

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Schlussbericht

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Autoren:

apl. Prof. Dr. Eike G. Hübner (Fraunhofer HHI)

<p>ZE: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. Hansastraße 27 c 80686 München</p> <p>Ausführende Stelle: Fraunhofer-Institut für Nachrichtentechnik, Heinrich-Hertz-Institut HHI, Faseroptische Sensorsysteme Am Stollen 19H, 38640 Goslar</p>	<p>Förderkennzeichen: 03EI3023A</p>
---	---

Vorhabensbezeichnung:

Leistungsdichte H₂-Freisetzung in LOHC-Reaktoren mittels effizienter Flächenkatalysatoren (LO-Reley)

Laufzeit des Vorhabens:

01.07.2020 bis 31.12.2023

Berichtszeitraum:

01.07.2020 bis 31.12.2023

Inhalt

1	Kurzbericht	3
1.1	Aufgabenstellung	3
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	4
1.4	Anknüpfung an den wissenschaftlich/technischen Stand	4
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	4
2	Eingehende Darstellung	5
2.1	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen	5
2.1.1	Einleitung	5
2.1.2	Aufgaben- und Zeitplanung	6
2.1.3	Substratentwicklung Laserprozess	7
2.1.4	Modifikationen Laserprozesstechnik	12
2.1.5	Fertigung Reaktorplatten	15
2.1.6	Katalytische Effizienz	17
2.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	19
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	19
2.4	Nutzen / Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	20
2.5	Bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens	21
2.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	22
2.7	Literaturverweise	25

1. Kurzbericht

1.1 Aufgabenstellung

Ziel des Gesamtvorhabens LOReley war es, einen neuartigen Dehydrierreaktor für flüssige organische Wasserstoffspeicher auf Basis eines Plattenwärmeübertragers aufzubauen. Flüssige organische Wasserstoffspeicher sind eine hochaktuelle und elegante Technologie, um Wasserstoff mittel- und langfristig zu speichern und zu transportieren. Besonders hervorzuheben ist das unkomplizierte mit Diesel vergleichbare Handling der Speicherflüssigkeit. Dem gegenüber steht die komplexere Freisetzung des Wasserstoffes aus dem Speicherfluid im Bedarfsfall. Hierzu werden chemische Reaktoren bei Temperaturen von 200 – 350 °C und einem Druck um 4 bar benötigt, die das Fluid über Katalysatoren leiten. Die stark endotherme Reaktion erfordert dabei eine kontinuierliche Nachführung der benötigten thermischen Energie, was insbesondere unter lastflexiblen Bedingungen herausfordern ist. Im Projekt LOReley sollte ein neues Konzept auf Basis eines Plattenwärmetauschers realisiert werden, bei dem der Katalysator direkt auf den Wärmetauscherplatten aufgebracht ist. Dies ermöglicht eine schnelle und exakte Temperaturkontrolle und verzögerungsfreie Anpassung an veränderte Lastbedingungen, d. h. kurzfristige Steigerung der nachgelieferten Energie.

Um den Katalysator auf den Wärmetauscherplatten zu immobilisieren, wurde auf eine ebenso elegante wie hochaktuelle und nachhaltige Technologie gesetzt: Die Femtosekundenlaserbearbeitung. Ziel des Teilvorhabens des Fraunhofer HHI war es, Reaktorplatten bzw. passgenaue Einsätze aus einer Aluminiumlegierung mittels Femtosekundenlasern so zu strukturieren, dass eine irreversibel mit der Reaktorplatte verbundene stark aufgeraute Oberfläche mit erheblicher Oberflächenvergrößerung entsteht, um optimale Mengen des Edelmetallkatalysators aufnehmen zu können. Zielvorgaben betrafen dabei die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen, die Porengrößenverteilung, die chemische Zusammensetzung/Acidität der Oberfläche u. v. m. Nach Optimierung dieser Parameter war es das Projektziel des HHI, mehrere nicht-planare Reaktorplatten in den Abmessungen 20 x 20 cm² mittels eines skalierten Femtosekundenlaserprozesses diesen Vorgaben entsprechend zu strukturieren. Die Dimensionen entsprechen dabei den Reaktorplatten eines kommerziellen Plattenwärmeübertragers, so dass dies einer Technologiedemonstration im vorindustriellen Maßstab entspricht. Nach Fertigstellung sollten die Reaktorplatten an die Projektpartner zur Integration in einen Dehydrierreaktor übergeben werden.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Außenstelle des Fraunhofer HHI (Abteilung Faseroptische Sensorsysteme) ist auf dem EnergieCampus in Goslar angesiedelt und arbeitet in enger Kooperation mit dem Energie-Forschungszentrum Niedersachsen (EFZN) und der TU Clausthal. In den Laserlaboren des HHI stehen mehrere Laserprozessstände zur Verfügung, um die Materialbearbeitung mittels Femtosekundenlasern zu optimieren und auf den Demonstrator-Maßstab zu skalieren. Der primär für das Projekt eingesetzte Hochleistungslaserprozessstand ist mit einem 200 W Femtosekundenlaser (Pulslänge 750 fs) ausgestattet, der eine kontinuierliche Bearbeitung großer Flächen erlaubt. Im Projektverlauf wurde der Schreibstand um eine automatisierte Höhenerfassung der Proben erweitert (zusammen mit der xy-Positionserkennung entspricht dies de facto einem hochgenauen 3D-Scan der Oberfläche), so dass die Möglichkeiten der Bearbeitung von planen auf komplexe Geometrien erweitert wurde, was für technische Wärmetauscherplatten, die ein zentimeterhohes Höhenprofil zur Lenkung des Flüssigkeitsstromes aufweisen, erforderlich ist. Des Weiteren wurde der Prozessstand um einen Nanosekundenlaser zur äußerst schnellen Vorbehandlung der Proben erweitert, um die spiegelnde Metalloberfläche in einem ersten Schritt

leicht aufzurauen („optisches Sandstrahlen“) und den nachfolgenden Femtosekundenlaserprozess effizienter zu gestalten. Zusammen mit der am HHI vorhandenen Analytik (REM, LSM, Kontaktwinkel) waren optimale Voraussetzungen gegeben, um die geforderten Oberflächeneigenschaften zu erreichen und den Prozess auf Wärmetauscherplatten zu skalieren.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt gliederte sich in mehrere Abschnitte, die sich in die die Entwicklung eines geeigneten Katalysatorträgers, d. h. der Realisierung der gewünschten Oberflächenstruktur mittels des Femtosekundenlaserprozesses auf Aluminiumlegierungen, (AP 2.1), der jeweiligen Charakterisierung der Proben gemeinsam mit den Projektpartnern (AP 4) und parallel der Anpassung des Prozessstandes am HHI zur späteren Übertragung auf den technisch relevanten Maßstab, inkl. der Anpassung an nicht-planare Objekte, (AP 2.3 & AP 2.4), und schließlich der vorindustriellen Fertigung der Reaktorplatten aufteilen. Im Projektverlauf konnte diese Planung eingehalten werden und alle Meilensteine wurden fristgerecht erfüllt. Lediglich aufgrund der Einschränkungen durch die Corona-bedingten Maßnahmen (im Hinblick auf das HHI insbesondere im Hinblick auf Arbeiten von Fremdfirmen vor Ort) wurde der Zeitplan um 6 Monate verzögert, was im Rahmen einer kostenneutralen Verlängerung aufgefangen wurde.

1.4 Anknüpfung an den wissenschaftlich/technischen Stand

Die Laserstrukturierung von Materialien ist im Labormaßstab Stand der Technik. Die für das Vorhaben LOReley als Ziel definierte schaumartige Struktur mit erheblichen Oberflächenvergrößerungsfaktoren ist ein seltenes, aber in der Literatur durchaus beschriebenes Strukturmotiv. Auf Aluminium war diese Struktur noch nicht beschrieben, zudem mussten parallel zur Entwicklung der Struktur unter Berücksichtigung der unter 1.1. genannten Vorgaben bekannte Probleme wie die Ablösung der Schicht bei zu hohem Oberflächenvergrößerungsfaktor vermieden werden. Ein wesentlicher Aspekt im Hinblick auf den Teilbereich des HHI kommt der Skalierung auf den industriell relevanten Maßstab zugute. Typischerweise sind femtosekundenlaserstrukturierte Proben wenige Quadratzentimeter groß, so dass mit der erzielten Übertragung auf 1000 cm² der Transfer dieser Hochtechnologie für eine konkrete Anwendung auch im internationalen Vergleich an vorderster Front erfolgte. Im Projektverlauf erfolgte regelmäßig ein Abgleich mit dem bestehenden Stand der Technik, u. a. anhand der Literaturdatenbank CAS SciFinder.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das gesamte Projektkonsortium war eng verzahnt und bestand neben dem Fraunhofer HHI aus der TU Clausthal, welche Grundlagenerkenntnisse aus dem Bereich der Femtosekundenlaserbearbeitung beisteuerte, den Firmen Amphos und Miopas, welche maßgeblich an der Weiterentwicklung des Laserprozessstandes am Standort des HHI beteiligt waren, sowie der FAU Erlangen-Nürnberg, Hydrogenious Technologies und Kelvion, welche für die katalytische Aktivierung der Katalysatorträger, die Evaluation der katalytischen Effizienz und die Integration in Dehydrierreaktoren verantwortlich waren, so dass ein kontinuierlicher Material- und Wissensaustausch gegeben war. Des Weiteren profitierte das HHI auch in einem größeren Kontext vom Erfahrungsaustausch mit anderen Institutionen, namentlich dem Energieforschungszentrum Niedersachsen sowie dem Fraunhofer Exzellenzcluster for Advanced Photon Sources und dessen Veranstaltungen, Tagungen und Messen.

2. Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen

2.1.1 Einleitung

Die zukünftige Dekarbonisierung des Verkehrssektors wie auch der Stromgewinnung bzw. Stromzwischenlagerung, um Produktionsschwankungen der CO₂-neutralen Technologien zur Stromerzeugung ausgleichen zu können, wird neben batterieelektrischen Speichern auch auf Wasserstoff und höherwertige Produkte (E-Fuels) beruhen müssen. Jede der Technologien deckt dabei unterschiedliche Speicherzeiträume, Speichermengen und Energiedichten ab. Wasserstoff nimmt eine mittlere Stellung zwischen schnell zugriffsbereiten Batteriespeichern vergleichsweise geringer Kapazität und E-Fuels mit höchster Speicherdichte, jedoch verlustbehafteter und komplexer Erzeugung ein. Der Anwendungsbereich von Wasserstoff ist dementsprechend bei großen Verbrauchern wie Zügen, Schiffen oder H₂-basierten Gaskraftwerken zur Pufferung der Stromerzeugung einzuordnen, bei denen die Energiedichte nicht relevant ist (im Gegensatz z.B. zu Flugzeugen).

Flüssige organische Wasserstoffspeicher (Liquid Organic Hydrogen Carriers, LOHC) sind eine sichere und ausgezeichnet skalierbare Technologie zum Speichern von Wasserstoff. Die erzielbare Speicherdichte ist mit der von komprimiertem Wasserstoff um 1000 bar vergleichbar. Die Skalierbarkeit ist in der Stabilität und unkomplizierten Handhabbarkeit des LOHC-Fluids begründet, das in seinen Eigenschaften grob mit Heizöl verglichen werden kann. Die bestehende Infrastruktur zum Transport und der Lagerung von vergleichbaren Betriebsmitteln kann dementsprechend weiterverwendet werden. Im Betrieb ist das LOHC jedoch CO₂-neutral, da es zwischen einer wasserstoffreichen und wasserstoffarmen Form hin- und hergeschaltet wird. Der Vorgang der Ein- und Ausspeicherung setzt jedoch komplexe Reaktoren für einen Betrieb um 340 °C, erhöhte Drücke (ca. 5 bar für die Ausspeicherung) und angepasste Katalysatoren voraus.

Das Gesamtziel des Vorhabens LOReley war der Aufbau eines Dehydrierreaktors für flüssige organische Wasserstoffspeicher (LOHC) auf Basis von funktionalisierten Einsätzen für Plattenwärmeübertrager. Dies stellt ein grundlegend neuartiges Reaktorkonzept im Vergleich zu bestehenden Technologien dar. Die Vorteile des neuartigen Reaktorkonzepts betreffen dabei sowohl die Positionierung des Katalysators direkt auf der Reaktorplatte, d.h. an der Position, wo die Wärme in den Reaktor eingebracht (übertragen) wird. Die stark endotherme Reaktion der Dehydrierung des LOHC kühlt somit nicht das gesamte Fluid, sondern primär die gut wärmeleitende Reaktorwand, was durch die Beheizung des Wärmetauschers über ein Heizfluid instantan ausgeglichen wird. Für das Reaktorkonzept wird daher eine gute Möglichkeit für einen dynamischen Betrieb gesehen, was sich mit den Anwendungsszenarien deckt. Des Weiteren ist die Immobilisierung des Katalysators auf Reaktorwänden intrinsisch unbeeinflusst von Vibrationen, was insbesondere für den mobilen Betrieb relevant ist und im Gegensatz zu Konzepten auf Basis von beschichteten Katalysatorpellets steht.

