektrode (40 cm^2) werden thermisch aktivierte ($400 \text{ }^\circ\text{C}$ für 60 Minuten) Graphitfilze GFA-5 der Firma SGL-Carbon und als Separator der beiden Halbzellen nicht vorkonditionierte FAP-0 Membranen der Firma Fumatech verbaut.

Für die Filze wird eine 15 %-ige Kompression eingestellt, welche durch die Anzahl und Dicke der eingelegten Flachdichtungen erreicht wird. Zur Realisierung einer gleichmäßigen Verpressung werden die Rahmen mit zwei $12,9 \text{ mm}$ starken Aluminiumplatten, die mit 14 Schrauben mit jeweils $4,5 \text{ Nm}$ angezogen werden, verpresst.

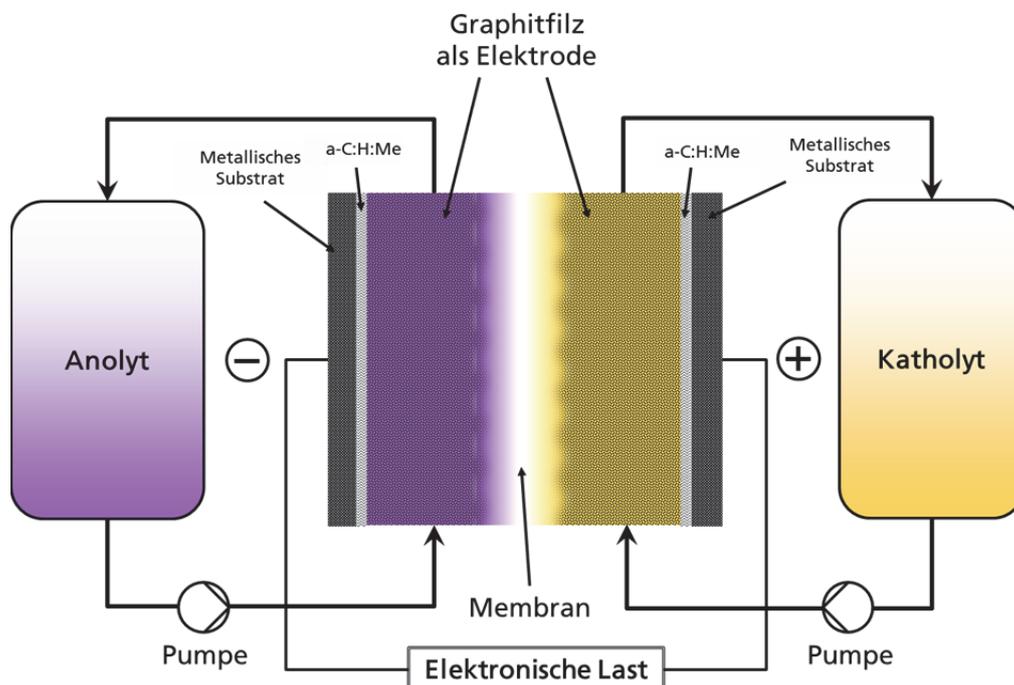


Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau einer geladenen All-Vanadium Redox-Flow-Batterie mit SOC 100 % wie Abbildung 2.18 gezeigt mit a-C:H:Me beschichteten 1.4301 Substraten als BPP

Der Elektrolyt wird durch polymere Schlauchverbindungen ($\varnothing_{\text{innen}} = 1,5 \text{ mm}$) mittels Doppelhubmembran-Pumpen der Firma KNF aus den Vorrattanks durch die Halbzellen zurück in die Tanks gepumpt. Dabei kann den Elektrolyten elektrische Energie entzogen bzw. zugeführt werden (siehe Abbildung 7.2).

Der $V^{2/3}$ -Elektrolyt, in Abbildung 7.1 als Anolyt bezeichnet, wird kontinuierlich mit Stickstoff 5.0 begast, um eine Reaktion mit dem Luftsauerstoff zu vermeiden und somit die Energieeffizienz zu reduzieren. Bevor die Zellen an die Messapparatur angeschlossen werden, wird durch Beaufschlagung mit Argon 5.0 eine Dichtigkeitsprüfung durchgeführt.

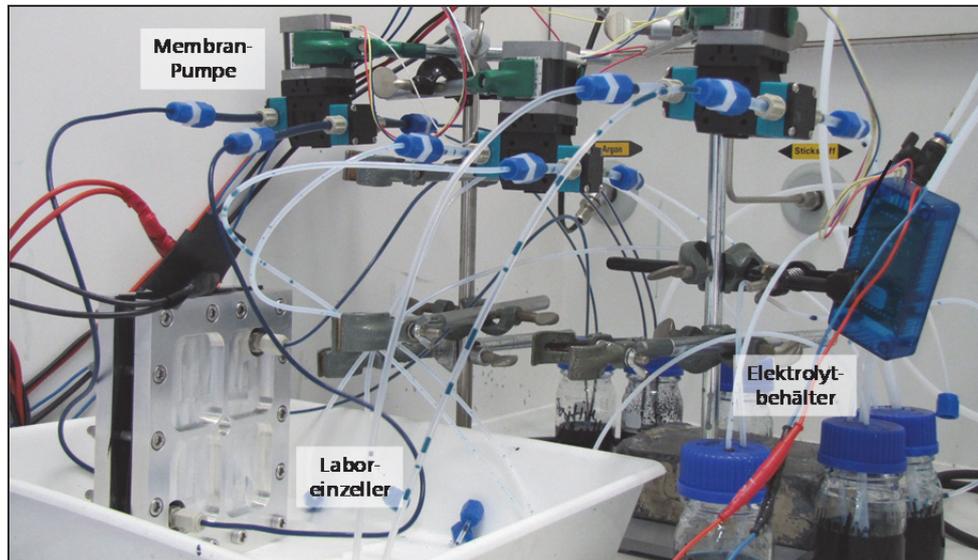


Abbildung 7.2: Messaufbau eines VRFB-Laboreinzellers mit Membranpumpen und Steuerung sowie Elektrolytbehälter und Verbindungen

Vor jeder Messreihe wurde eine EIS-Messung an der aufgebauten und mit Elektrolyt gefluteten Zelle am OCV durchgeführt, um eine Fehlfunktion des Systems im Vorhinein auszuschließen. Die Innenwiderstände der Zellen, bestimmt mittels EIS, lagen zwischen $55\text{--}80\text{ m}\Omega$ bzw. bei $2,2\text{--}3,2\ \Omega\text{ cm}^2$. Skyllas-Kazacos²⁶⁷ zeigt, dass mit optimal behandelten Filzen Zellwiderstände von $2,2\ \Omega\text{ cm}^2$ erreicht werden können.

7.2 Lade-/ Entladezyklen der VRFB mit metallischen BPP

Die Lade- und Entladezyklen werden mit dem GSM-Battery-Test-System der Firma Basytec durchgeführt. Dabei werden jeweils 10 Zyklen bei einer Stromstärke aufgenommen und dann um $0,25\text{ A}$ erhöht. Der Startwert lag bei 1 A und die Stromstärke für die letzte Untersuchung betrug 4 A .

Anhand der in Abbildung 7.3 dargestellten Lade- und Entladezyklen lassen sich die Effizienzen der Einzelzellen, die Spannungs-Effizienz (VE), die Coulomb-Effizienz (CE) und die Energieeffizienz (EE) sowie die Leistungsdichte des Entladevorgangs ($P_{\text{Entladung}}$) für die Laboreinzellen mit einer aktiven Fläche von 40 cm^2 durch folgende Gleichungen berechnen. Mit $I_{\text{Entladen}}(t)$ und $U_{\text{Entladen}}(t)$ bzw. $I_{\text{Laden}}(t)$ und $U_{\text{Laden}}(t)$ als Strom und Spannung während des Entlade- bzw. Ladevorgangs zu einem Zeitpunkt t .

$$P_{\text{Entladung}} = \frac{1}{t} \int U(t) \cdot I(t) dt \quad (73)$$

$$VE = \int_{t_0}^t \frac{U_{\text{Entladen}}(t)}{U_{\text{Laden}}(t)} dt \quad (74)$$

$$CE = \int_{t_0}^t \frac{I_{\text{Entladen}}(t)}{I_{\text{Laden}}(t)} dt \quad (75)$$

Bei galvanostatischer Ladung ist der Strom zeitlich unabhängig und somit ergibt sich mit t_{Entladen} und t_{Laden} , welche die Zeitspanne für den Entlade- bzw. Ladevorgang beschreiben:

$$CE = \frac{I_{\text{Entladen}}}{I_{\text{Laden}}} \int_{t_0}^{t_{\text{Entladen}}} \frac{t_{\text{Entladen}}}{t_{\text{Laden}}} dt \quad (76)$$

Wird dieselben Stromstärke für den Lade und Entladevorgang verwendet, ergibt sich für die Coulomb-Effizienz

$$CE = \int_{t_0}^{t_{\text{Entladen}}} \frac{t_{\text{Entladen}}}{t_{\text{Laden}}} dt \quad (77)$$

Wird zusätzlich für jeden Zyklus $t_0 = 0$ definiert ergibt sich

$$CE = \frac{t_{\text{Entladen, Ende}}}{t_{\text{Laden, Ende}}} \quad (78)$$

Die Energieeffizienz einer Zelle wird aus dem Produkt der Coulomb- und der Spannungseffizienz berechnet

$$EE = VE \cdot CE \quad (79)$$

Abbildung 7.3 zeigt eine ausgesuchte Messreihe mit dem Fokus auf die Messzyklen bei 1 A bis 2 A sowie die Betrachtung eines einzelnen Lade-/ Entladezyklus einer VRFB mit einer $6,61 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 bei einer Stromstärke von 1,25 A.

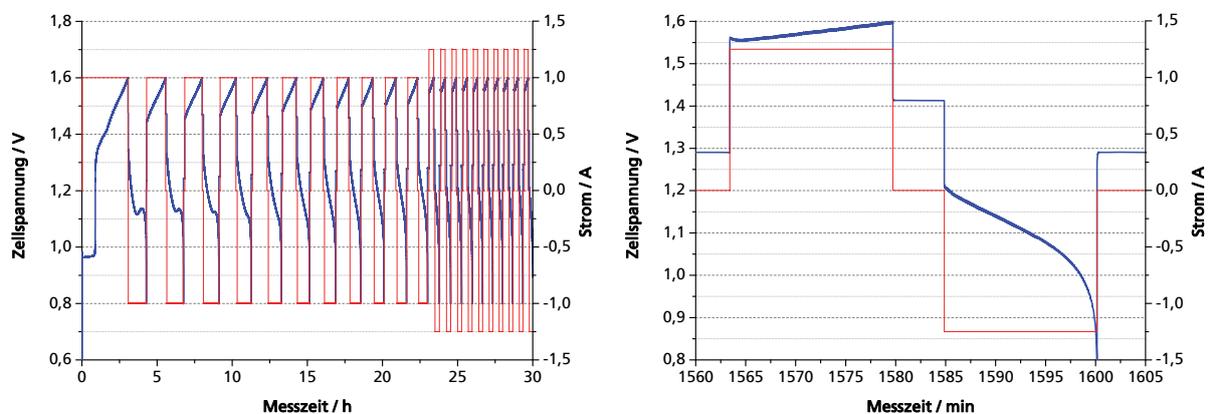


Abbildung 7.3: Lade-/ Entladezyklen einer VRFB mit einer $6,61 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301-Platte als Anode und Kathode bei 1 A und 1,25 A (links), Fokus auf einen Zyklus (rechts)

Aus den ersten Untersuchungen an a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 (gemittelt über jeweils 10 Zyklen) lässt sich mit Hilfe der Gleichung 96, direkt aus Abbildung 7.3 anhand des Verhältnisses der Dauer des Entlade- zu Ladevorgangs, die CE bestimmt werden. Für jede der Materialkombinationen konnte eine Coulomb-Effizienz von 90-94 % für Stromstärken bis 1,5 A bestimmt werden. Die Spannungseffizienz, die durch Faktoren wie dem Ohm'schen Spannungsabfall (innere Zellwiderstände), dem Standardpotential der Redox-Reaktion, der Aktivierungsüberspannung sowie der Überspannung ausgelöst durch Konzentrationsunterschiede beeinflusst wird²⁶⁷, fällt mit steigender Stromstärke von 85 % auf einen Wert von 20 % ab. Die Energieeffizienz ergibt sich dann aus dem Produkt beider Effizienzen und ist in Abbildung 7.4 (links) dargestellt. Die Fehlerbalken geben den Standardfehler vom Mittelwert mehrerer Messreihen von VRFB-Laboreinzelzellen der gleichen Materialkombination an. Dabei lässt sich

erkennen, dass sowohl die Energieeffizienz als auch die Entladungsleistungsdichten für die getesteten Materialien bei 25 mA cm^{-2} der des Standardmaterials entsprechen. Bei Erhöhung der Stromdichten folgen die Entladungsleistungsdichten dem Verlauf des Referenzmaterials, wobei sie eine leicht geringere Steigung aufweisen. Wird eine Stromdichte von $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$ erreicht nehmen die Werte für die Entladungsleistungsdichte rapide ab. Betrachtet man allerdings die Abbildung 7.4 links ist zu erkennen, dass sich die Energieeffizienz der getesteten a-C:H:Ti-Schichten als BPP-Material bereits ab $31,25 \text{ mA cm}^{-2}$ deutlich schneller verringert als die der VRFBs mit Graphitkompositplatten. Wird die Stromdichte weiter erhöht erfolgt ein Einbruch der Effizienz ab $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

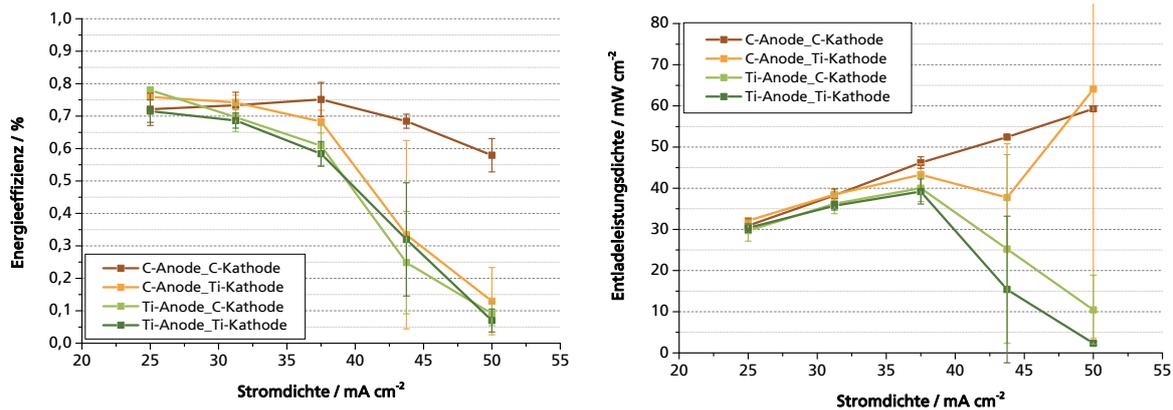


Abbildung 7.4: Vergleich der Energieeffizienz (links) und der Entladeleistungsdichte (rechts) von Laboreinzelzellen verschiedener BPP-Materialkombinationen aus Graphitkomposit (C) und $6,61 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti auf 1.4301-Platte (Ti)

Dabei muss darauf hingewiesen werden, dass keine Anpassungen an den Flussrahmen, in den die metallischen BPP eingeklebt werden, vorgenommen wurde. Derzeit wird ausschließlich durch die Verpressung der Rahmen mit Aluminium-Platten der Kontakt der Filzelektrode zur BPP realisiert. Bei den a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301-Platten handelt es sich um eine metallische Bipolarplatte mit der Stärke von $0,5 \text{ mm}$, die sich durch ungleichmäßige Kraftverteilung verbiegen kann was zu einer Verringerung der Kontaktfläche führen kann. Dies zeigt sich deutlich je höher die Menge der Ladungsträger wird, die simultan ge- bzw. entladen werden muss. Tobias Gerber vom Fraunhofer ICT beschrieb dieses Phänomen in seiner Diplomarbeit¹⁰², als er lokal die Stromdichte beim Lade- und Entladen einer VRFB aufzeichnete. Dabei zeigte sich, dass bei Verringerung der Kontaktflächen zwischen Filz und BPP, aber auch durch ungleichmäßige Elektrolytverteilung, nicht der gesamte Graphitfilz als aktive Fläche zur Verfügung steht und sich die langsame Kinetik der Redox-Reaktion, der gehinderte Stofftransport durch die Zelle zur Oberfläche sowie die geringe elektrische Leitfähigkeit des Filzes zu einer hohen Überspannung summieren.

Im Batterietestprotokoll werden hohen Potentialdifferenzen als Abbruchkriterium eingestuft, sodass der Ladungs- bzw. Entladungszyklus beendet wird. Die Abbruchsequenz im Batterietestprotokoll greift allerdings erst nach einer Sekunde, sodass in den Halbzellen lokal hohe anodische und kathodische Potentiale auftreten können. Diese elektrochemische Belastung kann, wie bereits in Kapitel 4 gezeigt, zu einer Degradation der Bipolarplattenmaterialien führen. Die dabei entstehenden Korrosionsprodukte können sich in der Membran einlagern, wodurch der Transport von Protonen gehindert wird, was wiederum zu einer Reduzierung der Effizienz der Zelle führt.

Die Bestätigung dieser Annahme zeigt sich, wenn dieselben Testzellen weiteren Messreihen unterzogen werden. Ein nochmaliges Laden und Entladen verringert die Energieeffizienz

deutlich. Zellen mit a-C:H:Ti Schichten auf der Anode bzw. Kathode weisen eine höhere Energieeffizienz (75 %-55 %) für Stromdichten von 25 -37,5 mA cm⁻² auf, im Vergleich zu Testzellen, die mit Graphitkompositbipolarplatten auf Anode und Kathode aufgebaut wurden (25 %-0,5 %).

Optische Aufnahmen der Graphitkompositplatten zeigen keine sichtbaren Veränderungen, hingegen weisen a-C:H:Ti Schichten, die auf der Anode (V^{2/3}) bzw. auf der Kathode (V^{4/5}) als BPP eingesetzt wurden, deutliche Degradationserscheinungen (siehe Abbildung 7.5). Interessant dabei ist, dass sich keine Löcher oder Poren bilden, die heranwachsen, wie es bei den elektrochemischen Untersuchungen aus Kapitel 4 zu erkennen ist, sondern sich kettenartig aneinander gereihete Lochgräben ausbilden, die sowohl auf der Anode als auch auf der Kathode zu finden sind.

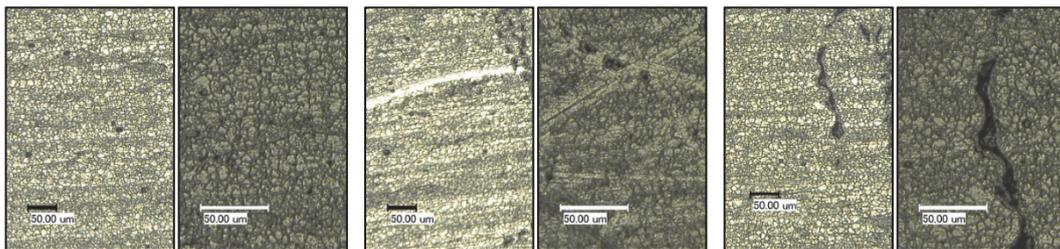


Abbildung 7.5: Lichtmikroskopische Aufnahmen von 6,61 µm a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301-Platte mit jeweils zwei Vergrößerungen (Bildbreite: links 289 µm, rechts 123 µm) von links nach rechts: unbelastet (a.r.), V^{2/3} (Ti-An), V^{4/5} (Ti-Kath)

Werden die a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 auf deren elektrische Eigenschaften hin untersucht, zeigt sich bei einer Laborzelle, die mit metallischen BPP auf Anode und Kathode aufgebaut wurde, eine Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit im Vergleich zu der unbelasteten Probe. Eine a-C:H:Ti-Schicht auf 1.4301-Platte weist, wie Tabelle 12.1 zeigt, eine spezifische Leitfähigkeit mit der Standardabweichung von 1386±185 S cm⁻¹. Eine a-C:H:Ti Schicht, die als BPP auf der V^{2/3} Seite in einer VRFB eingesetzt wurde, weist eine Leitfähigkeit von 1046±623 S cm⁻¹ auf. Für die BPP auf der V^{4/5} Seite werden 3453±2110 S cm⁻¹ gemessen.

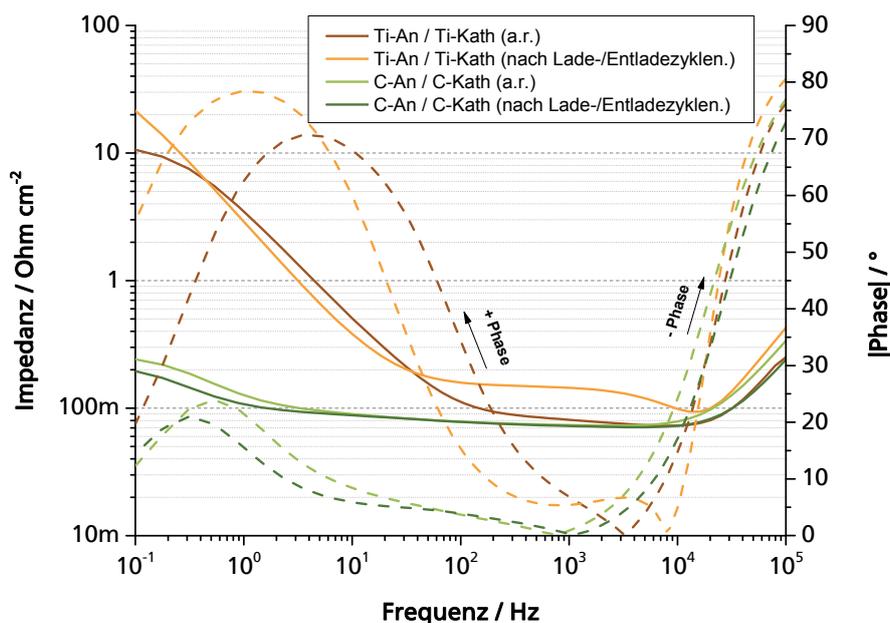


Abbildung 7.6: EIS als Bode-Diagramm einer VRFB mit Graphitkompositplatten auf Anode und Kathode (C-An / C-Kath) und einer VRFB mit a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301-Platte (Ti-An / Ti-Kath) mit Impedanzen (—) und Phasenverschiebung als Betrag (---)

Abbildung 7.6 stellt die Impedanz sowie der Betrag der Phasenverschiebung einer VRFB-Zelle mit Graphitkompositbipolarplatten gegenüber einer Zelle mit a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301-Platten dar. Der Ohm'sche Widerstand ist aus den Impedanz-Diagrammen bei einer Phasenverschiebung von 0° abzulesen. Dabei zeigt sich, dass die VRFB mit Graphitkompositplatten keine signifikante Erhöhung des frequenzunabhängigen Widerstands ($72,3 \text{ m}\Omega$) aufweisen, wohingegen sich der Ohm'sche Widerstand der VRFB-Zelle mit a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 als Bipolarplatten von $75,5 \text{ m}\Omega$ auf $104,5 \text{ m}\Omega$ erhöht. Was bei einer Zelle mit einer geometrischen Fläche von 40 cm^2 einer Erhöhung um $1,16 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$ auf $4,18 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$ entspricht. Neben der Erhöhung des Übergangswiderstandes, der sich durch den Ohm'schen Widerstand beschreiben lässt, sind auch kapazitive Widerstandsveränderungen, im Speziellen für die VRFB mit a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301-Platte, zu erkennen. Dabei deutet die Erhöhung der Impedanz bei geringeren Frequenzen auf eine Ausbildung einer Korrosionsschutzschicht (möglicherweise eine Oxidschicht) hin. Wird diese Zelle einer weiteren elektrochemischen Belastung ausgesetzt (erneutes Lade- und Entladen; hier nicht dargestellt) sinken der Ohm'sche sowie der kapazitive Widerstand wieder. Eine ähnliche elektrochemische Impedanzantwort bei geringen Frequenzen zeigen auch degradierte organische Schutzschichten²⁹², wobei die Reduzierung der kapazitiven Widerstände vorwiegend durch Wasseraufnahme oder durch Porenbildung in den Schichten verursacht wird.

Bei den a-C:H:Ti Schichten war keine Wasseraufnahme nach elektrochemischer Belastung festzustellen, sodass angenommen werden kann, dass die Reduzierung der kapazitiven Widerstände durch die Bildung von Poren hervorgerufen wird. Vergleicht man die Ergebnisse aus Kapitel 4.2 wird deutlich, dass hohen Überspannungen im Anodischen aber auch im Kathodischen bei einigen Schichtsystemen zu Lochkorrosion führen kann.

Somit sind für die Anwendung einer a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 als alternatives Bipolarplattenmaterial eine Anpassung der Ladungs- und Entladungsprozedur sowie der Einzelzellenspannungsüberwachung unabdingbar¹⁸³.

8 DISKUSSION

In diesem Kapitel wird auf ausgewählte Ergebnisse der Arbeit noch einmal im Detail eingegangen und im Vergleich zueinander gestellt.

8.1 Vergleich elektrischer Widerstände der a-C:H:Me Schichten

Bei der elektrochemischen Belastung von a-C:H oder ähnlichen Schichten auf beispielsweise Silizium-Substraten wird die Leitfähigkeit einer solchen Probe ausschließlich durch die Beschichtung erreicht. Die sich für solche Materialien einstellenden hohen Überspannungen für Wasserstoffentwicklung¹⁸¹ können auch für weitere Oberflächenreaktionen gefunden werden, die aufgrund der geringen elektrischen Leitfähigkeit bei anderen Potentialen stattfinden oder sich gar nicht erst detektieren lassen²²², also bei gleichen Systemen mit hohen Leitfähigkeiten (vgl. Abbildung 8.5). Somit lassen sich potentiodynamische bzw. potentialkontrollierte Messungen nicht direkt mit denen von gut leitfähigen Proben vergleichen. Dieses Phänomen zeigt sich auch bei dem Vergleich von Elektroden zweier 3-Elektrodenmessaufbauten mit einem hohen und einem geringen IR-Spannungsabfall.

Um dies weiter zu beleuchten wurden a-C:H:Me Schichten auf unterschiedlichen Substraten mit und ohne metallische Haftschrift abgeschieden. Die Ergebnisse elektrischer Untersuchungen wiesen beim isolierenden Substrat eine starke Streuung auf. Dies liegt an dem variierenden Schichtaufbau und der Entstehung von Leitfähigkeitspfaden (Perkolation, siehe Kapitel 2.3.3) in den Schichten. Im Allgemeinen kann für jedes mit a-C:H:Me beschichtete metallische Substrat gesagt werden, dass es sich dabei um einen elektrischen Leiter handelt.

8.1.1 Übergangswiderstände

Zur Bestimmung der Übergangswiderstände wurden a-C:H:W Beschichtungen auf 1.4301 bei unterschiedlicher Schichtdicken in einer 2- und einer 4-Leitermessapparatur (vgl. Abbildung 3.2) untersucht. Der Übergangswiderstand kann vereinfacht wie folgt beschrieben werden; mit R_{Gesamt} als gemessenen Widerstand in 2-Leitermesstechnik, R_{Probe} als Widerstand der Probe bei der Annahme, dass sich der Strom gleichmäßig in den Schichten und im Substrat verteilt:

$$R_{\text{Gesamt}} = R_{\text{Übergang}} + R_{\text{Probe}} + R_{\text{Übergang}} \quad (80)$$

$$|R_{\text{Übergang}}| = \frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Gesamt}}}{2} = \frac{R_{4\text{-Leiter}} - R_{2\text{-Leiter}}}{2} \quad (81)$$

Die Formel 81 ergibt sich aus dem zweimaligen Übergang von Elektrode zu Probe bei Ein- und Austritt des Messstroms ($R_{\text{Übergang}}$).

Abbildung 8.1 zeigt einen deutlichen Einfluss der Übergangswiderstände auf die gemessenen Werte mit einer weitaus höheren Streuung der für die Zweileitermesstechnik bestimmten elektrischen Widerstände.

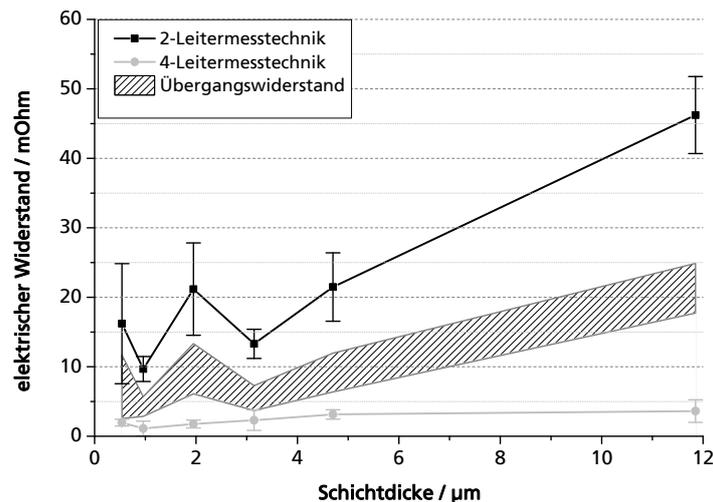


Abbildung 8.1: Gemessene Widerstände bestimmt mit einer 2- und 4-Leitermesstechnik inkl. berechnete Übergangswiderstände für a-C:H:W auf 1.4301

Allerdings zeigt sich auch, dass das gewählte Schichtmodell die elektrischen Leitpfade in einer a-C:H:Me Schicht mit unterschiedlichen Schichtdicken auf einem leitfähigen Substrat nicht ausreichend beschreibt. Die Diskrepanz der elektrischen Widerstandswerte zwischen der 2- und 4-Leitermessung kann ihren Ursprung in verschiedenen Faktoren haben. Dabei spielt die Stromeinleitung, die bei der 2-Leitermessung ausschließlich über die Kontaktspitzen und bei der 4-Leitermesstechnik mittels Abgreifklemmen erfolgt, eine große Rolle. Bei der 4-Leitermessung zeigen sich, unabhängig von der örtlichen Platzierung der Spitzen, Messwerte die eine geringe Abweichung vom Mittelwert aufweisen. Erst wenn diese Spannungsabnehmer weit von den Abgreifklemmen, in der Nähe der Probenkante, platziert werden verändern sich diese Werte deutlich.

Anhand der Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeitsuntersuchungen an einer a-C:H:Ti Schicht auf einem nicht leitenden Substrat (siehe Abbildung 8.2) kann von einer inhomogenen elektrischen Leitung durch die Schicht ausgegangen werden. Sie zeigen einen sehr hohen Widerstand mit stark streuenden Messwerten. Wie bereits in Kapitel 2.3.3 beschrieben wurde, lässt sich die elektrische Leitfähigkeit dieser Schichtsysteme mit der eines extrinsisch leitfähigen Polymers vergleichen. Wird die sogenannte Perkolationschwelle überschritten, kommt es zum direkten Kontakt der Füllstoffe in der Matrix, was wiederum die elektrische Leitfähigkeit des Materials sprunghaft ansteigen lässt. Werden die Spitzen bei der 2-Leitermessung unglücklich platziert kann es zu deutlich längeren Stromleitpfaden von der einen zur anderen Elektrode kommen, da der direkte Weg zwischen den Kontakten keine sich kontaktierenden Füllstoffpartikel aufweist. Im Vergleich dazu, sorgen die Abgreifklemmen bei der 4-Leitermessung für ein Einleitung des elektrischen Stroms an verschiedenen Stellen der Probenoberfläche, was die Ausbildung deutlich kürzer Stromleitpfade für Elektronen ermöglichen kann. Der Einfluss der höheren Schichtdicke schlägt sich mit der Annahme, dass die Stromleitpfade wie in Abbildung 8.3 durch die schlecht leitfähigen Beschichtung verlaufen, bei der 2-Leitermessung deutlicher in den elektrischen Leitfähigkeiten niedriger als bei der 4-Leitermessung, da nur kleine Flächen für die Einleitung der Elektronen zur Verfügung stehen.

Anhand dieser Ergebnisse liegt die Vermutung nahe, dass der elektrischen Stromleitung ein wesentlich komplexeres Modell, als das in Gleichung 80 beschrieben wurde, zu Grunde liegt. Dabei müssen weitere Parameter mit betrachtet werden u.a. der Einfluss der Gradientenschicht auf die Elektronenleitung oder auch schichtdickenabhängige Parameter wie z.B. Oberflächenrauigkeit, Ausbildung des Netzwerkes des Dotierungselementes in der Schicht. Durch solch ein

Modell lässt sich möglicherweise der auseinander driftende Verlauf der Graphen (Abbildung 8.1) der elektrischen Widerstände aus der 2-Leiter- bzw. 4-Leitermessung erklären.

8.1.2 Schichtdicken bezogene spezifische Widerstandswerte

Wie in Kapitel 3.2.3 dargestellt wird der Schichtwiderstand direkt von der Schichtstärke beeinflusst. Abbildung 8.2 zeigt die unterschiedlichen spezifischen Schichtwiderstände von Metall-dotierten a-C:H Schichten in Abhängigkeit von deren Untergrund. Dabei ist zu erkennen, dass die Leitfähigkeit der a-C:H:W Schicht mit metallischer Haftschiicht (Me-HS) auf einem Siliziumsubstrat einen bis Faktor 10^4 geringeren Widerstand ($0,124 \pm 0,023 \text{ m}\Omega \text{ cm}$) für die elektrische Stromleitung darstellt als die a-C:H:Ti ohne metallische Haftschiicht auf Silizium ($5 \cdot 10^{-1} \dots 5 \cdot 10^4 \Omega \text{ cm}$). Ähnliche Ergebnisse³⁰¹ ($\sim 5 \cdot 10^4 \Omega \text{ cm}$) sind auch von undotierte DLC-Schichten auf isolierenden Substraten Schichtwiderstände bekannt. Dazu muss gesagt werden, dass die Bestimmung der a-C:H:W mit W-HS aufgrund der Probengröße nur mit einer Zweipunktmessung durchgeführt werden konnte, sodass die Übergangswiderstände dargestellt in Abbildung 8.1, abgezogen werden müssen.

Bei der a-C:H:Ti Schicht auf Silizium ohne Haftschiicht läuft der Strom ausschließlich durch die Deckschiicht (Abbildung 8.3). Diese Messung gibt mit einem großen Messfehler den Schichtwiderstand einer metall-dotierten Schicht wieder. Vergleicht man die Theorie der elektrischen Leitfähigkeit einer a-C:H:Me Schicht wird deutlich, dass der elektrische Widerstand durch die Abstände zwischen den in die a-C:H-Matrix eingebetteten Partikel hervorgerufen wird (siehe Kapitel 2.3.3). Somit sucht sich der Strom verschiedene Leitpfade abhängig der Platzierung der Messspitzen und dadurch ergibt sich diese starke Streuung der Widerstandswerte.

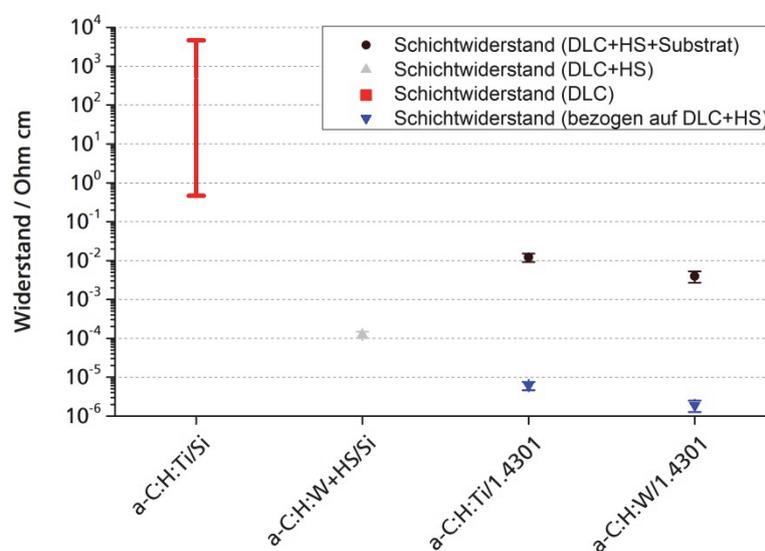


Abbildung 8.2: Spezifische Widerstände von a-C:H:Ti bzw. a-C:H:W Schichten auf isolierendem und leitfähigem Substrat

Betrachtet man nun die a-C:H:W Schicht mit einer metallischen Haftschiicht ist ersichtlich, dass die Stromleitung hauptsächlich durch die metallische Haftschiicht erreicht wird, denn diese Schichtwiderstände liegen mit geringer Standardabweichung bis zu sechs Dekaden niedriger als die ohne metallische Haftschiicht. Die untersuchten a-C:H:Ti bzw. a-C:H:W Schichten auf 1.4301 weisen einen höheren spezifischen Widerstand (bezogen auf die gesamte Probenstärke: Deckschiicht, Haftschiicht und Substrat) als die mit Me-HS auf Silizium abgeschiedenen Schichten auf. Anhand der gemessenen Widerstandswerte ($\sim 140 \text{ m}\Omega$ für eine $2 \mu\text{m}$ dicke a-C:H:W mit

0,4 μm HS auf Silizium, 5,37 m Ω für eine 2,1 μm dicke a-C:H:Ti mit 0,4 μm HS auf 1.4301 und 1,76 m Ω für eine 1,95 μm dicke a-C:H:W mit 0,4 μm HS auf 1.4301) ist ersichtlich, dass dieser Unterschied von den unterschiedlichen Schichtdicken dominiert wird. Bezieht man die Schichtwiderstandswerte der a-C:H:Ti bzw. a-C:H:W auf 1.4301 auf eine imaginäre geringere Schichtdicke, die dem elektrischen Stromfluss zur Verfügung steht, fallen die Werte auf einen weitaus geringeren Wert. Damit zeigt sich allerdings, dass das Substratmaterial bei einer a-C:H:Me Schicht einen wesentlichen Einfluss auf dessen elektrische Eigenschaften besitzt. Daraus ergeben sich für die drei verschiedenen Fälle die in Abbildung 8.3 gezeigten Stromleitungspfade.

