

universität freiburg

# Report 2023

Freiburger  
Materialforschungszentrum



<b>Forschungsschwerpunkte am FMF 2023</b>	<b>8</b>
<b>Menschen - Zahlen - Fakten</b>	<b>10</b>
<b>Highlights</b>	
<b>Digitale Fertigung durch Materialdruck und 4D-Druck</b>	<b>18</b>
<b>Digital fabrication by multi-materials additive manufacturing and 4D-print</b>	
Entwicklung einer LCD-basierten Axiallithographie-Maschine <a href="#">Material characterization and optimization for Volumetric 3D Printing</a>	
Rheologie der Stützmatrices und der Drucktinte für den eingebetteten 3D-Druck <a href="#">Rheology of supporting baths and inks for embedded 3D printing</a>	
<b>Funktionale Grenzflächen und Katalyse für nachhaltige Prozesse</b>	<b>22</b>
<b>Functional interfaces and catalysis for sustainable processes</b>	
In-situ-Aktuatoren mit Gallium-Flüssigmetall-Legierungen auf mit Polypyrrol beschichteten Elektroden <a href="#">In situ actuators with gallium liquid metal alloys and polypyrrole-coated electrodes</a>	
<b>Funktionsmaterialien für die Gewinnung, Speicherung und Konversion erneuerbarer Energien</b>	<b>26</b>
<b>Functional materials for harvesting, storage and conversation of renewable energy</b>	
Designkriterien für zero-strain Kathoden Materialien der Wolframbronzen-Verbindungen $A_xFeF_3$ (A=Li, Na, K) aus first-principles Rechnungen <a href="#">Design criteria for zero-strain cathode materials of the tungsten-bronze type compounds <math>A_xFeF_3</math> (A=Li, Na, K) by first principles</a>	
Photonenenergieabhängigkeit der Photoelektronenspektren des Anthracen-Anions <a href="#">Photon energy dependence of the photoelectron spectra of the anthracene anion</a>	
Kontinuierliche, wasserfreie Synthese von Oxymethylen Dimethyl Ethern als synthetische Kraftstoffe <a href="#">Continuous Anhydrous Synthesis of Oxymethylene Dimethyl Ethers as synthetic fuels</a>	
Polymer-Elektrodenmaterial für einen Aluminium-Akkumulator mit hoher Kapazität <a href="#">Polymer electrode material for a high-capacity rechargeable aluminium battery</a>	
Aufklärung der energetischen Bedingungen von Perowskit-Solarzellen: Eine Kombination aus 2D-Drift-Diffusions-Simulationen und Photoelektronenspektroskopie mit konischem Querschnitt <a href="#">Unraveling the Energetic Landscape of Perovskite Solar Cells: A Synergy of 2D Drift-Diffusion Simulations and Tapered Cross-Section Photoelectron Spectroscopy</a>	
<b>Materialdesign nach Vorbildern aus der Natur</b>	<b>43</b>
<b>Materials design inspired by nature</b>	
Kletterpflanzenranken als Inspiration für die Soft Robotik <a href="#">Climbing plant tendrils as inspiration for soft robotics</a>	
Klebeschichtfreie Sandwich-Strukturen aus naturfaserverstärktem Polyurethan-Verbundwerkstoff mit erhöhter Schlagzähigkeit <a href="#">Adhesive layer-free sandwich structures made of natural fiber-reinforced polyurethane composite material with increased impact strength</a>	
<b>Mikro-, Nano- und Detektortechnologie</b>	<b>49</b>
<b>Micro-, nano and detectortechnology</b>	
Mammographie-Simulation zur Optimierung des Kontrasts bei dichter Brust und Implantaten durch Verwendung spektraler Informationen <a href="#">Simulations of Dense Breast an Implant Mammography for Contrast Optimization using Spectral Information</a>	
<b>Nachhaltige Werkstoffe, Biopolymere und biobasierte Materialien</b>	<b>53</b>
<b>Sustainable materials, biopolymers and biobased materials</b>	
Tannin-basierte, wasserbasierte, nicht-isocyanat-basierte Polyurethane als biobasierte, konstruktive Klebstoffe <a href="#">Tannin-based, water-based, non-isocyanate-based polyurethanes as bio-based construction adhesives</a>	
Adaptive selbstverstärkende Kohlenwasserstoffkomposite für tribologische Anwendungen <a href="#">Adaptive self-reinforcing all-Hydrocarboncomposites for tribological applications</a>	

Freiburger Materialforschungszentrum

Stefan-Meier-Straße 21, D-79104 Freiburg i. Br.

Tel +49 761 203 - 4711

Fax +49 761 203 - 4709

[fmf@fmf.uni-freiburg.de](mailto:fmf@fmf.uni-freiburg.de)

<http://www.fmf.uni-freiburg.de>

Geschäftsleitung: Dr. Stefanie Meisen

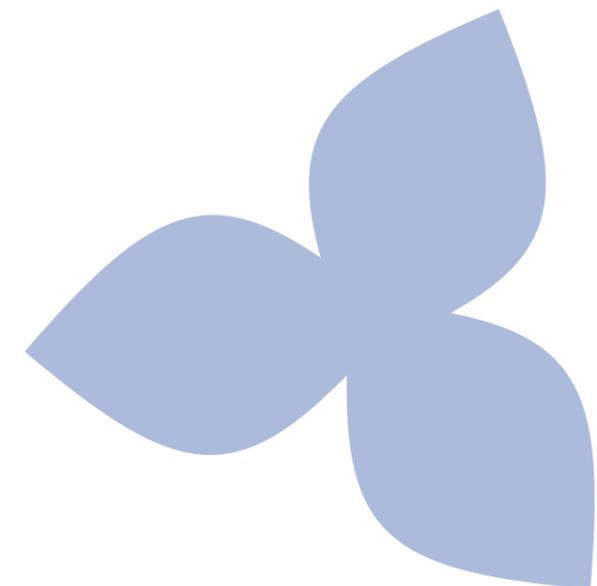
Stefanie Kuhl

Geschäftsführender Direktor: Prof. Dr. Bastian Rapp

*Titelbild:* Elektronenmikroskopische Aufnahme einer geladenen und entladenen positiven Polymer-Elektrode einer organischen Aluminiumbatterie. Farblich sind, durch ein EDX-Mapping, die Elemente der Polymer-Elektrode (Schwefel) und des eingebauten Elektrolyt-Ions (Aluminium, Chlor) hervorgehoben. Im entladenen Zustand ist deutlich weniger Aluminium und Chlor vorhanden.

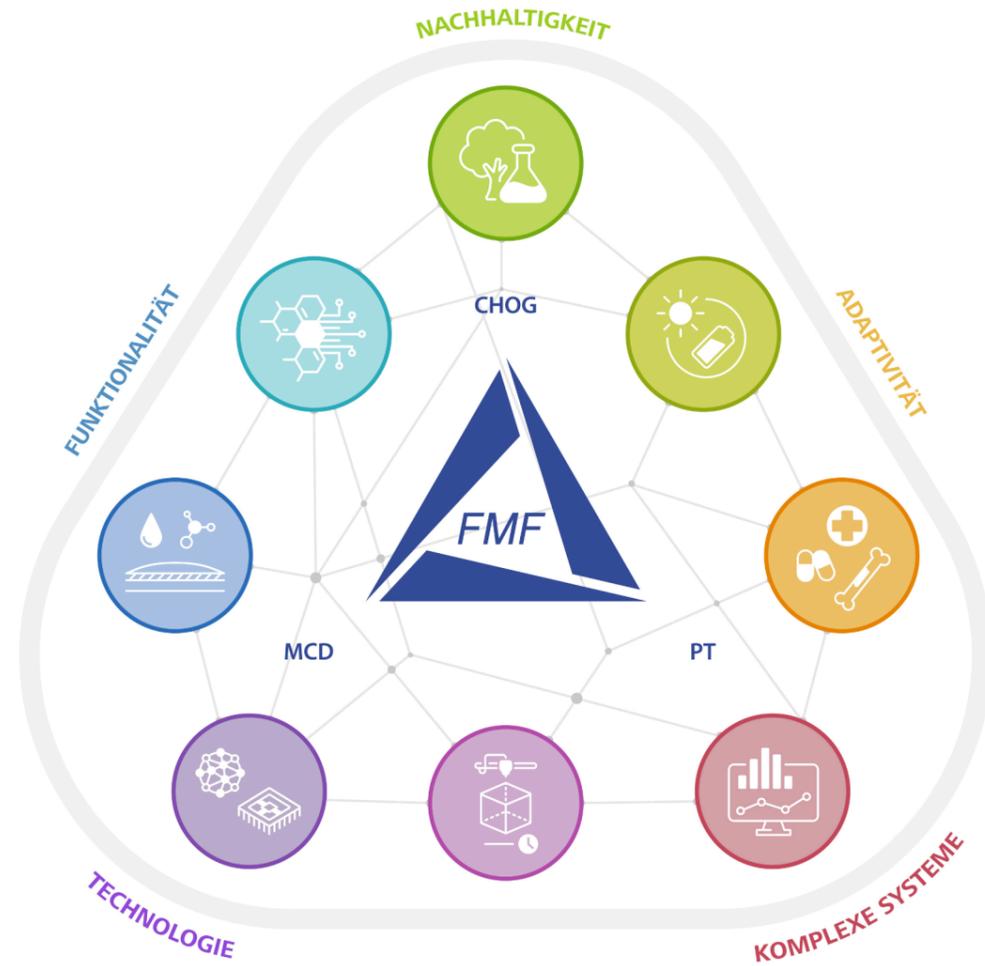
<b>Simulation und Modellierung komplexer Materialsysteme</b>	<b>58</b>
<b>Simulation and modelling of complex material systems</b>	
Untersuchung von Diffusion in Umgebung von Kristalldefekten mithilfe einer Mastergleichungsmethode Modelling diffusion in vicinity of crystal defects using a master equation method	
<b>Servicegruppen</b>	
<b>Charakterisierung von Oberflächen und Grenzflächen (CHOG)</b>	<b>60</b>
<b>Characterization of Surfaces and Interfaces (CHOG)</b>	
<b>Materialcharakterisierung und Detektortechnologie (MCD)</b>	<b>65</b>
<b>Material Characterisation and Detector Technology (MCD)</b>	
<b>Prozesstechnologie (PT)</b>	<b>68</b>
<b>Servicegroup Processtechnology (PT)</b>	
<b>Projekte</b>	
<b>Funktionale Grenzflächen und Katalyse für nachhaltige Prozesse</b>	<b>73</b>
<b>Functional Interfaces and catalysis for sustainable processes</b>	
Kohlenstoff-geträgerte Pt-Einzelatome, Cluster und Nanopartikel-Katalysatoren mit ultrahoher Massenaktivität für die Wasserstoffentwicklung Carbon-supported Pt single atoms, clusters and nanoparticles Catalysts with ultra-high mass activity for hydrogen evolution	
<b>Funktionsmaterialien für die Gewinnung, Speicherung und Konversion erneuerbarer Energien</b>	<b>75</b>
<b>Functional Materials for harvesting and storage of renewable energy</b>	
H <sub>2</sub> -Brennstoffzellenstack für Luftfahrtanwendungen – „H <sub>2</sub> Sky“ H <sub>2</sub> -fuel cell stack for aircraft applications – „H <sub>2</sub> Sky“	
DURCHBLICK-PV - Entwicklung von organischen Solarmodulen mit hoher visueller Transparenz DURCHBLICK-PV - Development of organic solar modules with high visual transparency	
GREENPHOTOSOLV - Effizientes Reverses Design von grünen Lösungsmitteln für neuartige, aus Lösung prozessierte Photovoltaik-Technologien GREENPHOTOSOLV - Efficient reverse design of green solvents for novel solution-processed photovoltaic technologies	
Interrogate: Grenzflächen in Perovskit-Solarzellen, untersucht mit Photoelektronenspektroskopie und Modellierung Interrogate: Interfaces in perovskite solar cells investigated with photoelectron spectroscopy and modeling	
PEROGAIN - Perovskitsolarzellen mit Graphitelektroden: Hochentwickelte Grenzflächen für höchsten Wirkungsgrad und Stabilität PEROGAIN - Perovskite solar cells with graphite electrodes: highly developed interfaces for maximum efficiency and stability	
<b>Materialdesign nach Vorbildern aus der Natur</b>	<b>83</b>
<b>Materials design inspired by nature</b>	
Bi-O-AKTOR: Bio-inspirierter Hydraulischer Aktor auf Holzbasis Bi-O-ACTUATOR: Bio-inspired Hydraulic Actuator based on Wood	

<b>Materialsysteme für Health Care</b>	<b>85</b>
<b>Materialsystems for health care</b>	
Entwicklung einer miniaturisierten Analyseplattform zur quantitativen, zeitaufgelösten Hochdurchsatzanalyse von Signalnetzwerk-Kinetiken in Krebszellen Development of a miniaturised analysis platform for quantitative, time-resolved, high-throughput analysis of signalling network kinetics in cancer	
<b>Nachhaltige Werkstoffe, Biopolymere und biobasierte Materialien</b>	<b>86</b>
<b>Sustainable Materials, Biopolymers and bio-based materials</b>	
Neuartige Harze auf Lignin-/Cellulosebasis für Montageschäume für nachhaltige Bau-, Dämm- und Abdichtungsverfahren Novel Lignin/Cellulose-Based Resins for Assembly Foams for Sustainable Construction, Insulation, and Sealing Processes	
re:BEETLE - Verwertung von Reststoffstrom aus der Mehlwurmzucht re:BEETLE – Utilisation of Residual Material Flow from Mealworm Farming	
<b>Simulation und Modellierung komplexer Materialsysteme</b>	<b>89</b>
<b>Simulation and modelling of complex material systems</b>	
Kontaktmechanik des Werkzeug-Span-Kontakts in spangebenden Fertigungsverfahren Contact mechanics of the tool-chip contact in machining production processes	
<b>32. Kolloquium im Hotel Vier Jahreszeiten am Schluchsee</b>	<b>92</b>
<b>Technologietransfer</b>	
<b>Publikationen</b>	<b>96</b>
<b>Patente</b>	<b>102</b>





# FORSCHUNGSSCHWERPUNKTE AM FMF



-  Nachhaltige Werkstoffe, Biopolymere und biobasierte Materialien
-  Funktionsmaterialien für die Gewinnung, Speicherung und Konversion erneuerbarer Energien
-  Materialsysteme für Health Care
-  Simulation und Modellierung komplexer Materialsysteme
-  Digitale Fertigung durch Multimaterialdruck und 4D-Druck
-  Mikro-, Nano- und Detektor-Technologie
-  Funktionale Grenzflächen und Katalyse für nachhaltige Prozesse
-  Materialdesign nach Vorbildern aus der Natur

**CHOG:** Charakterisierung von Oberflächen und Grenzflächen  
**MCD:** Materialcharakterisierung und Detektortechnologie  
**PT:** Prozesstechnologie, Untergruppen: Rheologie, Verarbeitung, 3D-Druck

# 2023

Digitale Fertigung durch Multimaterialdruck und 4D-Druck

Digital fabrication by multi-materials additive manufacturing and 4D-printing

Funktionale Grenzflächen und Katalyse für nachhaltige Prozesse

Functional interfaces and catalysis for sustainable processes

Funktionsmaterialien für die Gewinnung, Speicherung und Konversion erneuerbarer Energien

Functional materials for harvesting, storage and conversion of renewable energy

Materialdesign nach Vorbildern aus der Natur

Materials design inspired by nature

Materialsysteme für Health Care

Materialsystems for health care

Mikro-, Nano- und Detektor-Technologie

Micro-, nano- and detector- technology

Nachhaltige Werkstoffe, Biopolymere und biobasierte Materialien

Sustainable materials, biopolymers and bio-based materials

Simulation und Modellierung komplexer Materialsysteme

Simulation and modelling of complex material system

## DIREKTORIUM

Die wissenschaftlichen Mitglieder am FMF wählen aus deren Mitte das Direktorium, das die / den geschäftsführende:n Direktor:in bestimmt. Dieses führt die laufenden Geschäfte in eigener Verantwortung und vertreten das FMF innerhalb der Universität und nach außen. Traditionell wird das Direktorium paritätisch aus den am FMF engagierten Fakultäten gebildet. Das derzeitige Direktorium des FMF amtiert seit der Wahl am 27.05.2022.

## BOARD OF DIRECTORS

The scientific members at the FMF elect the Board of Directors from among their number, which appoints the Managing Director. This board is responsible for managing the day-to-day business and represent the FMF within the university and externally. Traditionally, the Board of Directors is formed on a parity basis from the faculties involved in the FMF. The current FMF Board of Directors has been in office since the election on 27.05.2022.



### Prof. Dr. Bastian Rapp

(Geschäftsführender Direktor)

Institut für Mikrosystemtechnik - IMTEK

Kontakt: bastian.rapp(at)fmf.uni-freiburg.de

### Prof. Dr. Michael Moseler

Physikalisches Institut

Kontakt: michael.moseler(at)iwm.fraunhofer.de



### Prof. Dr. Anna Fischer

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Kontakt: anna.fischer(at)ac.uni-freiburg.de

## KURATORIUM

Das Kuratorium begleitet und berät das FMF in wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Fragen. Das aktuelle Kuratorium amtiert bis zum 31.03.2025. Vorsitzender ist Dr. Michael Lauk. Mitglieder im Kuratorium sind:

## BOARD OF TRUSTEES

The Board of Trustees supports and advises the FMF in scientific and economic matters. The current Board of Trustees is in office until 31.03.2025. The Chairman is Dr. Michael Lauk. The members of the Board of Trustees are:

Prof. Dr. T. Baumbach, KIT, Karlsruhe  
 Prof. Dr. A. Bett, Fraunhofer ISE Freiburg  
 Prof. Dr. A. Böker, Fraunhofer IAP, Potsdam  
 Prof. Dr. J. Brendle, ENSCMu, Mulhouse Cedex  
 Dr. B. Bruchmann, Privatier, Ludwigshafen  
 Prof. Dr. M. Dröschner, Evonik Degussa AG, Essen  
 Prof. Dr. M. Fleischer, Siemens AG, München  
 Prof. Dr. P. Gumbsch, Fraunhofer IWM, Freiburg  
 Prof. Dr. E. Von Hauff, Fraunhofer FPE, Dresden

Prof. Dr. K. Landfester, MPI für Polymerforschung, Mainz  
 Dr. M. Lauk, Seleon GmbH, Freiburg  
 Prof. Dr. S. Ludwigs, IPOC, Stuttgart  
 Prof. Dr.-Ing. P. Novák, TU Braunschweig  
 Dr. M. Overdick, Sick AG, Waldkirch  
 Dr. A. W. Pürzer, Privatier, Weinheim  
 Prof. Dr. A.-S. Smith, Institut für Theoretische Physik, Erlangen  
 Prof. Dr. Anke Weidenkaff, Fraunhofer IWKS, Stuttgart  
 Prof. Dr. T. Zimmermann, EMPA, Dübendorf

## MITGLIEDER

Im FMF sind Professoren:innen der Albert-Ludwigs-Universität als Vollmitglied und weitere Mitarbeiter:innen sowie Personen, die mit dem FMF und der Materialforschung eng verbunden sind, als assoziierte Mitglieder aktiv.

## MEMBERS

In the FMF professors of the Albert-Ludwigs-University are active as full members and further employees as well as persons, who are closely connected with the FMF and the material research, as associated members.:

Prof. Dr.-Ing. F. Balle (Technische)  
 Dr. B. N. Balzer (Technische)  
 Dr. D. Biro (FhG ISE)  
 Dr. S. Dsoke (INATECH)  
 Prof. Dr. Ch. Elsässer (FhG IWM)  
 Prof. Dr. M. Fiederle (Umwelt und Natürliche Ressourcen)  
 Prof. Dr. A. Fischer (Chemie und Pharmazie)  
 Prof. Dr. S. Glunz (Technische)  
 Prof. Dr. L. Hartmann (Chemie)  
 Dr. D. Helmer (Technische)  
 Prof. Dr. H. Hillebrecht (Chemie und Pharmazie)  
 Prof. Dr. B. von Issendorff (Mathematik und Physik)  
 Prof. Dr. K. Jakobs (Mathematik und Physik)  
 Dr. A. Kempa-Liehr (University of Auckland)  
 Prof. Dr. P. Kirsch (Merck)  
 Dr. R. Konradi (BASF AG)  
 Prof. Dr. I. Krossing (Chemie und Pharmazie)

Prof. Dr. Ph. Kurz (Chemie und Pharmazie)  
 Prof. Dr. M.-P. Laborie (Umwelt und Natürliche Ressourcen)  
 Dr. E. Licht (LyonellBasell Polyolefine GmbH)  
 Prof. Dr. M. Moseler (Mathematik und Physik)  
 Prof. Dr. C. Prescher (Umwelt und Natürliche Ressourcen)  
 Dr. S. Procz (FMF)  
 Prof. Dr. B. Rapp (Technische)  
 Prof. Dr. B. Rolaufts (Fakultät für Medizin)  
 Prof. Dr. J. Rühle (Technische)  
 Dr. Ah. Shakeel (TU Delft)  
 Prof. Dr. Th. Speck (Biologie)  
 Prof. Dr. K. Thedieck (Univerität Innsbruck)  
 Prof. Dr. G. A. Urban (IMTEK)  
 Dr. S. Vierrath (Technische)  
 Prof. Dr. J. Wagner (FhG, IAF)  
 Dr. U. Würfel (FMF)

### ZAHLEN UND STATISTIK

Wir hätten nicht gedacht, dass wir das Ergebnis von 2022 noch einmal toppen würden. Unser Budget ist in 2023 noch einmal um 1.8 Mio Euro gestiegen. Die Gelder standen für 52 Projekte zur Verfügung. 74% der eingeworbenen Gelder stammen von öffentlichen Trägern, 12% aus Industriemitteln und mit 8.5% stand uns die Grundfinanzierung der Universität zur Verfügung.

Innerhalb des Budgets standen 50% der Mittel für Personal zur Verfügung. 358 Mitarbeiter haben die Infrastruktur des FMFs genutzt. Dabei handelte es sich 2023 unter anderem um 41 Postdocs, 140 Doktorand:innen, 65 Masterstudent:innen und 30 Bachelorstudent:innen. Die Betreuungsleistung, die bei so vielen Studierenden notwendig ist, ist enorm. Es freut uns immer wieder, dass dies am FMF so gut möglich ist.

Einen enormen Schub haben wir in diesem Jahr bei den Investitionen gemacht. 38% des Budgets wurden für neue Geräte verausgabt. Jetzt hoffen wir nur, dass wir bald alle Installationen für den Betrieb erfolgreich abschließen können.

Die Entwicklung der Mittel finden Sie in den folgenden Tabellen und Grafiken.

### FIGURES AND STATISTICS

We never thought we would top the 2022 result again. Our budget increased by a further 1.8 million euros in 2023. The funds were available for 52 projects. 74% of the funds raised came from public sponsors, 12% from industry funding and 8.5% from the university's basic funding.

