

Femtosekundenlaser-induzierte periodische Nanooberflächenstrukturierung auf porösen Nickeltransportschichten zum Einsatz in alkalischen Membran-Wasserelektrolyseuren

Autor: ¹Haujin Salih, ¹Maximilian Cieluch, ¹Norbert Kazamer, ¹Florian Wirkert, ²Cemal Esen, ¹Michael Brodmann
¹Westfälische Hochschule Gelsenkirchen Bocholt Recklinghausen, Westfälisches Energieinstitut, Gelsenkirchen
²Ruhr Universität Bochum, Universitätsstr. 150, 44801 Bochum

Motivation/Hintergrund

Anionenaustauschmembran (AEM)-Elektrolyseure repräsentieren einen signifikanten Fortschritt in der nachhaltigen Energiegewinnung, indem sie effizient Wasser in Wasserstoff umwandeln. Diese Technologie ist von zentraler Bedeutung, da sie das Potenzial besitzt, die Wasserstoffproduktion kosteneffizienter und umweltfreundlicher zu gestalten [1]. Dennoch besitzt die AEM-Technologie noch nicht die technische Reife, um mit kommerziell etablierten Elektrolyseurtechnologien zu konkurrieren [2,3]. In der vorliegenden Forschungsarbeit soll durch zielgerichtete Anpassung des Elektrodendesigns mittels laserinduzierter Oberflächenstrukturierung eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Elektroden herbeigeführt werden, sodass die Konkurrenzfähigkeit und technische Reife der AEM-Technologie gestärkt werden.

Methodik

Als Substrat wurde eine faserbasierte poröse Nickeltransportschicht (PTL) verwendet. Diese bietet einerseits eine große spezifische Oberfläche für den Katalysatorauftrag und ermöglicht andererseits einen verbesserten Gas- und Wassertransport innerhalb der Struktur der Elektrode. Zudem wirkt Nickel selbst als Katalysator in einem alkalischen AEM-Elektrolyseur. Das Nickelvlies wurde mittels eines Yb:YAG Ultrakurzpulslasers mit einer Emissionswellenlänge von 1030 nm in verschiedenen Atmosphären bearbeitet (s. Abb. 1). Durch die Laserbearbeitung soll eine zielgerichtete Oberflächenstrukturierung und -vergrößerung erfolgen, die als Katalysatorträgerstruktur dienen soll. Durch die vergrößerte Oberfläche zur Stoffumwandlung soll die Zellperformance gesteigert sowie die Dispergierung und Kontaktierung der Katalysatorschicht im Zellaufbau verbessert werden.

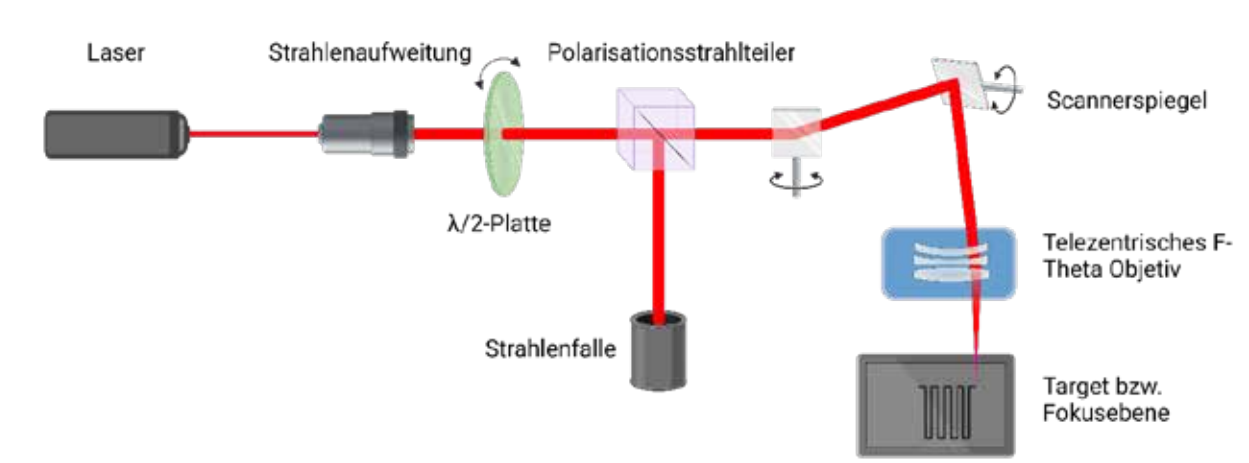


Abb. 1: Vereinfachter Strahlengang zur Bearbeitung

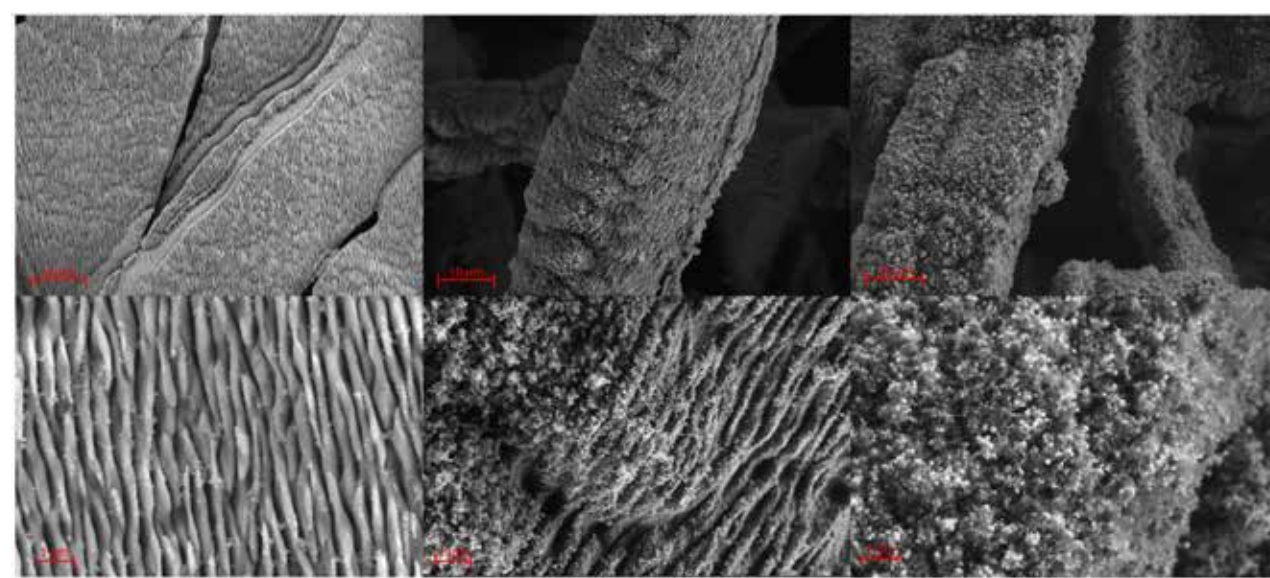


Abb. 2: REM Aufnahmen LIPSS in Wasser (links), LIPSS/Ablation (mitte) und Ablation (rechts) an Luft

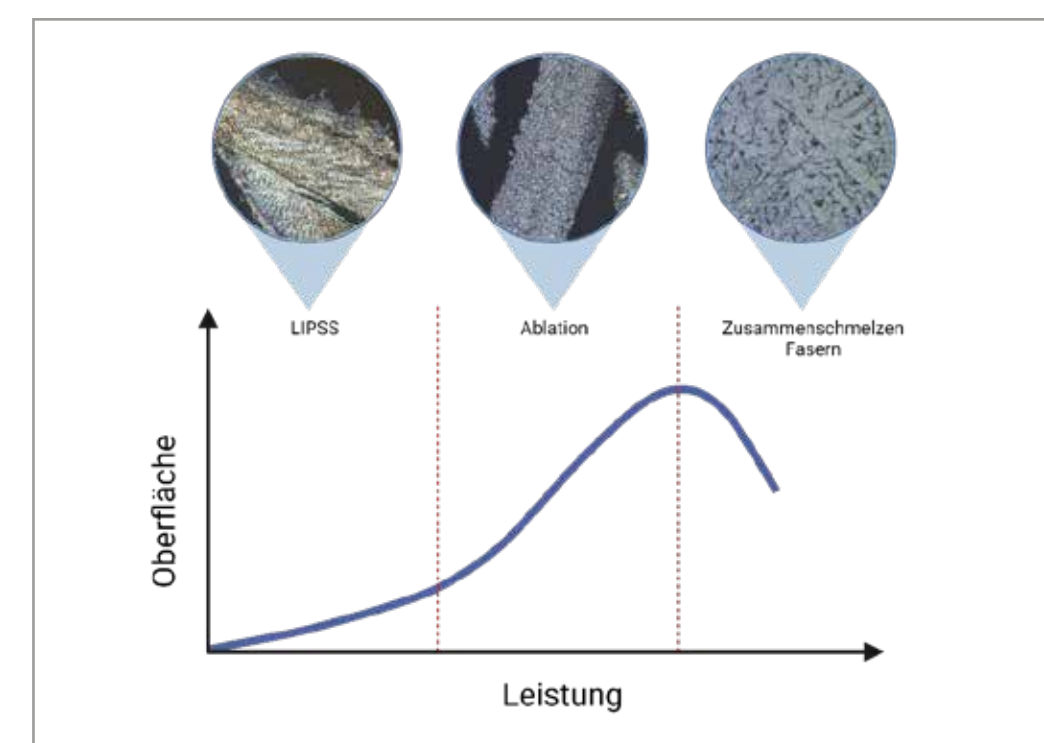


Abb. 3: Qualitative Vergrößerung der Oberfläche durch die Laserbearbeitung.

