

Bericht zur Max-Buchner-Forschungsarbeit

„Charakterisierung der Gasblasenentwicklung an Femtosekundenlaser-funktionalisierten Katalysatoren“ (MBFSt-Kennziffer: 3758)

Dr. Thomas Gimpel,
Forschungszentrum Energiespeichertechnologien der TU Clausthal, Goslar

1. Aufgabenstellung und Zielsetzung

In der Arbeitsgruppe wurde die katalytische Aktivität von Femtosekundenlaser-strukturierten Materialien in der alkalischen Wasserelektrolyse sowie in Hydrierreaktionen organischer Flüssigkeiten untersucht [1, 2]. Dabei haben verschiedene Eigenschaften wie z.B. die Benetzbarkeit einen Einfluss auf die Aktivität [3]. Die entstehenden Blasen können ihrerseits die Reaktionsrate limitieren [4]. Jedoch können Rückschlüsse zum Beitrag der jeweiligen Oberflächeneigenschaften auf die Blasenablösung momentan nur schwer gezogen werden. Aus diesem Grund sollte im Rahmen des Max-Buchner-Forschungsstipendiums ein Schaureaktor zur Betrachtung der Blasenbildung und -ablösung an Elektrokatalysatoren entwickelt, diese mittels einer Hochgeschwindigkeitskamera visuell erfasst und teilautomatisiert analysiert werden. Es sollten reaktive Zentren an verschiedenen Katalysatoren identifiziert und das beobachtete Blasenverhalten mit Bezug auf die laserstrukturierten Eigenschaften ausgewertet werden. Weiterhin sollte ein weiterer Schaureaktor für die Dehydrierung flüssig organischer Wasserstoffträger (LOHC) konzipiert werden.

2. Durchgeführter Arbeitsplan

Zur Betrachtung der Blasenbildung während der Elektrolyse wurde ein Schaureaktor mit getrennten Elektrodenräumen entwickelt. Darin können beide Elektroden jeweils von der Vorder- und der Rückseite betrachtet werden. Der gewählte Aufbau (siehe Abbildung 1) ermöglicht eine nahezu vollständige Reproduzierbarkeit der Lage und Beleuchtung der Probe. Die Hochgeschwindigkeitskamera in Kombination mit einem Zoomobjektiv ermöglicht Aufnahmen der gasent-

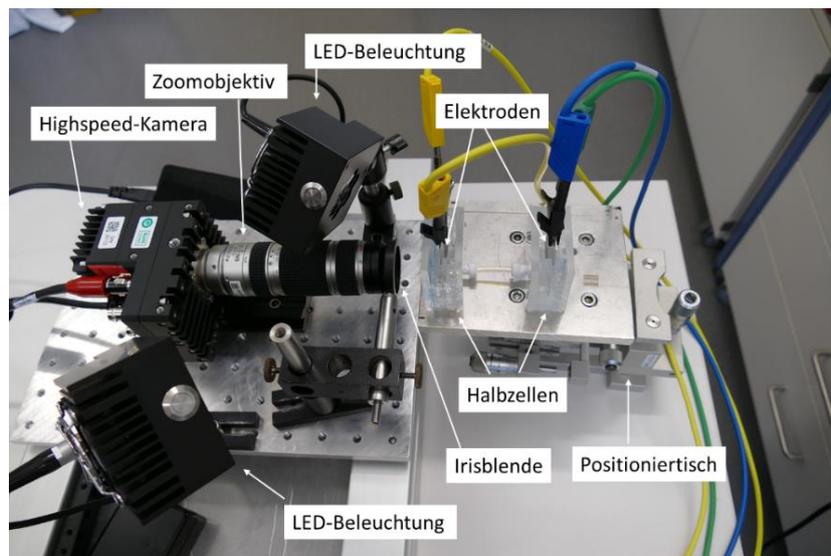


Abbildung 1: Aufbau zur Visualisierung der Gasblasenentstehung.