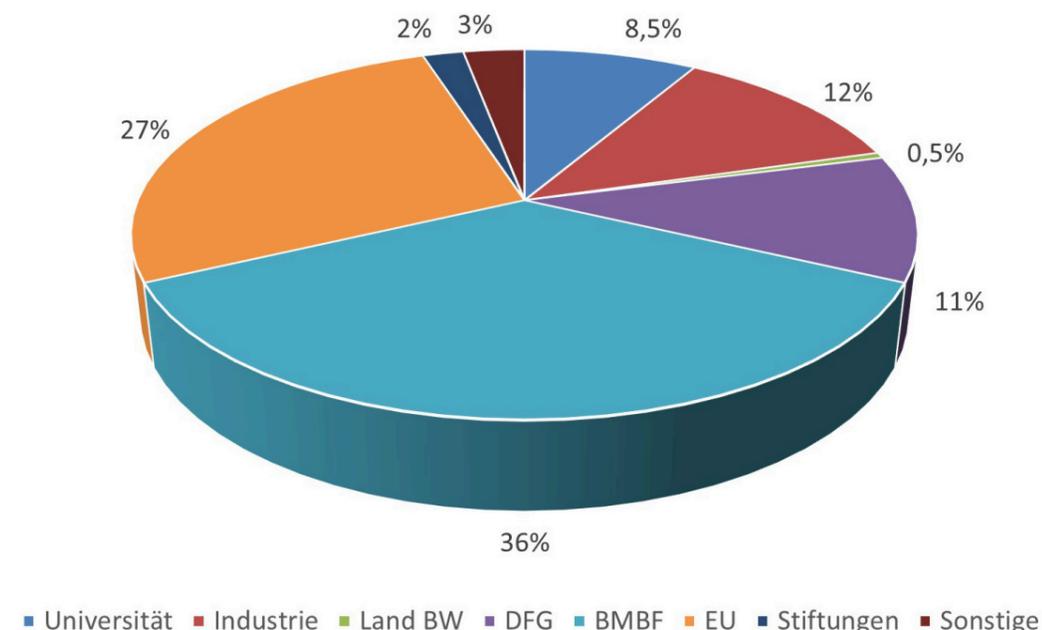
Within the budget, 50% of the funds were available for personnel. 358 employees used the FMF's infrastructure. In 2023, these included 41 postdocs, 140 doctoral students, 65 Master's students and 30 Bachelor's students. The support required for so many students is enormous. We are always pleased that this is possible so well at the FMF.

We have made a huge boost in investments this year. 38% of the budget was spent on new equipment. Now we just hope that we will soon be able to successfully complete all installations for operations.

You can find the development of the funds in the following tables and charts.

### STATISTIK FMF - HAUSHALT 2023

7.7 MIO €



Landeshaushalt	2020	2021	2022	2023
Personal	471.808	535.391	507.896	613.541
Sachmittel	17.807	8.210	31.543	38.624
Investitionen	16.076	0	0	0
<b>Gesamt</b>	<b>505.691</b>	<b>543.601</b>	<b>539.439</b>	<b>652.165</b>
<b>Drittmittel</b>				
Personal	3.338.911	2.631.652	3.075.395	3.268.309
Sachmittel	578.647	336.560	711.624	884.625
Investitionen	658.793	511.149	1.715.808	2.891.905
<b>Gesamt</b>	<b>4.576.351</b>	<b>3.479.361</b>	<b>5.502.827</b>	<b>7.044.839</b>
<b>Gesamt</b>	<b>5.082.041</b>	<b>4.022.962</b>	<b>6.042.266</b>	<b>7.697.004</b>

Entwicklung von Landeshaushalt und Drittmitteln für die Jahre ab 2020 nach Personal- und Sachmitteln gegliedert

## ÜBERBLICK ÜBER DIE PROJEKTE AM FMF

### OVERVIEW OF THE PROJECTS AT FMF

Leiter:in	Projekttitel	Projekte in €
Dsoke	• 4NiB	285.679,21 €
Elsässer	• Kristallstruktur von Zero-Strain-Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien	283.021,00 €
	• Bessere magnetische Materialien durch elektromagnetische Felder und Ströme (Fortsetzung)	266.143,00 €
Fiederle	• Timepix3 CT-System	40.591,00 €
	• FARADAY	556.553,97 €
	• Entwicklung von in-situ Computertomographischen Methoden	841.850,00 €
Fiederle/Hillebrecht	• PERODET	693.099,20 €
Fischer	• Coral-HD	2.299.817,79 €
	• CarboBioElec	570.567,69 €
	• Saltus	200.000,00 €
Helmer	• MatrixPrint	1.890.199,90 €
Hillebrecht	• Effizientes Reverse Design	188.750,00 €
Issendorff	• Goldkluster-Anionen	293.827,00 €
	• IonTrapXPS	976.460,78 €
Krossing	• SCIONb	879.966,00 €
	• Silane	70.000,00 €
	• Die Manipulation der ns <sup>2</sup> -Orbitalenergie in einwertigen [M(L)n] <sup>+</sup> Komplexen und deren Anwendung	338.350,00 €
	• MyPPM	359.250,00 €
	• WCA-Cluster	209.550,00 €
	• SPP, AMPERE	220.100,00 €
	• TMCC-Salze, Carbonyl	295.750,00 €
	• BioDME	451.400,00 €
	• Lim-Mobil	143.528,00 €
	• F-Cats	156.925,98 €
	• InnoChem	1.249.375,00 €
	• SCIONb	275.501,88 €

Leiter	Projekttitel	Projekte in €
Kurz	• P-XTRACT	326.071,60 €
	• Phosphate recycling from sewage sludge ashes	20.000,00 €
Laborie	• re:BEETLE	51.034,00 €
	• TANIPU	386.631,41 €
	• LignoFoam	220.000,00 €
Moseler	• Einfluss von Oberflächentopographie	199.067,00 €
	• Multiskalige	203.908,00 €
	• Multiskalige II	175.108,00 €
Procz	• Nano CT	335.950,00 €
	• Mammo2	49.943,00 €
Procz/Fiederle	• Oskar	1.190.802,50 €
Rapp	• SubMit	176.962,00 €
	• Wärmebatterien	347.745,00 €
	• CaLA	999.875,00 €
	• Folienstraße	2.299.991,50 €
Rühe/Rapp/Speck	• Advanced Materials and Systems - JONAS	10.152.000,00 €
Speck	• Volkswagen (VW)	58.064,83 €
	• GrowBot	348.083,13 €
Thedieck	• Entwicklung einer miniaturisierten Analyseplattform	230.950,00 €
Vierrath	• H2Sky	718.359,00 €
Würfel	• Entwicklung und Charakterisierung von ITO-freien organischen Solarzellen	609.713,32 €
	• Interrogate	220.100,00 €
	• GreenPHOTOSOLV	251.650,00 €
	• PeroGain	196.650,00 €
	• Durchblick-PV	328.967,45 €
	• Optimierte Elektroden	25.000,00 €

**JAHRESVERGLEICH DER VERAUSGABTEN MITTEL (€)****YEAR-ON-YEAR COMPARISON OF FUNDS SPENT (€)**

<i>Projektgruppen / wissenschaftliche Mitglieder</i>	2020	2021	2022	2023
Prof. Elsässer	108.063	77.380	131.685	124.009
Prof. Esser	31.384	94.937	11.751	-
Prof. Fiederle	845.624	576.391	472.303	225.846
Prof. Fischer	67.055	62.246	1.153.267	1.418.378
Dr. Helmer	5.676	108.586	132.905	155.829
Prof. Hillebrecht	0	0	49.353	73.983
Prof. Krossing	684.803	676.747	680.004	705.716
Prof. Kurz	7.565	15.124	76.909	78.348
Prof. Laborie	58.738	38.589	55.559	172.439
Prof. Moseler	1.667	98.226	87.565	138.681
Dr. Procz	0	0	141.067	363.979
Prof. Rapp	493.265	369.479	854.472	1.845.125
Prof. Rühle	78.961	179.114	583.100	710.592
Prof. Speck	231.055	340.793	75.216	35.180
Prof. Thedieck	0	0	0	10.622
Dr. Vierrath	0	0	140.472	64.128
Prof. von Issendorff	78.155	196.555	236.434	312.973
Prof. Weber	0	0	2.088	-
Dr. Würfel	292.148	172.521	320.331	314.218

**JAHRESVERGLEICH DER PUBLIKATIONEN****ANNUAL COMPARISON OF PUBLICATIONS**

<b>Mitglieder</b>	2020	2021	2022	2023
Prof. Dr.-Ing. Frank Balle	0	2	8	7
Dr. Bizan N. Balzer	0	0	7	5
Dr.-Ing. Daniel Biro	0	1	1	0
Prof. Dr. Christian Elsässer	2	6	4	10
Prof. Dr. Michael Fiederle	6	5	2	1
Prof. Dr. Anna Fischer	5	7	4	6
Dr. Dorothea Helmer	0	7	8	3
Prof. Dr. Harald Hillebrecht	2	2	5	1
Prof. Dr. Bernd Issendorff von	6	1	3	1
Prof. Dr. Peer Kirsch	0	1	1	0
Prof. Dr. Ingo Krossing	20	16	21	19
Prof. Dr. Philipp Kurz	3	1	1	1
Prof. Dr. Marie-Pierre Laborie	7	0	1	1
Dr. Simon Procz	0	0	1	1
Prof. Dr.-Ing. Bastian Rapp	2	5	11	9
Prof. Dr. Jürgen Rühle	0	2	1	1
Prof. Dr. Thomas Speck	15	12	21	16
Prof. Dr. Wilfried Weber	0	0	1	-
Prof. Dr. Uli Würfel	4	0	3	5

## DIGITALE FERTIGUNG DURCH MATERIALDRUCK UND 4D-DRUCK

Die zunehmende mechanische und elektronische Funktionsintegration in einer Vielzahl von Anwendungen, etwa im Automobilbau, stellt höchste Anforderungen an neue Materialien. Neben hohen mechanischen Festigkeiten, einer geringen Dichte, einer flexiblen und vor allem effizienten Verarbeitbarkeit sowie Nachhaltigkeit und Wiederverwertbarkeit rücken zunehmend auch funktionale elektrische, wärme ableitende und flammhemmende Materialeigenschaften in den Fokus. Nicht nur neue Materialien, die in diesem Feld erforscht und bis zur Anwendung entwickelt werden, sondern auch immer komplexere Druckverfahren werden entwickelt. So bietet z.B. die MatrixPrint-Technologie die Möglichkeit der Herstellung von komplexen Strukturen verschiedener Materialien wie z.B. künstlicher Blutgefäße.

## DIGITAL FABRICATION BY MULTI-MATERIALS ADDITIVE MANUFACTURING AND 4D-PRINT

The increasing mechanical and electronic functional integration in a multitude of applications, for example in automotive engineering, places the highest demands on new materials. In addition to high mechanical strength, low density, flexible and above all efficient processability as well as sustainability and recyclability, the focus is increasingly on functional electrical, heat-dissipating and flame-retardant material properties. Not only are new materials being researched in this field and developed to the point of application, but increasingly complex printing processes are also being developed. For example, MatrixPrint technology offers the possibility of producing complex structures of various materials such as artificial blood vessels.

### Entwicklung einer LCD-basierten Axiallithographie-Maschine

Silvio Tisato<sup>1</sup>, Grace Vera<sup>1</sup>, Dorothea Helmer<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Freiburger Materialforschungszentrum, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg

<sup>2</sup> IMTEK Process Technology, University of Freiburg, Georges-Köhler-Allee 103, 79110 Freiburg

Gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF, Projekt: Matrix-Print, Förderkennzeichen 03XP0299

Die computergestützte axiale Lithografie (CAL) ist ein volumetrisches 3D-Druckverfahren, mit dem Teile auf einmal und nicht wie bei den gängigeren 3D-Druckverfahren wie FDM und SLA Schicht für Schicht hergestellt werden können. [1] CAL gehört zur Kategorie des volumetrischen 3D-Drucks und basiert auf Konzepten der Computertomografie, wobei der Prozess im Wesentlichen umgekehrt ist: Während CT ein Bild erzeugt, indem die Lichtstrahlen aufgezeichnet werden, nachdem sie durch eine 3D-Struktur abgeschwächt wurden, erzeugt CAL ein 3D-Objekt, indem eine Reihe von Bildern in ein geeignetes Fotopolymerharz projiziert werden. Während des Druckvorgangs dreht sich der Harzbehälter, und die Akkumulation der Energie der in das Gefäß projizierten Bilder führt dazu, dass das Harz in der gewünschten Form aushärtet. Dieses Verfahren ermöglicht wesentlich schnellere Druckgeschwindigkeiten als herkömmliche 3D-Drucktechniken und vermeidet

Probleme wie Treppenfehler, die für Schicht-für-Schicht-Verfahren typisch sind [2] sowie die Notwendigkeit von Stützstrukturen, da die ungehärteten Harze als Träger dienen.

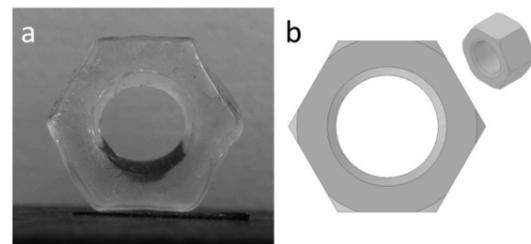


Abb. 1: Ein volumetrischer Druck einer M6-Mutter (a) sowie das entsprechende 3D-Modell (b). Gedruckt mit der individualisierten Axiallithographie-Anlage am FMF.

Um mit CAL verwendet werden zu können, müssen die Photoharze bestimmte Anforderungen an ihre Viskosität, ihre Absorptionseigenschaften und ihr photorheologisches Verhalten erfüllen. [3]. Zur photorheologischen Charakterisierung der Photoharze gehört die Messung des Gelierpunkts, der später zur Abschätzung der Druckzeiten und zur weiteren Optimierung der Projektionen verwendet werden kann. Der Gelierpunkt wird als Übergangspunkt zwischen dem Speichermodul ( $G'$ ) und dem Verlustmodul ( $G''$ ) während der Photopolymerisation bestimmt und stellt den Übergang vom flüssigen Verhalten des ungehärteten Harzes zum festen Verhalten des gehärteten Harzes dar.

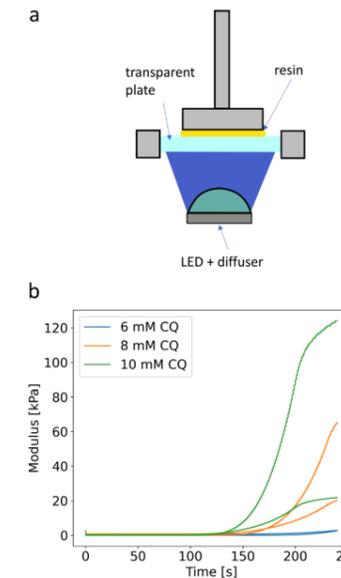


Abb. 2: Schematische Darstellung des photorheologischen Aufbaus (a) zur Charakterisierung des Verhaltens der Photoharze während des Aushärtungsprozesses und der Veränderung des Aushärtungsverhaltens bei steigendem Initiatorgehalt (b) zur Feinabstimmung der Geliertosis für den Druckprozess. Mit steigendem Initiatorgehalt wird der Geliertungspunkt früher erreicht. In der Grafik ist zu erkennen, wie sich dadurch die Kurven für den Speicher- und den Verlustmodul nach links, zu niedrigeren Zeiten, verschieben.

Wir haben ein neuartiges biobasiertes Harz für den CAL-Druck entwickelt, das auf acyliertem Sojabohnenöl basiert. Abbildung 2b zeigt die Optimierung der Konzentration von Campherchiron, das hier als Photoinitiator verwendet wird, um die Druckzeiten zu minimieren. Wir haben dieses Harz auf unserem eigens entwickelten CAL-Drucker getestet und seine Funktionsfähigkeit durch den Druck mehrerer Teile im Zentimeterbereich nachgewiesen.

### LITERATUR

[1] B. E. Kelly, I. Bhattacharya, H. Heidari, M. Shusteff, C. M. Spadaccini, and H. K. Taylor, 'Volumetric additive manufacturing via tomographic reconstruction', Science, vol. 363, no. 6431, Art. no. 6431, Mar. 2019, doi: 10.1126/science.aau7114.

[2] I. Bhattacharya, J. Toombs, and H. Taylor, 'High fidelity volumetric additive manufacturing', Additive Manufacturing, p. 102299, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.addma.2021.102299.

[3] J. Madrid-Wolff et al., 'A review of materials used in tomographic volumetric additive manufacturing', MRS Communications, Aug. 2023, doi: 10.1557/s43579-023-00447-x.

## Material characterization and optimization for Volumetric 3D Printing

Silvio Tisato<sup>1</sup>, Grace Vera<sup>1</sup>, Dorothea Helmer<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Freiburger Materialforschungszentrum, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg

<sup>2</sup> IMTEK Process Technology HelmerLab, University of Freiburg, Georges-Köhler-Allee 103, 79110 Freiburg

Funding by the Federal Ministry of Education and Research BMBF, project: MatrixPrint, funding code 03XP0299

Computed axial lithography (CAL) is a volumetric 3D printing technique that can produce parts all at once instead of layer-by-layer like more common 3D printing approaches such as FDM and SLA.[1] CAL is part of the volumetric 3D printing category and is based on concepts from Computed Tomography, in essence reversing the process: while CT produces an image by recording the rays after they are attenuated by a 3D structure, CAL produces a 3D part by projecting a set of images into a suitable photopolymer resin. As the print progresses, the resin container spins, and the accumulation of the dose energy from the images projected into the vial leads the resin to cure in the desired shape. This process allows for much faster print speeds than traditional 3D printing techniques and avoids issues such as staircasing errors that are typical of layer-by-layer processes and the need for support structures, as the uncured resins act as a support.[2]

Fig. 1: A volumetric print of a M6 nut (a) as well as the respective 3D model (b), printed with the custom computed axial lithography setup at FMF.

To be used with CAL, the photoresins need to satisfy specific requirements on their viscosity, absorption characteristics and photorheological behavior. [3] The photorheological characterization of the photoresins includes the measurement of the gelation point, that can be later used to estimate print times and further optimize the projections. The gelation point is determined as the crossover point of storage ( $G'$ ) and loss ( $G''$ ) moduli during photopolymerization, representing the switch from liquid behavior of the uncured resin to solid behavior of the cured resin.

Fig. 2: Schematic view of the photorheology setup (a) used to characterize the behavior of the photoresins during the curing process and change in curing behavior for increasing initiator contents (b) used to fine tune the gelation dose for the print process. As the initiator content increases, the gelation point is reached earlier. In the graph, we can see how this effectively shifts the storage and loss modulus curves left, towards lower times.

We have developed a novel bio-based resin for CAL printing based on acrylated soybean oil. Figure 2b shows the optimization of the concentration of camphorquinone, here used as photoinitiator, to minimize print times. We then tested this resin on our custom developed CAL printer and we demonstrate its viability by printing several cm-scale parts.

## Rheologie der Stützmatrices und der Drucktinte für den eingebetteten 3D-Druck

Grace Vera<sup>1</sup>, Silvio Tisato<sup>1</sup>, Dorothea Helmer<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Freiburger Materialforschungszentrum, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg

<sup>2</sup> MTEK Process Technology, University of Freiburg, Georges-Köhler-Allee 103, 79110 Freiburg

Gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF, Projekt: MatrixPrint, Förderkennzeichen 03XP0299

Beim eingebetteten 3D-Druck handelt es sich um eine auf Extrusion basierende additive Fertigungsmethode, bei der die Drucktinten in eine geeignete Stützmatrix extrudiert werden [1]. Die Stützmatrix kann die extrudierte Tinte aufnehmen und an Ort und Stelle festhalten, so dass die flüssige Tinte Schicht für Schicht mit hochkomplexen 3D-Geometrien gedruckt werden können, ohne dass Stützstrukturen erforderlich sind [2]. Der eingebettete Druck muss entsprechend den Eigenschaften der Stützmatrix und der Tinte angepasst werden [3]. Hier haben wir die Eigenschaften der Stützmatrix und der Tinte optimiert, um abgerundete Filamente zu erhalten, sodass die eingebettete 3D-Drucke dem entworfenen 3D-Modell in ihrer Geometrie sehr nahe kommen.

Um die Eigenschaften der Stützmatrix zu analysieren, wurden drei Bäder durch die Suspension von hydrophober pyrogener Kieselsäure in Polyethylenglykol mit 5, 8 und 10 gew.-% hergestellt. Abbildung 1 zeigt die flüssigkeitsähnlichen  $d^{\circ}>45^{\circ}$ - und feststoffähnlichen  $d^{\circ}<45^{\circ}$ -Eigenschaften bei eingebrachter Verformung bzw. im Ruhezustand. Das flüssige Verhalten ermöglicht das Einbringen der Tinte, während das feste Verhalten die Tinte an Ort und Stelle festhalten kann. Die Zeit, die benötigt wird, um fest zu werden, beträgt 3, 1,5 und 1 s für die Stützmatrix mit 5, 8 und 10 gew.-%. Die schnelle Erholungszeit führt zu einem stabileren eingebetteten Druck.

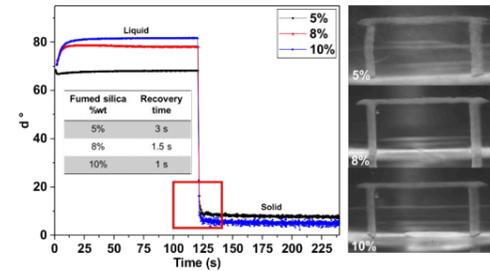


Abbildung 1. Rückkehr zum festen Zustand der Stützmatrix. Die Stützmatrix mit 5 und 8 gew.-% pyrogener Kieselsäure hat eine Erholungszeit von 3 bzw. 1,5 s, während 10 gew.-% pyrogener Kieselsäure eine schnellere Erholungszeit von 1 s aufweist. b) Die Stützmatrix mit 10 Gew.-% zeigt eine stabilere Abscheidung von Filamenten, was ideal für runde Filamente macht.

Die Viskosität der Tinte spielt beim eingebetteten 3D-Druck eine wichtige Rolle. Wie in Abbildung 2a zu sehen ist, wird das ideale abgerundete Filament erreicht, wenn die Stützviskosität niedriger ist als die der Tinte, wie z. B. bei Stützmatrix mit 5 gew.-%. Durch Anpassen der Viskosität der Tinte konnten wir abgerundete Filamente in dem hochviskosen Bad mit schneller Erholungszeit drucken (Abbildung 2b).

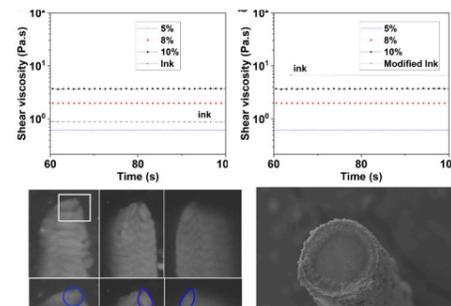


Abbildung 2. Scherviskosität der Stützmatrix. a) Rheologische Messungen der Viskosität bei hoher Scherrate zeigen, dass die Stützmatrix mit 8 gew.-% und 10 gew.-% eine höhere Viskosität aufweist als die Tinte, während die Stützmatrix mit 5 gew.-% weniger viskos ist als die Tinte. Die Stützmatrix mit geringerer Viskosität als die Tinte ermöglicht es, das Filament in idealer runder Form stabil zu halten. b) Modifizierung der Viskosität der Tinte, um das ideale runde Filament in der hochviskosen Stützmatrix zu erhalten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Stützmatrix mit schneller Erholungszeit und die Tinte mit geeigneter Viskosität es ermöglichen, die extrudierten 3D-Strukturen während des Drucks an Ort und Stelle zu halten. Die abgerundeten idealen Filamente führen zu einem Druck mit hoher Geometrietreue zum entworfenen G-Code-Modell (Abbildung 3).

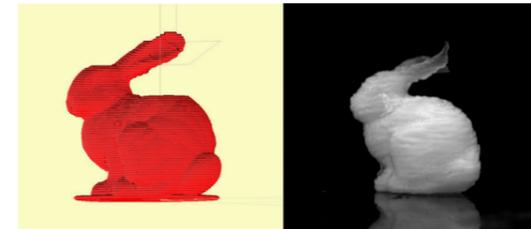


Abb. 3: G-Code des 3D-Modells (links) und 3D-gedrucktes Modell (rechts).