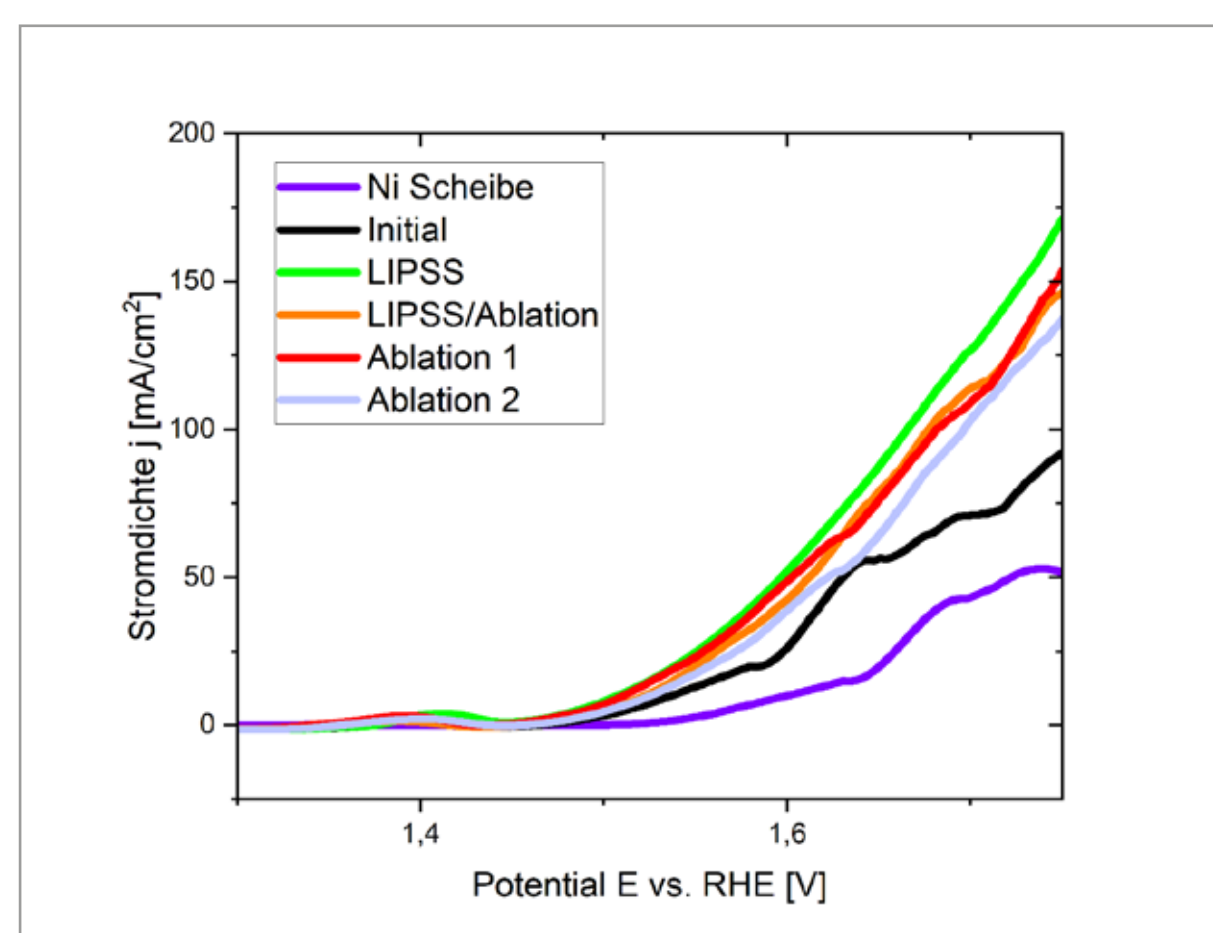


Abb. 4: Lineare Voltammogramme (Estep 0,1 mV s⁻¹, scan rate 1 mV s⁻¹) der bearbeiteten Vliese, gemessen in 1 M KOH bei 60 °C. Ablationsstrukturen 1 u. 2 wurden mit unterschiedlichen Laserparametern erzeugt.

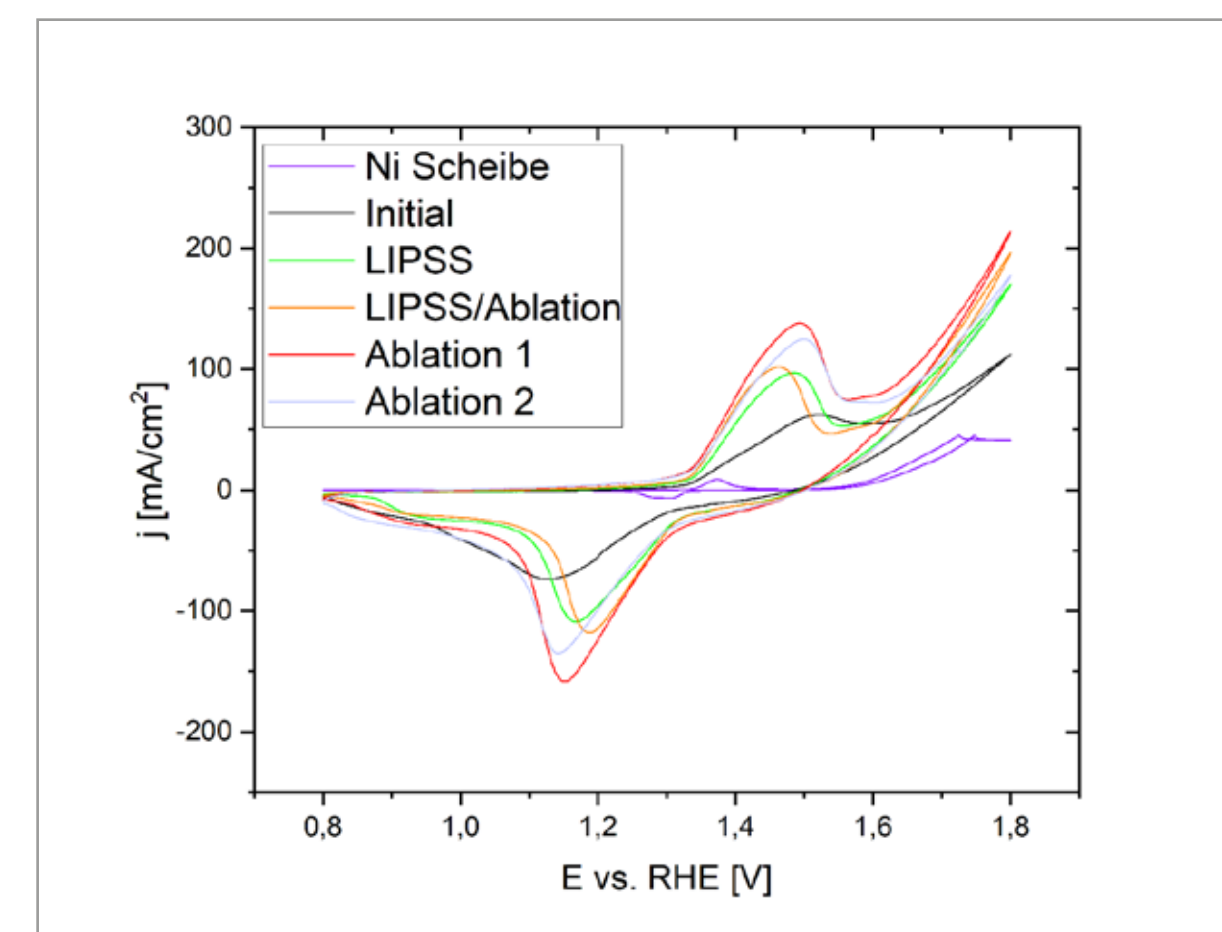


Abb. 5: (A) Zyklische Voltammogramme 50. Zyklus (Estep 1 mV s⁻¹, scan rate 100 mV s⁻¹) der bearbeiteten Vliese, gemessen in 1 M KOH bei 60 °C. Ablationsstrukturen 1 u. 2 wurden mit unterschiedlichen Laserparametern erzeugt.