Das Teilvorhaben des Fraunhofer HHI betrifft die Femtosekundenlaserbearbeitung der zu funktionalisierenden Einsätze für Plattenwärmeübertrager. Die Femtosekundenlaserbearbeitung ist eine hochmoderne und nachhaltige Technologie, welche die Anpassung von Oberflächeneigenschaften in einem physikalischen Prozess ohne nasschemische Zusätze oder Abfälle erlaubt.^[1-3] Deutschland steht im internationalen Vergleich an vorderster Front hinsichtlich der Skalierung der Technologie und Übertragung in industriell

relevante Anwendungen.^[4] Am HHI sollte zuerst gemeinsam mit den Projektpartnern ein geeignetes Substrat definiert werden, welches nach Femtosekundenlaserbearbeitung als Katalysatorträger geeignet ist. Anschließend sollte die Oberflächenstruktur iterativ optimiert werden. Für eine Übertragung auf Wärmetauscherplatten sollte nachfolgend sowohl der Transfer der Laserbearbeitung von planen Flächen auf Objekte mit einem Höhenprofil erfolgen (Flußkanäle der Wärmetauscherplatten) als auch der Prozess auf die benötigten Abmessungen (Plattengröße 20 x 20 cm²) skaliert werden. Die Prozesskette zur Fertigung der katalytisch aktiven Reaktorplatten gestaltet sich dabei folgendermaßen:

- Fertigung Wärmeübertragerplatten bei dem assoziierten Projektpartner Kelvion, Übergabe an das HHI
- Femtosekundenlaserbearbeitung der Reaktorplatten, um einen Katalysatorträger zu bilden, Übergabe an den Projektpartner Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)
- Katalytische Aktivierung des Katalysatorträgers auf den Reaktorplatten und Beurteilung der katalytischen Effizienz durch die FAU

2.1.2 Aufgaben- und Zeitplanung

Die wesentlichen Aufgaben des HHI fanden im AP 2 (Oberflächenfunktionalisierung und Laserprozess) bzw. im AP 4 (Charakterisierung) statt (in Summe 33 PM). Die Arbeiten im AP 2 gliederten sich dabei in die iterative Entwicklung der als Katalysatorträger geeigneten Struktur auf verschiedenen Substraten mittels des Femtosekundenlaserprozesses (AP 2.1), die Beschichtung mit katalytisch aktivem Material als Alternative zu Beschichtungsmethoden der FAU (AP 2.2), Anpassungen des Lasersystems und der Prozesskammer gemeinsam mit den Projektpartnern Amphos und Miopas, um den Transfer auf großformatige nicht-planare Reaktorplatten zu realisieren (AP 2.3 und AP 2.4) und schließlich die Fertigung mehrerer Reaktorplatten in den Abmessungen 20 x 20 cm².

Das Gesamtvorhaben wurde kostenneutral um 6 Monate verlängert, u. a. auch wegen der Auswirkungen der Corona-Pandemie und des beschränkten Zugangs zu den Laboren am Standort Goslar für Techniker und externe Projektpartner.

Das angepasste GANTT-Diagramm ist in Abb. 1 gezeigt.

In der verlängerten Projektlaufzeit konnten alle Projektziele des HHI vollständig erreicht und die Meilensteine (gekürzt wiedergegeben):

- MS1 (PM 12): Laserstrukturierung auf dem im Projekt definierten Substrat mit äußerem spez. Oberflächenvergrößerungsfaktor >10 (geplant 20-50) erfolgreich
- MS2 (PM 24): Laserstrukturierung ist auf nicht-planaren Oberflächen vergleichbar möglich
- MS3 (PM 30): Reproduzierbare Fertigung von Katalysatorplatten für Plattenwärmeübertrager realisiert

fristgerecht erfüllt werden.

Im Folgenden sind die erzielten Fortschritte detailliert dargelegt.

	Partner								Zeitraum																																										
	Summe	FAU (Akad.)	FAU (Tech.)	HT (Akad.)	HT (Ing.)	HHI	EST	AMPHOS	MCPAS	1. Jahr												2. Jahr												3. Jahr												Verlängerung					
Personenmonate						36				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
AP 2: Oberflächenfunktionalisierung & Laserprozess	119	2	0	0	0	28	19	35	35																																										
AP 2.1 Substratentwicklung und Oberflächenfunktionalisierung	20	0	0	0	0	12	6	0	2																																										
AP 2.2 Katalysatorbeschichtung mit verschiedenen Verfahren	12	2	0	0	0	5	5	0	0																																										
AP 2.3 Lasermodifikation zur Pulsverkürzung & Prozessstabilität	36	0	0	0	0	3	2	27	4																																										
AP 2.4 Prozesskammeroptimierung, Funktionalisierung nicht planer Oberflächen sowie langzeitstabile automatische Prozessführung	27	0	0	0	0	2	2	2	21																																										
AP 2.5 Reproduzierbarkeit und Herstellung der katalytisch aktiven Oberflächen für den kontinuierlichen Hydrier- und Dehydrierbetrieb	24	0	0	0	0	6	4	6	8																																										
AP 4: Charakterisierung laserstrukturierter, katalytisch aktiver Oberflächen	15	2	0	0	0	5	8	0	0																																										
AP 4.1 Physikalische Charakterisierung der Substrate aus AP2.1 und 2.2	15	2	0	0	0	5	8	0	0																																										
AP 5: Langzeittests Hydrier/Dehydrierreaktor und techno-ökonomische Betrachtung	6	2	0	3	0	1	0	0	0																																										
AP 5.2 Techno-ökonomische Bewertung/Wirtschaftlichkeit	6	2	0	3	0	1	0	0	0																																										
AP 6: Projektmanagement	7	1	0	1	0	2	1	1	1																																										
AP 6.1 Projektmanagement	7	1	0	1	0	2	1	1	1																																										

Abb. 1 Aktualisiertes GANTT-Diagramm über den Projektverlauf nach kostenneutraler Verlängerung. Nur die das HHI betreffenden APs sind dargestellt.

2.1.3 Substratentwicklung Laserprozess

Für die Femtosekundenlaserbearbeitung wurde zu Beginn der Arbeiten ein Laborlaser eingesetzt, da auf diesem Laserprozessparameter für verschiedene Strukturmodule aus vielen Metallen am HHI verfügbar waren. Das Laborlasersystem weist folgende technische Daten auf:

Wellenlänge λ : 800 nm, Pulslänge τ : 60 fs, Pulsrepetitionsrate f : 10 kHz, Leistung P_{\max} : 2.5 W, Pulsenergie E_{\max} : 0.25 mJ Probengröße max. ca. 5 x 5 cm²

Im Hinblick auf die im Projekt erforderliche Skalierung wurde auch für die Parameterevaluation jedoch frühzeitig auf das Hochleistungslasersystem am HHI gewechselt, welches im Rahmen des BMWK Projektes GreenH2 (03ET6058A) aufgebaut wurde und die Bearbeitung von Proben in technisch relevantem Maßstab gestattet.

Wellenlänge λ : 1030 nm, Pulslänge τ : 750 fs, Pulsrepetitionsrate f : 1 MHz, Leistung P_{\max} : 200 W, Pulsenergie E_{\max} : 0.2 mJ Probengröße max. ca. 60 x 40 cm²

Um unterschiedliche Oberflächeneigenschaften adressieren zu können, wurden für das zeilenweise Rastern der Oberfläche mit einem fokussierten Laserpunkt folgende Parameter variiert:

- **Spotgröße des Laserpunktes auf der Oberfläche S**
- **Pulsenergie des Laserstrahls E**
- **Fluenz des Laserstrahls $F = E / \pi (S/2)^2$**
- **Anzahl Pulse pro Spot N** (i.d.R. pulst der Laser schneller, als der Strahl sich über die Oberfläche bewegt, d.h. jeder Punkt der Oberfläche wird mehrfach von einem Laserpuls getroffen)
- **Zeilenabstand der i.d.R. überlappenden laserstrukturierten Zeilen ZA**
- **Prozessgasatmosphäre**

Als Substratmaterial wurden zuerst Versuche mit Edelstählen durchgeführt. Da Edelstahl das Material der Wahl für Wärmetauscher(platten) darstellt, war es als Substrat naheliegend. Als Zielstruktur wurden der gewünschten Eignung als Katalysatorträger entsprechend hochporöse Oberflächen mit einem hohen Oxidanteil definiert.

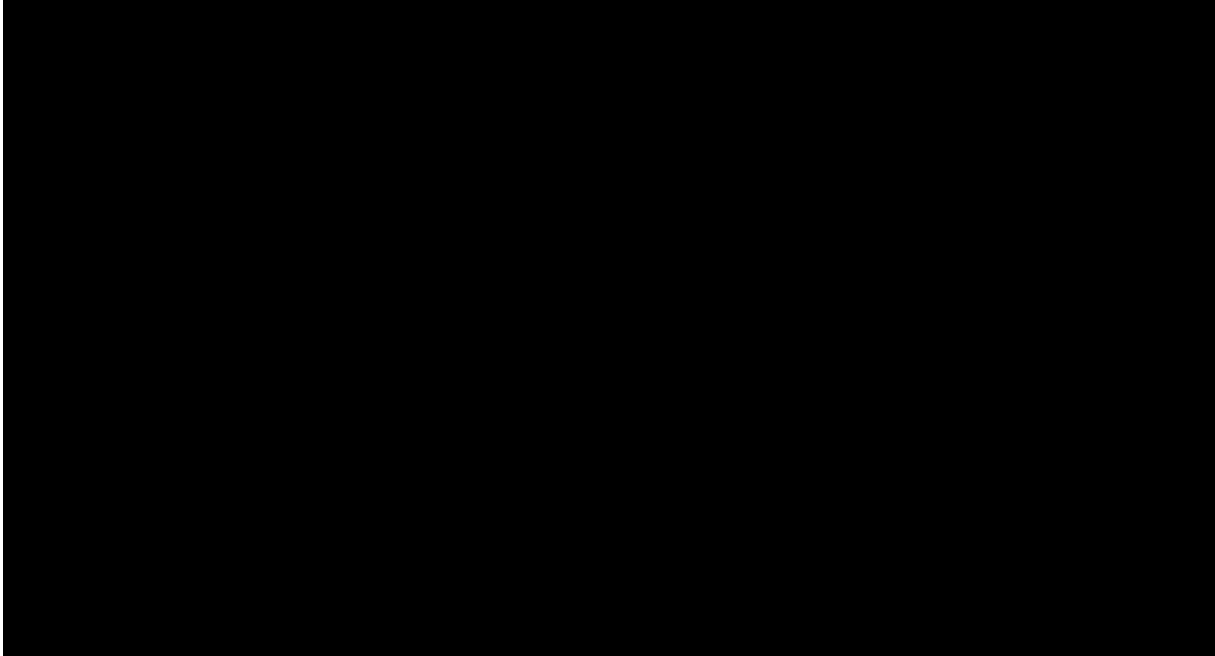


Abb. 2 Beispiele für erzielte semi-poröse Oberflächen mit hohem Oxidanteil auf Edelstahl 1.4301.

In Abb. 2 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von mit dem Laborlaser erzielten Oberflächenstrukturen auf Edelstahl 1.4301 gezeigt. Die Strukturen sind ausgesprochen tief ausgeprägt, jedoch erscheint die Porosität, typischerweise anhand einer „fluffigen“ Schicht erkennbar, nicht stark ausgebildet. Während die grundlegenden physikalischen Parameter wie Kontaktwinkel, Rauheit, und äußere spezifische Oberfläche (Oberflächenvergrößerungsfaktor ohne innere Porosität) am HHI bestimmt werden können, wurde die spezifische Oberfläche mittels BET und vor allem die katalytische Aktivität nach Beladung der laserstrukturierten Oberflächen mit geringen Mengen an Platin vom Projektpartner FAU durchgeführt. Anhand der Bestimmung der Aktivität in $\text{mg H}_2 \text{ mg}^{-1} \text{ Pt min}^{-1}$ bzw. $\text{mg H}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ war eine Einordnung der Effizienz der Katalysatorträger möglich. In allen Fällen konnte auf Edelstahl nur eine vernachlässigbare Aktivität bestimmt werden. Dementsprechend wurden die Versuche auf Edelstahl frühzeitig abgeschlossen.

Auch die Verwendung von feuerverzinkten bzw. feueeraluminierten Stählen, welche eine entsprechende Schicht aus einem Fremdmetall aufweisen, zeigte sich nicht als gangbarer Weg, da die verfügbaren Schichtdicken nicht ausgeprägt genug waren, um zur Generierung dickerer, poröser Schichten geeignet zu sein. Als ein weiterer für den Bau von Wärmetauschern geeigneter Werkstoff musste Titan leider auch verworfen werden, obwohl dessen Laserstrukturierung am HHI bereits erfolgreich durchgeführt wurde. Titan weist jedoch eine hohe Durchlässigkeit für Wasserstoff bzw. Materialschwächung durch eindiffundierendes H_2 auf, so dass es aus Sicherheitsgründen nicht ausgewählt werden konnte. In Abstimmung mit den Projektpartnern wurden schließlich Aluminiumlegierungen als neues Substratmaterial definiert.

Da Aluminium zu duktil für die Fertigung des thermisch und mechanisch (Druck) belasteten Wärmeübertragers ist, wurde als Konzept die Verwendung von Einlegeplatten vorgeschlagen. Diese Einlegeplatten sollten vom Projektpartner Kelvion mit dem gleichen Höhenprofil wie die Wärmetauscherplatten geprägt werden und dann nahtlos aufgelegt werden.

Für fast alle Parameterevaluationen auf Aluminium wurde das Hochleistungslasersystem des HHI eingesetzt, um die nachfolgende Skalierung zu beschleunigen. Erfreulicherweise verlief die Laserstrukturierung von Aluminium im Hinblick auf die Entwicklung einer ausgeprägt porösen Struktur ausgesprochen gut. In einem iterativen Prozess wurden verschiedene Struktur motive entwickelt, die in die Kategorien LS1 (oxidarm), LS2 (oxidreich) und LS3 (Schäume) eingeteilt wurden.

