



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport

2025

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 01IF21971N / 21971 N

Entwicklung strukturierter Metallfolien als neuartige poröse Transportschichten für die Wasserelektrolyse (MetalFoil-PTL)

Laufzeit:

01.09.2021 - 30.11.2024

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH,
Duisburg

Ruhr Uni Bochum
Lehrstuhl für Laseranwendungstechnik LAT

Schlussbericht vom 31.03.2025

zu IGF-Vorhaben Nr. 01IF21971N / 21971N

Thema

Entwicklung strukturierter Metallfolien als neuartige poröse Transportschichten für die Wasserelektrolyse (MetalFoil-PTL)

Berichtszeitraum

01.09.2021-30.11.2024

Forschungsvereinigung

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V

Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)]

FE 2: Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Laseranwendungstechnik (LAT)

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

1. Einleitung

Das vorliegende Projekt beschäftigt sich mit der Entwicklung eines innovativen Fertigungsverfahrens für poröse Transportschichten (PTL) aus Titan für die Protonenaustauschmembran-Wasserelektrolyse (PEM-WE). Die effiziente Wasserstoffproduktion durch PEM-WE-Technologien ist ein zentraler Bestandteil der nachhaltigen Energiezukunft. PTLs spielen hierbei eine entscheidende Rolle, da sie den Wasser- und Gastransport sowie die elektrische Kontaktierung der Katalysatorschicht optimieren. Die herkömmliche Herstellung dieser PTLs mittels Sinterverfahren oder Folienperforation führt jedoch zu Einschränkungen in der Porosität und Oberflächenstruktur, die die Effizienz der Elektrolyseprozesse negativ beeinflussen können.

Die Notwendigkeit, eine kostengünstige und gleichzeitig hochpräzise Methode zur Herstellung dieser PTLs zu entwickeln, ist von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Die aktuellen Fertigungsmethoden sind teuer und energieintensiv, was zu hohen Produktionskosten führt. Besonders im Hinblick auf den Übergang zu einer großflächigen, industriellen Produktion ist die Reduzierung der Herstellungskosten unerlässlich. Mit der Einführung der Ultrakurzpuls-Laserbearbeitung (UKP-Laserbearbeitung) in Flüssigkeiten wird erwartet, dass die Kosten für die Produktion von PTLs um bis zu 70 % gesenkt werden können – bei gleichzeitig optimierter Qualität. Diese Technologie ermöglicht es, PTLs mit optimalen Porengrößen und Oberflächenstrukturen zu fertigen, die die Effizienz der PEM-WE-Anlage steigern und gleichzeitig eine skalierbare, industrielle Fertigung ermöglichen.

Die UKP-Laserbearbeitung ist eine hochmoderne Technologie, bei der ultrakurze Laserpulse – im Bereich von Femtosekunden bis Pikosekunden – auf das Material angewendet werden. Diese präzise Energieeinbringung ermöglicht es, Material mit minimaler Wärmeeinwirkung und höchster Präzision zu bearbeiten. Im Rahmen dieses Projekts wird der UKP-Laserprozess in Flüssigkeiten eingesetzt, was den Vorteil einer verbesserten Kühlung und der effizienten Abtragung von Abfallprodukten bietet. Dies führt zu einer erheblichen Steigerung der Oberflächenqualität und ermöglicht eine exakte Steuerung der Porengröße und Oberflächenstruktur der Titanfolien.

Das Projekt verfolgt das Ziel, durch die Entwicklung und Optimierung dieser neuen Fertigungstechnologie die Leistung der PTLs und damit die Effizienz von PEM-WE-Zellen zu verbessern.

1.1 Stand der Technik

Die Wasserstoffproduktion in der PEM-WE erfolgt in einem oder mehreren Stapeln von Elektrolysezellen, die miteinander verspannt sind, um eine hohe Effizienz und Stabilität zu gewährleisten. Jede Zelle ist in zwei Elektrodenräume unterteilt, wobei sich in der Mitte die katalysatorbeschichtete Membran (Catalyst Coated Membrane, CCM) befindet. Diese Membran wird von zwei PTL eingerahmt, die in diesem Beispiel aus Titan bestehen.



Abbildung 1: Explosionszeichnung einer PEM-Wasserelektrolyse-Zelle.^[1]

Die PTLs spielen eine zentrale Rolle im Elektrolyseprozess, da sie den Wasser- und Gastransport sowie die elektrische Kontaktierung der Katalysatorschicht gewährleisten. Ihre Geometrie- und Topographieeigenschaften, wie Porosität, Porengröße und Oberflächenstruktur, beeinflussen direkt die Effizienz der PEMWE. An der PTL sind entweder Bipolarplatten mit Kanalstruktur (Flow Field) oder grobstrukturierte Streckmetalle angebracht, die den erforderlichen Gas- und Wassertransport durch die Zelle sicherstellen. Während eine Zellenhälfte als Sauerstoff produzierende Anode fungiert, dient die andere als Wasserstoff erzeugende Kathode. Der Transport von Wasser und Gasen muss in beiden Elektrodenräumen effizient und gleichmäßig ablaufen, um eine optimale Leistungsfähigkeit zu erzielen.

Der Wirkungsgrad der PEMWE wird maßgeblich durch die Qualität der PTL beeinflusst, da diese die Verteilung des Wassers und den Abtransport der entstehenden Gase direkt steuern. Aus diesem Grund ist die Optimierung der PTL, insbesondere im Hinblick auf ihre Struktur und Oberflächeneigenschaften, ein entscheidender Faktor für die Verbesserung der Gesamtleistung der PEMWE.

Im Folgenden wird zunächst der aktuelle Stand der Forschung zur PEMWE und den relevanten Mechanismen an den PTLs erläutert. Dabei wird besonders auf die Geometrie- und Topographieeigenschaften der PTLs sowie auf bereits durchgeführte Versuche mit folienbasierten PTLs eingegangen. Anschließend wird die Technologie der UKP-

Laserbearbeitung vorgestellt, die als vielversprechende Methode zur Fertigung hochpräziser PTLs in Betracht gezogen wird. Die Vorteile der UKP-Laserbearbeitung im Vergleich zu traditionellen Lasern mit längeren Pulsdauern, ihre potenziellen Einsatzmöglichkeiten für die Herstellung von PTLs und die noch bestehenden Herausforderungen bei der praktischen Anwendung dieser Technologie werden dabei ebenfalls diskutiert.

Einfluss der PTL auf den Elektrolysewirkungsgrad und ihre relevanten Parameter

Der Wirkungsgrad einer Elektrolysezelle wird anhand der anzulegenden Elektrolysespannung ermittelt und in der Regel auf den oberen Heizwert des Wasserstoffs bzw. die thermoneutrale Elektrolysespannung von 1,48 V (bei Standardbedingungen) bezogen. Hieraus ergibt sich eine Wirkungsgradänderung von einem Prozentpunkt bei einer Spannungsänderung von 14,8 mV.

Beeinträchtigt wird der Wirkungsgrad im Wesentlichen durch die drei Verlustmechanismen Ohm'scher Verlust, Aktivierungsverlust und Massentransportverlust. Ohm'sche Verluste entstehen beim Ladungstransport und umfassen sowohl den Elektronen- als auch Ionentransport. Ohm'sche Verluste für Elektronen treten vor allem an Grenzflächen zwischen bspw. PTL und der Katalysatorschicht (catalyst layer, CL) an der CCM auf (s. Abbildung 1). Der Ionentransport innerhalb der CL und der Membran führt ebenfalls zu Spannungsüberhöhungen. Aktivierungsverluste sind ein Maß für die Katalysatorausnutzung, bspw. durch schlechte elektrische Kontaktierung der Katalysatorpartikel. Von Massentransportverlust wird gesprochen, wenn der Austausch von Wasser und Sauerstoff an den aktiven Stellen nicht schnell genug stattfindet, sodass an den Katalysatorpartikeln entweder kein Wasser zur Verfügung steht oder sie durch Sauerstoffblasen blockiert werden.

Der Zusammenhang zwischen den strukturellen Eigenschaften der PTL und dem Wirkungsgrad bzw. ihrem Einfluss auf die einzelnen Verlustmechanismen wurde in der letzten Dekade intensiv untersucht. Die folgenden Erkenntnisse wurden überwiegend an gesinterten PTL aus Ti-Partikeln oder Fasern ermittelt, welche sich als Referenz durchgesetzt haben. Jedoch wurden ähnliche Aussagen auch mit anderen Herstellungsverfahren bestätigt, darunter auch Ansätze mit folienbasierten PTL. Bei den PTL Einflussuntersuchungen stand anfänglich der Fluidaustausch (Zweiphasenströmung) innerhalb der PTL im Verdacht, den Wirkungsgrad zu reduzieren. Hierfür wurden die Struktureigenschaften Porosität und Porengröße als ausschlaggebend vermutet und von Grigoriev et al.^[2] und Ito et al.^[3] untersucht. Beide Arbeitsgruppen zeigten, dass die Porosität ab ca. 30 % aufwärts den Fluidaustausch nicht beeinträchtigt, die Porengröße jedoch ein entscheidender Faktor ist. Suermann et al.^[4] fasste die Untersuchungen zusammen und schlussfolgerte, dass die Mechanismen im Grenzbereich zwischen PTL und CL wichtiger für die Effizienz sind, als die Zweiphasenströmung innerhalb der PTL. Diese Hypothese wurde von vielen Forschergruppen aufgegriffen und im Detail untersucht.

Im Folgenden werden die wichtigsten Eigenschaften der PTL und ihr Einfluss auf die einzelnen Verlustmechanismen und ihre jeweiligen Wechselwirkungen an der Grenzfläche von PTL und CL beschrieben.

Porosität: Wird durch das Verhältnis von Leer- zu Gesamtvolumen definiert und hat zwischen 30 und 75% keinen merklichen Einfluss auf den Fluidaustausch an der CCM.^[2,5] Allerdings spiegelt sich die Porosität in der Kontaktfläche an der CL wider (Flächenporosität). Hohe Porosität führt zu geringeren Kontaktflächen zwischen CL und PTL, damit zu weniger elektrisch direkt kontaktierten Katalysatorpartikeln und zu einem erhöhten Ohm'schen Widerstand.

Porengröße: Porendurchmesser zwischen 10 und 13 µm wurden für die PEMWE als besonders gut geeignet identifiziert.^[2,4-7] Sie sind zum einen groß genug, um den Gastransport zu

gewährleisten, zum anderen führen kleinere Poren zu einer gleichmäßigeren Druck- und Stromverteilung an der CCM.^[8] Durch die kleinen Poren wird außerdem die Verformung der CCM verringert und so die Ausbildung von Mikrorissen im Ionomer, die die elektrische in-plane Leitfähigkeit beeinträchtigen, reduziert. Die gleichmäßige Belastung und geringe Verformung erlaubt sogar den Einsatz dünner CCM (aktuell sind CCM mit 100–200 µm Dicke verbreitet, und könnten bei guter Druckverteilung durch eine 25 µm dünne Membran ersetzt werden), die einen geringeren Ionentransport-Widerstand aufweisen.^[9]

Kleine Porendurchmesser führen zu einem höheren Katalysatornutzungsgrad, da durch die relativ kurzen Abstände zwischen den offenen Porenzentren und den Porenkanten die elektrische Feldstärke innerhalb der Poren ausreichend hoch bleibt, um die Sauerstoffbildungreaktion anzustoßen. Dies sorgt für eine Reduktion von Aktivierungsverlusten.^[8]

Ein Beispiel für PTL mit großer Porosität und großen Poren ist in Abbildung 2 anhand der folienbasierter PTL der Forschergruppe um Kang et al. zu sehen.

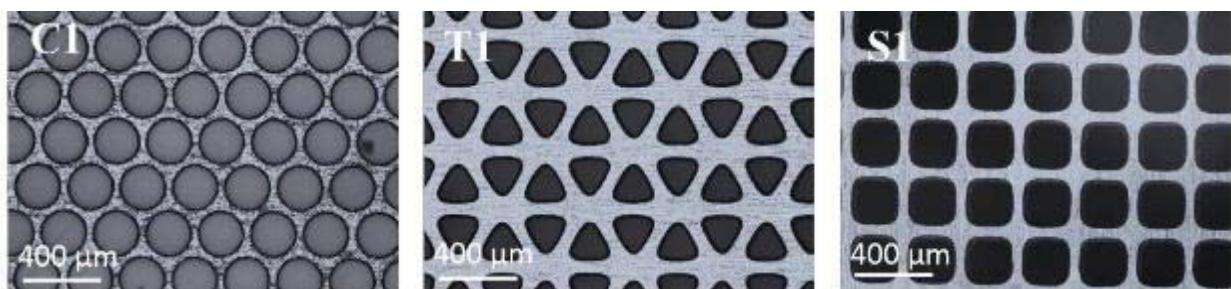


Abbildung 2: Beispiele von folienbasierten PTL mit geätzten Durchbrüchen unterschiedlicher Form.^[10]

Oberflächentopographie: Die Oberflächentopographie der PTL resultiert aus der Porengröße und der (Flächen)Porosität der PTL. Sie wird üblicherweise mit Kennwerten wie mittlere Rauigkeit, maximale Rauigkeit oder effektive PTL-Oberfläche in einer bestimmten Messtiefe beschrieben. Für gesinterte PTL aus Ti-Fasern wurden mittlere Rauigkeiten im Bereich von 11 µm von Schuler et al.^[9] als optimal identifiziert. Höhere Rauigkeiten führten in den Versuchen zu stärkeren CL-Verformungen und mehr Mikrorissen in der CL, die die in-plane-Leitfähigkeit beeinträchtigten. Kleinere Rauigkeiten (ca. 6 µm) hatten ebenfalls einen negativen Effekt, da ihre feine Struktur das „Einschmiegen“ der CL in die Mikrozwischenräume der PTL verhinderte und somit die Kontaktierung zwischen PTL und Katalysator minderte.^[6,7]

Neben der Oberflächenstruktur im µm-Maßstab wurde ein positiver Effekt auf den Wirkungsgrad der Elektrolyse durch eine Laserstrukturierung von PTL-Partikeln im Submikrometerbereich festgestellt. Das Resultat der Bearbeitung ist in Abbildung 3 gut illustriert, wobei die laserstrukturierten Fasern der unteren Reihe sich durch die kleinen Hügel von den glatten Fasern der unbearbeiteten PTL der oberen Reihe deutlich unterscheiden. Durch die Strukturierung konnten sowohl der Ohm'sche als auch der Massentransportverlust reduziert werden.^[11]

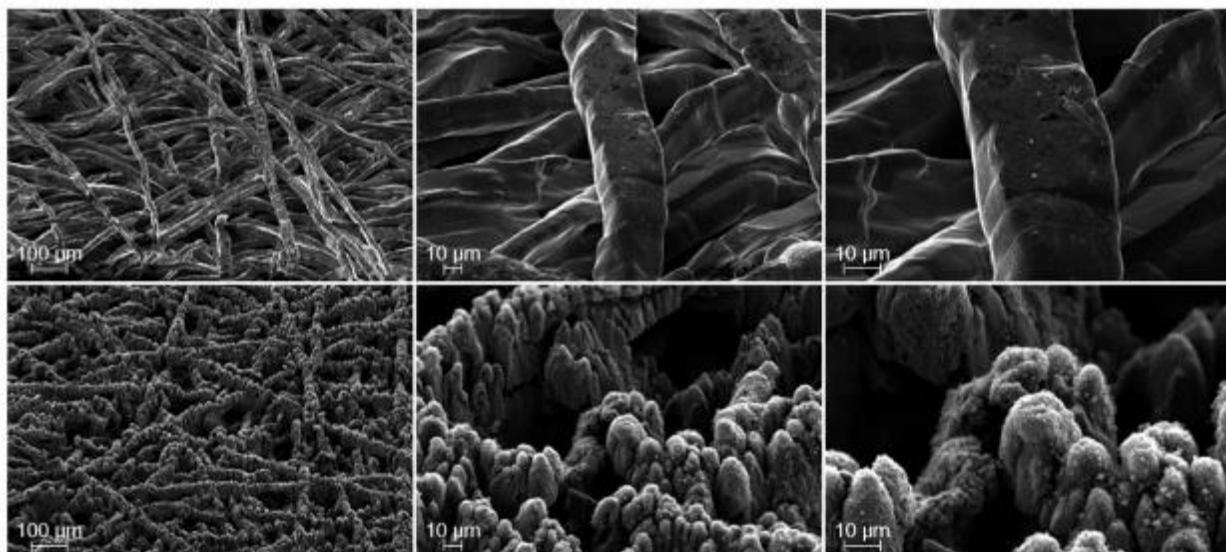


Abbildung 3: Vergleich von faserbasierten PTL ohne (oben) und mit (unten) Laserstrukturierung der Fasern in 100x, 500x und 1000x Vergrößerung von links nach rechts. Die Fasern der laserbehandelten PTL weisen Aufrauhungen im Submikrometerbereich auf und haben bei elektrochemischen Untersuchungen bessere Ergebnisse erzielt als unbehandelte PTL. [11]

PTL-Dicke: Dünnerne PTL sind zu bevorzugen. Sie verfügen über bessere elektrische und thermische Leitfähigkeit und erlauben eine kompaktere Stackbauweise. Gesinterte PTL liegen in einem Bereich von 120–1000 μm . Für Experimente mit geätzten Ti-Folien wurden gute Ergebnisse mit 25 μm dicken Folien erzielt.^[8,12–14]

Katalysatorschicht: Aktuelle Forschungsergebnisse zeigen, dass bei der Analyse und Optimierung von PTL die Katalysatorschichteigenschaften zwingend berücksichtigt werden müssen. Diese Schicht besteht aus einem mit Katalysatorpartikeln versetzten Ionomer und wird bis zu einer Dicke von 20 μm auf die Membran aufgetragen.^[15] Sie fungiert als Bindeglied zwischen der ionenleitenden Membran und der Zweiphasenströmung innerhalb der PTL und sorgt für die elektrische Kontaktierung des Katalysators. Neben dem eingesetzten Ionomer sind ihre wichtigsten Stellgrößen die Schichtdicke und die Katalysatorbeladung.

Schichtdicke: Die Ionomerschichtdicke wird beim Auftragen auf die Membran eingestellt. Sie beeinflusst vor allem den diffusiven Transport von Wasser und Gas.^[15] Bei Wasserkontakt quillt sie auf und schmiegt sich in die Poren der PTL, wodurch die effektive Kontaktfläche vergrößert wird. Ab einer nicht näher definierten Porengröße bilden sich durch das Aufquellen Risse in der Ionomerschicht, die die elektrische Leitfähigkeit beeinträchtigen.^[9]

Katalysatorbeladung: Die Katalysatorbeladung ist ein Kompromiss aus Kostenreduktion und Wirkungsgradsteigerung. Mehr Katalysatormaterial bedeutet eine Erhöhung der aktiven Stellen, die potentiell für die Wasserspaltung in Frage kommen. Babic et al.^[16,17] untersuchte den Einfluss der Beladung mit Iridium zwischen 0,05 und 3,2 $\text{mg}_{\text{Ir}} \text{cm}^{-2}$. Zellen mit Katalysatorbeladungen über 0,16 $\text{mg}_{\text{Ir}} \text{cm}^{-2}$ zeigten durchgängig einen guten Wirkungsgrad bei vergleichbaren Tafelsteigungen. Obwohl die Gesamtleistung der Zellen mit niedrigeren Beladungen schlechter ausfiel, wurden in diesen Zellen bis zu fünf Mal höhere massennormierte Reaktionsraten festgestellt. Dies spricht dafür, dass bei höheren Beladungen nicht das gesamte Katalysatormaterial genutzt werden kann, was ein hohes Optimierungspotential eröffnet.

Zusätzlich erhöht ein hoher Katalysatorgehalt die In-plane-Leitfähigkeit der CL durch eine strukturelle Vernetzung. So kann auch Katalysatormaterial genutzt werden, das innerhalb von Porenöffnungen liegt und damit nicht direkt durch die PTL elektrisch kontaktiert ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Wirkungsgradeinfluss der PTL nur in Zusammenhang mit der CL verstanden und optimiert werden kann. Alle Transportverluste hängen von den Weglängen und den Transportgeschwindigkeiten der beteiligten Spezies – Elektronen, Wasser, Sauerstoff und Wasserstoff – ab.

Zusammenfassung: Nach bisherigem Stand der Literatur wird deutlich, dass gesinterte PTL die Referenz hinsichtlich der Leistungsfähigkeit, und folienbasierte PTL einen vielversprechenden Ansatz zur Senkung der Herstellungskosten bieten. Allerdings haben beide Ansätzen einen begrenzten Parameterraum aus Porosität, Porengröße und Oberflächenrauigkeit, in welchem bisher nur lokale Optima des Wirkungsgrads gefunden werden konnten. Weitere Effizienzsteigerungen konnten durch die Anwendung von UKP-Laser zur Oberflächenstrukturierung gezeigt werden, sind aber noch weitestgehend unerforscht.

Mit Laserverfahren hergestellte PTL aus Ti-Folie hat es nach aktuellem Wissenstand der Antragsteller bisher nicht gegeben.

Bearbeitung von Titanfolien durch Laserbearbeitung in Flüssigkeiten

Ultrakurzpuls-Laserbearbeitung (UKP-Laserbearbeitung)

Die konventionelle UKP-Laserbearbeitung zählt derzeit zu den innovativsten Produktionsverfahren der Mikro- und Nanotechnologie. Aufgrund ihrer hohen Präzision und Qualität hat sie starken Einzug in viele High-Tech-bezogene, wirtschaftsstarken Branchen, wie z. B. die Automobil- (z. B. Bohren von Einspritzdüsen), Elektronik- (z. B. Ausschneiden von Smartphone-Gläsern) und Medizintechnikindustrie (z. B. Schneiden von Stents), gehalten.