Fazit

- Es wurden zwei unterschiedliche Oberflächenstrukturen erfolgreich durch die Laserbearbeitung generiert -> 1. Ablatierte Oberflächenstruktur und 2. LIPSS (laser-induced periodic surface structures).
- Die Fertigungsroute erwies sich als einfach und skalierbar. Eine Übertragung auf anderweitige nickelbasierte Substrate ist möglich.
- Die mittels Lasermikroskopie vermessenen Oberflächen sind alle größer (Faktor 2-7x), verglichen zu der des unbearbeiteten Vlieses, wobei die ablatierten gegenüber den LIPSS-Oberflächen bis zu einem Faktor von 2,5 größer sind.
- Die Ergebnisse zeigen, dass die Bearbeitung der Oberflächen mit einer erhöhten OER-Aktivität für die Anwendung in AEM-Elektrolyse-Technologien einhergeht [1]. Dennoch besitzt die AEM-Technologie noch nicht die technische Reife, um mit kommerziell etablierten Elektrolyseurtechnologien zu konkurrieren [2,3]. In der vorliegenden Forschungsarbeit soll durch zielgerichtete Anpassung des Elektrodendesigns mittels laserinduzierter Oberflächenstrukturierung eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Elektroden herbeigeführt werden, sodass die Konkurrenzfähigkeit und technische Reife der AEM-Technologie gestärkt werden.

Anwendungsmöglichkeiten



Quellen

- [1] M. Chatenet u. a., Chemical Society Reviews 51, (2022) 4583–4762.
- [2] International Renewable Energy Agency IRENA (2020).
- [3] S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, D. G. Bessarabov, und P. Millet, International Journal of Hydrogen Energy 45, (2020) 26036–26058.

Parameteroptimierung eines semikontinuierlichen Schlitzdüsenbeschichtungsprozesses zum Auftrag von Katalysatorträgern auf Gasdiffusionssystemen für Elektroden angewandt in PEM-Brennstoffzellen

Autoren: A. Neuwinger, J. Niewerth, N. Kazamer, F. Wirkert, M. Brodmann

Die Übertragung erfolgreicher Laborergebnisse, auch im Rahmen der Forschung für die Energiewende, auf einen industriell relevanten Ansatz, ist eine Herausforderung, die häufig nur unzureichend berücksichtigt wird [1]. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein einfaches Herstellungsverfahren zu parametrisieren, um Kohlenstoffnanofasern (CNF) als Trägermaterial auf Gasdiffusionsschichten aufzutragen. Die Elektroden mit einer Größe bis 630 cm² werden nachfolgenden mit Platin-Nanopartikeln galvanisch beschichtet. Die in Abbildung 1 beispielhaft dargestellten Materialien sollen eine hohe elektrochemische Oberfläche erzeugen und sind als Anwendung für Kathoden in PEM-Brennstoffzellen gedacht.

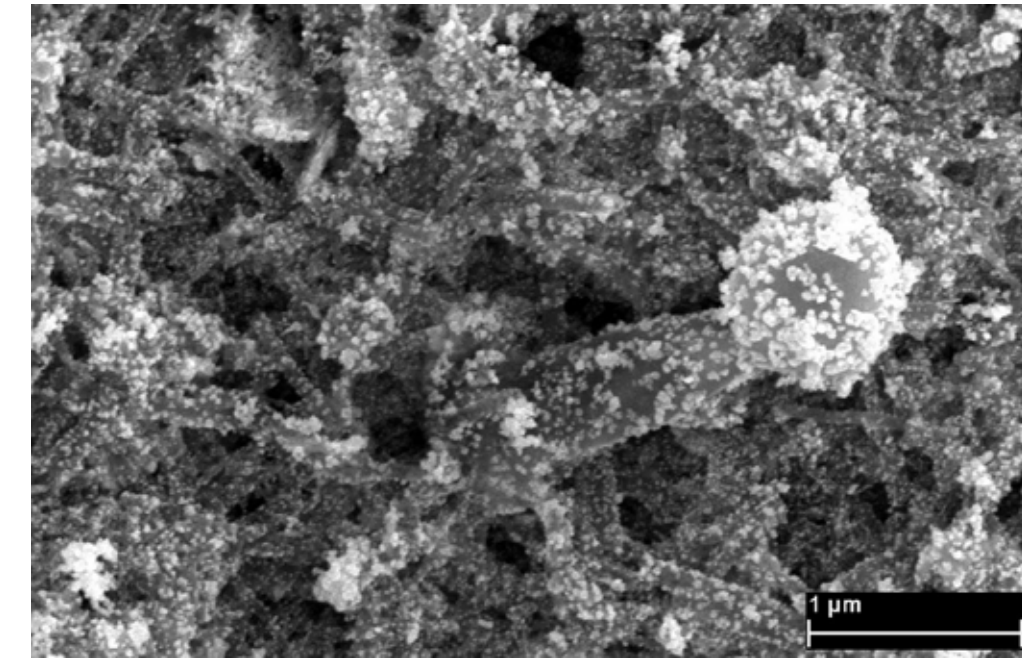


Abb. 1: REM-Aufnahme einer beschichteten Elektrode mit CNF und Platin

Methodik

Die parametrisierenden Parameter:

- Durchflussrate
- Abstand Schlitzdüse-Substrat
- Verfahrensgeschwindigkeit Düse-Substrat
- Suspensionszusammensetzung
- die Anzahl der Zwischenlagen zwischen den beiden Schlitzdüsenhälften

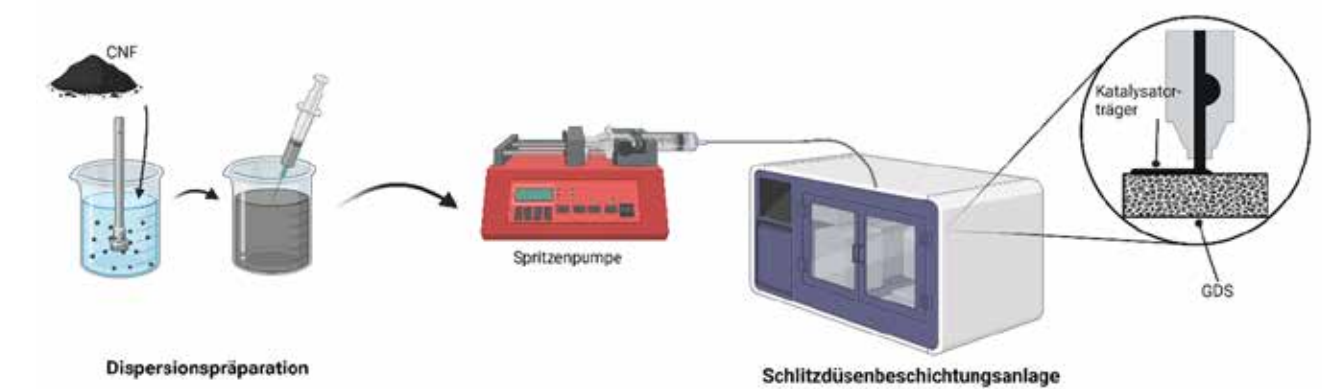


Abb. 2: Ablauf der Schlitzdüsenbeschichtung

Ergebnisse

Die ersten Ergebnisse in Abb. 3 zeigen, dass eine Schlitzdüsenbeschichtung auf Gasdiffusionssystemen möglich ist. Generell können durch die Optimierung der Beschichtungsparameter Defekte, z. B. Fehlstellen, Wellen und Variationen der Beschichtungsdicke in der Längsrichtung reduziert werden. Im ersten Schritt konnten durch die Anpassung der Suspensionszusammensetzung die nicht beschichteten Bereiche verkleinert werden, da die Viskosität der Suspension und somit das Fließverhalten beeinflusst wurde. Des Weiteren bewirkt die Variation des Abstandes zum Substrat und die Durchflussrate, dass das Gasdiffusionssystem vollflächig beschichtet werden kann.

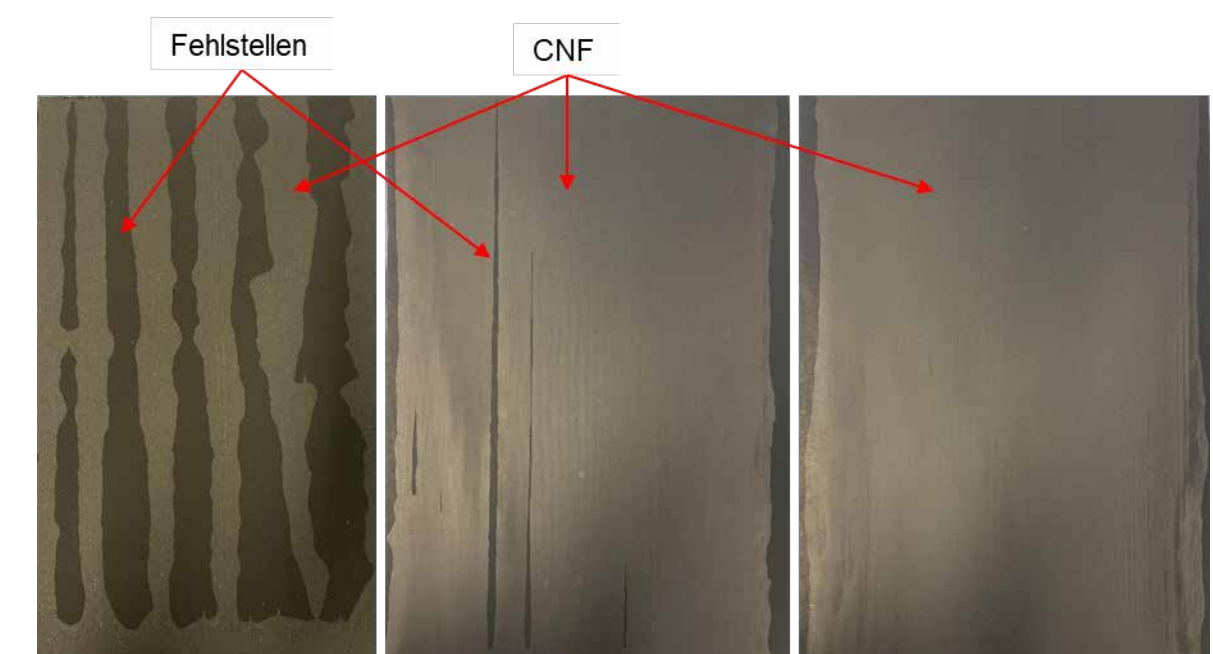


Abb. 3: Beschichtungsentwicklung: große Fehlstellen (links), verbesserte Beschichtung (Mitte), gleichmäßige Beschichtung (rechts)