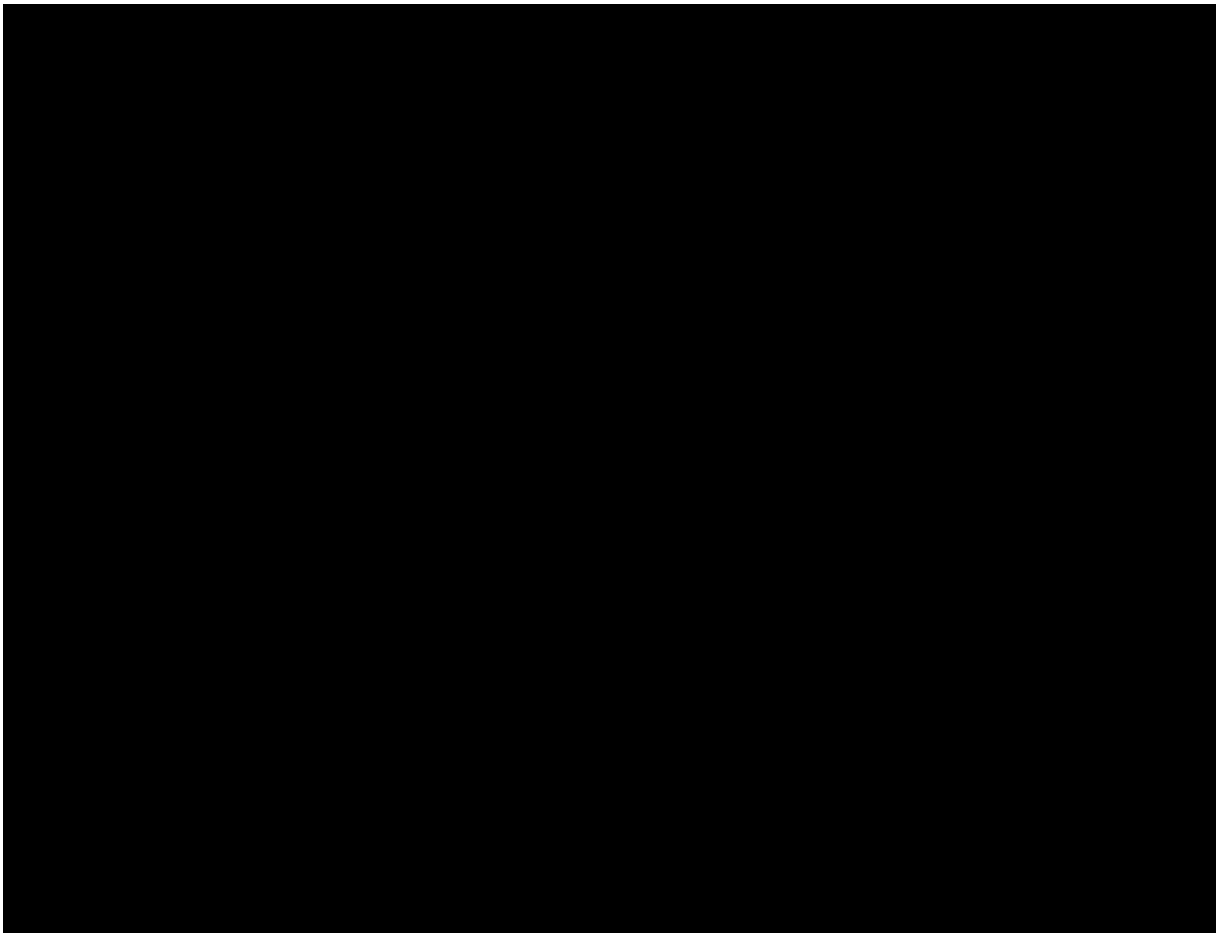


Abb. 3 Beispiele für erzielte poröse Oberflächenstrukturen auf Aluminium. a,b): Strukturmotiv LS2 vor (a) und nach (b) Ultraschallbehandlung, c,d) Strukturmotiv LS3 vor (c) und nach (d) Ultraschallbehandlung und fotografische Aufnahme eines Aluminiumplättchens (5 x 2 cm²) mit den ersten Versuchen zur schaumartigen Struktur LS3.

Besonders die schaumartigen Strukturen der Kategorie 3 sind hervorzuheben, da stabile hochporöse Schäume auf Aluminium eine neue Entwicklung darstellen.

In Abb. 3 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der Motive LS2 und LS3 gezeigt. Der signifikante Unterschied in den Strukturen wird nach der Reinigung mittels Ultraschall deutlich. Während im Fall von LS2 auch ein hochporöses, schaumartiges Material vorliegt, wird der „fluffige“ Anteil an Al_2O_3 durch den mechanischen Reinigungsschritt restlos entfernt und nur die darunter liegende Struktur verbleibt auf dem Material (Abb. 3a,b). Im Unterschied dazu wird die dicke Oxidschicht der Struktur LS3 auch nach Reinigung auf der Oberfläche als hochporöser Film detektiert. Dieses Verhalten ist auch bereits visuell anhand der weißen, rauen Oberfläche der Proben mit der Oberflächenstruktur LS3 erkennbar.

In nachfolgenden Arbeiten wurde die Struktur LS3 optimiert und dabei deutlich homogener auf der Oberfläche aus AlMg3 ausgebildet. Die Weiterentwicklung ist ebenfalls bereits visuell gut erkennbar (Abb. 4). Während die erste Generation noch uneinheitlich erscheint und dunkle Bereiche aufweist (Abb. 3e) konnte der Prozess durch eine iterativ optimierte und vor allem stabile Laserleistung in einem sehr engen Fenster so angepasst werden, dass eine homogene poröse Oberflächenstruktur mit ausgeprägter Schichtdicke entsteht (Abb. 4a). Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden vom Projektpartner FAU Querschliffe angefertigt, die eine Bestimmung der Schicht auf ca. $350\ \mu\text{m}$ erlaubt (Abb. 4b). Insbesondere im Vergleich zu typischen laserstrukturierten Oberflächen einiger $10\ \mu\text{m}$ Dicke ist dies bemerkenswert.

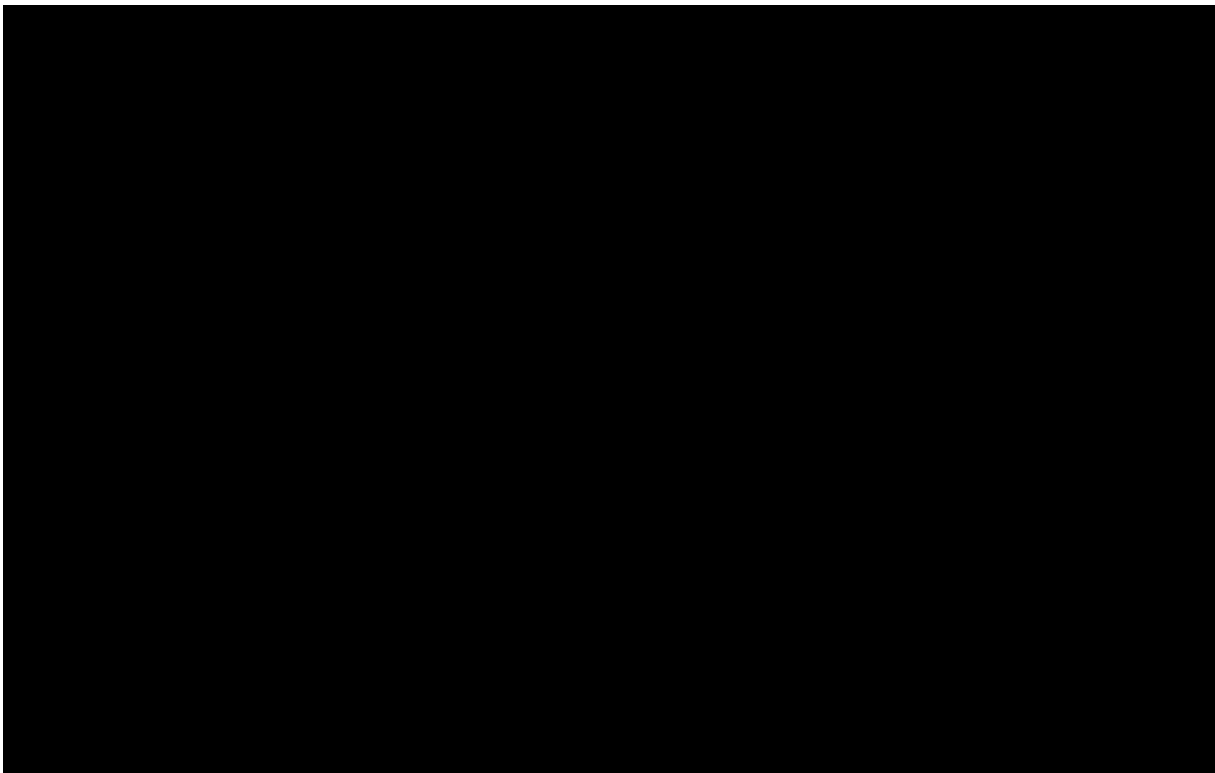


Abb. 4 a) Reproduzierbare Fertigung des homogenen Strukturmotivs LS3 auf AlMg3 und b) Querschnitt durch ein Probenplättchen aus AlMg3 mit dem aufgetragenen Strukturmotiv LS3 (Grafik Querschliff von der FAU).

Die Aufnahme des Querschliffs (Abb. 4b) zeigt neben der Schichtdicke auch die bemerkenswerte Porosität und feingliedrigen Kanäle, die bis in die Tiefe des Materials führen. Außerdem wird die untrennbare Verbindung mit dem Bulk-Material deutlich. Dies weist auf die hohe Stabilität der Schicht hin, und bereits vor katalytischen Langzeittests konnte anhand der Ergebnisse der Ultraschallreinigung, welche diese schaumartige Struktur nicht ablöst, die hohe mechanische Belastbarkeit der Schicht verdeutlicht werden. Dies ist für den Einsatz in Dehydrierreakto-

ren relevant, da das LOHC-fluid bei hohen Drücken und hohen Temperaturen über die Reaktorplatten gepresst wird. Des Weiteren verursachen die sich bildenden Wasserstoffblasen eine starke mechanische Belastung, die mit steigender Effizienz des Katalysators zunimmt.

Mit der Entwicklung der Katalysatorträgerstruktur LS3 auf Aluminium konnte auch der erste Meilenstein des Projektes erfüllt werden.

Tab. 1 Physikalische Parameter der Oberflächenstrukturen LS1, LS2 und LS3 auf Aluminium.

Oberflächenvergrößerungsfaktor			
Strukturmotiv	BET	LSM	Kontaktwinkel
LS1b	15	7	150 ± 3 °
LS2	280	19	35 ± 7 °
LS3	7650	53	→0 °

Dem 1. Meilenstein zufolge sollte die äußere spezifische Oberfläche mindestens um den Faktor 10, avisiert um den Faktor 20-50 gesteigert werden. Die äußere spezifische Oberfläche beschreibt dabei die von oben zugängliche, (mikroskopisch) sichtbare Oberfläche. Im inneren der Struktur ist bei porösen Materialien eine noch deutlich gesteigerte spezifische Oberfläche zu erwarten. Die äußere spez. Oberfläche wurde mittels Laser Scanning Mikroskopie (LSM) bestimmt. Zusätzlich wurde für ausgewählte Proben die gesamte innere spez. Oberfläche mittels aufwändiger Krypton-BET vom Projektpartner FAU bestimmt. Die Ergebnisse der drei Generationen an Oberflächen sind in Tab. 1 zusammengefasst. Für die 1. Generation liegt der Oberflächenvergrößerungsfaktor unter Berücksichtigung der äußeren Oberfläche bei 7 und unter Berücksichtigung der zusätzlichen inneren Oberfläche bei 15, was die Annahme einer fast massiven Struktur belegt. Für das Motiv LS2 wurde nach Reinigung der Proben im Ultraschallbad ein Steigerung der Vergrößerung der äußeren spez. Oberfläche auf 19 und unter zusätzlicher Berücksichtigung der inneren Oberfläche auf 280 bestimmt. Für den stabilen Nanoschaum von LS3 konnte schließlich der äußere Oberflächenvergrößerungsfaktor von 53 und unter zusätzlicher Berücksichtigung der inneren Oberfläche von 7650 bestimmt werden. Damit wurde der avisierte Bereich für die äußere Oberflächenvergrößerung übertroffen. Die gesamte spez. Oberfläche (BET) der Proben ist ausgesprochen hoch und zweifelsfrei unter den höchsten für laserstrukturierte Oberflächen überhaupt berichteten Werten.

Neben der Oberflächenvergrößerung wurde das Strukturmotiv auch im Hinblick auf einen niedrigen Kontaktwinkel optimiert, um eine möglichst gute Ablösung der entstehenden Wasserstoffblasen zu erzwingen. Dies stellt einen relevanten Aspekt zur Steigerung der Aktivität eines Katalysatorträgers dar. Auch dies konnte mit einem gegen 0 ° gehenden Kontaktwinkel gegenüber dem LOHC-Fluid der Struktur LS3 erfüllt werden.

An der FAU wurde in katalytischen Untersuchungen schließlich die Eignung des Strukturmotivs als effizienter Katalysatorträger bestätigt (s. Kap. 2.1.6 für Messergebnisse).

Die finalen Laserparameter zur Fertigung von Oberflächen auf der Legierung AlMg3 mit dem Strukturmotiv LS3 sind:



Damit wird eine Prozessdauer von ca. 16.8 min cm⁻² erreicht.

Im Anschluss an die Definition des Substrats und der Generierung einer geeigneten Oberflächenstruktur erfolgte die Steigerung der Prozessgeschwindigkeit und die Übertragung auf die nicht-planare Geometrie von Wärmetauscherplatten.

2.1.4 Modifikationen Laserprozesstechnik

Zur Steigerung der Prozessgeschwindigkeit wurde als wesentlicher Prozess die parallele Bearbeitung mittels diffraktiver optischer Elemente umgesetzt (DOE). Dabei wird der Eingangsstrahl vor dem Spiegelsystem des Laserscanners und vor der fokussierenden f-Theta-Linse in Teilstrahlen aufgespalten und die Bearbeitung mit leicht versetzten Laserpunkten durchgeführt, welche über die gleiche Spotgröße und gleiche Energie verfügen (Abb. 5a). Durch eine geeignete Prozessführung werden die sich beim zeilenweisen Bearbeiten ergebenden Blöcke nahtlos aneinandergesetzt (Abb. 5b).