Wesentliches Merkmal dieser Technologie ist das ultraschnelle Verdampfen von Material durch die Anwendung von Laserpulsen mit Pulslängen von einigen Femto- (10^{-15} s) bis Pikosekunden (10^{-12} s) mit extrem hohen Spitzenleistungen bis in den Gigawattbereich. Durch das ultraschnelle Verdampfen kann die Präzision gesteigert werden, da die thermische Einwirkung auf das zu bearbeitende Material geringer ist, als bei der konventionellen Laserbearbeitung mit längeren Pulsen.^[18] Zusätzlich kann durch die hohen Spitzenleistungen jedes beliebige Material bearbeitet werden. Kombiniert mit einer flexiblen Strahlführung ermöglicht das Verfahren das präzise Bearbeiten von Materialien mit nahezu beliebigen Geometrien und Formen mit Strukturgrößen und Stegbreiten bis in den einstelligen Mikrometerbereich.

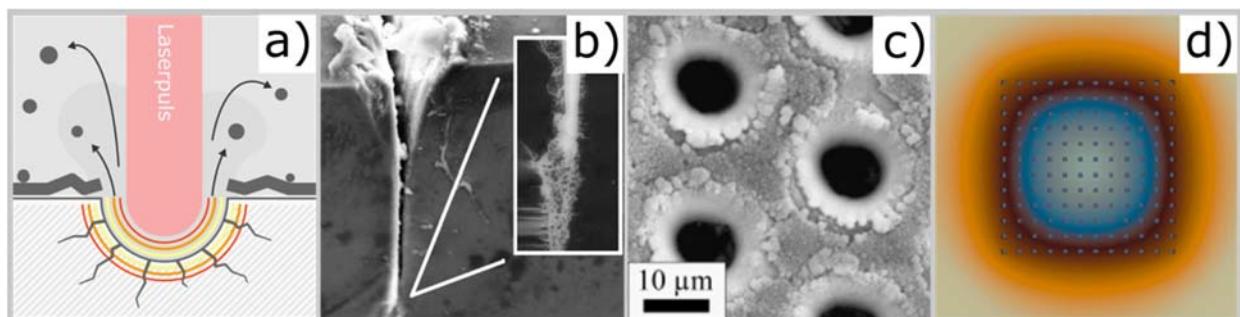


Abbildung 4: a) Schematische Darstellung des Abtragprozesses, b) REM-Aufnahme der Probleme der UKP-Laserbearbeitung: Oberflächendefekte, thermische Defekte und Mikrorisse[19], c) Perkussionsbohrungen mit Oxidation und Aufschmelzungen folienbasierter Materialien durch die Laserbearbeitung [20,21] d) Simulation der Aufheizung bei der Verwendung von Multistrahlen[22]

Trotz der vielfältigen Vorteile gegenüber konventionellen Laserbearbeitungsmethoden kommt es bei der UKP-Laserbearbeitung weiterhin zu störenden Einflüssen wie Verunreinigungen durch

Abtragprodukte, kleinste Schmelzspritzer oder die Entstehung von Mikrorissen durch die lokale thermische Einwirkung (vgl. Abbildung 4 Abbildung 4 a) und b)). Diese Einflüsse können zu aufwändigen Nachbearbeitungsprozessen oder gar zum Ausfall der erzeugten Produkte führen, was den Produktionsprozess verlängert und verteuert. Zusätzlich ist die maximale Produktionsgeschwindigkeit limitiert, da sich mit steigender Laserleistung immer mehr Wärme im Werkstück staut, wodurch u. a. die Qualität (z. B. durch Oxidation, Verformen des Werkstücks oder Aufschmelzen des Materials) stark gemindert wird.

Diese Nachteile zeigen sich insbesondere beim Perforieren dünner Folien, u. a. aus Metall, da hier die Wärme nicht effizient innerhalb des Werkstücks abgeführt werden kann. Wie in Abbildung 4 Abbildung 4 c) am Beispiel einer 25 µm dicken Folie gezeigt, kommt es selbst bei geringen Laserleistungen mit geringen Laserpulswiederholraten im Bereich von 10-40 kHz bereits zur lokalen thermischen Aufheizung und folglich Oxidbildung am Bearbeitungsort.^[21] Das bedeutet, dass das Leistungspotential moderner Femtosekundenlaser nicht optimal genutzt werden kann, da diese üblicherweise Puls-Wiederholraten im Bereich von hunderten von kHz bis MHz besitzen. Zusätzlich kommt es bei der Skalierung des Laserprozesses mit mehreren Teilstrahlen (Multistrahlen) zu einer grundsätzlichen Limitation: Durch die verbleibende Restwärme der vielen Teilstrahlen auf einer großen Fläche heizt sich die Folie nicht nur lokal, sondern auf der vollen Fläche stark auf und es kommt zu einem thermischen Verzug und einer Durchoxidierung der Folie (vgl. Abbildung 4 Abbildung 4 d)). Dies geschieht bei derzeit kommerziell verfügbaren Laserleistungen (> 20 W) bereits nach einer Bearbeitungszeit von einigen Sekunden, woraus folgt, dass eine effektive Bearbeitung mit der kommenden Leistungsklasse im kW-Bereich nicht möglich ist.

Perforieren durch UKP-Laserbearbeitung in Flüssigkeiten

Um die genannten Nachteile zu umgehen, wurde am Lehrstuhl für Laseranwendungstechnik (LAT) eine neue Technologie auf Basis der UKP-Laserbearbeitung entwickelt. Bei dieser Technologie wird das Werkstück u. a. von einer Flüssigkeit gezielt umströmt und die Wärme dadurch konvektiv abgetragen (vgl. Abbildung 5 a)).

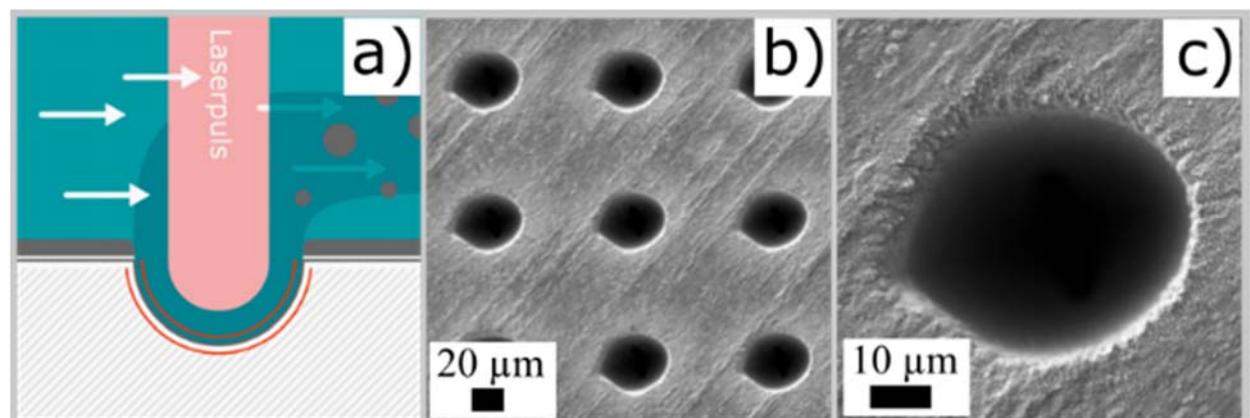


Abbildung 5: a) Schematische Darstellung der UKP-Laserbearbeitung in Flüssigkeiten und b) REM-Aufnahme einer durch die UKP-Laserbearbeitung in Flüssigkeiten perforierten Folie (125 µm Dicke) zur Demonstration der Machbarkeit und c) vergrößerter Ausschnitt von b) (Aufnahmen des LAT).

Der kontrollierte Einsatz einer Flüssigkeit sorgt für eine effiziente Kühlung sowie den Abtransport von Verunreinigungen und Abtragprodukten, wie Mikro- und Nanopartikel.^[23] Auf diese Weise werden die Limitierungen der konventionellen UKP-Laserbearbeitung beseitigt und es können Werkstücke mit höherer Qualität bei gleichzeitig wirtschaftlicher Produktionsgeschwindigkeit

unter Verwendung neuster Hochleistungslaser gefertigt werden. Eine erste Abschätzung hat ergeben, dass durch die Verwendung neuster Hochleistungslaser eine Kostenreduktion um über 70% möglich ist. Allerdings erfordert der optimale Einsatz dieser Technologie eine detaillierte Kenntnis der Prozesse, die während der Laserbearbeitung in Flüssigkeiten auftreten. Die technischen Herausforderungen liegen dabei in den vielfältigen Wechselwirkungen zwischen Laser, Targetmaterial (die Folie) und der Flüssigkeit, die in dieser Komplexität bei der konventionellen Bearbeitung nicht auftreten. Dazu zählen insbesondere die Ausbildung eines Nicht-Gleichgewichtplasmas, sowie die Entstehung von Gasblasen und Schockwellen (vgl. Abbildung 6 Abbildung 6a) und b)).

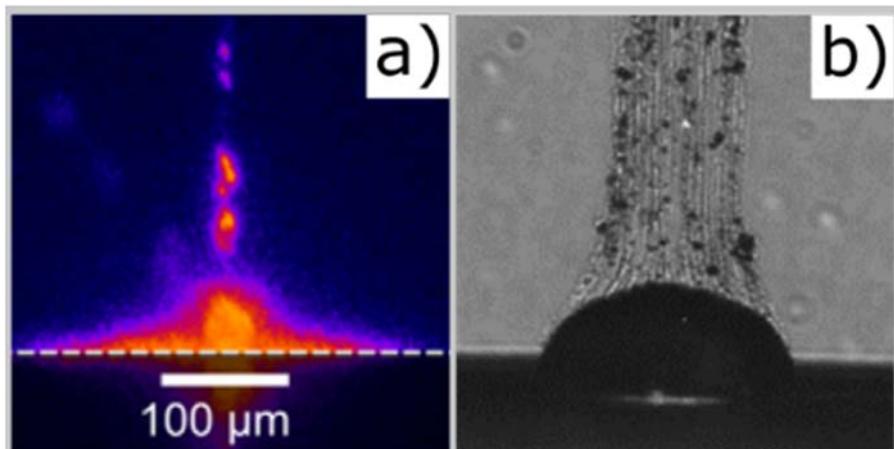


Abbildung 6: a) Aufnahme des Plasmas bei der UKP-Bearbeitung in Flüssigkeiten nach 5 ns [24] und
b) Schlierenaufnahme einer Kavitationsblase (Aufnahme vom LAT).

Diese Phänomene entstehen durch den hohen lokalen Energieeintrag und den resultierenden Wärme- und Druckgradienten an der Grenzfläche zwischen Werkstückoberfläche und Flüssigkeit. Für einen optimalen Prozess müssen diese Phänomene kontrolliert bzw. vorhergesagt werden, da sie nachfolgende Laserpulse stark beeinflussen können, sie z. B. ablenken oder abschwächen können.^[23-26] Insbesondere beim Perforieren stellt die lokal hohe Anzahl an Pulsen eine besondere Herausforderung dar, wodurch ein hoher Entwicklungsbedarf für dieses Vorhaben in Bezug auf das Verständnis dieser Wechselwirkungen sowie die Optimierung der Prozessparameter besteht.

Die prinzipielle Machbarkeit der Bearbeitung von Titanfolien konnte bereits unter Laborbedingungen demonstriert werden (vgl. Abbildung 5 b) und c)) und die erzeugten Löcher mit einem Durchmesser von 38 μm zeigen im Gegensatz zu Abbildung 4 Abbildung 4c) keine Oxidationsspuren im Randbereich. Dadurch wird bestätigt, dass der verbesserte Wärmeabtransport zu einer deutlich besseren Herstellungsqualität führt. Auch abgetragene Partikel aus dem Bohrprozess werden durch die Flüssigkeit gebremst, abgekühlt und effizient abtransportiert, ohne sich wieder auf der Oberfläche anzulagern.

Oberflächenstrukturierung durch UKP-Laserbearbeitung in Flüssigkeiten

Neben der Perforierung von Folien eignen sich ultrakurze Laserpulse besonders zur Mikro- und Nanostrukturierung von Oberflächen. Durch den direkten Abtrag kann eine Strukturierung nach CAD-Vorgaben mit einer Strukturgröße bis in den einstelligen μm-Bereich erzeugt werden (vgl. Abbildung 7a)-d)). Neben der Einstellung von Rauheitskenngrößen können auch Oberflächen mit symmetrischen, anisotropen oder stochastischen Merkmalen generiert werden. Darüber hinaus

können bei geeigneter Auswahl der Parameter auch Nanostrukturen, so genannte „Laser induced Periodic Surface Structures“ (LIPPS) oder auch Ripples induziert werden. Diese können zu einer weiteren Funktionalisierung, z. B. einer Veränderung der Benetzungseigenschaften (hydrophil oder hydrophob), der Oberfläche führen.^[27,28] Ergebnisse von Suermann et al.^[11] deuten an, dass eine Oberflächenstrukturierung einer PTL mittels UKP-Laserbearbeitung die Performance einer Elektrolysezelle verbessern kann.

Analog zum Schneiden und Perforieren erlaubt auch bei der Strukturierung der Oberfläche der Zusatz einer Flüssigkeit in der Bearbeitungszone durch die effiziente Kühlung und somit minimierten Wärmeeintrag eine bessere Kontrolle über die Struktur- und Kantenschärfe. So zeigen sich am Beispiel von Silizium in Abbildung 7 a) deutliche Schmelzaufwürfen und Debris an den Strukturkanten, während die in Flüssigkeiten erzeugten Strukturen derartige Nachteile nicht aufweisen (Abbildung 7 b)-d)).^[29] Folglich können vielfältige Arten von Oberflächenstrukturen mit hoher Präzision und Regelmäßigkeit erzeugt und somit an jeweilige Anwendungen angepasst werden.

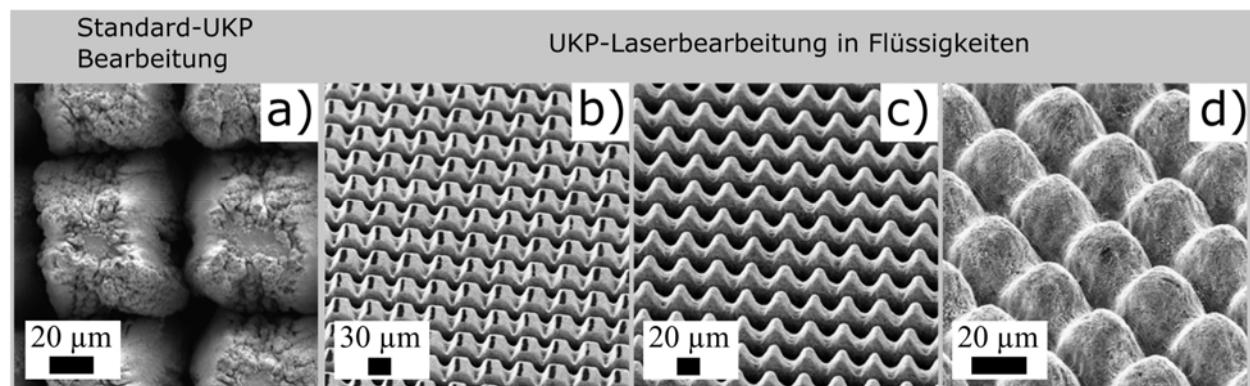


Abbildung 7: a) REM Aufnahme einer mittels herkömmlicher UKP-Laserbearbeitung strukturierten Oberfläche mit deutlich erkennbaren Schmelzaufwürfen an den Strukturkanten b-d) Die REM-Aufnahmen zeigen die Vielfalt an Möglichkeiten der Oberflächenstrukturierung mittels Laserabtrag in Flüssigkeiten (Material: Silizium Aufnahmen des LAT).

Insgesamt zeigt sich, dass mit der UKP-Laserbearbeitung in Flüssigkeiten die geforderten Porogrößen und Geometrien prinzipiell gefertigt und sehr präzise und an die PTL-Funktion angepasste Oberflächenstrukturen geschaffen werden können. Dies kann eine stärkere Entkopplung von den Eigenschaften der Ausgangsmaterialien (bspw. der Partikel beim Sintern) ermöglichen und die PTL-Eigenschaften können auf die Funktionalität eingestellt werden. Um dies zu erreichen, müssen in diesem Vorhaben jedoch die komplexen Wechselwirkungen, die bei der UKP-Bearbeitung in Flüssigkeiten entstehen, untersucht und darauf aufbauend der Prozess optimiert werden. Insbesondere ermöglicht der effiziente Wärmeabtransport eine Skalierung des Laserprozesses zu hohen Laserleistungen (20 W bis kW Bereich) und somit eine kosteneffiziente, industrielle Massenfertigung.

Somit stellt die Laserbearbeitung in Flüssigkeiten einen innovativen und vielversprechenden Ansatz zur Herstellung von PTL mit optimierten Struktur- und Oberflächeneigenschaften dar und ermöglicht die Verwendung einfacher Titanfolien, welche mittels der Laserbearbeitung durch Änderung der Oberflächen- und Volumeneigenschaften zu einer neuartigen PTL verarbeitet werden können.

2. Bewertung der erzielten Ergebnisse

2.1. AP1 Versuchsvorbereitung (ZBT/LAT)

Auf Basis der anfänglich vom ZBT vorgegebenen Parameter zu Lochgröße und -dichteverteilung wurden erste Versuchsreihen zur Anfertigung hochporöser Folien festgelegt, wobei diese jedoch aufgrund diverser technisch-physikalischer Problemstellungen verworfen werden mussten. Die eigentliche Festlegung von Parametersätzen wurde erst im weiteren Verlauf von AP2 vom LAT auf Basis der zum damaligen Zeitpunkt verfügbaren Erkenntnisse durchgeführt. Aus diesem Grund dienten die in AP 1 hergestellten PTL auch lediglich der anfänglichen Prozessvalidierung des Lasersystems. Vor der Durchführung erster Tests wurde ein bereits bestehendes Konzept einer Flusskammer technisch zum Einspannen großflächiger Folien modifiziert. Der komplexe Aufbau und Betrieb von Flusskammer und zugehöriger Peripherie, wird im Zusammenhang mit dem Aufbau des Gesamtsystems ausgiebig unter AP 4 erläutert.

Zur Durchführung der elektrochemischen Charakterisierung der porösen Titanfolien wurde ein Teststand am ZBT entsprechend angepasst (Abbildung 8). Es wurde ein Testsystem erstellt, bei dem drei Zellen parallel unter den gleichen Bedingungen vermessen werden können. Zunächst wurden Validierungsexperimente durchgeführt um die Messgenauigkeit und die Tauglichkeit des Systems zu gewährleisten.

2.2. AP 2 DOE Stufe I – Charakterisierung (ZBT)

Im Rahmen von AP 2 sollte eine umfassende Versuchsreihe mit unterschiedlichen PTL-Geometrien erstellt (Statistische Versuchsplanung, Design of Experiment (DOE)) und durchgeführt werden. Ziel war es, die einflussreichsten Geometrieparameter der PTL zu identifizieren und ihre Wertebereiche einzuschränken. Dazu sollten die PTL-Varianten sowohl in-situ, durch elektrochemische Tests wie Polarisationskurven und Impedanzspektroskopie, als auch ex-situ, durch REM-, EDX- und Oberflächenuntersuchungen, bewertet werden. Mit diesen Methoden sollte der Zusammenhang zwischen den GeometrievARIABLEN der PTL und deren Leistungsfähigkeit ermittelt werden. Auf dieser Grundlage sollte ein zweiter DOE-Plan entwickelt werden, der auf den eingeschränkten Wertebereichen basiert und auch nicht-lineare Zusammenhänge zwischen den Parametern untersucht. Die Ergebnisse dieser Phase würden schließlich zur Entwicklung einer optimierten PTL und zur Validierung der Annahmen in späteren Arbeitspaketen verwendet.

Auf Basis des ersten erstellten DOE konnte das AP nicht durchgeführt werden, da zu viele Versuche benötigt wurden um ein geeignetes Ergebnis zu erhalten und die Herstellzeiten für die modifizierten Titanfolien zu dem Zeitpunktes am LAT noch zu lange waren. Daher wurden in engem Austausch der beiden FE 9 Probengeometrien definiert die für die erste Versuchsreihe geeignet schienen. Hierbei wurden Lochzahl, Lochgröße, Porosität und die Oberflächenbehandlung der PTL (Oberflächenätzten) als Parameter verwendet. Diese wurden, wie im Antrag beschrieben, ex-situ und in-situ untersucht. Hierfür wurden einerseits konfokalmikroskopische Aufnahmen der Proben aufgenommen, um deren Homogenität und Beschaffenheit zu untersuchen. Anschließend wurden Polarisationskurven und Impedanzspektren in 5 cm² großen Testzellen durchgeführt.