Schlussfolgerungen und Ausblick

Mittels Parametereinstellung soll die CNF-Beladung je nach Anforderung variiert werden können.

- Weiterführende Mikroskopie und elektrochemische Untersuchungen sind nötig, um das Ziel einer homogenen Beschichtung und Reproduzierbarkeit zu erreichen.
- Zukünftig sollen die beschichteten Substrate mit einem Platin-Katalysator versehen werden, der galvanisch abgeschieden wird.
- Die Kathode soll mit einer kommerziellen oder selbst hergestellten Anode und einer protonenleitenden Membran zu einer Membran-Elektroden-Einheit heißverpresst werden. Der Einsatz einer additiven Membran soll vom Projektpartner geprüft werden.

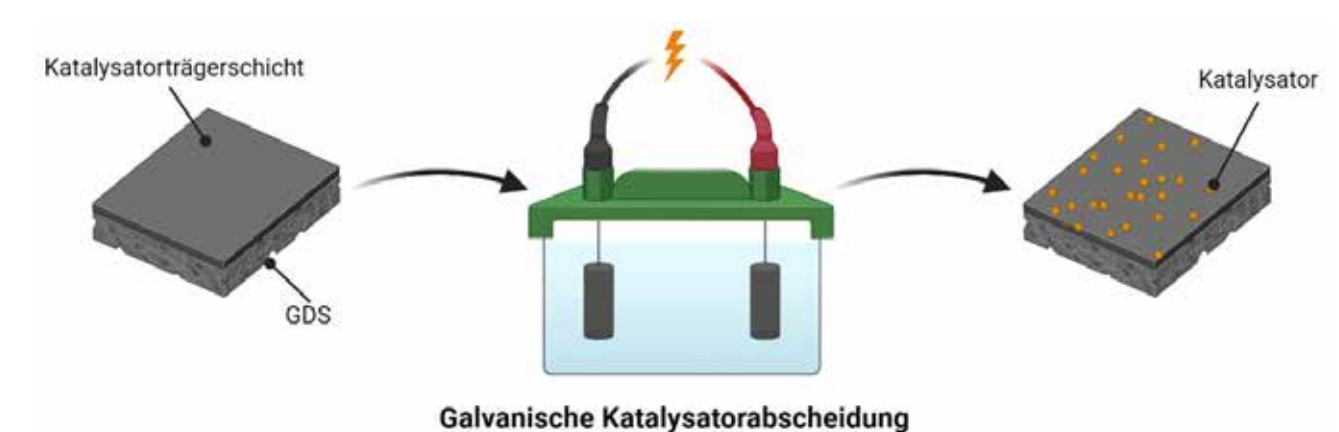


Abb. 4: Galvanische Katalysatorabscheidung

Anwendungsmöglichkeiten in der Praxis

Das Verfahren der Schlitzdüsenbeschichtung kann industriell für die Herstellung dünner Schichten eingesetzt werden, z.B. in der Produktion von Elektroden für die Elektrolyse. Die genaue Kontrolle über die Schichtdicke, die Möglichkeit unterschiedliche Substrate zu beschichten und die Effizienz bei der Massenproduktion dünner Schichten sind als Vorteile zu nennen.

Referenzen

[1] D. Siegmund, et al. *Crossing the Valley of Death: From Fundamental to Applied Research in Electrolysis* (2021)

Danksagung

Die Autoren bedanken sich beim Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz für die finanzielle Unterstützung und bei den Projektpartnern für die gute Zusammenarbeit im Projekt „UP-MEA“ (IGF-Förderkennzeichen: 21668 N).

Innovativer Ansatz für die Elektrodenherstellung in der PEM-Wasserelektrolyse durch Lasersinterung von Nanopartikel-Schichten auf porösem Substrat

Autoren: L. Sagewka, V. Thiel, N. Kazamer, F. Wirkert, M. Underberg, J. Näther, T. Hülser, F. Köster, M. Brodmann

Motivation

Aufgrund der limitierten Verfügbarkeit und des hohen Preises der PGM-Metalle, stellt die Entwicklung von kostengünstigeren Elektrodensystemen für die Protonenaustauschmembran(PEM)-Wasserelektrolyse immer noch eine Herausforderung dar. Um neuartige Elektrodensysteme kostengünstiger gestalten zu können, liegt eines der größten Potentiale in der Reduktion der Edelmetallkatalysatoren. Da die anodische Sauerstoffentwicklungsreaktion in der PEM-Wasserelektrolyse bei hohen Elektrodenpotentialen stattfindet, werden Titanstromverteiler und Iridium/Ruthenium-basierte Katalysatoren eingesetzt. Ein sinnvoller Ansatz zur Reduktion der Kosten ist daher die bessere Ausnutzung der teuren Katalysatoren, um die benötigte Katalysatormenge und somit die Kosten zu verringern.

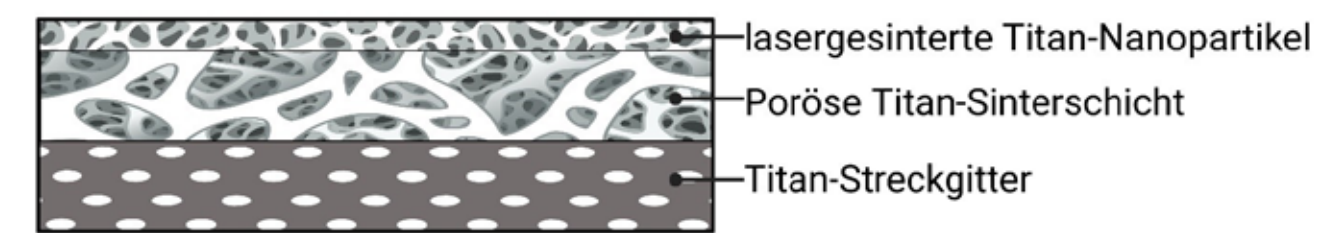


Abb. 1: Schema des porösen Stromverteilers mit lasergesinteter Katalysatorträgerschicht

Innovativer Ansatz

Der innovative Ansatz beruht dabei auf der Entwicklung von Katalysatorträgerschichten für PEM-Elektroden, welche die spezifische Oberfläche der porösen Titan-Stromverteiler vergrößern und eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen sollen. Für die Herstellung solcher Katalysatorträgerschichten werden zunächst unterstöchiometrische Titandioxid-Nanopartikel mittels Ultraschallsprühverfahren in einer Glovebox unter Ar-Atmosphäre auf die mikroporösen Titanstromverteiler aufgesprüht. Anschließend werden die Nanopartikel mit Hilfe eines gepulsten UV-Lasers unter inerter Atmosphäre gesintert.