wickelnden Reaktionen mit 1.280x1.024 Pixel bei 915 Bildern pro Sekunde und einer 200-fachen Vergrößerung. Die Auswertung der Aufnahmen gestaltete sich schwieriger als im Vorfeld geplant. Mittels ImageJ konnte händisch die Größe der Blasen bei Einzelbildern bestimmt werden. Die softwaregestützte Erkennung von Blasen u.a. mittels MATLAB führte nicht zu einem ausreichenden Ergebnis (siehe Abbildung 2 links). Als Weiterentwicklung wurde versucht, ein in MATLAB integriertes KI-System auf unser „Problem“ zu trainieren. Jedoch wurde die angestrebte Erkennungsrate nicht erreicht. Aus diesem Grund wurde entschieden, ein Programm extern entwickeln zu lassen. Hierfür wurde ein faltendes neuronales Netzwerk auf Basis der YOLOv4-Architektur zur Blasenerkennung auf strukturierten Elektroden trainiert (siehe Abbildung 2 rechts).

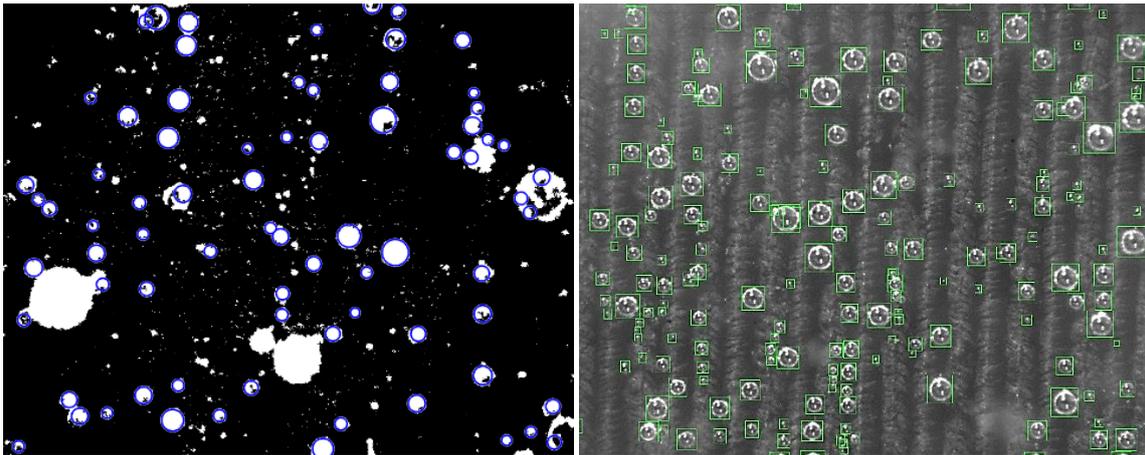


Abbildung 2: Ausgewertete Bilder visualisierter Blasen aus der Videosequenz einer Wasserelektrolyse; links softwaregestützt mittels MATLAB und rechts KI-basiert mittels Neuronalem Netzwerk.

Parallel zu den verschiedenen Auswertansätzen wurde ein Konzept für einen Dehydrierungsreaktor entwickelt (siehe Abbildung 3). Die Blasenbildung auf einer laserstrukturierten Oberfläche kann durch ein Quarzglasfenster beobachtet werden. Über Heizpatronen wird die nötige Wärme für den endothermen Prozess der Dehydrierung erzeugt. Eine externe Temperatursteuerung übernimmt die Regelung der Heizpatronen. Die Probenhalterung wird seitlich über einen Flansch in den Innenraum eingeführt. Mit einem Manometer und einem Überdruckventil erfolgt die Druckregulation. Tatsächlich wurde innerhalb des Förderzeitraums ein BMWi-gefördertes Projekt bewilligt, in dem dieser Reaktor verwirklicht wird. Die Erkenntnisse aus dem Max-Büchner-Stipendium für die Blasenentwicklung bei der Elektrolyse sind hilfreich für die Übertragung auf die Hydrierreaktion an LOHCs.