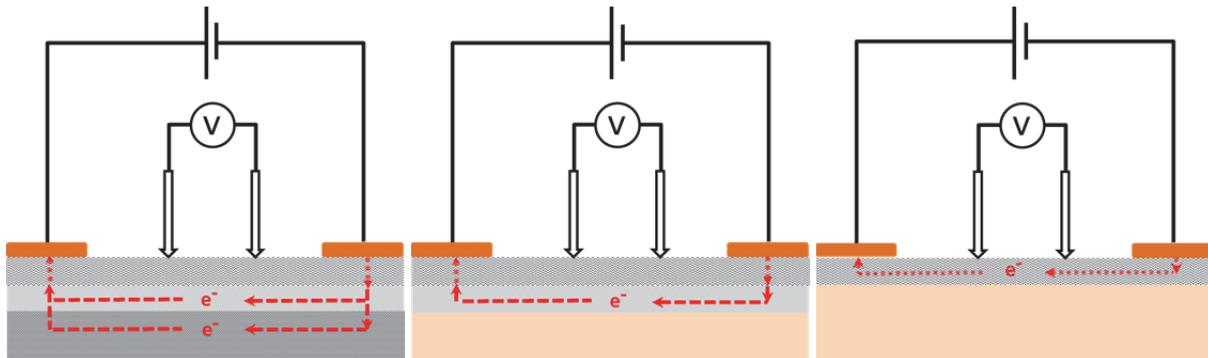


Abbildung 8.3: Theorie zum elektrischen Stromverlauf in einer a-C:H:Me beschichteten Probe bei einer in-Plane Messung; links a-C:H:Me auf einem leitfähigen Substrat mit metallischer HS, Mitte a-C:H:Me auf einem nicht leitfähigen Substrat mit metallischer HS, rechts a-C:H:Me Schicht auf einem nicht leitfähigen Substrat ohne metallische HS

Bei den Berechnungen für die spezifischen Widerstände ist jeweils zu bedenken, dass keine Kenntnis über die exakte Elektronenleitung in einer a-C:H:Me Schicht auf einem metallischen Substrat existiert. Wird der Schichtwiderstand auf die Probenstärke bezogen angegeben ergeben sich, wie oben gezeigt, weitaus geringere Leitfähigkeiten. Auch spielt der Übergangswiderstand zwischen den Messspitzen und der Deckschicht eine entscheidende Rolle. Daher sind jeweils auf die Anwendungen bezogene elektrische Leitfähigkeitsmessungen durchzuführen, um qualitativ vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Die in dieser Arbeit aufgestellte Theorie besagt, dass dünne a-C:H:Me Schichten ($\leq 10 \mu\text{m}$) mit einem elektrisch hoch leitfähigem ($>10^4 \text{ S cm}^{-1}$) Untergrund (metallische HS oder Substrat) als Elektrode nur geringfügig durch die elektrischen Leitfähigkeit der Schicht beeinflusst werden, solange die Schicht keine isolierenden Eigenschaften aufweist.

8.1.3 Elektrische Widerstände in elektrochemischen Systemen

Die elektrischen Leitfähigkeiten der in dieser Arbeit verwendeten Referenzmaterialien liegen im Bereich von $\sim 100\text{-}150 \text{ S cm}^{-1}$ (Graphitkomposit²⁵¹) sowie für die BDD-Elektrode bei $\sim 100 \text{ S cm}^{-1}$ (bestimmt mittels Vierleitermesstechnik in-Plane). Allerdings sind neben elektrischen Leitfähigkeiten auch die elektrochemischen Impedanzen für ein Bipolarplattenmaterial von großem Interesse. Dazu wurde die 2 μm a-C:H:Ti Schicht auf Silizium in einer elektrochemische Messzelle untersucht und mit einer 3,33 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 verglichen. Beide Proben wurden auf der a-C:H:Ti Schichtseite mit einem leitfähigen Kupferband kontaktiert. Abbildung 8.4 zeigt deutlich höhere Widerstände für die 2 μm a-C:H:Ti-Schicht ohne Me-HS auf Silizium. Werden die Impedanzen bei 105 Hz als Ohm'sche Widerstände (Phasenverschiebung nahe 0°)

betrachtet, zeigt sich für die 2 μm a-C:H:Ti Schicht v1 ein Widerstandswert von $\sim 20750 \Omega$ bzw. $\sim 13280 \Omega \text{ cm}^2$ und für 2 μm a-C:H:Ti Schicht v2 ein Wert von $\sim 14670 \Omega$ bzw. $\sim 9388 \Omega \text{ cm}^2$. Die 3,33 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 weist (bei 50 kHz) hingegen einen um vier Dekaden geringeren Widerstand auf ($\sim 1,90 \Omega$ bzw. $\sim 1,216 \Omega \text{ cm}^2$).

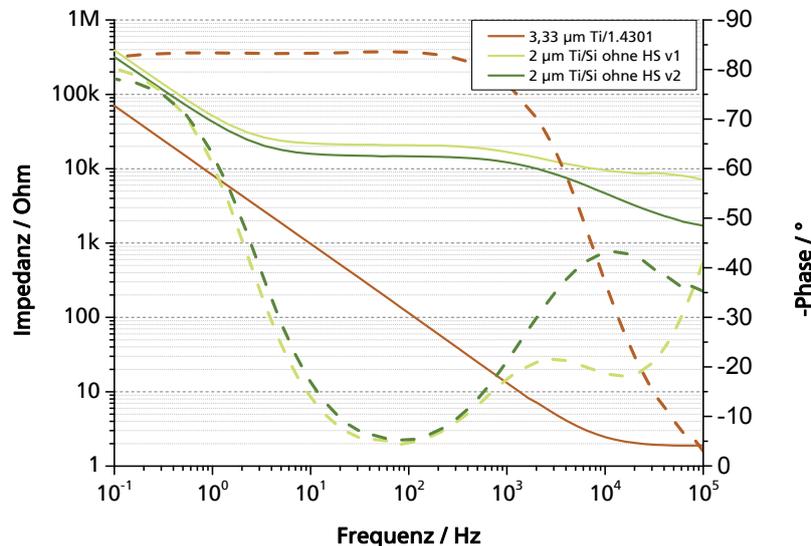


Abbildung 8.4: Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie einer 3,33 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 im Vergleich zu 2 μm a-C:H:Ti-Schichten auf Silizium ohne HS am OCP mit Impedanzen (—) und Phasenverschiebung als Betrag (---)

Vergleicht man nun die elektrochemische Stromantwort einer potentiodynamischen Messung (Abbildung 8.5) zeigt sich ein deutlicher Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit auf die Elektronen-Transfer-Reaktion. Der Vergleich der beiden a-C:H:Ti Schichten auf Silizium untereinander zeigt, dass deren Unterschied im elektrischen Widerstand nur einen geringen Einfluss auf die Stromdichteantwort aufweist.

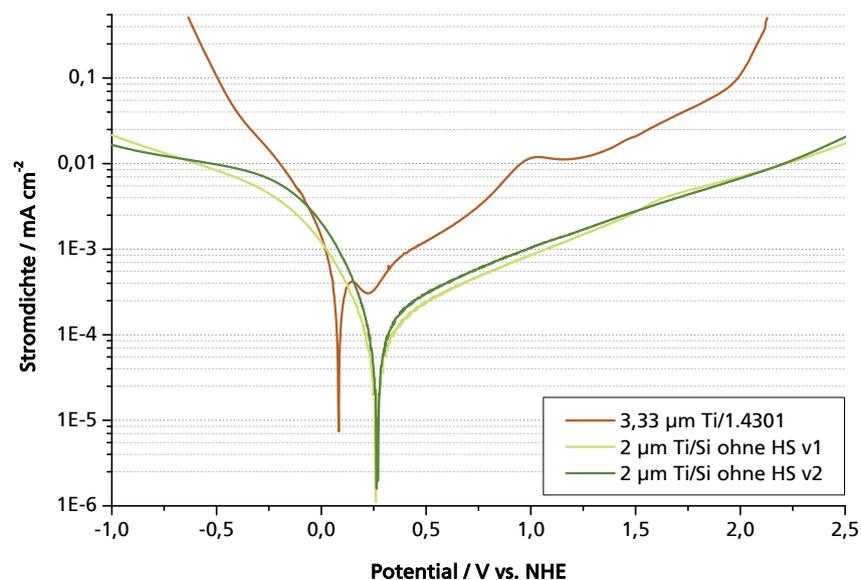


Abbildung 8.5: Potentiodynamische Untersuchung an a-C:H:Ti auf 1.4301 und Silizium

Vergleicht man dazu Kapitel 2.1.5 wird klar, dass ein hoher Korrosionsschutz durch die geringe Leitfähigkeit einer Deckschicht erreicht werden kann. Dieser hohe Widerstand verlangsamt stark

die Elektronen-Transfer-Kinetik vieler an der Oberfläche ablaufenden Reaktionen. Dies zeigen auch Nebel²⁰¹ und Schuhmann die SECM Untersuchungen an DLC-Schichten durchführten.

Trotz der hohen Überspannungen für die HER und OER eignen sich die a-C:H:Me Schichten ohne Haftschrift auf Silizium nicht für den Einsatz als Bipolarplattenmaterial, da der Ohm'sche Widerstand aus elektrischen Messungen um sechs Dekaden und der aus EIS-Ergebnissen um vier bis fünf höher ist als der von a-C:H:Me Schichten auf einem elektrisch leitfähigen Substrat. Ein sehr ähnliches Phänomen wurde von Zeng³¹⁶ beschrieben, als dieser die elektrochemischen Potentiale von a-C:N Schichten mit hohen und geringen sp³ Gehalten gegenüberstellte. Er zeigte Potentialfenster von 2,5 V – 3,3 V in 0,1 M H₂SO₄ bei elektrischen Leitfähigkeiten der Proben von 10⁻⁶ S cm⁻¹. Daher lässt sich zwar sagen, dass die Wasserstoff-bzw. Sauerstoffüberspannung für diese Beschichtungen auf diesem Substrat weitaus größer ist als die der vergleichbaren Referenz, jedoch ist nicht eindeutig ob die Stromantwort aus der Durchtritts und Diffusionshemmung der Elektronen-Transfer-Kinetik auf der Elektrodenoberfläche resultiert oder dem hohen Bulkwiderstand der Probe zugeschrieben werden muss¹¹⁹.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die elektrochemischen Gasabscheidungsüberspannungen für amorphe Kohlenstoffschichten immer ins Verhältnis zu den elektrischen Bulk-Leitfähigkeiten der Probekörper (ohne Übergangswiderstand) gestellt werden müssen. Auch ist die Angabe des Substratmaterials ein notwendiger Parameter um Fehlinterpretationen zu vermeiden.

An dieser Stelle wird somit vorgeschlagen, dass die elektrische Leitfähigkeit bzw. Widerstand (R_{Probe}) einer Bipolarplatte für den Einsatz in Energiespeichern, die mit flüssigen und elektrisch leitfähigen Elektrolyten arbeiten, mittels elektrochemischer Impedanz-Spektroskopie am OCP bestimmt werden sollte. Dabei muss jedoch eine Nullmessung mit einem inerten hochleitfähigen Material ($R_{\text{Pt/Au}}$), z.B. Gold oder Platin, durchgeführt werden, um den Widerstand der Messzelle (Elektrolyt, Kabelverbindungen, Kontaktstelle) zu bestimmen. Aus Gleichung 83 lässt sich daraufhin die elektrische Leitfähigkeit (σ_{Probe}) bezogen auf die mit dem Elektrolyten in kontaktstehende Fläche ($A_{\text{aktive Fläche}}$) und die charakteristische Länge des durchflossenen Leiters (l_{Probe}) bestimmen. Die charakteristische Länge ergibt sich aus den elektrischen Leitfähigkeitspfaden, die abhängig von der Kontaktierung variieren können. Bei einer direkt senkrechten Kontaktierung, wie sie in einer Avesta-Zelle besteht, kann anstelle der charakteristischen Länge auch die Dicke der Probe eingesetzt werden.

$$R_{\text{Probe}} = R_{\text{gemessen}} - R_{\text{Pt/Au}} \quad (82)$$

$$\sigma_{\text{Probe}} = \frac{l_{\text{Probe}}}{R_{\text{Probe}} \cdot A_{\text{aktive Fläche}}} \quad (83)$$

8.1.4 Ohm'scher Spannungsabfall für Proben mit geringer Bulkleitfähigkeit

Der IR-Drop in elektrochemischen Systemen beschreibt den Ohm'schen Spannungsabfall, welcher hauptsächlich durch den Elektrolyten verursacht wird. Dies ist allerdings nur definiert, solange die elektrische Leitfähigkeit der Probe (σ) deutlich über der des Systems bzw. des Elektrolyten (κ) liegt

$$\kappa(\text{Elektrolyt}) \ll \sigma(\text{Probe}) \quad (84)$$

Ist dies nicht der Fall sondern liegt die Leitfähigkeit des Elektrolyten in der Nähe der Probe ist die dadurch zusätzlich abfallende Spannung mit zu berücksichtigen. Aus der Gleichung 24 lässt sich somit die Formel erweitern und man erhält Gleichung 85. Vergleiche dazu die stationäre Wärmeleitung in geschichteten Materialien²⁹.

$$\Delta\varphi = I \cdot R = i \cdot \left(\frac{l_{\text{Elektrolyt}}}{\kappa} + \frac{l_{\text{Schicht}}}{\sigma} + \frac{l_{\text{Substrat}}}{\sigma} \right) \quad (85)$$

Dabei beschreibt l_{Substrat} die charakteristische Länge des durchflossenen Materials (hier des Substrates).

8.2 Elektrochemisches Verhalten der a-C:H:Me Schichten

8.2.1 Korrosionsphänomene einer a-C:H:Ti Schicht auf einem metallischen Substrat

Dieses Kapitel soll das elektrochemische Verhalten von Metall-dotierten Diamant-ähnlichen Kohlenstoffschichten mit metallischen Haftschichten an dem Beispiel einer 0,55 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 beschrieben (Abbildung 8.6).

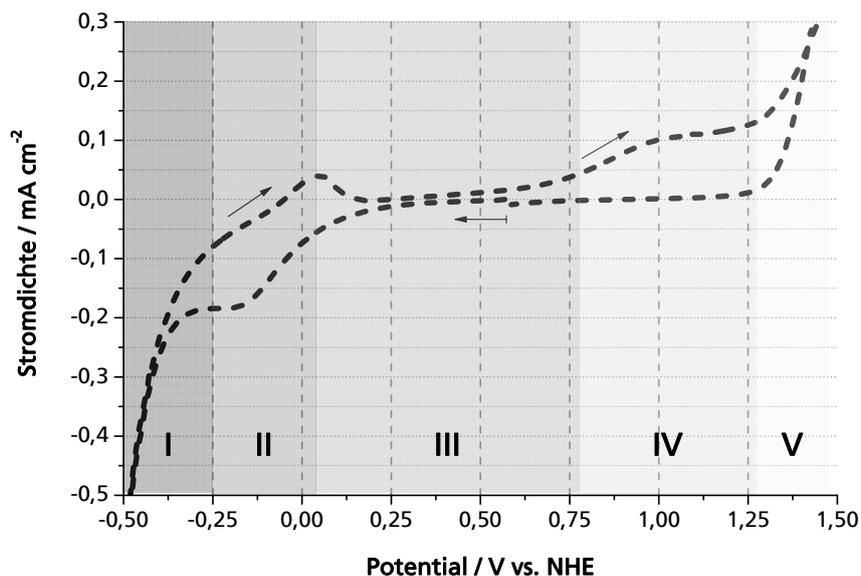


Abbildung 8.6: 0,55 μm a-C:H:Ti auf 1.4301 als Beispiel für elektrochemische Reaktionen an der Elektrodenoberfläche

I Wasserstoffentwicklung an Titan

Wasserstoffentwicklung an Titan folgt den in Kapitel 2.4.3. beschriebenen Reaktionsgleichungen von adsorbierten H-Atomen auf der Oberfläche zu molekularem Wasserstoff, der als Gasblasen auch auf mikroskopischen Aufnahmen wiederzufinden ist. Dabei zeigt die Wasserstoffentwicklung an oxidierten Titanoberflächen (wie in Abbildung 4.28) eine höhere Überspannung im Vergleich zu den blanken bzw. vorher kathodisch polarisierten Substraten²⁸¹. Zudem besteht die Möglichkeit, dass der Wasserstoff über die Zwischenstufe des Titanhydrides (TiH_2 , TiH) entsteht^{10,34,35}.



Mit zunehmender Zyklenzahl nimmt die Wasserstoffentwicklung leicht ab. Dieses ist auf die Erhöhte Konzentration von Metallen an der Grenze der Elektrode zum Elektrolyten zurückzuführen, die eine geringere Überspannung für HER aufweisen als die a-C:H Matrix.

II Aktive Metallauflösung

Im Bereich II der aktiven Metallauflösung laufen verschiedene Reaktionen parallel ab. Hier werden ein paar mögliche Gleichungen aufgeführt. Im Hinlauf aus dem Anodischen kommend wird die Stromantwort hauptsächlich durch die Reduktion des Metalloxides dominiert.



Neben der Reduktion des Metalloxids beschreiben Brauer³⁴ und Torresi²⁸¹, eine Umwandlungsreaktion des TiO_2 zu Ti_2O_3 bei kathodischen Potentialen von $\sim -0,3$ V vs. NHE.

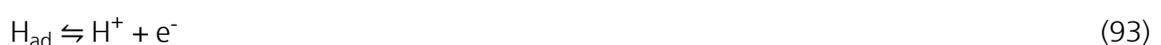


In Abbildung 8.6 zeigt die Stromdichteantwort ein Plateau, was auch bei anderen zyklischen Voltammogrammen zu erkennen ist (siehe dazu Kapitel 4.3.1.2). Dieses Plateau stellt sich bei a-C:H:Ti Schichten ein, da die hier beschriebenen Reaktionen im Porengrund stattfinden und diese somit durch die Diffusion der gebildeten Metallionen limitiert sind (ähnlich wie in Abbildung 2.7 beschrieben). Das Potential der Reaktionsgleichung 88 ist nach Brauer³⁴ abhängig von den gebildeten Titanionen und somit ergibt sich mit steigender Konzentration der Ti^{3+} -Ionen, eine stetig steigende Überspannung, die mit folgender Gleichung beschrieben werden kann.

$$E = -0,095 \text{ V} - 0,059 \cdot \log[\text{Ti}^{3+}] \quad (90)$$

Die Konzentration der Titanionen nimmt mit steigender Messzeit zu. Bei geringen Schichtdicken ($2,10 \mu\text{m}$ bzw. $3,28 \mu\text{m}$ einer a-C:H:Ti-Schichten auf 1.4301 in Abbildung 4.36) zeigt sich das Phänomen sehr deutlich. Wird die Arbeitselektrode stark kathodisch belastet (> -400 mV vs NHE) ist die Bildung molekularen Wasserstoffs zu erkennen. Durch die aufsteigenden Gasblasen werden die Korrosionsprodukte aus den Poren ausgetragen (bis ~ -250 mV vs. NHE) und somit ist der anodische Rücklauf aus der Wasserstoffentwicklung bei positiveren Potentialen zu finden als der Hinlauf. Die Agglomerationen der Metallionen oder die Bildung einer Sulfat- bzw. Hydrathülle kann dafür sorgen, dass die durch die Fluidgeschwindigkeit entstehende Konvektion bei der *in-situ*-Korrosionsuntersuchung nicht ausreicht, um die Ti-Ionen aus den Poren auszuspülen.

Im Potentialrücklauf (vom Kathodischen ins Anodische) findet die aktive Metallauflösung statt. Dabei stellt Armstrong¹⁰ fest, dass es sich bei den gebildeten Metallionen um die zweite (Ti^{2+}) oder dritte Oxidationsstufe (Ti^{3+}) handelt, wobei Ti^{2+} in wässrigen Medien nicht stabil ist und weiter oxidiert wird. Zudem zeigt er, dass die Korrosionsreaktion des Titans eine durch Protonen katalysierte Reaktionsgeschwindigkeit aufweist, anders als die Eisenkorrosion, die durch Hydroxid-Ionen katalysiert wird. Als mögliche Reaktionen können dafür folgen Gleichungen aufgestellt werden.



III Passiver Bereich

Die Bildung von Titanoxiden aus Titanionen stellt den Beginn des Passivbereichs dar. Vergleicht man den in Abbildung 8.6 dargestellten Bereich III mit dem passiven Bereich eines reinen Titanmaterials (Abbildung 4.28), ist zu erkennen, dass über den gesamten Potentialbereich die Stromdichte konstant bleibt oder abnimmt, was auf die Bildung von höheren Schichtdicken aus TiO_2 zurückzuführen ist.



IV Reaktion des Karbids

Im Bereich IV der $0,55 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht ist ein Reaktionspeak zu erkennen, der in ein Plateau übergeht. Dieser ist auch bei anderen a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 oder 3.7165 (Abbildung 4.36 oder Abbildung 12.4) allerdings nicht bei reinem Titan oder Titanlegierungen (Abbildung 4.28) wiederzufinden. Nach Cowling^{58,59} bilden sich bei Potentialen von 0,8-0,9 V vs. NHE Oxide des Kohlenstoffs aus dem Titankarbid (TiC). Dabei zeigt sich, dass zu gleichen Teilen CO und CO_2 nach den Gleichungen 95+96 entstehen.



Als Zwischenprodukt entsteht Ti^{3+} was allerdings sofort weiter zu TiO^{2+} reagiert, da das thermodynamische Gleichgewicht von $\text{Ti}^{3+}/\text{TiO}^{2+}$ bei einem pH-Wert von 0 bei $\sim 0,16$ V vs. NHE liegt. Stott²⁶³ beschreibt zudem noch eine weitere Reaktion die bei der Korrosion von Titankarbid ablaufen kann.



Das Plateau, wie es in Abbildung 8.6 dargestellt ist, findet sich so ausgeprägt nur im ersten Zyklus bei elektrochemischer Belastung einer a-C:H:Me Schicht wieder, welche Metallkarbide an der Elektrolytgrenze aufweisen. In den weiteren Zyklen fällt die Stromdichte auf eine leicht erhöhte Passivstromdichte aus Bereich III ab. Wird die Beschichtung weiter belastet nimmt die Stromdichte der Schicht mit steigender Zyklenzahl durch die fortschreitende Degradation der Schicht wieder zu, was auf die kontinuierliche Freilegung von weiteren Metallkarbiden zurückzuführen ist (siehe dazu Kapitel 8.3).

V Transpassiver Bereich

Die Sauerstoffentwicklung erfolgt, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, über ein Metalloxid oder adsorbiertes Sauerstoffatom auf der Oberfläche. Zudem kommt es auch zu einer transpassiven Metallauflösung wie sie bei anodisch galvanostatisch belasteten Proben zu finden ist (siehe Abbildung 8.7 rechts). Parallel laufen die in Gleichung 95 und 96 beschriebenen Reaktionen weiter ab.

8.2.2 Mikroskopische Aufnahme der a-C:H:Me Schichten nach elektrochemischer Belastung

Deutlich zeigen sich in Abbildung 8.7 der Einfluss der elektrochemischen Belastung auf die Oberflächenveränderung eines mit $3,28 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti beschichteten metallischen Substrates. Die linke Seite zeigt eine glänzende Oberfläche die relativ glatt ist. Der Grund dafür ist, dass diese Probe kathodisch bei $-250 \mu\text{A cm}^{-2}$ für 85 Stunden belastet wurde und durch die Entstehung von Gasblasen eine Delamination der Deckschicht vom Substrat bzw. von der Haftschrift einsetzt. Dies zeigt sich auch auf den *in-situ*-Mikroskopieaufnahmen einer a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 (siehe Abbildung 6.10). Dabei veränderte sich das Arbeitselektrodenpotential von $-0,574 \text{ V vs. NHE}$ um 416 mV auf $-0,158 \text{ V vs. NHE}$.

Auf der rechten Seite der Abbildung 8.7 ist eine Mikroskopieaufnahme einer anodisch mit $+250 \mu\text{A cm}^{-2}$ für 87 Stunden belasteten Probe dargestellt. Diese zeigt einen deutlich raueren Porengrund und tiefer reichende Poren. Die ungleichmäßige Metalloberfläche resultiert aus der anodischen Metallauflösung im transpassiven Bereich. Dabei konnte am Anfang ein Arbeitselektrodenpotential von $2,01 \text{ V vs. NHE}$ festgestellt werden. Dieses reduzierte sich um 683 mV auf $1,327 \text{ V vs. NHE}$.

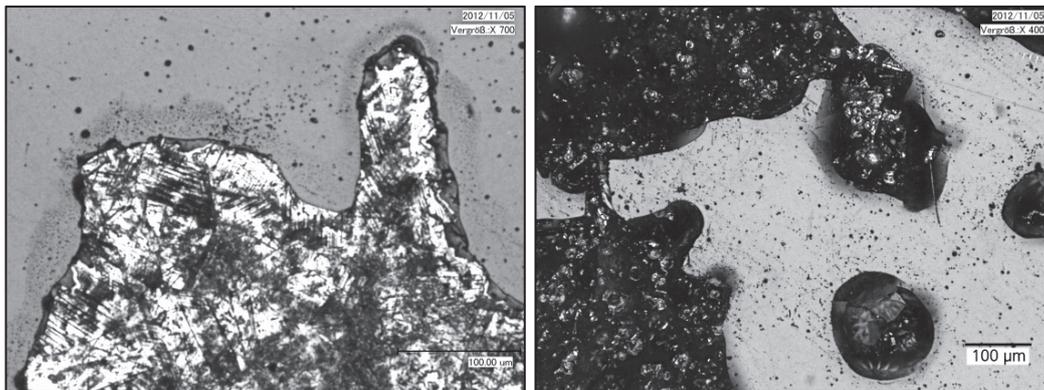


Abbildung 8.7: Ex-situ-Mikroskopische Aufnahme einer $3,28 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 nach galvanostatischer Belastung für, links: $-250 \mu\text{A cm}^{-2}$ für 85 Stunden und rechts: $+250 \mu\text{A cm}^{-2}$ für 87 Stunden

Werden a-C:H:Ti Schichten auf metallischem Untergrund abgeschieden und zyklisch belastet kann an verschiedenen Poren das in Abbildung 8.8 dargestellte Korrosionsresultat gefunden werden.

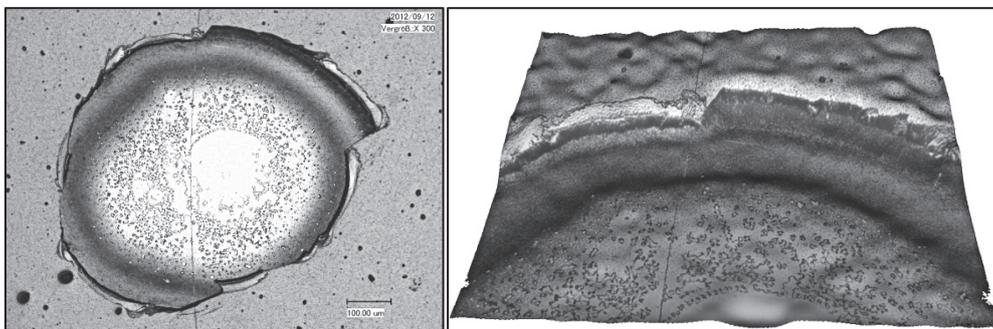


Abbildung 8.8: Ex-situ-Mikroskopische Aufnahme einer $9,73 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 nach 200 Zyklen über den gesamten Potentialbereich, links auflichtmikroskopische Darstellung, rechts 3D-Darstellung desselben Defektes

Ein möglicher Reaktionsverlauf einer derart elektrochemisch belasteten a-C:H:Ti Schicht auf einem metallischen Substrat ist in Abbildung 8.9 dargestellt. Die in Kapitel 8.2.1 aufgeführten Reaktionsgleichungen werden hier in gekürzter Form dargestellt.

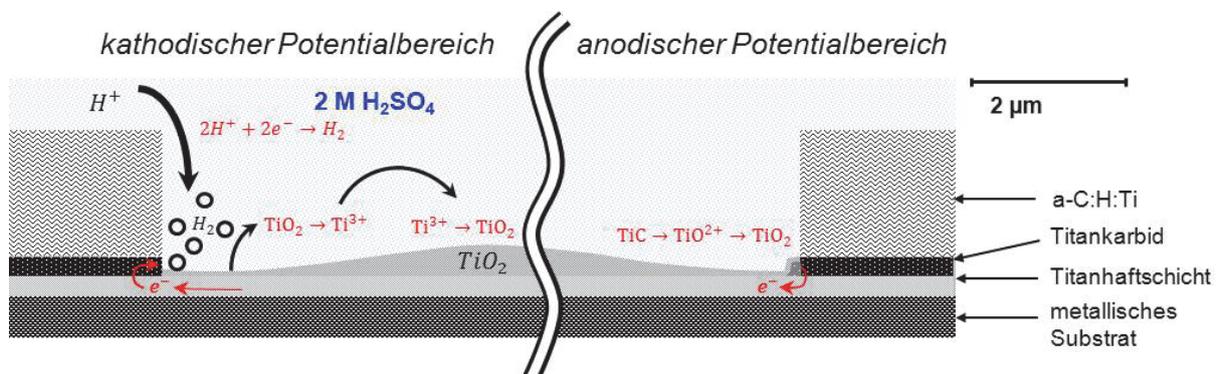


Abbildung 8.9: Schematische Darstellung möglicher Reaktionsmechanismen bei elektrochemischer zyklischer Belastung

Dabei wird davon ausgegangen, dass Ti^{3+} Ionen durch den molekularen Wasserstoff mitgerissen werden, sich allerdings wieder in der Mitte der Poren in Form von TiO_2 anlagern können. Ähnliche Defekte konnten auch in der Veröffentlichung von Nery²⁰⁴ gefunden werden.

Bei den in Abbildung 8.9 angenommenen Reaktionsmechanismen findet die Wasserstoffentwicklung bevorzugt an den Karbiden statt, dies zeigen auch Literaturstellen (siehe dazu Kapitel 8.2.3). Die elektrochemischen Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass die Titankarbide eine Reaktion im Bereich von $\sim 0,95$ V vs. NHE eingehen und voraussichtlich Titanoxide bilden. Diese könnten im nächsten Potentialsweep wiederum zu Ti^{3+} reduziert werden, so dass sich bei zyklischer Belastung die Metallionen aus den Titankarbiden bilden.

8.2.3 Degradation eine a-C:H:Me Schicht bei kathodischer Belastung

Poren, die sich durch die gesamte Deckschicht erstrecken, zeigen eine direkte proportionale Abhängigkeit von der gesamten Karbidkonzentration. Zusätzlich konnte von Drees⁷¹ gezeigt werden, dass in diesen Poren Karbide detektiert werden konnten.

Vergleicht man Veröffentlichungen^{52,173} die sich mit der Wasserstoffentwicklung befassen, ist zu erkennen, dass Karbide eine wesentlich höhere Neigung zur Wasserstoffentwicklung zeigen als deren nicht Kohlenstoff-gebundene Refraktärmetalle. Dabei weisen TiC oder Mo_2C eine ähnlich hohe Effizienz für die Wasserstoffentwicklung wie Palladium auf und können die Überspannung auf annähernd 0 V vs. RHE setzen.

Die Veröffentlichung von Sunkara²⁷¹ aus dem Jahr 1999 vergleicht das elektrochemische Verhalten von dotierten DLC-Schichten in HCl und H_2SO_4 . Untersucht wurden die Dotierungselemente Hafnium und Chrom. Dabei konnte gezeigt werden, dass das karbidbildende Dotierungsmetall einen starken Einfluss auf die Überspannung für die Wasserstoffentwicklung darstellt. Dieses zeigte sich vor allem an den DLC-Schichten die mit Chrom in unterschiedlichen Gehalten dotiert wurde. Eine Erhöhung der elektrochemischen Aktivität durch eine prozentuale Dotierungsgehalteserhöhung wurde in diesem Projekt mit a-C:H:Ti Schichten in Vanadylsulfatlösung untersucht und konnte bestätigt werden (siehe Kapitel 4.5).

Der in Abbildung 8.10 dargestellte Defekt kann an unbehandelten $9,32 \mu m$ a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 nicht gefunden werden und weist mit $\sim 10 \mu m$ am mittleren Punkt annähernd dieselbe Tiefe auf wie die Dicke der Deckschicht. Deutlich zeigt sich zudem, dass der Bereich um den Defekt eine deutlich geringere Schichtdicke aufweist, als der Rest der Probe. Die Ursache dafür kann sein, dass Material unterhalb der Schicht durch eine Reaktion mit der $2 M H_2SO_4$

korrodiert und die Schicht einfällt. Allerdings würde dieser Effekt bei weit anodischeren Potentialen zu finden sein. Auch findet eine mögliche Reaktion der Kohlenstoffatome der Top-Schicht zu CO und CO₂ durch die Abgabe von Elektronen statt und wird dadurch auch bei negativen Stromdichten an der Arbeitselektrode gehindert sein.

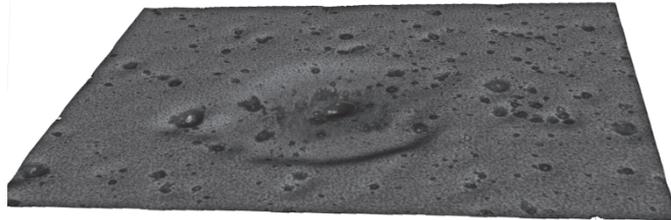


Abbildung 8.10: 3D-Darstellung (ex-situ) eines vergleichbaren Defektes an einer elektrochemisch belasteten 9,32 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 wie in Abbildung 6.5 gezeigt

Eine mögliche Erklärung dieses hier erkennbaren Phänomens wäre die Reduzierung der in der a-C:H:Me-Schicht vorhandenen Kohlenstoffatome zu Methan. Die Bildung des Wasserstoffs findet wie in der Theorie durch die Zwischenschritte adsorbierter H-Atome auf der Oberfläche statt wobei die adsorbierten H-Atome zu einem Wasserstoffmolekül reagieren (siehe dazu 2.4.3). Daher besteht die Möglichkeit, dass sp²-hybridisierte C-Atome, die mit einer Doppelbindung an ein benachbartes C-Atom gebunden sind durch eine elektrophile Addition (Hydrierung) von Protonen zu sp³-hybridisierten Kohlenstoff-Atomen reagieren. In der Literatur^{253,26} kann diese Reaktion als Hydrierung von Alkenen z.B. Ethen oder Benzen mit einem Katalysieren durch Platin oder Nickel gefunden werden. Bei a-C:H:Ti Schichten besteht die Möglichkeit, dass TiC diesen Prozess als Katalysator beschleunigt. Läuft der Prozess der Hydrierung weiter relativ ungehindert ab, kann als letzter Reaktionsschritt die Bildung von CH₄ sein. Dieses wird als Gas aus der Schicht ausgetragen, löst sich im Elektrolyten oder geht direkt in die Gasphase über.

Veränderungen im Hinblick auf die elektrochemische Aktivität von Stickstoff-dotierten a-C:H Schichten konnte Benlahsen²¹ zeigen, als er die Proben kathodisch in 0,5 M H₂SO₄ zyklerte und im mittels SECM einen Flächenscan in Kaliumchlorid und Ferrocyanid aufnahm. Eine XPS-Analyse der Oberfläche wies zudem auf eine Reduktion von Stickstoff um 4 at % und einer Erhöhung von Kohlenstoff um 4 at % auf. Zusätzlich stiegen die detektieren C-N-Bindungen in der Oberfläche. Somit schloss Benlahsen auf die Umwandlung von sp²-hybridisierten C-Atomen hinzu C(sp³) und einer Ausgasung von NH₃ aus den oberen Atomlagen der Beschichtung.

Bei thermischen Belastungen von a-C:H:Ta Schichten (bis zu 1300 K) konnte Gerstenberg¹⁰⁴ eine Ausgasung von Kohlenwasserstoffen feststellen. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Tantal-einbettungen in die a-C:H Matrix als TaC-Kristalle eine Schwächung der Kohlenstoffbindungen in diesen Bereich zur Folge hatte. Somit wäre dies auch Grund für die Annahme, dass diese schwachen Kohlenstoffbindungen elektrochemisch weiter reduziert werden könnten.