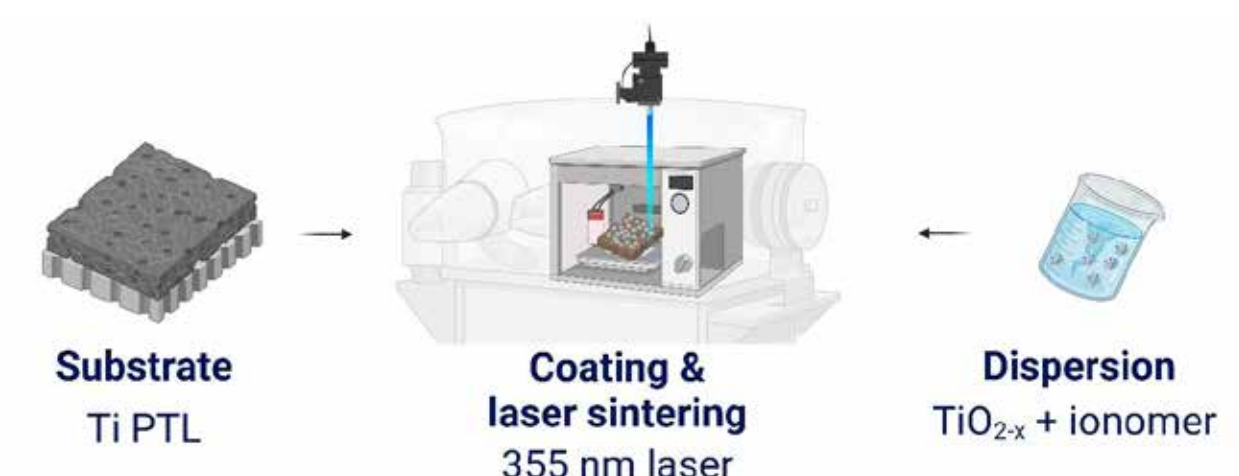


Abb. 2: Schema der Elektrodenbeschichtung und Sinterung

Durch die vorhandenen und entstehenden Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter der Partikel, ist eine gute elektrische Leitfähigkeit gegeben, welche für die Kontaktierung der Iridium/Ruthenium-Katalysatorpartikel essenziell ist. Auf die so erstellten Katalysatorträgerschichten werden anschließend Katalysatorpartikel galvanisch abgeschieden, um diese leitend mit der Trägerschicht zu verbinden. Da durch die lasergesinterte Trägerschicht eine größere spezifische Oberfläche für die Abscheidung der Katalysatorpartikel zur Verfügung steht, kann die eingesetzte Katalysatormenge reduziert und eine Selbst-Maskierung verhindert werden. Somit sollen mit verringertem Katalysatorgehalt gleichwertige Zell-Performances erreicht werden.

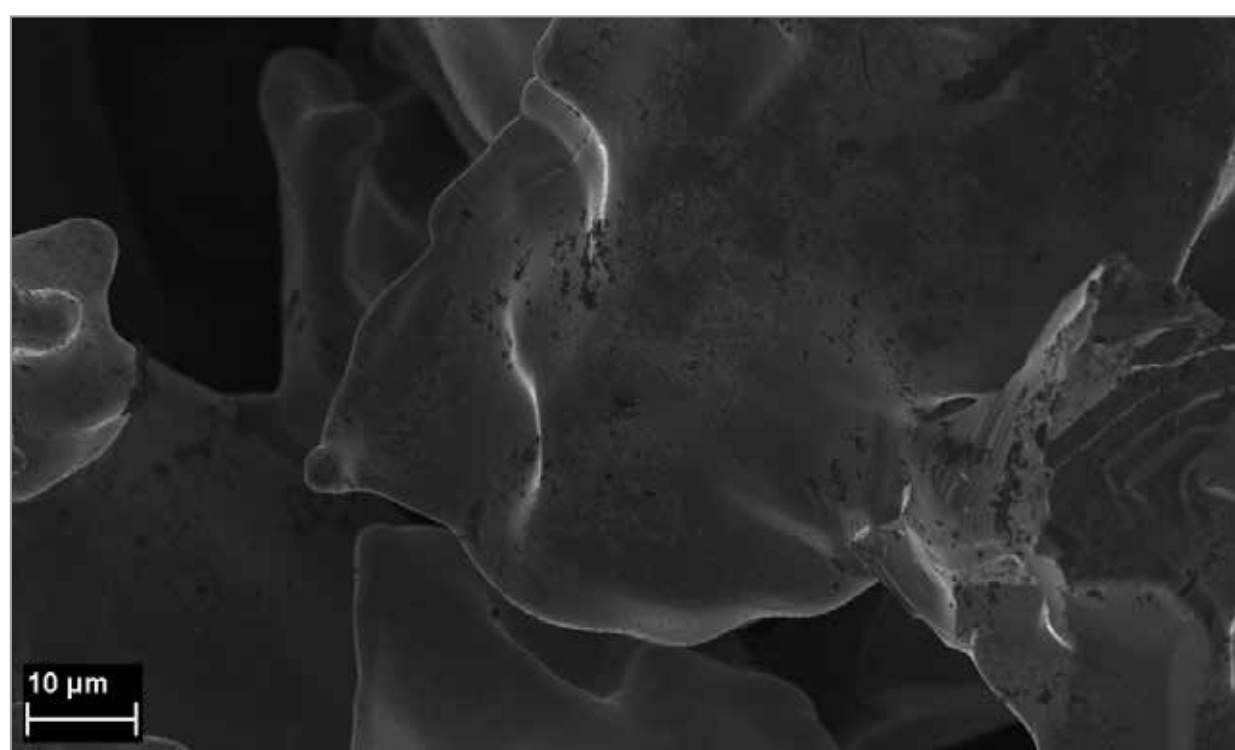


Abb. 3: REM-Aufnahme des unbeschichteten Titan-Stromverteilers

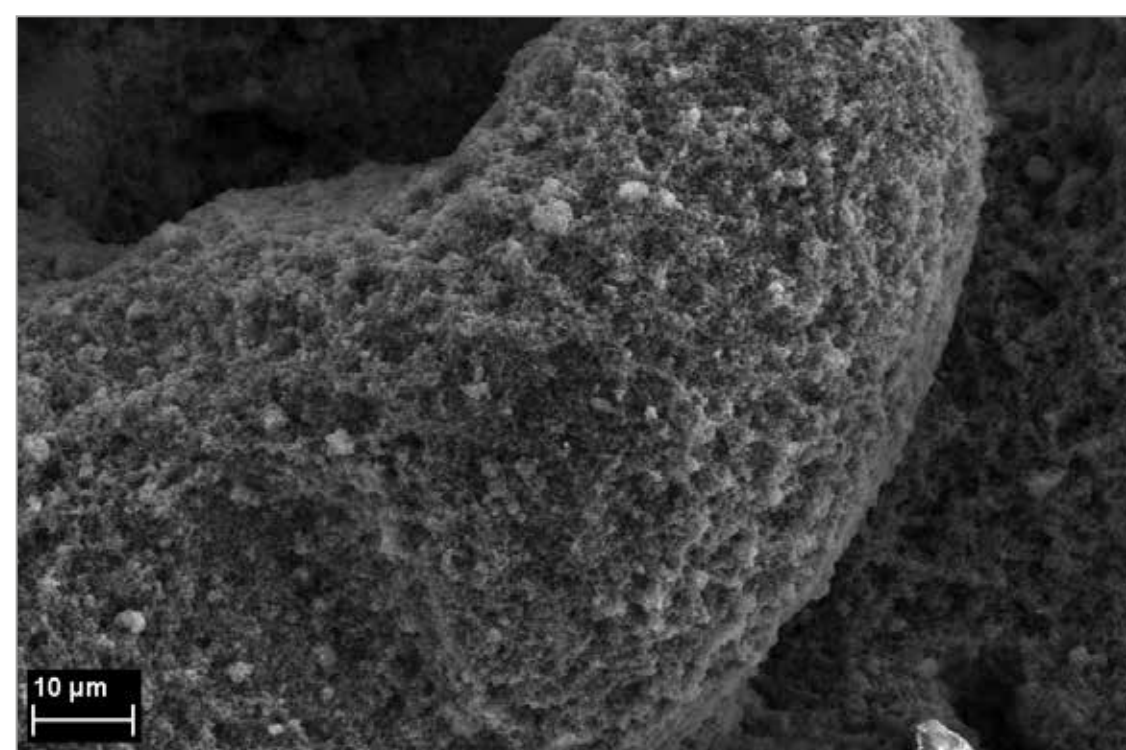


Abb. 4: REM-Aufnahme des mit TiO_{2-x} -Nanopartikeln beschichteten Titan-Stromverteilers