## LITERATUR

- [1] T. Bhattacharjee et al., 'Writing in the granular gel medium', *Sci. Adv.*, vol. 1, no. 8, p. e1500655, Sep. 2015, doi: 10.1126/sciadv.1500655.
- [2] T. J. Hinton et al., 'Three-dimensional printing of complex biological structures by freeform reversible embedding of suspended hydrogels', *Sci. Adv.*, vol. 1, no. 9, p. e1500758, Oct. 2015, doi: 10.1126/sciadv.1500758.
- [3] L. M. Friedrich, R. T. Gunther, and J. E. Seppala, 'Suppression of Filament Defects in Embedded 3D Printing', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 28, pp. 32561–32578, Jul. 2022, doi: 10.1021/acscami.2c08047.

## Rheology of supporting baths and inks for embedded 3D printing

Grace Vera<sup>1</sup>, Silvio Tisato<sup>1</sup>, Dorothea Helmer<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Freiburger Materialforschungszentrum, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg

<sup>2</sup> IMTEK Process Technology, HelmerLab, University of Freiburg, Georges-Köhler-Allee 103, 79110 Freiburg

Funding by the Federal Ministry of Education and Research BMBF, project: MatrixPrint, funding code 03XP0299

Embedded 3D printing is an extrusion-based additive manufacturing technique in which inks are placed into a suitable supporting bath [1]. The supporting bath can hold and keep the extruded ink in place allowing the use of liquid inks to be printed layer by layer with highly complex 3D geometries without the need of supporting structures [2]. The embedded printing must be customized according to the properties of the supporting bath and ink [3], as it influences the overall 3D structure of the print as well as the shape of printed filaments. Here we show optimization of the properties of supporting bath and ink to achieve perfectly rounded filaments which allows embedded 3D printings with high shape accuracy.

To analyze the properties of the suitable supporting bath, three baths have been developed by the suspension of hydrophobic fumed silica in polyethylene glycol at 5 wt%, 8 wt%, and 10 wt%. Figure 1 shows the liquid-like  $d^{\circ}>45^{\circ}$  and solid-like  $d^{\circ}<45^{\circ}$  properties under applied deformation and rest behaviour respectively. The liquid behaviour allows the deposition of the ink and the solid behaviour can trap the ink in place. The time that is required to become solid is 3 s, 1.5 s, and 1 s for the supporting bath 5 wt%, 8 wt%, and 10 wt%. The fast recovery time leads to a more stable embedded printing, thus the baths with higher fumed silica content allow for more accurate prints.

Figure 1. Solid recovery of the supporting bath. Supporting bath with 5 wt% and 8 wt% of fumed silica have recovery time of 3 s and 1.5 s respectively, while 10 wt% fumed silica shows faster recovery time of 1 s b) The supporting bath with 10 wt% shows a more stable deposition of filament, leading to a more accurate 3D shape of the print.

However, also the viscosity of the ink plays a key role for shape accuracy in embedded 3D printing. As shown in Figure 2a ideal rounded filaments are achieved with a model ink only for baths containing 5 wt% fumed silica. This is because or 5 wt% baths, the viscosity of the supporting bath is lower than the viscosity of the deposited ink. To enable printing in supporting baths with higher fumed silica concentration while keeping the ideal filament shape, we engineered the bath/ink combination. By adjusting the viscosity of the ink we enable printing of perfectly rounded filaments in the fast-recovering matrix (Figure 2b).

Figure 2. Shear viscosity of the supporting bath. a) Rheological measurements of the viscosity at high shear rate show the supporting bath 8 wt% and 10 wt% higher viscosity than the ink while the supporting bath with 5 wt% is less viscous than the ink. The supporting bath with lower viscosity than the ink allows to keep the ideal round filament stable, b) Modification of the viscosity ink to keep the ideal round filament in the 10 wt% fumed silica, highly viscous supporting bath.

The careful engineering of bath/ink combinations allows for the printing of rounded ideal filaments that are held in place effectively by the bath. The result are embedded prints of bulk 3D objects with high accuracy (Figure 3).

Fig. 3: G-Code of the 3D model (left) and 3D printed model (right).

The reported method of engineering inks to fit the rheological properties of supporting baths paves the way for highly accurate embedded prints in various materials. This enables the use of the advantages of embedded printing, e.g. support-free printing and smooth surface quality, for a variety of material and fields.

## FUNKTIONALE GRENZFLÄCHEN UND KATALYSE FÜR NACHHALTIGE PROZESSE

Eine Herausforderung in diesem Themenfeld ist es, neue Prozesse zu entwickeln, die spezielle Eigenschaften von Oberflächen erzeugen können. Diese Prozesse sollen dann auf weitere Materialien und Systeme übertragen werden können. Modifizierte Oberflächen spielen auch bei der Entwicklung von Elektrokatalysatoren für Brennstoffzellen, der Verwendung von Katalysatoren als flüssige bzw. gasförmige Energieträger sowie der heterogen katalysierten Hydrogenisierung von CO<sub>2</sub> zu Methanol und Dimethylether eine wesentliche Rolle.

### FUNCTIONAL INTERFACES AND CATALYSIS FOR SUSTAINABLE PROCESSES

One challenge in this field is to develop new processes that can generate special surface properties. These processes should then be transferable to other materials and systems. Modified surfaces also play an important role in the development of electro-catalysts for fuel cells, the use of catalysts as liquid or gaseous energy carriers, and the heterogeneously catalysed hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol and dimethyl ether.

#### In-situ-Aktuatoren mit Gallium-Flüssigmetall-Legierungen auf mit Polypyrrol beschichteten Elektroden

Sagar Bhagwat<sup>1</sup>, Andreas Goralczyk<sup>1</sup>, Manuel Luitz<sup>1</sup>, Lathif Sharieff<sup>1</sup>, Sebastian Kluck<sup>1</sup>, Ahmed Hamza<sup>1</sup>, Niloofar Nekoonam<sup>1</sup>, Frederik Kotz-Helmer<sup>1</sup>, Pegah Pezeshkpour<sup>1</sup>, Bastian E. Rapp<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> IMTEK Process Technology, University of Freiburg, Georges-Köhler-Allee 103, 79110 Freiburg

<sup>2</sup> Freiburger Materialforschungszentrum, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg

Gefördert durch den Europäischen Forschungsrat (ERC), Projekt: CaLA, Förderkennzeichen: 816006

#### ZIELE DER FORSCHUNG

- Untersuchung der Auswirkung von Gallium-Flüssigmetall-Legierungen (GLMAs) auf gängigen Metallelektroden, wie Gold, Platin und Nickel, die in mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) und in der Mikrofluidik verwendet werden.
- Ziel war es, eine praktische und skalierbare legierungsbeständige Beschichtungsstrategie zu finden und die Stabilität dieser Beschichtung während der Bewegung der GLMAs über diese zu charakterisieren.

Diese Arbeit ist Teil des CaLA-Projekts, bei dem es um Gallium-Flüssigmetall-Aktuatoren in mikrofluidischen Kanälen mit Elektroden für ein tragbares taktiles Gerät geht. Gallium-Flüssigmetall-Legierungen (GLMAs) wie eGaln und Galinstan haben aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften Aufmerksamkeit für die Anwendungen

in der Mikrofluidik und in mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) gewonnen. GLMAs haben eine wasserähnliche Viskosität, eine hohe elektrische Leitfähigkeit, eine außergewöhnlich hohe Oberflächenspannung (> 500 mN/m), einen vernachlässigbaren Dampfdruck, der den Einsatz auf dem Labortisch ermöglicht, und eine vernachlässigbare Toxizität im Gegensatz zu Quecksilber. Ihre Wechselwirkung mit herkömmlichen Metallelektroden (ME) wie Gold, Platin, Nickel und Kupfer führt jedoch zur Versprödung und Legierung, was die Verwendung von GLMAs in Aktuatoren einschränkt. Zu den in der Literatur beschriebenen Strategien zur effektiven Bewegung von Flüssigmetall (LM) bei der Aktuation auf MEs gehören die Funktionalisierung der GLMAs oder die Beschichtung der Oberfläche der Substrate mit zusätzlichen Legierungs- und Barrierschichten.

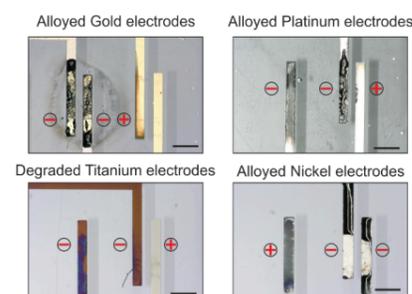


Abb. 1: Legierungsbildung und Elektrodendegradierung nach der Aktuation eines Galinstan-Tropfens in 1M NaOH auf Gold-, Platin-, Titan- und Nickelelektroden. (Maßstab: 500 µm) "Nachgedruckt mit Genehmigung von S. Bhagwat et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 15, 10109 (2023). Copyright 2023 American Chemical Society"

Verschiedene Techniken, darunter Beschichtungs- und Formgebungsstrategien wie Phosphorsäuren, kolloidale Nanopartikelsuspensio-

nen, Carbonnanotubes, Graphen, Diamantbeschichtungen, Kohlenstofftinte und leitfähige Polymere, wurden untersucht, um diese Probleme zu lösen. Viele dieser Methoden benötigen jedoch mehrere komplexe Schritte, was ihre Skalierbarkeit einschränkt. Das Hauptziel dieser Arbeit bestand darin, eine effiziente Lösung zu finden, indem eine Legierungsbarrierschicht auf leitfähige Elektroden aufgebracht wird, die mit konventionellen Sputter- und Fotolithographie-Techniken hergestellt werden kann und somit für Anwendungen im größeren Maßstab geeignet ist.

Wir untersuchten zunächst die Auswirkungen von Galinstan auf verschiedene Elektrodenmaterialien, wenn diese in Gegenwart von 1 M NaOH und 1 M HCl aktiviert werden (Abbildung 1). Die Ergebnisse zeigen, dass die 100 nm dicken Goldelektroden sofort mit Galinstan legiert werden, wenn diese in 1 M NaOH und 1 M HCl bei -1 V aktiviert werden, wodurch die Elektroden für eine weitere Aktuation nicht mehr verwendet werden können. Das legierte Galinstan haftet stark an den Au-Elektroden, was zur Versprödung und Korrosion führt. Ähnliche Legierungseffekte werden beobachtet, wenn Galinstan auf Platin- und Nickelelektroden in 1M NaOH und 1M HCl aktiviert werden. Es wurde festgestellt, dass Titanelektroden einer Legierung mit Galinstan widerstehen können, allerdings erfordert die Aktuation eines Galinstan-Tropfens auf Titanelektroden eine Spannung von mehr als -15 V, was diese für Anwendungen mit geringem Stromverbrauch unpraktisch macht. Wolfram-Titan-Elektroden sind ebenfalls beständig gegen Legierungen, jedoch neigt Wolfram dazu, sich in NaOH aufzulösen, was sie für die LM-Aktuation unwirksam macht.

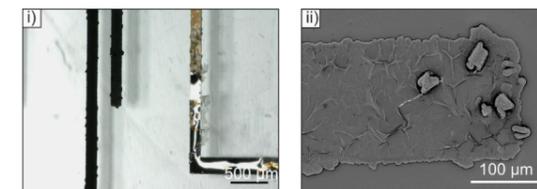


Abb. 2: Aktuation eines Galinstan-Tropfens auf Goldelektroden mit und ohne PPy-Beschichtungen. i) Legierungsbeständigkeit der PPy-Elektroden (links-mittig), starke Legierungsbildung bei der unbeschichteten Goldelektrode rechts. ii) REM-Bild der abgeschiedenen PPy-Beschichtung auf der Goldelektrode das eine aufgeraute Morphologie zeigt. "Nachdruck mit Genehmigung von S. Bhagwat et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 15, 10109 (2023). Copyright 2023 American Chemical Society"

Um dieses Problem zu lösen, haben wir die Verwendung einer Beschichtung zur Verhinderung der Legierung untersucht und uns dabei auf die galvanische Abscheidung eines leitfähigen Polymers, Polypyrrol (PPy), auf gesputterten Goldelektroden konzentriert. PPy ist ein konjugiertes Polymer mit sp<sup>2</sup>-Hybridisierung, und es konnte gezeigt werden, dass sp<sup>2</sup>-hybridisierte Materialien wie Kohlenstofftinte, Graphen usw. inert und resistent gegen GLMA-Amalgamation sind. Darüber hinaus weist PPy unter den verschiedenen leitfähigen Polymeren wie PEDOT:PSS und Polyanilin eine ausgezeichnete Potenzialstabilität auf und lässt sich durch Elektroabscheidung leicht auf Elektroden beschichten. Zyklische Voltammetrie wurde von -1000 mV bis 0 mV bei 20 mV · s<sup>-1</sup> auf die Goldelektroden mit einer Lösung von 120 mM Pyrrol und 100 mM KCl in destilliertem Wasser durchgeführt. Die resultierende PPy-Beschichtung hatte eine blumenkohlartige (raue) Morphologie mit einer durchschnittlichen Dicke von ~ 15 µm (Abbildung 2). Es konnte beispielhaft für ein Tröpfchen Galinstan, das auf PPy-Elektroden in 1M NaOH bei -3 V aktiviert wurde, eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Amalgamierung gezeigt werden. Um die Anwendbarkeit des Verfahrens weiter zu untersuchen, wurde ein mikrofluidischer Chip mit geradem 500 µm breitem Kanal direkt auf Goldelektroden gedruckt und anschließend in situ mit PPy beschichtet. Ein Galinstan-Plug konnte erfolgreich in 1M NaOH bei -5 V über die PPy-Elektroden im Inneren des Chips für über 150 kontinuierliche Aktuationen bewegt werden, was auf die ausgezeichnete Stabilität des PPy hindeutet (Abbildung 3).

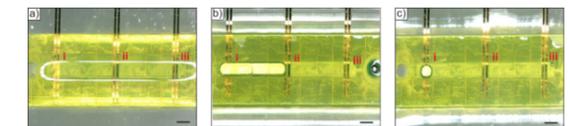


Abb. 3: Aktuation eines Galinstan-Plugs bei -5 V in 1M NaOH innerhalb eines 500 µm breiten geraden Mikrokanals. a) PPy, das in situ auf den Elektrodensets ii und iii abgeschieden wurde, wobei Set i absichtlich ohne PPy-Beschichtung war. b) Galinstan-Plug, der über alle Elektrodensets bewegt wurde. c) Nach dem Entfernen des Galinstan-Plugs beobachtete Legierung auf den Elektrodensets i (blanke Goldelektroden) und Legierungswiderstandsfähigkeit der Elektrodensets ii und iii (mit PPy-Beschichtung). (Maßstab: 500 µm) "Nachdruck mit Genehmigung von S. Bhagwat et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 15, 10109 (2023). Copyright 2023 American Chemical Society"

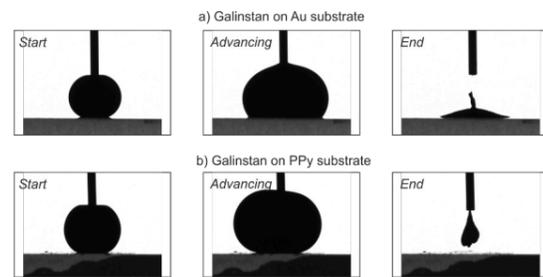


Abb. 4: Messungen des advancing und receding Kontaktwinkels (ARCA) mit einem Galinstan-Tropfen auf Gold- und PPy-Elektroden. a) ARCA-Messungen bestätigen die starke Adhäsion von Galinstan auf Goldelektroden, erkennbar an den Galinstan-Rückständen. b) PPy-Substrate zeigen eine Legierungsbeständigkeit, erkennbar an dem vollständigen Zurückziehen des Galinstans. (Die Nadelspitze dient als Maßstab mit einem OD von  $300\ \mu\text{m}$ ) "Nachdruck mit Genehmigung von S. Bhagwat et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 15, 10109 (2023). Copyright 2023 American Chemical Society"

Darüber hinaus bestätigten Messungen des advancing und receding Kontaktwinkels mit Galinstan auf den untersuchten Elektroden die Legierung und Benetzung mit starken Pinning-Effekten auf Gold, Platin, Nickel und Wolfram-Titan. Titanelektroden und PPy-beschichtete Goldelektroden wiesen eine ausgezeichnete Abstoßung auf, was durch das vollständige Zurückziehen des Galinstan-Tropfens nachgewiesen wurde (Abbildung 4). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass PPy-beschichtete Elektroden gegen Legierungen mit Galinstan beständig sind und eine stabile Aktuation sicherstellen können und daher eine einfache und effektive Lösung für Anwendungen mit GLMAs in der Mikrofluidik bieten.

## LITERATUR

[1] S. Bhagwat, A. Goralczyk, M. Luitz, L. Shariief, S. Kluck, A. Hamza, N. Nekoonam, F. Kotz-Helmer, P. Pezeshkpour, und B. E. Rapp, ACS Appl. Mater. Interfaces 15, 10109 (2023)

## In situ actuators with gallium liquid metal alloys and polypyrrole-coated electrodes

Manuel Luitz<sup>1</sup>, Lathif Shariief<sup>1</sup>, Sebastian Kluck<sup>1</sup>, Ahmed Hamza<sup>1</sup>, Niloofar Nekoonam<sup>1</sup>, Frederik Kotz-Helmer<sup>1</sup>, Pegah Pezeshkpour<sup>1</sup>, Bastian E. Rapp<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> IMTEK Process Technology, University of Freiburg, Georges-Köhler-Allee 103, 79110 Freiburg

<sup>2</sup> Freiburger Materialforschungszentrum, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg

Gefördert durch den Europäischen Forschungsrat (ERC), Projekt: CaLA, Förderkennzeichen: 816006

## RESEARCH OBJECTIVES

- To study the effect and extent of Gallium liquid metal alloys (GLMAs) on common metal electrodes used in microelectromechanical systems (MEMS) and microfluidics like gold, platinum and nickel
- To find a practical and scalable alloying-resistant coating strategy and to test the stability of this coating via actuation of GLMAs and further characterization

This work is a part of the CaLA project which involves Gallium liquid metal actuators inside microfluidic channels with electrodes for a portable tactile device. Gallium liquid metal alloys (GLMAs), like EGaln and Galinstan, have gained attention for applications in microfluidics and microelectromechanical systems (MEMS) due to their unique properties. GLMAs have water-like viscosities, high electrical conductivities, exceptionally high surface tensions ( $> 500\ \text{mN/m}$ ), negligible vapor pressures allowing bench-top use and negligible toxicity unlike mercury. However, their interaction with common metal electrodes (MEs) like gold, platinum, nickel and copper leads to embrittlement and alloying, restricting the use of GLMAs for the purpose of actuation. Strategies in literature which address the effective motion of liquid metal (LM) upon actuation on MEs, include functionalization of the GLMAs, or the surface of the substrates with additional alloying-barrier layers.

Fig. 1: Alloying and electrode degradation post actuation of a Galinstan droplet in 1M NaOH on gold, platinum, titanium and nickel electrodes. (Scale bar:  $500\ \mu\text{m}$ ) "Reprinted with permission from S. Bhagwat et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 15, 10109 (2023). Copyright 2023 American Chemical Society"

Various techniques including coatings and templating strategies such as phosphonic acids, colloidal nanoparticle suspensions, carbon nanotubes, graphene, diamond coatings, carbon ink, and conductive polymers have been explored to address these issues. However, many of these methods involve multiple complex steps, limiting their scalability. The primary aim of this work was to provide an efficient solution by introducing an alloying-barrier layer on conductive electrodes, which can be fabricated via conventional sputtering and photolithography techniques, thus is extendable for scale-up applications.

We first studied the impact of Galinstan on various electrode materials when subjected to actuation in the presence of 1 M NaOH and 1 M HCl (Figure 1). The findings reveal that 100 nm gold electrodes instantly alloy with Galinstan when actuated in 1 M NaOH and 1M HCl at -1 V, rendering the electrodes ineffective for further actuation. The alloyed Galinstan strongly adheres to the Au electrodes, leading to embrittlement and corrosion. Similar alloying effects are observed when Galinstan is actuated on Platinum and Nickel electrodes in 1M NaOH and 1M HCl. Titanium electrodes were found to resist alloying with

Galinstan, however, actuating a Galinstan droplet on titanium electrodes requires voltages exceeding  $-15\ \text{V}$ , making it impractical for low-power applications. Tungsten-titanium electrodes also resist alloying, however tungsten tends to dissolve in NaOH, rendering them ineffective for LM actuation.

Fig. 2: Actuating a droplet of Galinstan on PPy coated and un-coated gold electrodes. i) Alloying resistance of PPy electrodes (left-center) with severe alloying for the uncoated gold electrode on the right. ii) SEM image of the deposited PPy coating on gold electrode indicating a roughened morphology. "Reprinted with permission from S. Bhagwat et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 15, 10109 (2023). Copyright 2023 American Chemical Society"

To address this, we explored the use of an alloying-barrier layer, specifically focusing on electrodepositing a conductive polymer, polypyrrole (PPy), on sputtered gold electrodes. PPy is a conjugated polymer with  $\text{sp}^2$  hybridization, and  $\text{sp}^2$  hybridized materials like carbon ink, graphene etc. are shown to be inert and resistant to GLMAs amalgamation. Moreover, amongst various conductive polymers like PEDOT:PSS and polyaniline, PPy has excellent potential stability and is easily deposited on electrodes via electro-deposition. Cyclic voltammetry was implemented from  $-1000\ \text{mV}$  to  $0\ \text{mV}$  at  $20\ \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  on gold electrodes with a solution of 120 mM Pyrrole and 100 mM KCl in distilled water. The resulting PPy had a cauliflower (rough) morphology, with an average thickness of  $\sim 15\ \mu\text{m}$  (Figure 2). A droplet of Galinstan actuated on PPy electrodes in 1M NaOH at  $-3\ \text{V}$  showed excellent resistance to amalgamation. To further test the applicability of the process, a microfluidic chip with  $500\ \mu\text{m}$  straight channel width was directly printed on gold electrodes, followed by in situ deposition of PPy. A Galinstan plug was successfully actuated in 1M NaOH at  $-5\ \text{V}$  over the PPy electrodes inside the chip for over 150 continuous actuations, suggesting excellent PPy stability (Figure 3).