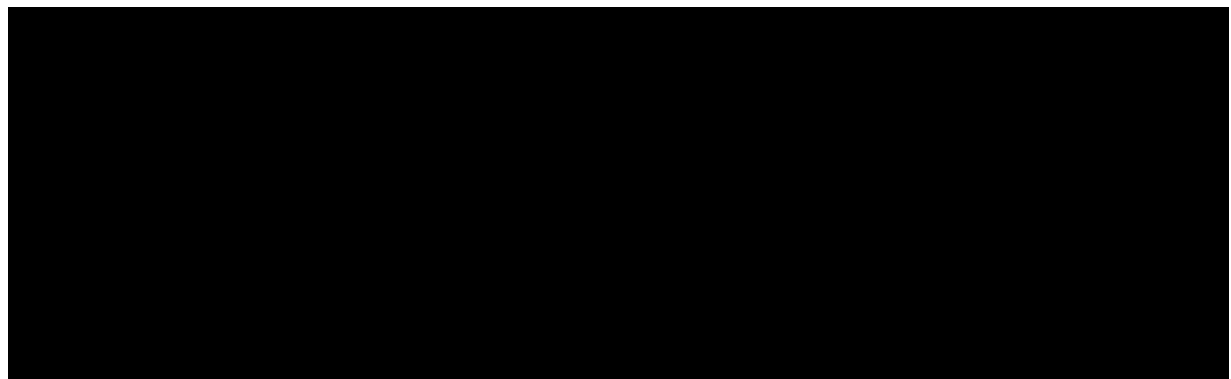


Abb. 5 a) Prozessierung von Probenplättchen aus AlMg3 mit 2 parallelen Laserstrahlen und b) homogen mit dem Strukturmotiv LS3 bedecktes Plättchen (5 x 2 cm²) aus AlMg3, welches mittels 2 x DOE prozessiert wurde.

Aufgrund der vergleichsweise hohen Laserleistung von 32 W (Einzelstrahl) und der langsamen Schreibgeschwindigkeit von 0.01 m s⁻¹ zur Erzeugung der Nanoschäume sind zur parallelen Bearbeitung hohe Laserleistungen notwendig. Bereits für die Verdoppelung der Prozessgeschwindigkeit musste eine Laserleistung (inkl. Verlusten) von 75 W bereitgestellt werden. Diese wurde im Projektverlauf in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Amphos so weit gesteigert, dass eine Bearbeitung mit einem 3x – 4x DOE möglich ist. Neben der verfügbaren Laserleistung ist auch der Energieeintrag in das Material kritisch. Obwohl der Femtosekundenlaserprozess aufgrund der sehr kurzen Lichtpulse auf die äußerste Oberfläche beschränkt ist, bedingt die Entwicklung der Nanoschaumstruktur eine spürbare Erwärmung des Bulk-Materials. Dieser Wärmeeintrag wird durch die auf 15 °C wassergekühlte Bodenplatte abgeführt.

Ein wesentlicher Bestandteil der Arbeiten im Arbeitspaket bezüglich der Anpassung der Laserprozesstechnik und Prozesskammer konzentrierte sich auf die Adaption zur Strukturierung nicht-planarer Oberflächen. Die Geometrie der Wärmetauscherplatten weist ein Höhenprofil im Bereich um 1 cm auf, welches für eine kontrollierte Fluidströmung sorgt. Der Laserprozess

ist ausgesprochen sensitiv für den Abstand der fokussierenden Linse zur zu strukturierenden Oberfläche. Am HHI wurde in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Miopas ein hochgenauer Abstandssensor in den Schreibstand integriert. Die Vorgehensweise zur abstandskorrigierten Prozessierung beruht auf einem ersten Schritt, in dem die Oberfläche analog zur späteren Laserbehandlung mit einem Lasermesspunkt (sehr niedriger Energie) zeilenweise abgetastet wird. Die Höheninformation wird orts aufgelöst abgespeichert und zu einem 3D-Bild zusammengesetzt. Anschließend werden Höhenquerschnitte ausgegeben, die schrittweise mit dem zur jeweiligen Höhe korrelierenden Abstand zur f-Theta-Linse prozessiert werden.



Abb. 6 a) Höhenscan des Testobjekts (Keil aus Aluminium) und b) nicht-höhenkorrigierte Prozessierung (rechter Streifen) und höhenkorrigierte Prozessierung (linker Streifen) mit dem Strukturmotiv LS3.

Zu Testzwecken wurde ein Keil aus Aluminium ohne Höhenkorrektur und mit stufenweiser Prozessierung der Höhenquerschnitte mittels des Strukturmotivs LS3 versehen (Abb. 6). Während ohne Höhenkorrektur eine zu große Abweichung von erforderlichem Abstand zur f-Theta-Linse das eine zu große Änderung der Spotgröße und damit der Fluenz bedingt, ist mit Höhenkorrektur eine homogene Ausbildung der Struktur LS3 über den gesamten Höhenbereich von 2cm bereits anhand der typischen Färbung des Aluminiumoxidschaums zu erkennen.

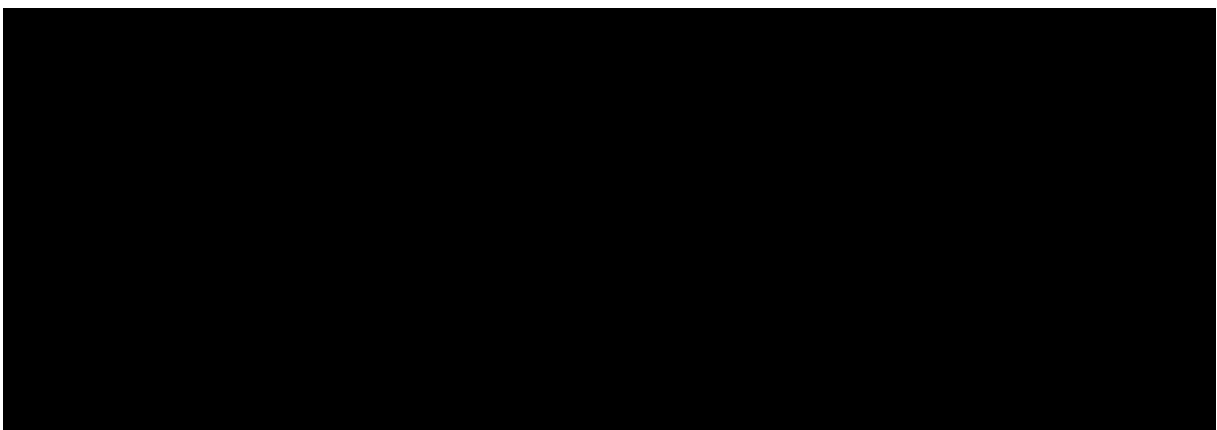


Abb. 7 a) Höhenscan eines Ausschnittes der Wärmeübertragerplatten, b) Höhenquerschnitte des Scans (3 Ebenen) und c) Bauteil aus AlMg3 nach sukzessiver Prozessierung der 3 Ebenen im korrekten Fokusabstand.

Diese Methode der schrittweisen layer-by-layer Bearbeitung wurde problemlos auf die Geometrie der Wärmetauscherplatten übertragen (Abb. 7). So gelang es, mit der Struktur LS3 bedeckte Proben aus dem finalen Material der Wärmetauscherplatten und deren finale Höhenprofil zu erstellen. Die Proben wurden hinsichtlich ihres Oberflächenvergrößerungsfaktors, ihres Kontaktwinkels und ihrer katalytischen Effizienz (nach Beladung mit Platin) charakterisiert.

Während die Proben teilweise die Erwartungen erfüllten, zeigte sich eine nicht zu vernachlässigende Ungleichmäßigkeit auf den Spitzen, an den Seiten und in den Tälern der prozessierten nicht-planaren Probenplättchen. Dies wurde zumindest teilweise durch den unterschiedlich einfallenden Laserstrahl begründet. Um dieses Problem zu adressieren, wurden bereits parallel zu den Arbeiten der Höhenkorrektur weitergehende Änderungen am Laserprozessstand des HHI vorgenommen. Für eine Vorbehandlung der Probenplatten wurde ein kostengünstiger Nanosekundenlaser mit 100 W optischer Leistung und 1.5 – 120 ns Pulslänge in den Strahlengang integriert. Über geeignete Kippspiegel wurde das System so aufgebaut, dass ohne einen Wechsel der zu prozessierenden Probe eine Bearbeitung mittels des Nanosekundenlasers, des Höhengscanners und des Femtosekundenlasers möglich ist. Die Idee hinter der Nanosekundenlaservorbehandlung ist die ausgesprochen schnelle Bearbeitung mit relativ langen Laserpulsen, die eine grobe Struktur auf der Oberfläche hinterlassen. Dies führt insbesondere an schrägen Flächen zu einer effizienteren nachfolgenden Femtosekundenlaserstrukturierung. Auch auf planen Flächen ist der Unterschied zwischen einer glatten Oberfläche im Unterschied zu einer aufgerauten Struktur während der Femtosekundenlaserbearbeitung jedoch schon bemerkbar und wurde u.a. im BMWK Projekt GreenH2 in Form von sandgestrahlten Elektrodenmaterialien für eine homogenere bzw. effizientere Strukturbildung ausgenutzt.^[6]

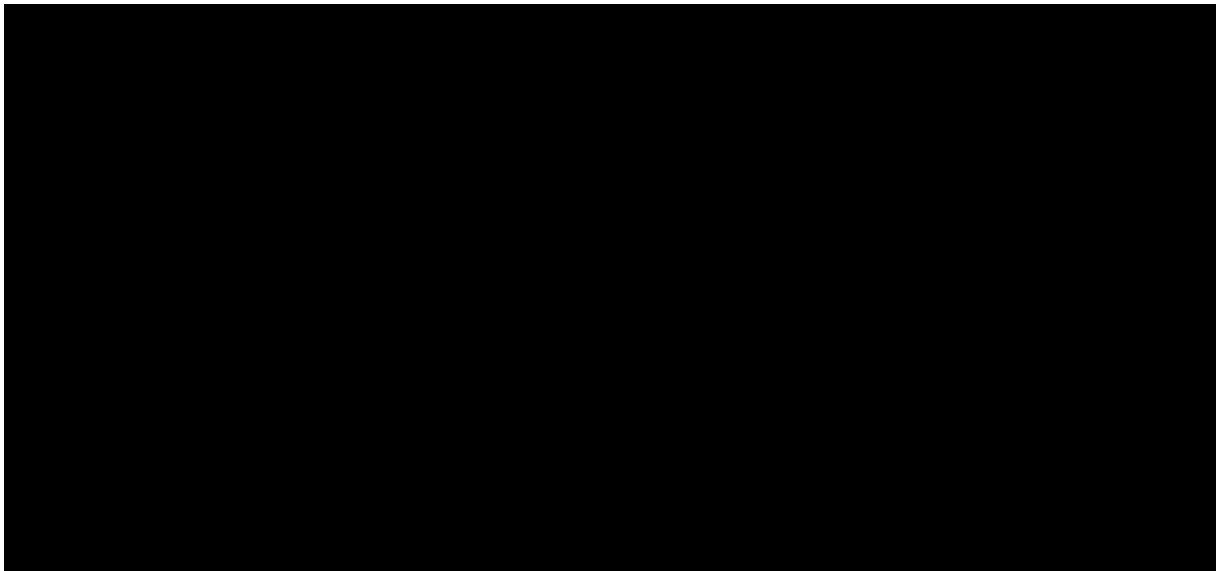


Abb. 8 a) Einlegeplatte aus AlMg3 für Wärmetauscher des Typs Kelvion BT20 (20 x 20 cm²) mit Nanosekundenlaserstrukturiertem 8-eckigen Bereich, der nachfolgend mittels Femtosekundenlaserbehandlung in den Nanoschaum LS3 überführt wird und b) elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberflächenaufräuhung.

In Abb. 8 ist die orts aufgelöst aufgebrachte Vorstrukturierung mittels Nanosekundenlaser dargestellt. Die elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt eine deutliche Aufräuhung, welche auch optisch und haptisch wahrnehmbar ist. Die Prozesszeit ist mit ca. 100 cm² h⁻¹ ausgesprochen schnell und führt nicht zu einer signifikanten Verlängerung des Prozesses.

Auf der so vorbehandelten nicht-planaren Oberfläche konnte die nachfolgende Femtosekundenlaserstrukturierung einheitlich und mit analogen Spezifikationen (Kontaktwinkel: gegen 0 °, Oberflächenvergrößerungsfaktor (äußere spez. Oberfläche): 49 (vgl. Tab. 1)) wie auf der planen Oberfläche durchgeführt werden.

Im Rahmen des Projektes wurde darüber hinaus ein zweiter Ansatz zur Prozessbeschleunigung erfolgreich umgesetzt.

Vom Projektpartner Amphos wurde parallel zu den beschriebenen Arbeiten eine zweite Puls-kompressionseinheit in den Femtosekundenlaserstrahlengang integriert. Damit konnten die 750 fs Pulse weiter auf 234 fs komprimiert werden. Eine verkürzte Pulsdauer korreliert direkt mit einer erhöhten Leistung während des Pulses, d.h. im Falle der Laserpulse zur Prozessierung des Strukturmotivs LS3 wird die Leistung während des extrem kurzen Pulses von 43 Megawatt auf 0.13 Gigawatt gesteigert. In beiden Fällen bleibt die mittlere optische Leistung bei 32 W, der extrem hohe Energieoutput liegt also nur während der Zeitdauer des Bruchteils einer Sekunde vor. Diese Pulsverkürzung führt zu einer effizienteren Bearbeitung, d.h. erlaubt direkt eine Steigerung der Schreibgeschwindigkeit. Im Rahmen einer Parametervariation und Charakterisierung der resultierenden Struktur motive konnte die Schreibgeschwindigkeit um den Faktor 1.5 auf 0.015 m s^{-1} beschleunigt werden. Diese zuletzt implementierte Prozessbeschleunigung wurde für die Fertigung der großformatigen laserstrukturierte Reaktorplatten nicht mehr eingesetzt, wurde jedoch für die Abschätzung der Fertigungskosten berücksichtigt.



Abb. 9 Steigerung der Prozessgeschwindigkeit von $v_{\text{scan}} = 0.01 \text{ m s}^{-1}$ bis 0.02 m s^{-1} und während der Prozessierung mit auf 234 fs verkürzten Pulsen der identischen Pulsenergie von $E_{\text{puls}} = 0.032 \text{ mJ}$ und Identifikation der schnellstmöglichen Reproduktion des Strukturmotivs LS3.