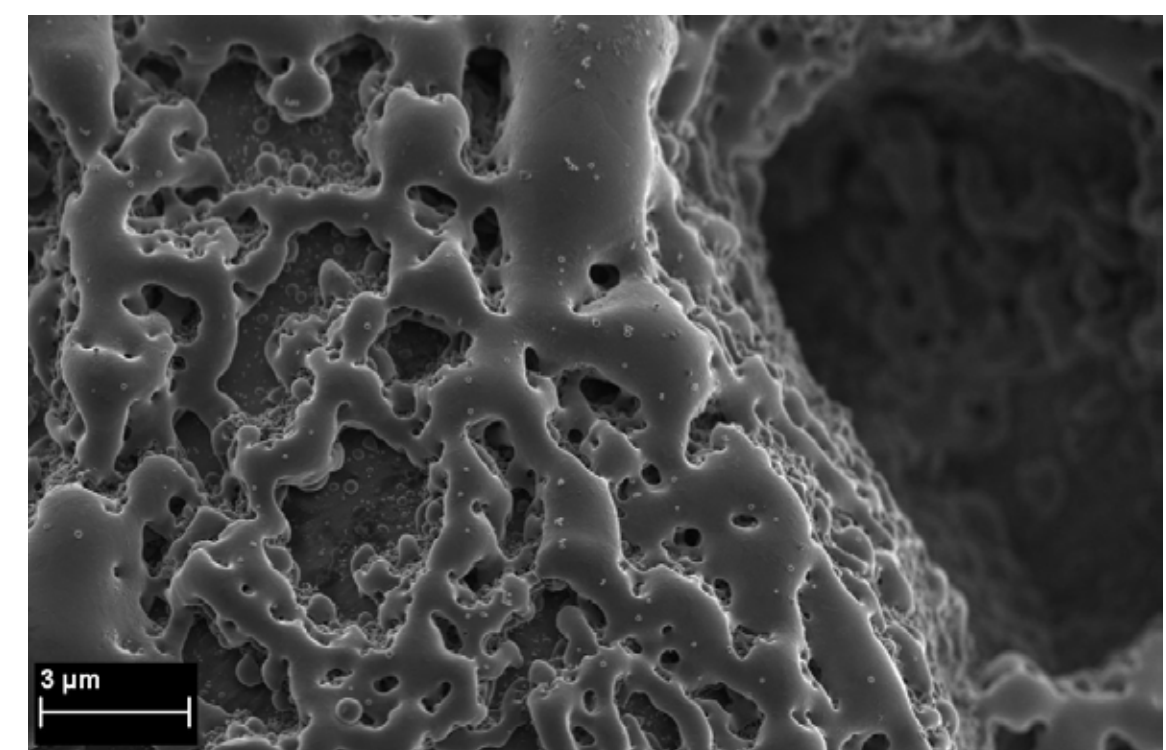


Abb. 5: REM-Aufnahme der gesinterten TiO_{2-x} -Nanopartikel als Katalysatorträgerschicht auf einem Titan-Stromverteiler

Fazit und Anwendungsmöglichkeiten für die Industrie

Die PEM-Elektrolyse-Technologie kann aufgrund der weniger komplexen Peripherie dynamisch für die Kopplung mit volatilen Energieträgern genutzt werden und ist daher eine vielversprechende Technik zur Herstellung von grünem Wasserstoff durch erneuerbare Energien. Damit die PEM-Elektrolyse zukünftig kostengünstiger gestaltet werden kann, ist es unerlässlich, den Anteil der kritischen Materialien, wie die Edelmetallkatalysatoren, zu verringern, um somit die Gesamtkosten zu reduzieren. Die gezeigte Präparationsmethode wird derzeit zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und Anbindung von gesprützten Materialien als Katalysatorträgerschicht für Elektroden in der PEM-Wasserelektrolyse verwendet. Der Ansatz zur Elektrodenherstellung kann somit Lösungen für die Oberflächenbehandlung und -strukturierung in normaler, inerter und reduzierender Atmosphäre bieten, wodurch die benötigte Edelmetallkatalysatormenge reduziert werden kann.

Förderkennzeichen: IGF Vorhaben Nr.: 21312 BG

Gepulste Abscheidung eines NiMo-Katalysators auf Kohlenstoffnanofasern für die AEM-Elektrolyse

Autoren: Leonard Böhm ¹, Norbert Kazamer ¹, Maximilian Cieluch ¹, Florian Wirkert ¹, Pit Podleschny ¹, Gabriela Mărginean ¹, Ulf-Peter Apfel ^{2, 3}, Michael Brodmann ¹
¹ Westfälische Hochschule Gelsenkirchen Bocholt Recklinghausen, ² Ruhr Universität Bochum, ³ Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen

Hintergrund und Ziel der Arbeit

Die Wasserstoffproduktion mittels Protonenaustauschmembran-Elektrolyse (PEM) ist eine kommerziell etablierte und leistungsfähige Technologie, wenn auch noch in kleinerem Maßstab als die alkalische Elektrolyse. In einem Versuch, die Vorteile beider Technologien zu kombinieren, wurde die Anionenaustauschmembran-Elektrolyse (AEM) entwickelt, die hohe Stromdichten wie die PEM-Elektrolyse ermöglicht, ohne auf Edelmetallkatalysatoren oder hochkonzentrierte und korrosive Elektrolyte angewiesen zu sein, was die Kosten der Technologie senkt. [1,2]

Um diese Vorteile zu nutzen, konzentriert sich diese Arbeit auf die galvanische Abscheidung eines Ni-Mo-Katalysators auf Kohlenstoff-Nanofasern (CNF) mit einem hohen Graphitisierungsgrad, die auf eine Kohlenstoff-Gasdiffusionsschicht (GDL) aufgesprüht wurden. Diese Elektrode dient als Kathode für die Wasserstoffentwicklungsreaktion in der AEM-Elektrolyse.

Bei der gepulsten galvanischen Abscheidung des Ni-Mo-Katalysators wurden die Pulsdauer und die Gesamtabscheidungszeit variiert, um deren Auswirkungen auf die Beladung und die Aktivität zu untersuchen.

Methodik

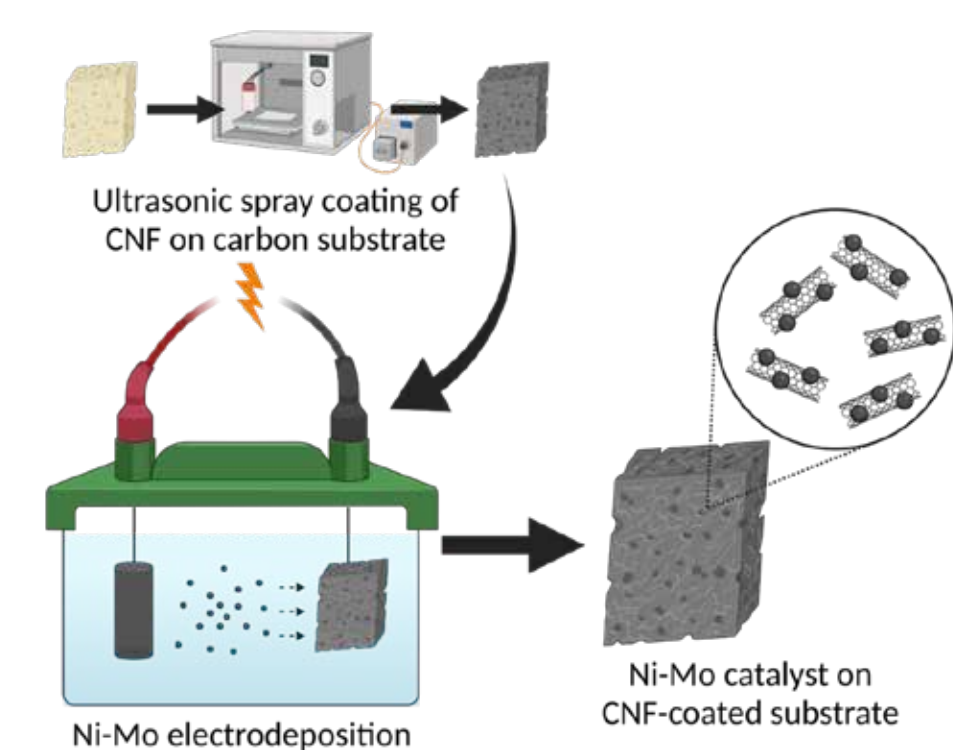


Abb. 1: Herstellungsprozess der Elektrode

Ergebnisse und Diskussion

- Selbst bei hohen Katalysatorbeladungen von 2 mg/cm² ist die darunterliegende CNF-Struktur noch sichtbar. Die NiMo-Partikel beschichten die CNF, während die Porosität intakt bleibt, wodurch sich die spezifische Oberfläche des Katalysators erhöht.
- Die Pulsdauer hatte keine nennenswerte Auswirkung auf die Leistung.
- Zunehmende Gesamtabscheidungszeit erhöhte die Beladung, was sich positiv auf die Leistung der Elektrode auswirkte.
- Bei einer NiMo-Beladung von 2 mg/cm² war die Leistung der Elektroden mit der einer kommerziellen Pt/C-Referenz vergleichbar.
- In-situ-Messungen einer MEA erreichten eine Stromdichte von 1 A/cm² bei ca. 2 V, was mit dem Stand der Technik bei der AEM-Elektrolyse vergleichbar ist [3].
- Die In-situ-Messungen des zweiten Tages zeigen eine etwas geringere Leistung im kinetischen Bereich, was auf eine leichte Degradation hinweist. Der Betrieb der Zelle mit Wasser an der Kathode übertrifft bei höheren Stromdichten die Leistung der trockenen Kathode, selbst im degradierten Zustand.