2.3. AP 3 Qualitätsoptimierung (LAT)

Die projektbegleitende Qualitätsoptimierung eines zeitlich und energetisch effizienten Herstellungsprozesses von hochporösen Transportschichten aus Titan wurde in diversen parallel

verlaufenden Studien sichergestellt. Im Gegensatz zur rein technischen Effizienzsteigerung, wie beispielsweise zum Einspannen und Entladen von Folien aus der Versuchsanlage oder dem allgemeinen Handling und der Vorkonditionierung von Folien, wurden weitgehende Betrachtungen zum physikalischen Ablationsverhalten von Titan in bewegtem Wasser durchgeführt. Mit anfänglichen Versuchsreihen zur Oberflächenablation konnte eine allgemeine Prozesscharakteristik erkennbar gemacht werden, die sich mit den Ergebnissen aus der Literatur weitestgehend deckt. Hierbei ist vornehmlich das Auftreten von nichtlinearen Effekten durch Selbstfokussierung infolge erhöhter Pulsspitzenleistungen bei kurzen Pulslängen zu nennen, wodurch sich die Ablationscharakteristik der Bearbeitung in Flüssigkeiten stark von jener in gasförmiger Atmosphäre unterscheidet. Die gewonnenen Erkenntnisse wurde im Anschluss auf den spezifischen Perkussionsbohrprozess übertragen und trugen erheblich zur erweiterten temporalen Betrachtung zur Entstehung von Kavitations- und Gasblasen bei. Auf Basis weiterführender Untersuchungen zur Pulsrepetitionsrate, wurde die Implementierung von Burst-Moden vorangetrieben, einem technischen Feature des verwendeten Lasersystems, das eine kurzzeitige Erhöhung der effektiven Pulsrepetitionsrate auf bis zu 2,4 GHz ermöglicht und somit eine erheblich effizienteren Energietransfer mit geringsten optischen Leistungsverlusten ermöglicht. Durch parallel verlaufende Anstrengungen zur Optimierung der optischen Systemeinstellung, Weiterentwicklung der Betriebssoftware und neuen Prozessstrategien, konnte insgesamt eine erhebliche qualitative Verbesserung der geometrischen Toleranzen als Maß der Rundheit und dem Aspektverhältnis zwischen Ein- und Austrittsseite einer Bohrung erwirkt werden. In Kombination mit der Prozessskalierung, beschrieben unter 2.5, konnten die Anforderungen vollständig erfüllt werden.

2.4. AP 4 DOE Stufe II – Optimierung (ZBT)

AP 4 umfasst eine zweite Testreihe wieder mit einer DOE-gestützten Parameter- und Versuchsdefinition. Hier sollen jedoch die Ergebnisse aus AP 2 einfließen und so eine iterative Weiterentwicklung erfolgen. Aufgrund der unrealistischen Probenzahlen, die im Rahmen des Projekts nicht zu bewältigen waren, wurden auf Basis der Ergebnisse von AP 2 weitere PTL-Geoametrien von den Forschungseinrichtungen definiert. Zusätzlich zu weiteren Geometrien wurde in diesem AP auch noch eine Oberflächenbeschichtung mit Pt auf den Proben untersucht, um die Leitfähigkeit der Proben und deren Korrosionsstabilität zu optimieren. Das gewählte Vorgehen war geeignet, um die Entwicklung leistungsfähigerer PTL zu erreichen.

2.5. AP 5 Skalierung (LAT)

Die Entwicklung der Versuchsanlage wurde von Beginn an so konzipiert, dass sowohl eine Skalierung in Bezug auf großflächige Bearbeitung von Metallfolien im vom ZBT definierten Rahmen als auch eine effizienzmäßige Skalierung durch Parallelisierung des Laserprozesses möglich ist. Ersteres ist definiert durch die Maximalgröße der in die Testzellen einspannbaren Folien. Hierbei wurde sich auf eine Einspanngröße von 50 mm × 50 mm mit einer perforierten Fläche von 25 mm x 25 mm festgelegt. Die gelieferten Folien entsprechen in vollem Umfang den Größenanforderungen und hätten sogar bis ca. 60 mm × 60 mm vollständig perforiert werden können. Die technische Realisierung erfolgte durch eine Kopplung aus mechanisch verstellbarer Prozesskammer mit einer Absolutabweichung < 2 µm und einem Galvanometer-Scansystem mit einer Absolutabweichung < 1 µm. Die Parallelisierung des Laserprozesses erfolgt durch die Verwendung eines räumlichen Lichtmodulators (eng.: Spatial Light Modulator / SLM), der eine ortsabhängige Phasenlagenänderung einer ebenen Wellenfront erwirkt und durch anschließende Totalüberlagerung der Phasenverzögerten Ausgangswelle(n) in der Brennebene eine

Umverteilung der örtlichen Intensitätsverteilung bedingt. Hierdurch lassen sich sogenannte Multistrahlen generieren, deren Anzahl eine nahezu proportionale Steigerung der zeitlichen Effizienz ermöglicht. Im Rahmen des Projektes wurde eine maximale Anzahl von 9 zeitgleichen und örtlich parallelen Multistrahlen eingesetzt.

2.6. Techno-ökonomische Bewertung (LAT & ZBT)

Die technisch-ökonomische Bewertung des laserbasierten Perkussionsbohrens in Flüssigkeit bezieht sich in erster Linie auf die technologische Leistungsfähigkeit, Wirtschaftlichkeit und ihre Anwendungspotenziale in der industriellen Fertigung. Dabei werden sowohl technische als auch ökonomische Aspekte berücksichtigt, um die Effizienz und Rentabilität des Verfahrens im Vergleich zu traditionellen Fertigungsmethoden zu bewerten.

Ein zentraler Aspekt der Bewertung ist die technisch-physikalische Effizienz des laserbasierten Perkussionsbohrens. Das im Projektverlauf eingesetzte und stetig verbesserte Verfahren ermöglicht eine hochpräzise Mikromaterialbearbeitung, die sich nicht wie im gegebenen Fall ausschließlich auf die Bearbeitung von Titanfolien reduziert, sondern gleichermaßen die Verwendung anderer Feststoffe ermöglicht. Dies ist möglich, da die ultrakurzen Laserpulse nur zu einer minimalen thermischen Belastung des Werkstücks führen, wodurch das Risiko von Materialverformungen und Rissen infolge induzierter Spannungen reduziert wird. Gleichzeitig steigert der Einsatz von Flüssigkeit als Kühlmittel die Effizienz des Prozesses, indem er sowohl die Wärmeentwicklung verringert, als auch die Bildung von Ablagerungen minimiert und somit die Notwendigkeit kostspieliger Aufbereitungsprozesse vermeidet.

Ökonomisch betrachtet ist das Verfahren durch hohe initiale Investitionskosten gekennzeichnet, die in erster Linie durch die Anschaffung des UKP-Lasersystems und der notwendigen Infrastruktur, wie Strahlführung, Kühlsystemen und dem Flüssigkeitsmanagement verursacht werden. Diese hohen Anfangsinvestitionen müssen immer individuell gegen die potenziellen langfristigen Einsparungen abgewogen werden. Aufgrund des hohen industriellen Technologiegrads kommerziell verfügbarer UKP-Lasersysteme, sind jedoch sowohl die Betriebskosten, als auch die Wartungskosten tendenziell niedrig. Dies gilt insbesondere im Vergleich zu traditionellen Verfahren, wie dem Sintern, bei dem viele verschleißbehafteten Teile durch mechanische oder thermische Beanspruchung vorliegen und erhebliche Energiemengen für den Anlagenbetrieb aufgewendet werden müssen. Der geringere Materialverschleiß und die reduzierte Notwendigkeit für Nachbearbeitung der hergestellten Folien können zudem zu einer deutlichen Reduktion von Materialkosten und Ausschuss führen.

Ein weiterer wichtiger Faktor in der ökonomischen Bewertung ist die Skalierbarkeit des Verfahrens. Das laserbasierte Perkussionsbohren könnte in zukünftigen Anwendungen sowohl in der flexiblen Kleinserienfertigung als auch in der Massenproduktion eingesetzt werden, wie beispielsweise in Rolle-zu-Rolle-Verfahren. Die Flexibilität des Verfahrens, das für eine breite Palette von Materialien und Anwendungen geeignet ist, ermöglicht zudem eine Anpassung an unterschiedliche Produktions- und Marktanforderungen.

Insgesamt zeigt die techno-ökonomische Bewertung des laserbasierten Perkussionsbohrens in Flüssigkeit ein hohes Potenzial für Anwendungen, bei denen Präzision, Flexibilität und Materialeffizienz entscheidend sind. Langfristig kann das Verfahren wirtschaftliche und alternativlose Lösungsansätze bieten, insbesondere für Industriezweige, die auf hohe Präzision und gleichermaßen auf Prozessflexibilität angewiesen sind.

Ein weiterer Vorteil des laserbasierten Perkussionsbohrens liegt in der präzisen Steuerbarkeit der Porosität durch gezielte Anpassung der Lochanzahl und -größe. Dies ermöglicht eine optimierte Kontrolle der Medienströme innerhalb der porösen Transportlage (PTL), während gleichzeitig eine ausreichende elektrische Kontaktierung der Katalysatorschicht auf der Membran gewährleistet wird. Im Vergleich zu herkömmlichen Streckmetallen, die zwar kostengünstiger, jedoch weniger flexibel in ihrer Anpassung sind, bietet das entwickelte Verfahren eine höhere Designfreiheit für maßgeschneiderte Strukturen. Insbesondere könnte der vielversprechendste Anwendungsfall in der Nutzung als mikroporöse Auflage auf einer bestehenden PTL liegen, um die Grenzfläche zwischen Katalysatorschicht und PTL gezielt zu optimieren. Dies würde eine verbesserte Leistungsfähigkeit der elektrochemischen Zelle durch fein abgestimmte Transport- und Kontaktbedingungen ermöglichen.

2.7. Validierung

Im Rahmen von AP 7 (Validierung) war ursprünglich geplant, die optimierten PTL-Designparameter durch eine Demonstrations-PTL zu validieren. Allerdings musste die Projektstruktur aufgrund der nicht anwendbaren statistischen Versuchsplanung angepasst werden. Anstelle der definierten Validierungsstrategie wurde versucht, aus den vorliegenden Messreihen ein Optimum zwischen schneller Herstellung und hoher Leistungsfähigkeit abzuleiten.

Ein zentrales Ergebnis war, dass das Beizen der Proben deutliche Verbesserungen in der elektrochemischen Leistungsfähigkeit brachte. Die vorteilhafteste PTL-Geometrie erwies sich als eine Kombination aus einem Lochdurchmesser von 9,51 µm und einem Lochabstand von 70 µm, was den besten Kompromiss zwischen Medientransport und elektrischer Kontaktierung darstellt. Eine zusätzliche Platinierung der PTL führte in dieser Studie zu keinen signifikanten Verbesserungen. Allerdings wurden keine Langzeitmessungen durchgeführt, sodass mögliche Korrosionsrisiken für unplatinierte Proben nicht abschließend bewertet werden konnten.

3. Ergebnisse der Forschungseinrichtung 1 (ZBT)

3.1 Aufbau und Funktion des PEM-WE-Dreifachteststands

Zur Untersuchung und Optimierung von Komponenten der PEM-WE wurde ein Dreifach-Teststand umgebaut und angepasst. Dieser ermöglicht die gezielte Analyse von PTL, Gasdiffusionslagen (GDL), Membran-Elektroden-Einheiten (MEA), Bipolarplatten sowie weiteren relevanten Bauteilen unter realitätsnahen Betriebsbedingungen. Dabei können verschiedene Testparameter, Temperatur und Volumenstrom des Prozesswassers und Stromdichte, kontrolliert und variiert werden, um das Verhalten der Elektrolysezelle unter unterschiedlichen Betriebszuständen zu evaluieren. Der Teststand ist in Abbildung 8 dargestellt.

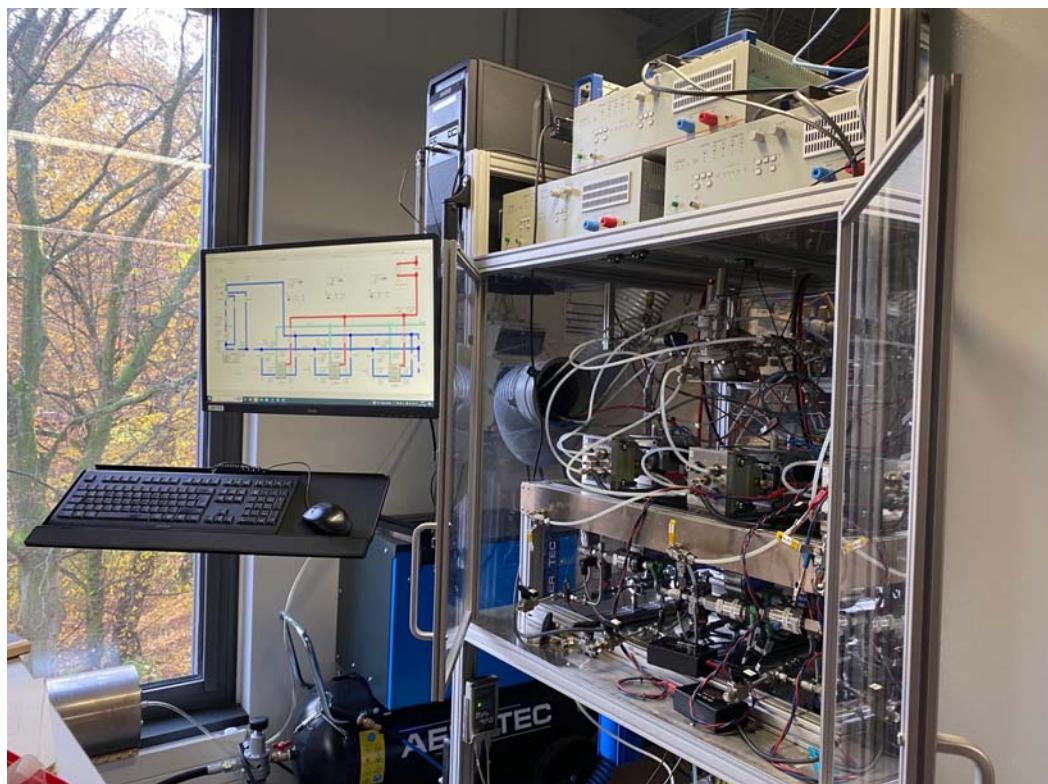


Abbildung 8: Foto des PEM-WE-Dreifachteststands.

Der Teststand besteht aus mehreren zentralen Komponenten. Das Herzstück bildet die Elektrolysezelle der Firma *BalticFuelCells* mit einer aktiven Fläche von 5 cm^2 (Abbildung 9). Die Wasserversorgung erfolgt über ein Kreislaufsystem, das den Zu- und Ablauf der Prozessmedien regelt. Der Wasservolumenstrom für den Elektrolyseprozess beträgt typischerweise ca. $2\text{--}10 \text{ ml}/(\text{min cm}^2)$, während für die externe Heizung ein konstanter Volumenstrom gewährleistet wird. Die Stromversorgung erfolgt über ein geregeltes Netzteil, das einen maximalen Strom von 40 A bereitstellen kann und ebenso für elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) genutzt werden kann.



Abbildung 9: Testzelle von BalticFuelCells.

Zur Überwachung und Steuerung des Teststands ist eine umfassende Mess- und Regeltechnik integriert. Die wesentlichen Messgrößen umfassen Zellspannung, Stromstärke, Temperatur, Druck und Leitfähigkeit des Prozesswassers. Hierzu sind Drucksensoren, Massendurchflussregler und Temperatursensoren an strategischen Stellen im System positioniert. Die Datenerfassung erfolgt über eine *LabVIEW* Oberfläche, die eine kontinuierliche Aufzeichnung der Betriebsparameter gewährleistet.

Der Teststand wird unter definierten Betriebsbedingungen betrieben, die sich typischerweise im Bereich von 40-80 °C, 1 atm Druck und einer Stromdichte von 0-8 A/cm² bewegen. Um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten, sind verschiedene Sicherheitsmaßnahmen implementiert. Dazu gehören Überdruckventile, Wasserleckdetektoren und Sicherheitstemperaturbegrenzer sowie automatisierte Abschaltzonen, die im Falle von Abweichungen kritischer Parameter eingreifen.

Durch den modularen Aufbau und die präzise Steuerung der Betriebsbedingungen ermöglicht der Teststand eine detaillierte Untersuchung der elektrochemischen und mechanischen Eigenschaften von PEM-WE-Komponenten. Die gewonnenen Erkenntnisse tragen zur Weiterentwicklung effizienter und langlebiger Elektrolysezellen bei.

3.2 Charakterisierung der am LAT hergestellter PTL

Die PTL in der PEM-WE haben eine entscheidende Funktion für den effizienten Transport von Wasser zur Katalysatoroberfläche sowie für den Abtransport der entstehenden Gase. Die Optimierung dieser Strukturen zielt darauf ab, einen minimalen elektrischen Widerstand, eine maximale Gasdurchlässigkeit und eine stabile mechanische Struktur zu gewährleisten. In diesem Zusammenhang wurden im Rahmen des Projekts verschiedene PTL-Proben untersucht, die hinsichtlich ihrer Oberflächenbehandlung und ihrer geometrischen Parameter optimiert wurden.

Alle Proben wurden in dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Teststand untersucht. Dazu wurde aus den laserstrukturierten PTL Folien zunächst ein 5 cm^2 großes Stück ausgestanzt und anschließend in die Zelle verbaut. Als CCM kam eine Greenerity E400 Gen.1 und als GDL die Freudenberg E35 zum Einsatz. Es wurden platinbeschichtete Flussfeld-Platten mit parallelem Fluss eingesetzt. Die Messungen wurden bei 60°C am Anodeneingang und einem Volumenstrom von 50 mL min^{-1} durchgeführt.

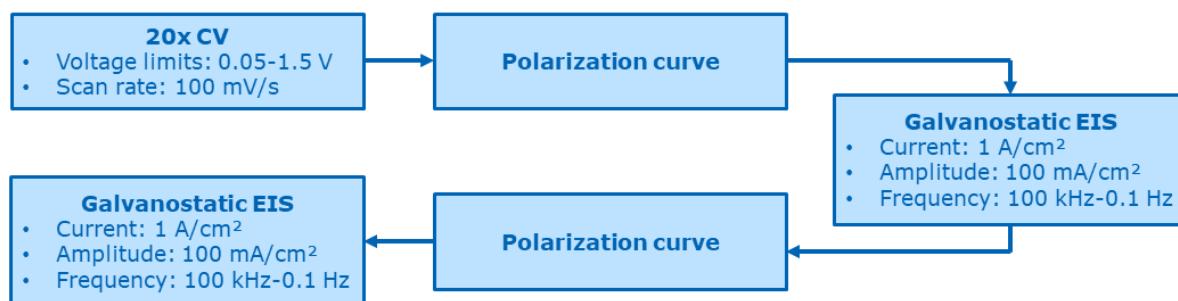


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Prüfplans, mit dem die PTL-Proben charakterisiert wurden.

3.2.1 Vergleich von unbehandelten und gebeizten PTL

Als Erstes wurden unbehandelte und gebeizte Titanfolien, die als PTL dienen sollen, sowohl elektrochemisch als auch morphologisch charakterisiert. Titan ist aufgrund seiner hohen Korrosionsbeständigkeit ein bevorzugtes Material für PTL, weist jedoch eine natürliche Passivierungsschicht aus Titanoxid (TiO_2) auf, die die elektrische Leitfähigkeit erheblich reduziert.

Mittels konfokaler Laserscanning-Mikroskopie (CLSM) wurden die Oberflächenmorphologien der unbehandelten und gebeizten Proben analysiert (Abbildung 11).

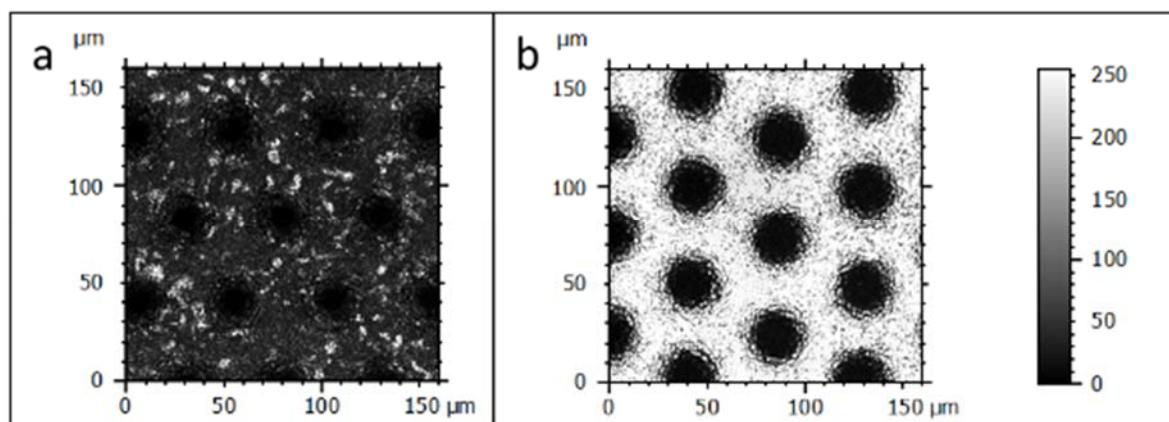


Abbildung 11: CLSM-Aufnahmen von unbehandelter (a) und gebeizter (b) laserstrukturierter PTL.

Die unbehandelten Proben zeigten eine gleichmäßige, aber leicht rau strukturierte Oberfläche, wobei teils größere Partikel erkennbar sind. Die gebeizten Proben weisen eine deutlich homogenere Oberfläche auf, was auf eine dünnerne Oxidschicht hindeutet.