Die Theorie zur Korrosion in dieser Arbeit besagt, dass die Degradation (Korrosion, Delamination) einer a-C:H:Me Schicht, wobei Me ein karbidbildendes Metall ist, abhängig von der Konzentration der Karbidpartikel an der Grenzfläche zum Elektrolyten ist. Weiter wird die Annahme gestellt, dass die Degradation der a-C:H:Me Schicht an den Stellen mit den höchsten Karbidkonzentrationen beginnt.

8.2.4 Außenstromlose Belastung

Wird eine 2,00 µm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 für zwei Monate in 2 M sauerstoffhaltiger Schwefelsäure ausgelagert und kein Strom bzw. Potential aufgeprägt kann es zu Korrosionseffekten wie in Abbildung 8.11 kommen, die bereits mit bloßem Auge sichtbar sind. Dabei handelt es sich um unterschiedlich große Defekte die über die gesamte benetzte Oberfläche verteilt sind. Dieses konnte auch von Azzi¹² gezeigt werden, der eine DLC-Schicht auf einem Edelstahlsubstrate (1.4404) einer chloridhaltigen Ringer-Lösung aussetzte.

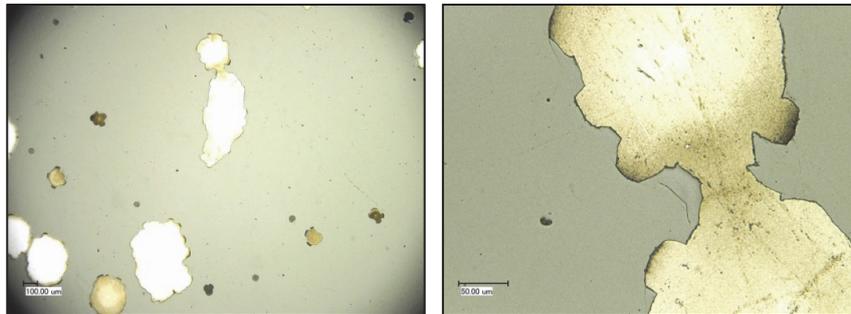


Abbildung 8.11: Mikroskopische Darstellung einer 2,00 µm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 nach 2 monatiger Lagerung in 2 M sauerstoffhaltiger H₂SO₄ in zwei Vergrößerungen

8.3 Defekte in a-C:H:Me Schichten

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Fragestellung nach dem Ursprung der Defekte sowie deren Einfluss auf die elektrochemische Beständigkeit einer a-C:H:Me auf einem metallischen Substrat an Beispielen von Titan-dotierten a-C:H-Schichten.

8.3.1 Einfluss der Defekte auf das elektrochemische Verhalten

Bei den Untersuchungen der a-C:H:Me Schichten auf metallischen Substraten hat sich gezeigt, dass die elektrochemischen Eigenschaften der Schicht stark durch die Defektdichte und das mit dem Elektrolyt in Kontakt stehende Metall beeinflusst werden. Potentiodynamische Untersuchungen an a-C:H:Ti Schichten mit Silberhaftsichten oder an a-C:H:Ti Schichten, in deren Poren Gold galvanisch abgeschieden wurde, sind bereits in Kapitel 4.2.7 und 4.2.8 dargestellt. Vergleicht man nun die EIS-Ergebnisse der so präparierten a-C:H:Ti Schichten und die einer 3,33 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 mit denen von Kelly¹⁵⁰ gezeigten Spektren, sind ähnliche Verläufe der Impedanzen und Phasenverschiebungen wie an Proben mit porendurchzogener Oxidschicht auf einem passivierbaren Metall zu erkennen.

Die Poren bei einer elektrochemisch unbelasteten a-C:H:Ti Schicht auf metallischen Substraten lassen sich mittels EIS nur schlecht detektieren (siehe Abbildung 8.12). Werden die Poren allerdings aktiviert, durch Vergoldung oder mit einer metallischen Haftsicht unter der a-C:H:Ti Deckschicht, die eine geringere Überspannung für die anodische sowie die kathodische Korrosionsreaktion im Vergleich zum Dotierungsmetall aufweist, fällt die Phasenverschiebung von -80° bei Frequenzen ab 1 Hz um $5-10^\circ$. Zusätzlich ist eine Erhöhung des Polarisationswiderstands der a-C:H:Ti Schichten mit vergoldeten Poren in den Impedanzspektren durch die Verschiebung der Gerade zu höheren Impedanzen ersichtlich. Damit zeigt sich, dass die elektrochemische Veränderung der Poren einer a-C:H:Me Schicht mittels EIS detektierbar ist.

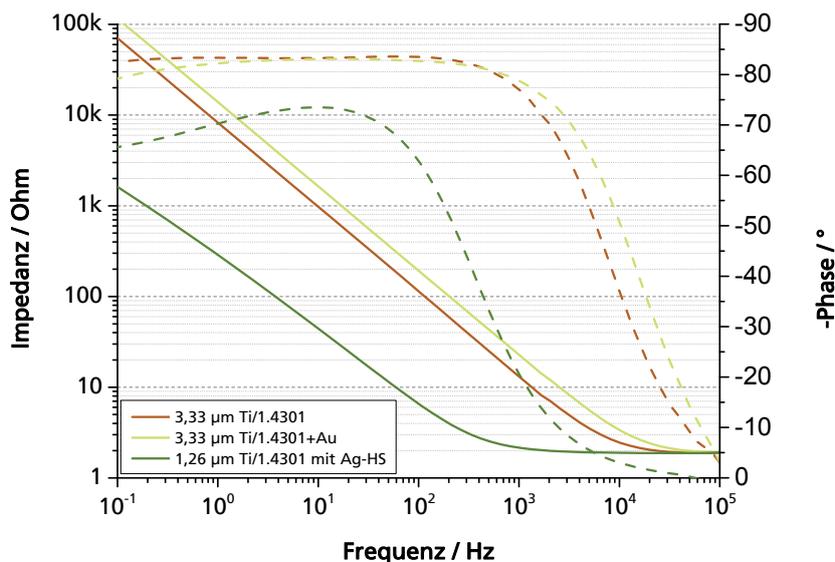


Abbildung 8.12: Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie einer 3,33 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 im Vergleich einer 1,26 µm a-C:H:Ti Schicht mit Ag-HS und einer 3,33 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 mit galvanisch vergoldeten Poren am OCP

Werden ausschließlich potentiodynamische Untersuchungen, die nur eine kurzzeitige elektrochemische Belastung der Beschichtung darstellen, verglichen, können die Stromdichteantworten eine nahezu defektfreie Beschichtung suggerieren oder aber es könnte aus dem ersten Zyklus eine höhere Korrosionsbeständigkeit für die 5,08 µm a-C:H:Ti-Schicht auf 3.7165 geschlossen werden (siehe dazu Abbildung 8.13, Zyklus 1 der beiden a-C:H:Ti Schichten). Allerdings zeigen a-C:H:Ti Schichten mit einer höheren Defektdichte bei gleicher Schichtstärke eine schnellere Degradation mit zunehmender Zyklenzahl. Ein Beispiel für die Abhängigkeit der Defektverteilung über die belastete Fläche ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Zwei 5,08 µm a-C:H:Ti Schichten auf 3.7165 aus demselben Beschichtungsprozess wurden elektrochemisch belastet. Eine deutliche Änderung in der Korrosionsstromdichte über der Zeit ist festzustellen.

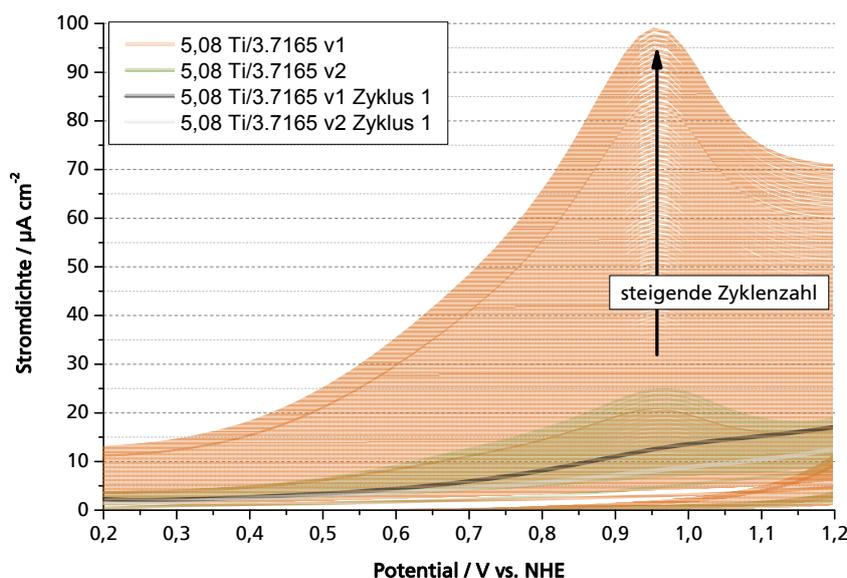


Abbildung 8.13: Auszug des anodischen Potentialbereichs der zykl voltammetrischen Untersuchung über 200 Zyklen zweier 5,08 µm a-C:H:Ti Schichten auf 3.7165; $\frac{dU}{dt} = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\varphi_{\text{anod}} = +1,4 \text{ V vs. NHE}$, $\varphi_{\text{kath}} = -0,6 \text{ V vs. NHE}$

Wie im Kapitel 2.3.4 beschrieben ist der Defektursprung nicht genau vorhersehbar und hat mehrere Ursachen. Der Einfluss der höheren Defektdichte für die 5,08 μm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 v1 zeigt sich erst nach einer fortschreitenden elektrochemischen Belastung. Dieses Phänomen ist auch bei anderen Schichtdicken der a-C:H:Ti-Schichten auf metallischem Substrat wiederzufinden.

8.3.2 Ursprung der Defekte bei a-C:H:Me Schichten

Zur Untersuchung des Ursprungs der Defekte in einer a-C:H:Me Schicht wurden die 1.4301 Substrate mit einer Elektropoliturlösung bestehend aus 1,2-Propandiol und Methansulfonsäure im Verhältnis 1:1 mit einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} für 20 Minuten bei $65 \text{ }^\circ\text{C}$ behandelt. Die entstehende Oberfläche konnten mit bloßem Auge als spiegelglänzend bezeichnet werden. Wie im Theorieteil beschrieben bilden sich an Hartstoffausscheidungen im Substratmaterial Gasfahnen aus, die einen erhöhten Materialabtrag zur Folge haben. Diese Gasfahnen sind auch für die 1.4301 Materialsubstrate zu erkennen (siehe Abbildung 8.14 oben). Geht man davon aus, dass die PVD-Schichten die Oberflächenbeschaffenheit der Substrate direkt an ihrer Schichtoberfläche widerspiegeln, sind die auf der a-C:H:Ti Schicht zu findenden Einkerbungen das Resultat der Gasfahnen (Abbildung 8.14 unten). Ein weiteres interessantes Phänomen ist, dass die a-C:H:Ti Schicht die Korngrenzen des Substrates sehr deutlich darstellt, obwohl diese in den mikroskopischen Aufnahmen der Substrate nicht zu erkennen sind. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass die Korngrenzen eine andere Nukleation der energiereichen Partikel im Vergleich zum umgebenden Substratmaterial aufweisen und somit für ein unterschiedliches Schichtwachstum sorgen.

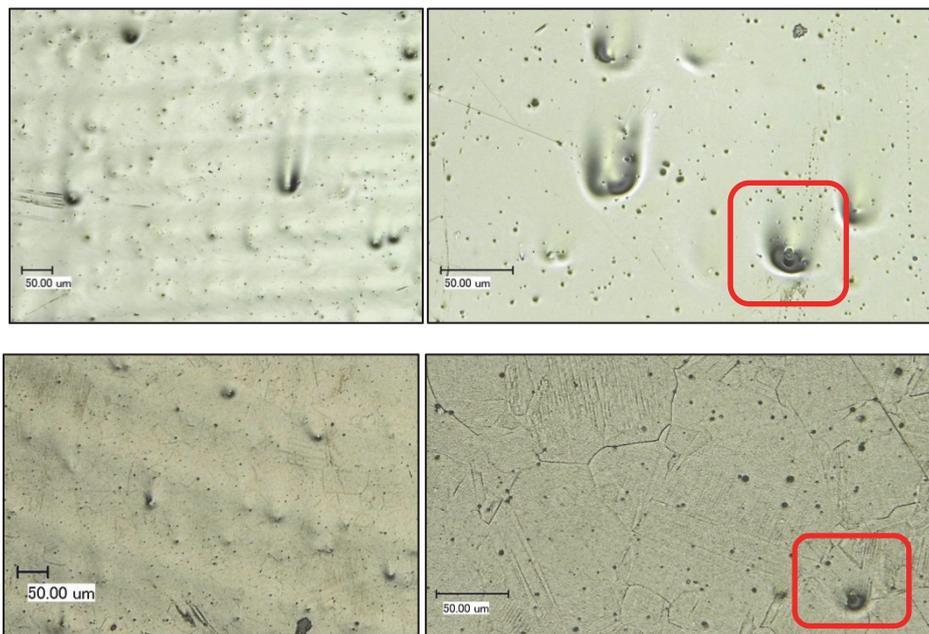


Abbildung 8.14: Mikroskopische Aufnahme links Objektiv 300 rechts 700 eines elektropolierten 1.4301 Substrates mit 50 mA cm^{-2} für 20 min bei $65 \text{ }^\circ\text{C}$ in 1,2-Propandiol und Methansulfonsäure im Verhältnis 1:1 (oben Substrat, unten a-C:H:Ti Schicht)

Vergleicht man die auf der a-C:H:Ti Schicht rot markierten Defekte bzw. Poren mit der des Substrates wird ersichtlich, dass im Inneren eine Ausscheidung zu finden ist, wie sie auch auf der elektropolierten Substratoberfläche als Ausgangspunkt für Gasfahnen zu erkennen ist. Somit wird deutlich, dass die Defekte in einer a-C:H:Me Schicht direkt vom Substrat heraufwachsen. Dies gilt allerdings nicht für alle Defekte. Dazu werden repräsentativ zwei a-C:H:Ti Schichten mit

5,06 μm und 9,32 μm auf 1.4301 in Abbildung 8.15 dargestellt. Dabei zeigt sich eindeutig, dass die Defektdichte und die Defektgröße im Durchschnitt mit steigender Schichtdicke zunehmen.

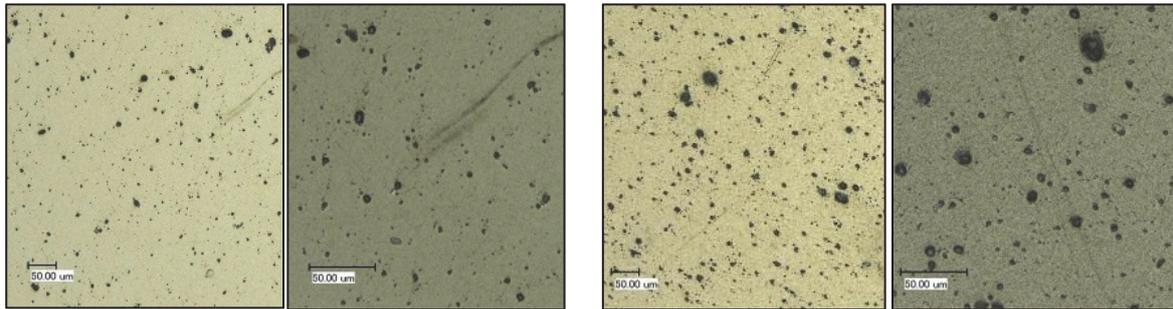


Abbildung 8.15: Digitale lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 mit zwei Schichtstärken: links 5,06 μm und rechts 9,32 μm mit jeweils zwei Vergrößerungen

Dabei ist darauf hinzuweisen, dass diese Defekte nicht bis auf das Substrat hinunter reichen. Die hier erkennbaren Defekte zeigen im Vergleich mit den SECM-Untersuchungsergebnissen, dass elektrochemisch aktive Materialien im Porengrund existieren bzw. bei elektrochemischer Belastung reagieren. Somit lässt sich vermuten, dass die Titankarbidagglomerationen für eine veränderte Nukleation in der a-C:H:Ti Matrix sorgen, sodass sich Poren ausbilden können.

8.4 Benchmark: a-C:H:Ti Schichten als Bipolarplattenmaterial

Ein Benchmark eines Materials für den Einsatz als Bipolarplatte in Energiewandlern, hier in All-Vanadium-Redox-Flow-Batterien, ist ohne allgemein definierte Messvorschrift der relevanten Parameter sowie der Daten aus Langzeitstudien nur bedingt realisierbar. Somit soll in diesem Kapitel die Erfahrung dieser Arbeit zu den einzelnen Parametern aus Tabelle 2.3 zusammengefasst und Vorschläge für eine spätere qualitative und quantitative Vergleichsmöglichkeit aufgeführt werden.

Die Herstellung der a-C:H:Me Schichten für Bipolarplatten für VRFBs befinden sich noch im Forschungsstadium, somit sind die Kostenangaben nur als grobe Richtwert aufzunehmen. Ein Batchprozess einer a-C:H:Ti Schicht mit einer Schichtstärke von 6-7 μm auf polierten Substraten kostet 3.000 € bis 3.500 €. Mit der Annahme, dass die Anlage mit 100 Substraten ($\approx 40 \text{ cm}^2$) beladen werden kann, belaufen sich die Kosten auf 30 € bis 35 € pro Platte (ohne die Kosten des Substrats in die Kalkulation einfließen zu lassen) bzw. 7.500 € m^{-2} bis 8750 € m^{-2} . Bei der Aufbringung von a-C:H:Me Schichten auf Platten (2D-Bauteilen) wäre auch eine kontinuierliche Beschichtung denkbar, womit sich die Kosten deutlich senken ließen. Die Kosten der derzeit eingesetzten Bipolarplatten liegen mit 1.000 € m^{-2} bis 1.200 € m^{-2} bzw. 4,00-4,80 € pro Platte weit über dem von EPRI (siehe Kapitel 2.4.2.2) angenommenen Betrag, aber noch deutlich unter denen einer metallischen Bipolarplatte.

Der Parameter Masse der Platten pro kW Leistung wird bei VRFBs nicht in den Fokus rücken solange die Energiedichte für mobile Anwendungen zu gering ist. Derzeit liegt die Masse einer graphitischen Bipolarplatte (3,27 mm) bei 31,32 g im Gegensatz zu 19,81 g für eine 1.4301 Platte (0,5 mm) mit einer 6,61 μm a-C:H:Ti Schicht.

Die a-C:H:Me Schichten konnten die Überspannungen des Graphitkomposits nicht erreichen jedoch zeigte sich bei ausgewählten Schichtsystemen (a-C:H:Ti) eine langsamere Verringerung der Überspannung bei kathodischer Belastung (siehe Abbildung 8.16).

Tabelle 8.1: Überspannungen der a-C:H:Me Schichten auf 1.4301 und 3.7165 im Vergleich zu Graphitkomposit und BDD in 2 M H₂SO₄ für kathodische und anodische Potentiale bei [0,1 mA cm⁻²]

Material	kathodische Überspannung [V vs. NHE]	anodische Überspannung [V vs. NHE]
BDD	-0,77	2,23
Av Graphitkomposit	-0,65	1,89
9,32 µm a-C:H:Ti / 1.4301	-0,54	2,08
11,85 µm a-C:H:W / 1.4301	-0,25	1,94
10,40 µm a-C:H:V / 1.4301	-0,50	2,11
9,05 µm a-C:H:Cr / 1.4301	-0,39	1,47
9,73 µm a-C:H:Ti / 3.7165	-0,54	2,03
11,85 µm a-C:H:W / 3.7165	0,24	2,00
10,40 µm a-C:H:V / 3.7165	-0,51	2,11
9,05 µm a-C:H:Cr / 3.7165	-0,35	1,44

Bei der Betrachtung der Korrosionsbeständigkeit lässt sich die Annahme von 1 µA cm⁻² bei einem konstanten Potential nach 24 Stunden (DOE-Vorgaben) nicht mit den Ergebnissen vergleichen, die für die VRFB relevant sind. Interessanter ist der Vergleich der Stromdichteänderung an den Redox-Potentiale der Halbzellen bei zyklischer Belastung (1000 Zyklen) der Bipolarplatte in 2 M H₂SO₄. Anhand der in Kapitel 4.3.2 bzw. 12.3.3 aufgeführten Zyklovoltammogramme im kathodischen (-0,5...0 V vs. NHE) und anodischen Potentialbereich (0,8...1,3 V vs. NHE) lässt sich über die Zyklenzahl an den entsprechenden Potentialen die Stromdichte des Potentialhinlaufs darstellen (siehe Abbildung 8.16).

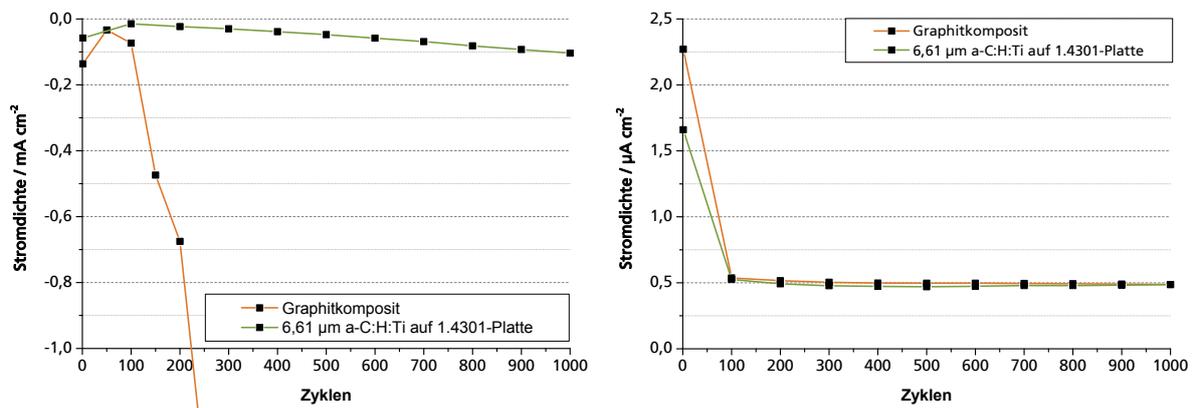


Abbildung 8.16: Stromdichteänderungen an den Redox-Potentiale über die Anzahl von Zyklen im kathodischen bei -0,255 V vs. NHE (links) und anodischen Potentialbereich bei 1 V vs. NHE (rechts) für eine 6,61 µm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301-Platte und dem Referenzmaterial Graphitkomposit

Somit kann für zukünftige Messungen die Annahme getroffen werden, dass die Stromdichte bei 1 V vs. NHE nach 1000 Zyklen einen Wert von 1 µA cm⁻² nicht überschreiten darf. Für die Materialien, die auf der Anode eingesetzt werden, wird der Vorschlag gemacht, dass die Stromdichte nach 1000 Zyklen im Kathodischen den Wert von -100 µA cm⁻² nicht übersteigen darf.

In Kapitel 8.1 wird auf die Problematik der Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit eingegangen. Abhängig von der Schichtdicke, die bei einer Vierleitermessung in die Gleichung

mit einfließt, verändert sich die spezifische Leitfähigkeit. Dabei kann gezeigt werden, dass die Leitung der Elektronen fast ausschließlich durch die metallische Haftschiicht und einen dünnen Bereich des metallischen Substrats erfolgt. Somit wird neben einer elektrischen Vierleitermessung auch eine elektrochemische Impedanzuntersuchung durchgeführt, bei welcher der Ohm'sche Widerstand auf die aktive Arbeitselektrodenfläche bezogen dargestellt wird. Somit konnten für die Graphitkompositplatten eine spezifische Leitfähigkeit von $155,49 \text{ S cm}^{-1}$, eine flächenbezogenen Widerstand (inkl. Elektrolytwiderstand) von $1,29 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$ und für die $6,61 \text{ } \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301-Platte eine spezifische Leitfähigkeit von $1368,46 \text{ S cm}^{-1}$ und ein flächenbezogener Widerstand von $1,23 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$ bestimmt werden.

Wichtig bei den metallischen Substraten ist die Adhäsion der Deckschicht zum Substrat. Somit wird vorgeschlagen, dass mittels Rockwell-Härtetests eine Haftungsklasse von mindestens HF 5 erreicht werden muss, um für die Anwendung in VRFB Systemen als geeignet eingestuft zu werden.

Bezüglich des Parameters Lebensdauer bei Lastzyklen ist darauf zu verweisen, dass VRFBs mit metallischen Bipolarplatten für Stromdichten bis 25 mA cm^{-2} ähnlich Werte für die Energieeffizienz und Entladungsleistungsdichte aufweisen als die Laboreinzelzellen mit graphitischen BPP. Bei nachträglichen mikroskopischen Untersuchungen konnte eine Degradation der a-C:H:Ti Beschichtung festgestellt werden. Somit wird ein weiterer Parameter für beschichtete metallische Bipolarplatten eingeführt: die Defektdichte. Ein Vorschlag für eine angestrebte Defektdichte* kann mit $<70 \text{ Defekte cm}^{-2}$ mit einer Defektgröße von $<5\text{-}10 \text{ } \mu\text{m}$ angegeben werden. Dabei bleibt offen, ob die Defektdichte in der Schicht durch Prozessanpassungen verringert oder durch eine Verfüllung der Poren erreicht werden kann.

* Überschlägich aus den mikroskopischen Aufnahmen der $6,61 \text{ } \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301-Platte bestimmt, siehe Anhang 12.3.4

9 FAZIT UND AUSBLICK

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von metallischen Bipolarplatten für die All-Vanadium-Redox-Flow Batterie sowohl für die Anode als auch für die Kathode. Die metallischen Bipolarplatten sollen die derzeitig eingesetzten Graphitkompositbipolarplatten ersetzen. Als korrosionsschützende Schicht stellten sich aufgrund der hohen Überspannungen für die Wasserstoffabscheidungen Titan-dotierten amorphen Kohlenstoffschichten (a-C:H:Ti) auf Edelstahl (1.4301) als geeignet heraus. Neben den hohen Überspannungen der Wasserstoff- als auch der Sauerstoffentwicklung weisen a-C:H:Ti Schichten mit Schichtstärken ab $\sim 5 \mu\text{m}$ hinreichend hohe Leitfähigkeiten zum Betreiben einer Batterie, hohe Langzeitstabilitäten für anodische und kathodische Potentiale sowie akzeptable Haftungseigenschaften von HF_{4,5} auf.

Das Ziel der Arbeit war die Analyse der Korrosions- und Degradationsphänomene an a-C:H:Ti Schichten sowie deren Mechanismen bei elektrochemischer Belastung. Untersuchungen in der verwendeten Elektrolytlösung (2 M H₂SO₄ ohne Vanadiumsalze) zeigen, dass für qualitative Vergleiche der Korrosionsstabilität der unterschiedlichen Schichttypen und -dicken potentiodynamische Untersuchungen genutzt werden können. Die Langzeitstabilitäten von Beschichtungen mit höheren Schichtdicken lassen sich allerdings nur durch elektrochemische zykl voltammeterische Messungen bestimmen. Anhand der Ergebnisse kann gezeigt werden, dass die Korrosionsbeständigkeit für die Anode sowie für die Kathode mit steigender a-C:H:Me Schichtdicke zunimmt. Die Erklärung hierfür sind die längeren Transportwege der Korrosionsprodukte vom Grund einer Pore in den umgebenden Elektrolyten mit steigender Schichtdicke. Der Austrag der Produkte aus der Schicht kann dabei von der Fließgeschwindigkeit des Elektrolyten, der Größe der sich bildenden Korrosionsprodukte (Sulfat- oder Hydrathülle) oder durch das elektrochemische Potential beeinflusst werden, vor allem wenn Gasblasen am Porengrund entstehen, die Moleküle aus der Schicht austragen.

Ein deutlicher Einfluss auf den elektrochemischen Charakter der a-C:H:Me Schichten kann von den Haftsichten festgestellt werden, die sich zwischen der Deckschicht und dem Substrat befinden. Durch Verschließung der Poren mittels galvanischer Goldabscheidung kann eine Verringerung des Korrosionsstroms im Anodischen und eine Verschiebung der Überspannung für die Wasserstoffentwicklung zu anodischeren Potentialen nachgewiesen werden. Eine Verschiebung der Überspannung der Wasserstoffabscheidung lässt sich auch bei Erhöhung des Dotierungsgehaltes von 20 % auf 45 % der a-C:H:Me Schichten feststellen. Dies lässt den Schluss zu, dass die elektrochemischen Eigenschaften der a-C:H:Me Schichten durch die mit dem Elektrolyten in Kontakt stehenden metallischen Materialien dominiert werden. Anhand dieser Erkenntnisse können Optimierungen der a-C:H:Me Schichten angestrebt werden, bei denen gezielt verschiedene Materialien in die Poren eingebracht werden, um die Beschichtung elektrochemisch zu modifizieren. Dabei können Effekte wie die an Vanadyl-/Vanadiumsulfat angepasste heterogene katalytische Reaktion oder eine Verfüllung der Poren zur Erhöhung der Korrosionsstabilität der Schichten angestrebt werden.

Durch Verwendung verschiedener Substrate kann für Schichtstärken $\geq 5 \mu\text{m}$ keine signifikanten Änderungen der elektrochemischen Stromantwort festgestellt werden, solange es sich um ein elektrisch gut leitfähiges Substrat (1.4301, 3.7165 oder 3.3535) handelt. Wurden die a-C:H:Me

Schichten allerdings auf einem elektrisch isolierenden Substrat ohne metallische Haftschrift abgeschieden, kann durch den hohen spezifische Widerstand der Probe eine verlangsamte Elektronen-Transfer-Kinetik festgestellt werden. Die stark streuenden Messwerte der spezifischen Widerstände können auf unterschiedliche Stromleitpfade in a-C:H:Me Schichten zurückgeführt werden. Es handelt sich bei der Beschichtung also nicht um einen isotropen elektrischen Leiter. Neben den nicht exakt definierbaren Elektronenleitungen durch die Schicht besitzt der Übergangswiderstand einen entscheidenden Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit der metallischen Bipolarplatte. Der Übergangswiderstand kann durch Oberflächenrauigkeiten oder durch Funktionalisierungen beeinflusst werden, z.B. durch die Bildung von Metalloxiden. Entscheidend für die Bildung dieser Oxide ist die Auswahl der Metalle für die Haftschrift bzw. für das Substrat, abhängig welche Tiefe die Poren in der Schicht aufweisen.

Die a-C:H:Me Schicht ist elektrochemisch zwischen einer graphitischen (sp^2 hybridisierte C-Atome) und einer Bor-dotierten Diamantelektrode (sp^3 hybridisierte C-Atome) einzuordnen. Die Oxidations- und Reduktionspeaks der Adsorbate auf der Oberfläche des Graphitkomposits weisen auf nahezu reversible Eigenschaften ($\Delta\phi_{\text{Peak}} = 80 \text{ mV}$) hin, wobei für a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 ($\Delta\phi_{\text{Peak}} = 150 \text{ mV}$) quasireversible Elektrodenreaktionen gefunden werden können. Die Bor-dotierte Diamantelektrode auf Niob ($\Delta\phi_{\text{Peak}} = 190 \text{ mV}$) zeigt hingegen irreversible Elektrodenreaktionen für die Redox-Reaktion der Oberflächenadsorbate (siehe dazu Anhang 12.3.4). Die durch die elektrochemische Belastung hervorgerufenen Hydrophilierung der BDD und der a-C:H:Me Proben können auch nach Lagerung an Luft bei Raumtemperatur detektiert werden, wohingegen die Oberfläche des Graphitkomposits den gleichen hydrophilen Charakter aufwies.

Bei der Betrachtung von amorphen Kohlenstoffschichten auf metallischen Substraten kann gezeigt werden, dass die Defekte im Speziellen die Poren den Bereich markieren, an dem die Degradation der Beschichtung (im Kathodischen sowie im Anodischen) beginnt. In diesem Zusammenhang muss auf eine inhomogene Verteilung der Defekte hingewiesen werden, auch wenn die metallischen Substrate im selben Prozess beschichtet werden. Die inhomogene Stromdichteverteilung auf der Probe, verursacht durch das hochleitfähige Substrat in Kombination mit der anisotrop leitenden a-C:H:Me Schichtmatrix, bewirken Potential- bzw. Stromdichtespitzen an den Porenrändern, die zur Zersetzung des Elektrolyten führen.

Die Poren, die sich komplett durch die Schicht ziehen, entstehen während des Beschichtungsprozesses aufgrund unterschiedlicher Nukleation an Korngrenzen oder Defekten im Substrat. Daraus resultiert ein unregelmäßiges Schichtwachstum, welche im schlimmsten Falle bereits beim Abkühlen nach dem Beschichtungsprozess zum Überschreiten einer kritischen inneren Spannung der a-C:H:Me Schicht führen kann. Die Folge können lokale Abplatzungen sein. Thermisch induzierte Spannungen durch Abkühlung, innere oder extrinsische Spannungen, die durch die Wasserstoffentwicklung zwischen Haftschrift und Deckschicht hervorgerufen werden, beeinflussen (im Quadrat siehe Gleichung 48) die kritische Schichtstärke und somit die Delaminationsneigung der Schichten negativ.

Aus den Ergebnissen der elektrochemischen Rastermikroskopie und der *insitu*-Mikroskopie wird eine erhöhte Konzentration von Metallkarbiden in den Poren angenommen. Diese Metallkarbide können die Aktivierungsenergie für Gasentwicklung katalytisch herabsetzen und somit die Überspannung für die Wasserstoffentwicklung senken. Der molekulare Wasserstoff bildet sich fast ausschließlich am Rand des Pore zwischen Haft- und a-C:H:Me Schicht. Die mit zunehmender Zyklendauer steigende kathodische Stromdichte sowie die Oxidationspeaks, die bei $\sim 1 \text{ V vs. NHE}$ in Zyklovoltammogrammen beobachtet werden, können auf diese Schichtdegradation zurückgeführt werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass bei zyklischer

Belastung von Proben im Potentialbereich der aktiven Metallauflösung nicht nur die Pinholes eine erhöhte elektrochemische Aktivität zeigen, die scheinbar auf das metallische Substrate herunter reichen, sondern auch die die während des Beschichtungsprozesses entstehen. Somit ist eine Potentialkontrolle bei der Verwendung von beschichteten Metallen in VRFBs entscheidend.

Bei elektrochemischen Grenzsituationen, resultierend aus ungleichmäßiger Konzentrationsverteilung der Redoxspezies, unterschiedlichen Anpresskräften in einer Zelle und somit hohen Übergangswiderständen, sowie durch nicht optimierte Ladungs- und Entladungsprozeduren sind Degradationen der Materialien zu erwarten. Somit ist eine Potentialkontrolle auf Zellebene oder eine lokal aufgelöste Potentialanalyse ein entscheidender Faktor für die Adaptierung an reale Systeme. Die a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 zeigen verglichen mit dem Graphitkompositmaterial eine langsamere Verringerung der Überspannung für die Wasserstoffentwicklung bei kathodischen Potential (Anode der VRFB) mit zunehmender Belastung. Allerdings kann die verbesserte elektrochemische Stabilität für Beschichtungen mit einer hohen Porendichte nicht gefunden werden.

Metallische Bipolarplatten konnten sich bisher in Vanadium-Redox-Flow-Batterien aufgrund des korrosiven Milieus nicht durchsetzen. Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass metallische Substrate als alternatives Bipolarplattenmaterial für VRFBs verwendet werden können. Für den Einsatz in realen Systemen müssen allerdings die Defektgröße und -dichte in der Beschichtung reduziert werden. Zusätzlich sind Anpassungen und Optimierungen des Zelldesigns für die duktileren Materialien notwendig. Mit einer optimalen Beschichtung, z.B. mit einer Titan-dotierten (45 %) a-C:H:Me Schicht auf einem defektfreien Substrat, könnten komplexe Zellgeometrien realisiert werden, die mit spröden Materialien wie beispielsweise den hochgefüllten Kohlenstoffkompositen nicht ohne weitere Entwicklungsschritte erreicht werden können.

10 ZUSAMMENFASSUNG

Für den Auf- und Ausbau der erneuerbaren Energien sind zentrale und dezentrale Zwischenspeicherlösungen unabdingbar. Eine potentielle Technologie ist die All-Vanadium Redox-Flow Batterie. Ein essentieller Schritt für den kommerziellen Durchbruch dieser Batterie-Technologie, die Weiterentwicklung vom Prototypenstatus zur Serienfertigung und das Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines kostengünstigen, elektrisch hochleitfähigen und elektrochemisch stabilen beschichteten Materials für die inneren Stromableiter (Bipolarplatten).