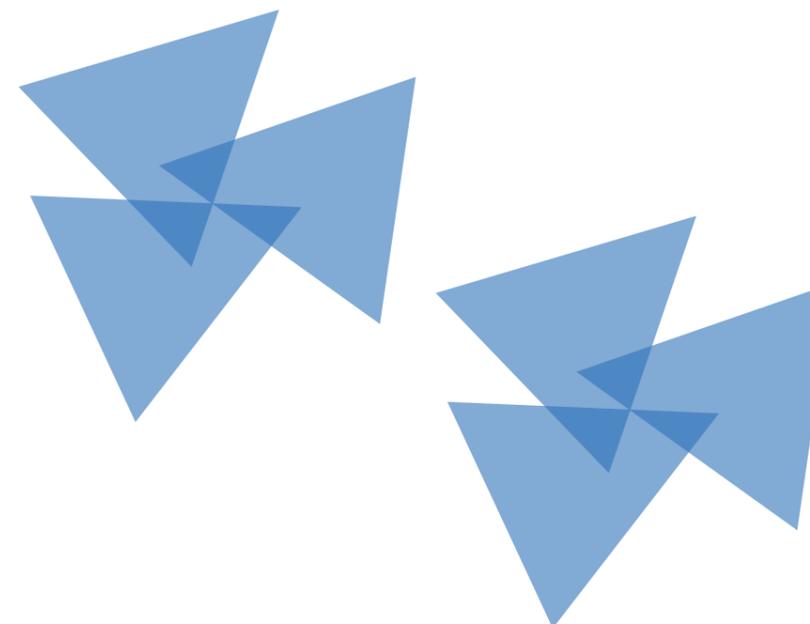


Fig. 3: Actuation of a Galinstan plug at  $-5\ \text{V}$  in 1M NaOH inside a  $500\ \mu\text{m}$  wide straight microchannel. a) PPy deposited in situ on electrode sets ii and iii, with set i intentionally without PPy coating. b) Galinstan plug actuated over all set of electrodes. c) Post Galinstan plug removal, alloying observed on electrode set i (bare gold electrodes) and alloying resistance of electrode sets ii and iii (with PPy coating). (Scale bar:  $500\ \mu\text{m}$ ) "Reprinted with permission from S. Bhagwat et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 15, 10109 (2023). Copyright 2023 American Chemical Society"

Fig. 4: Advancing and receding contact angle (ARCA) measurements with a Galinstan droplet on gold and PPy electrodes. a) ARCA measurements confirm strong adhesion of galinstan on gold electrodes, indicated by the galinstan residue. b) PPy substrates show alloying resistance indicated by the complete retraction of galinstan. (Needle tip assists as a scale bar with OD of  $300\ \mu\text{m}$ ) "Reprinted with permission from S. Bhagwat et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 15, 10109 (2023). Copyright 2023 American Chemical Society"

Furthermore, advancing and receding contact angle measurements with Galinstan on the studied electrodes confirmed the alloying and wetting with strong pinning effects on gold, platinum, nickel and tungsten-titanium. Titanium electrodes and PPy coated gold electrodes showed excellent repellence, indicated via complete retraction of the Galinstan droplet (Figure 4). In conclusion, PPy-coated electrodes show resistance to alloying and stability during actuation, offering a simple and effective solution for applications involving GLMAs and microfluidics.

[1] S. Bhagwat, A. Goralczyk, M. Luitz, L. Shariief, S. Kluck, A. Hamza, N. Nekoonam, F. Kotz-Helmer, P. Pezeshkpour, and B. E. Rapp, ACS Appl. Mater. Interfaces 15, 10109 (2023)

## FUNKTIONSMATERIALIEN FÜR DIE GEWINNUNG, SPEICHERUNG UND KONVERSION ERNEUERBARER ENERGIEN

Neuartigen Solarzelltypen, optimierte Batteriesysteme und Materialien für Brennstoffzellen sind einige der Themen dieses Forschungsschwerpunktes.

Dabei werden Experimente zur Erzielung neuer Wirkungsgrade oder zur Flexibilität von Solarzellen durchgeführt. Attraktive Möglichkeiten zur Speicherung von elektrischer Energie aus erneuerbaren Energiequellen werden gesucht und der sich wandelnde und wachsende Energiemarkt erfordert die Entwicklung neuer Systeme. Gefragt sind z.B. wieder aufladbare Batterien mit möglichst hoher Energiedichte, langer Lebensdauer und unfallsicherer Verwendbarkeit.

### FUNCTIONAL MATERIALS FOR HARVESTING, STORAGE AND CONVERSION OF RENEWABLE ENERGY

New types of solar cells, optimised battery systems and materials for fuel cells are some of the topics of this research focus.

Experiments are being conducted to achieve new efficiencies or the flexibility of solar cells. Attractive possibilities for storing electrical energy from renewable energy sources are being sought, and the changing and growing energy market requires the development of new systems. For example, rechargeable batteries with the highest possible energy density, long service life and accident-proof usability are in demand.

### Designkriterien für zero-strain Kathoden Materialien der Wolframbronze-Verbindungen $A_x\text{FeF}_3$ ( $A=\text{Li, Na, K}$ ) aus first-principles Rechnungen

Aljoscha F. Baumann, Daniel Mutter,  
Daniel F. Urban, Christian Elsässer

Projektförderung: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG-Projekt EL 155/29-1)

Mechanische Spannungen in der Mikrostruktur von Kathodenmaterialien während der Lade-/Entlade-Zyklen können die Langzeitstabilität von Alkali-Metall-Ionen-Batterien verringern. In diesem Zusammenhang sind kristalline Verbindungen, die ein *zero-strain*-Verhalten (ZS) aufweisen, also eine geringe Volumenaufweitung während der Einlagerung, von besonderem Interesse. In der tetragonalen Wolframbronze-Verbindung (TTB)  $\text{Na}_x\text{FeF}_3$  wurde ZS-Verhalten während der Einlagerung von Natrium experimentell gemessen [1]. Mittels atomistischer Simulationen unter Verwendung einer first-principles Methode, die auf der Dichtefunktionaltheorie basiert, untersuchen wir die mögliche Verwendung von Eisen-basierten Fluorid-Verbindungen mit Wolframbronze-Strukturen als ZS-Batteriekatodenmaterialien. Systematisch wurde die Einlagerung der Alkali-Metall-Ionen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  in die TTB- und zwei verwandte Wolframbronze-Strukturen des (kubischen) Perowskit- (PTB) und des hexagonalen (HTB) Typs untersucht. Durch die Einlagerung der Alkali-Metall-Ionen sinkt der Oxidationszustand der Fe-Ionen, was zu einer Vergrößerung derer Fluor-Liganden-Oktaeder führt. Wir zeigen, dass dieser Effekt teilweise durch die Volumenverringern der Fluor-Liganden-Polyeder

der Alkali-Ionen kompensiert werden kann. Wir diskutieren die strukturellen und chemischen Voraussetzungen der Grundstruktur, die einen ZS-Einfügungsmechanismus für Alkali-Metall-Ionen in Kristallen ermöglichen.

Wolframbronzen wurden nach Verbindungen des Typs  $A_x\text{WO}_3$  benannt und bezeichnen im Allgemeinen Strukturen, deren Grundgerüst aus einem Übergangsmetallelement (ursprünglich Wolfram, hier Eisen) besteht, das oktaedrisch von Anionen (ursprünglich Sauerstoff, hier Fluor) umgeben ist, und in denen ein weiteres Metall, A, mit der Konzentration x, Plätze in diesem Grundgerüst besetzt. Abbildung 1 zeigt die drei hier untersuchten Strukturen, PTB, HTB und TTB, jeweils ohne zusätzliche A-Kationen und mit gekennzeichneten Einlagerungsplätzen.

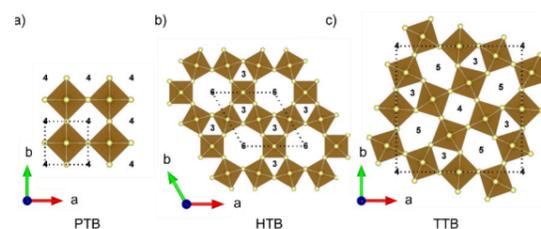


Abb. 1: Eisen-basierte Fluorid-Verbindungen mit Wolframbronze-Strukturen: PTB, HTB und TTB. Die Eisen-Ionen sind oktaedrisch durch Fluor-Ionen koordiniert (gelbe Kugeln). Die verfügbaren Einlagerungsplätze sind mit Zahlen markiert, die den Polygonformen der benachbarten Fluor-Ionen entsprechen und die relative Größe der Hohlräume angeben.

Wir beginnen unsere Untersuchung mit  $\text{Na}_x\text{FeF}_3$  in der TTB-Struktur, da für diese Verbindung ein ZS-Verhalten experimentell gemessen wurde. Die berichtete Kapazität entspricht einer Konzentrationsänderung von ca.  $\Delta x=0,4$  [1]. Da Strukturen, bei denen die Plätze so besetzt sind, dass die Verbindungen niedrigere Energien besitzen, wahrscheinlicher sind, haben wir zunächst die Bildungsenergien für die drei verschiedenen, in Abbildung 1 (c) dargestellten, Platztypen berechnet. Es wurde ein klarer Trend zu niedrigeren Bildungsenergien für größere Volumina der Plätze festgestellt. Bei einer Konzentration von  $x=0,6$  sind alle mit "4" und "5" bezeichneten Plätze in der Einheitszelle gefüllt, während die Plätze "3" leer sind. Um unsere Ergebnisse mit den experimentellen zu vergleichen, haben wir die Volumenänderung zwischen  $\text{Na}_{0,2}\text{FeF}_3$  und  $\text{Na}_{0,6}\text{FeF}_3$  berechnet. Zwischen diesen beiden Konzentrationen errechnen wir eine Volumenänderung von 1,1 %, während der Einlagerung von Na, in guter Übereinstimmung mit dem berichteten ZS-Verhalten.

Um den Mechanismus aufzuklären, der für die kleine Volumenänderung der Einheitszelle verantwortlich ist, untersuchen wir lokale Volumenänderungen in der Struktur. Formal gesehen durchläuft während des Einlagerungsprozesses mit Natrium-Kationen eine äquivalente Menge an Eisen-Ionen einen Oxidationszustandsübergang von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$ . Dies geht mit einer entsprechenden Vergrößerung des Ionenradius einher, was wiederum zu einer Vergrößerung der Bindungslängen zwischen den Eisen-Ionen und ihren Fluor-Liganden führt. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 2 (links) grafisch dargestellt, wobei die unterschiedlichen Oktaeder-Volumina der beiden Oxidationszustände gezeigt werden. Die symmetrieungleichen Fe-Plätze weisen im Durchschnitt eine Zunahme des Oktaeder-Volumens um 4,5 % auf, wenn ein Eisen-Ion seine Oxidationsstufe von  $3^+$  zu  $2^+$  ändert, was einem lokalen Expansioneffekt innerhalb der Einheitszelle entspricht.

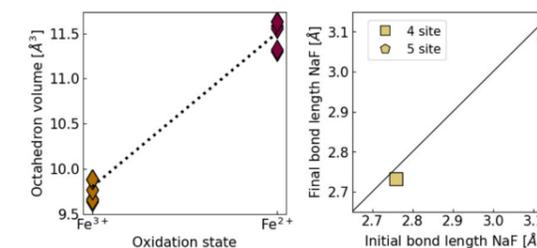


Abb. 2: Lokale Volumenänderungen in  $\text{TTB-Na}_x\text{FeF}_3$ . Links: Volumina der  $\text{FeF}_6$ -Oktaeder für die beiden Oxidationsstufen der Fe-Ionen. Die gestrichelte Linie verbindet die jeweiligen Mittelwerte. Rechts: Durchschnittlicher Abstand zwischen dem Zentrum der Einlagerungsplätze und den umgebenden Fluor-Ionen vor und nach der Besetzung der A-Plätze durch Na.

Für eine geringe globale Volumenausdehnung des Materials, muss dieser volumenvergrößernde Effekt teilweise kompensiert werden. Während der Besetzung von Einlagerungsplätzen durch Natrium ändert sich der Abstand zwischen dem Zentrum dieses Volumens und den umgebenden Fluor-Ionen. Diese Veränderung ist in Abbildung 2 (rechts) dargestellt. Für die beiden Plätze "4" und "5" ist der Abstand (im besetzten Fall ist dies die Na-F-Bindungslänge) nach der Besetzung durch Na kleiner als vorher. Dies kann elektrostatisch wie folgt erklärt werden: Zwischen den positiv geladenen  $\text{Na}^+$ -Kationen und den negativ geladenen  $\text{F}^-$ -Anionen besteht eine Anziehungskraft, und das eingelagerte Kation verringert die gegenseitige Abstoßung der benachbarten Fluor-Ionen. Diese Verringerung des lokalen Volumens kann die Ausdehnung der Eisen-Oktaeder teilweise kompensieren, was zu einer geringeren globalen Volumenausdehnung der Einheitszelle führt.

Motiviert durch die Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit dem Experiment haben wir die Untersuchung auf die Einlagerung von Li, Na und K in allen drei Wolframbronze-Strukturen PTB, HTB und TTB ausgeweitet. In allen Fällen wird eine Ausdehnung der Fluor-Oktaeder um die Eisen-Ionen der verringerten Oxidationsstufen beobachtet, wie oben beschrieben. Um eine geringe globale Volumenexpansion zu erreichen, muss also ein ähnlicher Kompensationsmechanismus wie bei  $\text{Na}_x\text{FeF}_3$  vorliegen. In Abbildung 3 ist die Veränderung der Abstände zwischen dem Zentrum der Volumina und dem benachbarten Fluor-Ionen für alle Platztypen nach der Einlagerung von A-Kationen dargestellt. Die Abbildung veranschaulicht drei Faktoren, die die Änderung der lokalen Volumina beeinflussen:

1. Die Längenänderungen der Bindungen folgen für alle Platztypen einem klaren Trend: je größer das Kation, desto größer die Bindungslänge zu den Fluor-Ionen. In der vereinfachten Anschauungsweise, in der die Bindungslänge zwischen Ionen der Summe der Ionenradien entspricht, ist dies leicht zu verstehen, denn die Ionenradien nehmen von Lithium zu Kalium zu.
2. Das Volumen der Einlagerungsplätze muss eine Verringerung der Abstände ermöglichen: Die kleinen Plätze "3" sind zu klein, um eine Verringerung der Abstände zu ermöglichen, da die Bindungslängen nicht beliebig klein werden können. In den größeren Plätzen "4", "5" und "6" ist es möglich, dass der Abstand durch die Einlagerung auch bei größeren Kationen verringert wird.
3. Die Verknüpfung der Einlagerungsvolumina zu den umgebenden  $\text{FeF}_6$ -Oktaedern kann die globale Volumenänderung beeinflussen. Sowohl die PTB- als auch die TTB-Strukturen haben Plätze "4", die in der leeren Struktur ähnliche Volumina besitzen. In der PTB-Struktur sind diese Plätze mit allen Flächen zu den umgebenden  $\text{FeF}_6$ -Oktaedern verknüpft, während in der TTB-Struktur nur die

Hälfte der Flächen mit  $\text{FeF}_6$ -Oktaedern geteilt wird. Aufgrund der sich ausdehnenden  $\text{FeF}_6$ -Oktaeder kann das lokale Einlagerungsvolumen in PTB nicht schrumpfen, während in TTB die Einlagerung von Lithium und Natrium zu einer Verringerung der Distanzen führt.

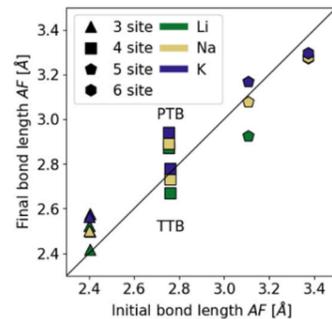


Abb. 3: Veränderung des Abstands zwischen dem Zentrum der Einlagerungsplätze und den benachbarten Fluor-Ionen vor und nach der Einlagerung von A-Kationen in Wolframbronze-Verbindungen

Die beschriebenen Faktoren ermöglichen eine Diskussion über die Eignung der hier untersuchten Wolframbronze-Strukturverbindungen als ZS-Kathodenmaterialien. In PTB gibt es keinen Mechanismus, der die Ausdehnung der  $\text{FeF}_6$ -Oktaeder kompensiert, und die Struktur erfährt bei der Einlagerung von A-Kationen eine starke Volumenvergrößerung. In der hexagonalen Wolframbronze-Struktur gibt es einen Kompensationsmechanismus für die Besetzung der Plätze "6", der zu einer globalen Volumenänderung von 0,5 - 1,5 % führt, je nach A-Kation. Es gibt jedoch nur einen Platz "6" pro Einheitszelle, was  $x = 1/3$  pro Formeleinheit entspricht, und folglich sind nur geringe Kapazitäten bei gleichzeitigem ZS-Verhalten erreichbar. Die tetragonale Struktur ist aufgrund ihrer Vielfalt von Plätzen der meistversprechende Kandidat. Für TTP wurde das ZS-Verhalten bereits experimentell für  $A=\text{Na}$  gemessen. Wir haben dies durch unsere atomistischen Simulationen erklärt. Weitere Untersuchungen dieser Struktur sind geplant, einschließlich der Untersuchung von gemischten Besetzungen von A-Kationen.

## LITERATUR

[1] Y. Han et al., J. Mater. Chem. A, 4, 7382-7389 (2016)

## Design criteria for zero-strain cathode materials of the tungsten-bronze type compounds $\text{A}_x\text{FeF}_3$ ( $A=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) by first principles

Aljoscha F. Baumann, Daniel Mutter, Daniel F. Urban, Christian Elsässer

Project funding: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG-Projekt EL 155/29-1)

Mechanical stresses in the microstructure of cathode materials during charge/discharge cycles can reduce the long-term stability of intercalation-type alkali-metal-ion batteries. In this context, crystalline compounds exhibiting zero-strain (ZS) behavior are of particular interest. Near zero-strain sodiation was experimentally measured in the tetragonal tungsten-bronze (TTB) type compound  $\text{Na}_x\text{FeF}_3$  [1]. By atomistic simulations, using a first-principles method based on density functional theory, we investigated the potential of iron-based fluoride compounds with tungsten-bronze structures as ZS battery-cathode materials. The simulations were conducted systematically to study the intercalation of the alkali metal ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{K}^+$  into the TTB and two related tungsten-bronze structures of the (cubic) perovskite (PTB) and hexagonal (HTB) types. As the alkali-metal ions intercalate, the oxidation state of the Fe ions decreases, which leads to an enlargement of their Fluorine-ligand octahedra. We found that this effect can be partially compensated by the volume reduction of the Fluorine-ligand polyhedra of the alkali ions. We discuss the structural and chemical prerequisites of the host lattice for enabling a ZS insertion mechanism for ions in crystals.

Tungsten-bronzes got their names from compounds of the  $\text{A}_x\text{WO}_3$  type and generally refer to structures whose base structure consists of a transition-metal element (originally tungsten, here iron) surrounded octahedrally by anions (originally oxygen, here fluorine) and in which another metal element, A, with concentration x, occupies sites in this base structure. Figure 1 shows the three structures investigated here, PTB, HTB and TTB, each without additional A cations and with marked intercalation sites.

Fig. 1: Iron-based fluorides with tungsten-bronze structures: PTB, HTB and TTB. The iron ions are octahedrally coordinated by fluorine ions (yellow spheres). The available intercalation sites are marked with numbers that correspond to the polygon shapes of next-neighbor fluorine ions and indicate the relative sizes of the cavities.

We start our investigation with  $\text{Na}_x\text{FeF}_3$  in the TTB structure, because zero-strain behavior has been experimentally reported for this compound. The reported capacity corresponds to a concentration change of about  $\Delta x=0.4$  [1]. Since structures, in which the sites are occupied in a way that the compounds have lower energies, are more likely to occur, we first calculated the formation energies for the three different site types indica-

ted in Figure 1 (c). A clear trend of lower formation energies with larger associated volume of the site was detected. At a concentration of  $x=0.6$ , all sites denoted as "4" and "5" in the unit cell are filled, while the sites "3" are empty. To compare our results to the experimental ones, we calculated the volume change between  $\text{Na}_{0.2}\text{FeF}_3$  and  $\text{Na}_{0.6}\text{FeF}_3$ , based on the assumption that the cathode material is not completely discharged. Between these two concentrations, we calculate a volume expansion of 1.1 % during intercalation of Na, which is in good agreement with the reported near zero-strain behavior.

Fig. 2: Local volume changes in TTB- $\text{Na}_x\text{FeF}_3$ . Left: Volumes of the  $\text{FeF}_6$  octahedra for the two oxidation states of Fe ions. The dashed line connects the respective averages. Right: Average distance between the center of intercalation site and surrounding fluorine ions before and after A-site occupation by Na.

To elucidate the mechanism responsible for the small unit cell volume change, we examined local volume changes in the structure. Formally, during the process of intercalation involving sodium cations, an equivalent quantity of iron ions undergoes an oxidation-state transition from  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$ . This involves a corresponding increase in ionic radius, subsequently leading to an increase in bond lengths between the iron ions and their fluorine-ligand ions. This mechanism is graphically represented in Figure 2 (left), displaying the different octahedron volumes of the two oxidation states. The symmetry-inequivalent Fe sites display on average an increase of 4.5 % in the octahedron volume when an iron ion changes its oxidation state from  $3^+$  to  $2^+$ , which corresponds to a volumetric expansion effect within the unit cell.

For a small global volume expansion of the material, this local volume-increasing effect must be partially compensated. During the intercalation of sodium into the sites, the distance between the center of this volume and the surrounding fluorine ions changes. This change is shown in Figure 2 (right). For both sites "4" and "5", the distance (in the occupied case this corresponds to the Na-F bond length) is smaller after occupation by Na than before. This can be explained from an electrostatic perspective as follows: There is an attraction between the positively charged  $\text{Na}^+$  cations and the negatively charged  $\text{F}^-$  anions, and the intercalated cation reduces the mutual repulsion of neighboring fluorine ions. This reduction in the local volume can partially compensate for the expansion of the iron octahedra, resulting in a small global volume expansion of the unit cell.

Motivated by the consistency of our results with the experiment, we extended the investigation to the intercalation of Li, Na and K in all three tungsten-bronze structures PTB, HTB and TTB. In all cases, an expansion of the fluorine octahedra around the iron ions of decreased oxidation states is observed as described above. Hence, to achieve a low global volume expansion, a similar compensation mechanism as for  $\text{Na}_x\text{FeF}_3$  must take place. In Figure 3 we show the change in

distances between volume center and neighboring fluorine for all site types upon intercalation of A cations. The figure illustrates three factors that influence the change of local volumes:

1. The lengths of the bonds follow a clear trend for all site types: the larger the cation, the greater the bond length to the fluorine ions. In the simplified picture, in which the bond length between ions corresponds to the sum of the ionic radii, this is easy to understand because the ionic radii increase from lithium to potassium.
2. The volume of the intercalation site must allow a reduction in the distances: The small "3"-sites are too small to allow a decrease, as the bond lengths cannot become arbitrarily small. In the larger sites "4", "5" and "6", it is possible that the distance is reduced by the intercalation, even for larger cations.
3. The connection of the intercalation volume to the volume of surrounding  $\text{FeF}_6$  octahedra can influence the global volume change. Both the PTB and TTB structures have sites "4" which have similar volumes in the empty structure. In the PTB structure, these sites share all their faces with the surrounding  $\text{FeF}_6$  octahedra, whereas in the TTB only half of the faces are shared with  $\text{FeF}_6$  octahedra. Due to the expanding  $\text{FeF}_6$  octahedra, the local intercalation volume in PTB cannot contract, whereas for TTB the intercalation of lithium and sodium leads to a reduction of the distances.

Fig. 3: Change in distance between intercalation site center and neighboring fluorine ions before and after intercalation of A cations in tungsten-bronze type compounds.

The described factors lead us to a discussion of the suitability of herein investigated tungsten-bronze structure compounds as zero-strain cathode materials. In the perovskite structure there is no mechanism that compensates for the expansion of the  $\text{FeF}_6$  octahedra, and the structure experiences a large increase in volume upon intercalation of A cations. In the hexagonal tungsten-bronze structure, there is a compensation mechanism for the occupation of sites "6", which leads to a global volume change of 0.5 - 1.5 %, depending on the A cation. However, there is only one site "6" per unit cell, which corresponds to  $x = 1/3$  per formula unit, and therefore only low capacities with simultaneous ZS behavior are achievable. The tetragonal structure is the most promising candidate due to its variety of sites. For TTP the ZS behavior has already been measured experimentally for  $A = \text{Na}$ . We have explained this by our atomistic simulations. Further investigations of this structure are planned, including the investigation of mixed occupations of A cations.