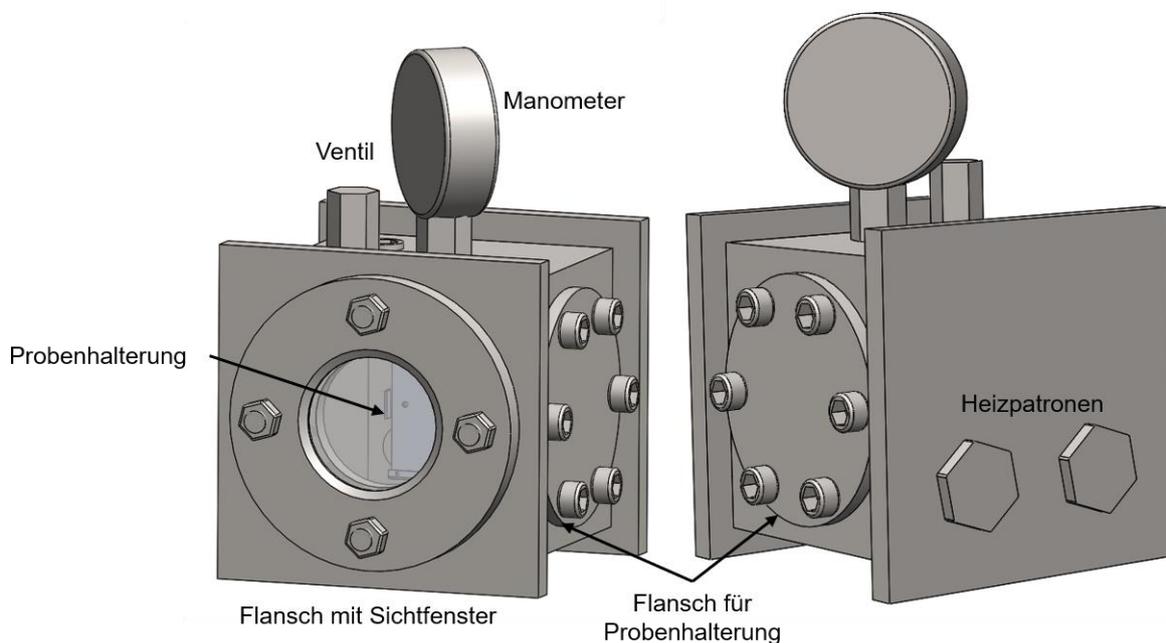


Abbildung 3: Konzept des Dehydrierungsreaktors für flüssig organische Wasserstoffträger zur Visualisierung der Gasblasenentstehung an Flächenkatalysatoren.

3. Ergebnisse

Bei der Betrachtung der Blasenbildung während der Elektrolyse wurde gezeigt, dass die Oberflächenstrukturierung der Nickelelektroden zu einer Steigerung der Blasenbildung und -ablösung führt, wodurch die Effizienz der Wasserelektrolyse steigt. Dabei zeigen stark strukturierte

Elektroden eine höhere Aktivität. Besonders tiefe Punktstrukturen bewirken eine deutliche Steigerung der Gasblasenentstehung im Vergleich zu unbehandelten Nickelelektroden. Werden diese Punkte über die Fläche der Elektrode nebeneinander platziert, kann die Performanz der Elektrode deutlich verbessert werden (siehe Abbildung 4). Die automatische Auswertung der Blasencharakteristik war die größte Herausforderung. Aus diesem Grund wurde im Rahmen des Stipendiums die Entwicklung eines Programms beauftragt. Die automatische zeitliche Vermessung und Nachverfolgung der Gasblasen ist mittlerweile realisiert und erlaubt die Quantifizierung der dargestellten Ergebnisse. Diese Vorarbeiten sind zur weiteren Forschung in einen DFG-Projektantrag eingeflossen.