Mit den gesammelten Ergebnissen der Prozessskalierung wurden abschließend Reaktorplatten in den Abmessungen der Wärmetauscherplatten gefertigt.

2.1.5 Fertigung Reaktorplatten

Die finale und herausforderndste Aufgabe des HHI war die reproduzierbare Fertigung von 5 Reaktorplatten in den Abmessungen $20 \times 20 \text{ cm}^2$ (strukturierter Bereich 8-eckig $14 \times 14 \text{ cm}^2$) aus AlMg3 mit dem nicht-planaren Höhenprofil des Wärmetauschers. Wie in Kap. 2.1.4 beschrieben war aufgrund des hohen Energieeintrags zur Bildung des einzigartigen Nanoschaums mit einer hochporösen Struktur und einem Oberflächenvergrößerungsfaktor von 7650 eine entsprechend langsame Schreibgeschwindigkeit des Laserspots über die Oberfläche erforderlich. Die Fertigung wurde mit einem 2x Strahlteiler und einer reinen Laserprozesszeit von 22 h je Reaktorplatte durchgeführt. Durch die im Projektverlauf weiter optimierten Laserparameter, d.h. eine weitere vom Projektpartner Amphos umgesetzte Leistungssteigerung und Pulsverkürzung, kann die im Projektverlauf experimentell bestätigte Aussage getroffen werden, dass die Prozesszeit bis auf 12.4 h pro Reaktorplatte inklusive Rüstzeit verkürzt werden kann. Als Partner des Fraunhofer Exzellenzclusters for Advanced Photon Sources und dem Zugriff auf in der Entwicklung befindliche Hochleistungslasersysteme kann eine weitere Skalierung auf Prozesszeiten von ca. 4 h je Reaktorplatte auf zukünftig verfügbaren Systemen belastbar abgeschätzt werden.

Ein unerwartetes Problem hat sich am HHI anhand der Materialbelastung durch den Energieeintrag während der Bearbeitung mit parallelisierten Laserstrahlen ergeben. Wie in Kap. 2.1.4 beschrieben, werden dabei 70 W (2x) – 140 W (4x) an Leistung auf die 1 mm dünne Platte aus

AlMg3 eingebracht. Die teilweise in das Metall dissipierende Wärme wurde im Falle der planen Proben an die gekühlte Unterlage abgegeben. Im Falle der nicht-planaren Einlagen der Wärmetauscherplatten war dies jedoch nicht effizient möglich und die lokale Erwärmung führte zur Materialdeformation. Erst durch die Fertigung einer exakt dimensionierten Unterlage für die nahtlose Wärmeübertragung durch den Projektpartner Kelvion (Abb. 10a) konnte das Problem gelöst und eine zuverlässige Strukturierung erzielt werden.

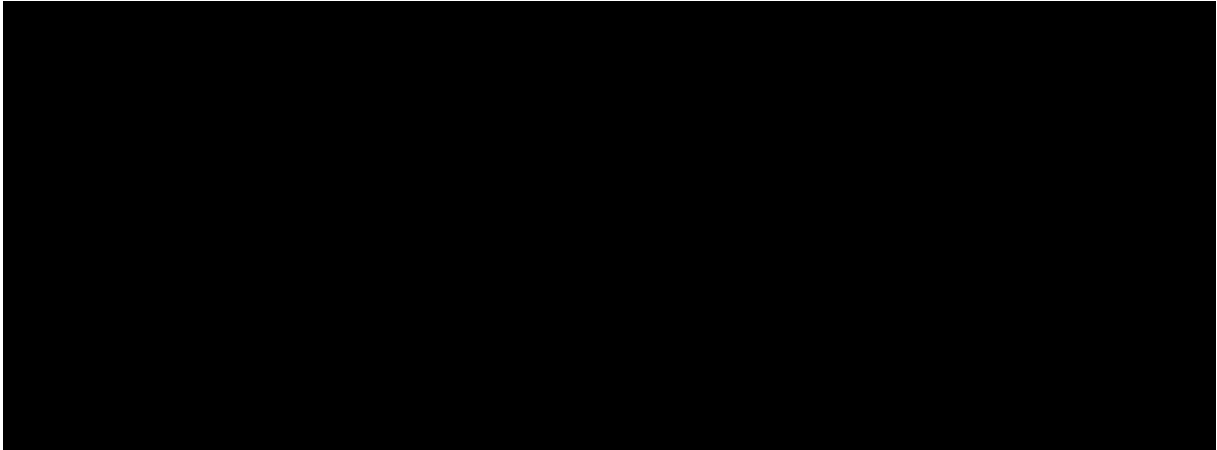


Abb. 10. a) Probenhalter zur Kühlung der Einlegeplatte für den Wärmetauscher BT20 während der Femtosekundenlaserbearbeitung und b) gleichmäßig auf der nicht-planaren Platte aus AlMg3 (strukturiertes Bereich 14 x 14 cm²) aufgebracht Nanoschaum des Strukturmotivs LS3.

Wie in Abb. 10b gezeigt, konnte eine einheitlich weiße Strukturierung mit dem gewünschten Nanoschaum erfolgreich umgesetzt werden. Die Reinigung im Ultraschallbad hat die erwartete gute Haftung der laserstrukturierten Oberfläche auf der Grundplatte belegt (Abb. 11a). Erfreulicherweise konnten auch alle in Kap. 2.1.3 genannten physikalischen Parameter auf der skalierten Platte bestätigt werden, soweit die Messmethoden eine Charakterisierung in dieser Dimension noch zugelassen haben (LSM und Kontaktwinkel).

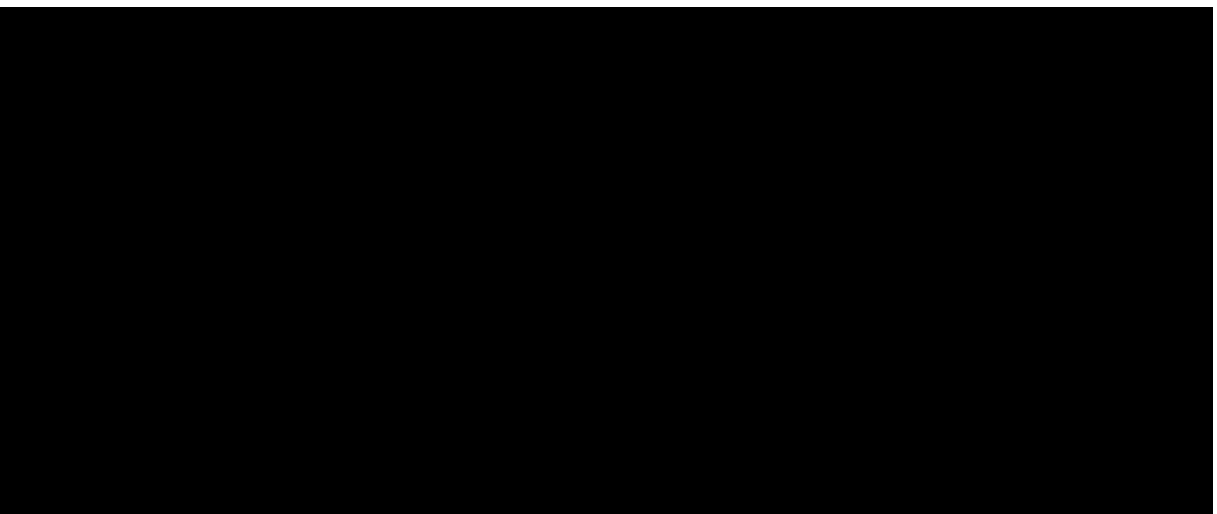


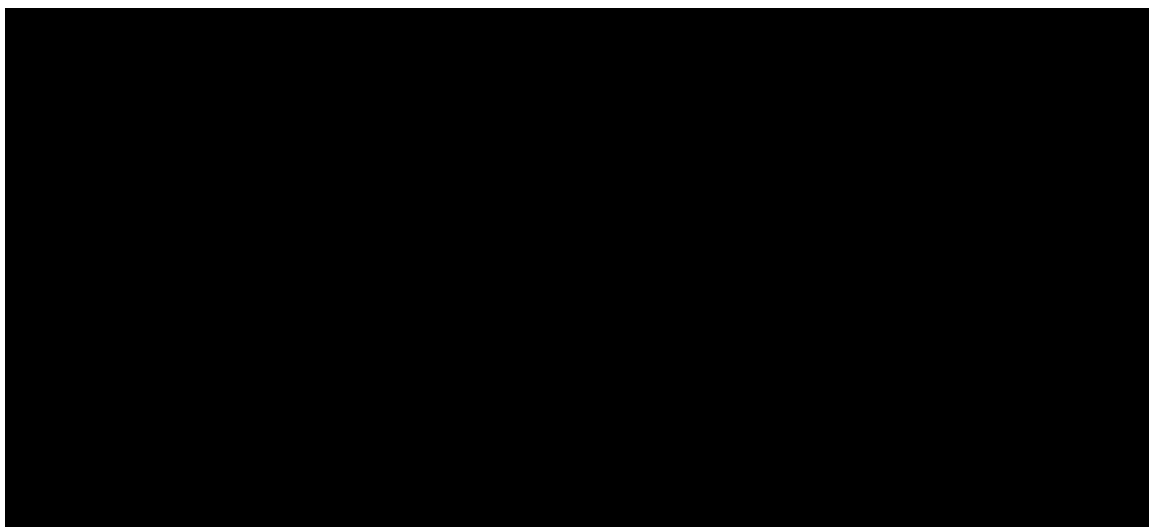
Abb. 11. a) Nahaufnahme der Femtosekundenlaser-strukturierten Einlegeplatte nach Reinigung im Ultraschallbad und b) reproduzierbare Fertigung mehrerer Reaktorplatten.

Die Prozessbedingungen konnten für einen routinemäßigen Betrieb beibehalten werden, so dass am HHI während einer gut 1-monatigen Produktionsphase insgesamt 5 der Reaktorplatten mit einer prozessierten Gesamtfläche von 1000 cm² gefertigt wurden. Sämtliche Einlegeplatten wurden an den Projektpartner FAU zur katalytischen Aktivierung mit der im Projektverlauf als am besten geeigneten ermittelten Methode übergeben.

2.1.6 Katalytische Effizienz

Während der Entwicklung des geeigneten Katalysatorträgers beginnend mit der Auswahl des Substratmaterials über die verschiedenen Strukturmethoden und Optimierung des hochporösen Nanoschaums bis zur Prozessskalierung wurde die Effizienz des Katalysatorträgers durch den Projektpartner FAU bestimmt. Dazu wurden die jeweiligen Trägerplättchen mit der im Projekt entwickelten optimalen Methode an der FAU mit Platin beladen und anschließend hinsichtlich ihrer Aktivität in der Dehydrierreaktion von Benzyltoluol (BT) untersucht. Am HHI fanden parallel zur Beschichtung an der FAU Beschichtungen der laserstrukturierten Probenplättchen mit der Gasphasenabscheidung von Platin (Sputter) statt. Die Unterschiede in der katalytische Effizienz der verschiedenen Generationen an Katalysatorträgern konnte auch mit den im Sputterverfahren mit Platin beschichteten Proben nachvollzogen werden. Hinsichtlich einer unkomplizierten und kostengünstigen Prozessskalierung und der maximalen katalytischen Aktivität in der Wasserstoffabspaltung war das Beschichtungsverfahren der FAU im Vorteil. Daher wurden die in Abb. 11 gezeigten finalen Einlegeplatten für den Dehydrierreaktor (20 x 20 cm², strukturierter Bereich 14 x 14 cm²) an der FAU beschichtet. Mit den laserstrukturierten Katalysatorträgern wurde, nach Beladung mit Platin, der Dehydrierreaktor bei verschiedenen Prozessbedingungen (300 – 340 °C, 2.5 – 5.0 bar, 1 – 3 g BT min⁻¹) betrieben. Die Katalysatorbeladung betrug 1.2 mg Pt cm⁻².

Tab. 2 Katalytische Effizienz der laserstrukturierten Katalysatorträger (14 x 14 cm² strukturierter Bereich, Platinbeladung 1.2 mg Pt cm⁻², Reaktorbetrieb mit 2 Platten).



Die Edelmetallkosten liegen der Beladung entsprechend bei dem aktuellen Kurs von Platin (17.6.2024) bei ca. 15 EUR pro Reaktorplatte, was die hohe Effizienz der Katalysatorträger verdeutlicht.

In Tab.2 sind die Ergebnisse der katalytischen Effizienz zusammengefasst. Es kann bei Verwendung der laserstrukturierten Katalysatorträger ein Dehydriergrad von bis zu 84 % erreicht werden, was eine gute Ausnutzung der Speicherkapazität des LOHCs ermöglicht. Die katalytische Aktivität wurde auf bis zu $0.24 \text{ mg H}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ bestimmt. Damit kann der vollkommen neu entwickelte laserstrukturierte Katalysatorträger mit bereits kommerzialisierten und optimierten Pellet-Katalysatoren mithalten. Mit den laserstrukturierten Trägerplatten wurde eine Wasserstofffreisetzung in Höhe der äquivalenten Leistung von $>100 \text{ W}$ pro Reaktorplatte erzielt, was die Erwartungen vollumfänglich erfüllt. Als ein unerwartetes Ergebnis wurde eine äußerst niedrige Bildung von Methylfluoren als Nebenprodukt beobachtet. Derartige Nebenprodukte entstehen durch unerwünschte Umwandlungen parallel zur Dehydrierreaktion. Beim höchsten Dehydriergrad (84 % DoDh bei $340 \text{ }^\circ\text{C}$; 5.0 bar) wurde ca. 10x weniger Methylfluoren als mit einem nasschemisch erzeugten Katalysatorträger beobachtet.

Zur Beurteilung der Langzeitstabilität wurden die laserstrukturierten Reaktorplatten des HHI mehrere hundert Stunden von den Projektpartnern betrieben (Abb. 12).