Die Arbeiten fokussieren die Entwicklung einer massenproduktionsfähigen im PVD-Verfahren beschichteten metallischen Bipolarplatte, die vergleichbare Eigenschaften wie eine Bor-dotierte Diamantelektrode aufweist. Die a-C:H:Me Schichten wurden mittels reaktiven DC-Magnetron-Sputtern (ein PVD-Verfahren) auf verschiedenen metallischen Substraten (1.4301, 3.7165 und 3.3535) abgeschieden. Als Dotierungselement dienten Refraktärmetalle, die eine hohe Überspannung für die Wasserstoffabscheidung aufweisen (Titan, Wolfram, Vanadium und Chrom). Die elektrischen, mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften der Beschichtungen wurden im Vergleich zueinander sowie zu Referenzmaterialien, Graphitkomposit und Bor-dotierten Diamant auf Niob (BDD) untersucht. Die Degradation der Defekte in ausgewählten a-C:H:Me Schichten wurden in einer neu entwickelten Durchfluss *in-situ*-Korrosionsmesszelle und mittels elektrochemische Rastermikroskopie (SECM) im Detail charakterisiert. Die Validierung einer a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 (kaltgewalztes Blech) fand in einem VRFB-Laboreinzeller statt.

Die elektrische Leitfähigkeit für die 6,61 μm a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301-Platte konnte die Vorgabe des Department of Energy (DOE) für metallisch Bipolarplatten in Brennstoffzellen (100 S cm^{-1}) mit $1368,46 \text{ S cm}^{-1}$ übertreffen. Dabei zeigte sich, dass die Leitfähigkeit einer Beschichtung nur einen geringen Einfluss auf die Gesamtleitfähigkeit einer beschichteten Elektrode aufweist.

Für die mechanischen Untersuchungen wurde der Fokus auf die Adhäsion der a-C:H:Me Schichten zum Substrat gelegt. Dabei zeigte sich, dass mit steigender Schichtstärke die Adhäsion zum Substrat abnimmt. Für Wolfram-dotierte Systeme konnte eine perfekte Haftung für Schichtstärken bis $\sim 5 \mu\text{m}$ festgestellt werden

Aus den elektrochemischen Untersuchungen war zu erkennen, dass die a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 und 3.7165 die höchste Überspannung für die Wasserstoffabscheidung ($-0,54 \text{ V vs. NHE}$) im Vergleich zu den anderen untersuchten Dotierungselementen Wolfram ($\sim -0,25 \text{ V vs. NHE}$), Vanadium ($\sim -0,5 \text{ V vs. NHE}$) und Chrom ($\sim -0,3 \dots -0,4 \text{ V vs. NHE}$) aufwiesen. Die Überspannungen des Graphitkompositmaterials ($\sim -0,65 \text{ V vs. NHE}$) oder aber auch des BDD ($\sim -0,77 \text{ V vs. NHE}$) konnten nicht erreicht werden. Wurde das Graphitkompositmaterial allerdings im Potentialbereich der Anode einer VRFB ($-0,5 \dots 0 \text{ V vs. NHE}$) gezykelt, zeigte sich, dass sich die Wasserstoffabscheidung deutlich schneller verringerte als die der verglichenen $6,61 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301. Bei zyklischer Belastung im Potentialbereich der Kathode einer VRFB ($0,8 \dots 1,3 \text{ V vs. NHE}$) zeigte sich auch über 1000 Zyklen keine steigende Stromdichteänderung über der Zeit.

Durch die elektrochemischen Untersuchungen der a-C:H:Me Schichten konnte festgestellt werden, dass mit steigender Schichtdicke die Langzeitstabilität zunimmt, sodass die Schichten mit einer Dicke von $>5 \mu\text{m}$ die höchste Korrosionsbeständigkeit aufwiesen. Mit Schichten, die auf einer Beschichtungsanlage für industrielle Anwendungen hergestellt wurden, konnte bereits mit einer Schichtdicke von $3,88 \mu\text{m}$ ähnliche Stabilitäten erreicht werden. Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Defektdichte und -größe einen signifikanten Einfluss auf die elektrochemische Korrosionsstabilität der a-C:H:Me Schichten aufwies.

Es konnte mittels *in-situ*-Korrosionsanalyse gezeigt werden, dass die elektrochemische Degradation bei kathodischen Potentialen aus der Bildung von Gasblasen am Rand der Defekte resultiert. Weitere Untersuchungen an a-C:H:Ti Schichten zeigten zudem, dass die bei elektrochemischer Belastung entstehenden Defekte stark von der Belastungsart abhingen. Kathodische Belastungen führten zu einer Delaminierung der a-C:H:Me Schicht vom Substrat, anodische Belastung zu einer starken Erhöhung der Rauigkeit und somit zu einer Korrosion des metallischen Substrates bzw. der metallischen Haftschrift. Eine zyklische Belastung führte zu einer Kombination aus beiden Resultaten, mit einem eher glatten Bereich am Rand des Porengrundes und einer Erhöhung in der Mitte, wobei die lokale Bildung von Titanoxid (TiO_2) angenommen wurde.

Die elektrochemische Rastermikroskopie konnte als leistungsstarke Analysetechnik für das Detektieren elektrochemisch höherer Aktivitäten an den Poren in einer a-C:H:Ti Schicht auf 1.4301 angewendet werden. Zudem zeigten elektrochemische zyklische kathodische Belastungen zwischen Flächenscans mit einem Redox-Mediator (Rutheniumhexammin), dass Bereiche, bei denen vor der Belastung ausschließlich das Matrixmaterial ein schwach positiven Feedback zeigte, nach der Belastung eine erhöhte elektrochemische Aktivität für den Redox-Mediator vorhanden war.

Zur Validierung der a-C:H:Me Schichten diente eine $6,61 \mu\text{m}$ a-C:H:Ti Schicht auf einem kaltgewalzten Edelstahlblech (1.4301), welche in einer Laboreinzelle auf der Anode sowie auf der Kathode eingesetzt wurde. Lade- und Entladezyklen und die daraus gewonnene Energieeffizienz zeigten für Stromdichten bis bei 25 mA cm^{-2} ähnliche Werte wie die des Standardmaterials Graphitkomposit. Ab Stromdichten von $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$ fielen die Werte der Energieeffizienz und der Entladungsleistungsdichte der VRFBs mit metallischen Bipolarplatten deutlich schneller als die der VRFBs mit graphitischen BPP auf Anode und Kathode. Mikroskopische Untersuchungen der a-C:H:Ti Schichten im Nachgang zeigten lokale Degradationserscheinungen, die sich vorrausichtlich ausgehend von Defekten in der a-C:H:Ti entwickelten. Damit eine Korrosionsstabilität der Schichten über die Lebensdauer einer erreicht werden kann, müssen Defektdichte und -größe durch Prozessanpassungen oder nachträgliches Verfüllen der Poren verringert werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Untersuchungen an a-C:H:Me Schichten auf metallische Substraten für wässrige Vanadium-Redox-Flow-Batterien (VRFB) zum derzeitigen eingesetzten Graphitkomposit ein alternatives Bipolarplattenmaterial mit großem Potential (z.B. geringe Masse, hohe elektrische Leitfähigkeit, Serienproduktion), allerdings auch noch mit einigen Herausforderungen (Degradationsstabilität über Langzeittests) aufzeigen.

11 QUELLENVERZEICHNIS

- ¹ (ACIMOVIC 1959) ACIMOVIC, S.: Elektropolieren von Kohlenstoff-Stählen. In: *Materials and Corrosion* 10 (1959), Nr. 6, S. 357-416
- ² (AKITO 1986A) AKITO, K. (Erf.) ; HIROYASU, O. (Erf.): *Bipolar plate for redox flow type cell* JP0000S6340267A, Anmeldedatum 02.08.1986
- ³ (AKITO 1986B) AKITO, K. (Erf.) ; HIROYASU, O. (Erf.): *Electrode membrane for redox flow type cell* JP0000S6340261A, Anmeldedatum 02.08.1986
- ⁴ (ANDRÉ 2009) ANDRÉ, J. ; ANTONI, L. ; PETIT, J.-P. ; DE VITO, E. ; MONTANI, A.: Electrical contact resistance between stainless steel bipolar plate and carbon felt in PEFC: A comprehensive study. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) S. 3125-3133
- ⁵ (ANGUS 1988) ANGUS, J.C. ; HAYMAN, C.C.: Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases. In: *Science* 241 (1988) S. 913-921
- ⁶ (ANGUS 1991) ANGUS, J.C. ; WANG, Y ; Sunkara, M.: Metastable Growth of Diamond-Like Phases. In: *Annual Review of Materials Science* 21 (1991) S. 221-248
- ⁷ (ANGUS 1992) ANGUS, J.C.: Diamond and diamond-like films. In: *Thin Solid Films* 216 (1992) S. 126-133
- ⁸ (ANTUNES 2010) ANTUNES, R.A. ; OLIVEIRA, M.C.L. ; ETT, G. ; ETT, V.: Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) S. 3632-3647
- ⁹ (ARCHER 1987) ARCHER, M.D. ; CORKE, C.C. ; HARJI, B.H.: The electrochemical properties of metallic glasses. In: *Electrochimica Acta* 32 (1987) Nr. 1, S. 13-26
- ¹⁰ (ARMSTRONG 1970) ARMSTRONG, R.D. ; HARRISON, J.A. ; THIRSK, H.R. ; WHITFIELD, R.: The Anodic Dissolution of Titanium in Sulfuric Acid. In: *Journal of The Electrochemical Society* 117 (1970) Nr. 8, S. 1003-1006
- ¹¹ (AWAD 2012) AWAD, A.M. ; GHAZY, E.A. ; EL-ENIN, S.A. Abo, MAHMOUD, M.G.: Electropolishing of AISI-304 stainless steel for protection against SRB biofilm. In: *Surface and Coatings Technology* 206 (2012) Nr. 14, S. 3165-3172
- ¹² (AZZI 2010) AZZI, M. ; AMIRALTY, P. ; PAQUETTE, M. ; KLEMBERG-SAPIEHA, J.E. ; MARTINU, L.: Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: Role of interlayers. In: *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) S. 3986–3994
- ¹³ (BAECKMANN 1997) VON BAECKMANN, W. ; SCHWENK, W. ; PRINZ, W.: *Handbook of Cathodic Protection: Theory and Practice of Electrochemical Protection Processes*. 3. Aufl. Huston : Gulf Professional Publishing, 1997. – ISBN 0-88415-056-9
- ¹⁴ (BARD 1989) BARD, A.J. ; FAN, F.-R.F. ; KWAK, J. ; LEV, O.: Scanning Electrochemical Microscopy: Introduction and Principles. In: *Analytical Chemistry* 61 (1989) Nr. 2, S. 132-138

- ¹⁵ (BARD 1991) BARD, A.J. ; FAN, F.-R.F ; PIERCE, D.T. ; UNWIN, R. ; WIPF, D.O. ; ZHOU, F.: Chemical Imaging of Surfaces with the Scanning Electrochemical Microscope. In: *Science* 254 (1991) Nr. 5028, S. 68-74
- ¹⁶ (BARD 2001) BARD, A.J. ; FAULKNER, L.R.: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2. Aufl. New York : John Wiley&Sons, 2001. - ISBN 0-471-04372-9
- ¹⁷ (BARD 2008) BARD, A.J. ; INZELT, G. ; SCHOLZ, F.: *Electrochemical Dictionary*. Heidelberg: Springer, 2008. – ISBN 978-3-540-74597-6
- ¹⁸ (BARD 2012) BARD, A.J. ; MIRKIN, M.V.: *Scanning Electrochemical Microscopy*. 2. Aufl. New York: CRC Press, 2012. – ISBN 978-1-4398-3112-0
- ¹⁹ (BARTHLOTT 1995) BARTHLOTT, W. (Erf.): *Selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen sowie Verfahren zur Herstellung derselben* WO001996004123A1, Anmeldedatum 25.07.1995
- ²⁰ (BASTOS 2004) BASTOS, A.C. ; SIMOES, A.M. ; GONZÁLEZ, S. ; GONZÁLEZ-GARCÍA, Y. ; SOUTO, R.M.: Imaging concentration profiles of redox-active species in open-circuit corrosion processes with the scanning electrochemical microscope. In: *Electrochemistry Communications* 6 (2004) S. 1212-1215
- ²¹ (BENLAHSEN 2005) BENLAHSEN, M. ; CACHET, H. ; CHARVET, S. ; DEBIEMME-CHOUVY, C. ; DESLOUIS, C. ; LAGRINI, A. ; VIVIER, V.: Improvement and characterization of the electrochemical reactivity of amorphous carbon nitride electrodes. In: *Electrochemistry Communications* 7 (2005) S. 496–499
- ²² (BENNDORF 1988) BENNDORF, C. ; GRISCHKE, M. ; KOEBERLE, H. ; MEMMING, R. ; BRAUER, A. ; THIEME, F.: Identification of carbon and tantalum chemical states in metal-doped a-C:H films. In: *Surface and Coatings Technology* 36 (1988) S. 171-181
- ²³ (BÉTHUNE 1945) DE BÉTHUNE, A.J. ; KIMBALL, G.E.: Hydrogen Overvoltage in Concentrated Sulfuric and Phosphoric Acid Solutions. In: *The Journal of Chemical Physics* 13 (1945) Nr. 2, S. 53-63
- ²⁴ (BEWILOGUA 2004) BEWILOGUA, K. ; WITTORF, R. ; THOMSEN, H. ; WEBER, M.: DLC based coatings prepared by reactive d.c. magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films*. 447-448 (2004) S. 142-147
- ²⁵ (BEWILOGUA 2014) BEWILOGUA, K. ; HOFMANN, D.: History of diamond-like carbon films: From first experiments to worldwide applications. In: *Surface & Coatings Technology* 242 (2014) S. 214–225
- ²⁶ (BEYER 1981) BEYER, H. ; WALTER, W.: Lehrbuch der organischen Chemie. 19. Aufl. Stuttgart: Hirzel, 1981
- ²⁷ (BINDER 1964) BINDER, H. ; KOHLING, A. ; RICHTER, K. ; SANDSTEDE, G.: Über die anodische Oxydation von Aktivkohlen in wässrigen Elektrolyten. In: *Electrochimica Acta* 9 (1964) S. 255-274
- ²⁸ (BINNIG 1986) BINNIG, G. ; ROHRER, H.: *Scanning Tunneling Microscopy: From Birth to adolescence / Nobel lecture: Physics* (1986) 389-409
- ²⁹ (BOCKHORN 2010) BOCKHORN, H.: *Wärme- und Stoffübertragung für Studierende des Maschinenbaus / Vorlesung am Karlsruher Institut für Technologie* (2010)
- ³⁰ (BOCKRIS 1948) BOCKRIS, J.O'M.: Recent Developments in the Study of Hydrogen Overpotential. In: *Chemical Reviews* 43 (1948) Nr. 3, S. 525-577

- ³¹ (BOEHME 2007) BOEHME, O. (Erf.); PIEBLINGER-SCHWEIGER, S. (Erf.): *Elektropolierverfahren* EP000001923490A2, Anmeldedatum 18.09.2007
- ³² (BORUP 1995) BORUP, R.L. ; VANDERBORGH, N.E.: Design and Testing Criteria for Bipolar Plate Materials for Pem Fuel Cell Applications. In: *MRS Proceedings* 393 (1995) S. 151-155
- ³³ (BOUTROY 2006) BOUTROY, N. ; PERNEL, Y. ; RIUS, J.M. ; AUGER, F. ; VON BARDELEBEN, H.J. ; CANTIN, J.L. ; ABEL, F., ZEINERT, A. ; CASIRAGHI, C. ; FERRARI, A.C., ROBERTSON, J.: Hydrogenated amorphous carbon film coating of PET bottles for gas diffusion barriers. In: *Diamond & Related Materials* 15 (2006) S. 921-927
- ³⁴ (BRAUER 1969) BRAUER, E. ; NANN, E.: Das elektrochemische Verhalten von Titan. In: *Materials and Corrosion* 20 (1969) Nr. 8, S. 676-683
- ³⁵ (BRAUER 1974) BRAUER, E. ; NANN, E.: Die Wasserstoffentwicklungsreaktion an Titanhydriden. In: *Materials and Corrosion* 25 (1974) Nr. 7, S. 481-487
- ³⁶ (BROMBERGER 2014) BROMBERGER, K. ; KAUNERT, J. ; SMOLINKA, T.: A Model for All-Vanadium Redox Flow Batteries: Introducing Electrode-Compression Effects on Voltage Losses and Hydraulics. In: *Energy Technology* 2 (2014) S. 64-76
- ³⁷ (BUBENZER 1983) BUBENZER, A. ; DISCHLER, B. ; BRANDT, G. ; KOIDL, P.: rf-plasma deposited amorphous hydrogenated hard carbon thin films: Preparation, properties, and applications. In: *Journal of Applied Physics* 54 (1983) Nr. 8, S. 4590-4595
- ³⁸ (BUHLERT 2000) BUHLERT, Magnus: *Elektropolieren und Elektrostrukturieren von Edelstahl, Messing und Aluminium: Untersuchung des transpassiven Abtragprozesses einschließlich unerwünschter Nebeneffekte*. Bremen, Universität, Fachbereich Produktionstechnik, Diss., 2000
- ³⁹ (BUHLERT 2003) BUHLERT, M. ; MEIER, K. ; PLATH, P.J.: Photoelectropolishing of Stainless Steel. In: *The Journal PCMI* 91 (2003) Nr. 91, S. 5-11
- ⁴⁰ (BURNS 1928) BURNS, R. (Erf.) ; WARNER, C. (Erf.): *Electrocleaning* US1658222, Anmeldedatum 10.02.1925
- ⁴¹ (BUTLER 1932) BUTLER, J.A.V.: The mechanism of overvoltage and its relation to the combination of hydrogen atoms at metal electrodes. In: *Transactions of the Faraday Society* 28 (1932) S. 379-382
- ⁴² (CACHET 2002) CACHET, H. ; DESLOUIS, C. ; CHOUKI, M. ; SAIDANI, B. ; CONWAY, N.M.J. ; GODET, C.: Electrochemistry of Nitrogen-Incorporated Hydrogenated Amorphous Carbon Films. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002) Nr. 7, S. E233-E241
- ⁴³ (CAGLAR 2014) CAGLAR, B. ; RICHARDS, J. ; FISCHER, P. ; TÜBKE, J.: Conductive polymer composites and coated metals as alternative bipolar plate materials for all-vanadium redox-flow batteries. In: *Advanced Materials Letters* 5 (2014) Nr. 6, S. 299-308
- ⁴⁴ (CARDARELLI 2008) CARDARELLI, F.: *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*. 2. Aufl. London: Springer, 2008. - ISBN 978-1-84628-668-1
- ⁴⁵ (CASIRAGHI 2003) CASIRAGHI, C. ; FERRARI, A.C. ; OHR, R. ; FLEWITT, A.J. ; CHU, D.P. ; ROBERTSON, J.: Dynamic Roughening of Tetrahedral Amorphous Carbon. In: *Physical Review Letters* 91 (2003) Nr. 22, S. 226104/1-226104/4
- ⁴⁶ (CASIRAGHI 2007) CASIRAGHI, C. ; ROBERTSON, J. ; FERRARI, A.C.: Diamond-like carbon for data and beer storage. In: *Materials Today* 10 (2007) Nr. 1-2, S. 44-53

- 47 (CHAKRABARTI 2014) CHAKRABARTI, M.H., BRANDON, N.P. ; HAJIMOLANA, S.A. ; TARIQ, F. ; YUFIT, V. ; HASHIM, M.A. ; HUSSAIN, M.A. ; LOW, C.T.J. ; ARAVIND, P.V.: Application of carbon materials in redox flow batteries. In: *Journal of Power Sources* 253 (2014) S. 150-166
- 48 (CHANG 2003) CHANG, Y.Y. ; WANG, D.-Y. ; WU, W.: Characterization of nitrogen-doped a-C:H films deposited by cathodic-arc activated deposition process. In: *Diamond and Related Materials* 12 (2003) Nr. 10-11, S. 2077-2082
- 49 (CHEN 1995) CHEN, P. ; FRYLING, M.A. ; MCCREERY, R.L.: Electron Transfer Kinetics at Modified Carbon Electrode Surfaces: The Role of Specific Surface Sites. In: *Analytical Chemistry* 67 (1995) Nr. 18, S. 3115-3122
- 50 (CHEN 2010) CHEN, D. ; TANG, L. ; LI, J.: Graphene-based materials in electrochemistry. In: *Chemical Society Reviews* 39 (2010) S. 3157-3180
- 51 (CHEN 2012) CHEN, F. ; LIU, J. ; CHEN, H. ; YAN, C.: Study on Hydrogen Evolution Reaction at a Graphite Electrode in the All-Vanadium Redox Flow Battery. In: *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) S. 3750-3764
- 52 (CHEN 2013) CHEN, W.-F. ; MUCKERMANN, J.T. ; FUJITA, E.: Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts. In: *Chemical Communications* 49 (2013) S. 8896-8909
- 53 (CHOO 2007) CHOO, H.-S. ; KINUMOTO, T. ; JEONG, S.-K. ; IRIYAMA, Y. ; ABE, T. ; OGUMI, Z.: Mechanism for Electrochemical Oxidation of Highly Oriented Pyrolytic Graphite in Sulfuric Acid Solution. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007) Nr. 10, S. B1017-B1023
- 54 (CLASS FOR PHYSICS 2010) CLASS FOR PHYSICS OF THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES: Graphene In: *Scientific Background on the Nobel Prize in Physics* (2010) S. 1-10
- 55 (CONWAY 2000) CONWAY, B.E. ; JERKIEWICZ, G.: Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'volcano curve' for cathodic H₂ evolution kinetics. In: *Electrochimica Acta* 45 (2000) S. 4075-4083
- 56 (CONWAY 2002) CONWAY, B.E. ; JERKIEWICZ, G.: Nature of electrosorbed H and its relation to metal dependence of catalysis in cathodic H₂ evolution. In: *Solid State Ionics* 150 (2002) S. 93- 103
- 57 (CORCUERA 2012) CORCUERA, S. ; SKYLLAS-KAZACOS, M.: State-of-charge monitoring and electrolyte rebalancing methods for the vanadium redox flow battery. In: *European Chemical Bulletin – Section A* 1 (2012) Nr. 12, S. 511-519
- 58 (COWLING 1970) COWLING, R.D. ; HINTERMANN, H.E.: The Corrosion of Titanium Carbide. In: *Journal of The Electrochemical Society* 117 (1970) Nr. 11, S. 1447-1449
- 59 (COWLING 1971) COWLING, R.D. ; HINTERMANN, H.E.: The Anodic Oxidation of Titanium Carbide. In: *Journal of The Electrochemical Society* 118 (1971) Nr. 12, S. 1912-1915
- 60 (CUI 2012) CUI, J. ; QIANG, L. ; ZHANG, B. ; LING, X. ; YANG, T. ; ZHANG, J.: Mechanical and tribological properties of Ti-DLC films with different Ti content by magnetron sputtering technique. In: *Applied Surface Science* 258 (2012) S. 5025-5030
- 61 (DARLING 1964) DARLING, H.E.: Conductivity of Sulfuric Acid. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 9 (1964) Nr. 3, S. 421-426

- ⁶² (DAVIS 2000) DAVIS, J.R.: Corrosion: Understanding the Basics. Materials Park : ASM International, 2000. – ISBN 0-87170-641-5
- ⁶³ (DAVOODI 2005) DAVOODI, A. ; PAN, J. ; LEYGRAF, C. ; NORGRÉN, S.: *In Situ* Investigation of Localized Corrosion of Aluminum Alloys in Chloride Solution Using Integrated EC-AFM/SECM Techniques. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (2005) Nr. 6, S. B21-B24
- ⁶⁴ (DENA 2014) DEUTSCHE ENERGIE-AGENTUR GMBH (DENA): *dena-Studie Sytemdienstleistungen 2030: Sicherheit und Zuverlässigkeit einer Stromversorgung mit hohem Anteil erneuerbarer Energien*. Berlin : dena, 2014
- ⁶⁵ (DEVILLIERS 2006) DEVILLIERS, D. ; DINH, M.T. ; MAHÉ, E. ; KRULIC, D. ; LARABI, N. ; FATOUROS, N.: Behaviour of Titanium in Sulphuric Acid: Application to DSAs. In: *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 9 (2006) S. 221-232
- ⁶⁶ (DIMIGEN 1983) DIMIGEN, H. (Erf.) ; HÜBSCH, H. (Erf.): *Carbonaceous sliding layer* EP000000087836B1, Anmeldedatum 21.02.1983
- ⁶⁷ (DIMIGEN 1987) DIMIGEN, H. ; HÜBSCH, H. ; MEMMING, R.: Tribological and electrical properties of metalcontaining hydrogenated carbon films. In: *Applied Physics Letters* 50 (1987) Nr. 16, S. 1056-1058
- ⁶⁸ (DONNET 1997) DONNET, C. ; GRILL, A.: Friction control of diamond-like carbon coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 94-95 (1997) S. 156-462
- ⁶⁹ (DORNER 1999) DORNER, A. ; WIELAGE, B. ; SCHÜRER, C.: Improvement of the corrosion resistance of C/Al-composites by diamond-like carbon coatings. In: *Thin Solid Films* 355-356 (1999) S. 214-218
- ⁷⁰ (DORNER-REISEL 2004) DORNER-REISEL, A. ; SCHÜRER, C. ; IRMER, G. ; MÜLLER, E.: Electrochemical corrosion behaviour of uncoated and DLC coated medical grade Co28Cr6Mo. In: *Surface and Coatings Technology* 177-178 (2004) S. 830-837
- ⁷¹ (DREES 1996) DREES, D. ; CELIS, J.P ; DEKEMPENEER, E. ; MENEVE, J.: The electrochemical and wear behaviour of amorphous diamond-like carbon coatings and multilayered coatings in aqueous environments. In: *Surface and Coatings Technology* 86-87 (1996) S. 575-580
- ⁷² (ECKHARD 2006) ECKHARD, K. ; CHEN, X. ; TURCU, F. ; SCHUHMANN, W.: Redox competition mode of scanning electrochemical microscopy (RC-SECM) for visualisation of local catalytic activity. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) S. 5359-5365
- ⁷³ (ECKHARD 2007A) ECKHARD, K ; SHIN, H ; MIZAIKOFF, B. ; SCHUHMANN, W. ; KRANZ, C.: Alternating current (AC) impedance imaging with combined atomic force scanning electrochemical microscopy (AFM-SECM). In: *Electrochemistry Communications* 9 (2007) S. 1311-1315
- ⁷⁴ (ECKHARD 2007B) ECKHARD, K. ; ETIENNE, M. ; SCHULTE, A. ; SCHUHMANN, W.: Constant-distance mode AC-SECM for the visualization of corrosion pits. In: *Electrochemistry Communications* 9 (2007) S. 1793-1797
- ⁷⁵ (ECKHARD 2008A) ECKHARD, K. ; SCHUHMANN, W.: Alternating current techniques in scanning electrochemical microscopy (AC-SECM). In: *Analyst* 133 (2008) S. 1486-1497

- ⁷⁶ (ECKHARD 2008B) ECKHARD, K. ; ERICHSEN, T. ; STRATMANN, M. ; SCHUHMANN, W.: Frequency-Dependent Alternating-Current Scanning Electrochemical Microscopy (4D AC-SECM) for Local Visualisation of Corrosion Sites. In: *Chemistry - A European Journal* 14 (2008) Nr. 13, S. 3968-3976
- ⁷⁷ (EG&G TECHNICAL SERVICES 2004) EG&G TECHNICAL SERVICES, INC.: *Fuel Cell Handbook*. 7. Aufl. Springfield: National Technical Information Service - U.S. Department of Commerce, 2004
- ⁷⁸ (ENKE 1980) ENKE, K. ; DIMIGEN, H. ; HÜBSCH, H.: Frictional properties of diamondlike carbon layers. In: *Applied Physics Letters* 36 (1980) Nr. 4, S. 291-292
- ⁷⁹ (ENKE 1981) ENKE, K.: Some new results on the fabrication of and the mechanical, electrical and optical properties of i-carbon layers. In: *Thin Solid Films* 80 (1981) S. 221-234
- ⁸⁰ (EPRI 2003) ELECTRICAL POWER RESEARCH INSTITUTE (EPRI): *EPRI-DOE Handbook of Energy Storage for Transmission and Distribution Applications*. Palo Alto, 2003. - 1001834
- ⁸¹ (EPRI 2007) ELECTRICAL POWER RESEARCH INSTITUTE (EPRI): *Vanadium Redox Flow Batteries: An In-Depth Analysis*. Palo Alto, 2007. - 1014836
- ⁸² (EVERSOLE 1958) EVERSOLE, W.G. (Erf.): *Synthesis of diamond* US000003030187A, Anmeldedatum 23.07.1958
- ⁸³ (EVERSOLE 1961) EVERSOLE, W.G. (Erf.): *Synthesis of diamond* US000003030188A, Anmeldedatum 24.11.1961
- ⁸⁴ (EYRING 1939) EYRING, H. ; GLASSTONE, S. ; LAIDLER, K.J.: Application of the Theory of Absolute Reaction Rates to Overvoltage. In: *The Journal of Chemical Physics* 7 (1939) Nr. 11 S. 1053-1065
- ⁸⁵ (EZAKI 1993) EZAKI, H. ; MORINAGA, M. ; WATANABE, S.: Hydrogen overpotential for transition metals and alloys, and its interpretation using an electronic model. In: *Electrochimica Acta* 38 (1993) Nr. 4, S. 557-564
- ⁸⁶ (EZAKI 1994) EZAKI, H. ; MORINAGA, M. ; WATANABE, S. ; SAITO, J.: Hydrogen overpotential for intermetallic compounds, TiAl, FeAl and NiAl, containing 3d transition metals. In: *Electrochimica Acta* 39 (1994) Nr. 11-12, S. 1769-1773
- ⁸⁷ (FERRARI 2004) FERRARI, A.C.: Diamond-like carbon for magnetic storage disks. In: *Surface and Coatings Technology* 180-181 (2004) S. 190-206
- ⁸⁸ (FLOX 2012) FLOX, C. ; RUBIO-GARCIA, J. ; NAFRIA, R. ; ZAMANI, R. ; SKOUMAL, M. ; ANDREU, T. ; ARBIOL, J. ; CABOT, A. ; MORANTE, J.R.: Active nano-CuPt₃ electrocatalyst supported on graphene for enhancing reactions at the cathode in all-vanadium redox flow batteries. In: *Carbon* 50 (2012) S. 2347-2374
- ⁸⁹ (FLOX 2013) FLOX, C. ; SKOUMAL, M. ; RUBIO-GARCIA, J. ; ANDREU, T. ; MORANTE, J.R.: Strategies for enhancing electrochemical activity of carbon-based electrodes for all-vanadium redox flow batteries. In: *Applied Energy* 109 (2013) 344-351
- ⁹⁰ (FONTAINE 2001) FONTAINE, J. ; DONNET, C. ; GRILL, A. ; LEMOGNE, T.: Tribochemistry between hydrogen and diamond-like carbon films. In: *Surface and Coatings Technology* (2001) Nr. 146-147, S. 286-291
- ⁹¹ (FORSGREN 2006) FORSGREN, A.: *Corrosion Control Through Organic Coatings*. Boca Raton: Taylor&Francis Group, 2006. – ISBN 978-0-8493-7278-0

- ⁹² (FRAUENHEIM 1989) FRAUENHEIM, Th. ; STEPHAN, U. ; BEWILOGUA, K. ; JUNGNICHEL, F. ; BLAUDECK, P. ; FROMM, E.: Electrical transport and electronic properties of amorphous carbon thin films. In: *Thin Solid Films* 182 (1989) S. 63-78
- ⁹³ (FRYDA 1990) FRYDA, M. ; TAUBE, K. ; KLAGES, C.-P.: Nanometer indentation measurements on metal-containing amorphous hydrogenated carbon films (Me-C:H). In: *Vacuum* 41 (1990) Nr. 4-6, S. 1291-1293
- ⁹⁴ (FULLER 2006) FULLER, T.F. ; GRAY, G.: Carbon Corrosion Induced by Partial Hydrogen Coverage. In: *ECS Transactions* 1 (2006) Nr. 8, S. 345-353
- ⁹⁵ (FÜRBETH 2000) FÜRBETH, W. ; Stratmann, M.: Scanning Kelvin Probe investigations on the delamination of polymeric coatings from metallic surfaces. In: *Progress in Organic Coatings* 39 (2000) 23-29
- ⁹⁶ (FÜRBETH 2012) FÜRBETH, W.: *Grundlagen und Arten der Korrosion / DECHEMA-Weiterbildung: Korrosion: Grundlagen und Untersuchungsmethoden*, 15.10.2012-17.10.2012
- ⁹⁷ (GAMBINO 1980) GAMBINO, R.J. ; THOMPSON, J.A.: Spin Resonance Spectroscopy of amorphous carbon films. In: *Solid State Communications* 34 (1980) S. 15-18
- ⁹⁸ (GANT 2011) GANT, A.J. ; GEE, M.G.: A review of micro-scale abrasion testing. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 (2011) Nr. 7, S. 1-15
- ⁹⁹ (GATTRELL 2004) GATTRELL, M. ; PARK, J. ; MACDOUGALL, B. ; APTE, J. ; MCCARTHY, S. ; WU, C.W.: Study of the Mechanism of the Vanadium 4+/5+ Redox Reaction in Acidic Solutions. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004) Nr. 1, S. A123-A130
- ¹⁰⁰ (GEIM 2007) GEIM, A.K. ; NOVOSELOV, K.S.: The rise of graphene. In: *Nature materials* 6 (2007) 183-191
- ¹⁰¹ (GENNES 1992) DE GENNES, P.G.: The Dynamics of Wetting. In: Lee, L.-H. (Hrsg.): *Fundamentals of Adhesion*. New York : Plenum Press, 1991. – ISBN 0-306-43470-9
- ¹⁰² (GERBER 2013) GERBER, Tobias Stefan: Integration einer angepassten Platine für lokal aufgelöste Stromdichtemessungen in Redox-Flow-Batterien. Karlsruhe, KIT, Diplomarbeit, 2013
- ¹⁰³ (GERLACH 2002) GERLACH, Carmen: *Räumliche und zeitliche Instabilitäten in einem technischen Prozess: Elektropolieren von Messing*. Bremen, Universität, Fachbereich Biologie/Chemie, Diss., 2002
- ¹⁰⁴ (GERSTENBERG 1991) GERSTENBERG, K.W. ; GRISCHKE, M.: Thermal gas evolution studies on aC:H:Ta films. In: *Journal of Applied Physics* 69 (1991) S. 736-744
- ¹⁰⁵ (GONZÁLEZ 2011) GONZÁLEZ, Z. ; SÁNCHEZ, A. ; BLANCO, C. ; GRANDA, M. ; MENÉNDEZ, R. ; Santamaría, R.: Enhanced performance of a Bi-modified graphite felt as the positive electrode of a vanadium redox flow battery. In: *Electrochemistry Communications* 13 (2011) S. 1379-1382
- ¹⁰⁶ (GONZÁLEZ 2012) GONZÁLEZ, Z. ; BOTAS, C. ; ÁLVAREZ, P. ; ROLDÁN, S. ; BLANCO, C. ; SANTAMARÍA, R. ; GRANDA, M. ; MENÉNDEZ, R.: Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in Vanadium Redox Flow Batteries. In: *Carbon* 50 (2012) S. 828-834
- ¹⁰⁷ (GRANGER 1999) GRANGER, M.C. ; XU, J. ; STROJEK, J.W. ; SWAIN, G.M.: Polycrystalline diamond electrodes: basic properties and applications as amperometric detectors in flow injection analysis and liquid chromatography. In: *Analytica Chimica Acta* 397 (1999) S. 145-161