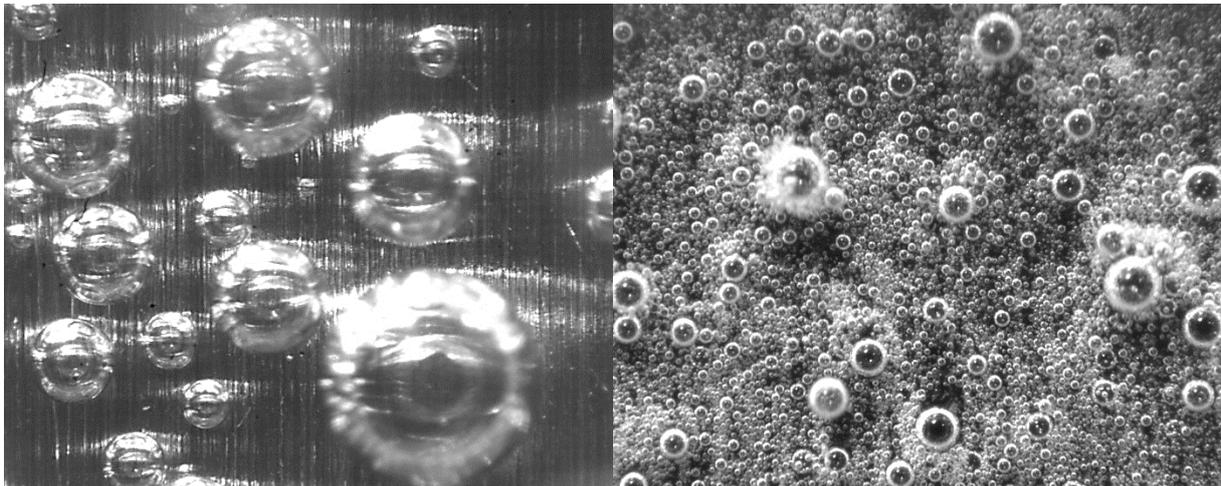


Abbildung 4: Vergleich einer unbehandelten Nickelelektrode links mit einer laserfunktionalisierten Nickelelektrode rechts.

4. Fazit

Durch die Mittel des Stipendiums gelang es Laserprozesstechnik, KI-basierte automatische Bildauswertung und elektrochemische Verfahrenstechnik in einem explorierenden Ansatz interdisziplinär zu kombinieren. Wichtige Vorarbeiten für ein im Förderzeitraum bewilligtes BMWi-Projekt und ein beantragtes DFG-Folgeprojekt wurden durchgeführt. Die gewonnenen Erkenntnisse beeinflussen bereits die aktuelle Funktionalisierung von Flächenkatalysatoren mittels Femtosekundenlaser. Weiterhin werden sie zukünftig einen Beitrag zur fluiddynamischen und chemischen Modellierung von Flächenkatalysatoren blasenbildender chemischer Reaktionen leisten.

5. Literatur

- [1] A. Gabler *et al.*, "Ultrashort-pulse laser structured titanium surfaces with sputter-coated platinum catalyst as hydrogen evolution electrodes for alkaline water electrolysis," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 43, no. 15, pp. 7216–7226, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.130.
- [2] M. Koj, T. Gimpel, W. Schade, and T. Turek, "Laser structured nickel-iron electrodes for oxygen evolution in alkaline water electrolysis," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, no. 25, pp. 12671–12684, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.030.
- [3] G. B. Darband, M. Aliofkhazraei, and S. Shanmugam, "Recent advances in methods and technologies for enhancing bubble detachment during electrochemical water splitting," *Renew. sustain. energy rev.*, vol. 114, p. 109300, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109300.
- [4] K. Zeng and D. Zhang, "Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 3, pp. 307–326, 2010, doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.002.