## Photonenenergieabhängigkeit der Photoelektronenspektren des Anthracen-Anions

Aghigh Jalehdoost, Bernd v. Issendorff

Freiburger Materialforschungszentrum,  
Physikalisches Institut

Azene, Ketten aus Benzolringen, sind archetypische organische Halbleiter. Ihre Erforschung ist sowohl von grundlegendem als auch technologischem Interesse; so wurden beispielsweise Effekte wie Singulett-Spaltung oder Triplett-Fusion, die die Effizienz organischer Solarzellen verbessern könnten, in Azenen entdeckt. Trotzdem gibt es hier noch viele offene Fragen, insbesondere in Bezug auf elektronische Relaxationsprozesse in Azenen, einem weiteren für Solarzellen wichtigen Effekt.

Wir haben Anthracen-Anionen in der Gasphase mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. Anionen sind von speziellem Interesse, da hier die elektronische Relaxation mit der Elektronenemission konkurriert, was im Prinzip die Identifikation verschiedener Relaxationskanäle ermöglicht.

Bei dem Experiment werden Anthracenmoleküle in einen Heliumstrom verdampft, der dann eine Überschallexpansion durch eine gepulste Düse erfährt. Die Moleküle werden durch Elektronenstöße negativ geladen, in einem Flugzeit-Massenspektrometer nach ihrer Masse selektiert und im Wechselwirkungsbereich eines Magnetflaschenphotoelektronenspektrometers mit Pulsen eines durchstimmbaren Lasers bestrahlt.

Wir haben Photoelektronenspektren für einen breiten Bereich von Photonenenergien gemessen. Beispiele sind in Abb. 1 dargestellt, wo Spektren für vier verschiedene Photonenenergien gezeigt werden. Man kann zwei Banden beobachten, die der Emission des Elektrons aus dem obersten besetzten Orbital des Anthracen-Anions (dem niedrigsten unbesetzten Orbital des neutralen Moleküls) und aus dem nächst niedrigeren, dem höchsten besetzten Orbital des neutralen Moleküls entsprechen. Im letzteren Fall sind zwei Spin-Zustände des neutralen Moleküls möglich; hier wird der Triplett-Zustand angeregt, der Singulett-Zustand kann nur für deutlich höhere Photonenenergien besetzt werden. Beide Banden weisen eine klare Schwingungsstruktur auf, was zeigt, dass bei der Elektronenemission Vibrationsmoden angeregt werden.

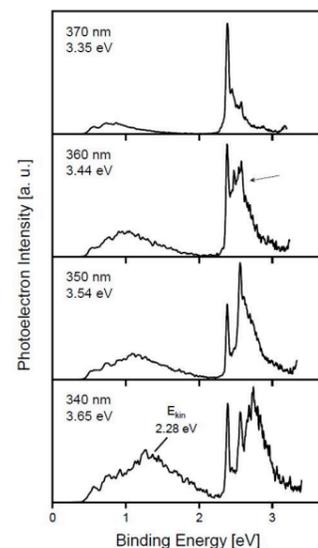


Abb. 1: Photoelektronenspektren des Anthracen-Anions, gemessen bei vier verschiedenen Photonenenergien.

Die Stärke dieser Anregung hängt von der unterschiedlichen Geometrie des Moleküls in seinem anionischen und neutralen Zustand ab; die recht starke Schwingungsanregung der höher liegenden Bande zeigt, dass die Geometrie des Anions und des neutralen Moleküls im Grundzustand recht unterschiedlich ist, während die nur geringe Schwingungsanregung in der Triplett-Bande darauf hinweist, dass das Anion und das angeregte neutrale Molekül fast identische Geometrien haben.

Die Schwingungsanregung insbesondere des Triplett-Bandes ändert sich nun stark mit der Photonenenergie. Bei 3,44 eV wird die Schwingungsanregung viel stärker, was darauf hindeutet, dass hier die Elektronenemission nicht direkt, sondern über eine autoionisierende Anregung erfolgt. Tatsächlich gibt es genau bei dieser Energie eine starke optische Anregung, die als kohärente Überlagerung des H-1  $\rightarrow$  L und des H- $\rightarrow$ L+1 Einzelelektronenübergangs identifiziert werden kann (siehe Abbildung 2 für eine Identifizierung der Orbitale).

L+1		$A_u$
L		$B_{1u}$
H		$B_{3g}$
H-1		$B_{2g}$

Abb. 2: Molekülorbitale von Anthracen. H steht für das höchste besetzte Orbital des neutralen Moleküls, L für das niedrigste unbesetzte Orbital.

Offensichtlich hat das Anion in diesem angeregten Zustand eine andere Gleichgewichtsgeometrie, so dass die vorübergehende Besetzung dieses Zustands zu einer ziemlich starken Schwingungsanregung führt.

Auf der Grundlage ähnlicher plötzlicher Änderungen der Vibrationsanregung in den Photoelektronenspektren konnten im Photonenenergiebereich zwischen 1,13 eV und 4,96 eV acht verschiedene autoionisierende Zustände identifiziert werden. Darüber hinaus konnte anhand des Ausmaßes der Schwingungsanregung gezeigt werden, dass einige der angeregten Zustände innerhalb einer sehr kurzen Zeit (weit unterhalb einer typischen Schwingungsperiode) autoionisieren, während andere viel länger brauchen. Für einige der Anregungen konnte sogar eine bimodale Verteilung der Ionisierungszeiten beobachtet werden, was dadurch erklärt werden könnte, dass die Ionisierung bei diesen angeregten Zuständen nur dann schnell erfolgt, wenn ein bestimmter Schwingungsmodus besetzt ist.

Diese umfassenden Daten können als sehr empfindliche Tests für quantendynamische Berechnungen dienen. Experimentell wird die Studie erweitert werden durch Integration einer temperaturvariablen Ionenfalle in den Aufbau. Diese wird es erlauben, Relaxationsprozesse als Funktion der Temperatur und damit der Schwingungsanregung zu untersuchen. Mit diesem optimierten Aufbau werden auch größere Azene sowie andere organische Moleküle im Detail untersucht werden.

## LITERATUR

[1] A. Jalehdoost and B. von Issendorff, Photon Energy Dependence of the Photoelectron Spectra of the Anthracene Anion: On the Influence of Autodetaching States, *J. Chem. Phys.* 158, 194302 (2023)

## Photon energy dependence of the photoelectron spectra of the anthracene anion

Aghigh Jalehdoost, Bernd v. Issendorff

Freiburg Materials Research Center / Physics Institute

Acenes, chains of benzene rings, are archetypical organic semiconductors. Their study is both of fundamental and technological interest; for example effects like singlet fission or triplet fusion, which might enhance the efficiency of organic solar cells, have been discovered in acenes. Still many open questions exist, especially about electronic relaxation processes in acenes, another effect important for solar cells.

We have studied anthracene anions in gas phase by photoelectron spectroscopy. Anions are of interest as here electronic relaxation competes with electron emission, which in principle permits to disentangle different relaxation channels.

In the experiment, anthracene molecules are evaporated into a stream of helium, which then undergoes a supersonic expansion through a pulsed nozzle. The molecules get negatively charged by electron impact, mass selected in a time-of-flight mass spectrometer, and irradiated by pulses from a tunable laser in the interaction region of a magnetic-bottle type photoelectron spectrometer.

We have measured photoelectron spectra for a broad range of photon energies. Examples are shown in Fig. 1. Here spectra are shown for four different photon energies. One can observe two bands, which correspond to the ejection of the electron from the uppermost occupied orbital of the anthracene anion (which is the lowest unoccupied orbital of the neutral molecule), and from the next lower one, the highest occupied orbital of the neutral. In the latter case two final spin states of the neutral molecule are possible; here the triplet state is probed, the singlet state can be populated only for higher photon energies. Both bands exhibit a clear vibrational structure, which shows that the molecule gets vibrationally excited upon electron emission.

Fig. 1: Photoelectron spectra of the anthracene anion measured at four different photon energies.

Fig. 2: Molecular frontier orbitals of anthracene. H denotes the highest occupied orbital of the neutral molecule, L the lowest unoccupied one.

The strength of this excitation depends on the difference of the geometry of the molecule in its anionic and neutral state; the rather strong vibrational excitation of the lower lying band shows that the geometry of the anion and the ground state neutral molecule are quite different, while the only small vibrational excitation in the triplet band show that the anion and the excited neutral molecule have almost identical geometries.

The vibrational excitation especially of the triplet band now changes strongly with photon energy. At 3.44 eV the vibrational excitation becomes much stronger, which gives evidence that here photoemission is not direct, but happens via an autoionizing excitation. Indeed, exactly at this energy a strong optical excitation is located, which can be identified as a coherent superposition of the H-1  $\rightarrow$  L and the H- $\rightarrow$ L+1 single electron transition (see Figure 2 for an identification of the orbitals).

Obviously in this excited state the anion has a different equilibrium geometry, because of which the transient occupation of this state leads to a rather strong vibrational excitation.

Based on similar sudden changes of the vibrational patterns in the photoelectron spectra in the photon energy region between 1.13 eV and 4.96 eV eight different autoionizing states have been identified. Furthermore, the amount of vibrational excitation could be used to demonstrate that some of the excited states autoionize within a very short time (much below a typical vibrational period), while others take much longer. For some of the excitations even a bimodal distribution of ionization times could be observed, which might be explained by the fact that for these excited states ionization is fast only if a specific vibrational mode is occupied.

This comprehensive data set will serve as a very sensitive test for quantum dynamical calculations. Experimentally, the study will be continued by incorporating a temperature variable ion trap into the setup, which will permit to study the relaxation processes as a function of vibrational excitation. With this optimized setup also larger scenes as well as other organic molecules will be studied in detail.

## Kontinuierliche, wasserfreie Synthese von Oxymethylen Dimethyl Ethern als synthetische Kraftstoffe

Lukas D. Ernst, Felix Hilfinger, Andreas Billion, Andreas Vogel, Ingo Krossing

Finanzierung: Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU).

Oxymethylen-Dimethylether (Abkürzung: OME<sub>n</sub>; CH<sub>3</sub>(-OCH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OCH<sub>3</sub>) sind vielversprechende nachhaltige synthetische Brennstoffe, wenn sie aus CO<sub>2</sub> und grünem H<sub>2</sub> hergestellt werden. Die Diskussion um OME<sub>n</sub> gewinnt an Bedeutung aufgrund ihrer dieselähnlichen Eigenschaften, ihres umweltfreundlichen Verbrennungsverhaltens und der Möglichkeit, einen geschlossenen CO<sub>2</sub>-Zyklus zu etablieren.[1,2] Die Synthese von OME<sub>n</sub> umfasst zwei wesentliche strukturelle Einheiten: Methoxygruppen zur Kettentermination und Oxymethylen (CH<sub>2</sub>O)-Einheiten zur Kettenverlängerung. Verschiedene Syntheserouten nutzen Methanol (MeOH),[3,4] Dimethylether (DME),[5,6] oder Dimethoxymethan (OME<sub>1</sub>) für Methoxygruppen,[2] während Formaldehyd (FA) und FA-Äquivalente als Hauptquelle für Oxymethylen-Einheiten dienen.[3,7–19] Die Wahl des Synthesewegs beeinflusst die Nebenproduktbildung und Energieeffizienz. Wässrige Synthesewege, ausgehend von methanolischen Formaldehydlösungen, bieten kostengünstige Ausgangsmaterialien, erzeugen jedoch viele Nebenprodukte, die eine energieintensive Trennung erfordern.[20–24] Im Gegensatz dazu minimieren nichtwässrige Synthesewege unter Verwendung von 1,3,5-Trioxan (TRI) oder OME<sub>1</sub>/DME die Nebenproduktbildung und vermeiden teure Aufbereitungsverfahren.[23,24] OME<sub>1</sub>, ein Schlüsselvorläufer, wird traditionell durch einen zweistufigen Methanoloxidations- und Kondensationsprozess hergestellt, obwohl Forschung effizientere, einstufige Synthesewege untersucht.[25] Die Reaktion von TRI mit DME hingegen wird kaum berichtet.[5,6,8,26]

Obwohl TRI in diesem Kontext eine häufig verwendete FA-Quelle ist, erfordert die Synthese von FA aus TRI einen hohen Energieaufwand, der die Gesamtprozessenergieeffizienz beeinflusst.[27–29] Modellstudien betonen die Notwendigkeit von Synthesewegen ohne anfängliche TRI-Bildung zur Steigerung der Effizienz. Bemerkenswerterweise stellt die Verwendung von gasförmigem FA, das durch Dehydrierung von MeOH gewonnen wird, einen vielversprechenden, jedoch weniger erforschten Ansatz dar.[14,30]

Die kontinuierliche Synthese, ein aktueller Trend in der Forschung, verbessert die Prozesseffizienz im Vergleich zu traditionellen Batch-Verfahren. Daher haben wir einen völlig neuen kontinuierlichen, nichtwässrigen Prozess entworfen, um OME<sub>n</sub> aus gasförmigem FA und jeweils OME<sub>1</sub> oder DME herzustellen (siehe Abbildung 1).



Abbildung 1: Bild der Demonstrationsanlage

Die katalytischen Systeme spielen eine entscheidende Rolle in der OME<sub>n</sub>-Synthese. Katalysatoren der Supported Ionic Liquid Phase (SILP) vereinen die Vorteile homogener und heterogener Katalyse. Die katalytische Reaktion findet in der sehr aktiven ionischen Flüssigkeit (IL)-Katalysatorschicht statt, die auf der Oberfläche des Trägermaterials immobilisiert ist.[31] Dieses Katalysatordesign ermöglicht eine einfache Handhabung, Trennung und kontinuierliche Anwendung in der Gasphase.[32] Darüber hinaus zeigen SILP-Systeme Vielseitigkeit bei der Abstimmung von Parametern wie der Porengröße des Trägermaterials, den Eigenschaften der IL und der Art der katalytisch aktiven Spezies. Unsere jüngste Arbeit zur Reaktion von OME<sub>1</sub> und FA hebt SiO<sub>2</sub>-basierte SILP-Partikel mit verschiedenen Katalysatoren M[NTf<sub>2</sub>]<sub>x</sub> hervor, wobei x=1 oder 2 und M=H<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup> sowie EMIM[BF<sub>4</sub>] oder EMIM[NTf<sub>2</sub>] als ILs (siehe Abbildung 2).[33]

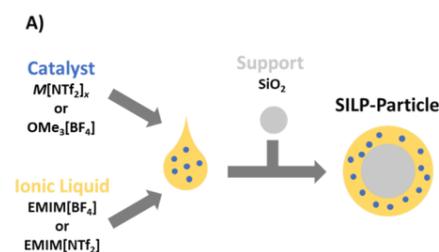


Abbildung 2: Herstellung von SILP-Partikeln[33]

Ein Katalysatorscreening für den kontinuierlichen Prozess zeigte unterschiedliche katalytische Aktivitäten, wobei Cu[NTf<sub>2</sub>] und Co[NTf<sub>2</sub>]<sub>2</sub> aufgrund ihrer hohen FA-Umwandlung und angemessenen OME<sub>1</sub>-Produktion besonders hervorzuheben sind (Abbildung 3).

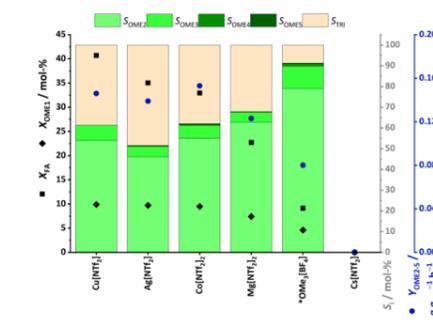


Abbildung 3: Ergebnisse des kontinuierlichen Katalysator-Screenings mit SILP-Katalysatoren und der IL EMIM[NTf<sub>2</sub>].[33]

Die kontinuierliche Gasphasenreaktion von FA mit OME<sub>1</sub> unter Verwendung von SILP-Katalysatoren stellt einen innovativen Ansatz dar und zeigt vielversprechende Ergebnisse für eine effiziente und nachhaltige OME<sub>n</sub>-Produktion.

Von der Verwendung von DME anstelle von OME<sub>1</sub> als Ausgangsmaterial für die Reaktion mit gasförmigem FA in einem kontinuierlichen, nichtwässrigen Prozess wurde zunächst von uns berichtet.[34] Da Zeolithe als saure Katalysatoren bei der OME<sub>n</sub>-Synthese mit TRI hervorgehoben wurden, wurden mehrere Zeolithe mit unterschiedlicher Porengröße, Struktur und Si/Al-Verhältnis untersucht (siehe Abbildung 4).

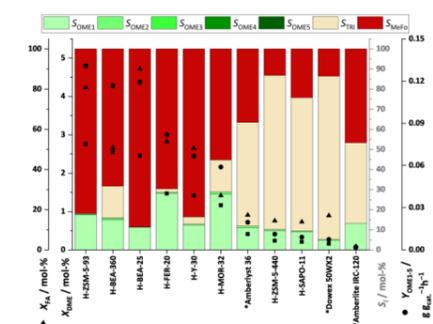


Abbildung 4: Ergebnisse des Katalysator-Screenings nach einer initialen Einstellung mit schnelleren feed gas Strömen.[34]

Die Zeolithe H-ZSM-5-93, H-BEA-360 und H-BEA-25 wurden als aktive Katalysatoren identifiziert, mit DME-Umwandlungsraten (X<sub>DME</sub>) von bis zu 2,76 %.[34], was im Vergleich zur äquivalenten OME<sub>1</sub>-Reaktion eine signifikant geringere Aktivität zeigt. Da jedoch die Reaktion von OME<sub>n</sub> (n > 1) nur durch die OME<sub>1</sub>-Bildung begrenzt ist, könnte durch gleichzeitige Unterdrückung der Bildung von Methylformiat (MeFo) und Erhöhung des DME-Anteils im Eduktgasgemisch mit FA die Selektivität gegenüber OME<sub>n</sub> signifikant gesteigert werden.[34]

## FAZIT

OME<sub>n</sub> als nachhaltiger synthetischer Brennstoff birgt Potenzial für die Dekarbonisierung des Mobilitätssektors. Fortschritte in der Produktions- und Katalysator-technologie sowie Prozessoptimierung tragen dazu bei, OME<sub>n</sub> zu einer vielversprechenden Alternative zu konventionellen fossilbasierten Brennstoffen zu machen. Kontinuierliche Syntheseprozesse, innovative SILP-Katalysatoren und ein Fokus auf Energieeffizienz markieren signifikante Fortschritte auf diesem Gebiet. Mit der für 2025 geplanten ersten europäischen Industrieanlage für den OME<sub>n</sub>-Produktionsprozess unterstreicht der Schwung hin zur hochskalierten OME<sub>n</sub>-Produktion seine Rolle bei der Erreichung globaler Klimaziele.

## LITERATUR

- [1] M. Härtl, D. Pélerin, P. Dworschak, T. Maier, A. Stadler, S. Blochum, K. Gaukel, E. Jacob, G. Wachtmeister in Proceedings (Eds.: J. Liebl, C. Beidl, W. Maus), Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2018, pp. 459–478.
- [2] J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, H. Hasse, *Fuel* 2010, 89, 3315.
- [3] D. Deutsch, D. Oestreich, L. Lautenschütz, P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer, *Chem. Ing. Tech.* 2017, 89, 486.
- [4] J. Zhang, D. Fang, D. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 13589.
- [5] M. Drexler, P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer, *Chem. Ing. Tech.* 2022, 94, 256.
- [6] P. Haltenort, K. Hackbarth, D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer, *Catal. Commun.* 2018, 109, 80.
- [7] F. Mantei, S. Kopp, A. Holfelder, E. Flad, D. Kloeters, M. Kraume, O. Salem, *React. Chem. Eng.* 2023.
- [8] M. Drexler, P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer, S. A. Karakoulia, K. S. Triantafyllidis, *Catal. Today* 2022.
- [9] P. Endres, T. Schuett, J. Kimmig, S. Zechel, M. D. Hager, R. Geitner, U. S. Schubert, *Chem. Eur. J.* 2023, 29, e202203776.
- [10] L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Haltenort, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, *Fuel Process. Technol.* 2017, 165, 27.
- [11] A. Fink, C. H. Gierlich, I. Delidovich, R. Palkovits, *ChemCatChem* 2020, 12, 5710.
- [12] F. Liu, T. Wang, Y. Zheng, J. Wang, *J. Catal.* 2017, 355, 17.
- [13] Y. Zheng, Q. Tang, T. Wang, Y. Liao, J. Wang, *Chem. Eng. Technol.* 2013, 36, 1951.
- [14] M. Ouda, G. Yarce, R. J. White, M. Hadrich, D. Himmel, A. Schaadt, H. Klein, E. Jacob, I. Krossing, *React. Chem. Eng.* 2017, 2, 50.
- [15] N. Schmitz, F. Homberg, J. Berje, J. Burger, H. Hasse, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54, 6409.

[16] J. Voggenreiter, J. Burger, *Chem. Ing. Tech.* 2021, 93, 844.

[17] X. Li, J. Cao, M. A. Nawaz, D. Liu, *Fuel* 2021, 289, 119867.

[18] A. Peter, S. M. Fehr, V. Dybbert, D. Himmel, I. Lindner, E. Jacob, M. Ouda, A. Schaadt, R. J. White, H. Scherer et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 9461.

[19] A. Peter, G. Stebens, J. F. Baumgärtner, E. Jacob, F. K. Mantei, M. Ouda, I. Krossing, *ChemCatChem* 2020, 12, 2416.

[20] F. Mantei, R. E. Ali, C. Baensch, S. Voelker, P. Haltenort, J. Burger, R.-U. Dietrich, N. von der Assen, A. Schaadt, J. Sauer et al., *Sustainable Energy Fuels* 2022, 6, 528.

[21] K. Hackbarth, P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer, *Chem. Ing. Tech.* 2018, 90, 1520.

[22] M. Ouda, F. K. Mantei, M. Elmehlawy, R. J. White, H. Klein, S.-E. K. Fateen, *React. Chem. Eng.* 2018, 3, 277.

[23] Q. Wu, Y. Guo, J. Shang, D. Shi, Y. Zhang, K. Chen, H. Li, Y. Zhao, Q. Jiao, *Chem. Eng. Sci.* 2022, 253, 117521.

[24] H.-J. Arpe, *Industrielle organische Chemie. Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.

[25] A. T. To, T. J. Wilke, E. Nelson, C. P. Nash, A. Bartling, E. C. Wegener, K. A. Unocic, S. E. Habas, T. D. Foust, D. A. Ruddy, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020, 8, 12151.

[26] C. F. Breitzkreuz, N. Hevert, N. Schmitz, J. Burger, H. Hasse, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, 61, 7810.

[27] T. Grützner, H. Hasse, N. Lang, M. Siegert, E. Ströfer, *Chem. Eng. Sci.* 2007, 62, 5613.

[28] X. Wang, Z. Duan, R. Wei, Q. Lei, H. Chen, *Catal. Lett.* 2023.

[29] J. Masamoto, K. Hamanaka, K. Yoshida, H. Nagahara, K. Kagawa, T. Iwaisako, H. Komaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 2102.

[30] M. Merko, G. W. Busser, M. Muhler, *ChemCatChem* 2022, 14.

[31] A. Billion, A. Vogel, J. Schulte, H. Scherer, I. Krossing, *ChemCatChem* 2023, 15.

[32] J. M. Marinkovic, A. Riisager, R. Franke, P. Wasserscheid, M. Haumann, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, 58, 2409.

[33] A. Billion, A. Vogel, J. Schulte, H. Scherer, I. Krossing, *ChemCatChem* 2023, 15.

[34] A. Billion, J. Schulte, A. Vogel, F. Hilfinger, I. Krossing, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 2023, e2306862.