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte durch Polarisationskurven (UI-Kurven) und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Die UI-Kurven (Abbildung 12) zeigen, dass die gebeizten Proben eine geringere Überspannung aufweisen als die unbehandelten Proben, was auf eine verbesserte elektrische Kontaktierung und geringeren Widerstand hinweist. Sie liegen gleichauf mit einer kommerziellen Referenz-PTL (Bekaert 2GDL10-0,35 Pt-beschichtet), welche aufgrund der Platinbeschichtung einen geringeren Widerstand aufweist als reines Titan.

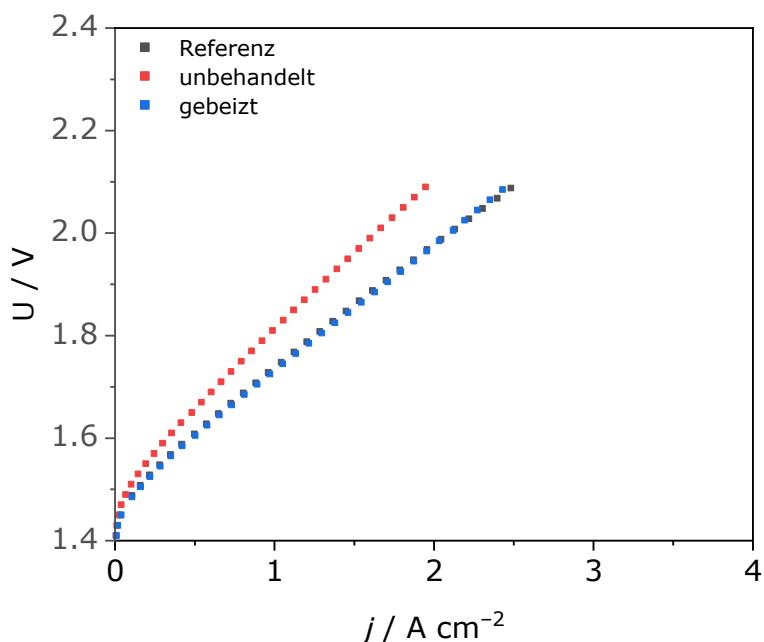


Abbildung 12: UI-Kurven von unbehandelten und gebeizten laserstrukturierten PTL im Vergleich zu kommerzieller Referenz-PTL.

Die EIS-Messungen (Abbildung 13) bestätigten diese Ergebnisse, indem sie eine deutliche Reduktion des ohmschen Widerstands durch das Beizen zeigten. Während die unbehandelte PTL einen Hochfrequenzwiderstand von etwa $255 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ aufweist, ist dieser durch den Beizprozess auf ca. $190 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ reduziert. Somit konnte der Ohmsche Widerstand durchs Beizen um ca 25 % gesenkt werden.

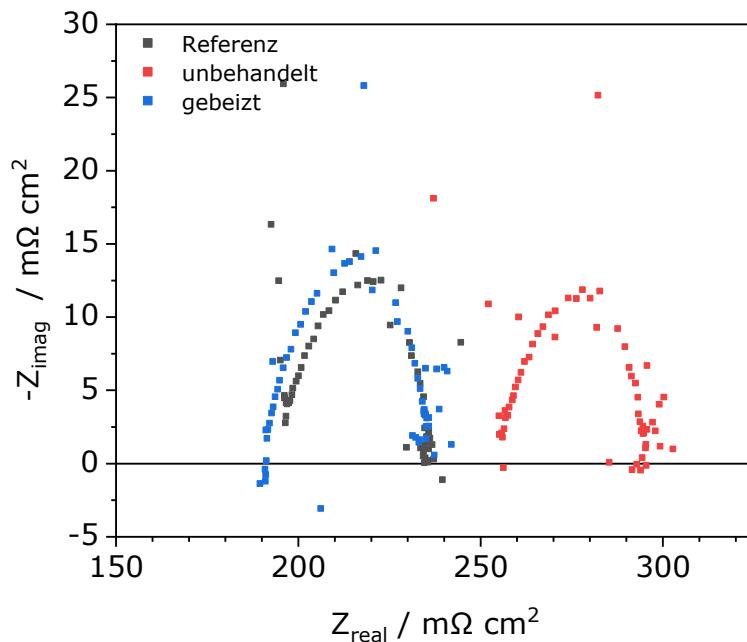


Abbildung 13: Nyquist-Plots der EIS-Daten von unbehandelten und gebeizten laserstrukturierten PTL im Vergleich zu kommerzieller Referenz-PTL.

Die Vorbehandlung der PTL durch das Beizen führt zu einer deutlichen Verbesserung der elektrischen Eigenschaften, das Verhalten über lange Betriebszeiten von mehreren Tausend Stunden, kann aber wieder zu der Ausbildung einer Oxidschicht führen, was die Effizienz des Systems deutlich absenken würde. Alle weiteren hergestellten laserstrukturierten PTL wurden gebeizt um im nächsten Schritt die geometrischen Eigenschaften zu variieren und den Einfluss zu untersuchen.

3.2.2 Einfluss der Strukturparameter auf die elektrochemische Performance

Die mikrostrukturellen Eigenschaften der PTL haben einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz der Wasserelektrolyse. Untersucht wurden insbesondere die Parameter Lochdurchmesser, Lochabstand und Porosität. Da die Parameter immer zusammenhängen und nicht unabhängig voneinander untersucht werden können, wird im Folgenden aufgeschlüsselt, welche Kenngröße welchen Einfluss auf die elektrochemische Performance hat.

Zunächst sind in Abbildung 14 exemplarisch die CLSM-Aufnahmen der Proben mit einem Lochabstand von $140 \mu\text{m}$ gezeigt.

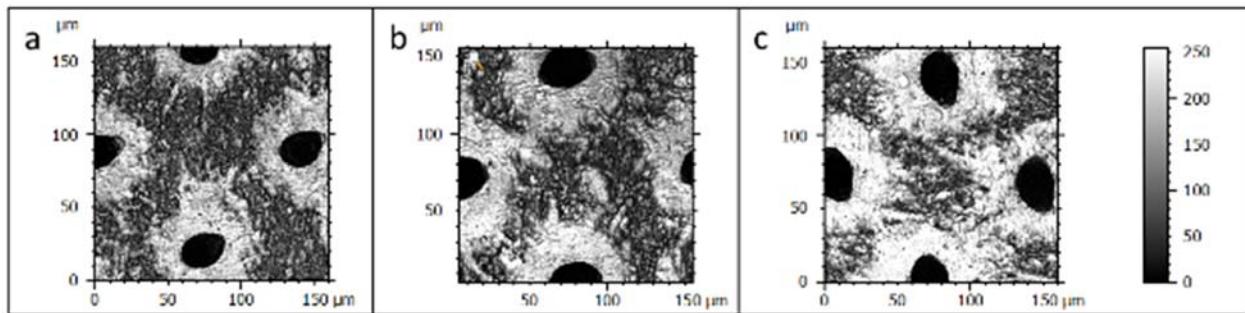


Abbildung 14: CLSM-Aufnahmen von laserstrukturierten PTL mit einem Lochabstand von 140 µm und Bohrzeiten von 14 ms (a), 21 ms (b) und 41 ms (c).

Bei der geringsten Bohrzeit von 14 ms sind die Löcher am kleinsten wohingegen bei den Bohrzeiten von 21 und 41 ms die Löcher geringfügig größer sind. Es gibt somit eine maximal erreichbar Lochgröße, welche abhängig vom Material und Durchmesser des Laserstrahls ist. Alle Löcher sind auch nicht kreisrund, sondern elliptisch. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Bohrzeit mehr Material um das Loch herum abgetragen wird, was auf der Eintrittsseite des Lasers zur Ausbildung eines Konus führt.

Alle laserstrukturierten PTL wurden in die Elektrolysezelle mit dem Konus in Richtung Flussfeld ausgerichtet eingebaut um das Prozesswassers optimal zur Katalysatorschicht zu führen

Nachfolgend sind die Polarisationskurven mit einem Lochabstand von 140 µm und unterschiedlichem Lochdurchmesser gezeigt.

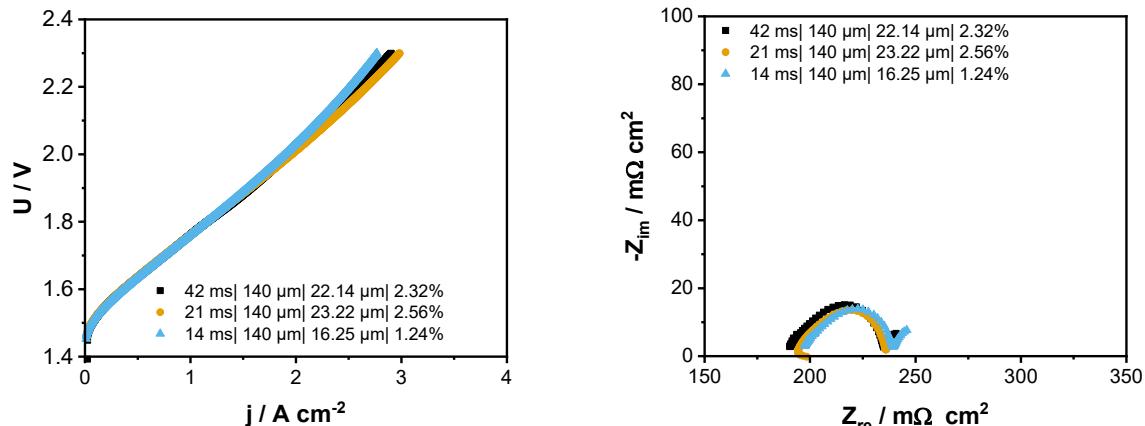


Abbildung 15: UI-Kurven (links) und Nyquist-Plots der EIS-Daten (rechts) von laserstrukturierten PTL mit unterschiedlichen Bohrzeiten bei einem Lochabstand von 140 µm.

In Abbildung 15 zeigen die UI-Kurven bei niedrigeren Stromdichten eine vergleichbare Performance. Der Lochdurchmesser ist jedoch nicht proportional zur Bohrzeit. Bei hohen Stromdichten zeigt die Probe mit der höchsten Porosität die beste Performance und diese nimmt mit sinkender Porosität ab. Hier kann also bei hoher Sauerstoffproduktion dieser nicht mehr schnell genug abgeführt werden und gleichzeitig kommt nicht genügend Wasser zu der Katalysatorschicht. Dieser Massentransportverlust lässt sich auch in EIS-Daten als Gerade mit 45° bei niedrigen Frequenzen (Warbung-Impedanz) erkennen und unterstreicht diese Hypothese.

Die Daten aus der EIS-Messung wurden zusätzlich noch mit der DRT-Methode (*distribution of relaxation times*) analysiert. Diese Methode liefert die Zeitkonstanten der Prozesse die in dem elektrochemischen System ablaufen und deren Einfluss auf das System. Den größten Einfluss auf das System hat, geht von einem Prozess aus, der eine Zeitkonstante zwischen 10^{-3} - 10^{-2} s aufweist (Abbildung 16). Dieser wird der Sauerstoffentwicklungsreaktion zugeordnet, die auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der chemischen Reaktion ist. Dieser sollte nicht von der PTL-Struktur abhängen, da diese keinen direkten Einfluss auf die chemische Reaktion nimmt. Dennoch zeigt die Zelle mit der PTL mit einer Porosität von 2,32 % den höchsten Widerstand, was als Artefakt gedeutet wird. Der Einfluss der PTL wird bei der Betrachtung des Peaks bei zwischen 10-100 s deutlich, der dem Massentransport (Prozesswasser, Produktgas) zugeschrieben werden kann. Dieser wird mit steigender PTL-Porosität kleiner. Dies bedeutet, dass bei niedrigen Porositäten der Medientransport nicht mehr hindernisfrei abläuft.

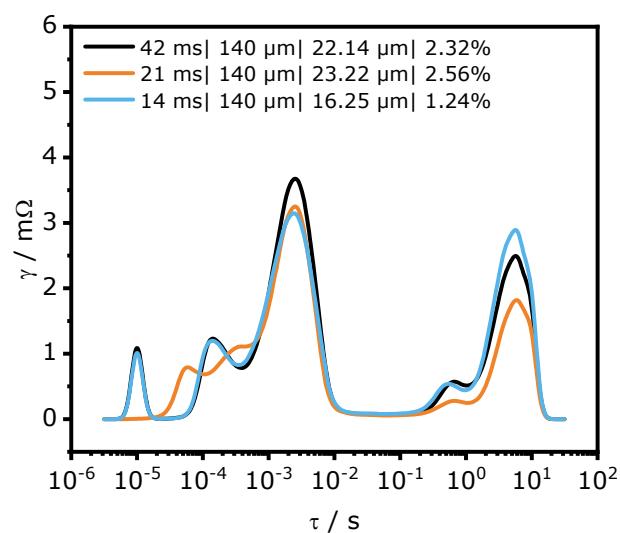


Abbildung 16: Auftragung der Ergebnisse der DRT-Analyse der EIS-Messung.

Als nächstes sind in Abbildung 17 die UI-Kurven und Nyquist-Plots für die laserstrukturierten PTL mit einem Lochabstand von 210 μm gezeigt.

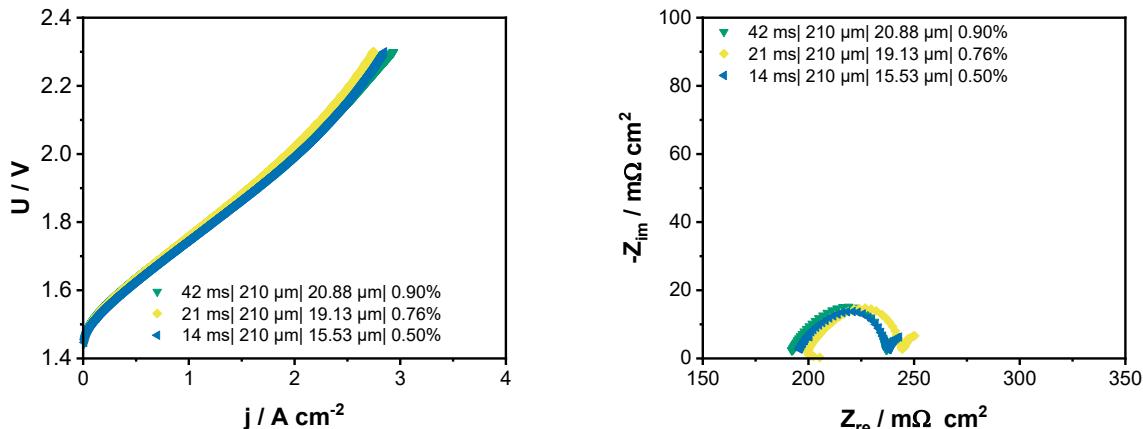


Abbildung 17: UI-Kurven (links) und Nyquist-Plots der EIS-Daten (rechts) von laserstrukturierten PTL mit unterschiedlichen Bohrzeiten bei einem Lochabstand von 210 μm .

Bei einem größeren Lochabstand von 210 μm und dadurch einhergehenden Porosität von unter 1 % ist kein klarer Trend mehr ersichtlich. Dies kann am Zusammenbau der Zellen liegen, wobei die sehr dünne laserstrukturierte PTL nicht immer exakt platziert werden konnte. Alle Messungen zeigen einen Massentransportverlust bei hohen Stromdichten, welcher sich auch in den Nyquist-Plots als Warburg-Impedanz zeigt.

In Abbildung 18 sind nun die UI-Kurven und Nyquist-Plots der PTL mit dem größten Lochabstand von 280 μm dargestellt.

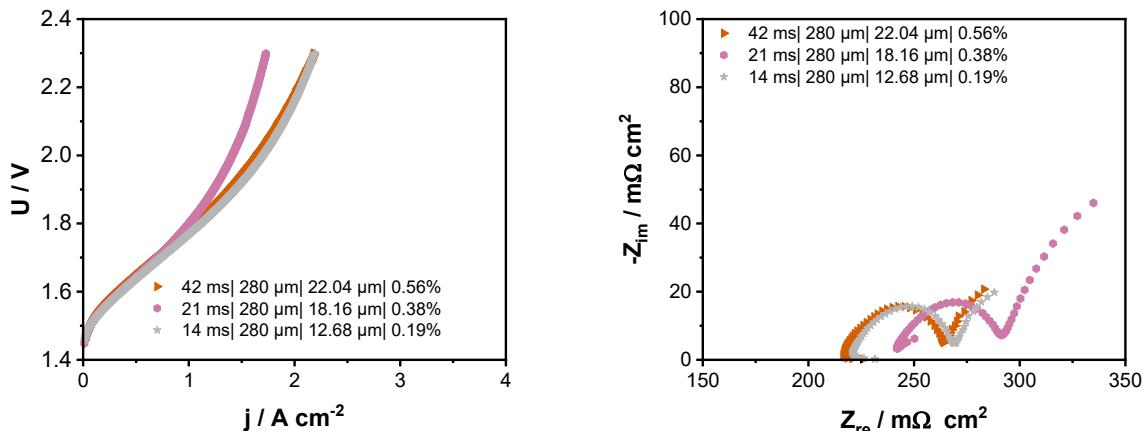


Abbildung 18: UI-Kurven (links) und Nyquist-Plots der EIS-Daten (rechts) von laserstrukturierten PTL mit unterschiedlichen Bohrzeiten bei einem Lochabstand von 280 μm .

Beim größten Lochabstand treten die Massentransportverluste schon bei deutlich niedrigeren Stromdichten ($> 1 \text{ A cm}^{-2}$) auf. Hier ist die Porosität zu gering um den Katalysator ausreichend mit Wasser zu versorgen und den Sauerstoff abzutransportieren. Ein Trend ist auch hier nicht ersichtlich. Die Performanceunterschiede kommen primär von den unterschiedlichen ohmschen

Widerständen. Bei der Probe mit einer Bohrzeit von 21 ms liegt dieser deutlich höher, weswegen die UI-Kurve deutlich von der der anderen beiden Bohrzeiten abweicht.

Derselbe Effekt zeigt sich auch in der DRT-Analyse (Abbildung 19). Die sehr geringen Porositäten der Proben genügen nicht mehr um einen ausreichenden Stofftransport zu gewährleisten, was dazu führt, dass der Massentransport bei allen drei Proben einen höheren Widerstand zeigt, als die Anodenreaktion (Sauerstoffentwicklung).

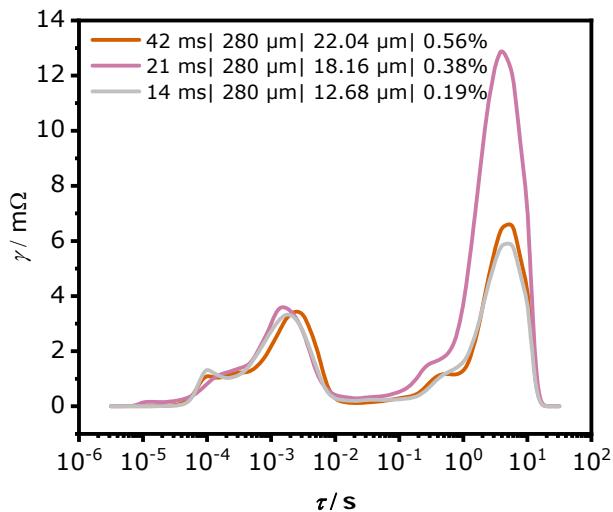


Abbildung 19: Auftragung der Ergebnisse der DRT-Analyse der EIS-Messung.

Da es bei geringen Porositäten aufgrund des großen Lochabstands zu starken Massentransportverlusten kam, wurden nun noch Lochabstände von unter 100 μm untersucht. Zunächst sind in Abbildung 20 die UI-Kurven und Nyquist-Plots der laserstrukturierten PTL mit einem Lochabstand von 70 μm gezeigt.

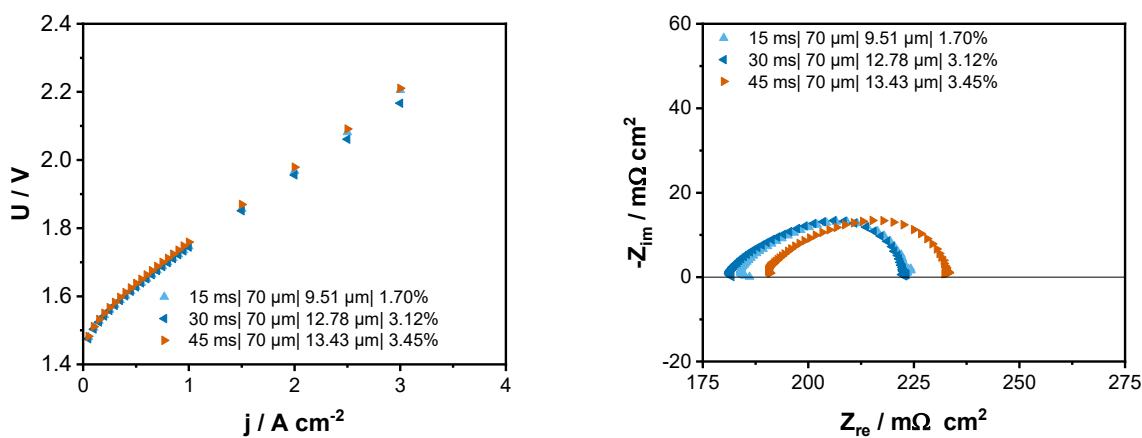


Abbildung 20: UI-Kurven (links) und Nyquist-Plots der EIS-Daten (rechts) von laserstrukturierten PTL mit unterschiedlichen Bohrzeiten bei einem Lochabstand von 70 μm .