- ¹⁰⁸ (GRILL 1994) GRILL, A.: Cold Plasma in Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications. 2. Aufl. New York : Wiley-IEEE Press, 1994. – ISBN 978-0-7803-4714-4
- ¹⁰⁹ (GRILL 1994) GRILL, A. ; MEYERSON, B.S.: Development and Status of Diamondlike Carbon. In: Spear, K.E. (Hrsg.) ; Dismukes, J.P. (Hrsg.): *Synthetic Diamonds: Emerging CVD Science and Technology*. New York : Wiley-Interscience, 1994. – ISBN 978-0471535898
- ¹¹⁰ (GRILL 1999A) Grill, A.: Diamond-like carbon: state of the art. In: *Diamond and Related Materials* 8 (1999) S. 428-434
- ¹¹¹ (GRILL 1999B) Grill, A.: Electrical and optical properties of diamond-like carbon. In: *Thin Solid Films* 355-356 (1999) S. 189-193
- ¹¹² (GRISCHKE 1989) GRISCHKE, M.: Entwicklung eines Strukturmodells metallhaltiger Kohlenwasserstoff-Schichten [a-C:H(Me)] mit carbidbildender Metallkomponente. In: *VDI Fortschrittberichte* 5 (1989) Nr. 179, S. 1-226
- ¹¹³ (GRISCHKE 1993) GRISCHKE, M. ; BEWILOGUA, K. ; DIMIGEN, H.: Preparation, Properties and structure of metal containing hydrogenated carbon films. In: *Materials and Manufacturing Processes* 8 (1993) Nr. 4-5, S. 407-417
- ¹¹⁴ (GRISCHKE 1995) GRISCHKE, M. ; BEWILOGUA, K. ; TROJAN, K. ; DIMIGEN, H.: Application-oriented modifications of deposition processes for diamond-like-carbon-based coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 74-75 (1995) S. 739-745
- ¹¹⁵ (GROVE 1839) GROVE, W.R.: On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. In: *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* 3 (1839) Nr. 14, S. 127-130
- ¹¹⁶ (GRUBE 1927) GRUBE, G.: Die Passivität der Metalle bei anodischer Polarisation. In: *Zeitschrift für Elektrochemie* 33 (1927) 389-399
- ¹¹⁷ (HABENICHT 2009) HABENICHT, G.: *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. 6. Aufl. Leipzig: Springer, 2009. – ISBN 978-3-540-85264-3
- ¹¹⁸ (HADDADI-ASL 1995) HADDADI-ASL, V. ; KAZACOS, M ; SKYLLAS-KAZACOS, M.: Carbon-Polymer Composite Electrodes for Redox Cells. In: *Journal of Applied Polymer Science* 57 (1995) S. 1455-1463
- ¹¹⁹ (HAMANN 2005) HAMANN, C.H. ; VIELSTICH, W: *Elektrochemie*. 4. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2005. – ISBN 978-3-527-31068-5
- ¹²⁰ (HAMDY 2011) HAMDY, A.S.: Electrochemical behavior of diamond-like-carbon coatings deposited on AlTiC (Al₂O₃ + TiC) ceramic composite substrate in HCl solution. In: *Electrochimica Acta* 56 (2011) Nr. 3, S. 1554-1562
- ¹²¹ (HAN 2011) HAN, P. ; WANG, H. ; LIU, Z. ; CHEN, X. ; MA, W. ; YAO, J. ; ZHU, Y. ; CUI, G.: Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for VO²⁺/VO₂⁺ and V²⁺/V³⁺ redox couples for a vanadium redox flow battery. In: *Carbon* 49 (2011) Nr. 2, S. 693-700
- ¹²² (HANG 2010) HANG, R. ; MA, S. ; CHU, P.K.: Corrosion behavior of DLC-coated NiTi alloy in the presence of serum proteins. In: *Diamond & Related Materials* 19 (2010) Nr. 10, S. 1230-1234
- ¹²³ (HANG 2012) HANG, R. ; MA, S. ; CHU, P.K.: Effects of Diamond-like Carbon Coatings with Different Thickness on Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Biomedical NiTi Alloy. In: *Rare Metal Materials and Engineering* 41 (2012) Nr. 9, S. 1505-1510

- ¹²⁴ (HATHCOCK 1995) HATHCOCK, K.W. ; BRUMFIELD, J.C. ; GOSS, C.A. ; IRENE, E.A. ; MURRAY, R.W.: Incipient Electrochemical Oxidation of Highly Oriented Pyrolytic Graphite: Correlation between Surface Blistering and Electrolyte Anion Intercalation. In: *Analytical Chemistry* 67 (1995) S. 2201-2206
- ¹²⁵ (HE 2013) HE, Z. ; LIU, L. ; GAO, C. ; ZHOU, Z., LIANG, X. ; LEI, Y. ; HE, Z. ; LIU, S.: Carbon nanofibers grown on the surface of graphite felt by chemical vapour deposition for vanadium redox flow batteries. In: *RSC Advances* 3 (2013) S. 19774-19777
- ¹²⁶ (HERMANN 2005) HERMANN, A. ; CHAUDHURI, T. ; SPAGNOL, P.: Bipolar plates for PEM fuel cells: A review. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) Nr. 12, S. 1297-1302
- ¹²⁷ (HIRAI 2004) HIRAI, N. ; KUBO, K. ; TANAKA, T. ; HARA, S.: In-situ EC-AFM observation on Au(100) electrode in room temperature ionic liquid (EMImBF₄). 206. *ECS: Seventh International Symposium on Electrode Processes: Physical Electrochemistry* (Veranst.). 2004
- ¹²⁸ (HIROSHIGE 2001) HIROSHIGE, D. (Erf.) ; SEIJI, O. (Erf.) ; NOBUYUKI, T. (Erf.): *Electrode for redox flow battery and redox flow battery* JP002003157885A, Anmeldedatum 21.11.2001
- ¹²⁹ (HOLLAND 1978) HOLLAND, L.: Design and operating characteristics of low pressure plasma systems. In: *Vacuum* 28 (1978) Nr. 10–11, S. 437-445
- ¹³⁰ (HOLLAND 1980) HOLLAND, L.: A Review of plasma process studies. In: *Surface Technology* 11 (1980) S. 145-169
- ¹³¹ (HORIUCHI 2009) HORIUCHI, T. ; YOSHIDA, K. ; KANO, M. ; KUMAGAI, M. ; SUZUKI, T.: Evaluation of Adhesion and Wear Resistance of DLC Films Deposited by Various Methods. In: *Plasma Processes and Polymers* 6 (2009) Nr. 6-7, S. 410-416
- ¹³² (HUANG 2008) HUANG, K.-L. ; LI, X.-G. ; LIU, S.-Q. ; TAN, N. ; CHEN, L.-Q.: Research progress of vanadium redox flow battery for energy storage in China. In: *Renewable Energy* 33 (2008) S. 186-192
- ¹³³ (HUANG 2009) HUANG, C.A. ; CHEN, Y.C.: The effect of water content on the electropolishing behavior of Inconel 718 alloy in perchloric–acetic acid mixtures. In: *Corrosion Science* 51 (2009) Nr. 9, S. 1901-1906
- ¹³⁴ (HUANG 2012) HUANG, R.-H. ; SUN, C.-H. ; TSENG, T.-M. ; CHAO, W.-K. ; HSUEH, K.-L. ; SHIEU, F.-S.: Investigation of Active Electrodes Modified with Platinum/Multiwalled Carbon Nanotube for Vanadium Redox Flow Battery. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012) Nr. 10, S. A1579-A1586
- ¹³⁵ (IZQUIERDO 2011) IZQUIERDO, J. ; NAGY, L. ; VARGA, Á. ; SANTANA, J.J. ; NAGY, G. ; SOUTO, R.M.: Spatially resolved measurement of electrochemical activity and pH distributions in corrosion processes by scanning electrochemical microscopy using antimony microelectrode tips. In: *Electrochimica Acta* 56 (2011) Nr. 24, S. 8846-8850
- ¹³⁶ (JACQUET 1935) JACQUET, P.A.: Electrolytic Method for obtaining Bright Copper Surfaces. In: *Nature* 29 (1935) 1076
- ¹³⁷ (JAKSIC 2000) JAKSIC, M.M.: Volcano plots along the periodic table, their causes and consequences on electrocatalysis for hydrogen electrode reactions. In: *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 3 (2000) S. 167-182

- ¹³⁸ (JOSKA 2010) JOSKA, L. ; FOJT, J.: Corrosion behaviour of titanium after short-term exposure to an acidic environment containing fluoride ions. In: *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 21 (2010) Nr. 2, S. 481-488
- ¹³⁹ (JOSKA 2012) JOSKA, L. ; FOJT, J. ; CVRCEK, L. ; BREZINA, V. ; MÁLEK, J.: Corrosion behavior of DLC coatings alloyed by titanium. 21. *International Conference on Metallurgy and Materials* (Veranst.). 2012
- ¹⁴⁰ (KAESCHE 2011) KAESCHE, H.: *Die Korrosion der Metalle: Physikalische-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*. 3. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer, 2011. – ISBN 978-3-642-18427-7
- ¹⁴¹ (KANGRO 1949) KANGRO, W. (Erf.): *Verfahren zur Speicherung von elektrischer Energie* DE000000914264B, Anmeldedatum 28.06.1949
- ¹⁴² (KANGRO 1962) KANGRO, W. ; PIEPER, H.: Zur Frage der Speicherung von elektrischer Energie in Flüssigkeiten. In: *Electrochimica Acta* 7 (1962) 435-448
- ¹⁴³ (KAO 1998) KAO, W.-H.: Substrate materials for bipolar lead/acid batteries. In: *Journal of Power Sources* 70 (1998) Nr. 1, S. 8-15
- ¹⁴⁴ (KAPPERTZ 2003) KAPPERTZ, Oliver: *Atomistic effects in reactive direct current sputter deposition*. Aachen, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Fakultät Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, Diss., 2003
- ¹⁴⁵ (KARIMI 2012) KARIMI, S. ; FRASER, N. ; ROBERTS, B. ; FOULKES, F.: A Review of Metallic Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials and Fabrication Methods. In: *Advances in Materials Science and Engineering* 2012 (2012) S. 1-22
- ¹⁴⁶ (KATEMANN 2001) Katemann, Bernardo Ballesteros: *Elektrochemische Rastermikroskopie in Nanometerdimensionen und hochaufgelöste Charakterisierung von Korrosionsphänomenen mittels lokaler Impedanz*. Bochum, Ruhr-Universität, Fakultät Chemie, Diss., 2001
- ¹⁴⁷ (KAZACOS 1990) Kazacos, M.; Cheng, M.; Skyllas-Kazacos, M.: Vanadium redox cell electrolyte optimization studies. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 20 (1990) Nr. 3, S. 463-467
- ¹⁴⁸ (KEAR 2012) KEAR, G. ; SHAH, A.A. ; WALSH, F.C.: Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects. In: *International Journal of Energy Research* 36 (2012) S. 1105-1120
- ¹⁴⁹ (KELLY 2000) KELLY, P.J. ; ARNELL, R.D.: Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. In: *Vacuum* 56 (2000) S. 159-172
- ¹⁵⁰ (KELLY 2003) Kelly, R.G. ; Scully, J.R. ; Shoesmith, D.W. ; Buchheit, R.G.: *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. New York : Marcel Dekker, Inc., 2003
- ¹⁵¹ (KIENEL 1995) KIENEL, G. (Hrsg.) ; RÖLL, K. (Hrsg.): *Vakuumbeschichtung 2: Verfahren und Anlagen*. Berlin Heidelberg : Springer, 1995. – ISBN 978-3-642-63398-0
- ¹⁵² (KIM 2011) KIM, K.J. ; KIM, Y.-J. ; KIM, J.-H. ; PARK, M.-S.: The effects of surface modification on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries. In: *Materials Chemistry and Physics* 131 (2011) Nr. 1-2, S. 547-553
- ¹⁵³ (KIM 2012) KIM, K.J. ; PARK, M.-S. ; KIM, J.-H. ; HWANG, U. ; LEE, N.J. ; JEONG, G. ; KIM, Y.-J.: Novel catalytic effects of Mn₃O₄ for all vanadium redox flow batteries. In: *Chemical Communications* 48 (2012) Nr. 44, S. 5455-5457

- ¹⁵⁴ (KITA 1966) KITA, H.: Periodic Variation of Exchange Current Density of Hydrogen Electrode Reaction with Atomic Number and Reaction Mechanism. In: *Journal of The Electrochemical Society* 113 (1966) Nr. 11, S. 1095-1111
- ¹⁵⁵ (KITTELBERGER 1952) KITTELBERGER, W.W. ; ELM, A.C.: Diffusion of Sodium Chloride through Various Paint Systems. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 44 (1952) Nr. 2, S. 326-329
- ¹⁵⁶ (KLAGES 1990) KLAGES, C.P. ; MEMMING, R.: Microstructure and physical properties of metal-containing hydrogenated carbon films. In: *Materials Science Forum* 52-53 (1990) S. 609-644
- ¹⁵⁷ (KLAGES 2000) KLAGES, C.-P. ; BEWILOGUA, K.: Diamond-like Carbon Films. In: Riedel, R. (Hrsg.): *Handbook of Ceramic Hard Materials*. Weinheim : Wiley-VCH, 2000. – ISBN 3-527-29972-6
- ¹⁵⁸ (KÖBERLE 1989) KÖBERLE, Hermann: *Struktur und elektrische Leitfähigkeit von HF-Plasma-erzeugten metallhaltigen Kohlenwasserstoffschichten*. Hamburg, Universität, Fachbereich Physik, Diss., 1989
- ¹⁵⁹ (KOHN 1949) KOHN, M. (Erf.): *Elektrolytisches Glänzen oder Polieren von Metallen* AT000000168663B, Anmeldedatum 17.01.1949
- ¹⁶⁰ (KOUSKSOU 2014) Kousksou, T. ; Bruel, P. ; Jamil, A. ; Rhafiki, T.El ; Zeraouli, Y.: Energy storage: Applications and challenges. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 120 (2014) Nr. A, S. 59-80
- ¹⁶¹ (KRAFT 2007) KRAFT, A.: Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material. In: *International Journal of Electrochemical Science* 2 (2007) Nr. 5, S. 355-385
- ¹⁶² (KRÜSS 2014) KRÜSS GmbH: Tropfenkonturanalyse. URL <http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/tropfenkonturanalyse/>. – Aug. 2014
- ¹⁶³ (KUNZE 2001) KUNZE, E. (Hrsg.): *Korrosion und Korrosionsschutz: Band 1: Einführung und wissenschaftliche Grundlagen*. Weinheim : Wiley-VCH, 2001. – ISBN 3-527-29994-7
- ¹⁶⁴ (KWAK 1989) KWAK, J. ; BARD, A.J.: Scanning Electrochemical Microscopy. Theory of the Feedback Mode. In: *Analytical Chemistry* 61 (1989) Nr. 11, S. 1221-1227
- ¹⁶⁵ (LARSSON 2008) Larsson, Annika: *Evaluation of Flow Battery Technology: An Assessment of Technical and Economic Feasibility*. Cambridge, Massachusetts Institute of Technology, Fachbereich Materials Science and Engineering, Master, 2008
- ¹⁶⁶ (LAURENT 1989) LAURENT, C. ; KAY, E.: Properties of metal clusters in polymerized hydrocarbon versus fluorocarbon matrices. In: *Journal of Applied Physics* 65 (1989) Nr. 4, S. 1717-1723
- ¹⁶⁷ (LEE 2011) LEE, B.G. ; HON, S.-Y. ; YOO, J.E. ; CHOI, J.: Electropolishing for the formation of anodic nanotubular TiO₂ with uniform length and density. In: *Applied Surface Science* 257 (2011) Nr. 16, S. 7190-7194
- ¹⁶⁸ (LEE 2012) LEE, N.J. ; LEE, S.-W. ; KIM, K.J. ; KIM, J.-H. ; PARK, M.-S. ; JEONG, G. ; KIM, Y.-J. ; BYUN, D.: Development of Carbon Composite Bipolar Plates for Vanadium Redox Flow Batteries. In: *Bulletin of the Korean Chemical Society* 33 (2012) Nr. 11, S. 3589-3592
- ¹⁶⁹ (LÉON 2006) DE LÉON, C.P. ; FRÍAS-FERRER, A. ; GONZÁLEZ-GARCÍA, J. ; SZÁNTÓ, D.A. ; WALSH, F.C.: Redox flow cells for energy conversion. In: *Journal of Power Sources* 160 (2006) S. 716-732

- ¹⁷⁰ (LEUNG 2012) LEUNG, P. ; LI, X. ; DE LEÓN, C.P. ; BERLOUIS, L. ; LOW, C.T.J., WALSH, F.C.: Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. In: *RSC Advances* 2 (2012) Nr. 27, S. 10125-10156
- ¹⁷¹ (LI 2007) LI, X. ; LIU, S.-Q. ; TAN, N. ; CHEN, L.-Q.: Characteristics of graphite felt electrode electrochemically oxidized for vanadium redox battery application. In: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17 (2007) Nr. 1, S. 195-199
- ¹⁷² (LI 2011) LI, L. ; KIM, S. ; WANG, W. ; VIJAYAKUMAR, M. ; NIE, Z. ; CHEN, B. ; ZHANG, J. ; XIA, G. ; HU, J. ; GRAFF, G. ; LIU, J. ; YANG, Z.: A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage. In: *Advanced Energy Materials* 1 (2011) Nr. 3, S. 394-400
- ¹⁷³ (LIAO 2014) LIAO, L. ; WANG, S. ; XIAO, J. ; BIAN, X. ZHANG, Y. ; SCANLON, M.D. ; HU, X. ; TANG, Y. ; LIU, B. ; GIRAULT, H.H.: A nanoporous molybdenum carbide nanowire as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. In: *Energy & Environmental Science* 7 (2014) S. 387-392
- ¹⁷⁴ (LIFSHITZ 1990) LIFSHITZ, Y. ; KASI, S.R. ; RABALAIS, J.W.: Subplantation model for film growth from hyperthermal species. In: *Physical Review B* 41 (1990) Nr. 15, S. 10468-10480
- ¹⁷⁵ (LIFSHITZ 1999) LIFSHITZ, Y.: Diamond-like carbon: present status. In: *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 1659-1676
- ¹⁷⁶ (LILLARD 1992) LILLARD, R.S. ; MORAN, P.J. ; ISAACS, H.S.: A Novel Method for Generating Quantitative Local Electrochemical Impedance Spectroscopy. In: *Journal of The Electrochemical Society* 139 (1992) Nr. 4, S. 1007-1012
- ¹⁷⁷ (LILLARD 1997A) LILLARD, R.S. ; BUTT, D.: *Diamond Like Carbon Coating Produced by Plasma Source Ion Implantation as a Corrosion Barrier for Steels in Marine Environments* / Los Alamos National Laboratory. Los Alamos : Materials Corrosion and Environmental Effects Lab, 1997
- ¹⁷⁸ (LILLARD 1997B) LILLARD, R.S. ; BUTT, D.P. ; TAYLOR, T.N. ; WALTER, K.C., NASTASI, M.: The breakdown mechanism of diamond-like carbon coated nickel in chloride solution. In: *Corrosion Science* 39 (1997) Nr. 9, S. 1605-1624
- ¹⁷⁹ (LILLARD 1998) LILLARD, R.S. ; BUTT, D.P. ; BAKER, N.P. ; WALTER, K.C. ; NASASI, M.: Advances in PSII Deposited Diamond-Like Carbon Coatings for Use as a Corrosion Barrier. In: Sudarshan, T.S. (Hrsg.) ; Khor, K.A. (Hrsg.) ; Jeandin, M. (Hrsg.): *Surface Modification Technologies XII*. Materials Park : ASM International, 1998.
- ¹⁸⁰ (LIM 2008) LIM, B.C. ; THOMAS, N.L. ; SUTHERLAND, I.: Surface energy measurements of coated titanium dioxide pigment. In: *Progress in Organic Coatings* 62 (2008) S. 123-128
- ¹⁸¹ (LIU 2008) LIU, E. ; KWEK, H.W.: Electrochemical performance of diamond-like carbon thin films. In: *Thin Solid Films* 516 (2008) S. 5201-5205
- ¹⁸² (LIU 2011) LIU, H. ; XU, Q. ; YAN, C. ; QIAO, Y.: Corrosion behavior of a positive graphite electrode in vanadium redox flow battery. In: *Electrochimica Acta* 56 (2011) Nr. 24, S. 8783-8790
- ¹⁸³ (LIU 2013) LIU, H.; CAI, T.; SONG, Q.; YANG, L.; XU, Q.; YAN, C.: Electrochemical Behavior of the Titanium Plate with Carbon Films in a Vanadium Sulfate Solution. In: *International Journal of Electrochemical Science* 8 (2013) S. 2515-2523

- ¹⁸⁴ (LUO 2007) LUO, J.K. ; FU, Y.Q. ; LE, H.R. ; WILLIAMS, J.A. ; SPEARING, S.M. ; MILNE, W.I.: Diamond and diamond-like carbon MEMS. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 17 (2007) Nr. 7, S. S147-S163
- ¹⁸⁵ (LUONG 2009) LUONG, J.H.T. ; MALE, K.B. ; GLENNON, J.D.: Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications. In: *Analyst* 134 (2009) S. 1965-1979
- ¹⁸⁶ (MAASS 2008) MAASS, S. ; FINSTERWALDER, FRANK, G. ; HARTMANN, R. ; MERTEN, C.: Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. In: *Journal of Power Sources* 176 (2008) S. 444-451
- ¹⁸⁷ (MANGOLD 2011) MANGOLD, K.-M.: *Grundlagen der Elektrochemie / DECHEMA-Weiterbildung: Elektrochemie für Naturwissenschaftler, Ingenieure und Techniker*, 02.11.2011-04.11.2011
- ¹⁸⁸ (MARTIN 1996) MARTIN, H.B. ; ARGOITIA, A. ; LANDAU, U. ; ANDERSON, A.B. ; ANGUS, J.C.: Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996) Nr. 6, S. L133-L136
- ¹⁸⁹ (MARTIN 1998) Martin, R.D. ; Unwin, P.R.: Scanning electrochemical microscopy: Kinetics of chemical reactions following electron-transfer measured with the substrate-generation–tip-collection mode. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 94 (1998) Nr. 6, S. 753-759
- ¹⁹⁰ (MATTOX 2010) MATTOX, D.M.: *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. 2. Aufl. Oxford : William Andrew, 2010. – ISBN 978-0-81-552037-5
- ¹⁹¹ (MAWDSLEY 2011) MAWDSLEY, J. ; CARTER, J.D. ; NIYOGI, S. ; WANG, X.: Metallic Bipolar Plates with Composite Coatings. In: *Annual Progress Report: DOE Hydrogen Program* (2011) S. 867-871
- ¹⁹² (MCCAFFERTY 2010) MCCAFFERTY, E.: *Introduction to Corrosion Science*. New York : Springer, 2010. – ISBN 978-1-4419-0454-6
- ¹⁹³ (MEARS 1935) MEARS, R.B. ; EVANS, U.R.: The "probability" of corrosion. In: *Transactions of the Faraday Society* 31 (1935) S. 527-542
- ¹⁹⁴ (MEARS 1937) MEARS, R.B. ; BROWN, R.H.: Corrosion probability. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 29 (1937) Nr. 10, S. 1087-1091
- ¹⁹⁵ (MEHTA 2003) MEHTA, V. ; COOPER, J.S.: Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. In: *Journal of Power Sources* 114 (2003) S. 32-53
- ¹⁹⁶ (MILLER 2008) MILLER, M. (Hrsg.) ; LIAW, P. (Hrsg.): *Bulk Metallic Glasses: An overview*. New York : Springer Science+Buisness Media, LLC, 2008. – ISBN 978-0-387-48920-9
- ¹⁹⁷ (MOHAN 2012) MOHAN, L. ; ANANDAN, C. ; GRIPS, V.K.W.: Corrosion behavior of titanium alloy Beta-21S coated with diamond like carbon in Hank's solution. In: *Applied Surface Science* 258 (2012) Nr. 17, S. 6331-6340
- ¹⁹⁸ (MÖLLER 1993) MÖLLER, W.: Plasma and Surface Modeling of the Deposition of Hydrogenated Carbon Films from Low-Pressure Methane Plasmas. In: *Applied Physics A* 56 (1993) Nr. 6, S. 527-546
- ¹⁹⁹ (MOSINSKA 2013) MOSINSKA, L. ; FABISIAK, K. ; PAPROCKI, K. ; KOWALSKA, M. ; POPIELARSKIM P. ; SZYBOWICZ, M.: Undoped CVD diamond films for electrochemical applications. In: *Electrochimica Acta* 104 (2013) S. 481-486

- ²⁰⁰ (MURASE 1982) MURASE (Erf.), HEIACHI (Erf.), KANAGAWA (Erf.): *Mittel zur Verhinderung der Eisbildung* DE3238039C2, Anmeldedatum 14.10.1982
- ²⁰¹ (NEBEL 2010) NEBEL, M. ; NEUGEBAUER, S. ; KIESELE, H. ; SCHUHMANN, W.: Local reactivity of diamond-like carbon modified PTFE membranes used in SO₂ sensors. In: *Electrochimica Acta* 55 (2010) S. 7923-7928
- ²⁰² (NEBEL 2012) NEBEL, Michaela: *Mehrdimensionale elektrochemische Rastermikroskopie zur hochaufgelösten Abbildung lokaler katalytischer Aktivität*. Bochum, Ruhr-Universität, Fakultät für Chemie und Biochemie, Diss., 2012
- ²⁰³ (NEGISHI 1983) NEGISHI, A. (Erf.) ; KEN, N. (Erf.): *Method for surface treatment of carbon catalyst* US000004465576A, Anmeldedatum 16.03.1983
- ²⁰⁴ (NERY 2010) NERY, R.P.O.S. ; BONELLI, R.S. ; CAMARGO JR., S.S.: Evaluation of corrosion resistance of diamond-like carbon films deposited onto AISI 4340 steel. In: *Journal of Materials Science* 45 (2010) S. 5472-5477
- ²⁰⁵ (NOACK 2010) NOACK, J. ; TÜBKE, J.: Comparison of Materials and Treatment of Materials for Vanadium Redox Flow Battery. In: *ECS Transactions* 25 (2010) Nr. 35, S. 235-245
- ²⁰⁶ (NONINSKI 1975) NONINSKI, CH.I. ; PARLAPANSKA, S.S.: Der Einfluss des elektrochemischen Metallpolierens auf die Wasserstoffüberspannung. In: *Monatshefte für Chemie* 106 (1975) S. 1397-1405
- ²⁰⁷ (NOVOSELOV 2004) NOVOSELOV, K.S. ; GEIM, A.K. ; MOROZOV, S.V. ; JIANG, D. ; ZHANG, Y. ; DUBONOS, S.V. ; GRIGORIEVA, I.V. ; FIRSOV, A.A.: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. In: *Science* 306 (2004) Nr. 5696, S. 666-669
- ²⁰⁸ (OLIVEIRA 2002) OLIVEIRA, M.A.S. ; MASSI, M. ; NISHIOKA, L.N. ; THIM, G.P. ; BARTAR, R.W. ; VIEIRA, A.K.: Efficiency of diamond-like carbon films on corrosion protection of titanium alloys. In: *Journal of New Materials for Materials for Electrochemical Systems* 5 (2002) S. 67-70
- ²⁰⁹ (OLIVEIRA 2003) OLIVEIRA, M.A.S. ; VIEIRA, A.K. ; MASSI, M.: Electrochemical behavior of the Ti-6Al-4V alloy coated with a-C:H films. In: *Diamond and Related Materials* 12 (2003) S. 2136-2146
- ²¹⁰ (PÄHLER 2011) PÄHLER, M. ; SANTANA, J.J. ; SCHUHMANN, W. ; SOUTO, R.M.: Application of AC-SECM in Corrosion Science: Local Visualisation of Inhibitor Films on Active Metals for Corrosion Protection. In: *Chemistry - A European Journal* 17 (2011) Nr. 3, S. 905-911
- ²¹¹ (PARDO 2006) PARDO, A. ; MERINO, M.C. ; OTERO, E. ; LÓPEZ, M.D. ; M'CHICH, A.: Influence of Cr additions on corrosion resistance of Fe- and Co-based metallic glasses and nanocrystals in H₂SO₄. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) Nr. 30-31, S. 3179-3190
- ²¹² (PARSONS 1958) PARSONS, R.: The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen. In: *Transactions of the Faraday Society* 54 (1958) S. 1053-1063
- ²¹³ (PARSONS 2011) PARSONS, R.: Volcano Curves in Electrochemistry. In: Santos, E. (Hrsg.) ; Schmickler, W. (Hrsg.): *Catalysis in Electrochemistry: From Fundamentals to Strategies for Fuel Cell Development*. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2011. – ISBN 978-0-470-40690-8

- ²¹⁴ (PASSALACQUA 1992) PASSALACQUA, E. ; ANTONUCCI, P.L. ; VIVALDI, A. ; PATTI, A. ; ANTONUCCI, V. ; GIORDANO, N. ; KINOSHITA, K.: The influence of Pt on the electrooxidation behavior of carbon in phosphoric acid. In: *Electrochimica Acta* 37 (1992) Nr. 15, S. 2725-2730
- ²¹⁵ (PAULEAU 2008) Y. PAULEAU; Residual Stresses in DLC Films and Adhesion to Various Substrates – Buchkapitel in: *Tribology of Diamond-Like Carbon Films* (2008)
- ²¹⁶ (PIERSON 1999) PIERSON, H.O.: Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology, and Applications. 2. Aufl. New York : William Andrew Publishing, LLC, 1999. – ISBN 0-8155-1432-8
- ²¹⁷ (PISANA 2006) PISANA, S. ; CASIRAGHI, C. ; FERRARI, A.C. ; ROBERTSON, J.: Roughness evolution during growth of hydrogenated tetrahedral amorphous carbon. In: *Diamond & Related Materials* 15 (2006) S. 898-903
- ²¹⁸ (PITTONI 2013) PITTONI, P.G. ; CHANG, C.-C. ; YU, T.-S. ; LIN, S.-Y.: Evaporation of water drops on polymer surfaces: Pinning, depinning and dynamics of the triple line. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 432 (2013) S. 89-98
- ²¹⁹ (PITTONI 2014) PITTONI, P.G. ; TSAO, H.K. ; HUNG, Y.-L. ; HUANG, J.-W. ; LIN, S.Y.: Impingement dynamics of water drops onto four graphite morphologies: From triple line recoil to pinning. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 417 (2014) 256-263
- ²²⁰ (PLESKOV 1987) PLESKOV, Y.V. ; SAKHAROVA, A.Y. ; KROTOVA, M.D.: Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 228 (1987) S. 19-27
- ²²¹ (PLESKOV 1999A) PLESKOV, Y.V.: Synthetic diamond in electrochemistry. In: *Russian Chemical Reviews* 68 (1999) Nr. 5, S. 381-392
- ²²² (PLESKOV 1999B) PLESKOV, Y.V. ; EVSTEFEEVA, Y.E. ; KROTOVA, M.D. ; ELKIN, V.V. ; BARANOV, A.M. ; DEMENT'EV, A.P.: Electrochemical behavior of amorphous carbon films: kinetic and impedance-spectroscopy studies. In: *Diamond and Related Materials* 8 (1999) S. 64-72
- ²²³ (POURBAIX 1974) POURBAIX, M.: Atlas of Electrochemical Equilibria: in aqueous solutions. 2. Aufl. Huston : *NACE International*, 1974. – ISBN 978-0915567980
- ²²⁴ (POURBAIX 1984) POURBAIX, M.: Electrochemical corrosion of metallic biomaterials. In: *Biomaterials* 5 (1984) S. 122-134
- ²²⁵ (RANGEL 2010) RANGEL, R.C.C. ; SOUZA, M.E.P. ; SCHREINER, W.H. ; FREIRE, C.M.A. ; RANGEL, E.C. ; CRUZ, N.C.: Effect of the fluorination of DLC film on the corrosion protection of aluminum alloy (AA 5052). In: *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) S. 3022-3028
- ²²⁶ (REVIE 2008) REVIE, R.W. ; UHLIG, H.H.: *Corrosion and Corrosion Control*. 4. Aufl. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2008. – ISBN 978-0-471-73279-2
- ²²⁷ (REVIE 2011) REVIE, R.W. (Hrsg.): *Uhlig's Corrosion Handbook*. 3. Aufl. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2011. – ISBN 978-0-470-08032-0
- ²²⁸ (RICHARDS 2009) RICHARDS, J. ; SCHMIDT, K. ; CREMERS, C. ; TÜBKE, J. ; LÜCKMANN, A.: Investigation of the corrosion stability of stainless steels under simulated low and high temperature proton exchange membrane fuel cell operating conditions. In: *ECS Transactions* 25 (2009) Nr. 1, S. 747-755

- ²²⁹ (RICHARDS 2011) RICHARDS, J. ; SCHMIDT, K.: Review: Metallic Bipolar Plates and Their Usage in Energy Conversion Systems. In: Morales, E.V. (Hrsg.): *Alloy Steel: Properties and Use*. Rijeka : InTech, 2011. – ISBN 978-953-307-484-9
- ²³⁰ (RICHARDS 2012) RICHARDS, J. ; CREMERS, C. ; FISCHER, P. ; SCHMIDT, K.: Corrosion studies on electro polished stainless steels for the use as metallic bipolar plates in PEMFC applications. In: *Energy Procedia* 20 (2012) S. 324-333
- ²³¹ (RICHARDS 2013) RICHARDS, J. ; SCHMIDT, K. ; FISCHER, P. ; TÜBKE, J.: Electrochemical corrosion investigations on metal doped a-C:H coatings for bipolar plates in redox-flow batteries. 224. *ECS: Degradation of Carbon Structural Materials* (Veranst.). 2013
- ²³² (RIM 2011) RIM, C.H.R. (Erf.) ; MYEONG, C.H. (Erf.) ; TAKATSUGU, T. (Erf.) ; MYUNG, W.S. (Erf.): Electrode coated by diamond like carbon for redox flow battery KR102013055151A, Anmeldedatum 18.11.2011
- ²³³ (ROBERGE 2000) ROBERGE, P.R.: *Handbook of Corrosion Engineering*. New York : McGraw-Hill, 2000. – ISBN 0-07-076516-2
- ²³⁴ (ROBERTS 2011) ROBERTS, W.S. ; DAVIS, F. ; COLLYER, S.D. ; HIGSON, S.P.J.: Construction and interrogation of enzyme microarrays using scanning electrochemical microscopy: optimisation of adsorption and determination of enzymatic activity. In: *Analyst* 136 (2011) Nr. 24, S. 5287-5293
- ²³⁵ (ROBERTSON 1986) ROBERTSON, J.: Amorphous carbon. In: *Advances in Physics* 35 (1986) Nr. 4, S. 317-374
- ²³⁶ (ROBERTSON 2002) ROBERTSON, J.: Diamond-like amorphous carbon. In: *Materials Science and Engineering R37* (2002) S. 129-281
- ²³⁷ (ROBERTSON 2008) ROBERTSON, J.: Comparison of diamond-like carbon to diamond for applications. In: *Physica Status Solidi A* 205 (2008) Nr. 9, S. 2233-2244
- ²³⁸ (ROY 2007) ROY, R.K. ; LEE, K.-R.: Biomedical Applications of Diamond-Like Carbon Coatings: A Review. In: *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 83B (2007) Nr. 1, S. 72-84
- ²³⁹ (RUDOLPH 2013) RUDOLPH, S. ; SCHRÖDER, U. ; BAYANOV, I.M. ; PFEIFFER, G.: Corrosion prevention of graphite collector in vanadium redox flow battery. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 709 (2013) S. 93-98
- ²⁴⁰ (RÜETSCHI 1955) RÜETSCHI, P. ; DELAHAY, P.: Hydrogen Overvoltage and Electrode Material. A Theoretical Analysis. In: *The Journal of Chemical Physics* 23 (1955) S. 195-199
- ²⁴¹ (RUSLI 2001) RUSLI, S.F.Y. ; HUANG, Q.F. ; AHN, J. ; ZHANG, Q. ; YANG, H. ; WU, Y.S. ; TEO, E.J. ; OSIPOWICZ, T. ; WATT, F.: Metal-containing amorphous carbon film development using electron cyclotron resonance CVD. In: *Diamond and Related Materials* 10 (2001) S. 132-138
- ²⁴² (RYCHCIK 1987) RYCHCIK, M. ; SKYLLAS-KAZACOS, M.: Evaluation of electrode materials for vanadium redox cell. In: *Journal of Power Sources* 19 (1987) S. 45-54
- ²⁴³ (SANTANA 2012) SANTANA, J.J. ; PÄHLER, M. ; SCHUHMANN, W. ; SOUTO, R.M.: Investigation of Copper Corrosion Inhibition with Frequency-Dependent Alternating-Current Scanning Electrochemical Microscopy. In: *ChemPlusChem* 77 (2012) Nr. 8, S. 707-712

- ²⁴⁴ (SANTANA 2012A) SANTANA, J.J. ; PÄHLER, M. ; SOUTO, R.M. ; SCHUHMANN, W.: Direct evidence of early blister formation in polymer-coated metals from exposure to chloride-containing electrolytes by alternating-current scanning electrochemical microscopy. In: *Electrochimica Acta* 77 (2012) S. 60-64
- ²⁴⁵ (SCHMICKLER 2006) SCHMICKLER, W. ; TRASATTI, S.: Comment on "Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution" [J. Electrochem. Soc., 152, J23 (2005)]. In: *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006) S. L31-L32
- ²⁴⁶ (SCHMIDT 2003) SCHMIDT, V.M.: *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung*. Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – ISBN 3-527-29958-0
- ²⁴⁷ (SCHNUPP 1998) Schnupp, R. ; Kühnhold, R. ; Temmel, G. ; Burte, E. ; Ryssel, H.: Thin carbon films as electrodes for bioelectronic applications. In: *Biosensors & Bioelectronics* 13 (1998) S. 889-894
- ²⁴⁸ (SCHOENBEIN 1839) SCHOENBEIN, C.F.: On the Voltaic Polarization of certain Solid and Fluid Substances. In: *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* 3 (1839) Nr. 14, S. 43-45
- ²⁴⁹ (SCHUHMANN 2012) SCHUHMANN, W. ; BRON, M.: Scanning electrochemical microscopy (SECM) in proton exchange membrane fuel cell research and development. In: Hartnig, C. (Hrsg.) ; Roth, C. (Hrsg.): *Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell Technology: Volume 2: in-situ Characterization Techniques for Low Temperature Fuel Cells*. Philadelphia : Woodhead Publishing, 2012. – ISBN 978-1-84569-774-7
- ²⁵⁰ (SCHULTE 2004) SCHULTE, A. ; BELGER, S. ; ETIENNE, M. ; SCHUHMANN, W.: Imaging localised corrosion of NiTi shape memory alloys by means of alternating current scanning electrochemical microscopy (AC-SECM). In: *Materials Science and Engineering A* 378 (2004) Nr. 1-2, S. 523-526
- ²⁵¹ (SCHUNK 2014) SCHUNK KOHLENSTOFFTECHNIK GMBH: *Werkstoff FU4369: Datenblatt*, 2014
- ²⁵² (SCHWEITZER 2003) SCHWEITZER, P.A.: *Metallic Materials: Physical, Mechanical and Corrosion Properties*. New York : Marcel Dekker, Inc., 2003. – ISBN 0-8247-0878-4
- ²⁵³ (SCHWETLICK1990) SCHWETLICK, K. (Hrsg.): *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*. 18. Aufl. Berlin : Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1990. – ISBN 3-326-00076-6
- ²⁵⁴ (SHOKEI 1982) TETSUO, F. (Erf.) ; YASUHIRO, I. (Erf.) ; SHIYOUKEI, S. (Erf.): *Electrode for flow type electrolytic cell* JP000559119680A, Anmeldedatum 27.12.1982
- ²⁵⁵ (SKYLLAS-KAZACOS 1987) SKYLLAS-KAZACOS, M. ; GROSSMITH, F.: Efficient Vanadium Redox Flow Cell. In: *Journal of The Electrochemical Society* 134 (1987) Nr. 2, S. 2950-2953
- ²⁵⁶ (SKYLLAS-KAZACOS 1988) ROBINS, R. (Erf.) ; SKYLLAS-KAZACOS, M. (Erf.): *All-vanadium redox battery* US000004786567A, Anmeldedatum 12.01.1988
- ²⁵⁷ (SKYLLAS-KAZACOS 1993) HADDADI-ASL, V. (Erf.) ; KAZACOS, M. (Erf.) ; SKYLLAS-KAZACOS, M. (Erf.) ; ZHONG, S. (Erf.): *Flexible, conducting plastic electrode and process for its preparation* WO001994006164A1, Anmeldedatum 06.09.1993