## Continuous Anhydrous Synthesis of Oxymethylene Dimethyl Ethers as synthetic fuels

Lukas D. Ernst, Felix Hilfinger, Andreas Billion, Andreas Vogel, Ingo Krossing

Financing: Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU).

Oxymethylene dimethyl ethers (OME<sub>n</sub>; CH<sub>3</sub>(-OCH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OCH<sub>3</sub>) are promising sustainable synthetic fuels when produced from CO<sub>2</sub> and green H<sub>2</sub>. The discussion around OME<sub>n</sub> gains significance due to their diesel-like properties, environmentally friendly combustion behavior, and closed CO<sub>2</sub> cycles, preventing atmospheric CO<sub>2</sub> enrichment.[1,2] This article provides a comprehensive overview of OME<sub>n</sub> production technologies, focusing on advancements, challenges, and the role of OME<sub>n</sub> in decarbonizing the mobility sector. The synthesis of OME<sub>n</sub> involves two essential structural units: methoxy groups for chain termination and oxymethylene (CH<sub>2</sub>O) units for chain elongation. Various routes utilize methanol (MeOH),[3,4] dimethyl ether (DME),[5,6] or dimethoxymethane (OME<sub>1</sub>) for methoxy groups,[2] while formaldehyde (FA) and FA-equivalents serves as the primary source for oxymethylene units.[3,7–19] The choice of synthesis route impacts byproduct formation and energy efficiency. Aqueous synthesis routes, starting from methanolic formaldehyde solutions, offer cost-effective starting materials but produce significant byproducts, necessitating energy-intensive separation.[20–24] In contrast, anhydrous synthesis routes, using 1,3,5-trioxane (TRI) or OME<sub>1</sub>/DME, minimize byproduct formation, avoiding expensive workup procedures.[23,24] OME<sub>1</sub>, a key precursor, is traditionally produced through a two-step methanol oxidation and condensation process, though research is exploring more efficient, single-step synthesis routes.[25] The reaction of TRI with DME however, is scarcely reported.[5,6,8,26]

While TRI in this context is a commonly used FA source, the synthesis from FA out of TRI demands high energy input, impacting overall process energy efficiency.[27–29] Modeling studies emphasize the need for synthesis routes without initial TRI formation to enhance efficiency. Notably, the use of gaseous FA, obtained through dehydrogenation of MeOH, emerges as a promising but less-explored approach.[14,30] Continuous synthesis, a recent trend, enhances process efficiency compared to traditional batch processes. Therefore, we designed a brand new continuous, anhydrous process to produce OME<sub>n</sub> out of gaseous FA and OME<sub>1</sub> or DME, respectively (see Figure 1).[33]

Figure 1: Picture of demonstration plant

The catalytic systems play a crucial role in OME<sub>n</sub> synthesis. Supported Ionic Liquid Phase (SILP) catalysts, combining the advantages of homoge-

neous and heterogeneous catalysis. The catalytic reaction takes place in the very active ionic liquid (IL) catalyst layer, which is immobilized on the surface of the support.[31] This catalyst design allows easy catalyst handling, separation and continuous gas-phase application.[32] Furthermore, SILP systems demonstrate versatility in tuning such as the pore size of the carrier material, the properties of the IL and the nature of the catalytic active species. Our recent work for the reaction of OME<sub>1</sub> and FA highlights SiO<sub>2</sub>-based SILP particles with various catalysts M[NTf<sub>2</sub>]<sub>x</sub>, with x = 1 or 2 and M = H<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> and EMIM[BF<sub>4</sub>] or EMIM[NTf<sub>2</sub>] as IL's (see Figure 2).[33]

Figure 2: A) SILP-catalyst preparation.[33]

A catalyst screening for the continuous process revealed varying catalytic activities, with Cu[NTf<sub>2</sub>] and Co[NTf<sub>2</sub>]<sub>2</sub> standing out for their high FA conversion and reasonable OME<sub>1</sub> production (see Figure 3).

Figure 3: Results of the continuous catalyst screening with SILP-catalysts containing the IL EMIM[NTf<sub>2</sub>].[33]

The continuous gas-phase reaction of FA with OME<sub>1</sub> using SILP-catalysts represents a novel approach, showing promise for efficient and sustainable OME<sub>n</sub> production. Using DME instead of OME<sub>1</sub> as starting material for the reaction with gaseous FA in a continuous, anhydrous process has been investigated by us first.[34] Because zeolites as acidic catalyst has been highlighted in OME<sub>n</sub> synthesis with TRI, multiple zeolites with different pore size, structure and Si/Al ratio have been investigated (see Figure 4).

Figure 4: Results of the catalyst screening were measured after an initial catalyst adjustment time with higher feed gas flows.[34]

The zeolites H-ZSM-5-93, H-BEA-360 and H-BEA-25 were identified as active catalysts with DME conversions XDME of up to 2.76 %.[34] showing significantly lower activity compare to the equivalent OME<sub>1</sub> reaction. However, since the reaction of OME<sub>n</sub> (n > 1) is only limited by the OME<sub>1</sub> formation, increasing the share of DME in the feed gas mixture with FA, the selectivity toward OME<sub>n</sub> could be significantly increased by simultaneously suppressing the formation of Methylformate (MeFo).[34]

## CONCLUSION

OME<sub>n</sub>, as a sustainable synthetic fuel, holds promise in decarbonizing the mobility sector. Advances in production technologies, catalytic systems, and process optimization contribute to making OME<sub>n</sub> a viable alternative to conventional fossil-based fuels. Continuous synthesis processes, innovative SILP-catalysts, and a focus on energy efficiency mark significant strides in the field. With the first European industrial process plant planned for 2025, the momentum towards scaling up OME<sub>n</sub> production underscores its role in achieving global climate goals.

## Polymer-Elektrodenmaterial für einen Aluminium-Akkumulator mit hoher Kapazität

Gauthier Studer, Alexei Schmidt, Jan Büttner, Maximilian Schmidt, Anna Fischer, Ingo Krossing, Birgit Esser

Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) über das Projekt „Aluminum- and magnesium-organic polymer-based batteries“ (AMPERE, ID 441215516) im Schwerpunktprogramm „Polymer-based Batteries“ (SPP 2248)

Angeführt durch die Projektgruppen von Prof. Birgit Esser und Prof. Ingo Krossing wurde mit Unterstützung der Projektgruppe von Prof. Anna Fischer eine organische Polymerelektrode für eine wiederaufladbare Aluminium-Metall-Batterie entwickelt und untersucht. Das System besteht durch die abschließliche Verwendung gut verfügbarer Elemente und weist die höchste bekannte Leistungsfähigkeit einer Aluminium-Polymer-Zelle auf.

Das AMPERE Projekt befasst sich mit wiederaufladbaren Batterien bestehend aus einer organischen positiven Elektrode und einem multivalenten Metall als negative Elektrode. Multivalente Metalle können mehrere Elektronen pro Atom speichern. Magnesium speichert beispielsweise zwei und Aluminium sogar drei Elektronen. Damit können diese Metalle ihre Nachteile gegenüber Lithium, die sich aus größerem Volumen und Gewicht, sowie dem höheren Redoxpotential ergeben, teilweise kompensieren. Der größte Vorteil ist die hohe volumetrische Kapazität, besonders aber die gute Verfügbarkeit. Aluminium ist das häufigste Metall in der Erdkruste! Hier liegt auch das Potenzial von Polymer-Elektrodenmaterialien. Deren Elemente (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel) sind häufig und die Synthese erfordert keine hohen Temperaturen. Die gängigen Elektrolyte auf Basis ionischer Flüssigkeiten enthalten zusätzlich nur das ebenfalls häufige Element Chlor.

Während der ersten Förderperiode des SPP 2248 hat die Esser Gruppe im Austausch mit der Krossing Gruppe ein Phenothiazin-basiertes Polymer in einer quervernetzten Form (X-PVMPT, quervernetztes Poly(3-vinyl-N-methylphenothiazin)) als ein Polymer-Elektrodenmaterial für Aluminium-Organik Batteriezellen mit einer hohen spezifischen Kapazität entwickelt. [1]

Dies war der erste Bericht über einen reversiblen Zwei-Elektronen-Redoxprozess für ein Phenothiazin-basiertes Batterieelektrodenmaterial, der vermutlich durch den ionischen- Flüssigkeits-Elektrolyten ermöglicht wurde. Die Polymer-Elektroden zeigten eine ausgezeichnete Stabilität, wobei 5000 Zyklen bei einer Rate von 10C und 88 % Retention der anfänglichen Kapazität erreicht wurden. Bezüglich der drei kombinierten Parameter Entladespannung, spezifische Kapazität und Retention der Kapazität bei hohen C-

Raten, sind die berichteten XPVMPT-Elektroden allen bekannten organischen Polymer-Elektrodenmaterialien überlegen.

Das Polymermaterial wird zusammen mit dem etablierten Chloroaluminat-Elektrolyten bestehend aus [EMIm]Cl (EMIm = Ethylmethylimidazolium) und  $\text{AlCl}_3$  in einem molaren Verhältnis von 1:1,5 verwendet. Während in Lithium-Zellen mit einem  $\text{LiPF}_6$ /Carbonat-basiertem Elektrolyten nur der erste Redoxprozess jeder MPT-Einheit reversibel ist, [2] sind in der Aluminiumzelle beide Redoxstufen reversibel nutzbar, wodurch die spezifische Kapazität der positiven Elektrode deutlich erhöht wird. (Abb. 1a) Die Anionen  $[\text{AlCl}_4]^-$  und  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  des Elektrolyten werden beim Laden in die X-PVMPT-Elektrode bei durchschnittlichen Potentialen von 0,81 und 1,65 V vs.  $\text{Al}/\text{Al}^{3+}$  auch bei hohen Raten mit hoher Reversibilität eingelagert. Das Dialuminium-Anion ist dabei entscheidend für das effiziente Abscheiden reversible Auflösen von Aluminium.

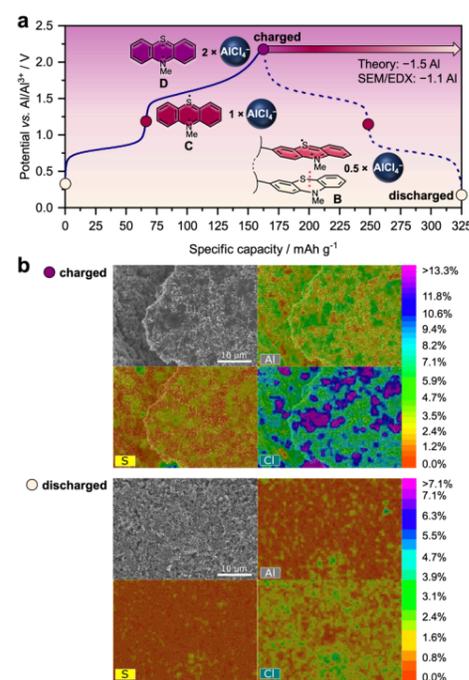


Abb. 1: a) Lade-/Entladeprofil einer Al/X-PVMPT Zelle (0,5C, nach Formierung) mit korrelierten Redoxzuständen. b) REM-Aufnahmen und EDX-Analyse der abgESPülten XPVMPT-Elektroden.

Quantenchemische Rechnungen angeleitet von I. Krossing haben dabei geholfen die Zuordnungen der Prozesse in den elektrochemischen Experimenten zu treffen und zu bestätigen, dass jede MPT-Einheit des XPVMPT zum Dikation oxidiert werden kann. Sie gaben weiterhin Erkenntnisse zur Wechselwirkung benachbarter MPT-Gruppen und der Stabilisation der oxidierten Stufen durch  $\pi^*\pi^*$  Interaktion. [3] Es gibt eine Zwischenstufe bei der ersten Redoxstufe, bei der nur jede zweite MPT-Einheit zum Radikal-Kation oxidiert ist. Dies verringert die Differenz zwi-

schon den beiden Redoxpotentialen von 1,22 V (DFT-Rechnung für ein einzelnes MPT) zu 0,76 V (CV Experiment).

Experimentell waren spezifische Kapazitäten bis zu  $167 \text{ mAh g}^{-1}$  von theoretisch  $221 \text{ mAh g}^{-1}$  (2-Elektronen-Redoxprozess für jede MPT-Einheit) im Polymer erreichbar. Die Redoxprozesse waren gut unterscheidbar und zeigten, auch bei hohen C-Raten, eine geringe Potentialhysterese zwischen Laden und Entladen. Dabei hat das Plateau bei niedrigerem Potential einen deutlich geringeren Anteil. Zusammen lässt das vermuten, dass im entladenen Zustand jede zweite MPT-Einheit weiterhin einfach oxidiert ist.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analytik (Abb. 1b) in Kooperation mit der Fischer Gruppe wurde die Einlagerung von Chloroaluminaten in die Polymerelektrode bestätigt. Die Differenz zwischen den bestimmten Al/S-Verhältnissen des geladenen und ungeladenen Zustandes war deutlich geringer als für die vollständige Entladung erwartet. Die entladene Elektrode enthielt auch nach dem Abspülen mit o-Difluorbenzol deutliche Mengen Al und Cl. Dies deutet auf die Bildung einer Elektroden-Interphase hin.

Auch wenn die verwendete Raumtemperatur-ionische-Flüssigkeit sehr leistungsfähig ist, leidet sie an hoher Viskosität und daher an einer verringerten Leitfähigkeit. Es wurde durch ratenabhängige Cyclovoltammetrie gezeigt, dass die Diffusion einen kleinen Beitrag zum Zellwiderstand hat. Die Diffusionskoeffizienten für die Anioneneinlagerung wurde mittels GITT-Technik auf  $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  für das erste Anion pro Redoxeneinheit bestimmt. Für das zweite Anion ist der Koeffizient bis zu einer Größenordnung kleiner. Um die Viskosität zu verringern, wurde in der Krossing Gruppe untersucht, ob es ein geeignetes organisches Lösungsmittel gibt, das mit den stark lewissauren Chloroaluminaten kompatibel und im erforderlichen Potentialfenster stabil ist. In vorläufigen Versuchen wurde die Kompatibilität der höher fluorierten Benzole 1,2,3-Trifluorbenzol, 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol und Pentafluorbenzol gegenüber dem Elektrolyten und den elektrochemischen Bedingungen bei Stromdichten von  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  über 500 Zyklen gezeigt. 1,2-Difluorbenzol, Fluorbenzol und Benzol zeigten Verunreinigungen nach der Zyklierung und/oder erhöhte Überpotentiale. Der positive Effekt auf die Viskosität des IL-Elektrolyten durch geringere Überpotentiale wurde für die Zugabe von Mono-, 1,2,3Tri- und Pentafluorbenzol, sowie Benzol beobachtet. Das könnte auch gestatten, günstigere Kationen, die feste Chloroaluminat bilden, einzusetzen und sie flüssig zu halten. Durch die Verdünnung könnte man auch die IL-Menge und damit Kosten reduzieren.

Das AMPERE Projekt erhält drei weitere Jahre Förderung und wird im Zeitraum 2024-2026 fortgesetzt. Dabei wird das Projekt um Calcium als weiteres negatives Elektrodenmaterial erweitert, welches die Forschung an wiederaufladbaren Magnesiumbatterien unterstützt. Das oberste Ziel ist die Entwicklung von Batterien basierend

auf diesen drei Metallen ohne die Verwendung eines Überschusses an Metall. Dafür müssen die ionisierten Polymerelektrodenmaterialien synthetisiert und verarbeitet werden. Die Elektrolyte müssen gegebenenfalls mit einem Zusatz versehen werden, welcher eine sich erneuernde Elektroden-Interphase bilden kann.

## LITERATUR

- [1] G. Studer, A. Schmidt, J. Büttner, A. Fischer, I. Krossing, B. Esser, Energy Environ. Sci., 16, 3760 (2023).
- [2] F. Otteny, B. Esser et al., Adv. Energy Mater., 8, 1802151 (2018).
- [3] Kolek, M., Esser B. et al., Energy Environ. Sci., 10, 2334–2341 (2017).

## Polymer electrode material for a high-capacity rechargeable aluminium battery

Gauthier Studer, Alexei Schmidt, Jan Büttner, Maximilian Schmidt, Anna Fischer, Ingo Krossing, Birgit Esser

Founded by the German Research Foundation (DFG) through the Project „Aluminum- and magnesium-organic polymer-based batteries“ (AMPERE, ID 441215516) in the Priority Program „Polymer-based Batteries“ (SPP 2248)

Lead by the Groups of Prof. Birgit Esser and Prof. Ingo Krossing, an organic polymer electrode for a rechargeable aluminium metal battery was developed and characterised in cooperation with the group of Prof. Anna Fischer. The system impresses with the exclusive use of highly available elements and has the best known performance of any aluminium polymer cell.

The AMPERE project is dealing with rechargeable batteries consisting of an organic positive electrode material (PEM) and a multivalent metal as the negative electrode. Multivalent metals can store multiple electrons per atom. Magnesium, for example, stores two and aluminium even three electrons. This way those metals can partially overcome the downsides respecting lithium coming with greater size and weight, as well as higher redox potentials. The biggest advantage is large capacity per volume and especially the high abundance. Aluminium is the most abundant metal in the Earth's crust! Here also lies the potential of the organic polymer electrode material. Its elements (carbon, hydrogen, nitrogen, oxygen and sulfur) are abundant and the synthesis does not involve high temperatures. Common ionic liquid electrolytes additionally contain the also abundant element chlorine.

The Esser Group has developed a phenothiazine-based polymer in its cross-linked form (X-PVMPT, crosslinked poly(3-vinyl-N-methylphenothiazine)) as PEM for an Al-organic battery with high specific capacity within the 1st funding

period of the SPP 2248 in exchange with the Crossing Group. [1]

This was the first report of a reversible two-electron redox process for a phenothiazine-based battery electrode material, probably enabled by the ionic liquid electrolyte. The polymer electrodes showed an excellent cycling stability, where 5,000 cycles at 10C rate proceeded with 88% retention of the initial specific capacity. Regarding the three combined parameters discharge voltage, specific capacity and capacity retention at fast C-rates, the X-PVMPT-electrodes reported outperform all other known organic PEMs in AIBs.

The polymer material is used along the established chloroaluminate ionic liquid electrolyte consisting of [EMIm]Cl (EMIm = ethyl methyl imidazolium) and AlCl<sub>3</sub> in a molar ratio of 1:1.5. While in Li-organic batteries with LiPF<sub>6</sub>/carbonate-based electrolytes, only the first redox process of each MPT unit could be reversibly addressed, [2] in the aluminium cell both redox processes of each unit could be used, which significantly increased the specific capacity of the positive electrode (Fig. 1a). The electrolyte contains [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> and [Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup> ions that can be inserted in X-PVMPT-based electrodes at average charge potentials of 0.81 and 1.65 V vs. Al/Al<sup>3+</sup> with high reversibility and at fast charge/discharge rates. The dialuminium ion seems further crucial for an efficient Al plating and stripping.

*Fig. 1: a) Charge/discharge profile of an Al|XPVMPT cell (0.5C, after preconditioning) with correlated oxidation states. b) SEM images and EDX mapping of rinsed XPVMPT electrodes.*

Quantumchemical calculations coached by I. Crossing helped to confirm the process assignments in the electrochemical experiments and that redox-active MPT subunits of X-PVMPT can be oxidised to a dication under the given conditions. They also gave insights to the interaction of adjacent MPT groups and the stabilisation of the oxidised states via  $\pi^*-\pi^*$ -interaction. [3] There is an intermediate state in the first oxidation where every other MPT unit oxidised to the radical cation, lowering the difference between the two redoxpotentials from 1.22 V (DFT calculated for a single MPT) to 0.76 V (CV experiment).

Experimental specific capacities of up to 167 mAh g<sup>-1</sup> from theoretical 221 mAh g<sup>-1</sup> (two-electron redox process of each MPT unit) were accessible. The redox processes are well distinguishable with a small voltage hysteresis between charge and discharge, even at high C-rates. Here the plateau at the lower potential has a significantly lower share. In combination, this suggests that in the discharged state every second MPT unit is still monooxidised.

Electron imaging (SEM) and EDX analysis (Fig. 1b) were performed in cooperation with the Fischer Group and confirmed the intercalation of chloroaluminates in the polymer electrode upon charging. The difference of the determined Al/S

ratios between charged und discharged state was significantly lower than expected for the full discharge. The discharged electrode still contained Al and Cl after rinsing with odifluorobenzene. This suggests that an electrode interphase has formed.

Although the used room temperature ionic liquid showed high performance, it suffers from higher viscosities and therefore lowered conductivities. It was shown in scan rate dependent cyclic voltammetry experiments, that diffusion has a minor contribution to the cells resistance. Diffusion coefficients for the anion insertion were determined by the GITT technique to 10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> for the first anion per redox center. For the second anion the coefficient is up to a magnitude smaller. To counteract the higher viscosity, the Crossing Group investigated if there are suitable organic solvents compatible with the demanding highly Lewis acidic chloroaluminate media and stable in the required electrochemical window. In preliminary experiments included in the paper, we demonstrated the compatibility of the higher fluorinated benzene derivatives 1,2,3-tri-, 1,2,3,4-tetra- and pentafluorobenzene towards the electrolyte and the cycling conditions in symmetrical cells at current densities of up to 1.00 mA cm<sup>-2</sup> for over 500 cycles. 1,2-difluorobenzene, fluorobenzene and benzene showed impurities post cycling and/or larger overpotentials. The positive effect on the viscosity of the IL electrolyte was demonstrated by lower deposition and dissolution overpotentials observed upon addition of mono-, 1,2,3-tri- and pentafluorobenzene, as well as benzene. This might allow to include also benign cations that form solid [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> or [Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup> salts and keep them liquid in the desired temperature-range. It may also be possible to reduce the IL-amount and therefore costs.

The AMPERE project has received further 3 years of founding and will be continued in the period 2024 – 2026. The project is expanded by calcium as another negative electrode material complementing the research on rechargeable magnesium batteries. The final goal is to develop batteries based on these three metals without a metal excess. Therefore, the ionised polymer electrode materials have to be synthesised and processed and the electrolytes have to be modified by additives that form a reassembling electrode interphase.

## Aufklärung der energetischen Bedingungen von Perowskit-Solarzellen: Eine Kombination aus 2D-Drift-Diffusions-Simulationen und Photoelektronenspektroskopie mit konischem Querschnitt

Clemens Baretzky<sup>1,2</sup>, Clément Maheu<sup>3</sup>, Markus Frericks<sup>3</sup>, TThomas Mayer<sup>3</sup>, Uli Würfel<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Freiburger Materialforschungszentrum (FMF), Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg, Deutschland

<sup>2</sup> Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE), Heidenhofstraße 2, 79110 Freiburg, Deutschland

<sup>3</sup> Labor für Oberflächenwissenschaften, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, Otto-Berndt-Strasse 3, 64287 Darmstadt, Deutschland

### KOOPERATIONSPARTNER

- Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
- Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme Freiburg
- Technische Universität Darmstadt

### FINANZIERUNG

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) innerhalb des Schwerpunktprogramms 2196 (Projektnummer 423746744, Projekt INTERROGATE)

In dieser Arbeit kombinierten wir 2D numerische Drift-Diffusions-Simulationen mit Tapered Cross Section – Photoelektronenspektroskopie (TCS-PES) Messungen, um das elektrostatische Potenzial innerhalb der Perowskit-Solarzelle (PSC) mit hoher räumlicher Auflösung zu erfassen, siehe Abbildung 1. Dies ermöglicht es, das Banddiagramm der Solarzellstruktur zu konstruieren[1].