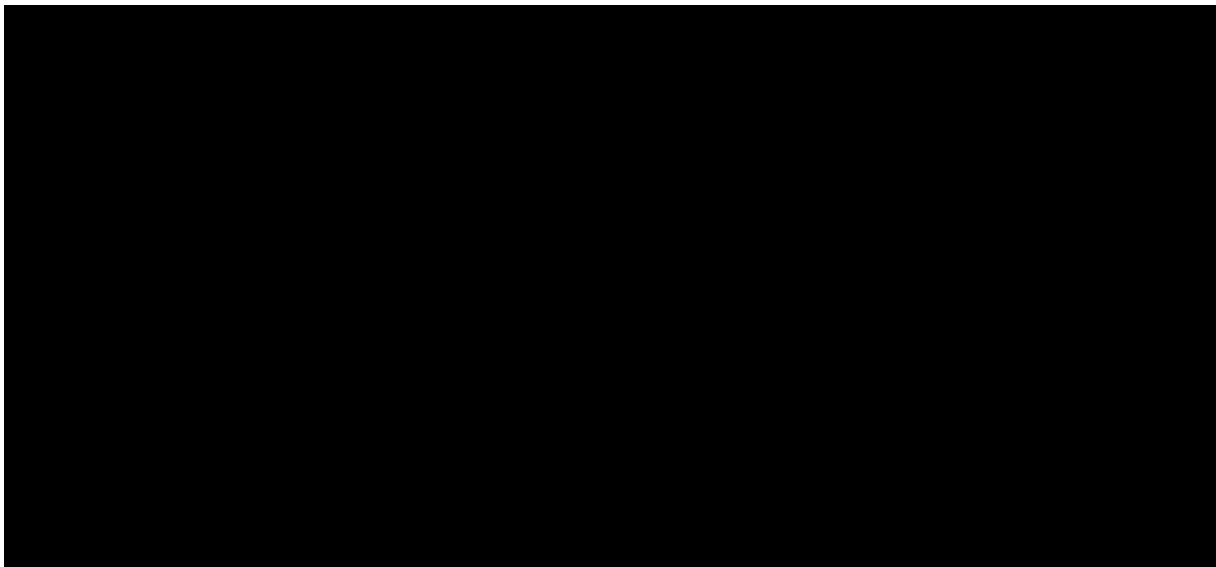


Abb. 12. Betrieb der laserstrukturierten Katalysatorträger (s. Abb. 11) nach Aktivierung mit Platin über 120 h im Dehydrierreaktor mit Benzyltoluol bei $330 \text{ }^\circ\text{C}$ und 4.0 bar .

Die in Abb. 12 gezeigte Langzeituntersuchung wurde mit 2 Reaktorplatten durchgeführt, die zuvor schon für die in Tab. 2 gezeigten Versuche eingesetzt worden waren. Insgesamt wurden die Reaktorplatten im Projektverlauf für eine kumulierte Betriebszeit (bei Reaktionstemperatur) von 350 h betrieben, ohne dass eine Abnahme der katalytischen Aktivität beobachtet werden konnte.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der Budgetplan des Fraunhofer HHI wurde im Rahmen der üblichen Abweichungen eingehalten und es bestand kein Bedarf für Änderungsanträge. Der größte Anteil der Ausgaben des Fraunhofer HHI betrifft in Übereinstimmung mit der ursprünglichen Kostenplanung die Personalkosten über 36 PM. Für die umfangreichen praktischen Arbeiten wurde der am Fraunhofer HHI bereits verfügbare Prozesstand zur Femtosekundenlaserbearbeitung eingesetzt. Relevante Anschaffungen haben die in Übereinstimmung mit dem Projektplan durchgeführten Anpassungen des Prozesstandes betroffen, die zur Bearbeitung der großformatigen nicht-planaren Wärmetauscherplatten notwendig waren (AP 2.3 & 2.4). Sämtliche Beschaffungen des HHI wurden über die Projektstelle des Fraunhofer Instituts abgewickelt, welches die Vergaberichtlinien (u.a. projektbezogene Verwendung und Vergleichsangebote) strikt kontrolliert. Relevante Ausgaben haben die geplante Anschaffung des am HHI verbleibenden Distanzsensors/Triangulationsensors, diffraktive Elemente zur Strahlteilung, des geplant angeschafften Nanosekundenlasers, einer im Projekt erwartungsgemäß abgenutzten Quarzglas-Schutzscheibe, einer im Projekt erwartungsgemäß abgenutzten f-Theta-Linse, zwei vor-Ort-Reparaturen des im Projekt stark ausgelasteten Elektronenmikroskops am Standort des HHI, einem Austauschmodul für den im Projekt stark belasteten Nanosekundenlaser und Sputtertargets aus Platin zur katalytischen Aktivierung der Katalysatorträger betroffen. Weitere Ausgaben betreffen Prozessgase, weitere katalytisch aktive Metalle, Zubehör bzw. Ersatzteile für die stark belasteten Laserspiegel, Temperierung und Temperaturkontrolle und Befestigungsmaterialien. Des Weiteren wurden am HHI ebenfalls beantragte Mittel für die Durchführung von Projekttreffen unter Einhaltung der Bewirtschaftungsrichtlinien des BMBF eingesetzt.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Im Hinblick auf eine erfolgreiche und CO₂-neutrale Energiewende sind unterschiedliche Energiespeicher unabdingbar. Dieser Aspekt betrifft sowohl die temporäre Speicherung als auch den Transport der Energie und ist sowohl mit der Substitution bestehender Speicherformen (z.B. erdölbasierte Treibstoffe) als auch einem Ausgleich der schwankenden Produktionsleistung von erneuerbaren Energiequellen (z.B. Sonne, Wind) begründet. Das Projekt LOReley ist im Bereich der Sektorenkopplung bzw. der Speicherung und Lagerung von Wasserstoff angesiedelt. Dafür bestehen derzeit primär die Methoden der Drucktanks und flüssiger tiefkalter Wasserstoff bzw. Wasserstoff-Pipelines. Sowohl Drucktanks als auch flüssiger Wasserstoff sind für Großverbraucher wie Schiffe und Züge, aber auch stationäre Großverbraucher wie H₂-basierte Gaskraftwerke zum CO₂-neutralen Ausgleich von Lastspitzen des Stromnetzes, nicht einsetzbar. Pipelines weisen naturgemäß eine sehr inflexible Ortsbindung auf. Im Hinblick auf die steigenden zeitlich schwer steuerbaren Überschussmengen an Strom, der an verschiedenen Standorten anfällt, ist eine hoch-skalierbare und ebenso skalierbar transportable Speichermöglichkeit von Wasserstoff dringend erforderlich. Genau diese Lücke füllt die LOHC-Technologie, die unkompliziert auf konventionelle bzw. bestehende Tanksysteme aufsetzt. Zur effizienten Freisetzung des Wasserstoffs aus dem LOHC-Fluid sind Reaktoren mit einem angepassten Wärmemanagement, welches einen hoch dynamischen Betrieb gewährleistet, erforderlich. Dieser Aspekt wurde im Projekt LOReley erfolgreich demonstriert. Der auf einem Plattenwärmeübertrager basierende Reaktortyp transportiert die für die Reaktion erforderliche Prozesswärme direkt an die Position des Katalysators, welcher auf den Reaktorplatten aufgebracht ist. Dieser neue Reaktortyp hat sich im Projekt als stabil, hochdynamisch und effizient herausgestellt.

Bezogen auf das Teilvorhaben des HHI, konnte mit der in Deutschland führend entwickelten Technologie der Femtosekundenlaserbearbeitung ein neues Konzept zur Erzeugung von Katalysatorträgern auf Trägerplatten demonstriert und auf Reaktorgröße (mehrere Reaktorplatten 20 x 20 cm²) skaliert werden. Im Gegensatz zu klassischen Technologien verzichtet die Femtosekundenlaserbearbeitung auf den Einsatz von Chemikalien, produziert keine nasschemischen Abfälle und die im Projekt realisierte Zielstruktur wird durch eine Bearbeitung an Luft erzielt. Damit werden für die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene LOHC-Technologie, als ein Bestandteil der Energiewende, mit einem ebenso nachhaltigen wie ökologisch verträglichen Prozess benötigte Komponenten dargestellt. Die erzeugten Katalysatorträger haben sich über Wochen im Betrieb als langzeitstabil, effizient und zudem mit der Bildung nur geringer Mengen an Nebenprodukten ausgezeichnet. Die Projektergebnisse tragen damit direkt zu der Zielsetzung einer o.g. Weiterentwicklung der LOHC-Technologie bei und basieren dabei konsequent auf ebenso nachhaltigen Prozessschritten.

2.4 Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die ausgezeichneten Projektergebnisse bilden die direkte Grundlage für die weiteren Schritte zum Einsatz von laserstrukturierten Materialien in (De)Hydrierreaktoren von flüssigen organischen Wasserstoffspeichern. Insbesondere mit dem Projektpartner der FAU Erlangen-Nürnberg, welcher weltweit führend in der Erforschung und dem Transfer der LOHC-Technologie ist, ist der nächste Schritt im Sinne eines Nachfolgeprojektes zu einem entsprechend skalierten LOHC (De)Hydrierreaktors mit gesteigertem TRL-Level, d.h. an einem praktischen Einsatzort und gekoppelt an eine Verwertung des freiwerdenden Wasserstoffes, in konkreter Planung. Dieser Reaktor soll als direkte Nachfolge dieses Projektes auf einem Plattenwärmetauscher mit einer entsprechend skalierten Anzahl von Reaktorplatten, der zusätzlichen Fähigkeit zur Einspeicherung von Wasserstoff und der Ankopplung von Solarthermie basieren und die vom HHI und der FAU patentierten laserstrukturierte Reaktorplatten einsetzen. Parallel dazu wurde im Rahmen dieses Projektes

[REDACTED] Dies soll ebenfalls auf Basis eines Plattenwärmetauscher-basierten Reaktortyps mit laserstrukturierten Reaktorplatten weiter verfolgt werden und wurde gemeinsam mit der FAU bereits zu einem neuen Patent angemeldet.

Die am Standort des HHI im Projekt entwickelte höhenkontrollierte Prozessierung war bereits Teil eines im Projektverlauf von LOReley bewilligten Verbundprojektes (InnoEly, MWK Niedersachsen) zur Prozessierung von Elektroden für die Wasserelektrolyse. Ebenso wurde die im Projekt realisierte Strukturierung mittels eines kostengünstigen und robusten Nanosekundenlasers zur Skalierung der Prozessierung von Elektrodenmaterialien für die Wasserelektrolyse eingesetzt.

Daneben hat der erweiterte Prozessstand des HHI mit Höhenkontrolle, Nanosekundenlaser und Prozessgaszuführung bereits zu weiteren Projekten am Standort beigetragen, die sich mit dem Themenkomplex der Steigerung der thermischen Emissivität von Bauteilen beschäftigen.

Gemeinsam mit der FAU wurde die nachhaltige Technologie der femtosekundenlaserbasierten Nanoschäumen als Katalysatorträger in Vorversuchen im Hinblick auf Katalysatoren zur Umsetzung von CO₂ zu höherwertigen Produkten wie Methanol untersucht. Diese Untersuchungen sollen zukünftig in gemeinsamen Projekten vorangetrieben werden.

Die Projektergebnisse des HHI fließen damit aktuell und in naher Zukunft direkt in die Weiterentwicklung von Katalysatorträgermaterialien und Elektrodenmaterialien für unterschiedliche Prozesse im Kontext der Energiewende ein.

2.5 Bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens

Das Gebiet der Femtosekundenlaserbearbeitung ist einem exponentiellen Wachstum unterworfen, so dass hunderte Publikationen im Vorhabenszeitraum zu diesem Themenkontext erschienen sind.

Hinsichtlich einer für das Projekt vorrangig relevanten Nutzung von femtosekundenlaserbearbeiteten Strukturen für die Dehydrierung von LOHCs oder auch im weiteren Kreis für die katalytische Hydrierung/Dehydrierung bzw. auch nur Edelmetall-katalysierte Reaktionen sind uns nur bedingt relevante Ergebnisse/Publikationen bekannt geworden, jedoch lieferten einige Publikationen auf dem weiter gefassten Gebiet der Femtosekundenlaserbearbeitung einen sinnvollen Beitrag zum Projekt und sind nachfolgend diskutiert.

Die anfängliche Untersuchung von Stählen als Substrat für die Femtosekundenlaserstrukturierung zur Generation von Katalysatorträger für die Dehydrierung von LOHC warf die Frage der Benetzbarkeit eben jener Träger auf Stahlbasis mit verschiedenen Substanzen auf. Dies wurde von Žemaitis et al. untersucht. Die Erkenntnis, dass einer sauerstoffärmeren Oberfläche unter Zuhilfenahme der Nutzung von CO₂ als Prozessgas, eine gesteigerte Hydrophobie innewohnt,^[6] führte direkt zu einem Satz von unter verschiedenen Gasen (O₂, CO₂, Luft, N₂ und Argon) prozessierten Stahlproben (s.a. Kap. 2.1.3) zur Untersuchung auf deren Eignung als Katalysatorträger. Der Oxidgehalt konnte damit gezielt eingestellt werden, was auch für andere Fragestellungen von Relevanz ist. Liu et al. beschäftigten sich ebenfalls mit der Einstellung der Benetzbarkeit von laserstrukturierten Stahloberflächen.^[7] Eine weitere Möglichkeit besteht in der Wahl der Führung des Laserstrahls (Linien vs. Gitter)^[8] oder des Mediums, in dem das Substrat beim Lasern vorliegt, oder dessen Nachbehandlung zur Generation von liquid-infused slippery surfaces.^[9] Eine Hydrophobie verspricht eine gute Benetzbarkeit mit organischen Substanzen wie dem LOHC und hat damit Einfluss auf die Gasblasenablösung und somit auf die Effizienz der potentiellen Katalysatorträger.