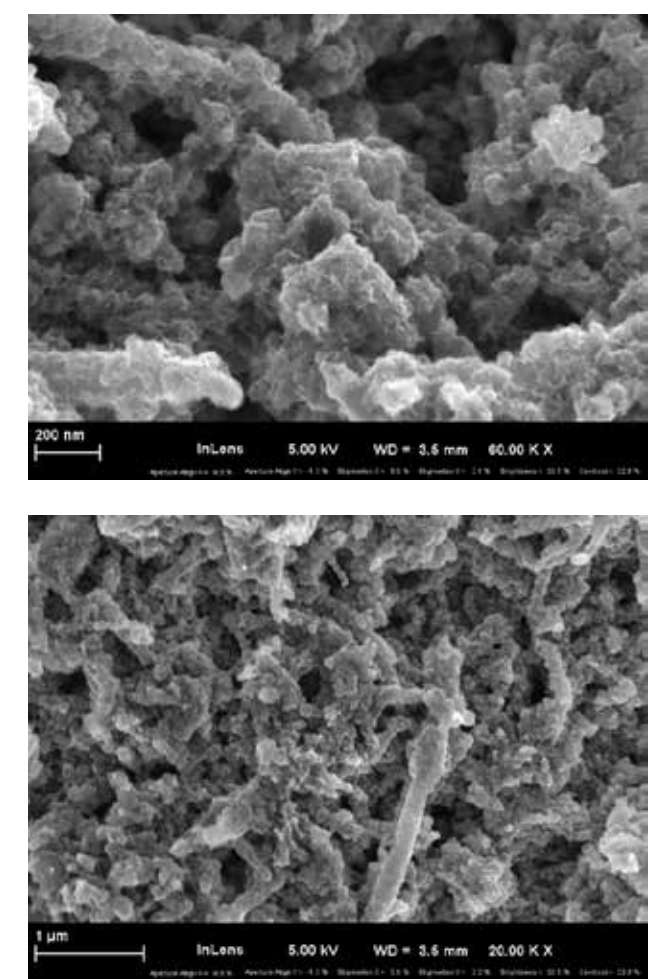


Abb. 2a und 2b: REM-Aufnahmen des NiMo-Katalysators auf der CNF-Schicht

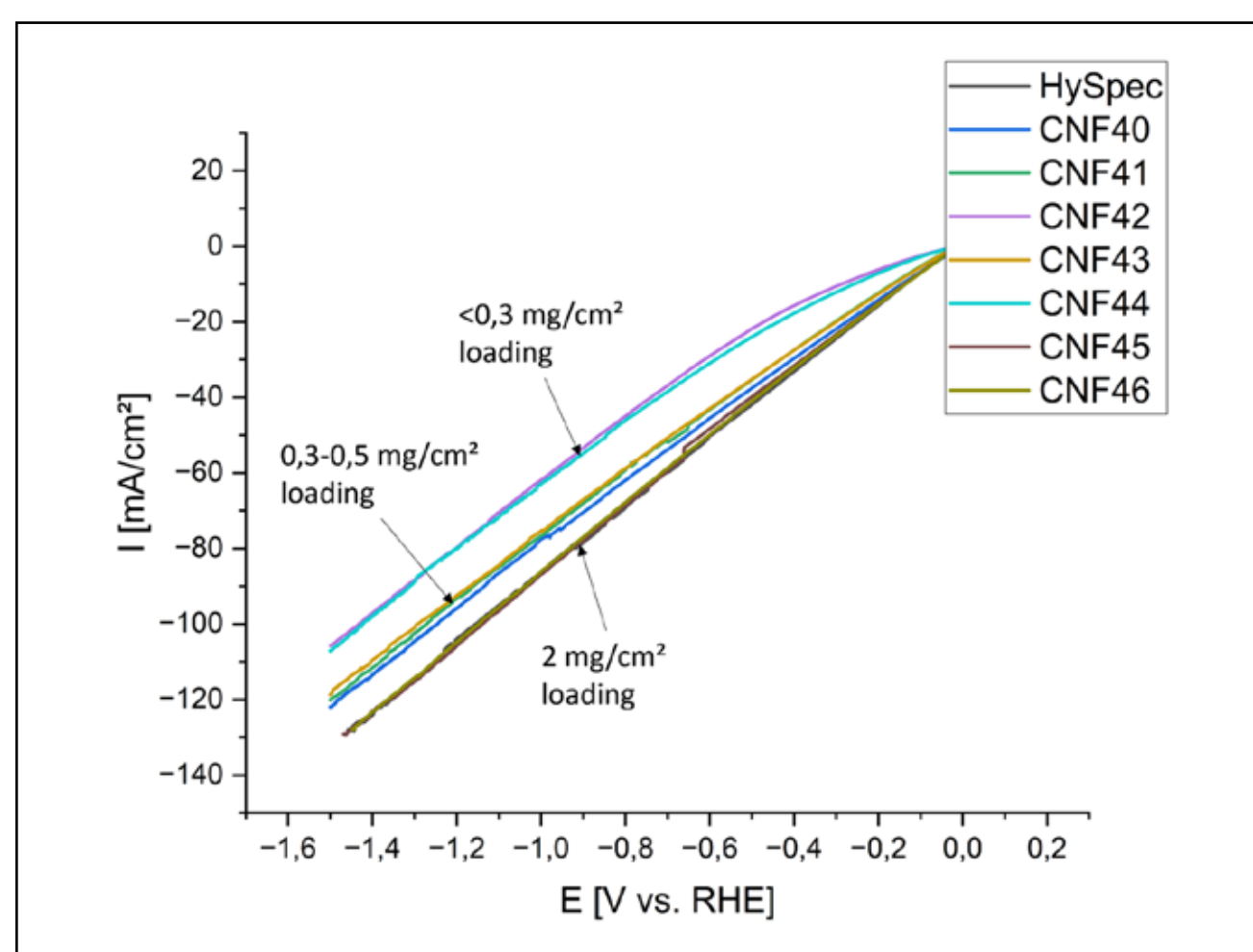


Abb. 3: Spannungs-Stromdichtekurven von Elektroden die mit unterschiedlichen Pulsdauern und Gesamtabscheidungszeiten hergestellt wurden

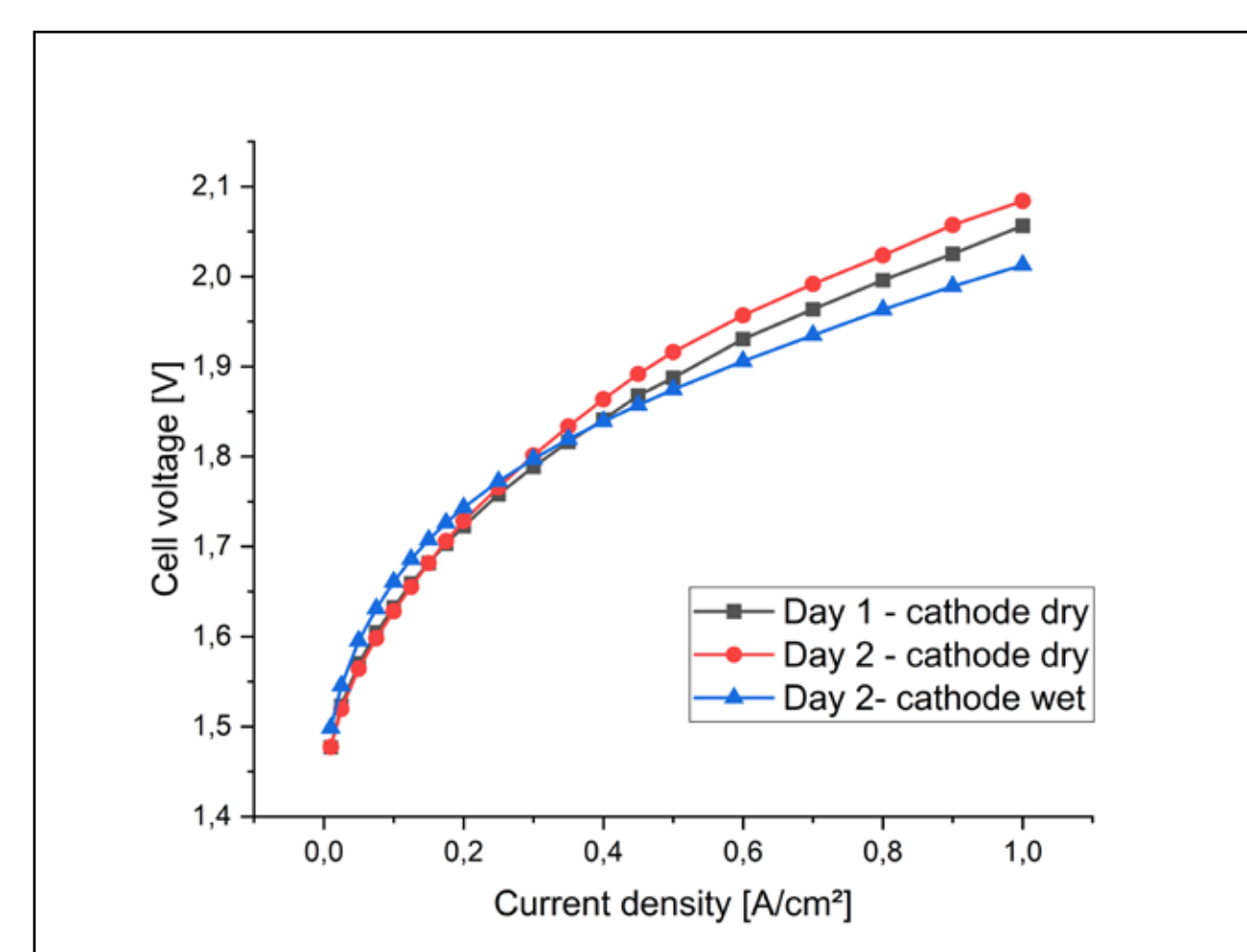


Abb. 4: In situ Messkurven einer hergestellten Elektrode in einem AEM-Prüfstand

Anwendungsmöglichkeiten in der Praxis

Die galvanische Abscheidung ist eine skalierbare, industriell verbreitete Technologie, welche hier auf die Elektrodenherstellung angewendet wurde, um edelmetallfreie, kostengünstige und aktive Elektroden für die AEM-Elektrolyse zu erzeugen.