Es sind nur geringe Unterschiede in den Polarisationskurven erkennbar, die sich primär auf die Differenz des ohmschen Widerstands zurückführen lassen. Die Probe mit der längsten Bohrzeit von 45 ms zeigt einen leicht erhöhten ohmschen Widerstand, der auf die Zellassemblylung

zurückzuführen ist. Massentransportphänomene sind nicht erkennbar. Eine erhöhte Porosität führt demnach zu verbesserter Zu- und Abfuhr der Medien unabhängig von der Lochgröße.

Um die Porosität weiter zu erhöhen und den Effekt zu untersuchen, sind in Abbildung 21 die UI-Kurven und Nyquist-Plots der PTL mit einem Lochabstand von 50 µm dargestellt.

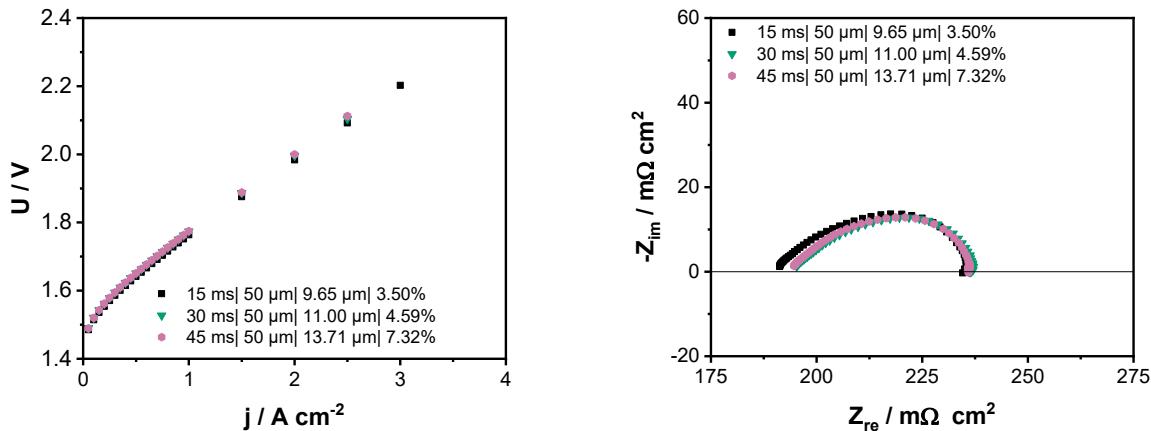


Abbildung 21: UI-Kurven (links) und Nyquist-Plots der EIS-Daten (rechts) von laserstrukturierten PTL mit unterschiedlichen Bohrzeiten bei einem Lochabstand von 50 µm.

Auch bei kleinerem Lochabstand von 50 µm spielt die Lochgröße eine untergeordnete Rolle und alle UI-Kurven liegen aufeinander. Die höhere erreichte Stromdichte mit der PTL mit der geringsten Bohrzeit von 15 ms ist auch hier auf den leicht niedrigeren ohmschen Widerstand zurückzuführen und nicht auf die Transporteigenschaften der PTL.

Als untere Grenze des Lochabstands wurden 36 µm gewählt. Die erhaltenen UI-Kurven und Nyquist-Plots sind in Abbildung 22 gezeigt.

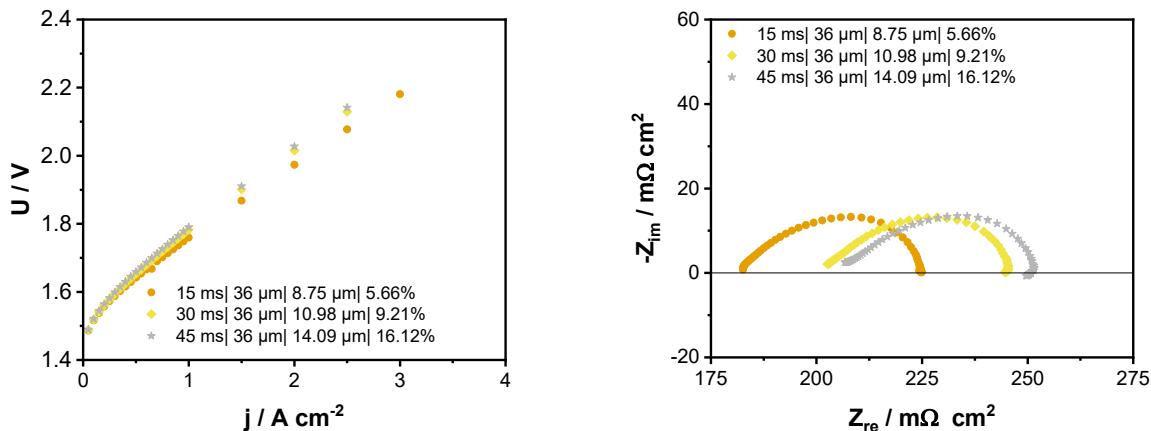


Abbildung 22: UI-Kurven (links) und Nyquist-Plots der EIS-Daten (rechts) von laserstrukturierten PTL mit unterschiedlichen Bohrzeiten bei einem Lochabstand von 36 µm.

Bei dem kleinsten Lochabstand zeigt die geringste Porosität und Lochdurchmesser die geringste Überspannung. Dies ist laut Nyquist-Plot auf den geringen ohmschen Widerstand zurückzuführen. Mit größeren Löchern und dadurch auch höherer Porosität kann die

Katalysatorschicht nicht mehr ausreichend elektrisch kontaktiert werden, was zu höheren ohmschen Verlusten führt.

Zusammenfassend zeigt der reine Lochdurchmesser keinen signifikanten Effekt, sondern primär der Lochabstand und die daraus resultierende Porosität. Hierbei zeigt der Lochabstand von 70 µm bei einer Porosität von 1,7 bis 3,1 % die beste elektrochemisch Performance. Der Kompromiss aus guter elektrischer Kontaktierung und ausreichender Zu- und Abfuhr der Medien ist mit diesen geometrischen Eigenschaften am besten.

3.2.3 Einfluss einer Platinbeschichtung auf die Struktur und elektrochemische Performance

Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der laserstrukturierten PTL wurden die vielversprechendsten Geometrien nochmal zusätzlich galvanisch mit einer Platinbeschichtung versehen.

Zunächst wurde der Einfluss der Beschichtung auf die Oberflächenbeschaffenheit mit dem konfokalen Lasermikroskop untersucht. Ein Ausschnitt der beschichteten Proben ist in Abbildung 23 zu sehen.

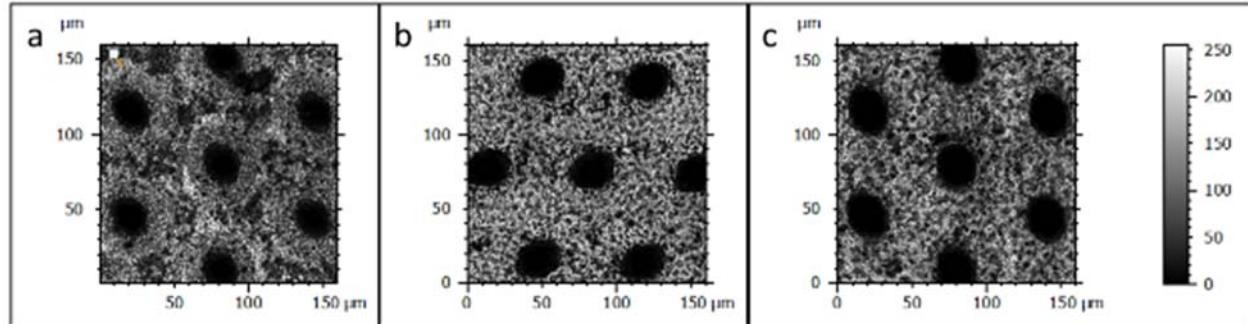


Abbildung 23: CLSM-Aufnahmen von platinbeschichteten laserstrukturierten PTL mit einem Lochabstand von 70 µm und Bohrzeiten von 15 ms (a), 30ms (b) und 45 ms (c).

Die beschichteten Proben weisen im Vergleich zu den in Abbildung 14 gezeigten gebeizten Proben eine deutlich feinere Mikrostruktur auf. Der Konus der Löcher ist deutlich weniger ausgeprägt, aber die Form der Löcher ist nicht beeinflusst. Dies spricht somit für eine homogene Platinbeschichtung.

Nachfolgend sind die UI-Kurven und Nyquist-Plots der platinbeschichteten laserstrukturierten PTL mit einem Lochabstand von 70 µm in Abbildung 24 dargestellt.

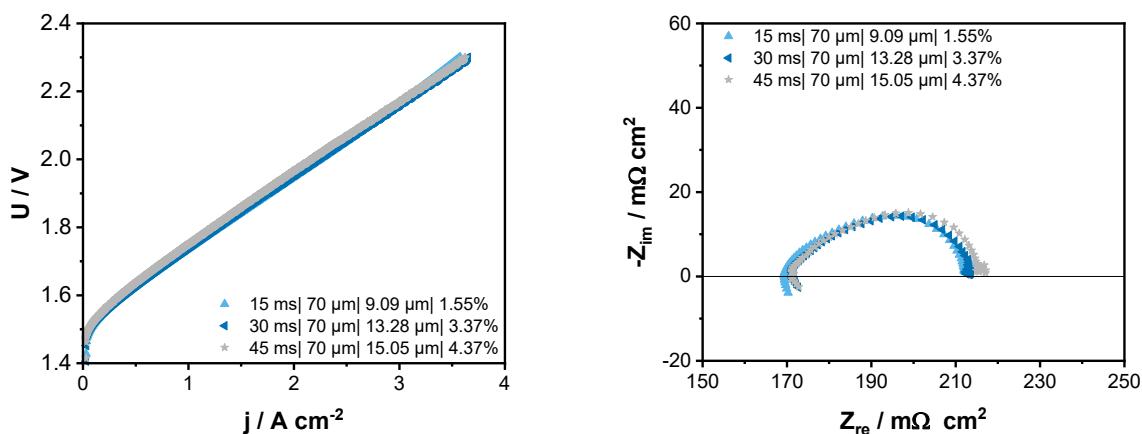


Abbildung 24: UI-Kurven (links) und Nyquist-Plots der EIS-Daten (rechts) von platinbeschichteten laserstrukturierten PTL mit unterschiedlichen Bohrzeiten bei einem Lochabstand von 70 µm.

Alle UI-Kurven sind nahezu deckungsgleich, was dafür spricht, dass geometrischen Faktoren der Laserstrukturierung in dieser Konfiguration keinen entscheidenden Einfluss mehr haben. Die Lochgröße und daraus resultierende Porosität sorgen für eine gute elektrische Kontaktierung und

limitieren nicht den Massentransport von Wasser und Sauerstoff. Die ohmschen Widerstände konnten durch die Platinbeschichtung im Vergleich zu unbeschichteten Proben in Abbildung 20 um etwa 10 bis 20 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ gesenkt werden.

4. Ergebnisse der Forschungseinrichtung 2 (LAT)

Die Materialbearbeitung mittels ultrakurzer Laserpulse (UKP) hat sich in den letzten Jahren zu einer Schlüsseltechnologie in der Materialwissenschaft und Fertigungstechnik entwickelt. Die kontinuierliche Weiterentwicklung leistungsfähiger und kommerziell verfügbarer UKP-Laseranlagen ermöglicht es nicht nur bestehende Prozesse hinsichtlich Qualität und Durchsatz zu optimieren, sondern eröffnet auch völlig neue Anwendungsfelder. Diese waren zuvor aufgrund technischer, physikalischer oder wirtschaftlicher Einschränkungen oft noch nicht zugänglich.

Der kalte Materialabtrag mittels ultrakurzer Laserpulse beschreibt einen Materialbearbeitungsprozess, bei dem ultrakurze Laserimpulse (mit einer Dauer im Femtosekunden- bis Pikosekundenbereich) verwendet werden, um Material von der Oberfläche eines Werkstücks zu ablatieren, ohne thermische Schäden oder eine Wärmeausbreitung zu verursachen. Im Gegensatz zu klassischen Lasermaterialbearbeitungsverfahren, bei denen die Energie über längere Zeiträume vom Material absorbiert wird und dadurch eine signifikante Erwärmung und thermische Schädigung entstehen kann, führt der ultrakurze Laserpuls zu einer erheblich schnellen Energieübertragung. Die kurze Absorptionsdauer führt dazu, dass das Material lokal auf der Oberfläche instantan verdampft oder in einen Plasmazustand übergeht, ohne dass sich die Wärme tief ins Material ausbreitet.

Wichtige Merkmale des kalten Materialabtrags sind:

1. **Minimaler Wärmeeintrag:** Da die Energie in einem sehr kurzen Zeitraum auf das Material trifft, bleibt die Wärmeabfuhr in das umgebende Material gering, was zu einer sehr schonenden Bearbeitung führt.
2. **Hohe Präzision:** Der Materialabtrag erfolgt ortsgenau und ohne eine signifikante thermische Beeinflussung benachbarter Bereiche, was besonders für die Bearbeitung empfindlicher Materialien und Mikrostrukturen von Bedeutung ist.
3. **Ablation:** Der Laserimpuls führt zu einer schnellen Ionisierung und Verdampfung des Materials, wobei das Material entweder direkt verdampft oder in ein Plasma überführt wird.

Obwohl die Nutzung kurzer Pulsdauern in der Regel eine allgemeine Verbesserung des Ablationsverhaltens darstellt, kann sich durch wiederholte Pulse oder hohe örtliche Pulsdichten dennoch eine Wärmeakkumulation auf der Materialoberfläche und in den angrenzenden Schichten ergeben. Diese Akkumulation kann die Materialeigenschaften signifikant beeinflussen und muss bei der Prozessgestaltung berücksichtigt werden.

Eine bislang weitestgehend vernachlässigte Methode ist die aktive Kühlung des zu bearbeitenden Materials durch ein umgebendes Medium mit erhöhter Wärmekapazität. Die Laserablation in Flüssigkeiten (eng.: LAL – Laser Ablation in Liquids) ist ein mittlerweile etabliertes Verfahren, das ursprünglich zur Inkubation von ablatierten Nanopartikeln aus der Flüssigen Phase stammt, jedoch auch das Potential zur Verbesserung der Mikromaterialbearbeitung bietet. Die sich hierfür ergebenden Vorteile sind zum einen die deutlich erhöhte Kühlwirkung auf das Grundmaterial und die ablatierten Partikel, die in der Flüssigkeit suspendiert bleiben und nicht auf der Materialoberfläche rekondensieren.

Seitens des LAT widmet sich das vorliegende Forschungsvorhaben der Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen ultrakurzer Laserpulse und Titan in flüssiger Umgebung, sowie der Herstellung von hochporösen Titanfolien durch laserbasierte Mikromaterialbearbeitung. Die

Untersuchungen tragen zum Verständnis der physikalischen Effekten im flüssigen Medium bei und ermöglichen somit den Gesamtprozess im Hinblick auf eine Prozessoptimierung zur zeitlichen und energetisch effizienten Einbringung von Bohrungen in die Folien zu optimieren. Besonderes Augenmerk liegt auf der zeitlichen Effizienzsteigerung, im Hinblick auf eine potentielle Skalierung des Prozesses für weiterführende industrielle Anwendungen.

In diesem Teilbericht werden die methodischen Ansätze, die experimentellen Ergebnisse sowie die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen zur Effizienz und dem Potenzial des laserbasierten Perkussionsbohrens von dünnen Titanfolien mit ultrakurzen Laserpulsen dargestellt. Die so hergestellten hochporösen Titanfolien (UKP-PTL), dargestellt in Abbildung 25, werden im Anschluss vom ZBT als poröse Transportschichten (eng.: PTL – Porous Transport Layer) weiteren Nasschemischen Analyseverfahren unterzogen und mit konventionellen PTL-Titanfließen verglichen. Die gewonnenen Erkenntnisse tragen somit zur allgemeinen Weiterentwicklung der LAL-UKP-Technologie und ihrer spezifischen Anwendungsmöglichkeit im Bereich der Mikromaterialbearbeitung durch Perkussionsbohren, sowie der Möglichkeit zur alternativen Herstellung von Transportschichten bei.

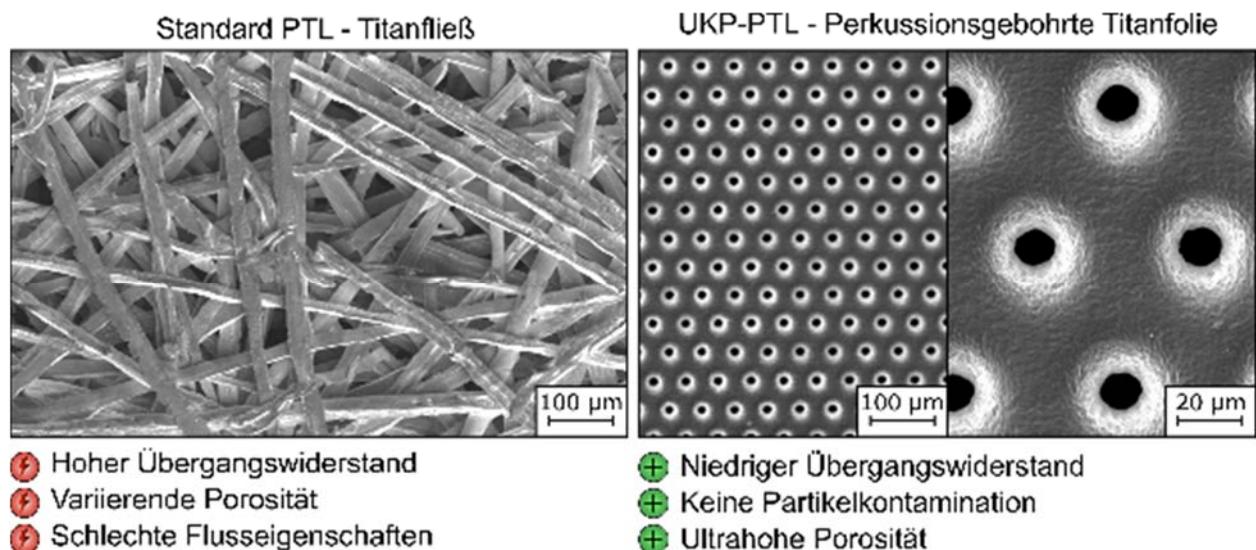


Abbildung 25 REM-Aufnahmen unterschiedlicher PTL-Strukturen; Herkömmliche PTL als gesinterten Titanfasern (links); Hochporöse PTL, hergestellt mittels laserbasiertem Perkussionsbohren in Wasser (rechts)

Zur zeitlich und energetisch effizienten Herstellung hochporöser UKP-PTL wird eine Kombination aus Verfahrenstechniken angewandt, die in ihrer Konstellation zur Projektlaufzeit bestmögliche Ergebnisse lieferte. Vier besonders vielversprechende Technologien stehen hierbei im Fokus (siehe: Abbildung 26): die Verwendung eines flüssigen Prozessmediums, ultrakurze Laserpulse, GHz-Burst-Moden und Multistrahlen.

Das flüssige Prozessmedium ermöglicht eine verbesserte Wärmeübertragung und sorgt für eine effiziente Kühlung des Grundmaterials während des Bearbeitungsprozesses. Ultrakurze Laserpulse bieten die Möglichkeit, Material in mikroskopisch kleinen Schichten abzutragen, was eine hohe Präzision bei der Strukturierung gewährleistet. In Verbindung mit GHz-Burst-Moden, die eine hohe Pulsfrequenz und Energie in kurzen Zeitintervallen liefern, lässt sich die Bearbeitungsgeschwindigkeit steigern und gleichzeitig die negativen Wechselwirkungen mit Gasblasen minimieren. Ergänzt wird dieser Prozess durch das Multistahlbohren, das die

Effizienz weiter optimiert, indem mehrere Laserstrahlen parallel auf das Material gerichtet werden, was zu einer nahezu zeitlich proportionalen Effizienzsteigerung führt.