Unsere Studie nutzte TCS-PES und untersuchte Perowskit-Solarzellen mit der Struktur: Au | Spiro-OMeTAD | Perowskit | m-TiO<sub>2</sub> | c-TiO<sub>2</sub> | SnO<sub>2</sub> [2]. Die Methode basiert auf dem Wissen, dass die Energielücke zwischen Kernniveaus und Bandkanten für jedes Material konstant bleibt. Daher spiegeln die Verschiebungen bei unveränderter chemischer Zusammensetzung der Bindungsenergie die Verschiebungen der Valenzbandkante wider und sind auf elektrostatische Potentialschwankungen entlang des konischen Querschnitts zurückzuführen. Die gemessenen Verschiebungen der Bindungsenergie für Au4f<sub>7/2</sub>, C1s, Pb4f<sub>7/2</sub>, Ti2p<sub>3/2</sub> und Sn3d<sub>5/2</sub> sind in Abbildung 2 a) dargestellt.

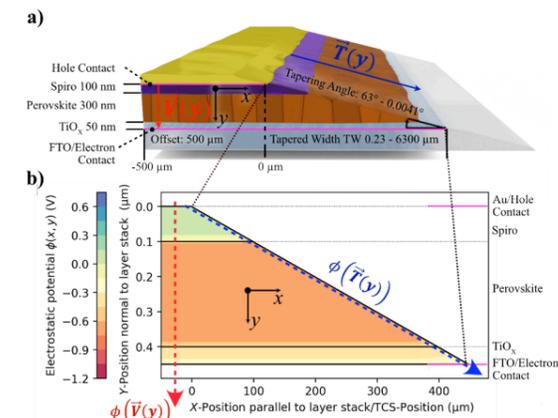


Abb. 1: (a) Schema der in der Simulation verwendeten Geometrie des abgeschrägten Querschnitts. (b) 2d-Karte des simulierten elektrostatischen Potentials der abgeschrägten Struktur. Unterhalb von 0  $\mu\text{m}$  auf der x-Achse bezieht sich auf die vollständige Solarzelle. Auf der x-Achse von 0 bis 440  $\mu\text{m}$  bezieht sich auf den abgeschrägten Teil der Solarzelle (d.h. abgeschrägte Breite von 440  $\mu\text{m}$ ). Es ist ein Aspektverhältnis von fast 1:1000 zwischen der y-Achse und der x-Achse vorhanden. Mit Genehmigung reproduziert [1].

Numerische 2D-Drift-Diffusions-Simulationen wurden verwendet, um die Verschiebungen der Bindungsenergie in Perowskit-Solarzellen zu verstehen, Abbildung 1 b). Unsere Methode beinhaltet die Erstellung einer abgeschrägten Geometrie basierend auf Literaturwerten und die Anpassung der Beleuchtungsstärken, wie in Abbildung 2 gezeigt. Dieser Ansatz half uns, das elektrostatische Potenzial entlang des abgeschrägten Abschnitts der Solarzelle zu erschließen, was der mit der TCS-PES-Methode identifizierten Verschiebungen der Bindungsenergie entspricht.

Unsere Simulationen konzentrierten sich ausschließlich auf die elektronischen Eigenschaften jeder Schicht und ignorierten potenzielle chemische Veränderungen an den Grenzflächen. Wir fanden eine starke Korrelation von Bandverbiegungen, die in den Simulationen beobachtet wurden, mit den Verschiebungen der Bindungsenergie (BE). Dies deutet darauf hin, dass diese Verschiebungen hauptsächlich auf Änderungen des elektrostatischen Potentials zurückzuführen sind. Insbesondere beobachteten wir eine abwärts gerichtete Bandverbiegung von 0,75 eV an der Grenzfläche von Spiro-OMeTAD und Perowskit und eine aufwärts gerichtete Verbiegung von 0,15 eV an der Grenzfläche von Perowskit und TiO<sub>2</sub>.

Darüber hinaus wurde unter dunklen und hellen Bedingungen ein Gesamtunterschied von 0,81 eV in den Verschiebungen der BE des Sn3d<sub>5/2</sub>-Kernniveaus beobachtet. Eine Verschiebung des elektrostatischen Potentials von 0,81 eV, die zuvor an der Spiro-OMeTAD | Perowskit-Grenzfläche geschätzt wurde, legt nahe, dass die Hauptverschiebung des elektrostatischen Potentials unter Beleuchtung an dieser Grenzfläche auftritt

– eine Schlussfolgerung, die durch unsere Simulationen stark unterstützt wird (siehe Abbildung 2 b).

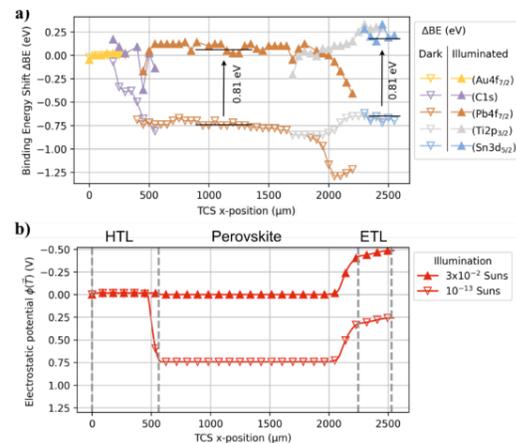


Abb. 2 a) Experimentelle Verschiebungen der Bindungsenergie ( $BE_{refS} - BE$ ) wie sie aus XPS-Linienscans der Kernniveaus von  $Au4f_{7/2}$ ,  $C1s$ ,  $Pb4f_{7/2}$ ,  $Ti2p_{3/2}$ , und  $Sn3d_{5/2}$  abgeleitet wurden. Sie zeigen jeweils das elektrostatische Potenzial über der Kontaktschicht (gelb), dem HTL (lila), der Perovskitschicht (braun) und dem ETL (grau und hellblau). Für jede neue Schicht wurde die gesamte BE-Differenz als Ausgangspunkt für die nächste Schicht verwendet. b) Simuliertes elektrostatisches Potenzial in „Dunkelheit“ ( $10^{-13}$  Sonnen) und unter Beleuchtung ( $3 \times 10^{-2}$  Sonnen). Mit Genehmigung reproduziert[1]

In Anbetracht der guten Übereinstimmung zwischen der Messung und der Simulation des elektrostatischen Potentials auf dem abgeschrägten Teil haben wir numerische 2D-Drift-Diffusions-Simulationen verwendet, um eine Schlüsselfrage zu untersuchen: Wie genau spiegeln die Verschiebungen der Bindungsenergie, die in Studien zum konischen von Perovskit-Solarzellen beobachtet wurden, die Bandverbiegung in den ungestörten Abschnitten dieser Strukturen wider? Diese Frage ist besonders relevant angesichts der veränderten Struktur im TCS: ein Querschnitt mit hohem Seitenverhältnis (bis zu einem Verhältnis von Dicke zu Breite von 1:1000), der von der vollständigen Zellarchitektur abweicht. Dies wirft Unsicherheiten darüber auf, ob die Bandstrukturen in diesen verjüngten Bereichen die Bedingungen zwischen den Kontakten und an den verborgenen Grenzflächen eines flachen Bauelements genau wiedergeben.

Unsere Simulationen führten zu einer wichtigen Schlussfolgerung: Für eine gute Übereinstimmung ist es wichtig, dass die potenziellen Raumladungsbereiche innerhalb des Bauelements minimal bleiben. Während sich die TCS-PES-Methode bei PSCs mit dotierten Perovskiten als wirksam erwiesen hat, stellt ihre Anwendung auf eine breitere Palette von Materialien eine Herausforderung dar.

Wir haben diese Diskrepanz weiter untersucht, indem wir das elektrostatische Potenzial an der Grenzfläche zwischen Perovskit und Spiro-

OMeTAD in einem simulierten Bauelement untersucht und Modelle mit einem schmalen Taper (230 nm) und einem breiten Taper (450  $\mu\text{m}$ ) verglichen. Unsere Ergebnisse zeigen, dass sich die Raumladungszone bei der schmaleren Verjüngung in die Perovskitschicht hinein erstreckt, was den Erwartungen auf der Grundlage einer typischen Querschnittsanalyse entspricht. Im Gegensatz dazu entwickelt sich die Raumladungszone in der breiteren Verjüngung nicht vollständig, was dem entspricht, was in einem vollständigen Bauelement zu beobachten ist. Dies wird auf die geringere Dicke der Spiro-OMeTAD-Schicht in der Nähe der Grenzfläche zurückgeführt, ein Phänomen, das in Abbildung 3 dargestellt ist.

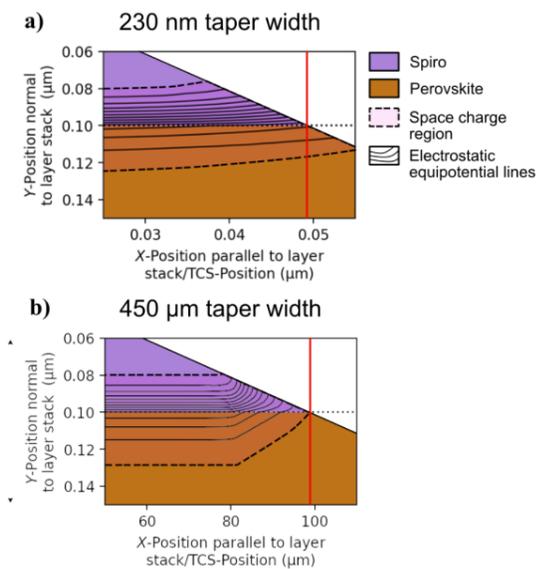


Abb. 3: Raumladungszone an der Grenzfläche Perovskit | Spiro-OMeTAD für ein simuliertes Bauelement mit einer kleinen (230 nm) (a) und einer großen (450  $\mu\text{m}$ ) Breite (b) mit Verjüngung. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der x-Achse zwischen a) und b). Reproduziert mit Genehmigung[1]

Es wurde jedoch auch festgestellt, dass die innovative TCS-PES bei großen Breiten und herkömmlichere Ansätze zur Untersuchung verborgener Grenzflächen durch sequenzielle Ablagerung eines Kontaktmaterials auf die gleiche Weise simuliert werden können und ähnliche Ergebnisse liefern. Diese Gleichwertigkeit wurde durch den Vergleich der elektrostatischen Potentiale an verschiedenen Punkten entlang des TCS mit denen in planaren Schichtstapeln gleicher Dicke nachgewiesen. Diese planaren Strukturen sind analog zu Proben, bei denen das Kontaktmaterial nach und nach auf ein Substrat aufgebracht wird, wie bei schrittweisen Grenzflächenexperimenten, oder bei denen es mit  $Ar^+$ -Ionen/Cluster-Techniken für die Tiefenprofilierung durch Photoemissionsspektroskopie geätzt wird. Die Übereinstimmung zwischen diesen Methoden ist von

großer Bedeutung. Sie ermöglicht die Anwendung bestehender Kenntnisse und Interpretationsrahmen, die für konventionelle Techniken entwickelt wurden, auf den TCS-PES-Ansatz[3]. Umgekehrt zeichnet sich TCS-PES durch seine Vielseitigkeit aus, da es sich an eine breite Palette von Geräten anpassen lässt. Darüber hinaus erhöht seine Kompatibilität mit verschiedenen Messbedingungen – ob im Dunkeln, unter Beleuchtung oder mit angelegter Spannung – seinen Nutzen und ebnet den Weg für breitere Anwendungen in der Halbleiterforschung.

## LITERATUR

[1] Baretzky, C., Maheu, C., Frericks, M., Mayer, T., and Würfel, U. (2023) Unraveling the Energetic Landscape of Perovskite Solar Cells: A Synergy of 2D Drift-Diffusion Simulations and Tapered Cross-Section Photoelectron Spectroscopy. *Solar RRL*, 7 (20), 2300355.

[2] Wussler, M., Mayer, T., Das, C., Mankel, E., Hellmann, T., Prabowo, C., Zimmermann, I., Nazeeruddin, M.K., and Jaegermann, W. (2020) Tapered Cross-Section Photoelectron Spectroscopy of State-of-the-Art Mixed Ion Perovskite Solar Cells: Band Bending Profile in the Dark, Photopotential Profile Under Open Circuit Illumination, and Band Diagram. *Advanced Functional Materials*, 30 (27), 1910679.

[3] Mankel, E., Hein, C., Kühn, M., and Mayer, T. (2014) Electric potential distributions in space charge regions of molecular organic adsorbates using a simplified distributed states model. *physica status solidi (a)*, 211 (9), 2040–2048.

## Unraveling the Energetic Landscape of Perovskite Solar Cells: A Synergy of 2D Drift-Diffusion Simulations and Tapered Cross-Section Photoelectron Spectroscopy

Clemens Baretzky<sup>1,2</sup>, Clément Maheu<sup>3</sup>, Markus Frericks<sup>3</sup>, Thomas Mayer<sup>3</sup>, Uli Würfel<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Freiburg Materials Research Center FMF, University of Freiburg, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg, Germany

<sup>2</sup> Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, Heidenhofstraße 2, 79110 Freiburg, Germany

<sup>3</sup> Surface Science Laboratory, Department of Materials and Earth Sciences, Technical University of Darmstadt, Otto-Berndt-Strasse 3, 64287 Darmstadt, Germany

## FINANCING

German Research Foundation (DFG) within the priority program 2196 (project number 423746744, project INTERROGATE)

## COOPERATION PARTNERS

- Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
- Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme Freiburg
- Technische Universität Darmstadt

In this work, we combine 2D numerical drift-diffusion simulations with tapered cross section – photoelectron spectroscopy (TCS-PES) measurements to access the electrostatic potential profile with high spatial resolution along the perovskite solar cell (PSC), see Figure 1 a). This allows us to construct the band diagram of our device[1].

Our study utilized TCS-PES, examining a perovskite solar cell with the structure: Au | Spiro-OMeTAD | Perovskite |  $m\text{-TiO}_2$  |  $c\text{-TiO}_2$  |  $\text{SnO}_2$ [2]. It's important to remember that the energy gap between core levels and band edges is constant for each material. Thus, binding energy shifts mirror shifts in the valence band edge and are likely due to electrostatic potential variations along the tapered cross-section. The measured binding energy shifts for  $Au4f_{7/2}$ ,  $C1s$ ,  $Pb4f_{7/2}$ ,  $Ti2p_{3/2}$ , and  $Sn3d_{5/2}$  are shown in Fig. 2b)

Fig. 1: (a) Scheme of the tapered cross section geometry used in the simulation. (b) Map of the simulated electrostatic potential of the tapered device. Below 0  $\mu\text{m}$  on the x-axis, refers to the full device. On the x-axis, from 0 to 440  $\mu\text{m}$  refers to the tapered part of the device (i.e., tapered width of 440  $\mu\text{m}$ ). Note that there is an aspect ratio of almost 1:1000 between the y-axis and the x-axis. Reproduced with permission [1]

2D numerical drift-diffusion simulations were used to understand the binding energy (BE) shifts in perovskite solar cells, see Figure 1 b). Our method involved creating a tapered geometry based on literature materials and adjusting illumination levels, as shown in Fig. 2. This approach helped us deduce the electrostatic potential along the device's tapered section, reflecting the binding energy shifts identified using the TCS-PES method.

Our simulations focused solely on the electronic properties of each layer, ignoring any chemical changes at the interfaces. We found a strong link between band bending seen in the simulations and the binding energy shifts. This suggests that these shifts are mainly due to changes in electrostatic potential. Specifically, we observe a downward band bending of 0.75 eV at the Spiro-OMeTAD and perovskite interface and an upward bending of 0.15 eV at the perovskite and  $\text{TiO}_2$  interface.

Furthermore, an overall difference of 0.81 eV in the binding energy shifts of the Sn3d<sub>5/2</sub> core level is observed under dark and light conditions. A shift of 0.81 eV in electrostatic potential, previously estimated at the HTL | perovskite interface, suggests that the principal electrostatic potential shift under illumination occurs at this interface, a conclusion supported by our simulations (see Fig. 2b).

*Fig. 2 a) Experimental binding energy shifts ( $BE_{ref} - BE$ ) as deduced from XPS line scans of Au4f<sub>7/2</sub>, C1s, Pb4f<sub>7/2</sub>, Ti2p<sub>3/2</sub>, and Sn3d<sub>5/2</sub> core levels. They respectively indicate the electrostatic potential over the contact layer (yellow), the HTL (purple), the perovskite layer (brown) and the ETL (grey and light-blue). For each new layer, the overall BE difference was used as a starting point for the next layer. b) Simulated electrostatic potential under dark ( $10^{-13}$  Suns) and under light ( $3 \times 10^{-2}$  Suns). Reproduced with permission [1]*

Given the good agreement between the measurement and simulation of the electrostatic potential on the tapered part, we further utilized 2D numerical drift-diffusion simulations to explore a key question: How closely do binding energy shifts observed in Tapered Cross-Section (TCS) studies of perovskite solar cells (PSC) reflect the band bending in the undisturbed sections of these devices? This inquiry is particularly pertinent given the altered structure in the TCS: a high aspect ratio cross-section (up to 1:1000 thickness-to-width ratio), which diverges from the complete cell architecture. This raises uncertainties about whether the band structures in these tapered regions accurately represent the conditions between the contacts and at the hidden interfaces of a flat device.

Our simulations led to an important conclusion: for accurate representation, it is essential for potential space charge regions within the device to remain minimal. While the TCS-PES method has shown effectiveness on PSCs incorporating doped perovskite, its application to a broader range of materials presents challenges.

We further probed this discrepancy by examining the electrostatic potential at the perovskite | Spiro-OMeTAD interface in a simulated device, comparing models with a narrow taper (230 nm) and a wide taper (450 μm). Our findings revealed that in the narrower taper, the space charge region extends into the perovskite layer, aligning with expectations based on a typical cross-sectional analysis. Conversely, in the wider taper, the space charge region doesn't develop fully, akin to what is observed in a complete device. This is attributed to the diminished thickness of the Spiro-OMeTAD layer near the interface, a phenomenon illustrated in Fig. 3.

*Fig. 3: Space charge region at the perovskite | Spiro-OMeTAD interface for a simulated device with a small (230 nm) (a) and a large (450 μm) tapered width (b). Note the different scaling of the x-axis between a) and b). Reproduced with permission[1]*

However, it was also found that the innovative TCS-PES at large taper widths and more standard approaches for studying buried interfaces by sequential deposition of a contact material can be simulated in the same way and provide similar results. This equivalence was substantiated by comparing electrostatic potentials at various points along the TCS against those in planar layer stacks of identical thickness. These planar structures are analogous to samples where contact material is sequentially deposited on a substrate, as in step-by-step interface experiments, or where it's etched using Ar<sup>+</sup> ion/cluster techniques for Photoemission Spectroscopy (PES) depth profiling. The congruence between these methodologies is significant. It enables the application of existing knowledge and interpretative frameworks developed for conventional techniques to the TCS-PES approach [3]. Conversely, the versatility of TCS-PES stands out, as it is adaptable to a wide range of devices. Furthermore, its compatibility with various measurement conditions – whether in darkness, under illumination, or with an applied voltage – enhances its utility, paving the way for broader applications in semiconductor research.



## MATERIALDESIGN NACH VORBILDERN AUS DER NATUR

Arbeiten an anpassungsfähigen und intelligenten Materialsystemen und Werkstoffen, die auf Veränderungen ihrer Umwelt, wie Temperatur, Licht, Feuchtigkeit etc. reagieren können, auf der Basis einer Abstraktion und/oder Übertragung von Vorbildern aus der Natur ist eine große Herausforderung. Über die Ideenentwicklung bis hin zur Ebene von Labordemonstratoren, die dann, gegebenenfalls in Kooperation mit den Industriepartnern, bis zur Marktreife weiterentwickelt werden – das ist der Forschungsansatz.

Beispiele sind neue Holzprodukte aus Abfall- und Nebenprodukten der Forst- und Holzwirtschaft, pflanzliche Strukturen als Vorbild für Dämpfungs- und Durchstoßschutzsystemen von Helmen, von der Tierwelt angeregte (Anti-)Haftsysteme oder die Weiter- bzw. Neuentwicklung von Öl- und Wasserpumpen.



## MATERIALS DESIGN INSPIRED BY NATURE

Working on adaptable and intelligent material systems and materials that can react to changes in their environment, such as temperature, light, humidity, etc., on the basis of an abstraction and/or transfer of models from nature is a great challenge. The research approach is to develop ideas up to the level of laboratory demonstrators, which are then further developed to market maturity, if necessary in cooperation with industrial partners.

Examples include new wood products made from waste and by-products of the forestry and timber industry, plant structures as models for damping and puncture protection systems for helmets, (anti-)adhesion systems inspired by the animal world, or the further or new development of oil and water pumps.

### Kletterpflanzenranken als Inspiration für die Soft Robotik

Frederike Klimm<sup>1-3</sup>, Thomas Speck<sup>1-3</sup>

<sup>1</sup>Plant Biomechanics Group (PBG) Freiburg @ Botanischer Garten der Universität Freiburg

<sup>2</sup>Exzellenzcluster livMatS @ FIT - Freiburger Zentrum für interaktive Materialien und bioinspirierte Technologien

<sup>3</sup>Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)

### PROJEKTFINANZIERUNG

Dieses Projekt wurde im Rahmen des Forschungs- und Innovationsprogramms Horizon 2020 der Europäischen Union (Fördervereinbarung Nr. 824074) gefördert und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen der Exzellenzstrategie-EXC-2193/1-390951807.

Obwohl sie, wie alle Pflanzen, im Boden verankert und damit sessil sind, bewegen sich Kletterpflanzen sehr viel. Ihre Bewegungen unterscheiden sich jedoch grundlegend von denen der Tiere, zum Beispiel durch das Fehlen lokaler Gelenke mit gleitenden Teilen, das Fehlen einer zentralen Steuereinheit sowie durch die Fähigkeit, sich durch Wachstum zu bewegen. Dies macht Pflanzen zu vielversprechenden Modellen für eine neue Gruppe von „weichen“ Maschinen und Robotern [1]. Die Bewegung von Kletterpflanzen ist besonders ausgeprägt bei den Ranken, lange,

fadenförmige Organe, mit denen sich Kletterpflanzen wie die Passionsblume *Passiflora caerulea* an Stützstrukturen anheften. Ranken verankern die Pflanze an einer Stütze, indem sie sich um diese wickeln und sie dadurch "greifen". Anschließend spiralisieren die Ranken entlang ihrer Achse auf, bilden so eine federähnliche Struktur und verkürzen sich, wodurch die Pflanze näher an ihr Substrat gezogen wird[2]. Die Spiralisierung der Ranken wird durch einen sich im Verlauf der Spiralisierung entstehenden Längenunterschied zwischen ihrer (zukünftigen) Innen- und Außenseite angetrieben [z. B.3].

Wir haben die Anordnung der mechanischen Gewebe in den Ranken verschiedener Kletterpflanzenarten im Detail untersucht (siehe Abb. 1). Bei einigen Pflanzenarten sind die mechanischen Gewebe bilateral symmetrisch angeordnet, in Form eines Bandes auf einer Seite der Ranke. Bei anderen ist die Anordnung der mechanischen Gewebe eher rotationssymmetrisch. Während der Entwicklung dieser Pflanzenranken beginnt jedoch die Gewebedifferenzierung (d. h. die Verholzung) zunächst auf einer Seite des Rankenquerschnitts[2]. Dies bedeutet, dass eine bilateral symmetrische Gewebearrangement als vorübergehendes Stadium während der Ontogenie auftritt, nämlich während der Spiralisierungsphase. Die anschließende Verholzung und damit Versteifung des gesamten Rankenzentrums (Abb. 1A & 2A) stabilisiert die federartige Form weiter.