In Bezug auf die Wahl von Aluminium als Substrat ergab sich ebenfalls die Fragestellung der Benetzbarkeit. Eine Strukturierung ergibt laut Rajan und Tran potentiell hydrophile Oberflächen, jedoch mit der Gefahr des Aufschmelzens des Substrats bei Verwendung von Nano- und Pikosekundenpulsen einhergehend, welche durch eine Nachbehandlung in hydrophobe Oberflächen umgewandelt werden können.^[10,11] Hier besteht ein direkter Bezug zum Projekt, da im Projektverlauf die eingesetzte Pulsdauer von knapp 1 ps auf <300 fs reduziert wurde und der Aspekt des teilweisen auch förderlichen Aufschmelzens kritisch verfolgt werden muss. Auch die Wahl der Temperatur bei Untersuchung des Kontaktwinkels hat einen Einfluss auf die sich ergebende Benetzbarkeit. Je höher die Temperatur desto hydrophober werden laut Liu et al. entsprechende Oberflächen,^[12] was bei den relativ hohen Temperaturen von um die 300 °C bei Betrieb der Dehydrierung im Endeffekt der Effizienz zuträglich ist. Bei der Laserstrukturierung einer Aluminiummagnesiumlegierung wird eine ausgeprägte Oxidschicht gebildet, welche laut

Rajan stabil gegenüber harschen Bedingungen ist.^[13] Dies kommt dem Projekt sehr entgegen, da dort ebenfalls eine solche zum Einsatz kommt. Durch die Variation der Repetitionsrate sind laut Xiao et al. verschiedenste Struktur motive auf Aluminium zugänglich.^[14] Diese Ergebnisse waren relevant, da ein unter entfernt ähnlichen Bedingungen erzeugtes Struktur motiv auf den Reaktorplatten zum Einsatz kommt. Eine denkbare Variation der Repetitionsrate ist daher sowohl im Hinblick auf eine zukünftige Prozessskalierung auf andere Lasersysteme, eine Steigerung der Flächenprozessier rate und auch hinsichtlich Variationen des Struktur motivs interessant.

In Hinblick auf die weitere Skalierung der Laserstrukturierung ist die Verwendung von Mehrfachstrahlen, welche durch Strahlteiler erzielt werden kann, wichtig. Indrišiūnas und Gedvilas zeigten dies eindrucksvoll mittels einer Matrix aus 64 einzelnen Strahlen.^[15] Diese Publikation ist im Hinblick auf die weitere Skalierung und Verwertung relevant, denn nur so können industriell relevante Flächenprozessier rates erzielt werden.

In Bezug auf die Katalysatorträgerplatten im Plattenwärmeübertrager sind zwei Publikation im Bereich der Wärmeübertragung durch laserstrukturierte Oberflächen als relevant einzustufen. Pettit et al. zeigten, dass durch die Oberflächenvergrößerung mittels Mikro-/Nanostrukturierung viele Nukleationspunkte eingebracht werden, die zu einer früheren Bildung von Gasblasen führen, die sich günstig auf die Wiederbenetzung und damit erhöhten Hitze flux und verbesserte Strömungsdynamik in dem durchströmten Apparat auswirken.^[16] Hihara et al. zeigten in diesem Kontext, dass die Kapillarwirkung der Struktur sich mit der Anzahl kleiner Kavitäten verstärkt und damit den kritischen Wärme flux beeinflussen. Gasblasen werden in diesen Kavitäten, hervorgerufen durch die Laserstrukturierung, gefangen und verringern die Wiederbenetzung.^[17]

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Die Projektergebnisse wurden im Rahmen zahlreicher Tagungen vorgestellt und sind teilweise bereits publiziert worden.

Liste der Veröffentlichungen

Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen:

Poster:

1. Lederle, F.; Li, M.; Schade, W.; Hübner, E. G., Oberflächenstrukturierung mit Femtosekundenlasern, 3. Jahrestreffen des EFZN-Forschungsverbundes Wasserstoff Niedersachsen, Goslar, **2022**.
2. Herz, N.; Solymosi, T.; Lederle, F.; Li, M.; Hübner, E. G.; Preuster, P.; Wasserscheid, P., Platinum activation by femtosecond-laser structuring – Inducing catalytic properties into plain platinum plates by femtosecond laser structuring for the dehydrogenation of dibenzyltoluene, 56. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, **2023**.
3. Lederle, F.; Li, M.; Schade, W.; Hübner, E.G., Skalierung der Laserstrukturierung, „Bergfest“ der Innovationslabore der Wissenschaftsallianz Wasserstofftechnologien und Niedersächsisches Vernetzungsevent „Wasserstoff-Wirtschaft trifft Wasserstoff-Forschung“, Hannover, **2023**.

4. Baier, B.; Nathrath, P.; Li, M.; Hübner, E. G.; Wasserscheid, P.; Schuehle, P., Dynamic hydrogen release from perhydro benzyltoluene using spray coated and laser structured plate catalysts, 27th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2024, Prag, Tschechien, **2024**, Poster angenommen.

Vorträge:

1. Lederle, F.; Li, M.; Hübner, E. G., Laserstrukturierte Oberflächen mit einstellbaren Eigenschaften als hocheffiziente Katalysatorträger, 4. Technologie-Transfer-Forum „Emissionsfreier und stark emissionsreduzierter Bahnverkehr auf nicht-elektrifizierten Strecken“, online, Jülich, **2021**.
2. Hübner, E. G., Femtosecond laser structured electrodes and catalyst carriers for hydrogen production and storage, LKH2 – Laserkolloquium, Aachen, Deutschland, **2021**.
3. Hübner, E. G., Übersicht anwendungsorientierter Aktivitäten der Wasserstoff-Forschung auf dem EnergieCampus Goslar, Unternehmergespräch Energie, Goslar, **2022**.
4. Lederle, F.; Li, M.; Hübner, E. G., Effiziente laserstrukturierte Oberflächen für Energieanwendungen, Science Days 2022, Clausthal, Deutschland, **2022**.
5. Hübner, E. G., Anwendungsorientierte Wasserstoff-Forschung auf dem EnergieCampus Goslar, Kolloquium EnergieCampus, Goslar, **2023**.
6. Hübner, E. G., Leistungsdichte H₂ Freisetzung in LOHC Reaktoren mittels effizienter Flächenkatalysatoren (LOReley), WasserStand: Aktuelles aus der Wasserstoffforschung, Online-Seminarreihe des Forschungsnetzwerkes Wasserstoff, **2023**.
7. Nathrath, P.; Baier, B.; Ramzi, Y. R.; Müller-Ebhardt, J.; Wasserscheid, P.; Hübner, E. G.; Schühle, P., A highly efficient catalyst coating for plate reactors in perhydro-benzyltoluene dehydrogenation, 56. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Deutschland, **2023**.
8. Nathrath, P.; Hein, T.; Müller-Ebhardt, J.; Hübner, E. G.; Wasserscheid, P., Catalytic plate reactor utilizing laser induced nanofoams as catalyst support for the continuous dehydrogenation of perhydro benzyltoluene, ISCRE 28 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CHEMICAL REACTION ENGINEERING 2024, Turko/Åbo, Finnland, **2024**, Vortrag zugesagt.
9. Hübner, E. G., Laser induced nanofoams as efficient catalyst carriers for dehydrogenation of liquid organic hydrogen carrier, LKH2 – Laserkolloquium, Aachen, **2024**, Vortrag zugesagt.

Wissenschaftliche Artikel:

1. Nathrath, P.; Baier, B.; Herz, N.; Wituschek, S.; Ramzi, Y. R.; Merklein, M.; Li, M.; Lederle, F.; Wasserscheid, P.; Hübner, E. G.; Schühle, P., Dynamic hydrogen release from LOHC in a catalytic plate reactor: Comparison of laser-textured and spray-coated plate catalysts, **2024**, Publikation geschrieben, wird aktuell eingereicht in *Chem. Eng. J.*
2. Li, M., Stenzel, D., Lederle, F., Nathrath, P., Herz, N., Schühle, P., Schade, W., Hübner, E.G., Combined Femto- and Nanosecond Laser Pulse Sequence for the Formation of Stable Laser Induced Nanofoams on Aluminum, **2024**, wird aktuell erstellt.
3. Nathrath, P.; Baier, B.; Herz, N.; Wituschek, S.; Ramzi, Y. R.; Merklein, M.; Li, M.; Lederle, F.; Wasserscheid, P.; Hübner, E. G.; Schühle, Publikation über die Effizienz der strukturierten Reaktorplatten in den Abmessungen (strukturiertes Bereich) 14 x 14 cm², geplant.

Abschlussarbeiten:

1. Stenzel, D., Oberflächenfunktionalisierung von Aluminium mittels phasenversetzt synchronisierten Femto- und Nanosekunden-Pulslasern, Masterarbeit Technische Universität Clausthal, **2024**.

Die Masterarbeit von D. Stenzel fand im Kontext der laserinduzierten Nanoschäume im Projekt LOReley statt.

Die Arbeiten zur Entwicklung der verschiedenen Struktur motive als Katalysatorträger, des laserinduzierten Nanoschaums auf der Legierung AlMg3 und der Skalierung des Prozesses auf großflächige Einlegeplatten für Plattenwärmeübertrager wird wesentlicher Bestandteil der Promotion von M. Li (derzeit Doktorand am Fraunhofer HHI) sein.

Liste der populärwissenschaftlichen Veröffentlichungen:

1. Hübner, E. G.; Kühn, K., Energiewende: Wie Züge in Zukunft mit Wasserstoff fahren, Interview in „Forschung aktuell“ des Deutschlandfunks, Radiobeitrag / Online-Podcast, **2022**.
2. BMWK, Projekt LOReley - Wasserstoff dynamischer freisetzen mit Plattenreaktor, Online-Artikel des BMWK: <https://www.energieforschung.de/aktuelles/projekte/lohc-wasserstoff-dynamischer-freisetzen-mit-plattenreaktor>, **2024**.
3. BMWK, Projekt LOReley - Wasserstoff dynamischer freisetzen mit Plattenreaktor, Videodreh des BMWK über den erfolgreichen Projektabschluss von LOReley, geplant in **2024**.

1.7 Literaturverweise

- [1] Vorobyev, A. Y.; Guo, C., Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications, *Laser Photonics Rev.* **2013**, *7*, 385–407, doi: 10.1002/lpor.201200017.
- [2] Sugioka, K.; Cheng, Y., Ultrafast lasers—reliable tools for advanced materials processing, *Light Sci. Appl.* **2014**, *3*, e149, doi: 10.1038/lssa.2014.30.
- [3] Ahmmed, K. M. T.; Grambow, C.; Kietzig, A.-M., Fabrication of Micro/Nano Structures on Metals by Femtosecond Laser Micromachining, *Micromachines* **2014**, *5*, 1219–1253, doi: 10.3390/mi5041219.
- [4] Neue Generation von Ultrakurzpulslasern und deren Anwendung Fraunhofer Cluster of Excellence Advanced Photon Sources CAPS, <https://www.caps.fraunhofer.de/de.html>, abgerufen am **21.06.2024**.
- [5] Hübner, E. G., Bernäcker, C. I., Preiswerte, lastflexible und nachhaltige Erzeugung von grünem Wasserstoff (GreenH2), BMWK Abschlußbericht Teilprojekt 03ET6058A, **2019**.
- [6] Žemaitis, A.; Mimidis, A.; Papadopoulos, A.; Gečys, P.; Račiukaitis, G.; Stratakis, E.; Gedvilas, M., Controlling the wettability of stainless steel from highly-hydrophilic to super-hydrophobic by femtosecond laser-induced ripples and nanospikes, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 37956–37961, doi: 10.1039/d0ra05665k.
- [7] Liu, E.; Lee, H. J.; Lu, X., Superhydrophobic Surfaces Enabled by Femtosecond Fiber Laser-Written Nanostructures, *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 2678; doi: 10.3390/app10082678.
- [8] Fürbacher, R.; Liedl G., Investigations on the wetting and deicing behavior of laser treated hydrophobic steel surfaces, *Proc. of SPIE*, **2021**, *11674*, 1167417, doi: 10.1117/12.2578138.
- [9] Fang, Y; Yong, J.; Cheng, Y.; Yang, Q.; Hou, X.; Chen, F., Liquid-Infused Slippery Stainless Steel Surface Prepared by Alcohol-Assisted Femtosecond Laser Ablation, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2001334, doi:10.1002/admi.202001334.
- [10] Tran, N. G.; Chun, D.-M., Green manufacturing of extreme wettability contrast surfaces with superhydrophilic and superhydrophobic patterns on aluminum, *J. Mat. Proc. Technol.* **2021**, *297*, 117245, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2021.117245.
- [11] Rajan, R. A.; Ngo, C.-V.; Yang, J.; Liu, Y.; Rao, K. S.; Guo, C., Femtosecond and picosecond laser fabrication for long-term superhydrophilic metal surfaces, *Opt. Laser Technol.* **2021**, *143*, 107241. doi: 10.1016/j.optlastec.2021.107241.
- [12] Liu, Z.; Pan, N.; Tao, H.; Lin, J, Temperature-dependet wetting characteristics of micro-nano-structured metal surface formed by femtosecond laser, *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 3525–3534, doi: 10.1007/s10853-020-05457-x.
- [13] Rajan, R. A., Rao Konda, S., Sajed Saraj, C., Hang Lai, Y., Verma, G., Yu, Z., Yu, W., Yan, D., & Yang, J. Long-term seawater anti-corrosion properties of Al alloy triggered by femtosecond laser structuring with phase change, *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *573*, 151612, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151612
- [14] Xiao, K.; Li, M.; Li, M.; Dai, R.; Hou, Z.; Qiao, J., Femtosecond laser ablation of AZ31 magnesium alloy under high repetition frequencies, *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *594*, 153406, doi:10.1016/j.apsusc.2022.153406.
- [15] Indrišiūnas, S., & Gedvilas, M. Control of the wetting properties of stainless steel by ultra-short laser texturing using multi-parallel beam processing. *Optics Laser Technology* **2022**, *153*, 108187. doi: 10.1016/j.optlastec.2022.108187