- ²⁵⁸ (SKYLLAS-KAZACOS 2011) SKYLLAS-KAZACOS, M. ; CHAKRABARTI, M.H. ; HAJIMOLANA, S.A. ; MJALLI, F.S. ; SALEEM, M.: Progress in Flow Battery Research and Development. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011) Nr. 8, S. R55-R79
- ²⁵⁹ (SOUTO 2012) SOUTO, R.M. ; SOCAS, B. ; IZQUIERDO, J. ; SANTANA, J.J. ; GONZÁLEZ, S.: New opportunities for the study of organic films applied on metals for corrosion protection by means of alternating current scanning electrochemical microscopy. In: *Progress in Organic Coatings* 74 (2012) Nr. 2, S. 371-375
- ²⁶⁰ (SPEAR 1994) SPEAR, K.E. (Hrsg.) ; DISMUKES, J.P. (Hrsg.): *Synthetic Diamonds: Emerging CVD Science and Technology*. New York : Wiley-Interscience, 1994. – ISBN 978-0471535898
- ²⁶¹ (SPEDER 2014) SPEDER, J. ; ZANA, A. ; SPANOS, I. ; KIRKENGAARD, J.J.K. ; MORTENSEN, K. ; HANZLIK, M. ; ARENZ, M.: Comparative degradation study of carbon supported proton exchange membrane fuel cell electrocatalysts – The influence of the platinum to carbon ratio on the degradation rate. In: *Journal of Power Sources* 261 (2014) S. 14-22
- ²⁶² (STANSBURY 2000) STANSBURY, E.E. ; BUCHANAN, R.A.: *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*. Materials Park : ASM International, 2000. – ISBN 0-87170-676-8
- ²⁶³ (STOTT 2006) STOTT, S.J. ; MORTIMER, R.J. ; DANN, S.E. ; OYAMA, M. ; MARKEN, F.: Electrochemical properties of core-shell TiC–TiO₂ nanoparticle films immobilized at ITO electrode surfaces. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) Nr. 46, S. 5437-5443
- ²⁶⁴ (STRATMANN 1996) STRATMANN, M. ; LENG, A. ; FÜRBEH, W. ; STRECKEL, H. ; GEHMECKER, H. ; GROBE-BRINKHAUS, K.-H.: The scanning Kelvin probe: a new technique for the in situ analysis of the delamination of organic coatings. In: *Progress in Organic Coatings* 27 (1996) S. 261-267
- ²⁶⁵ (SUI 2007) SUI, J.H. ; GAO, Z.Y. ; CAI, W. ; ZHANG, Z.G.: DLC films fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition on the NiTi alloys for improving their corrosion resistance and biocompatibility. In: *Materials Science and Engineering A* 454–455 (2007) S: 472-476
- ²⁶⁶ (SUM 1985) SUM, E. ; SKYLLAS-KAZACOS, M.: A Study of the V(II)/V(III) Redox couple for redox flow cell applications. In: *Journal of Power Sources* 15 (1987) S. 179-190
- ²⁶⁷ (SUN 1992A) SUN, B. ; SKYLLAS-KAZACOS, M.: Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application: Part I. Thermal Treatments. In: *Electrochimica Acta* 37 (1992) Nr. 7, S. 1253-1260
- ²⁶⁸ (SUN 1992B) SUN, B. ; SKYLLAS-KAZACOS, M.: Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application: Part II. Acid Treatment. In: *Electrochimica Acta* 37 (1992) Nr. 13, S. 2459-2465
- ²⁶⁹ (SUN 2014) SUN, C.-N. ; DELNICK, F.M. ; BAGGETTO, L. ; VEITH, G.M. ; ZAWODZINSKI JR., T.A.: Hydrogen evolution at the negative electrode of the all-vanadium redox flow batteries. In: *Journal of Power Sources* 248 (2014) S. 560-564
- ²⁷⁰ (SUNDERMANN 2003) SUNDERMANN, Christoph: *Analyse des elektrochemischen Potentialrauschens zur Untersuchung des korrosiven Angriffs auf dünne Schutzschichten am Beispiel von Kohlenstoff auf Aluminium*. Marburg, Philipps-Universität, Fachbereich Chemie, Diss., 2003

- ²⁷¹ (SUNKARA 1999) SUNKARA, M.K. ; CHANDRASEKARAN, H. ; KODURI, R.: Electrochemical Studies of Metal-Doped Diamondlike Carbon Films. In: *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 9 (1999) Nr. 6, S. 407-415
- ²⁷² (SURYANARAYANA 2011) SURYANARAYANA, C. ; INOUE, A. *Bulk Metallic Glasses*. Boca Raton : Taylor & Francis Group, 2011. – ISBN 978-1-4200-8597-6
- ²⁷³ (SWAIN 1994) SWAIN, G.M.: The Use of CVD Diamond Thin Films in Electrochemical Systems. In: *Advanced Materials* 6 (1994) Nr. 5, S. 388-392
- ²⁷⁴ (SWAIN 1998) SWAIN, G.M. ; ANDERSON, A.B. ; ANGUS, J.C.: Applications of Diamond Thin Films in Electrochemistry. *MRS bulletin* 23 (1998) Nr. 9, S. 56-60
- ²⁷⁵ (TAKEFUMI 2004) TAKEFUMI, I. (Erf.) ; TAKASHI, K. (Erf.) ; HIROYUKI, N. (Erf.) ; SEIJI, O. (Erf.) ; TOSHIO, S. (Erf.) ; NOBUYUKI, T. (Erf.): *Cell frame for redox-flow cell and redox-flow cell* US20040202915A1, Anmeldedatum 03.05.2004
- ²⁷⁶ (TERRANOVA 2001) TERRANOVA, M.L. ; PICCIRILLO, S. ; SESSA, V. ; COMPAGNONE, D. ; SBORNICCHIA, P. ; ROSSI, M.: Electrochemical behavior of electrodes assembled with Ti-containing diamond films. In: *Diamond and Related Materials* 10 (2001) S. 627-630
- ²⁷⁷ (THIEL 1927) THIEL, A.; Die Korrosion der Metalle als Elektrochemisches Problem. In: *Zeitschrift für Elektrochemie* 33 (1927) S. 370-388
- ²⁷⁸ (THOMAS 1970) THOMAS, N.T. ; NOBE, K.: Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Titanium. In: *Journal of The Electrochemical Society* 117 (1970) Nr. 5, S. 622-626
- ²⁷⁹ (TITZ 1991) TITZ, J. ; WAGNER, G.H. ; LORENZ, W.J.: In-situ Untersuchung von Korrosionsvorgängen an inhomogenen Werkstoffoberflächen mit Hilfe von EIS. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 22 (1991) Nr. 5, S. 153-167
- ²⁸⁰ (TÖLLE 2003) TÖLLE, Ralf: *Optische und elektrochemische Untersuchungen zur Wasserstoffentwicklung auf Silber-, Platin- und Gold-Einkristallen*. Düsseldorf, Heinrich-Heine-Universität, Mathematische Naturwissenschaftliche Fakultät, Diss., 2003
- ²⁸¹ (TORRESI 1987) TORRESI, R.M. ; CAMARA, O.R. ; DE PAULI, C.P.: Hydrogen evolution reaction on anodic titanium oxide films. In: *Electrochimica Acta* 32 (1987) Nr. 9, S. 1291-1301
- ²⁸² (TRASATTI 1972) TRASATTI, S.: Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. In: *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 39 (1972) 163-184
- ²⁸³ (TSAI 2011) TSAI, H.-M. ; YANG, S.-Y. ; MA, C.-C.M. ; XIE, X.: Preparation and Electrochemical Properties of Graphene- Modified Electrodes for All-Vanadium Redox Flow Batteries. In: *Electroanalysis* 23 (2011) Nr. 9, S. 2139-2143
- ²⁸⁴ (TUINSTRRA 1970) TUINSTRRA, F. ; KOENIG, J.L.: Raman Spectrum of Graphite. In: *The Journal of Chemical Physics* 53 (1970) Nr. 3, S. 1126-1130
- ²⁸⁵ (VAN PAUW 1958/59) VAN PAUW L.J.; A Method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. In: *Philips Technical Review* 20 (1958/59) Nr. 8, S. 220-224
- ²⁸⁶ (VDI 2001) VDI 3824 Teil 4 August 2001. *Qualitätssicherung bei der PVD- und CVD-Hartstoffbeschichtung: Prüfplanung für Hartstoffschichten*

- ²⁸⁷ (VDI 2012) VDI 2840 Juni 2012. *Kohlenstoffschichten: Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften*
- ²⁸⁸ (VETTER 1961) VETTER, K.J.: *Elektrochemische Kinetik*. Berlin Heidelberg : Springer, 1961. – ISBN 978-3-642-86548-0
- ²⁸⁹ (VETTER 1967) VETTER, K.J.: *Electrochemical Kinetics: Theoretical and experimental aspects*. New York : *Academic Press Inc.*, 1967. – ISBN 978-0127202501
- ²⁹⁰ (VIJAYAKUMAR 2011) VIJAYAKUMAR, M.; LI, L.; GRAFF, G.; LIU, J.; ZHANG, H.; YANG, Z.; HU, J.Z.: Towards understanding the poor thermal stability of V5+ electrolyte solution in Vanadium Redox Flow Batteries. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011) Nr. 7, S. 3669-3672
- ²⁹¹ (VISWANATHAN 2014) VISWANATHAN, V. ; CRAWFORD, A. ; STEPHENSON, D. ; KIM S. ; WANG, W. ; LI, B. ; COFFEY, G. ; THOMSEN, E. ; GRAFF, G. ; BALDUCCI, P. ; KINTNER-MEYER, M. ; SPRENKLE, V.: Cost and performance model for redox flow batteries. In: *Journal of Power Sources* 247 (2014) S. 1040-1051
- ²⁹² (VOGELSANG 2014) VOGELSANG, J.A.: *Characterization of corrosion protective coatings by EIS / DECHEMA-Weiterbildung: Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 07.05.2014–08.05.2014
- ²⁹³ (VOLTA 1800) VOLTA, A.: On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds. In: *Abstracts of the Papers Printed in the Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1 (1800-1814) S. 27-29
- ²⁹⁴ (WANDSCHNEIDER 2014) WANDSCHNEIDER, F.T. ; FINKE, D. ; GROSJEAN, S. ; FISCHER, P. ; PINKWART, K. ; TÜBKE, J. ; NIRSCHL, H.: Model of a vanadium redox ow battery with an anion exchange membrane and a Larminie-correction. In: *Journal of Power Sources* 272 (2014) 436-447
- ²⁹⁵ (WANG 2007A) WANG, W.H. ; WANG, X.D.: Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery. In: *Electrochimica Acta* 52 (2007) S. 6755-6762
- ²⁹⁶ (WANG 2007B) WANG, W. ; WANG, X.: Study of the electrochemical properties of a transition metallic ions modified electrode in acidic VOSO₄ solution. In: *Rare Metals* 26 (2007) Nr. 2, S. 131-135
- ²⁹⁷ (WANG 2010) WANG, H. ; TURNER, J.A.: Reviewing Metallic PEMFC Bipolar Plates. In: *Fuel Cells* 10 (2010) Nr. 4, S. 510-519
- ²⁹⁸ (WEBER 2011) WEBER, A.Z.; MENCH, M.M. ; MEYERS, J.P. ; ROSS, P.N. ; GOSTICK, J.T. ; LIU, Q.: Redox flow batteries: a review. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 41 (2011) Nr. 10, S. 1165-1166
- ²⁹⁹ (WILLSAU 1984) WILLSAU, J. ; HEITBAUM, J.: The influence of Pt-Activation on the corrosion of carbon in gas diffusion electrodes: A DEMS Study. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 161 (1984) Nr. 1, S. 93-101
- ³⁰⁰ (WIPF 1994) WIPF, D.O.: Initiation and study of localized corrosion by scanning electrochemical microscopy. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 93 (1994) S. 251-261
- ³⁰¹ (WOJCIECHOWSKI 2009) WOJCIECHOWSKI, K.T. ; ZYBALA, R. ; MANIA, R. ; MORGIEL, J.: DLC layers prepared by the PVD magnetron sputtering technique. In: *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 37 (2009) Nr. 2, S. 726-729

- ³⁰² (WOODMAN 1999) WOODMAN, A.S. ; ANDERSON, E.B. ; JAYNE, K.D. ; KIMBLE, M.C.: Development of Corrosion-Resistant Coatings for Fuel Cell Bipolar Plates. In: *American Electroplaters and Surface Finishers Society Proceedings* 6 (1999) Nr. 21-24, S. 1-9
- ³⁰³ (WOODWARD 1995) WOODWARD, R.P.: A New Dynamic Contact Angle System. *Pittcon* (Veranst.). 1995
- ³⁰⁴ (WOODWARD 1996) WOODWARD, R.P.: Two-Dimensional Contact Angle and Surface Tension Mapping. *Pittcon* (Veranst.). 1996
- ³⁰⁵ (WOODWARD 2000) WOODWARD, R.P.: Prediction of Adhesion and Wetting from Lewis Acid Base Measurements. *TPOs in Automotive* (Veranst.). 2000
- ³⁰⁶ (WU 2014) WU, X. ; XU, H. ; LU, L. ; ZHAO, H. ; FU, J. ; SHEN, Y. ; XU, P. ; Dong, Y.: PbO₂-modified graphite felt as the positive electrode for an all-vanadium redox flow battery. In: *Journal of Power Sources* 250 (2014) S. 274-278
- ³⁰⁷ (XUE 2009) XUE, F.-Q. ; ZHANG, H.-T. ; WU, C.-X. ; NING, T. ; XU, X.: Performance and mechanism of Prussian blue (PB) modified carbon felt electrode. In: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19 (2009) S. 594-599
- ³⁰⁸ (YANG 2012) YANG, X. ; HAUBOLD, L. ; DEVIVO, G. ; SWAIN, G.M.: Electroanalytical Performance of Nitrogen-Containing Tetrahedral Amorphous Carbon Thin-Film Electrodes. In: *Analytical Chemistry* 84 (2012) Nr. 14, S. 6240-6248
- ³⁰⁹ (YASUHIRO 1987) YASUHIRO, I. (Erf.) ; MAKOTO, I. (Erf.) ; TAKESHI, M. (Erf.): Electrode for liquid circulation type electrolytic container JP000S63200467A, Anmeldedatum 16.02.1987
- ³¹⁰ (YONGRONG 2011) YONGRONG, D. (Erf.) ; MICHIRU, K. (Erf.) ; TAKAHIRO, K. (Erf.) ; TOSHIO, S. (Erf.): Redox Flow Battery CA000002792408A1, Anmeldedatum 08.03.2011
- ³¹¹ (YOO 1999) YOO, K. ; MILLER, B. ; KALISH, R. ; SHI, X.: Electrodes of Nitrogen-Incorporated Tetrahedral Amorphous Carbon: A Novel Thin-Film Electrocatalytic Material with Diamond-like Stability. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 2 (1999) Nr. 5, S. 233-235
- ³¹² (YUTAKA 1983) YUTAKA, H. (Erf.) ; MAMORU, K. (Erf.) ; TOSHIO, S. (Erf.): Electrode for Redox Flow Battery JP000S6025163A, Anmeldedatum 20.07.1983
- ³¹³ (ZENG 2002A) ZENG, A. ; LIU, E. ; TAN, S.N. ; ZHANG, S. ; GAO, J.: Cyclic Voltammetry Studies of Sputtered Nitrogen Doped Diamond-Like Carbon Film Electrodes. In: *Electroanalysis* 14 (2002) Nr. 15-16, S. 1110-1115
- ³¹⁴ (ZENG 2002B) ZENG, A. ; LIU, E. ; ANNERGREN, I.F. ; TAN, S.N. ; ZHANG, S. ; HING, P. ; GAO, J.: EIS capacitance diagnosis of nanoporosity effect on the corrosion protection of DLC films. In: *Diamond and Related Materials* 11 (2002) S. 160-168
- ³¹⁵ (ZENG 2005) ZENG, A. ; YIN, Y. ; BILEK, M. ; MCKENZIE, D.: Ohmic contact to nitrogen doped amorphous carbon films. In: *Surface & Coatings Technology* 198 (2005) S. 202-205
- ³¹⁶ (ZENG 2008) ZENG, A. ; BILEK, M.M.M. ; MCKENZIE, D.R. ; LAY, P.A. ; LA FONTAINE, A. ; KEAST, V.J.: Correlation between film structures and potential limits for hydrogen and oxygen evolutions at a-C:N film electrochemical electrodes. In: *Carbon* 46 (2008) S. 663-670

- ³¹⁷ (ZENG 2014) ZENG, A. ; NETO, V.F. ; GRACIO, J.J. ; FAN, Q.H.: Diamond-like carbon (DLC) films as electrochemical electrodes. In: *Diamond & Related Materials* 43 (2014) S. 12-22
- ³¹⁸ (ZHANG 1992) ZHANG, F. ; ZHANG, N. ; XIE, E. ; YANG, B. ; YANG, Y. ; CHEN, G.: Electrical properties of boron-doped polycrystalline diamond films. In: *Thin Solid Films* 216 (1992) S. 279-282
- ³¹⁹ (ZHANG 2012) ZHANG, M. ; MOORE, M. ; WATSON, J.S. ; ZAWODZINSKI, T.A. ; COUNCE, M.: Capital Cost Sensitivity Analysis of an All-Vanadium Redox-Flow Battery. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012) Nr. 8, S. A1183-A1188
- ³²⁰ (ZOSKI 2007) ZOSKI, C.G. (Hrsg.): *Handbook of Electrochemistry*. Oxford : Elsevier, 2007. – ISBN 978-0-444-51958-0

12 ANHANG

12.1 a-C:H:Me Beschichtungen

Dieser Abschnitt zeigt die Übersicht der untersuchten a-C:H:Me Beschichtungen auf verschiedenen Substraten (Edelstahl 1.4301, 3.7165, 3.3535 und Silizium), bei Schichtdicken (~0,5-10 µm), Dotierungsgehalt (20 at%, 30 at%, 45 at%) und Dotierungselement (Ti, W, V, Cr).

Tabelle 12.1: Übersicht zu a-C:H:Ti-Schichten auf verschiedenen Substraten inkl. Leitfähigkeitswerte (Vierleitermesstechnik) und Haftungswerte (Rockwell)

Schichtdicke [µm]	a-C:H:Ti	Substrat	spezifische Leitfähigkeit* [S cm ⁻¹]	gemessener Widerstand [mΩ]	Haftungs- klasse
0,55	20 at% Ti	1.4301	81,55	5,41	1
1,07	20 at% Ti	1.4301	58,35	7,56	1
1,26	20 at% Ti ^{†‡}	1.4301	60,76	7,26	2
1,74	45 at% Ti	1.4301	54,25	8,13	6
2,10	20 at% Ti	1.4301	82,13	5,37	1,5
2,11	30 at% Ti	1.4301	44,60	9,89	6
3,28	20 at% Ti	1.4301	154,72	2,85	2,5
3,33	20 at% Ti	1.4301	41,91	10,52	4,5
3,53	20 at% Ti [§]	1.4301	42,93	10,27	4
3,88	20 at% Ti [§]	1.4301	47,31	9,32	2,5
5,06	20 at% Ti	1.4301	44,84	9,83	6
6,61	20 at% Ti [§]	1.4301-P ^{**}	1368,46	3,18	4,5
6,61	20 at% Ti [§]	1.4301	86,57	5,09	4,5
9,32	20 at% Ti	1.4301	305,84	1,44	6
0,64	20 at% Ti	3.7165	23,54	18,74	1
0,88	20 at% Ti	3.7165	25,81	17,09	1
1,26	20 at% Ti ^{†‡}	3.7165	10,51	41,97	2
2,00	20 at% Ti	3.7165	27,18	16,23	2
2,02	30 at% Ti	3.7165	31,04	14,21	3,5
2,23	45 at% Ti	3.7165	32,36	13,63	1
2,83	20 at% Ti	3.7165	46,22	9,54	2,5
5,08	20 at% Ti	3.7165	25,81	17,08	3,5
6,61	20 at% Ti [§]	3.7165	115,35	3,82	4,5
9,73	20 at% Ti	3.7165	32,55	13,53	6

* Bezogen auf die Probedicke mit: Deckschicht (variabel), HS (0,2 µm), Gradientschicht (0,2 µm) und Substrat (5 mm)
[†] mit Ag-HS

[‡] Schichten wurden in der Anlage Fraunhofer IST BAS mit RF-Plasma (13,56 MHz) hergestellt

[§] Schichten wurden in der Anlage Fraunhofer IST Tritec hergestellt

** 1.4301-P bezeichnet ein 0,5 mm dickes kaltgewalztes 1.4301 Substrat, dessen Oberfläche nicht poliert wurde

Fortsetzung Tabelle 12.1:

1,89	20 at% Ti	3.3535	88,00	6,96	2
2,98	20 at% Ti	3.3535	290,48	1,65	2
5,24	20 at% Ti	3.3535	40,05	11,96	4
9,91	20 at% Ti	3.3535	92,63	6,42	6
~2	20 at% Ti* [†]	Silizium	2,06 E-03	2,43 E+09	

Tabelle 12.2: Übersicht zu a-C:H:W-Schichten auf verschiedenen Substraten inkl. Leitfähigkeitswerte (Vierleitermesstechnik) und Haftungswerte (Rockwell)

Schichtdicke [μm]	a-C:H:W	Substrat	spezifische Leitfähigkeit [†] [S cm^{-1}]	gemessener Widerstand [$\text{m}\Omega$]	Haftungs- klasse
0,54	20 at% W	1.4301	225,10	1,96	1
0,96	20 at% W	1.4301	395,65	1,12	1
1,95	20 at% W	1.4301	250,60	1,76	1
2,14	30 at% W	1.4301	150,02	2,94	1
2,37	45 at% W	1.4301	678,50	0,65	1
3,15	20 at% W	1.4301	190,48	2,32	1
4,7	20 at% W	1.4301	140,39	3,14	1
11,85	20 at% W	1.4301	121,43	3,63	6
0,54	20 at% W	3.7165	241,09	1,83	1
0,96	20 at% W	3.7165	367,63	1,20	1
1,95	20 at% W	3.7165	1169,93	0,38	1
2,14	30 at% W	3.7165	787,58	0,56	1
2,37	45 at% W	3.7165	228,27	1,93	1
3,15	20 at% W	3.7165	217,22	2,03	1
4,7	20 at% W	3.7165	143,12	3,08	1
11,85	20 at% W	3.7165	240,54	1,83	6
0,54	20 at% W [†]	Silizium	6829,97 [§]	343,66	1
0,96	20 at% W [†]	Silizium	5657,02 [†]	286,78	1
1,95	20 at% W [†]	Silizium	6699,55 [†]	140,14	1

* ohne Ti-HS

[†] Bezogen auf die Probendicke mit: Deckschicht (variabel), HS (0,2 μm), Gradientschicht (0,2 μm) und Substrat (5 mm)[‡] Schichten wurden in der Anlage Fraunhofer IST BAS mit RF-Plasma (13,56 MHz) hergestellt[§] Spezifische Leitfähigkeit bezieht sich auf die Schichtdicke der Deckschicht und der Haftschrift

Tabelle 12.3: Übersicht zu a-C:H:V-Schichten auf verschiedenen Substraten inkl. Leitfähigkeitswerte (Vierleitermesstechnik) und Haftungswerte (Rockwell)

Schichtdicke [μm]	a-C:H:V	Substrat	spezifische Leitfähigkeit* [S cm^{-1}]	gemessener Widerstand [$\text{m}\Omega$]	Haftungs- klasse
0,43	20 at% V	1.4301	114,90	3,84	1
0,96	20 at% V	1.4301	195,20	2,26	1,5
1,88	30 at% V	1.4301	787,63	0,56	1
2,01	20 at% V	1.4301	124,95	3,53	3
2,09	45 at% V	1.4301	495,56	0,89	1
3,05	20 at% V	1.4301	96,28	4,58	4
5,29	20 at% V	1.4301	198,54	2,22	4,5
10,4	20 at% V	1.4301	188,98	2,33	5
0,43	20 at% V	3.7165	222,83	1,98	1
0,96	20 at% V	3.7165	246,45	1,79	1,5
1,88	30 at% V	3.7165	737,58	0,598	1
2,01	20 at% V	3.7165	205,14	2,15	3
2,09	45 at% V	3.7165	306,29	1,44	1
3,05	20 at% V	3.7165	131,24	3,36	4
5,29	20 at% V	3.7165	139,04	3,17	4,5
10,4	20 at% V	3.7165	188,98	2,33	5

Tabelle 12.4: Übersicht zu a-C:H:Cr-Schichten auf verschiedenen Substraten inkl. Leitfähigkeitswerte (Vierleitermesstechnik) und Haftungswerte (Rockwell)

Schichtdicke [μm]	a-C:H:Cr	Substrat	spezifische Leitfähigkeit* [S cm^{-1}]	gemessener Widerstand [$\text{m}\Omega$]	Haftungs- klasse
0,58	20 at% Cr	1.4301	136,59	3,23	4
0,98	20 at% Cr	1.4301	424,18	1,04	1
2,00	30 at% Cr	1.4301	149,51	2,95	2,5
2,10	45 at% Cr	1.4301	178,56	2,47	1
2,14	20 at% Cr	1.4301	245,03	1,8	1
2,85	20 at% Cr	1.4301	135,27	3,26	1
5,23	20 at% Cr	1.4301	306,09	1,44	3
9,05	20 at% Cr	1.4301	153,46	2,87	6
0,58	20 at% Cr	3.7165	82,31	5,36	4
0,98	20 at% Cr	3.7165	424,18	1,04	1
2,00	30 at% Cr	3.7165	302,10	1,46	2,5
2,10	45 at% Cr	3.7165	139,57	3,16	1
2,14	20 at% Cr	3.7165	290,16	1,52	1
2,85	20 at% Cr	3.7165	297,96	1,48	1
5,23	20 at% Cr	3.7165	1001,76	0,44	3
9,05	20 at% Cr	3.7165	444,89	0,99	6

* Bezogen auf die Probendicke mit: Deckschicht (variabel), HS (0,2 μm), Gradientschicht (0,2 μm) und Substrat (5 mm)

12.2 Elektrische Leitfähigkeiten an beschichteten Mikroelektroden

a-C:H:W Schichten wurden auf Mikroelektroden abgeschiedenen und deren Leitfähigkeit an den in Abbildung 12.1 dargestellten Positionen bestimmt.

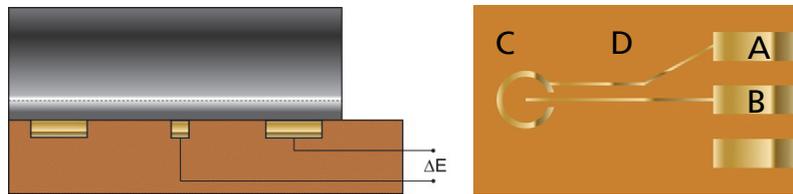


Abbildung 12.1: Beschichtete Mikroelektrode im Schnitt (links) und als Draufsicht (rechts)

Material / Messspitzenanordnung	Ohm'scher Widerstand
Gold A / Gold B	8
Schicht C / Schicht D	3
Gold A / Schicht C	3,9
Gold A / Schicht D	4,6

12.3 Zyklovoltammetrische Untersuchungen

12.3.1 Referenzmaterialien

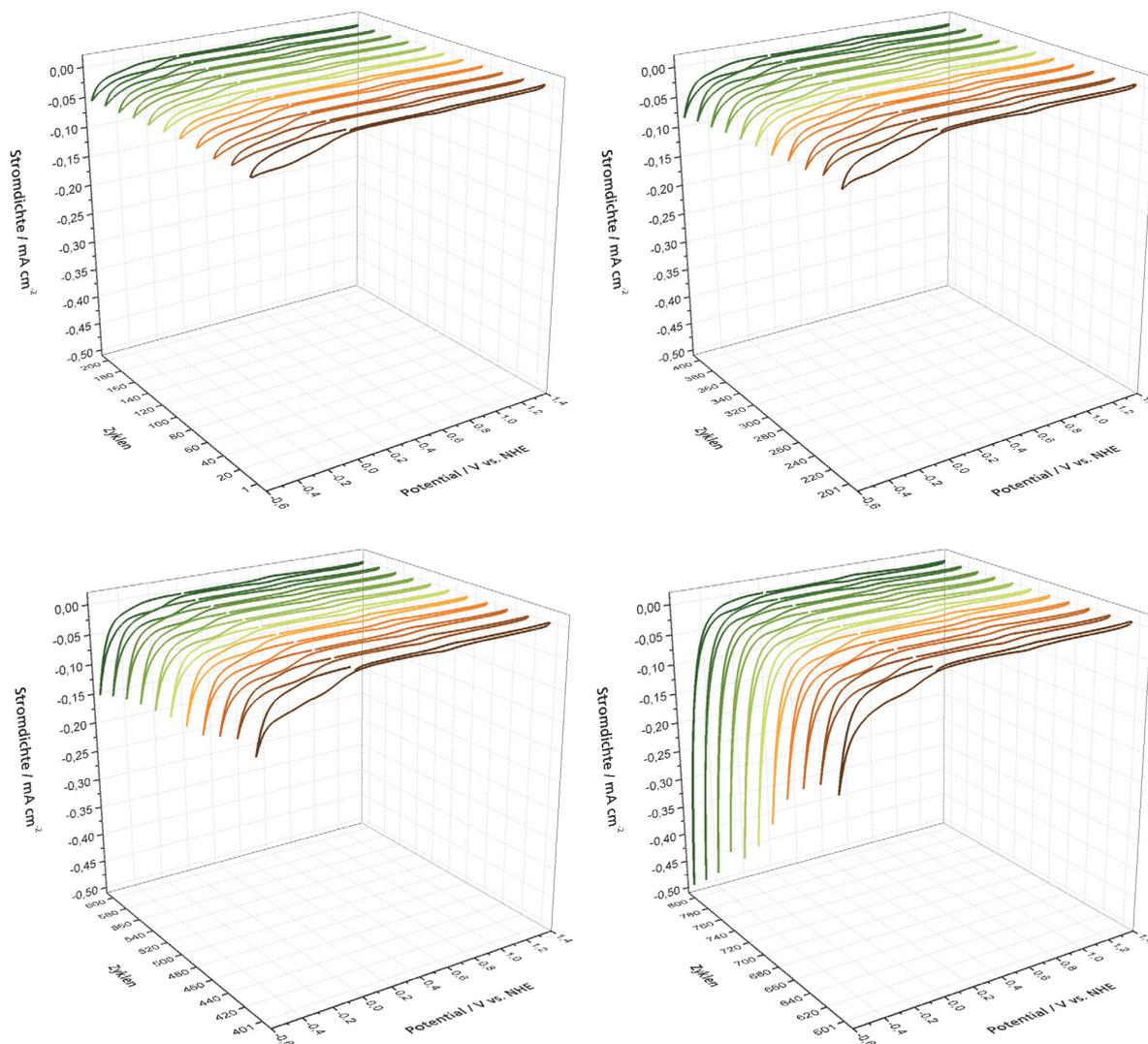


Abbildung 12.2: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen des Graphitkomposits; mit über der z-Achse zunehmenden Zyklenzahl; nach jeweils dem 200., 400. und 600. Zyklus Aufnahme eines Potentialsweeps (siehe Abbildung 4.3); $\frac{dU}{dt} = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\varphi_{\text{anod}} = +1,4 \text{ V vs. NHE}$, $\varphi_{\text{kath}} = -0,6 \text{ V vs. NHE}$

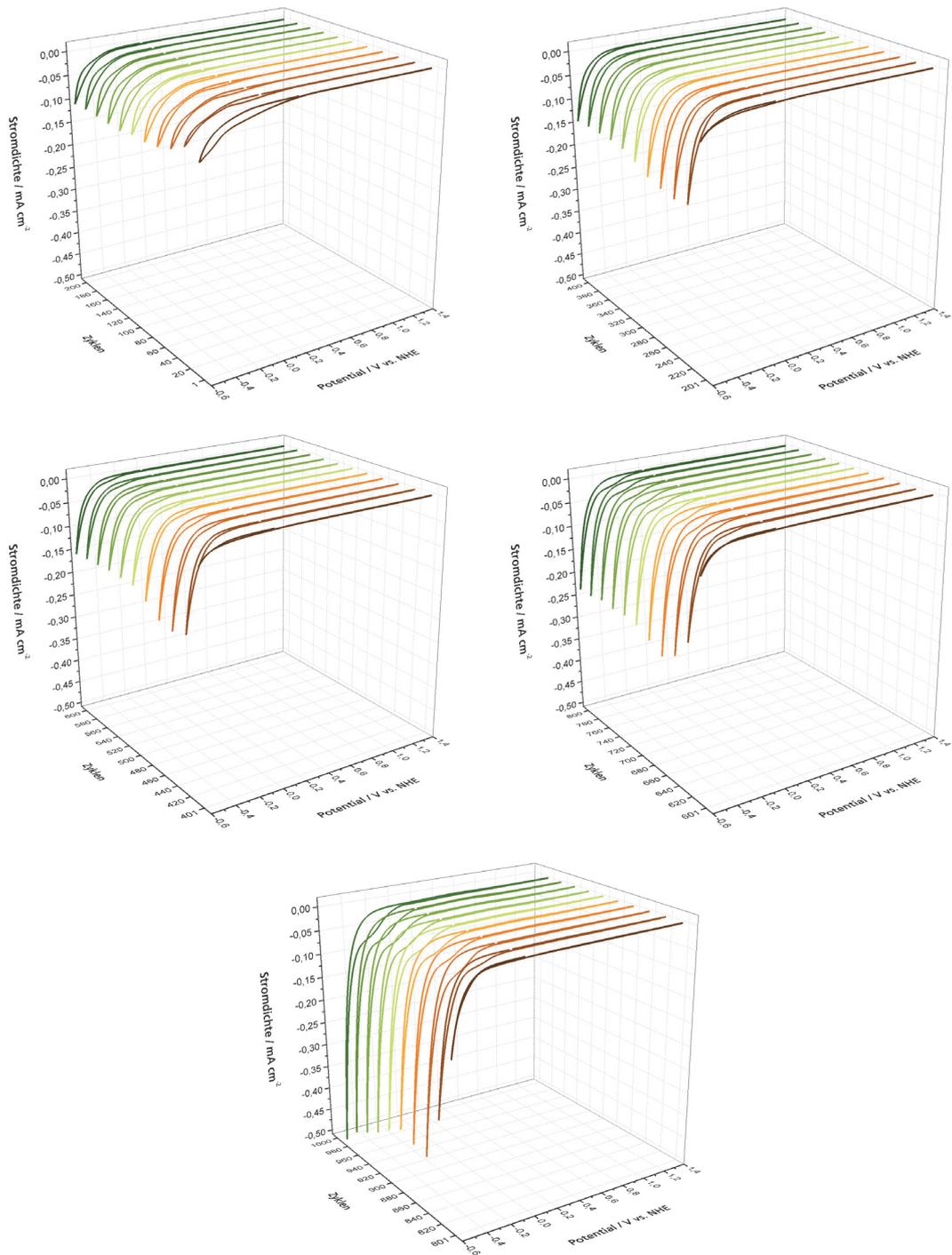


Abbildung 12.3: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen von BDD; mit über der z-Achse zunehmenden Zyklenzahl; nach dem 200., 400., 600. und 800. Zyklus Aufnahme eines Potentialsweeps (siehe Abbildung 4.6); $\frac{dU}{dt} = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\phi_{\text{anod}} = +1,4 \text{ V vs. NHE}$, $\phi_{\text{kath}} = -0,6 \text{ V vs. NHE}$