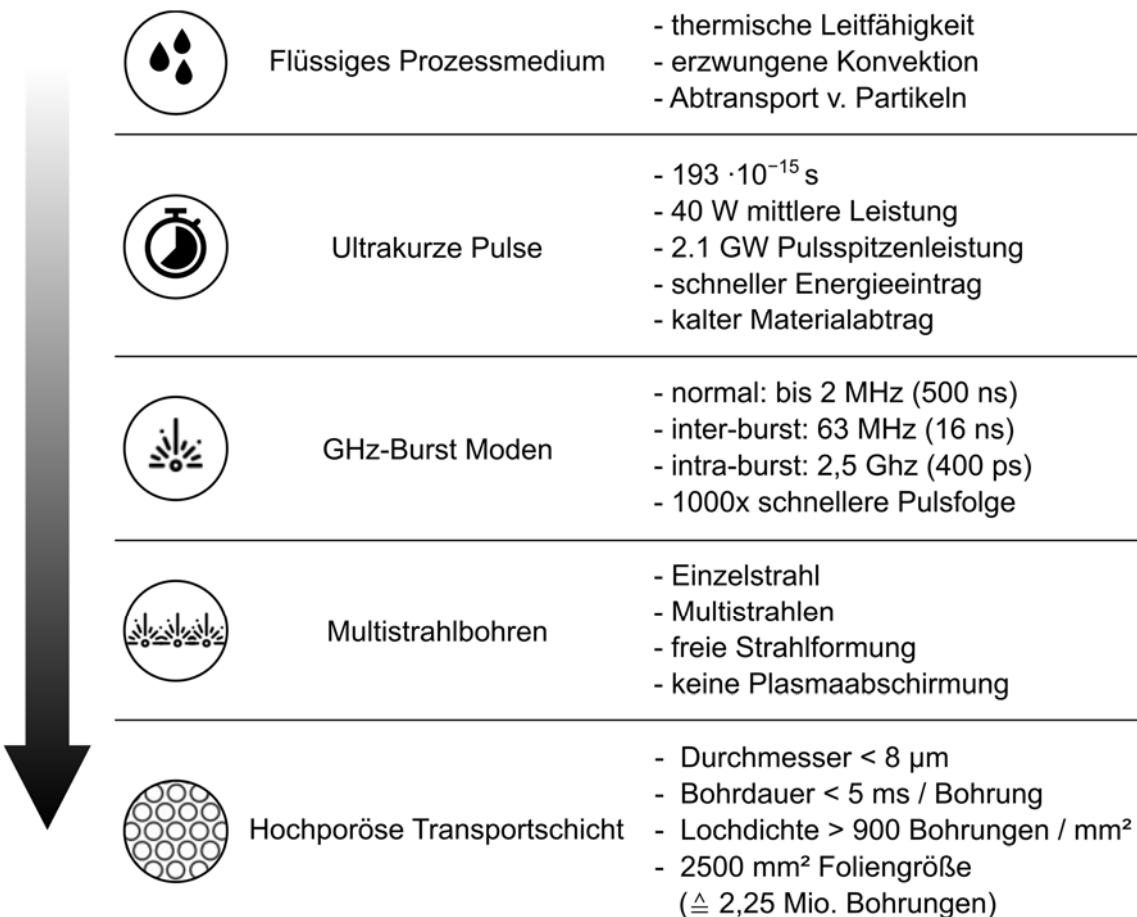


Abbildung 26 Im Projekt angewandter Technologieeinsatz zur Herstellung hochporöser LAL-PTL

Aus den notwendigen technischen Anforderungen zur Umsetzung des Forschungsvorhabens wurde im Rahmen des Projektes die Neuentwicklung einer Laseranlage umgesetzt. Die Anlage lässt sich im Wesentlichen in die beiden Hauptaspekte des Laserprozesses und der Fluidik gliedern. Abbildung 27 zeigt die schematische Darstellung des aufgeteilten Gesamtsystems mit allen relevanten Hauptkomponenten, deren Funktion nachfolgend beschrieben wird.

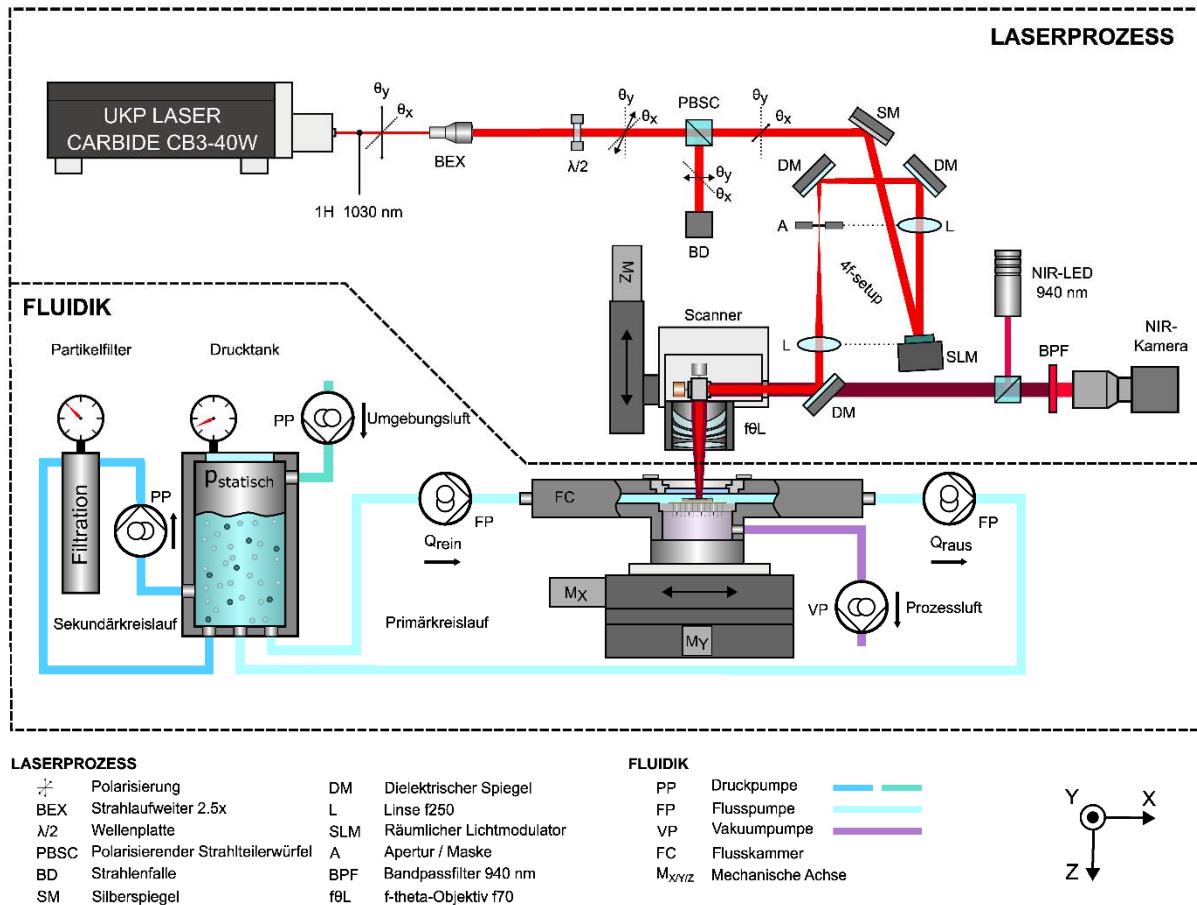


Abbildung 27 Schematischer Aufbau der Versuchsanlage zur Herstellung von LAL-PTL. Optischer Strahlengang zur Einzel- und Multistrahlenbearbeitung (oben / Laserprozess); Fluidik mit zentraler Flusskammer, sowie Primär- und Sekundärkreislauf (unten / Fluidik).

Laserprozess

Als Lichtquelle kommt ein hochmoderner Ultrakurzpuls laser des Typs Carbide CB3-40W der Firma Light Conversion zum Einsatz. Dieses leistungsstarke System bietet eine mittlere Leistung von 40 W, was einer maximalen Pulsennergie von 400 μJ bei einer Pulswiederholrate von 100 kHz entspricht. Obwohl diese Leistung im Einzelstrahlbetrieb weit über den erforderlichen Werten liegt, zeigt sich ihre Relevanz bei der nachfolgenden Prozessskalierung. Die Pulswiederholrate des Resonators lässt sich flexibel zwischen 100 kHz und 2 MHz einstellen und kann durch einen internen Pulspicker zudem auf ganzzahlige Vielfache reduziert werden. Eine besondere technische Eigenschaft des Systems ist der sogenannte Bi-Burst-Modus (eng.: Burst-in-Burst), der es ermöglicht, jeden einzelnen Laserpuls in eine Vielzahl von schnellen Einzelpulsen mit einer Wiederholrate von 63 MHz zu unterteilen, welche wiederum in zusätzliche Pulse mit einer Wiederholrate von 2,4 GHz aufgesplittet werden können. Die enorme Bedeutung dieser kurzzeitigen Erhöhung der effektiven Pulswiederholrate um mehrere Potenzen bei einer gleichzeitigen Verringerung der vom Resonator vorgegebenen Repetitionsrate wird in der physikalischen Betrachtung zur Lebensdauer der im flüssigen Medium entstehenden Kavitations- und Gasblasen noch eingehend erläutert. Die vom System emittierten Laserpulse der ersten Harmonischen weisen eine mittlere Wellenlänge von $1030 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ auf. Der als kontinuierlicher Strahl dargestellte rote Pfad zeigt die räumliche Ausbreitung der Strahlung von

der Quelle bis zur Oberfläche der in der Prozesskammer platzierten Titanfolien. Direkt hinter der Ausgangsapertur des Lasers wird der Strahl auf einen Durchmesser von 10,4 mm aufgeweitet, um eine optimale Ausleuchtung des räumlichen Lichtmodulators (SLM) zu gewährleisten. Über eine Kombination aus $\lambda/2$ -Wellenplatte und polarisierendem Strahlteilerwürfel wird je nach Winkelstellung der Platte ein Teil der linear polarisierten Strahlung in eine Strahlenfalle reflektiert, wodurch die Feinjustage der optischen Leistung ermöglicht wird. Die Strahlung wird anschließend über einen Spiegel auf den SLM reflektiert, der in Kombination mit zwei Linsen in einem sogenannten 4f-Setup und in Abhängigkeit des eingestellten Phasenbilds die Bearbeitung mittels Einzel- oder Multistrahlen ermöglicht. Hinter dem SLM wird der Strahl über einen Galvanometer-Scanner räumlich abgelenkt. Der vom telezentrische F-Theta-Objektiv fokussierte Strahl lässt sich somit mit mehreren Metern pro Sekunde und auf einstellige Mikrometergenauigkeit innerhalb der xy-Bearbeitungsebene positionieren, was für den schnellen Positionswechsel zwischen Bohrlöchern eine essenzielle Eigenschaft darstellt. Eine koaxial zum primären Strahlengang liegende NIR-Beleuchtung mitsamt Kamera ermöglicht die visuelle Prozessüberwachung.

Fluidik

Die meisten in der Literatur beschriebenen Systeme zur LAL beschränken sich auf die Prozessierung in ruhender Flüssigkeit. Die durch die Belichtung entstehenden Gasblasen haben ihren Ursprung im indirekten Erhitzen der Flüssigkeit über das Grundmaterial und den hieraus ablatierten Partikeln oder durch direkte Erhitzung der Flüssigkeit infolge von Lichtabsorption. Im weiteren Verlauf können die entstandenen Gasblasen zudem zu persistenten Mikroblasen zerfallen, die bis zu mehreren Minuten im Gesamtsystem verbleiben. Die sich hieraus ergebende Problematik für den Laserprozess ergibt sich aus der diffusen Reflektion und Brechung der ursprünglich gerichteten Strahlung an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und der Oberfläche einer Gasblase, sowie der erheblich erhöhten Lichtabsorption durch ablatierte Partikel. Durch die sich hieraus ergebenden Schwankungen der Fluenz auf der Materialoberfläche wird eine gezielte Mikromaterialbearbeitung verhindert. Die Prozessierung innerhalb sich bewegender Flüssigkeit ist deshalb eine unerlässliche Voraussetzung. Um gleichbleibende Prozessbedingungen über mehrere Stunden andauernde Fertigungszyklen zu gewährleisten, wurde ein primäres Kreislaufsystem mit integrierter Flusskammer entwickelt, dargestellt in Abbildung 28.

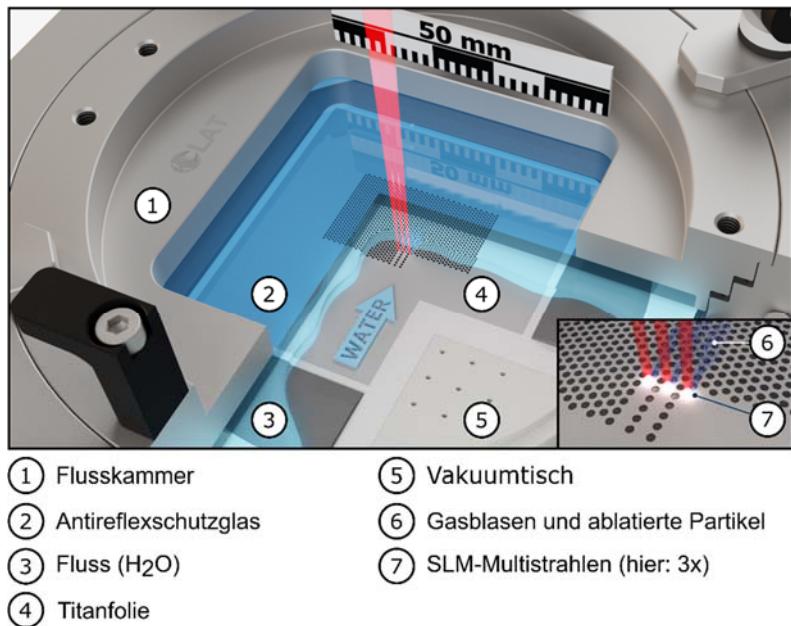


Abbildung 28 Flusskammer – Wirkprinzip der Multistrahlbearbeitung

Zur Platzierung der Titanfolie in der Flusskammer wird diese zunächst auf eine Trägerfolie aufgeklebt und anschließend mittig auf der in der Kammer integrierten Vakuumplatte platziert und von dieser fixiert. Oberseitig wird die Kammer durch einen Deckel mit antireflexbeschichtetem Prozessfenster verschlossen. Hierdurch ergibt sich ein konstanter Flüssigkeitsfilm zwischen der Materialoberfläche und der Unterseite des Schutzglases von 2,5 mm. Während der Prozessierung wird die Flüssigkeit durch zwei Pumpen kontinuierlich in Bewegung gehalten. Die Flussgeschwindigkeit innerhalb der Bearbeitungsebene beträgt hierbei etwa 760 mm s^{-1} . Entstehende Nanopartikel werden über einen parallel verlaufenden, sekundären Filterkreislauf kontinuierlich extrahiert. Über dem Drucktank zugeführte Umgebungsluft wird ein statischer Überdruck von 800 mBar erzeugt, der das Gesamtsystem von innen heraus abdichtet und somit das Eindringen von Umgebungsluft an Verbindungselementen und den Pumpen effektiv verhindert.

Einzelstrahlbohren

Im Gegensatz zur konventionellen Laserablation in einer gasförmigen Umgebung oder unter Hochvakuum müssen bei der Laserablation in Flüssigkeiten verschiedene nichtlineare Effekte berücksichtigt werden, die die Qualität und Bearbeitungszeit des Abtragungsprozesses erheblich beeinträchtigen können. Besonders hervorzuheben sind dabei die Selbstfokussierung, Plasmaschirmung und Lichtstreuung an Grenzflächen. Hierbei hat sich im Allgemeinen gezeigt, dass diese Effekte das optimale Prozessfenster auf niedrige Pulsennergien reduzieren.

Ab einer kritischen Pulsspitzenleistung, die für Wasser im Bereich von 2,9 MW bis 4,3 MW^[30] geschätzt wird, tritt der optische Kerr-Effekt auf, der eine Selbstfokussierung des Laserstrahls induziert. Die Pulswiederholrate in allen Studien wurde auf die maximal anwendbare Resonatorfrequenz von 2 MHz festgelegt, die in dieser Studie als Basisfrequenz bezeichnet wird. Anstatt die Resonatorfrequenz zu ändern, ergeben sich niedrigere Basisfrequenzen durch die Einstellung des internen Pulspickers als ganzzahliger Teiler, wodurch gleichbleibende Pulsparameter gewährleistet werden. Bei einer Resonator-Wiederholrate von 2 MHz entsprechen die äquivalenten Pulsennergien einem Bereich von 0,55 bis 0,83 μJ , wobei diese Werte durch

dispergierte Nanopartikel beeinflusst werden und die realen Werte hierdurch stark schwanken. Abbildung 29 veranschaulicht, wie sich die Fokusebene bei steigenden Pulsenenergien nach oben in das Flüssigkeitsmedium verschiebt. Die Basisfrequenz von 500 kHz ergibt sich in diesem Fall durch Einstellen eines 4-fachen Pulspickers.

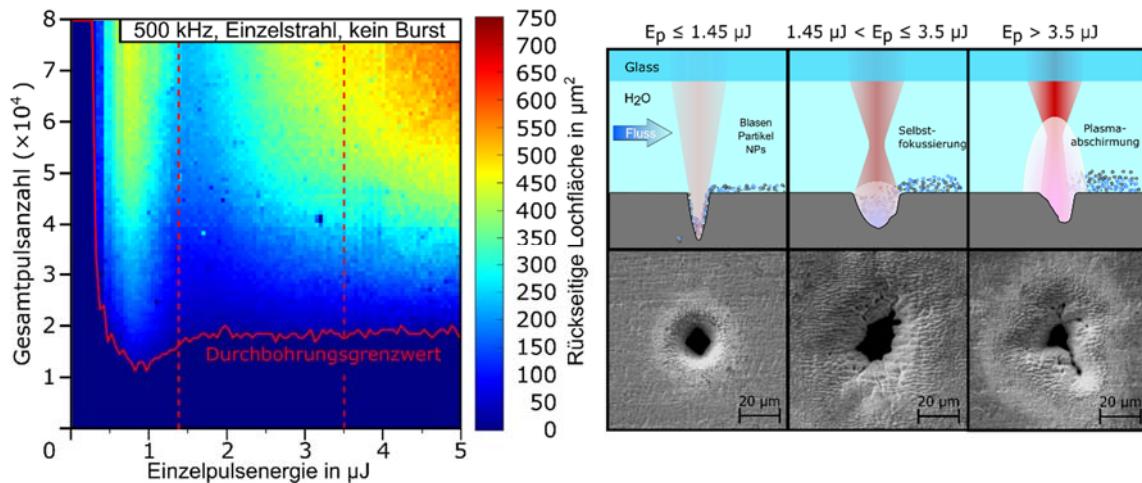


Abbildung 29 Einfluss nichtlinearer Effekte auf das Einzelstrahlbohren; Rückseitig durchbohrte Folienfläche in Abhängigkeit der Pulsennergie und Gesamtpulsenanzahl (links); Schematische Darstellung der nichtlinearen Effekte und exemplarische REM-Aufnahmen aus entsprechenden Parameterfeldern (rechts)

Diagramme zur Ablationscharakteristik, welche die rückseitige Lochfläche als Falschfarbendarstellung in Abhängigkeit der Einzelpulsennergie und Gesamtpulsenanzahl darstellen, entstammen Testreihen aus 100×100 -Matrizen, die mittels UKP-LAL bearbeitet wurden. Da die Rundheit eines Lochs bei höheren Pulsenenergien stark durch die Bildung von Plasma und Blasen beeinflusst wird, ist die intuitive Darstellung des Lochdurchmessers auf der Rückseite bei höheren Pulsenenergien in dieser Phase der Studie nicht aussagekräftig genug, weshalb sich an Stelle dieser auf die Fläche bezogen wird. Die entstandenen Lochflächen wurden anschließend mittels hochauflösenden Bildgebungsverfahren ausgewertet und aufbereitet.

1. Bei niedrigen Pulsenenergien ist die Bestrahlung durch den Laser der Hauptfaktor im Ablationsprozess. Dies führt zu kleinen Lochdurchmessern mit minimaler Beeinträchtigung der angrenzenden Bereiche.
2. Bei höheren Pulsenenergien verursacht die Verschiebung der Fokusebene eine divergente Strahlpropagation unterhalb der Strahltailli. Dies reduzierte die Flussdichte auf die Zieloberfläche erheblich und führte zu einer deutlich verringerten Abtragungseffizienz. Zudem wurde die Form des Lochs stark verzerrt und angrenzende Oberflächen durch Lichtstreuung und Plasma beeinträchtigt.
3. Bei noch höheren Pulsenenergien führte die intensive Plasmaerzeugung vermutlich zu einer Kaskade von prozessbeeinträchtigenden Phänomenen. Diese umfassen diffuse Streuung an den Grenzflächen von Mikroblasen, Abschattungseffekte, sowie die Aufweitung des Strahls durch den geringen Brechungsindex von Plasma. Infolgedessen kommt es zu asymmetrischen Lochformen, übermäßiger Oberflächenzerstörung, großflächiger Oberflächenoxidation und einer insgesamt schlechten Prozessstabilität.

Frequenzabhängigkeit

Neben der Pulsennergie und der Gesamtzahl der aufeinanderfolgenden Pulse deuteten erste Studien darauf hin, dass die Pulsfrequenz Einfluss auf die Abtragsrate und die Qualität des Lochs haben könnte. Abbildung 30 zeigt den Einfluss unterschiedlicher Pulsfrequenzen auf den Durchbohrungsgrenzwert und die Größe des durchbohrten Bereichs auf der Rückseite, dargestellt als Falschfarbenverlauf. Die verarbeiteten Daten bei unterschiedlichen Wiederholraten zeigen ähnliche Abtragsmerkmale für verschiedene Frequenzen. Betrachtet man den ersten Bereich, so erhöhte eine steigende Wiederholrate signifikant den Abtragungsschwellwert, gemessen an der Gesamtzahl der erforderlichen Pulse, um die Rückseite bei einer gegebenen Pulsennergie zu durchdringen (a1 – a5). Eine Umrechnung der spezifischen Pulse für eine gegebene Wiederholrate in den Zeitbereich (b) zeigt nahezu identische Abtragsmerkmale. Da die akkumulierte Energie direkt proportional zur Pulsfrequenz ist, lässt sich schlussfolgern, dass bei nahezu gleicher Bohrdauer ein erheblicher Teil der zugeführten Energie nicht direkt am Abtragsprozess beteiligt ist, wenn höhere Frequenzen verwendet werden.