- [16] Pettit, L.; Costa-Greger, J.; Reicks, A.; Sarin, S.; Shield, J.; Zuhlke, C.; Gogos, G., Flow Boiling Heat Transfer Enhancement Using Novel Dual-Channel Design with Femtosecond Laser Surface Processed Stainless Steel Surfaces, *22nd IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm)* **2023**, Orlando, FL, USA, 1–10, doi:10.1109/ITherm55368.2023.10177589.
- [17] Hirahara, H.; Motomura, F.; Liu, Y.; Kondou, C.; Heat transfer enhancement of aluminum boiling surface with micro-grooves fabricated by laser, *Int. J. Thermofluids* **2023**, *17*, 100274, doi:10.1016/j.ijft.2022.100274.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Leistungsdichte H ₂ -Freisetzung in LOHC-Reaktoren mittels effizienter Flächenkatalysatoren (LOReley)	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Hübner, Eike G.	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2023
	6. Veröffentlichungsdatum geplant
	7. Form der Publikation Broschüre
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. Hansastraße 27 c 80686 München ausführende Stelle: Fraunhofer-Institut für Nachrichtentechnik, Heinrich-Hertz-Institut, HHI, Faseroptische Sensorsysteme Am Stollen 19H, 38640 Goslar	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03EI3023A
	11. Seitenzahl 26
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 53107 Bonn	13. Literaturangaben 17
	14. Tabellen 2
	15. Abbildungen 12
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	

18. Kurzfassung

1. Derzeitiger Stand von Wissenschaft und Technik

Flüssige organische Wasserstoffspeicher (LOHC) sind neben Drucktanks eine vielversprechende Möglichkeit, Wasserstoff zu speichern und zu transportieren. Dabei bieten LOHCs eine ausgezeichnete Skalierbarkeit, da für die Lagerung und den Transport des Fluids herkömmliche Tanks und Tankwagen geeignet sind. Allerdings muss der Wasserstoff vergleichsweise aufwändig durch eine Dehydrierreaktion bei ca. 340 °C, Drücken um 4 bar und an geeigneten Katalysatoren aus dem LOHC freigesetzt werden. Für diese Dehydrierreaktionen sind aktuell Rohrreaktoren Stand der Technik. Diese weisen ein ungünstiges Temperaturprofil auf, da die stark endotherme Reaktion das Katalysatorbett und das LOHC im Rohr abkühlt, während die benötigte Energie durch eine Beheizung der Außenseite des Rohres nachgeführt werden muss. Ein weiterer Nachteil ergibt sich bei mechanischer Belastung der Katalysatorfüllung aus Pellets durch Vibrationen u. a. Bewegungen im mobilen Einsatz, welche dazu führen kann, dass die äußere, katalytisch aktive Schicht der Pellets abgerieben wird.

2. Begründung/Zielsetzung der Untersuchung

Ziel der Untersuchungen war es, ein neuartiges Reaktorkonzept auf Basis von Plattenwärmeübertragern zu realisieren. Dazu sollte ein kommerzieller Plattenwärmetauscher durch Aufbringen einer katalytisch aktiven Schicht auf den Reaktorplatten in einen chemischen Reaktor umgewandelt werden. Dieses Reaktorkonzept bietet den Vorteil, dass die zugeführte Wärme direkt an den Katalysator geführt wird, so dass ein schnelles Ansprechverhalten erwartet wird und damit ein dynamischer Betrieb möglich ist. Des Weiteren ist die Immobilisierung auf Platten mit fest fixiertem Spaltabstand intrinsisch unbeeinträchtigt von äußeren Vibrationen. Das Teilprojekt am Fraunhofer HHI hatte das Ziel, Reaktorplatten mittels der Femtosekundenlaserbearbeitung in einen effizienten Katalysatorträger zu überführen. Diese nachhaltige Technologie soll es in einem rein physikalischen Schritt ohne nasschemische Chemikalien oder Abfälle erlauben, eine glatte Oberfläche in eine hochporöse Struktur zu verwandeln, welche den Edelmetallkatalysator aufnehmen kann.

3. Methode

Die Oberflächenstrukturierung wurde mit einem 200 W FemtosekundenLasersystem mit 750 fs Pulslänge und 1 MHz Pulsrepetitionrate mit einer Wellenlänge von 1030 nm durchgeführt. Als Substrat wurde nach entsprechenden Vorversuchen die Legierung AlMg3 ausgewählt, welche bei der Bearbeitung an Luft eine oxidische Oberflächenstruktur ausbildet. Des Weiteren erfüllt AlMg3 die Anforderungen der mechanischen und thermischen Eigenschaften. Die Proben wurden in einem line-by-line Verfahren, welches durch den Einsatz von diffraktiven optischen Elementen parallelisiert werden konnte, strukturiert. Außerdem wurde der Prozess von planen Proben auf Objekte mit einem vorgegebenen Höhenprofil im Zentimeterbereich übertragen, welche im Falle von Wärmetauscherplatten für eine geeignete Fluidströmung vorgegeben war. Im Projektverlauf wurden dazu gemeinsam mit Projektpartnern ein Höhenscansystem und ein Nanosekundenlaser zur Vorbehandlung in die Femtosekundenlaserprozesskammer installiert. Mit dem Lasersetup war so die Bearbeitung von Proben bis zu den Abmessungen der kommerziellen Wärmetauscherplatten (20 x 20 cm²) möglich.

4. Ergebnis

Die Femtosekundenlaserbearbeitung des Substrats AlMg3 gelang in herausragender Weise. In einem iterativen Prozess wurde die Oberfläche von Probenplättchen aus AlMg3 um den Faktor 15 (1. Generation), 280 (2. Generation) und schließlich 7650 (3. Generation) gesteigert, d. h. eine strukturierte Probe in den geometrischen Abmessungen 5 x 2 cm² stellt eine spezifische Oberfläche von ca. 80 000 cm² zur Verfügung. Dies gelang durch die Entwicklung eines laser induced nanofoams (LINF) mit ca. 300 µm Schichtdicke durch den Laserprozess. Neben der spezifischen Oberfläche wurde auch die Oberflächenchemie (γ -Al₂O₃) und die Porengrößenverteilung durch den Laserprozess in gewünschter Weise eingestellt. Dazu wurden im Projektverlauf >100 Proben hergestellt und charakterisiert. Es gelang ebenfalls, die finale Oberflächenstruktur auf nicht-planaren Reaktorplatten mit entsprechendem Höhenprofil aufzubringen. Insgesamt wurden 1000 cm² an Reaktorplattenoberfläche mit dem Femtosekundenlaserprozess umgewandelt. Die so modifizierten Reaktorplatten zeigten eine ausgezeichnete Eignung als Katalysatorträger. Es wurde nach Aktivierung mit einer Platinbeladung von ca. 1.2 mg cm⁻² eine Aktivität in der Dehydrierreaktion von Benzyltoluol von 0.24 mg H₂ cm⁻² min⁻¹ (bei 340 °C) erzielt. Es wurden in verschiedenen Untersuchungen Dehydriergrade des LOHC bis 84 % erreicht. Besonders hervorzuheben ist, dass der Anteil an Methylfluoren als Nebenprodukt deutlich geringer als bei anderen Katalysatorträgern ausgefallen ist. Über eine Betriebsdauer von 350 h konnte keine Abnahme der Aktivität des Katalysators beobachtet werden. Der Reaktor auf Basis von funktionalisierten Wärmetauscherplatten zeigte eine ausgezeichnete Regelbarkeit im dynamischen Betrieb und konnte sich innerhalb von ca. 15 min an eine geänderte angeforderte Abnahmemenge an H₂ anpassen.

5. Schlussfolgerung/ Anwendungsmöglichkeiten

Die geforderten Projektziele konnten erfüllt werden. Es wurde eine physikalische Oberflächenstrukturierung auf Basis des Femtosekundenlaserprozesses entwickelt, welche die orts aufgelöste und zielgerichtete Bildung eines hochporösen Nanoschaums auf Aluminiumlegierungen erlaubt. Diese Struktur hat sich als gut geeigneter Katalysatorträger herausgestellt. Das Konzept eines Plattenreaktors zur Dehydrierung von LOHCs konnte überzeugend demonstriert werden, so dass sich sehr vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten im hochdynamischen oder mobilen Betrieb ergeben. Die Nanoschaumbildung durch den Laserprozess sollte sich auf weitere Materialien übertragen lassen, so dass neben Reaktoren zur Hydrierung und Dehydrierung von LOHCs auch andere Prozesse von femtosekundenlaserstrukturierten Katalysatorträgern profitieren können.

19. Schlagwörter

Femtosekundenlaser, Oberflächenstrukturierung, LOHC, Wasserstoffspeicher, Plattenwärmeübertrager, Plattenreaktor

20. Verlag

21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN tba	2. type of document (e.g. report, publication) Final report
3. title High-performance catalyst-coated panels for the highly efficient H2 release in LOHC reactors (LOReley)	
4. author(s) (family name, first name(s)) Hübner, Eike G.	5. end of project Dec 31, 2023
	6. publication date tba
	7. form of publication brochure
8. performing organization(s) (name, address) Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. Hansastraße 27 c 80686 München Project realized by: Fraunhofer-Institut für Nachrichtentechnik, Heinrich-Hertz-Institut, HHI, Faseroptische Sensorsysteme Am Stollen 19H, 38640 Goslar	9. originator's report no.
	10. reference no. 03EI3023A
	11. no. of pages 26
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 53107 Bonn	13. no. of references 17
	14. no. of tables 2
	15. no. of figures 12
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	

18. abstract

1. State of the Art

Liquid organic hydrogen carriers (LOHC) are a promising option for storing and transporting hydrogen alongside pressurized tanks. LOHCs offer excellent scalability, as conventional tanks and tank wagons are suitable for storing and transporting the fluid. However, the hydrogen must be released from the LOHC in a comparatively complex dehydrogenation reaction at approx. 340 °C, a pressure of around 4 bar and with suitable catalysts. Tubular reactors are currently the state of the art for these dehydrogenation reactors. These have an unfavorable temperature profile, as the highly endothermic reaction cools the catalyst bed and the LOHC in the tube, while the required energy has to be supplied by heating the outside of the tube. A further disadvantage results from mechanical stress on the catalyst filling of pellets due to vibrations and other movements during mobile use, which can lead to the outer, catalytically active layer of the pellets being abraded.

2. Motivation/Objective of the Investigation

The objective of the investigations was to realize a novel reactor concept based on plate heat exchangers. For this purpose, a commercial plate heat exchanger was to be converted into a chemical reactor by applying a catalytically active layer to the reactor plates. This reactor concept offers the advantage that the heat supplied is conducted directly to the catalyst, so that a fast response behavior is expected and thus dynamic operation is possible. Furthermore, immobilization on plates with a fixed gap distance is intrinsically unaffected by external vibrations. The aim of the sub-project at Fraunhofer HHI was to convert reactor plates into an efficient catalyst carrier using femtosecond laser processing. This sustainable technology based on a purely physical step without chemicals or wet-chemical waste should make it possible to transform a smooth surface into a highly porous structure that can accommodate the precious metal catalyst.

3. Method

The surface structuring was carried out using a 200 W femtosecond laser system with a pulse length of 750 fs and a pulse repetition rate of 1 MHz at a wavelength of 1030 nm. After preliminary tests, the alloy AlMg3 was selected as the substrate, which forms an aluminum oxide surface when processed at air. Furthermore, AlMg3 fulfils the requirements in terms of mechanical and thermal properties. The samples were structured in a line-by-line process, which was parallelized through the use of diffractive optical elements. In addition, the process was transferred from flat samples to objects with a specified height profile in the centimeter range, which in the case of heat exchanger plates was given to ensure a suitable fluid flow. In the course of the project, a height scanning system and a nanosecond laser for pre-treatment were installed in the femtosecond laser process chamber together with project partners. The laser setup made it possible to process samples up to the dimensions of commercial heat exchanger plates (20 x 20 cm²).

4. Result

Femtosecond laser processing of the AlMg3 substrate was outstandingly successful. In an iterative process, the surface area of samples made of AlMg3 was increased by a factor of 15 (1st generation), 280 (2nd generation) and finally 7650 (3rd generation), i.e. a structured sample with geometric dimensions of 5 x 2 cm² provides a specific surface area of approx. 80 000 cm². This was achieved by developing a laser induced nanofoam (LINF) with a layer thickness of approx. 300 µm using the laser process. In addition to the specific surface area, the surface chemistry (γ -Al₂O₃) and the pore size distribution were also adjusted by the laser process as required. In total, >100 samples were produced and characterized over the course of the project. It was also possible to apply the final surface structure to non-planar reactor plates with a significant height profile. A total of 1000 cm² of reactor plate surface was converted using the femtosecond laser process. The reactor plates modified in this way showed excellent suitability as catalyst carriers. After activation with a platinum loading of approx. 1.2 mg cm⁻², an activity in the dehydrogenation reaction of benzyltoluene of 0.24 mg H₂ / cm² min⁻¹ (at 340 °C) was achieved. A degree of dehydrogenation of the LOHC of up to 84 % was achieved in the course of a number of experiments. It should be emphasized that the amount of methyl fluorene as a by-product was significantly lower than with other catalyst carriers. No decrease in the activity of the catalyst was observed over an operating time of 350 hours. The reactor based on functionalized heat exchanger plates showed excellent regulability in dynamic operation and was able to adapt to a change in the required amount of H₂ within approx. 15 min.

5. Conclusion

The desired project goals were achieved. A physical surface structuring based on a femtosecond laser process was developed, which allows the spatially resolved and targeted formation of a highly porous nanofoam on aluminum alloys. This structure has proven to be a highly suitable catalyst carrier. The concept of a plate reactor for the dehydrogenation of LOHCs was successfully demonstrated, resulting in very promising possible applications for highly dynamic or mobile operations. It should be possible to transfer the nanofoam formation by the laser process to further materials, so that in addition to reactors for the hydrogenation and dehydrogenation of LOHCs, other processes can also benefit from femtosecond laser-structured catalyst carriers.

19. keywords

Femtosecond laser, surface structuring, LOHC, hydrogen storage, plate heat exchanger, plate reactor

20. publisher

21. price