12.3.2 a-C:H:Ti auf 3.7165

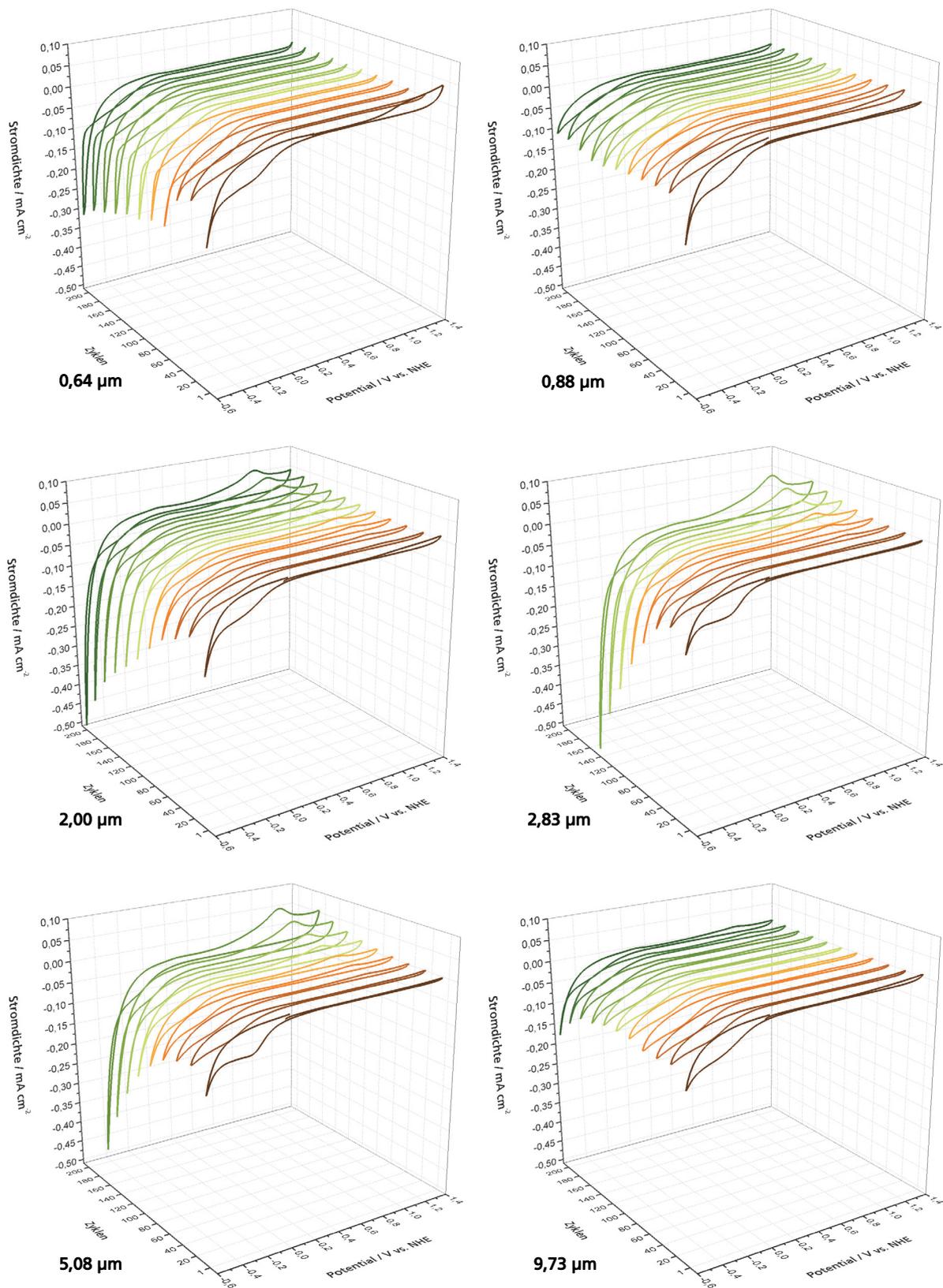


Abbildung 12.4: x,y,z-Darstellung von Zykelvoltammogrammen von a-C:H:Ti Schichten unterschiedlicher Schichtdicken auf 3.7165 mit über die z-Achse zunehmender Zyklenzahl; $\frac{dU}{dt} = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\varphi_{\text{anod}} = +1,4 \text{ V vs. NHE}$ $\varphi_{\text{kath}} = -0,6 \text{ V vs. NHE}$

12.3.3 a-C:H:Ti auf 1.4301-Platte

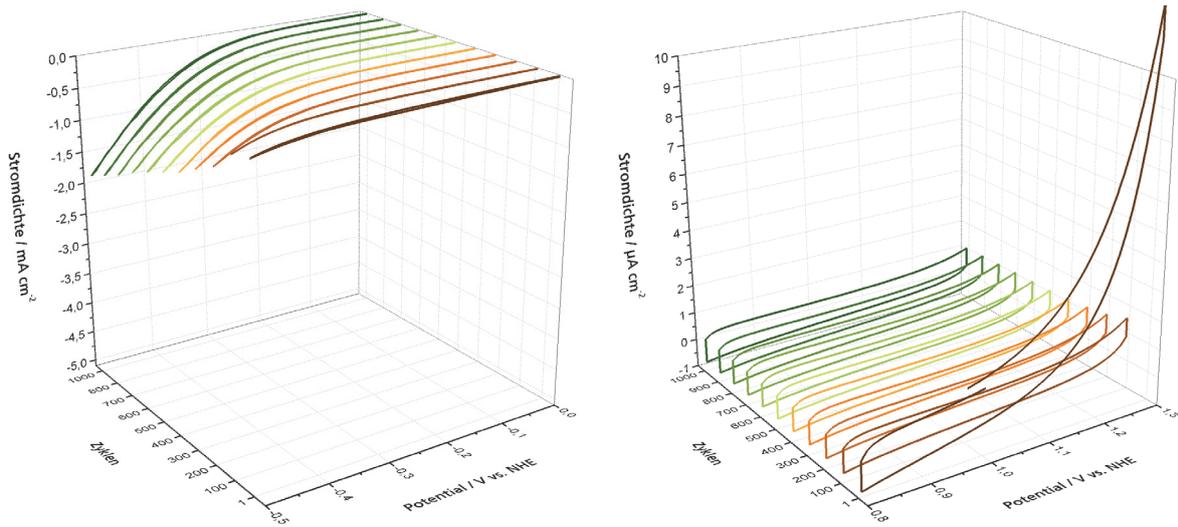


Abbildung 12.5: x,y,z-Darstellung von Zyklovoltammogrammen von 6,61 μm a-C:H:Ti auf 1.4301-Platte mit über die z-Achse zunehmender Zyklenzahl mit $\frac{dU}{dt} = 10 \text{ mV s}^{-1}$; links: kath. Potentialbereich

$\varphi_{\text{anod}} = 0 \text{ V vs. NHE}$, $\varphi_{\text{kath}} = -0,5 \text{ V vs. NHE}$ und rechts: anod. Potentialbereich

$\varphi_{\text{anod}} = 1,3 \text{ V vs. NHE}$, $\varphi_{\text{kath}} = 0,8 \text{ V vs. NHE}$

12.3.4 Oberflächenfunktionalisierung von a-C:H:Me Schichten im Vergleich zum Referenzmaterial

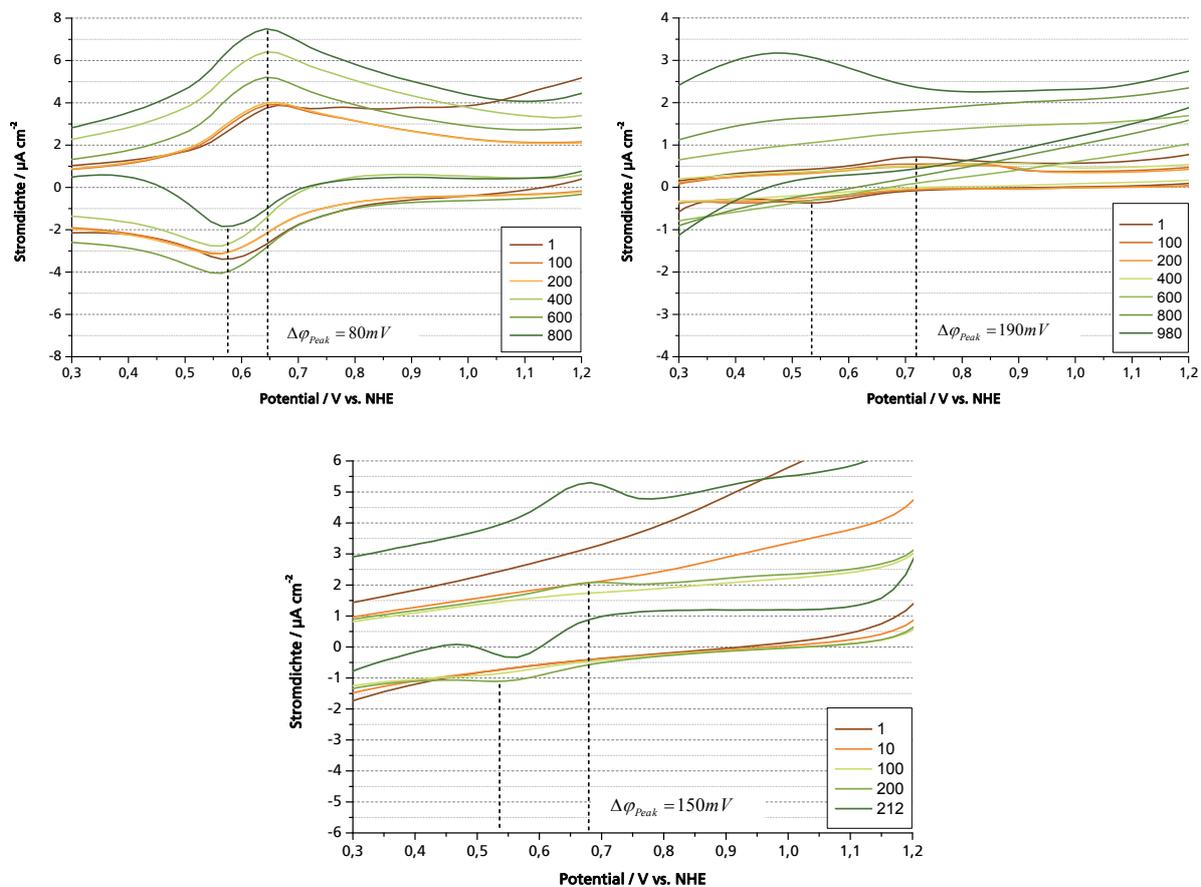


Abbildung 12.6: Zyklovoltammogramme (von links oben nach rechts unten) von Graphitkomposit, BDD und $5,06\ \mu\text{m}$ a-C:H:Ti auf 1.4301 fokussiert auf anodische Potentiale (0,3 V – 1,2 V); Bildung von Oberflächenoxiden nach variierenden Zyklen (siehe dafür die einzelnen Graphen);

mit $\frac{dU}{dt} = 10\ \text{mV s}^{-1}$, $\varphi_{\text{anod}} = +1,4\ \text{V vs. NHE}$ $\varphi_{\text{kath}} = -0,6\ \text{V vs. NHE}$

12.4 Digitale Auflicht-Mikroskopie der a-C:H:Me Schichten

Alle Schichten für a-C:H:W, a-C:H:V und a-C:H:Cr wurden in demselben Prozess auf beiden Substraten abgeschieden, dieses konnten für die a-C:H:Ti Schichten aufgrund mangelnder Befestigungsmöglichkeiten nicht realisiert werden.

12.4.1 a-C:H:Ti

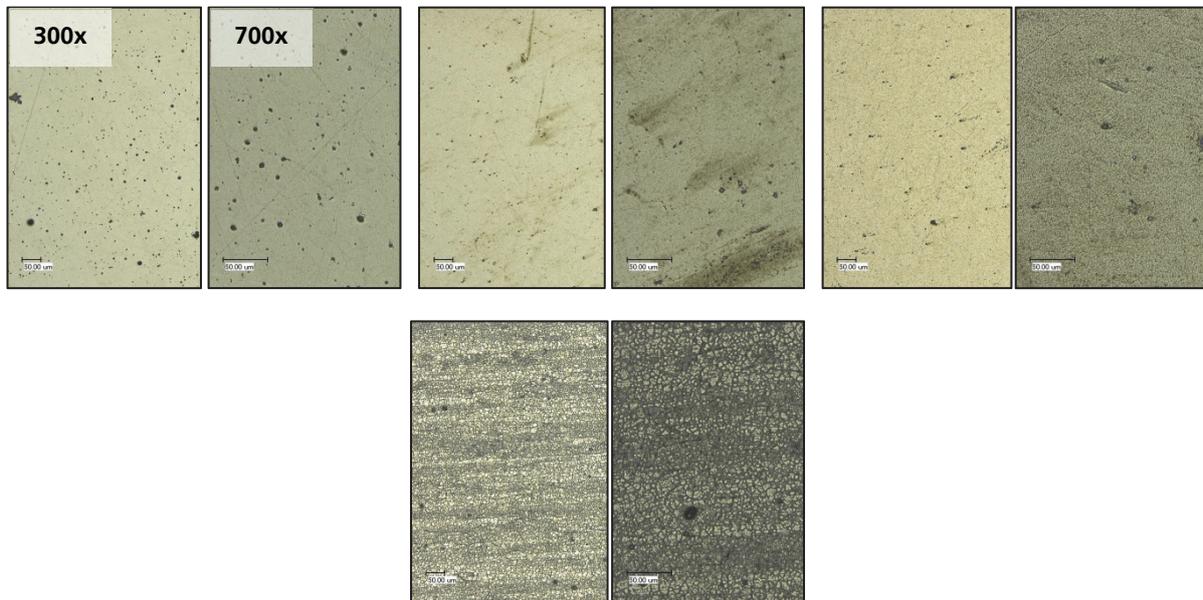
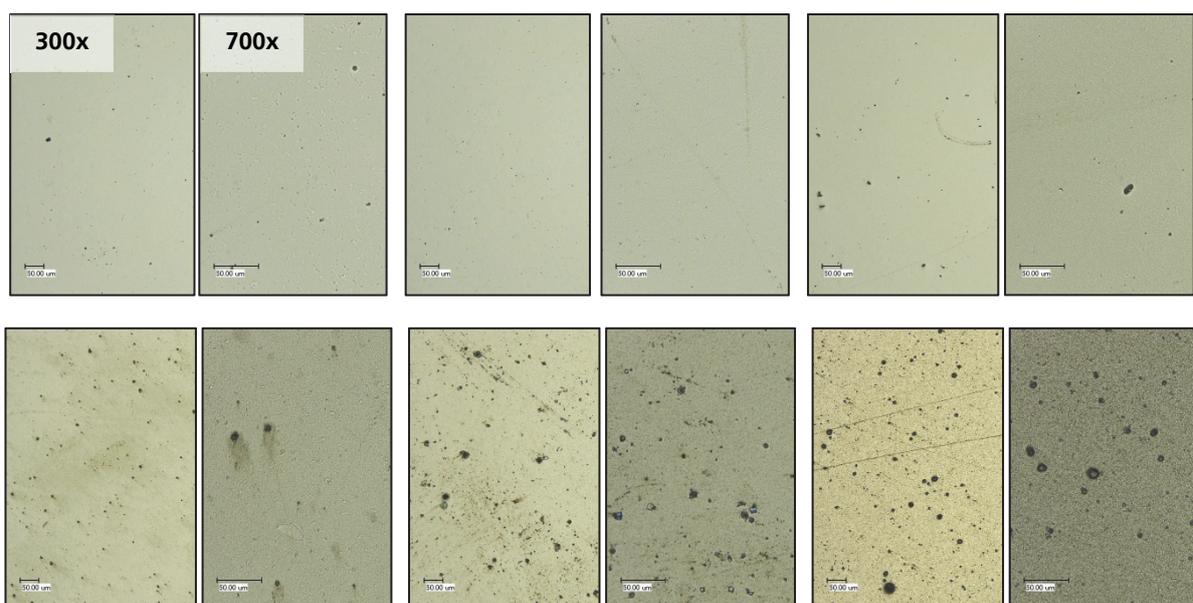


Abbildung 12.7: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen mit jeweils zwei Vergrößerungen von a-C:H:Ti Schichten auf 1.4301 Dotierungsgehalt 20 %; Tritec^{*}: 3,53 µm, 3,88 µm, 6,61 µm und 6,61 µm auf 1.4301-Platte



* Fraunhofer IST Beschichtungsanlage - Tritec

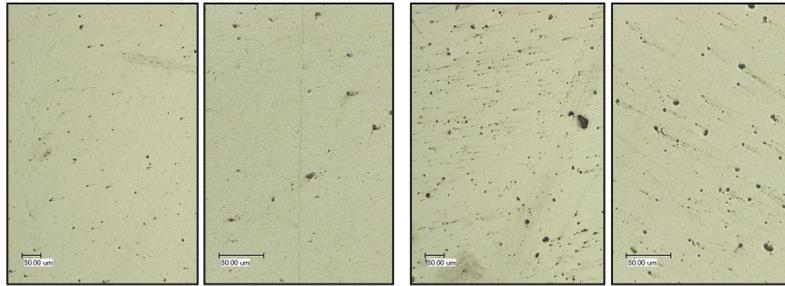


Abbildung 12.8: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:Ti Schichten auf 3.7165 von links oben nach rechts unten mit jeweils zwei Vergrößerungen; Dotierungsgehalt 20 %: 0,64 µm, 0,88 µm, 2,00 µm, 2,83 µm, 5,08 µm, 9,73 µm; 30 %: 2,02 µm, 45 %: 2,23 µm

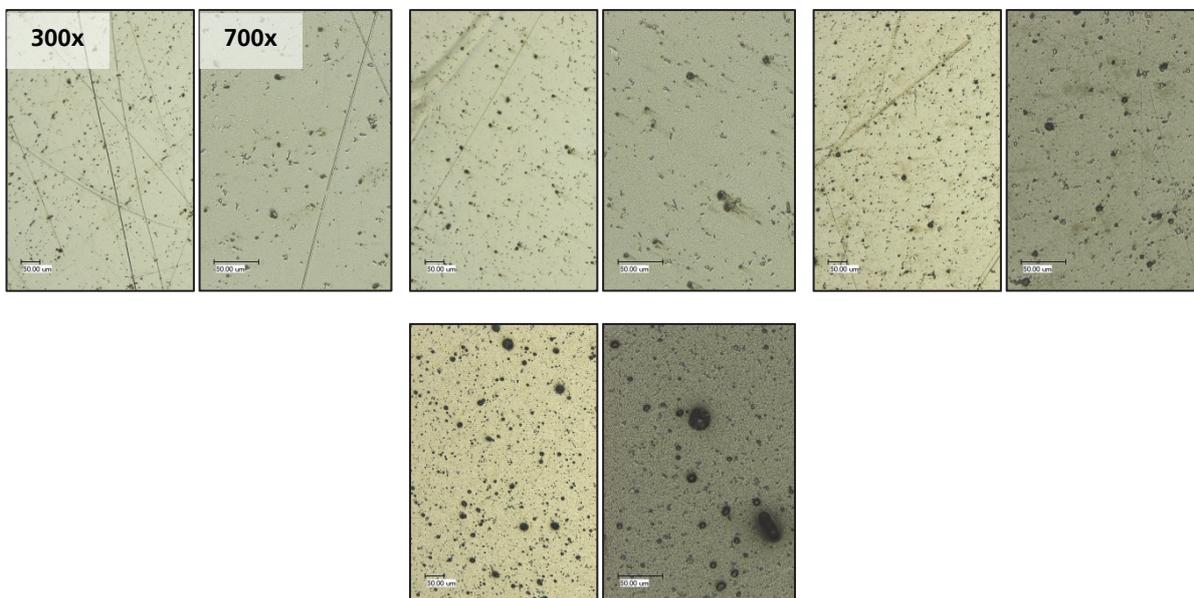


Abbildung 12.9: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:Ti Schichten auf 3.3535 von links oben nach rechts unten mit jeweils zwei Vergrößerungen; Dotierungsgehalt 20 %: 1,89 µm, 2,98 µm, 5,24 µm, 9,91 µm

12.4.2 a-C:H:W

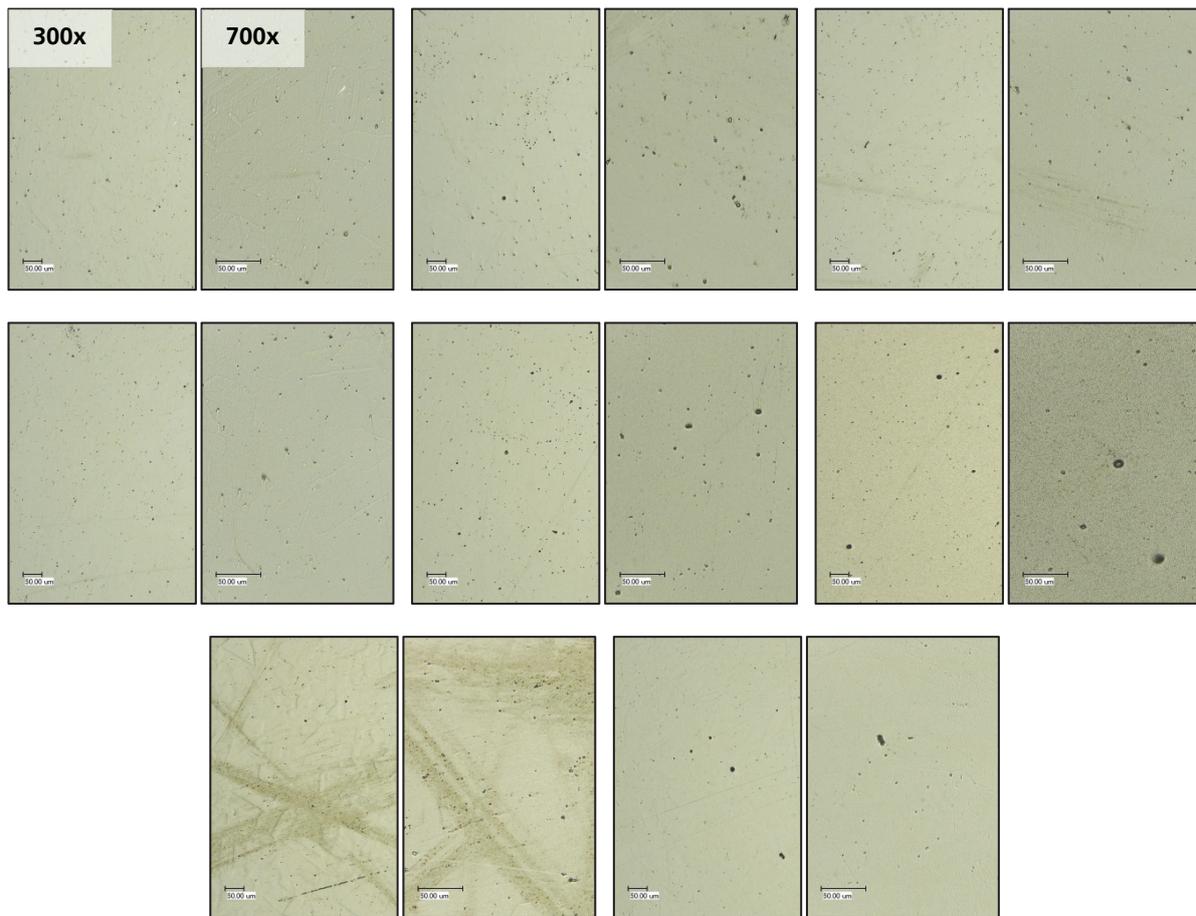
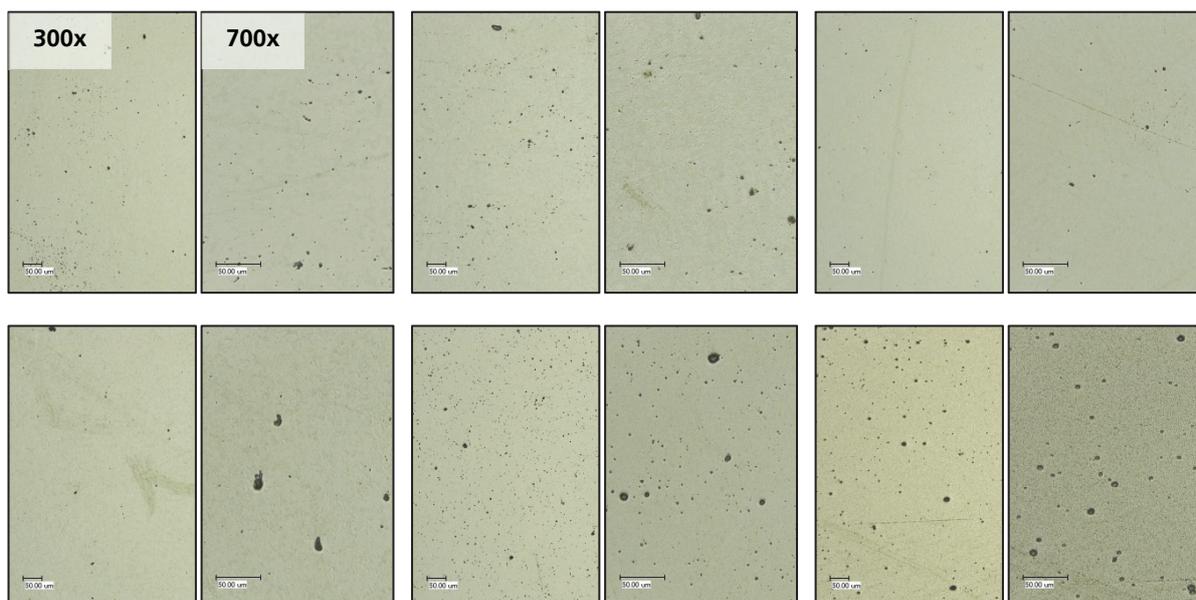


Abbildung 12.10: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:W Schichten auf 1.4301 von links oben nach rechts unten mit jeweils zwei Vergrößerungen; Dotierungsgehalt 20 %: 0,54 µm, 0,96 µm, 1,95 µm, 3,15 µm, 4,70 µm, 11,85 µm; 30 %: 2,14 µm, 45 %: 2,37 µm



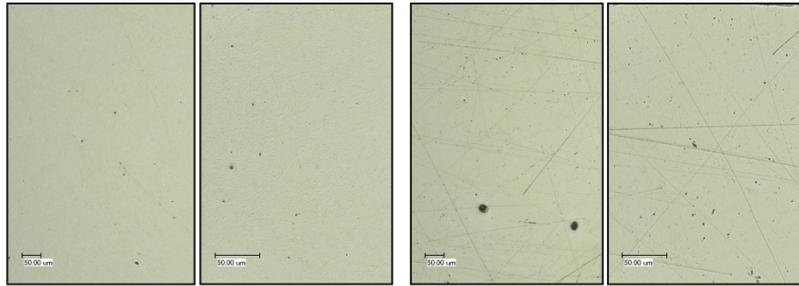


Abbildung 12.11: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:W Schichten auf 3.7165 von links oben nach rechts unten mit jeweils zwei Vergrößerungen; Dotierungsgehalt 20 %: 0,54 µm, 0,96 µm, 1,95 µm, 3,15 µm, 4,70 µm, 11,85 µm; 30 %: 2,14 µm, 45 %: 2,37 µm

12.4.3 a-C:H:V

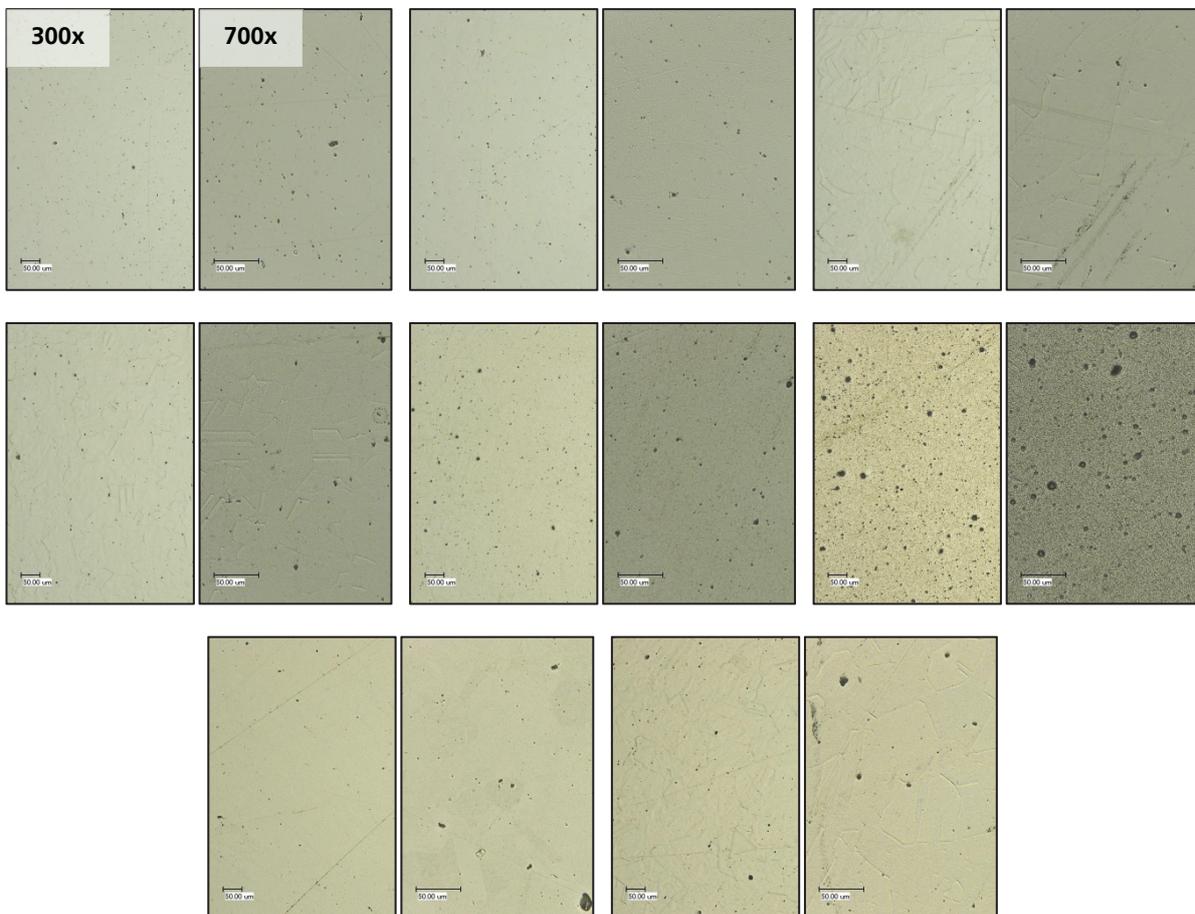


Abbildung 12.12: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:V Schichten auf 1.4301 von links oben nach rechts unten mit jeweils zwei Vergrößerungen; Dotierungsgehalt 20 %: 0,43 µm, 0,96 µm, 2,01 µm, 3,05 µm, 5,29 µm, 10,40 µm; 30 %: 1,88 µm, 45 %: 2,09 µm

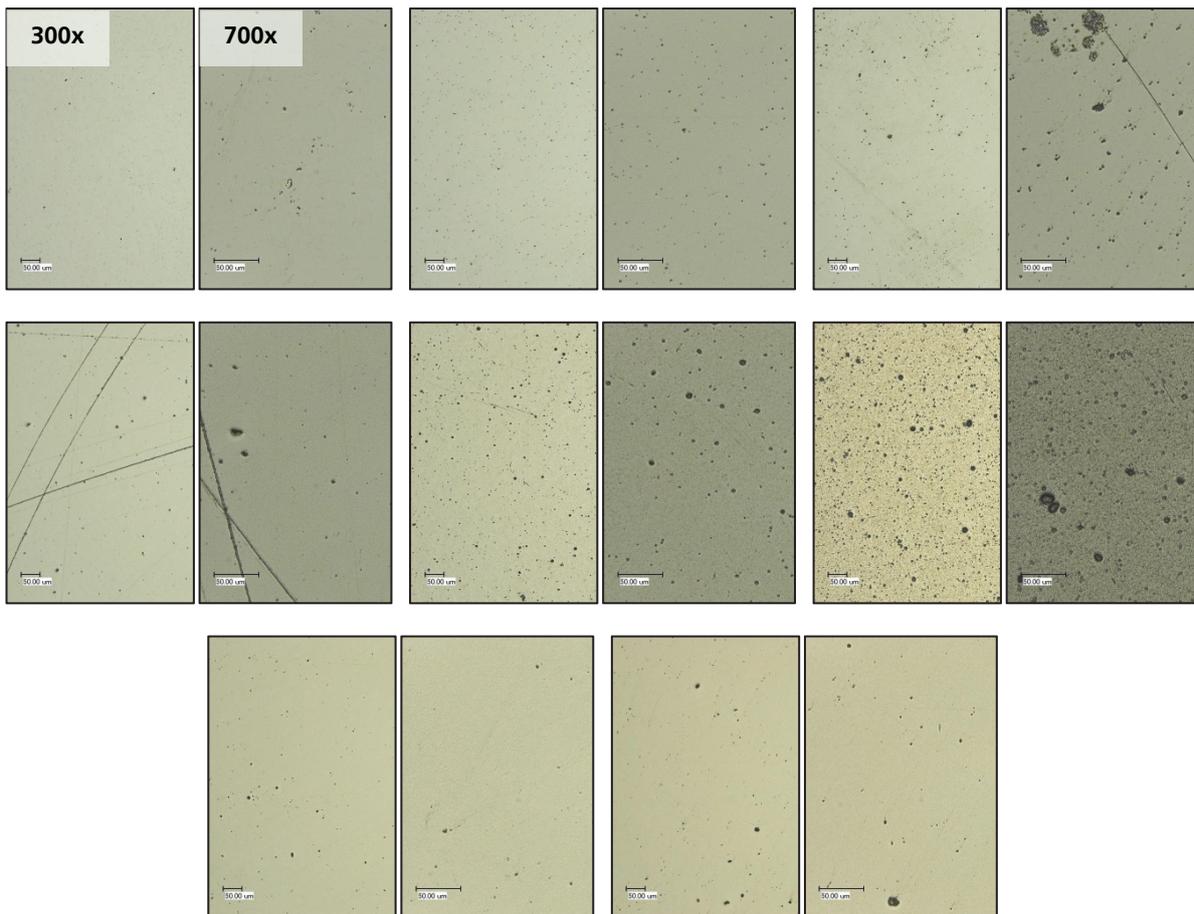
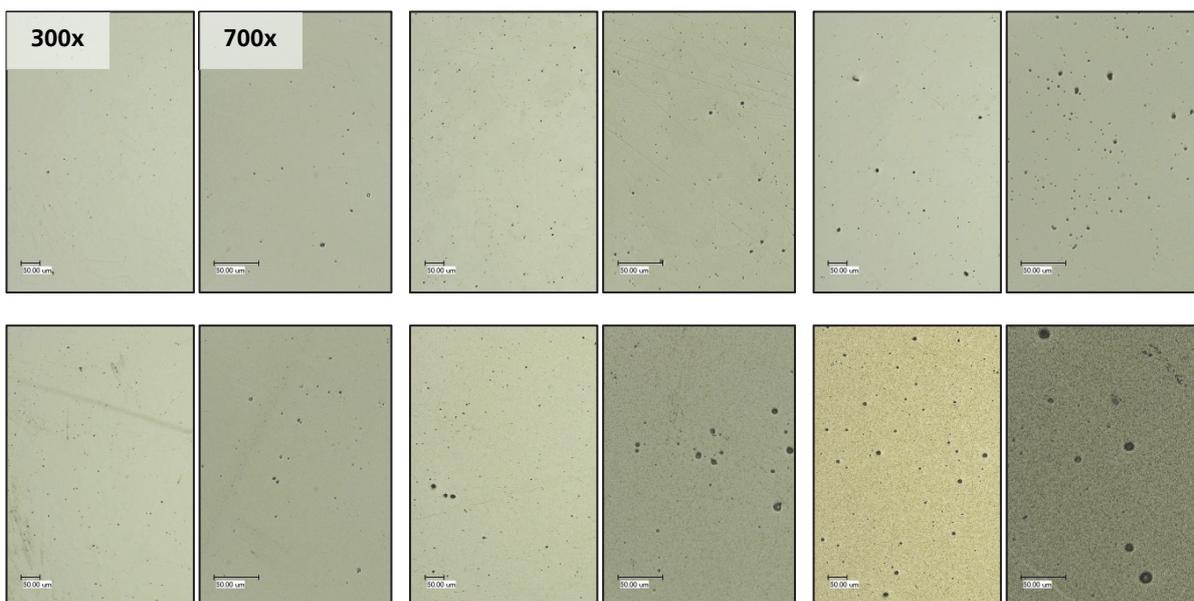


Abbildung 12.13: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:V Schichten auf 3.7165 von links oben nach rechts unten mit jeweils zwei Vergrößerungen; Dotierungsgehalt 20 %: 0,43 µm, 0,96 µm, 2,01 µm, 3,05 µm, 5,29 µm, 10,40 µm; 30 %: 1,88 µm, 45 %: 2,09 µm