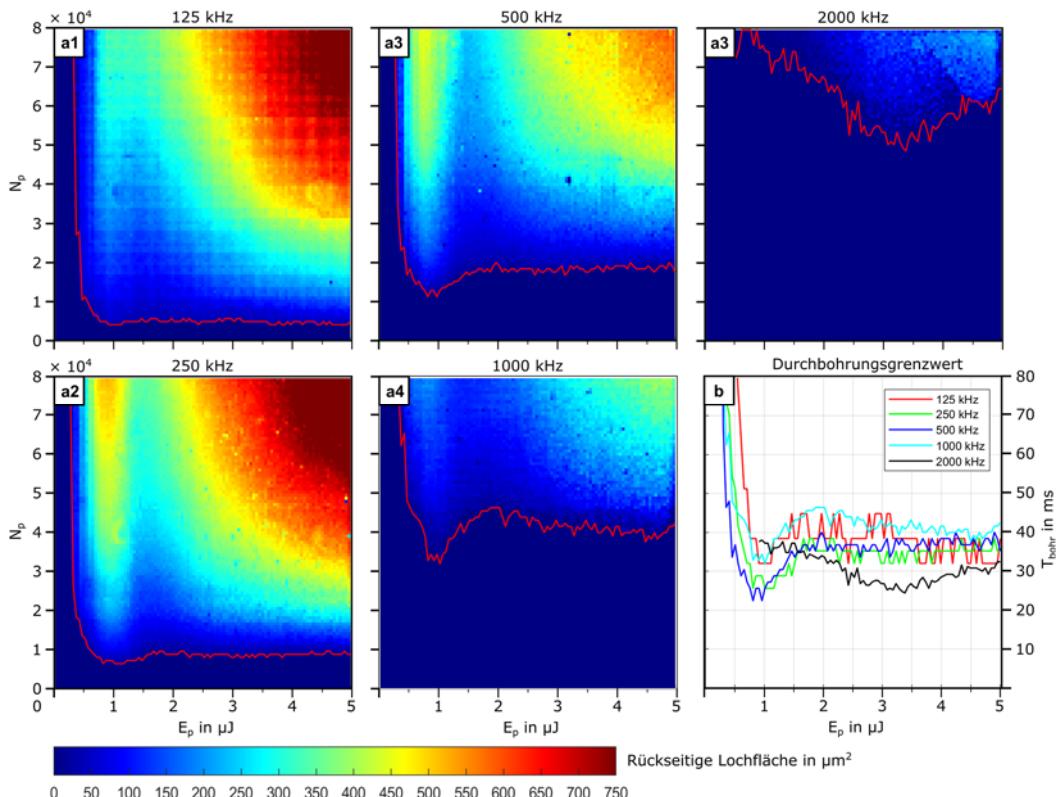


Abbildung 30 Einfluss der Pulswiederholrate / Basisfrequenz auf die Ablationscharakteristik und den Durchbohrungsgrenzwert

Eine mögliche Erklärung hierfür liegt in der Erzeugung und Lebensdauer von Druckwellen und Kavitationblasen im Nano- bis Mikrosekundenbereich, die mit den nachfolgenden Laserimpulsen, die in kurzen Zeitintervallen angewendet werden, interferieren können [23,31]. Eine ausführliche zeitliche Untersuchung der Druckwellen und Kavitationblasendynamik bei der ultrakurzen Pulsablation von Metall in Wasser ist anderweitig ausgiebig diskutiert worden [32]. Im Gegensatz zu den Ergebnissen in Abbildung 30 lag somit die Vermutung nahe, dass viel höhere Frequenzen

den Prozess sogar verbessern könnten, indem die gesamte Energie vor der Bildung von Druckwellen und Kavitationblasen eingebracht wird. Anstatt ein anderes Lasersystem mit einer wesentlich höheren Resonatorfrequenz zu verwenden, wurde diese Theorie im aktuellen Setup durch den Einsatz von Bursts untersucht.

Burst Moden

Die Nutzung von Hochfrequenten Bursts in gasförmiger Atmosphäre ist ein mittlerweile sehr gut untersuchte Fertigungsstrategie der UKP-Mikromaterialbearbeitung und zeigt großes Potenzial für die Abtragung und Oberflächenstrukturierung verschiedener Materialien wie Metalle^[33,34] und Halbleitern^[35]. Bei richtiger Anwendung führt diese zu einer glatteren Oberflächenstruktur und höheren Abtragsraten. Obwohl die Ergebnisse der herkömmlichen Laserablation in Flüssigkeiten eine andere Ablationsscharakteristik mit drei separaten Abtragsbereichen und starken physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zeigten, wird hier vermutet, dass Hochfrequenz-Bursts vorteilhaft sein könnten, um eine hohe Energiedosis durch mehrere Pulse in das Grundmaterial einzubringen, noch bevor störende Druckwellen und Kavitationblasen auftreten.

Das in dieser Studie verwendete Lasersystem kann jeden Puls in eine Reihe von bis zu zehn Inter-Bursts unterteilen, die ihrerseits weiter in zehn Intra-Bursts aufgeteilt werden können. Eine gleichmäßige Zeitverteilung der Pulsserien erhöht effektiv die Pulswiederholrate in einem sehr kurzen Zeitrahmen, wobei die Pulsennergie proportional reduziert wird. Ergebnisse aus vorherigen Tests und ersten Untersuchungen deuteten auf eine verbesserte Prozesseffizienz bei kleineren Pulswiederholraten hin. Aus diesem Grund wurde die Basis-Resonatorfrequenz von 2 MHz auf 100 kHz geändert, wobei zusätzlich zwei Frequenzen von 50 kHz und 25 kHz durch Pulspicking verwendet wurden. Für unterschiedliche Zahlen von Intra-Bursts wurde die durchschnittliche Laserleistung für identische Pulsennergien angepasst, was bedeutet, dass bei einer exemplarischen Messung mit derselben Frequenz, jedoch mit einer Aufteilung in zehn Bursts, eine zehnfache Erhöhung der mittleren optischen Leistung erforderlich war. Ebenso wurde die Bohrzeit pro Loch an die Gesamtzahl der Pulse, einschließlich Bursts, angepasst. Entsprechend führte das Bohren eines Lochs mit einer höheren Basisfrequenz oder einer höheren Anzahl von Bursts zu einer Verringerung der Zeit, die benötigt wurde, um die gewünschte Anzahl an angewendeten Pulsen zu erreichen. Diese Maßnahmen gewährleisteten eine optimale Vergleichbarkeit der erfassten Datensätze aus Experimenten mit normaler Pulsoperation und denen im Intra-Burst-Modus. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 dargestellt. Die Falschfarbendiagramme entsprechen der Bearbeitung mittels Hochfrequenz-Intra-Bursts mit einer Frequenz von etwa 2,5 GHz. Jede Gruppe ist weiter unterteilt in drei Basisfrequenzen (25 kHz, 50 kHz, 100 kHz) und unterschiedliche Zahlen nachfolgender Burst-Pulse (1x, 4x, 7x, 10x). Im normalen Pulsbetrieb hatte eine Senkung der Basisfrequenz keinen signifikanten Einfluss auf die Abtragscharakteristik. Bei der Einführung mehrerer Bursts zeigte die Abtragscharakteristik eine deutliche Veränderung hin zu niedrigeren Abtragungsschwellen und größerer durchbohrter Rückseitenfläche.

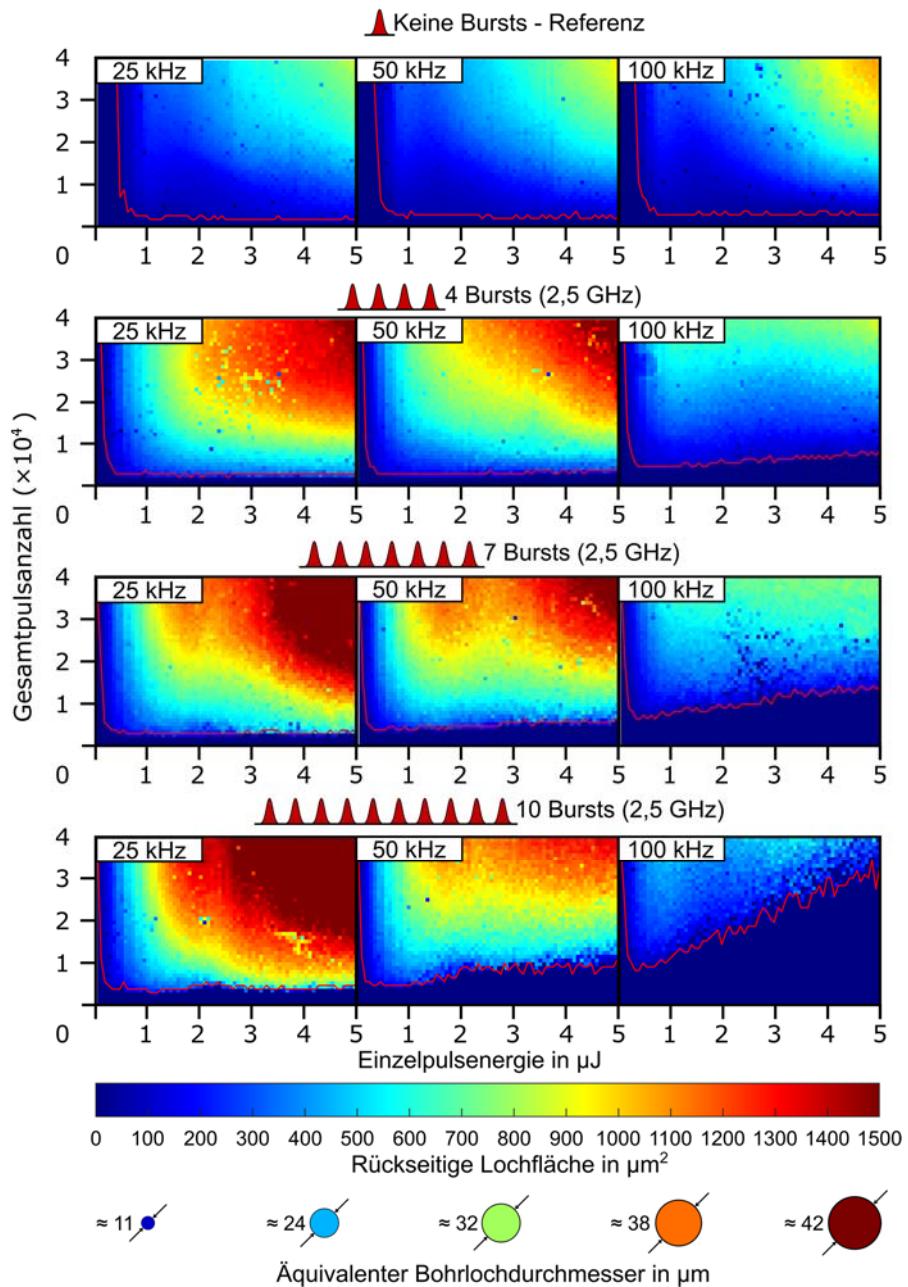


Abbildung 31 Einfluss unterschiedlicher Anzahlen von 2,5GHz-Burst-Pulsen und Grundfrequenzen, auf die Ablationsscharakteristik unter Berücksichtigung der Einzelpulsenergie und Gesamtpulsaanzahl

Dieser Effekt ist besonders auffällig für eine niedrigere Basisfrequenz von 25 kHz. Abbildung 32 zeigt den abgeleiteten Durchbohrungsgrenzwert aus demselben Datensatz, der in Abbildung 31 verwendet wurde, in Abhängigkeit von Pulsennergie und akkumulierter Bohrdauer für dieselben Basisfrequenzen und Anzahlen von Intra-Bursts. Für alle Diagramme ist eine signifikante Reduktion der erforderlichen Pulse für eine vollständige Penetration der Titanfolie bei niedrigen Pulsenenergien erkennbar. Beispielhaft benötigt das UKP-LAL-Perkussionsbohren mit einer Wiederholrate von 25 kHz mindestens 32 ms für eine vollständige Durchbohrung, während eine Unterteilung jeden Pulses in zehn Intra-Bursts minimal nur 4,8 ms benötigt.

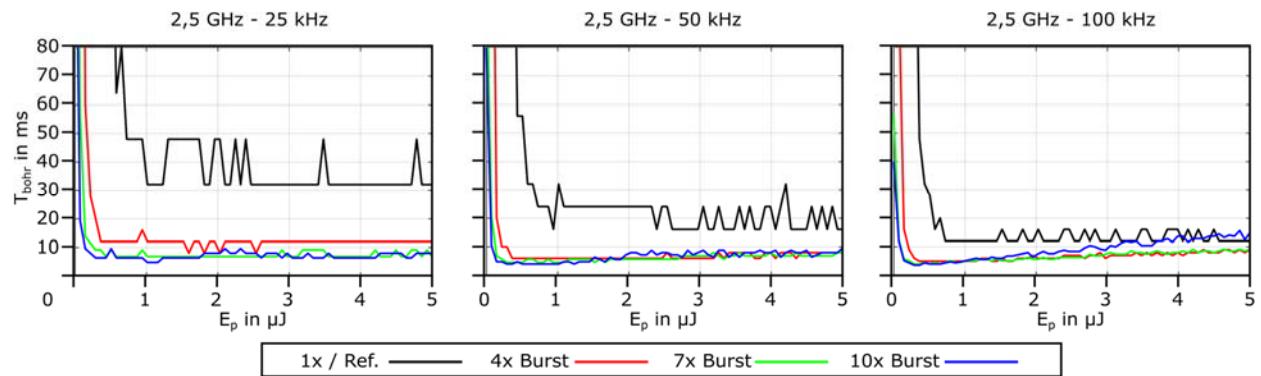


Abbildung 32 Durchbohrungsgrenzwerte für verschiedene Anzahlen an 2,5GHz-Burst-Pulsen und Grundfrequenzen

Besonders bemerkenswert ist, dass die Änderung des Zeitintervalls zwischen den Pulsreihen durch Wahl einer anderen Basisfrequenz nur geringfügig die Gesamtzeit beeinflusst, um den Abtragungsschwellenwert zu erreichen, während gleichzeitig eine viel höhere Energiemenge für höhere Basisfrequenzen angewendet wird, die nicht direkt an der Materialablation beteiligt ist. Betrachtet man die Zeitintervalle unterschiedlicher Burst-Frequenzen, dauert eine Pulsreihe aus zehn Intra-Bursts nur etwa 3,6 ns. Innerhalb dieses viel längeren Zeitrahmens ist das Auftreten und die Lebensdauer von Kavitationblasen nur partiell zu verorten^[23], was die Beeinflussung durch diffuse Streuung und Absorption verbessert.

Dies stellt einen grundlegenden Unterschied zur Ablation in gasförmiger oder inerter Atmosphäre dar und stellt daher besondere Anforderungen an die präzise Zeitsteuerung der angewendeten Pulse. Die Verwendung einer Pulsenergie von 0,8 μJ in Kombination mit einer niedrigen Basisfrequenz und der höchsten verfügbaren Anzahl von zehn Hochfrequenz-Intra-Bursts lieferte die besten Ergebnisse. Für diese optimalen Parameter konnte zudem eine nahezu runde Lochgeometrie garantiert werden, sodass nachfolgend der intuitiveren Wert des durchbohrten Rückseitendurchmessers ersetzt wird. Abbildung 33 zeigt diesen Wert in Abhängigkeit von der Anzahl der aufeinanderfolgenden Pulse für alle drei Basisfrequenzen aus Abbildung 32 (a2, b2, c2 – blaue Linie). Zehn identische Experimente wurden für jede Frequenz durchgeführt, wobei jeder Lochdurchmesser innerhalb einer Punktfolke mit dem entsprechenden arithmetischen Mittelwert als schwarze Linie angezeigt wird. Minimale Streuung zeigt eine ausgezeichnete Prozessstabilität mit zunehmender Pulsanzahl.

Als vorläufiges Fazit können aus den Ergebnissen dieser Studie verschiedene Empfehlungen für ein effizientes Einzelstrahl-Perkussionsbohren von Titan in fließendem Wasser abgeleitet werden.

Am wichtigsten ist hierbei, dass die Prozessierung im ersten Abtragsbereich um ein bei 0,8 μJ zentriertes schmales Pulsenergieband liegt. Dies ist notwendig, um nichtlineare Effekte wie Selbstfokussierung, Plasmaabschirmung und übermäßige Bildung persistierender Gasblasen zu

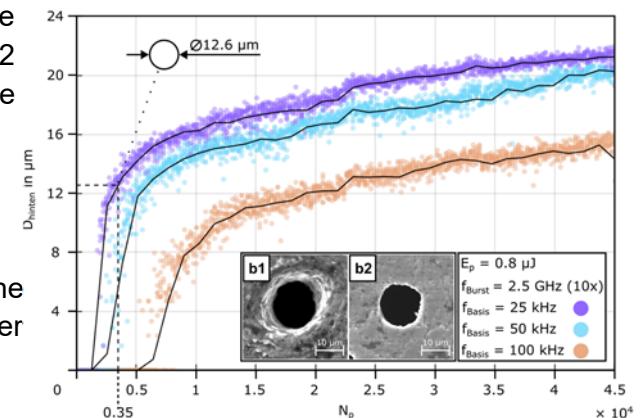


Abbildung 33 Einfluss der Gesamtpulsanzahl auf den Lochdurchmesser für optimale Bohrparameter; Frontseite (b1); Rückseite (b2)

vermeiden. Es sollte beachtet werden, dass dieser Wert bei Verwendung anderer Wellenlängen, Pulsbreiten, Flüssigkeiten und Filmdicken variieren kann. Darüber hinaus verbessert die Senkung der Basiswiederholfrequenz bei gleichzeitigem Einsatz einer hohen Anzahl von Hochfrequenz-Bursts die Prozesseffizienz, indem sie die Bohrzeit und die aufgebrachte Energiemenge reduziert. Obwohl ein endgültiger Beweis durch direkte Beobachtung noch aussteht, könnten größere Zeitintervalle zwischen den Pulsreihen auch die Anzahl großer Gasblasen reduzieren, sei es durch eine verringerte Gesamtenergiezufuhr pro Zeiteinheit oder durch Fragmentierung in weniger prozessbeeinflussende, persistierende Mikroblasen. Angesichts der technischen Einschränkungen des in dieser Studie verwendeten Lasersystems hinsichtlich der maximal verfügbaren Anzahl von Burst-Pulsen können jedoch weitere Verbesserungen jenseits von 10 GHz-Bursts erwartet werden.

Multistrahlbohren / Prozessskalierung

Die in dieser Studie verwendeten Phasenbilder wurden mit einer modifizierten Variante des Gerchberg-Saxton-Algorithmus berechnet. Im Gegensatz zum Standardalgorithmus wurde eine zusätzliche Unterdrückung der ersten Beugungssordnung implementiert, um eine bessere Intensitäts-Homogenisierung zu erreichen und eine zentrische Intensitätsüberhöhung zu vermeiden. Eine schematische Darstellung mit beispielhaftem Ergebnis ist Abbildung 34 zu entnehmen.

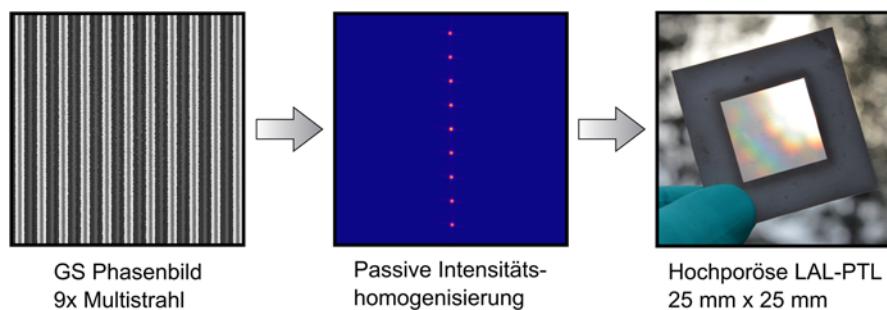


Abbildung 34 Phasenbildgenerierung (links) mit simulierter Intensitätsverteilung (mitte) für eine hochporöse UKP-PTL (rechts)

Die Flexibilität und einfache Anpassbarkeit dieser Phasenmuster verschafft dem eingesetzten SLM einen großen Vorteil gegenüber einem diffraktiven optischen Element (DOE) mit statischer Phasenverschiebung. Beim Einzelstrahlbetrieb wurde keine Phasenverschiebung angewendet, wodurch das SLM als Spiegel fungierte. Bei der Verwendung von Phasenmustern für Multistrahlen wurde eine Blende in der Zwischenebene des 4f-Systems (siehe: Abbildung 27) verwendet, um höhere Beugungsordnungen herauszufiltern. Die symmetrische und linienförmige Lochanordnung dieser Muster war immer um die 0. Ordnung zentriert (siehe: Abbildung 28).