Quellen

- [1] Andrew Miller H, Bouzek K, u. a. Sustainable Energy & Fuels. 2020;4(5):2114–33.
- [2] Vincent I, Bessarabov D. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018;81:1690–704.
- [3] Campagna Zignani S, Faro ML, u. a. Electrochimica Acta. 2022;413:140078.

Danksagung

Die vorliegenden Arbeiten wurden vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz über das AiF/IGF-Netzwerk im Rahmen des ME(G)AEM-Projekts FV-Nr 22812 N gefördert.

H2Raum

– Innovativer & experimenteller Transfer für die Zukunft der Region –

Autor/Autorinnen: Gesine Hahn, Hannah Kubitzka, Nils Berg, Yankı Yılmaz

Die Initiative H2Raum

H2Raum

Kein physischer Raum. Ein Raum für Experimente, vielfältige Projekte und Themen rund um Hochtemperatur-Prozesswärme-Anwendung mit Wasserstoff im nördlichen Ruhrgebiet. Für den Transfer technologischer, sozialer und organisatorischer Innovationen: Neuer innovativer und experimenteller Transfer

Lenkungsbereich

Aufgaben:

1. **Strategisch-analytisch:** Konzeptionelle Weiterentwicklung des H2Raumes.
2. **Strukturell-inhaltlich:** Management der Transferaktivitäten und -formate.
3. **Operativ:** Steuerung des H2Raumes.

Werkstattbereich

Aufgaben:

1. Durchführung konkreter Projekte in verschiedenen Partnerkonstellationen.
2. Intensiver Austausch zwischen Wissenschaft und Anwendung.

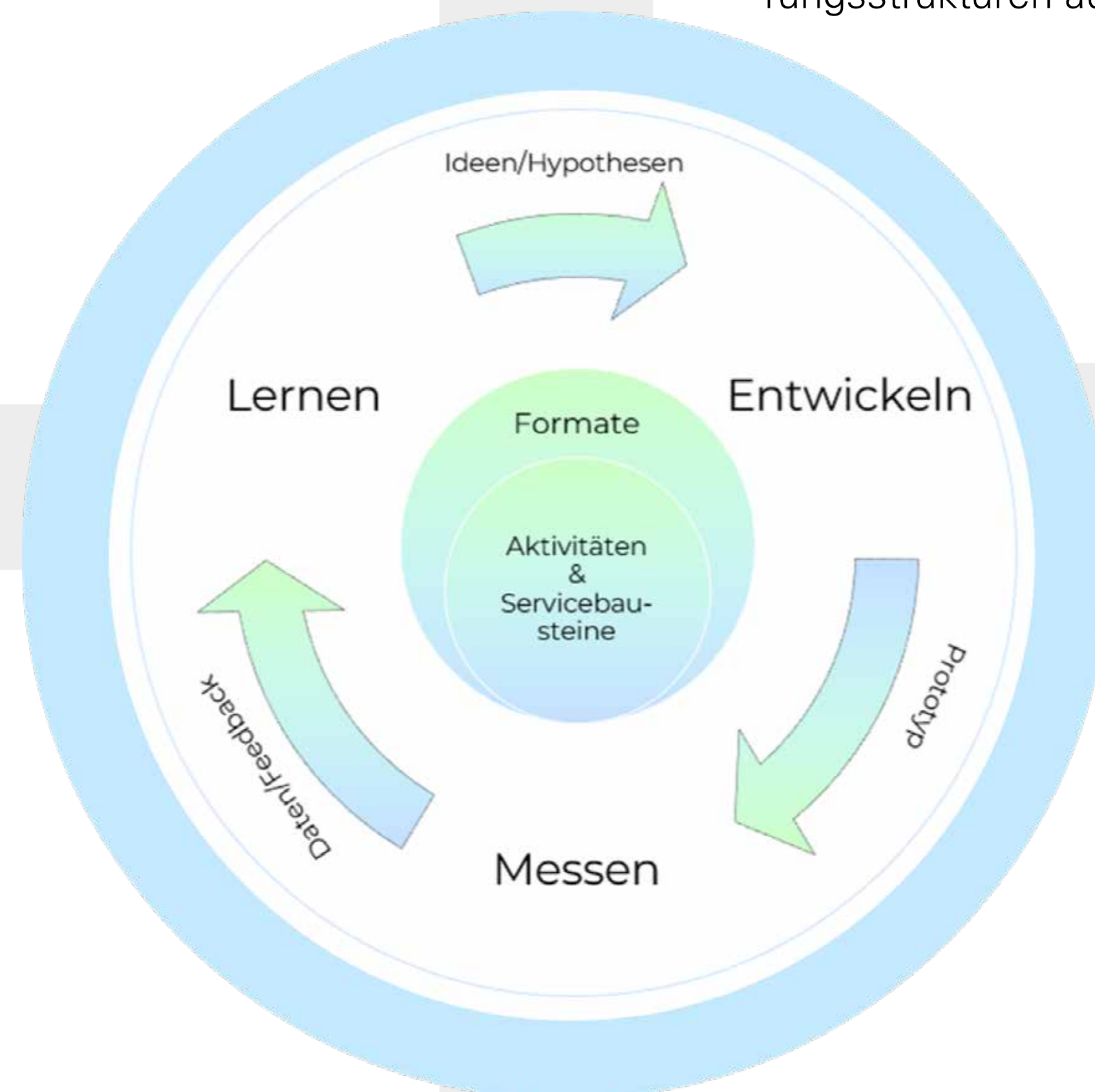
Partner: **Westfälische Hochschule** und **Fraunhofer-Einrichtung für Energieinfrastrukturen und Geothermie**, gemeinsam mit:

- Business Metropole Ruhr GmbH (BMR)
- Gelsenwasser AG
- IHK Nord Westfalen
- ProPuls GmbH
- ZINQ GmbH & Co. KG

Laufzeit: 01.03.2023 – 28.02.2026
(neunjährige Perspektive: 2023 - 2032)

Ziele

- Neue Transfer-Ansätze: sichtbar, effektiv und zugleich praxistauglich
- Regionalen Transfer auf neues Niveau heben
- Förderung der Dekarbonisierung der Energieerzeugung und -nutzung mit Hilfe von regenerativ erzeugtem Wasserstoff
- Ergebnisse zu einer breiten Energiewende für den Mittelstand
- Wissens-, Ideen- und Technologietransfer im Bereich der Analyse, Entwicklung und Erschließung der Anwendungspotenziale von Wasserstoffsystemen im Mittelstand konzipieren und erproben
- Neue Innovations- und Transferpfade eröffnen
- Neue Kooperations-, Interaktions- und Qualifizierungsstrukturen aufbauen
- Flexible Formate und Servicebausteine entwickeln, erproben und etablieren, um die mittelständische Wirtschaft in eine Wasserstoffwirtschaft zu transformieren



Die Region

- H2Raum ist in der Strukturwandelregion Ruhrgebiet in Nordrhein-Westfalen aktiv
- Ausstieg aus der Steinkohleförderung und der Kohleverstromung verstärken den Strukturwandel in der Region
- Investitionen in die Wasserstoffinfrastruktur schaffen eine neue technologische Basis für Innovationen
- Forschungsergebnisse im Bereich Wasserstoff für die Unternehmen der Region nutzbar machen und nachhaltige Veränderungen in der Region einleiten
- Wasserstoff spielt im zukünftigen Energiemix eine wichtige Rolle als Energieträger für unterschiedliche Anwendungsfelder und für die Speicherung von erneuerbarem Strom
- Impulse aus der Wasserstoff-Forschung in die mittelständische Wirtschaft in Strukturwandelgebieten geben und Innovationen fördern
- Die regionale Wirtschaft soll wachsen, Arbeitsplätze geschaffen und ein wichtiger Beitrag zur Energiewende im Ruhrgebiet geleistet werden
- H2Raum soll in späteren Phasen auch über die Strukturwandelregion Ruhrgebiet hinaus wirken

Lean-Transfer

Der experimentelle Lean-Transfer zeichnet sich durch fortlaufende Evaluationsmaßnahmen, um die eingesetzten Methodiken zu prüfen und zu optimieren. Transferraum schrittweise als regionales Demonstrations-, Innovations- und Kompetenzzentrum für Wasserstoffsysteme etablieren.

Transferpotenziale in der Region

- ✓ Innovationspotenziale der wissenschaftlichen Einrichtungen
- ✓ Starkes H2-Ökosystem und Start-Up-Cluster insb. für industrielle Anwendungen
- ✓ Massive Infrastrukturinvestitionen für Transformation zu einer Wasserstoffwirtschaft und dekarbonisierten Industrie