12.4.4 a-C:H:Cr



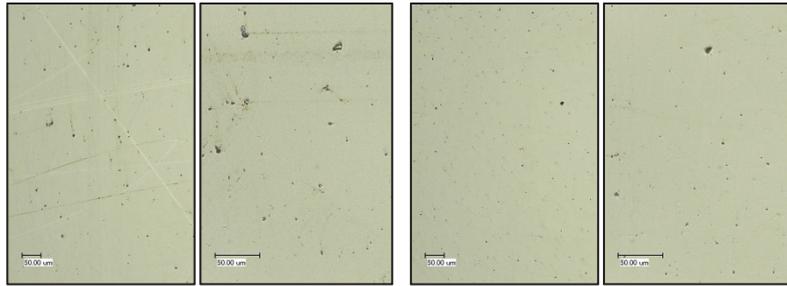


Abbildung 12.14: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:Cr Schichten auf 1.4301 von links oben nach rechts unten mit jeweils zwei Vergrößerungen; Dotierungsgehalt 20 %: 0,58 µm, 0,98 µm, 2,14 µm, 2,85 µm, 5,23 µm, 9,05 µm; 30 %: 2,00 µm, 45 %: 2,10 µm

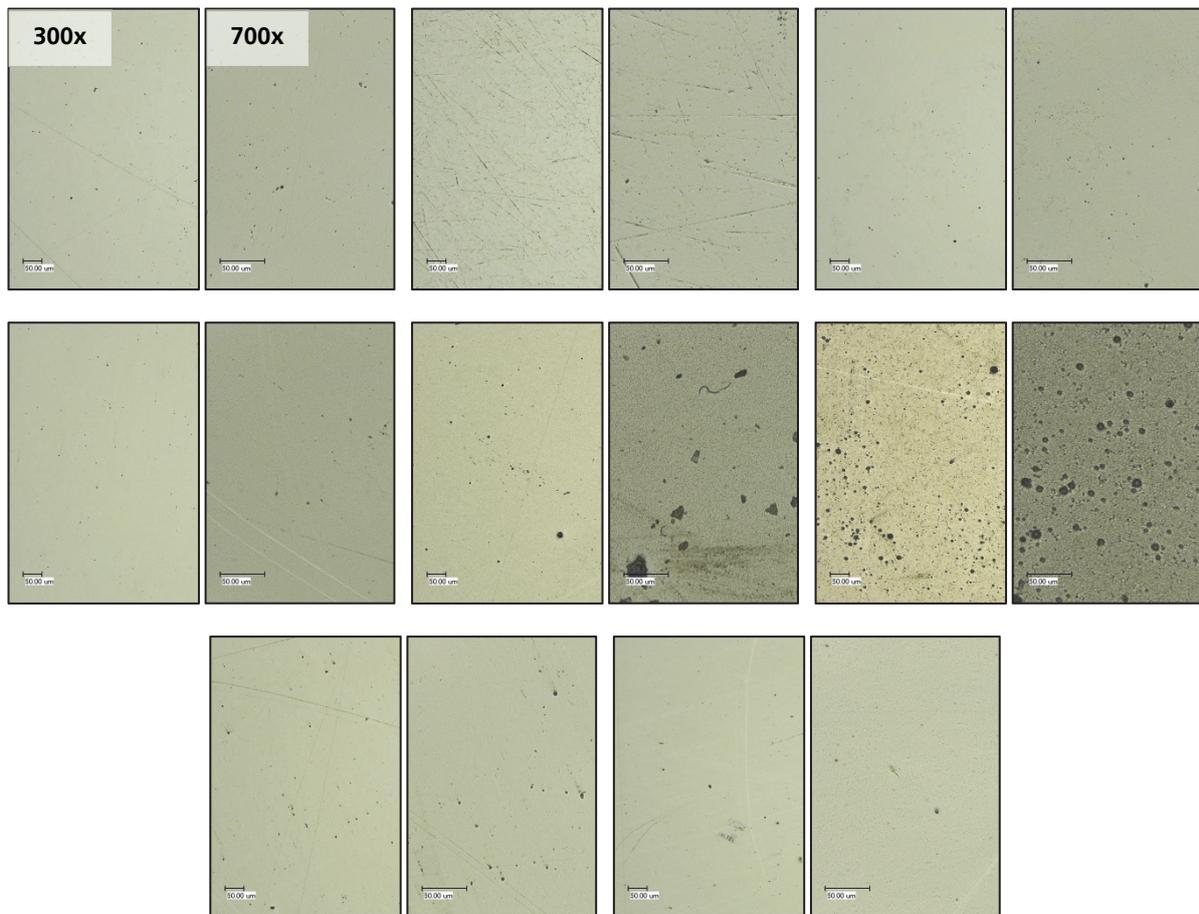


Abbildung 12.15: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen von a-C:H:Cr Schichten auf 3.7165 von links oben nach rechts unten mit jeweils zwei Vergrößerungen; Dotierungsgehalt 20 %: 0,58 µm, 0,98 µm, 2,14 µm, 2,85 µm, 5,23 µm, 9,05 µm; 30 %: 2,00 µm, 45 %: 2,10 µm

12.4.5 a-C:H:Me auf Silizium

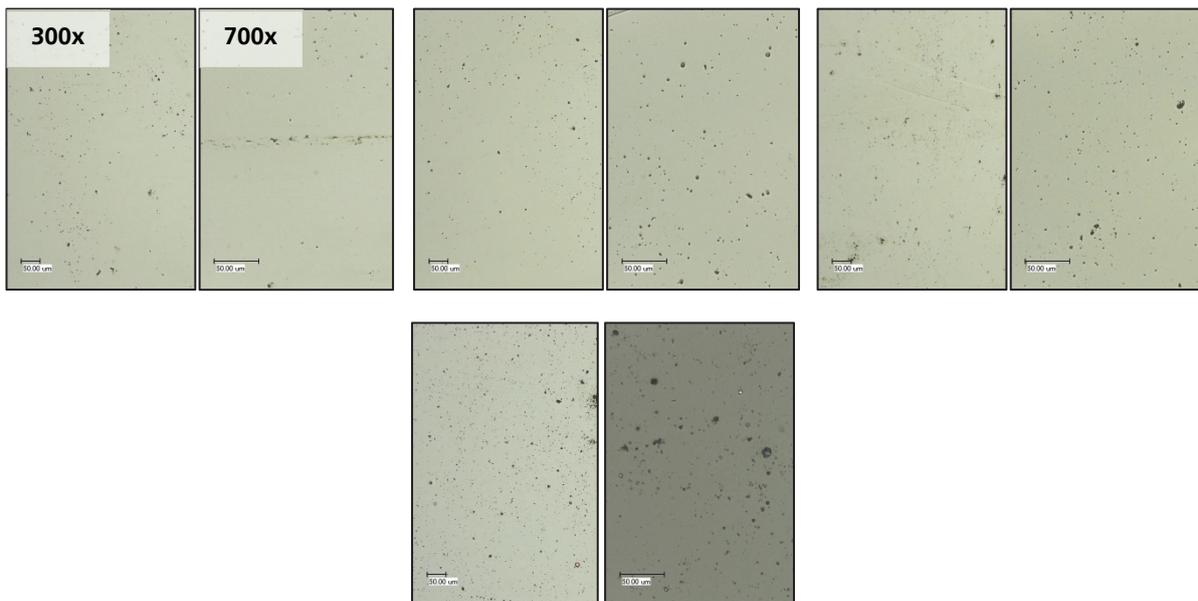


Abbildung 12.16: Ausgewählte repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen mit jeweils zwei Vergrößerungen von a-C:H:Me Schichten auf Silizium für elektrische Untersuchungen; mit 20 % Wolfram inkl. W-HS: 0,54 µm, 0,96 µm, 1,95 µm; mit 20 % Titan ohne HS mit ~2 µm

12.5 Thermogravimetrische Analyse einer a-C:H:W Schicht

Eine 1,95 μm a-C:H:W Schicht mit W-HS auf einem Silizium Substrat wurde von Raumtemperatur bis 900 °C aufgeheizt. Die Schicht zeigt über dem gesamten Temperaturbereich (RT – 850 °C) keine signifikante Reduzierung der Masse.

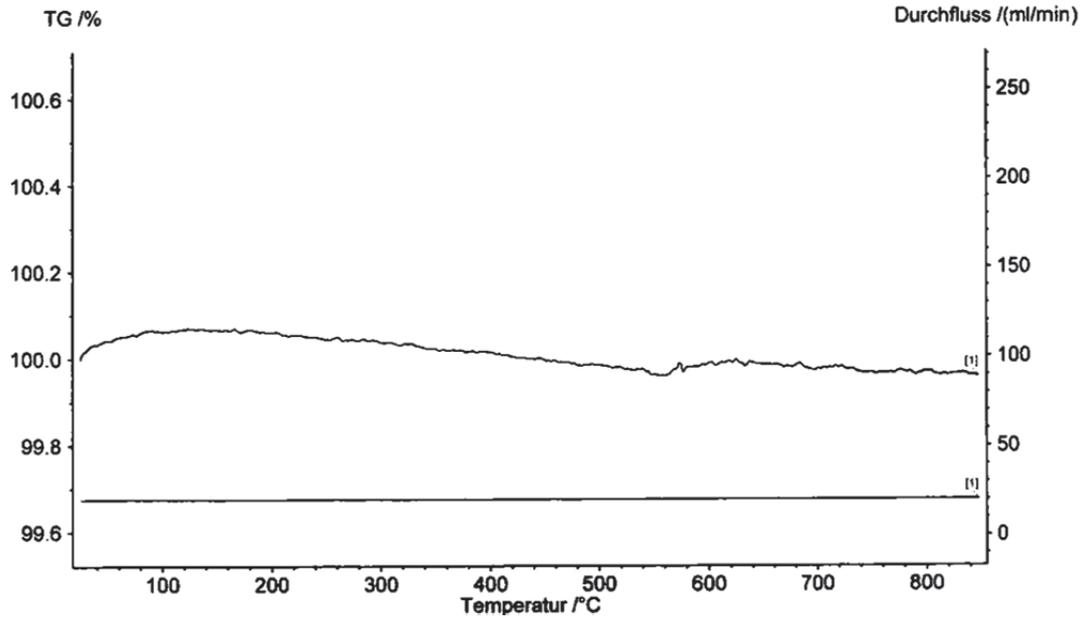
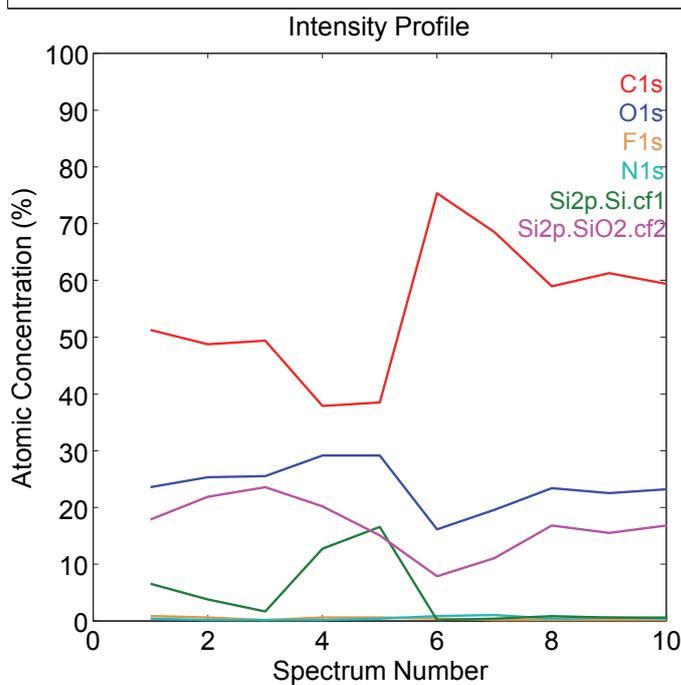
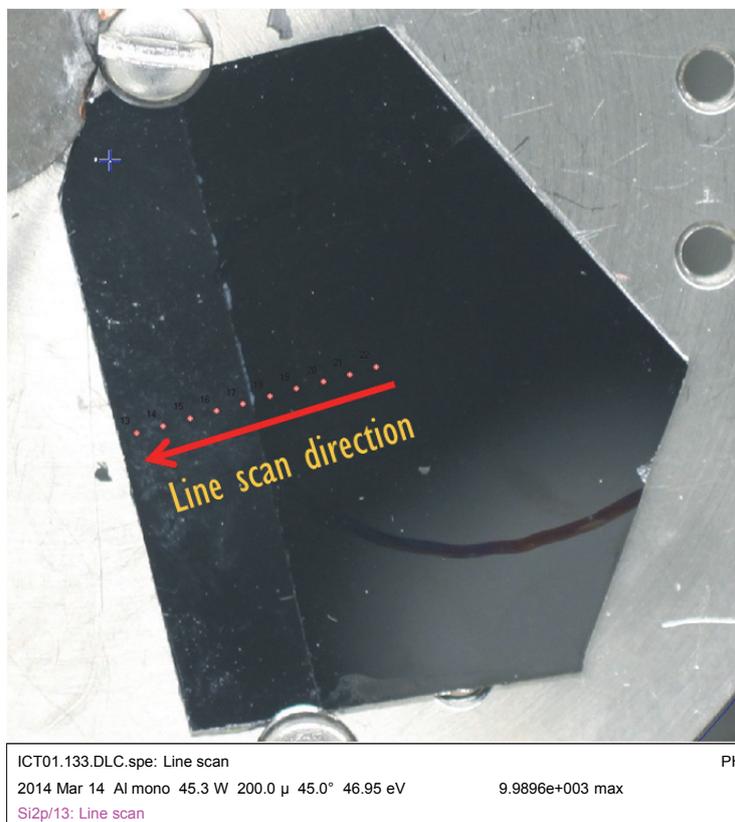


Abbildung 12.17: Thermogravimetrische Analyse mit Sauerstoffspülung einer 1,95 μm a-C:H:W Schicht auf Silizium mit W-HS

Hingegen kann eine geringe Massenzunahme der Probe festgestellt werden. Dieses kann auf die Bildung von Oxiden zurückgeführt werden, wobei Wolfram-, Graphit- und Silizium-Oxide in Frage kommen.

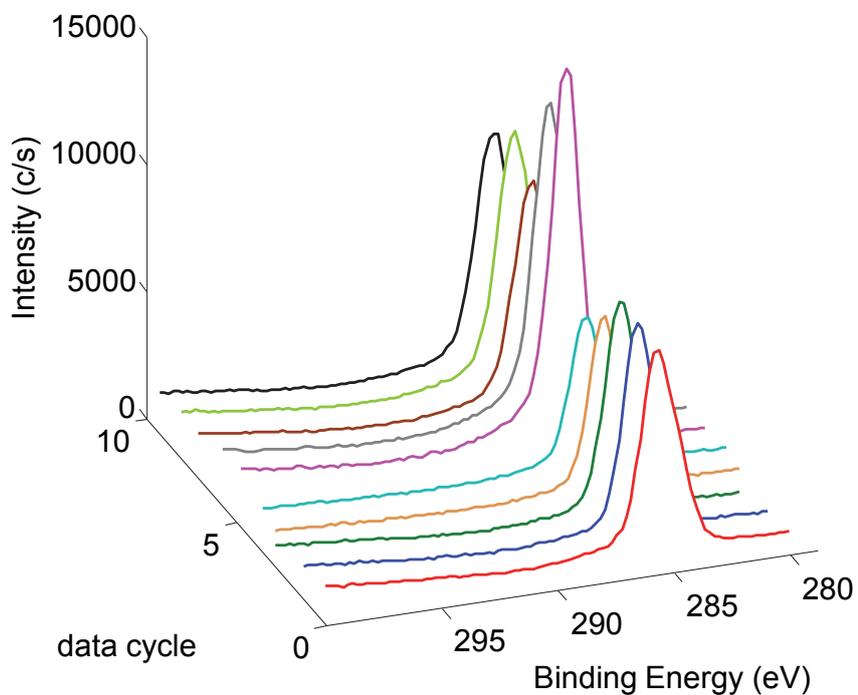
12.6 XPS Untersuchungen an a-C:H:Ti Schichten

Die XPS-Messungen an einer 2 μm a-C:H:Ti Schicht auf Silizium ohne metallische Haftschiicht wurde von der Firma Physical Electronics GmbH durchgeführt. Zur Untersuchung und zum Vergleich der XPS Daten sind ausschließlich die Spektren 1 bis 5 zu betrachten. Wobei das 1. Spektrum im elektrochemisch belasteten Bereich und 5. Spektrum knapp vor den Kleberückständen des leitfähigen Kupferklebebandes liegt.



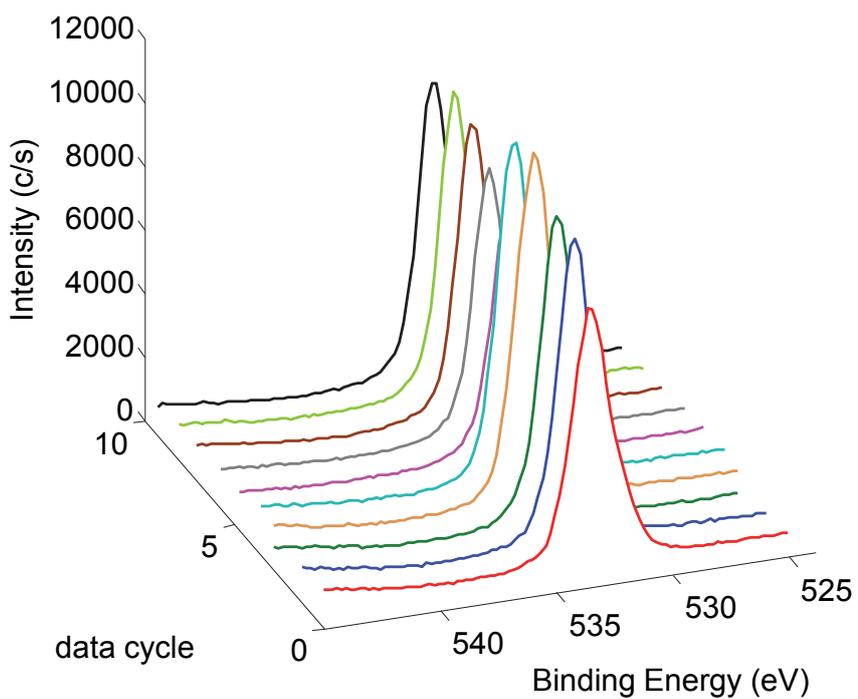
ICT01.142.DLC.spe: Line scan	PHI
2014 Mar 15 Al mono 45.3 W 200.0 μ 45.0° 46.95 eV	9.4256e+003 max
C1s/22: Line scan/1 (Shft)	2.69 min

C1s



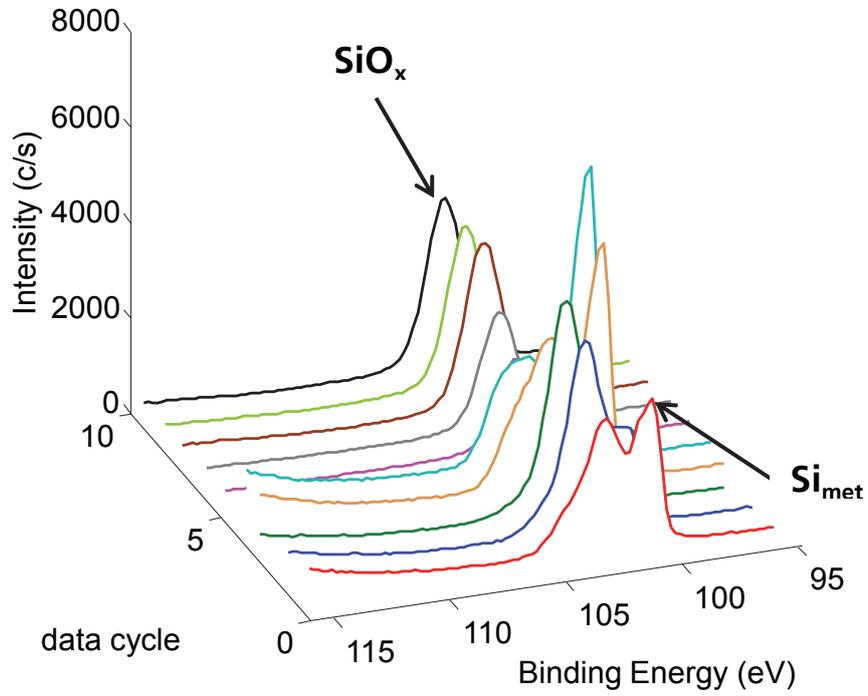
ICT01.142.DLC.spe: Line scan	PHI
2014 Mar 15 Al mono 45.3 W 200.0 μ 45.0° 46.95 eV	1.1210e+004 max
O1s/22: Line scan/1 (Shft)	6.73 min

O1s



ICT01.142.DLC.spe: Line scan
2014 Mar 15 Al mono 45.3 W 200.0 μ 45.0° 46.95 eV 3.7033e+003 max 6.73 min
Si2p/22: Line scan/1 (Shft) PHI

Si2p



12.7 Raman-Spektroskopie – Line und Area Scan

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurden von der Firma Bruker Optics GmbH erstellt.

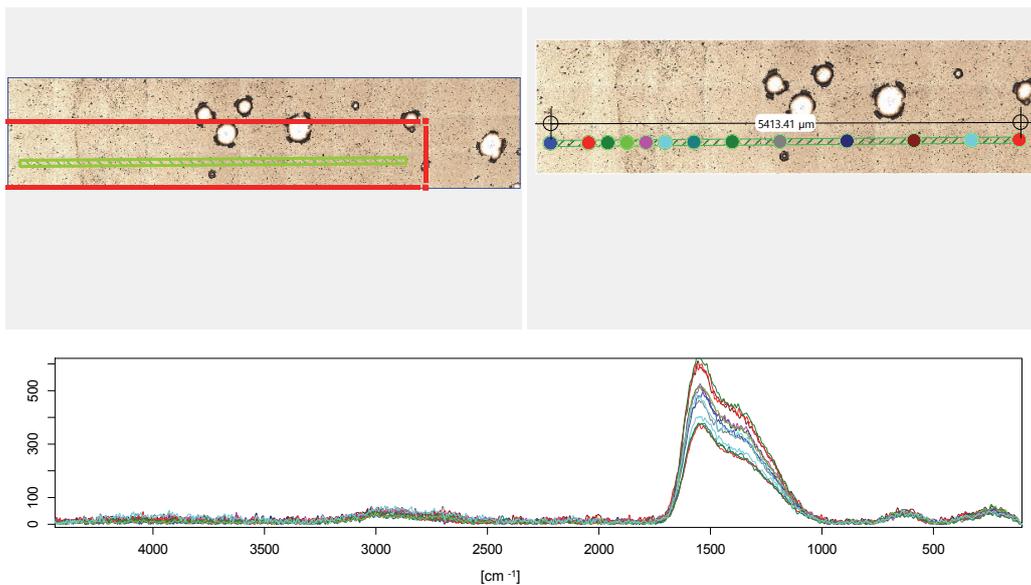
Probe: Me-DLC , Linien-Scan vom äußeren in den inneren Bereich

532nm, ca. 1 mW an d. Probe, Objektiv: 50x Olympus MPLN, Laser-Spot: ca. 2 μm

Integrationszeit: 30x4 sec

Confokale Blende: 50 μm , spektrale Auflösung: ca. 9 cm^{-1}

Line_Scan 50 Messpunkte über ca 5.5 mm, Abstand pro Messpunkt ca. 110 μm



Probe: Me-DLC

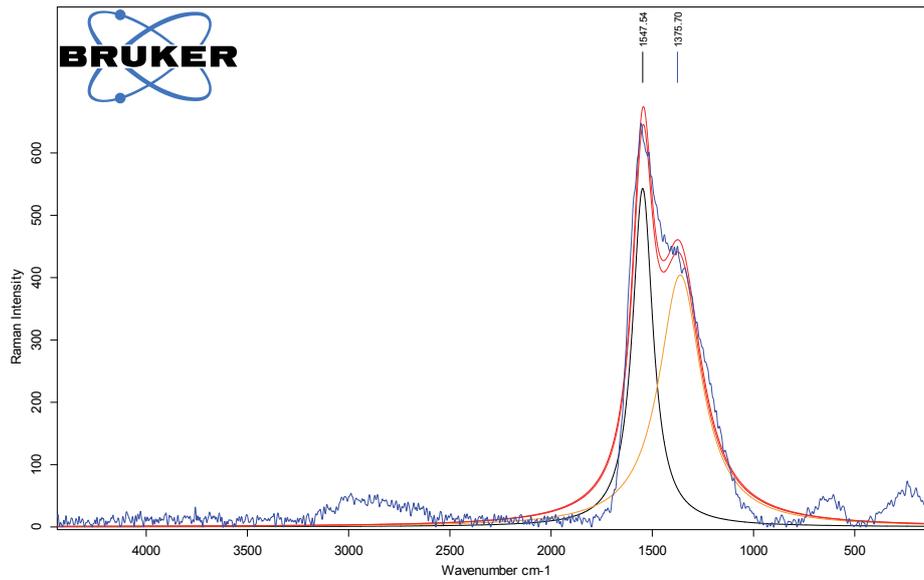
Blaues Spektrum: Beispiel-Spektrum vom Line-Scan

Ergebnis einer Bandensimulationsanalyse mittels OPUS-„Curve-Fit-Programm:

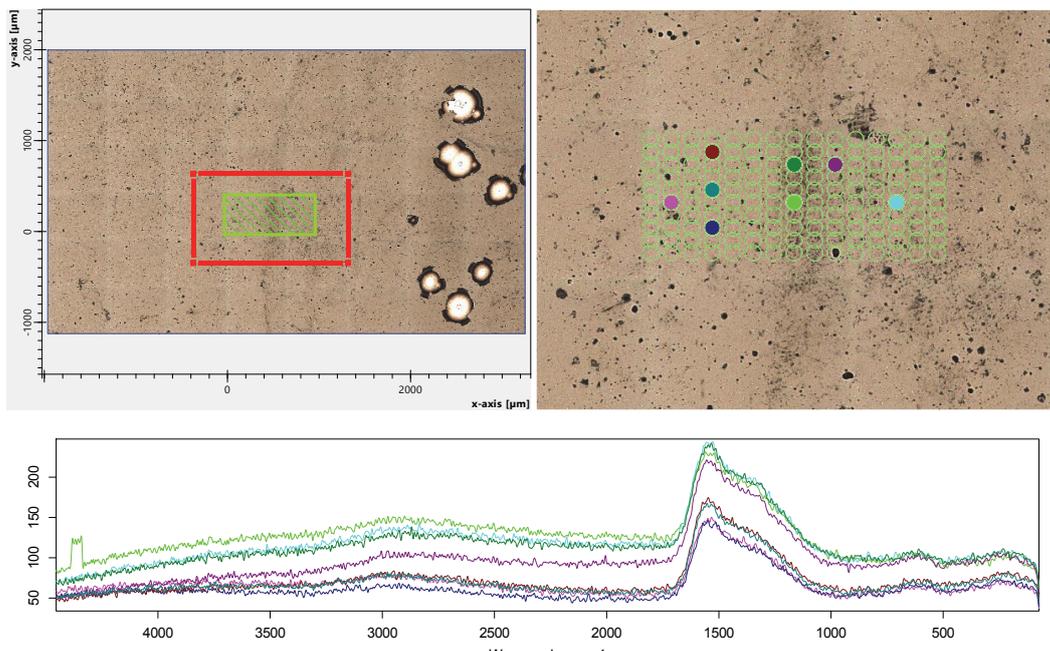
Rote Kurve: Summenkurve

Schwarzes Spektrum: Ergebnis für G-Bande bei 1547 cm^{-1} (100% Lorentz)

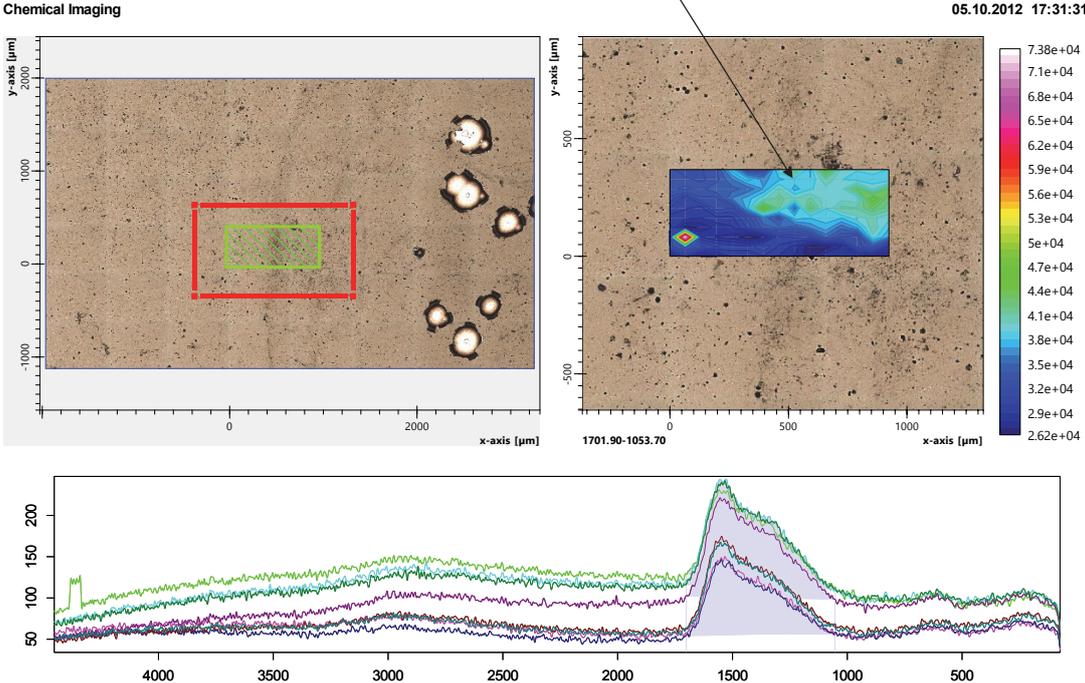
Gelbes Spektrum: Ergebnis für D-Bande bei 1375 cm^{-1} (100% Lorentz)



Probe: Me-DLC , Raman-Mapping äußerer/innerer Bereich
532nm, ca. 1 mW an d. Probe, Objektiv: 50x Olympus MPLN, Laser-Spot: ca. 2 μm
Integrationszeit: 30x4 sec
Confokale Blende: 50 μm , spektrale Auflösung: ca. 9 cm^{-1}



Integration/Verteilung des DLC-Signals über die analysierte Fläche



12.8 Ergebnisse der *in-situ*-Korrosionsanalyse

Dieser Arbeit sind die Aufnahmen als verschiedene Videos auf einer DVD beigefügt.

- Video zur Abbildung 6.4 - -50uAcm2_2MH2SO4_160813_A10.4.5.avi
- Video zur Abbildung 6.5 - Ti-DLC_9,32um 1.4301_1300ul-min-2MH2SO4_cv_-500m_+0m_090414_v2.avi
- Video zur Abbildung 6.9-6.10 - Ti-DLC_9,73um_TiAl6V4_28fps_CV_0_-500_0_50mVs_nach 50min_OCP_100414.avi

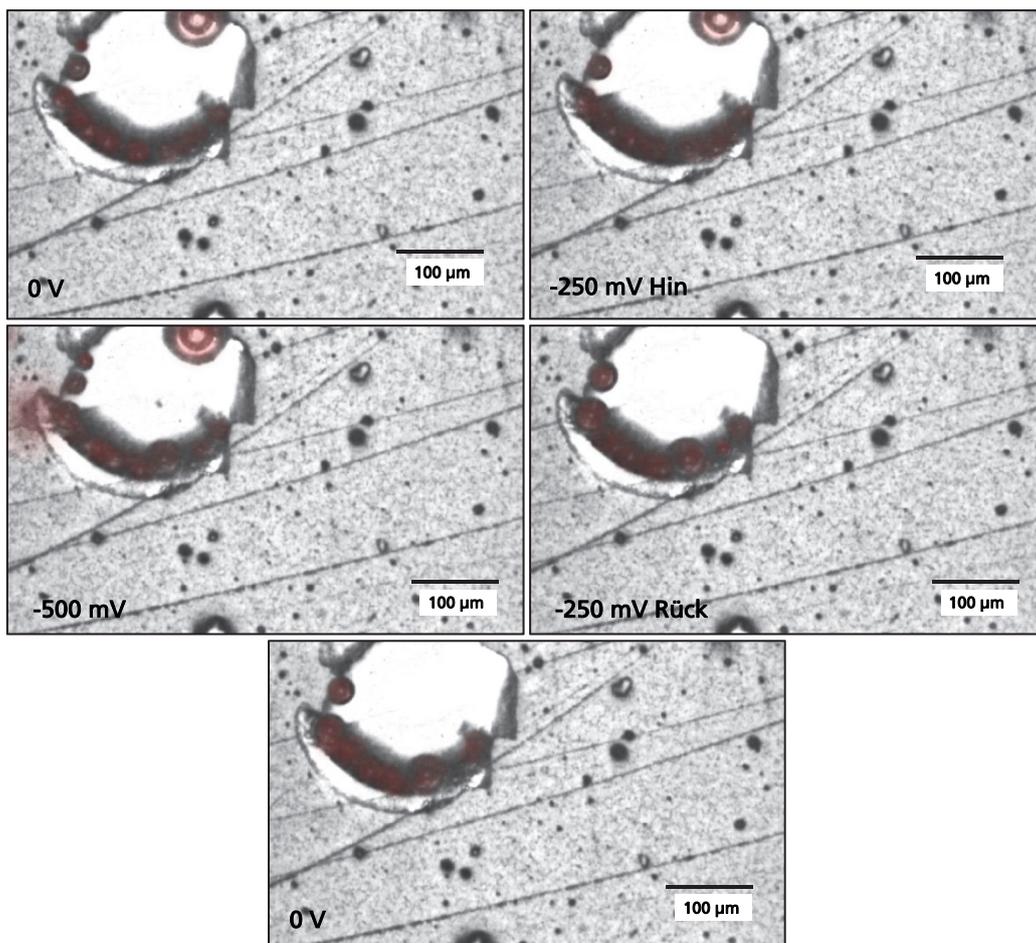


Abbildung 12.18: *in-situ*-Mikroskopie einer 9,73 µm a-C:H:Ti Schicht auf 3.7165 in 2 M H₂SO₄ mit $dV/dt = 2$ ml/min. Zyklus 10 der in Abbildung 6.8 dargestellten Zyklovoltammogramme in Graustufendarstellung; Im Fotobearbeitungsprogramm wurde Wasserstoff rotmarkiert

13 LEBENS LAUF

Persönliche Angaben

Name	Justin Richards
Wohnort	Hamburg
Geburtsort/ -datum	Braunschweig / 03.10.1984
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	Ledig

Beruflicher Werdegang

03/2011 – 03/2015	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Abteilung Angewandte Elektrochemie, Wolfsburg
03/2009 – 02/2011	Technischer Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Abteilung Angewandte Elektrochemie, Wolfsburg/ Pfinztal
09/2008 – 02/2009	Geprüfte wissenschaftliche Hilfskraft am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Abteilung Angewandte Elektrochemie, Wolfsburg

Schulische & akademische Ausbildung

07/2010 – 07/2015	Externer Doktorand am Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Maschinenbau
09/2004 – 10/2008	Student an der Ostfalia Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Wolfsburg
08/2001 – 07/2002	Auslandsschuljahr an der Albion Senior High School, Albion (USA)
09/1997 – 06/2004	Gymnasiast an der Neuen Oberschule, Braunschweig

Für den Auf- und Ausbau der erneuerbaren Energien sind zentrale und dezentrale Zwischenspeicherlösungen unabdingbar. Eine potentielle Technologie ist die All-Vanadium Redox-Flow Batterie. Ein essentieller Schritt für den kommerziellen Durchbruch dieser Batterie-Technologie vom Prototypenstatus zur Serienfertigung ist die Entwicklung eines kostengünstigen, elektrisch hochleitfähigen und elektrochemisch stabilen beschichteten metallischen Materials für die inneren Stromableiter (Bipolarplatten).

Physikochemische Untersuchungen an a-C:H:Me beschichteten metallischen Substraten zeigen deren mögliche Anwendbarkeit als ein alternatives Bipolarplattenmaterial für den Einsatz in wässrigen All-Vanadium-Redox-Flow-Batterien auf. Dabei werden elektrochemische Untersuchungsmethoden mit der optischen Mikroskopie und elektrochemischer Rastermikroskopie kombiniert und das Korrosions- bzw. Degradationsverhalten der beschichteten Proben in Abhängigkeit ihrer Schichtdicke, ihres Dotierungsgehaltes und der Dotierungselemente analysiert.

Die Ergebnisse zeigen mögliche Entstehungsmechanismen von Defekten in den Deckschichten und deren Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der Materialien.

ISSN 0933-0062

Herausgeber:
Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT
Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7
76327 Pfinztal (Berghausen)
Telefon +49 721 4640-0
Telefax +49 721 4640-111
info@ict.fraunhofer.de
www.ict.fraunhofer.de

ISBN 978-3-8396-0911-8