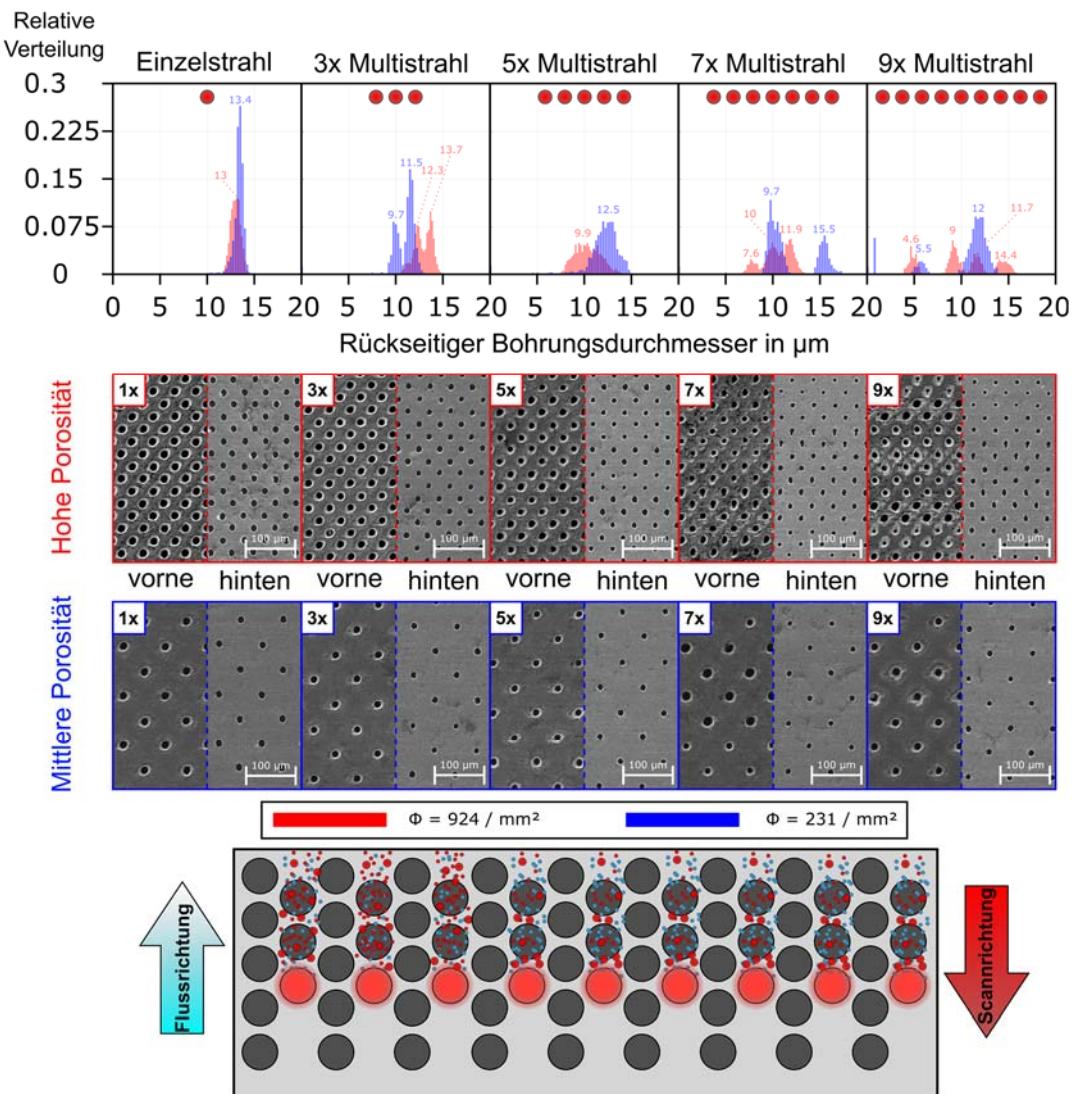


Abbildung 35 Relative Verteilung der rückseitigen Bohrungsdurchmesser für unterschiedliche Anzahlen an Multistrahlen und Porositäten (oben); REM-Aufnahmen der entsprechenden Bohrmuster (mittig); Bearbeitungsschema der Folienherstellung mittels Multistrahlen (unten).

Abbildung 35 zeigt einen Vergleich zwischen Einzelstrahl- und Multistrahlpunktschlagbohren mit bis zu 9 parallelen Strahlen. Die oberen fünf Diagramme zeigen die relative Verteilung der Durchmesser der Bohrungen auf der Rückseite innerhalb eines Bereichs von etwa $1,1 \text{ mm}^2$ mit zwei verschiedenen Lochdichten von 924 mm^{-2} (rot) und 231 mm^{-2} (blau). Entsprechende REM-Aufnahmen zeigen jeweils sowohl die Vorder- als auch die Rückseite der gebohrten Titanfolie.

Die Pulsenegie von $0,8 \mu\text{J}$, die Basisfrequenz von 25 kHz und die Burstdauer von $2,5 \text{ GHz}$ wurden als optimale Parameter gewählt, die im vorherigen Abschnitt erläutert wurden. Insgesamt wurden jeweils 3.500 aufeinanderfolgende Pulse angewendet, was einer Bohrzeit von etwa 14 ms pro Bohrzyklus entspricht. Der erwartete Rückseitenbohrungsdurchmesser von $12,6 \mu\text{m}$ aus einem vorherigen Experiment (Vgl.: Abbildung 33) stimmt gut mit der zentralen Peak-Position der Durchmesserverteilung der Bohrungen beim Einzelstrahlprozess überein. Die Einzelstrahlbearbeitung bei niedriger Lochdichte zeigt die geringste Variation zwischen den Lochdurchmessern, was sich als schmaler Peak in der absoluten Verteilung zeigt. Eine Erhöhung der Lochdichte zeigt eine Verbreiterung der Peaks, vermutlich aufgrund einer dynamischen

Wechselwirkung zwischen aufkommenden Blasen auf einer Mikrosekunden-Zeitskala für Bestrahlungsbereiche mit geringer räumlicher Trennung, die in vergleichbaren Studien für Ablation in Flüssigkeiten gründlich untersucht wurde^[36,37]. Bei einer zunehmenden Anzahl paralleler Strahlen ist eine Tendenz zur Verbreiterung und Trennung in mehrere Peaks zu beobachten. Dies kann auf eine inhomogene Intensitätsverteilung durch ein nicht ideales Phasenmuster zurückgeführt werden. Eine mögliche Lösung zur besseren Intensitätshomogenisierung bei einer zukünftigen Implementierung wäre die Verwendung einer aktiven Rückkopplungsschleife von einem Strahlprofil-Messgerät, das in einer zweiten Zwischenfokalebene platziert ist und durch einen Strahlteiler zwischen den ersten beiden dielektrischen Spiegel entkoppelt wird. Die Implementierung dieser Maßnahme könnte die iterativen Phasenmusterberechnungen für eine erhöhte Anzahl intensitätshomogenisierter Multistrahlen weiter verbessern. Zusätzlich könnte während der Bearbeitung eine fortschrittlichere Filtermethode durch eine asymmetrische Maske anstelle einer einfachen Blende verwendet werden, um die zentrale 0. Beugungsordnung physikalisch effektiver zu reduzieren.

Während präzises Mikrobearbeiten kleiner Strukturen oft eine Herausforderung darstellt, bringt die Skalierung auf eine großflächige Bearbeitung zusätzliche Hürden durch die beweglichen Systeme hinsichtlich der Positionsgenauigkeit aller Achsen mit sich. Aus diesem Grund steuert eine selbstentwickelte, zentrale Betriebssoftware alle Aspekte des Systems, einschließlich des Lasers, des Galvo-Scanners, der Pumpen, der mechanischen Achsen und der Hilfskomponenten. Im Automatikmodus werden Anweisungen aus anpassbaren Dateien von der Software verarbeitet, während kontinuierliches Statusfeedback von allen Untersystemen dessen erfolgreiche Integration garantiert. Das Positionssystem selbst wurde als hierarchische Struktur konzipiert, bei der die langsameren mechanischen Achsen an oberster Stelle stehen, gefolgt vom Scanner- und Lasersystem. Erstere wurden ausschließlich für die halb-dynamische Grobpositionierung der Flusskammer und der optischen Baugruppe verwendet, was bedeutet, dass eine Zielposition präzise gesetzt und beibehalten werden kann, jedoch ohne eine dynamische Synchronisierung mit den Ablenkungswinkel des Galvo-Scanners. Der Grund für die Implementierung eines kombinierten Systems liegt in der begrenzten Feldgröße des telezentrischen f-theta-Objektivs. Im Allgemeinen wird eine kleine Arbeitsfeldgröße des Scanners bevorzugt, um eine hohe Positionsgenauigkeit und die Vermeidung von Wellenfrontverzerrungen zu gewährleisten. Da die Abstände zwischen den Löchern nur wenige Dutzend Mikrometer betragen können, garantieren hochgenaue Linearsensoren an allen Achsen einen absoluten Positionsfehler von weniger als 2 Mikrometern. Diese Maßnahme ist entscheidend, da mehrere Felder, die vom Laserscanner bearbeitet werden, präzise aneinandergefügt werden müssen. Schon die kleinste Fehlausrichtung entlang eines kleinen Abschnitts eines einzelnen Feldes kann dazu führen, dass sich die Löcher überschneiden und letztlich die gesamte Struktur beeinträchtigt wird. Sowohl Scanner- als auch Achsenbewegungen müssen zudem immer in die entgegengesetzte oder orthogonale Richtung des Flüssigkeitsstroms ausgerichtet sein, um Prozessbeeinträchtigung durch abgetragene Partikeln und Blasen zu reduzieren.

Im Gegensatz zu software- oder physikalischen Verbesserungen verhält sich die gesamte Bearbeitungszeit für das Multistahlbohren mit homogener Lochverteilungen fast direkt umgekehrt proportional zur Anzahl der Strahlen. Zwischen Einzelstrahl- und 9x-Mehrstrahlbearbeitung konnte eine Gesamtzeitersparnis von 85,8 % erzielt werden. In Bezug auf die Gesamtzahl der gebohrten Löcher konnte eine Rate von 213 Löchern pro Sekunde erreicht werden, wobei die Fertigung kleinerer Lochgrößen mit kürzeren Bohrzeiten eine Rate um 300 Löchern pro Sekunde erwarten lässt. Die Auslastung des Lasersystems in Bezug auf die mittlere

Leistung betrug hierbei lediglich 18 %. Die zum Ende des Projekts ermittelten Resultate zur Herstellung von hochporösen PTL mittels UKP-LAL-Bearbeitung zeigen ein erhebliches Potenzial in Bezug auf weitere Maßnahmen zur Prozessskalierung und Steigerung der Wirtschaftlichkeit.

5. Aus der Zuwendung finanzierte Ausgaben

5.1. Personalausgaben

5.1.1 ZBT

Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A und -B) im zeitlichen Umfang von 20,66 Personenmonaten eingesetzt.

5.1.2. LAT

Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A) im zeitlichen Umfang von 34 Personenmonaten eingesetzt.

5.2. Ausgaben für Gerätebeschaffung

5.2.1. ZBT

Es wurden wie geplant jeweils 3 Einsatzzellen samt Rahmen und zugehörigem Liquid-Controller beschafft und verbaut. Die Gesamtausgaben dafür lagen mit 30.677,70€ etwas niedriger als geplant.

5.2.2. LAT

Es wurde nur das beantragte Thermoelektrische Umwälzthermostat für 2.765,48 € beschafft.

5.3. Ausgaben für Leistungen Dritter

5.3.1. ZBT

Es wurden keine Leistungen Dritter beantragt.

5.3.2. LAT

Es wurden keine Leistungen Dritter beantragt.

6. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Die durchgeführten Arbeiten entsprachen, bis auf die Arbeitspakete 2 und 4 vollständig dem Antrag. Die DOE-Modelle verlangten eine in dem Projekt nicht zu prozessierende Anzahl an Proben. Daher wurde in den Zeiträumen der beiden APs von beiden Forschungseinrichtungen ein Versuchsplan entwickelt, der einen möglichst großen Parameterraum abdeckt und die Probenzahl in einem angemessenen Rahmen hält.

Die geleisteten Arbeiten waren notwendig und angemessen um das Projektziel zu erreichen.

7. Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der erzielten Ergebnisse

Die im Projekt entwickelten Verfahren und Erkenntnisse bieten insbesondere für KMU erhebliche Vorteile. Durch die Optimierung des laserbasierten Perkussionsbohrens in Flüssigkeit ergeben sich neue Möglichkeiten zur wirtschaftlichen Herstellung hochporöser PTL aus Titan, die in Wasserstofftechnologien und anderen elektrochemischen Anwendungen eingesetzt werden können. Für KMU, die im Bereich der Fertigung von Präzisionsbauteilen tätig sind, bietet das entwickelte Verfahren eine flexible und skalierbare Alternative zu herkömmlichen Methoden. Die Fortschritte auf dem Gebiet der Bohrgeschwindigkeit bieten die Möglichkeit in Industrierelevantem Maßstab definierte Strukturierungen vorzunehmen. Relevant ist auch die verbesserte Prozesssteuerung und Qualitätssicherung. Die entwickelte Betriebssoftware ermöglicht eine präzise Steuerung aller Prozessparameter, wodurch eine hohe Reproduzierbarkeit und geringe Ausschussraten erreicht werden. Zudem erlaubt das Verfahren eine hohe geometrische Präzision, die insbesondere bei kleinen Serien von Vorteil ist, da individuelle Anpassungen ohne aufwendige Werkzeugwechsel vorgenommen werden können. Zudem erfordert das Verfahren keine kostenintensive Nachbearbeitung der gefertigten Strukturen. Der Einsatz von Flüssigkeitskühlung reduziert den Materialverschleiß und minimiert Ausschuss, was die Materialkosten senkt. Besonders für KMU, die mit begrenzten Ressourcen arbeiten, stellt dies einen wesentlichen Vorteil dar.

Ein zentrales Ergebnis des Projekts sind detaillierte Erkenntnisse zur optimalen Struktur und Funktionsweise der PTL. Insbesondere konnte das Verhältnis von Stegbreite zu Lochgröße so optimiert werden, dass sowohl eine verbesserte elektrische Kontaktierung als auch ein effizienter Massentransport gewährleistet sind. Diese Erkenntnisse sind für die Weiterentwicklung von PTL-Folien von hoher Relevanz, insbesondere im Kontext der PEM-Elektrolyse. Die hergestellten PTL-Folien können als mikroporöse Schicht in Elektrolyseuren eingesetzt werden. Sie dienen als Zwischenschicht zwischen dem Flowfield oder einem Streckmetall und der Katalysatorschicht, um die Transport- und Kontaktverhältnisse gezielt zu verbessern. Zudem zeigt das Projekt, dass eine gezielte Oberflächenbehandlung durch Beizen die elektrische Kontaktierung des Materials erheblich steigert. Diese Verbesserungen sind insbesondere für KMU von Interesse, die sich mit der Entwicklung und Produktion von Elektrolyse-Komponenten oder der Optimierung bestehender Systeme befassen.

8. Ergebnistransfer

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
1. PA-Sitzung	Projektplanung mit dem PA	Videokonferenz	02.12.2021
2. PA-Sitzung	Vorstellung der Ergebnisse und Planung des weiteren Vorgehens	Videokonferenz	30.11.2022
3. PA-Sitzung	Vorstellung der Ergebnisse und Planung des weiteren Vorgehens	Videokonferenz	17.10.2023
4. PA-Sitzung	Vorstellung der Ergebnisse und Planung des weiteren Vorgehens	Videokonferenz	21.03.2024
Homepage	Informationen über das „Projekt für ein breites Publikum“	Homepage ZBT	fortlaufend
Akademische Lehre	Weitergabe wissenschaftlicher Erkenntnisse	Vorlesungen an der Universität Duisburg-Essen (Prof. Hoster), RUB (Prof. Esen) Beispiel-Integration der UKP-LAL-Technologie in verschiedene VL an der Ruhr-Universität Bochum (Prof. Esen)	fortlaufend
Hannovermesse 2024	Informationen über das „Projekt für ein breites Fachpublikum“	Hannovermesse	20.-26.04.2024 31.03-04.04.2025
Vortrag und Konferenzpublikation	Darstellung der Ergebnisse auf einer internationalen Fachtagung	24 th LPM – Hirosaki, Japan (DOI: 10.2961/jlmn.2024.01.2001) 25 th LPM – San-Sebastián, Spanien (DOI: 10.2961/jlmn.2024.03.2004) 17 th COLA – Kreta, Griechenland (Poster) 4rd Conference of the GDCh division of Chemistry and Energy 2025 EFCF – Luzern, Schweiz	13.-16.06.2023 11.-14.06.2024 29.09 – 04.10.2024 09.-10.04.2025 01.-04.07.2025 (Abstract eingereicht)
Abschlussbericht	Information des interessierten Fachpublikums	Online	Nach Projektabschluss

Quellen

- [1] Ö. F. Selamet, F. Becerikli, M. D. Mat, Y. Kaplan, *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, 36, 11480.
- [2] S. A. Grigoriev, P. Millet, S. A. Volobuev, V. N. Fateev, *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34, 4968.
- [3] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, C. M. Hwang, M. Ishida, A. Kato, T. Yoshida, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37, 7418.
- [4] M. Suermann, T. J. Schmidt, F. N. Büchi, *Electrochimica Acta* **2016**, 211, 989.
- [5] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, A. Kato, T. Yoshida, *Electrochimica Acta* **2013**, 100, 242.
- [6] T. Schuler, T. J. Schmidt, F. N. Büchi, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, 166, F555-F565.
- [7] T. Schuler, R. de Bruycker, T. J. Schmidt, F. N. Büchi, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, 166, F270-F281.
- [8] Z. Kang, J. J. Mo, G. Yang, Y. Li, D. A. Talley, B. Han, F.-Y. Zhang, *Electrochimica Acta* **2017**, 255, 405.
- [9] T. Schuler, J. M. Ciccone, B. Krentscher, F. Marone, C. Peter, T. J. Schmidt, F. N. Büchi, *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10, 1903216.
- [10] Z. Kang, J. J. Mo, G. Yang, D. A. Talley, Y. Li, F.-Y. Zhang, S. T. Retterer, D. A. Cullen **2017**, 4901.
- [11] M. Suermann, T. Gimpel, L. V. Bühre, W. Schade, B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach, *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 4898.
- [12] J. Mo, Z. Kang, S. T. Retterer, D. A. Cullen, T. J. Toops, J. B. Green, M. M. Mench, F.-Y. Zhang, *Science advances* **2016**, 2, e1600690.
- [13] Z. Kang, S. Yu, G. Yang, Y. Li, G. Bender, B. S. Pivovar, J. B. Green, F.-Y. Zhang, *Electrochimica Acta* **2019**, 316, 43.
- [14] Z. Kang, G. Yang, J. J. Mo, S. Yu, D. A. Cullen, S. T. Retterer, T. J. Toops, M. P. Brady, G. Bender, B. S. Pivovar et al., *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, 43, 14618.
- [15] J. Lopata, Z. Kang, J. L. Young, G. Bender, J. W. Weidner, S. Shimpalee, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167, 64507.
- [16] U. Babic, E. Nilsson, A. Pätru, T. J. Schmidt, L. Gubler, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, 166, F214-F220.
- [17] U. Babic, T. J. Schmidt, L. Gubler, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, J3016-J3018.
- [18] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Alvensleben, A. Tünnermann, *Appl. Phys. A* **1996**, 63, 109.
- [19] C. Fornaroli, *SEMILAS : System- und Prozesstechnik zum Präzisionsschneiden von Halbleitern und refraktären Metallen mit Ultrakurzpulslasern : Abschlussbericht : Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2012-30.06.2015*, Fraunhofer-Institut für Lasertechnik ILT, **2015**.
- [20] Z. Kang, S. M. Alia, J. L. Young, G. Bender, *Electrochimica Acta* **2020**, 354, 136641.
- [21] C. Hartmann, *JLMN* **2013**, 8, 266.
- [22] F. ILT, Aachen, Germany **2019**.
- [23] A. Kanitz, M.-R. Kalus, E. L. Gurevich, A. Ostendorf, S. Barcikowski, D. Amans, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2019**, 28, 103001.
- [24] A. Kanitz, J. S. Hoppius, M. Fiebrandt, P. Awakowicz, C. Esen, A. Ostendorf, E. L. Gurevich, *Appl. Phys. A* **2017**, 123.
- [25] J. S. Hoppius, S. Maragkaki, A. Kanitz, P. Gregorčič, E. L. Gurevich, *Applied Surface Science* **2019**, 467-468, 255.
- [26] P. Wagener, A. Schwenke, B. N. Chichkov, S. Barcikowski, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 7618.

- [27] J. Bonse, J. Kruger, S. Höhm, A. Rosenfeld, *Journal of Laser Applications* **2012**, 24, 42006.
- [28] J. Bonse, S. Hohm, S. V. Kirner, A. Rosenfeld, J. Kruger, *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **2017**, 23.
- [29] K. Ahmmed, C. Grambow, A.-M. Kietzig, *Micromachines* **2014**, 5, 1219.
- [30] E. Nibbering, M. A. Franco, B. S. Prade, G. Grillon, C. Le Blanc, A. Mysyrowicz, *Optics Communications* **1995**, 119, 479.
- [31] S. Dittrich, M. Spellauge, S. Barcikowski, H. P. Huber, B. Gökce, *OEA* **2022**, 5, 210053.
- [32] M. Spellauge, C. Doñate-Buendía, S. Barcikowski, B. Gökce, H. P. Huber, *Light, science & applications* **2022**, 11, 68.
- [33] A. Žemaitis, P. Gečys, M. Gedvilas, *Adv Eng Mater* **2024**, 26.
- [34] H. Vaghasiya, S. Krause, P.-T. Miclea, *Opt. Mater. Express* **2023**, 13, 982.
- [35] P. Balage, M. Lafargue, T. Guilberteau, G. Bonamis, C. Hönninger, J. Lopez, I. Manek-Hönninger, *Micromachines* **2024**, 15.
- [36] F. Riahi, C. Doñate-Buendia, S. Barcikowski, B. Gökce, *Part & Part Syst Charact* **2024**, 41.
- [37] F. Riahi, A. Bußmann, C. Doñate-Buendia, S. Adami, N. A. Adams, S. Barcikowski, B. Gökce, *Photon. Res.* **2023**, 11, 2054.