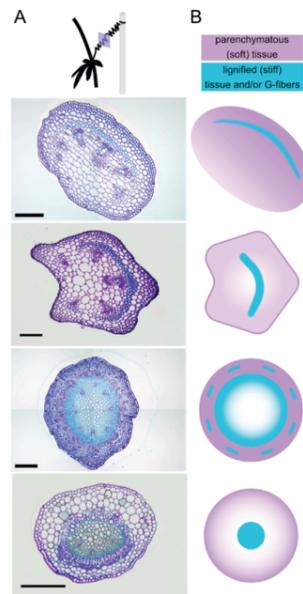


Abb. 1: Gewebeorganisation in Ranken von Kletterpflanzen. Toluidinblau gefärbte Querschnitte zeigen die Anatomie der spiralisierten Ranken von *Bryonia alba*, *Cyclanthera brachystachya*, *Passiflora caerulea* und *Passiflora discophora* (von oben nach unten) (A). Schematische Zeichnungen verdeutlichen die Anordnung der mechanischen Gewebe (G-Fasern und/oder verholzte Gewebe) innerhalb des Parenchyms (B). Maßstabsbalken in A 200  $\mu\text{m}$ . Die Abbildung wurde aus [4] übernommen und angepasst.

Andere Studien haben gezeigt, dass in Ranken häufig ein spezialisierter Typ von Faserzellen vorkommt, so genannte G-Fasern, die kontrahieren [z.B. 5]. Die beobachtete Anordnung von mechanischem Gewebe (Abb. 1A), zu dem wahrscheinlich auch G-Fasern gehören, deutet auf ein naheliegendes Prinzip zum Antrieb der Spiralisierung hin, nämlich eine kontraktile Region, die sich auf der "Innenseite" (d.h. der späteren konkaven Seite) der Ranke befindet. In Zusammenarbeit mit Kollegen des Helmholtz-Zentrums Hereon haben wir dieses Prinzip der Spiralisierung von Pflanzenranken für die biomimetische Abstraktion und Übertragung eingehend diskutiert und in technische Systeme umgesetzt. Als Ergebnis wurden neuartige biomimetische Multimaterialsysteme, die von den Ranken abgeleitet sind, entwickelt (Abb. 2) [4]

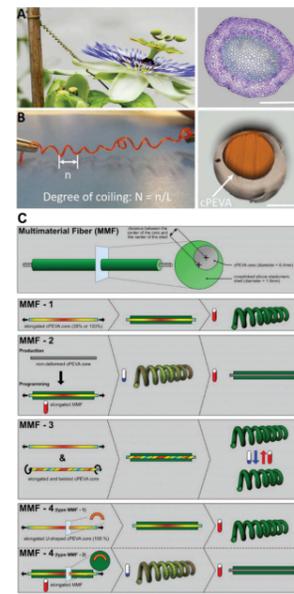


Abb. 2: Künstliche Multimaterialfasern, die basierend auf den Bewegungen einer Pflanzenranke und dem zugrunde liegenden strukturellen Aufbau entwickelt wurden. *P. caerulea*-Ranke, die einen Pflanzenstamm mit Blüte an einer Stütze verankert, dargestellt mit einem mit Toluidinblau gefärbten Querschnitt der spiralisierten Ranke (A). Künstliche Ranke aus einer Formgedächtnisfaser (cPEVA), umgeben von einer Silikonelastomerhülle, die sich aufgrund eines Längenunterschieds zwischen Kern und Hülle ähnlich wie die Pflanzenranke aufspiralisiert (B). Es wurden mehrere verschiedene Ausführungen der künstlichen Ranken entwickelt, die sich nicht nur aufspiralisieren können, sondern beispielsweise auch wieder abrollen oder die Anzahl der Windungen reversibel verändern können. Maßstabsbalken in (A) & (B) 400  $\mu\text{m}$ . Die Abbildung wurde aus [4] übernommen und angepasst.

Bei den künstlichen Ranken handelt es sich um Multimaterialfasern (MMFs), die aus einer Formgedächtnis-Kernfaser aus vernetztem Poly(ethylen-co-Vinyl Acetat (cPEVA) und einer elastischen Silikonhülle bestehen (Abb. 2 B&C). Durch Ausnutzung des Formgedächtniseffekts der Kernfaser wird ein Längenunterschied zwischen Faser und Hülle in den künstlichen Ranken erreicht. In der ersten Ausführung (MMF-1) spiralisiert sich die künstliche Ranke auf, wenn sich die Formgedächtnis-Kernfaser bei Erhitzung zusammenzieht, was der Kontraktion von exzentrisch angeordnetem Pflanzengewebe in der natürlichen Ranke entspricht. Über dieses Design hinaus wurden mehrere MMFs entwickelt, die sich beispielsweise bei Erhitzung abrollen (MMF-2) oder ihre Anzahl an Windungen reversibel ändern (MMF-3).

Das beobachtete Prinzip eines Versteifungsprozesses im Anschluss an die Bewegungsphase der Pflanzenranke wurde erfolgreich in einer von Meder et al. in einem anderen GrowBot Projekt [6] entwickelten künstlichen Ranke umgesetzt. Diese Ranke spiralisiert sich aufgrund des Dehnungsunterschieds zwischen einer vorgedehnten und einer entspannten Silikonschicht auf und kann dadurch stabförmige Strukturen greifen und sich dort befestigen. Durch ein eingebettetes thermoplastisches Element kann die Steifigkeit der Ranke durch eine Temperaturänderung variiert werden. Wir haben bereits begonnen, gemeinsam mit Meder und Kollegen Experimente durchzuführen, um die beiden künstlichen und pflanzlichen Ranken zu vergleichen.

Diese beiden Beispiele zeigen sehr schön das Potenzial von Pflanzen als Vorbilder für die Entwicklung neuer künstlicher weicher Maschinen. Künstlichen Ranken könnten z.B. als Aktuatoren oder Stützelemente für pflanzen-inspirierte, wachsende Roboter werden, d.h. in einer Funktion ähnlich der Pflanzenranken.

## LITERATUR

- [1] Speck, T., Cheng, T., Klimm, F., Menges, A., Poppinga, S., Speck, O., Tahouni, Y., Tauber, F., & Thielen, M. (2023). Plants as inspiration for material-based sensing and actuation in soft robots and machines. *MRS Bulletin*, 48.
- [2] Klimm, F., Speck, T., & Thielen, M. (2023). Force generation in the coiling tendrils of *Passiflora caerulea*. *Advanced Science*, 10(28) 2301496.
- [3] MacDougal, D. T. (1893). The tendrils of *passiflora caerulea*. II. External phenomena of irritability and coiling. *Botanical Gazette*, 18(4), 123–130.
- [4] Farhan, M., Klimm, F., Thielen, M., Rešetič, A., Bastola, A., Behl, M., Speck, T., & Lendlein, A. (2023). Artificial tendrils mimicking plant movements by mismatching modulus and strain in core and shell. *Advanced Materials*, 35(22), 2211902.
- [5] Bowling, A. J., & Vaughn, K. C. (2009). Gelatinous fibers are widespread in coiling tendrils and twining vines. *American Journal of Botany*, 96(4), 719–727.
- [6] Meder, F., Murali Babu, S. P., & Mazzolai, B. (2022). A plant tendril-like soft robot that grasps and anchors by exploiting its material arrangement. *IEEE Robotics and Automation Letters*, 7(2), 5191–5197.

## Climbing plant tendrils as inspiration for soft robotics

Frederike Klimm<sup>1-3</sup>, Thomas Speck<sup>1-3</sup>

<sup>1</sup>Plant Biomechanics Group (PBG) Freiburg @ Botanic Garden of the University of Freiburg

<sup>2</sup>Cluster of Excellence livMatS @ FIT – Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies

<sup>3</sup>Freiburg Materials Research Center (FMF)

## PROJECT FUNDING

This project has received funding within the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the grant agreement No 824074 and by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) under Germany's Excellence Strategy-EXC-2193/1-390951807.

Despite their sessile nature, climbing plants do move a lot. Their movements differ fundamentally from animal movements though, for example by the absence of localized joints with gliding parts, the absence of a central control unit or by the capability to move by growing. This makes plants promising models for a new group of soft machines and soft robots [1]. Climbing plant movement is particularly pronounced in plant tendrils, which are long, filamentous organs used by climbing plants such as the passion flower *Passiflora caerulea* to attach to support structures. The tendrils anchor by coiling around the support, 'grasping' it. Subsequently, the tendrils coil along their own axis, forming a spring-like structure and shortening, thus hoisting the plant closer to its substrate [2]. Tendril coiling is driven by a difference in length between the tendrils' (prospective) inside and outside [e.g. 3].

We analyzed the arrangement of mechanical tissues in tendrils of various climbing plant species in detail (see Fig. 1). In some plant species, the mechanical tissues are arranged bilateral symmetrically, in form of a band on one side of the tendril. In others, the mechanical tissues are arranged more rotationally symmetric in a core region. However, during development of these plant tendrils, tissue maturation (i.e. lignification) starts on one side of the tendril cross-section [2]. This means that a bilateral symmetric tissue arrangement appears as a transient developmental stage during ontogeny, namely during the coiling phase. The subsequent lignification and thus stiffening of the entire tendril core (Figs. 1A & 2A) further stabilizes the coiled shape.

Fig. 1: Tissue organization in climbing plant tendrils. Toluidine-blue stained cross-sections show the anatomy of coiled tendrils of *Bryonia alba*, *Cyclanthera brachystachya*, *Passiflora caerulea* and *Passiflora discophora* (top to bottom) (A). Schematic drawings highlight the tissue arrangement of mechanical tissues (G-fibers and/or lignified tissues) within the parenchyma (B). Scale bars in (A) 200  $\mu\text{m}$ . Figure adapted from [4].

Previous studies have shown the common appearance of a specialized type of fiber cells in tendrils, so called G-fibers, which contract [e.g. 5]. The observed arrangement of mechanical tissues (Fig. 1A), possibly including G-fibers, suggests a straightforward way for inducing coiling by a contractile region positioned on the “inside-to-be” (later concave side) of the tendril. In cooperation with colleagues from the Helmholtz-Zentrum Hereon, we thoroughly analyzed this coiling principle of plant tendrils for biomimetic abstraction and transfer. As a result, novel bioinspired multimaterial fibers (MMF) mimicking plant tendrils were developed (Fig. 2) [4].

*Fig. 2: Artificial multimaterial fibers mimicking plant tendril movements. P. caerulea tendril attaching a plant stem with flower to a support, with toluidine-blue-stained cross-section of the coiled tendril (A). Artificial tendril fabricated from a shape-memory-core fiber (cPEVA) surrounded by a cross-linked silicone elastomeric shell, which coils similarly to the plant tendrils based on a strain mismatch between core and shell (B). Several different designs of artificial tendrils developed, achieving not only coiling but also for example uncoiling behavior or a reversible change in number of coils (C). Scale bars in (A) & (B) 400 µm. Figure adapted from [4].*

The artificial tendrils are core-shell multimaterial fibers (MMFs), composed of a shape-memory core fiber made of crosslinked poly(ethylene-co-vinyl acetate (cPEVA) and an elastic silicone shell (Fig. 2 B&C). Using the shape-memory effect of the core fiber, a strain-mismatch is implemented in the artificial tendrils. In the initial design (MMF-1), the artificial tendril coils when the shape-memory core fiber contracts upon a heat trigger, thus mimicking the contraction of eccentrically arranged plant tissues. Beyond this design, several MMFs were developed that for example uncoil upon a heat trigger (MMF-2) or reversibly change their number of coils (MMF-3).

The observed principle of a stiffening process following the plant tendril movement phase was successfully implemented in an artificial tendril developed by Meder et al. in another project of GrowBot [6]. This tendril coils due to a strain mismatch between a pre-stretched and a relaxed silicone layer and can thereby grasp rod-like supports. Due to an embedded thermoplastic element, the tendril stiffness can be varied by a change in temperature. We have already started to carry out joint experiments with Meder and colleagues to compare artificial and real plant tendrils.

These two examples nicely show the potential of plants as role models for the development for new artificial soft robotic devices. Artificial tendrils could be applied for instance as actuating and support elements for plant inspired growing robots, similar in function to plant tendrils.

## Klebeschichtfreie Sandwich-Strukturen aus naturfaserverstärktem Polyurethan-Verbundwerkstoff mit erhöhter Schlagzähigkeit

Peter Kappel<sup>1-3</sup>, Mathias Pfaff<sup>1,2</sup>, Jaro Homburger<sup>1,2</sup>, Thomas Speck<sup>1-3</sup>, Tom Masselter<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Plant Biomechanics Group Freiburg @ Botanischer Garten der Universität Freiburg

<sup>2</sup>Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)

<sup>3</sup>Exzellenzcluster livMatS @ FIT – Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies, Universität Freiburg

## PROJEKTFÖRDERUNG

### Industriepartner

Im Rahmen dieses Projekts wird ein naturfaserverstärkter Kunststoff (NFK) entwickelt, der durch eine erhöhte Schlagzähigkeit und einem den Automobilnormen entsprechenden Brandschutz eine vermehrte Anwendung nachhaltiger Materialien im Automobil- und Luftfahrtsektor ermöglichen soll. Um das Anwendungsgebiet dieser nachhaltigen Verbundwerkstoffe zu erweitern, wurde auch ihre Eignung zur Herstellung von Werkstoffsystemen, wie Sandwichstrukturen untersucht.

Faserverstärkte Verbundwerkstoffe sind im Automobil- und Luftfahrtsektor etablierte Werkstoffe für Anwendungen, bei denen die Reduzierung der Fahrzeugmasse ohne Beeinträchtigung der strukturellen Integrität im Vordergrund steht. In diesen Faserverbundwerkstoffen, kommen klassischerweise technische Fasern wie Glasfasern zum Einsatz. Technische Fasern haben neben ihren mechanischen und verfahrenstechnischen Vorteilen jedoch auch Nachteile durch einen hohen ökologischen Fußabdruck bei der Herstellung und ungelöste Herausforderungen hinsichtlich einer nachhaltigen Entsorgung und Recyclingfähigkeit. Im Hinblick auf diese heute immer wichtiger werdenden Nachhaltigkeitsaspekte werden Naturfasern für Verbundwerkstoffe wieder zunehmend attraktiver [1].

Flachfaserverstärkte Verbundwerkstoffe erreichen hinsichtlich vielen Parameter vergleichbare mechanische Eigenschaften wie glasfaserverstärkte Verbundwerkstoffe. Jedoch haben sie aufgrund ihrer geringen Schlagzähigkeit bisher kaum Einzug in den Fahrzeugbau gehalten. Eine ausreichende Schlagzähigkeit ist jedoch entscheidend für die Beständigkeit gegenüber dynamischen Lasten. Die geringe Schlagzähigkeit bisheriger naturfaserverstärkter Kunststoffe (NFK) resultierte aus einer vergleichsweise geringen Faser-Matrix-Bindung beim Einsatz von unbehandelten Naturfasern in Verbindung mit klassischen Matrixmaterialien, wie Epoxid- oder Polyesterharzen. Zur Erhöhung der Bindung der Naturfasern mit der Matrix wurde im hier be-

schriebenen Projekt Einkomponenten-Polyurethanschaum als Matrixmaterial genutzt, da dieser aufgrund seiner chemischen Eigenschaften eine sehr gute Adhäsion an den Naturfasern aufweist. Im Formpressverfahren wurde der PU-Schaum zusammen mit mehreren Lagen Naturfasergewebe in Leinwandbindung verstärkt und zu Platten gepresst. Die besten mechanischen Eigenschaften wurden bei Verwendung von in Europa heimischen und lokal verfügbaren Flach- und Hanffasergeweben erzielt. Im weiteren Projektverlauf wurden Flachfasergewebe zur Verstärkung von Polyurethan-Verbundplatten ausgewählt. Die flachfaserverstärkten PU-Platten erreichten im ungekehrten Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy eine vierfach höhere Schlagzähigkeit als für glasfaserverstärkte Materialien in der Literatur beschrieben und verglichen selbst hergestellte Vergleichsproben mit massiver PU-Matrix. Die in diesem Projekt hergestellten Verbundwerkstoffe wurden nach der Automobilnorm UL94 auf ihre Entflammbarkeit getestet. Alle Naturfaserverbundwerkstoffe mit PU-Matrix wurden als UL94-V0 (nicht brennbar, beste Kategorie) eingestuft.

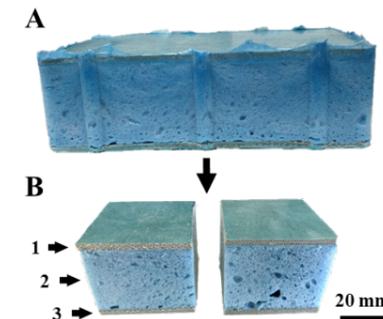


Abb. 1: Klebeschichtfreie Sandwich-Strukturen aus naturfaserverstärktem Polyurethanschaum-Verbundwerkstoff. A Im Pressformverfahren hergestellte Sandwich-Platte (7 mm x 80 mm x 150 mm). B Aus einer Platte konnten je zwei Proben für Kompressionsversuche (50 mm x 50 mm x 42 mm) geschnitten werden. 1, 3: obere und untere Deckplatte, 2: Schaumkern. © Plant Biomechanics Group Freiburg

Der im Projekt entwickelte flachfaserverstärkte PU-Verbundwerkstoff erwies sich auch für die Herstellung klebeschichtfreier Sandwichstrukturen als geeignet (Abb. 1). Für die Herstellung der Deckschichten wurde das Pressen von nur einseitig mit PU versiegelten Platten erfolgreich etabliert. Die dadurch offenliegende Fasergewebe-fläche der Deckplatten ermöglicht eine erhöhte Haftung zwischen Deckplatte und Kern. In den bisherigen Versuchen wird für den Kern ein flexibler PU-Schaum verwendet. Zukünftig können Schäume mit anderen mechanischen Eigenschaften verwendet werden, um Sandwichstrukturen mit gezielten Kompressionseigenschaften herzustellen, sofern diese ausreichend gut an den Naturfasern haften. Aufgrund der selbstklebenden Eigenschaften des verwendeten PU-Schaums konnte auf eine zusätzliche Klebeschicht zwischen Deckschicht und Kern

verzichtet werden. Zur Herstellung der Sandwichstruktur wurden zwei 3 mm dünne Deckplatten separat gepresst. Im dritten Arbeitsschritt wurde der selbstexpandierende PU-Schaumkern zwischen den beiden Deckplatten in der Pressform ausgeschäumt und verklebt. Die Sandwichstruktur zeigte bei ersten Kompressionsversuchen eine maximale Verformung von  $\geq 80\%$  in einem Druckbereich bis 0,3 MPa. In weiteren Versuchen werden zusätzliche mechanische Eigenschaften der Sandwichstruktur charakterisiert.

Durch die erfolgreiche Herstellung von Sandwichstrukturen aus dem von uns entwickelten naturfaserverstärkten PU-Verbundwerkstoff konnte das potenzielle Anwendungsspektrum erweitert werden. Damit eröffnen sich Anwendungen, bei denen neben mechanischen Tragstrukturen auch Isolations- oder Dämpfungsfunktionen gefordert sind.

## LITERATUR

[1] A. Shahzad, J. Compos. Mater. 46, 8, (2012)

## Adhesive layer-free sandwich structures made of natural fiber-reinforced polyurethane composite material with increased impact strength

Peter Kappel<sup>1-3</sup>, Mathias Pfaff<sup>1,2</sup>, Jaro Homburger<sup>1,2</sup>, Thomas Speck<sup>1-3</sup>, Tom Masselter<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Plant Biomechanics Group Freiburg @ Botanischer Garten of the University of Freiburg

<sup>2</sup>Freiburg Materials Research Center (FMF)

<sup>3</sup>Cluster of Excellence livMatS @ FIT – Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies, Freiburg

## PROJECT FUNDING

### Industrial partners

This project focuses on developing a Natural Fiber Reinforced Polymer (NFRP) that has increased impact strength and fire protection in line with automotive standards. The aim is to enable the increased use of sustainable materials in the automotive and aviation sectors. Additionally, the suitability of these composite materials for the fabrication of material systems such as sandwich structures was investigated.

Fiber-reinforced composites are well-established materials in the automotive and aerospace industries for applications where the focus is on reducing vehicle mass without compromising structural integrity. Technical fibers such as glass fibers are traditionally used in these fiber composites. However, in addition to their mechanical and process-related advantages, technical fibers also have disadvantages due to their high ecological

footprint during production and unresolved challenges with regard to sustainable disposal and recyclability. In view of these increasingly important sustainability aspects, natural fibers are becoming more attractive for composite materials [1].

Flax fiber-reinforced composites can achieve with regard to many parameters mechanical properties similar to those of glass fiber-reinforced composites. However, their low impact strength has limited their use in vehicle construction, where sufficient impact strength is critical for dynamic load resistance. Previous NFRPs had low impact strength due to a weak fiber-matrix bond when using untreated natural fibers with conventional matrix materials like epoxy or polyester resins. To improve the bonding of natural fibers with the matrix, one-component polyurethane foam was used within the project described here as matrix material as it has good adhesion to the natural fibers due to its chemical properties. The compression moulding process involved reinforcing the PU foam with multiple layers of natural fiber fabric in a canvas weave and pressing it into panels. The optimal mechanical properties were attained by utilizing flax and hemp fiber fabrics, which are locally available and indigenous to Europe. Subsequently, flax fiber fabrics were chosen to reinforce the polyurethane composite panels. The unnotched Charpy impact test showed that the flax fiber-reinforced PU panels had an impact strength four times higher than the glass fiber-reinforced materials found in the literature and compared to the self-produced reference samples with PU matrix. The composite materials fabricated in this project underwent flammability testing in accordance with the UL94 automotive standard. All natural fiber composites with PU matrix were classified as UL94-V0, (non-flammable, best category).

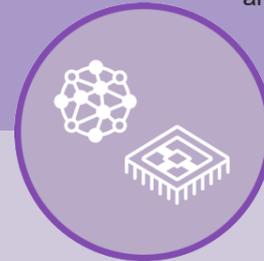
*Fig. 1: Adhesive-free sandwich structures made of natural fiber-reinforced polyurethane foam composite. A Sandwich panel (7 mm x 80 mm x 150 mm) produced by compression moulding. B Two samples for compression tests (50 mm x 50 mm x 42 mm) were cut from one panel. 1, 3: upper and lower cover plate, 2: foam core. © Plant Biomechanics Group Freiburg*

The flax fiber-reinforced PU composite also proved suitable for the production of adhesive-free sandwich structures (Fig. 1). The press forming of panels sealed with PU on one side was successfully established for the production of the cover layers. The exposed fiber fabric surface of the cover sheets enhances adhesion between the cover sheet and the core. In recent tests, a flexible PU foam is used for the core. In the future, foams with different mechanical properties can be utilized to create sandwich structures with specific compression properties, as long as they adhere well to the natural fibers. Due to the self-adhesive properties of the PU foam used, there was no need for an additional adhesive layer between the top layer and the core. To fabricate the sandwich structure, two 3 mm thin face sheets were press moulded separately. In the third step, the self-expanding polyurethane foam core was foamed and bonded between the two cover sheets within the press mould. The sandwich structure exhibited a maximum deformation of  $\geq 80\%$  in a pressure range of up to 0.3 MPa during initial compression tests. Further tests will be conducted to characterize additional mechanical properties of the sandwich structure.

The successful production of sandwich structures from our natural fiber-reinforced PU composite material has expanded the range of possible applications. This includes situations where insulation or damping functions are required in addition to mechanical load-bearing structures.

## MIKRO-, NANO- UND DETEKTORTECHNOLOGIE

Auf diesem Themenfeld werden Materialien für verschiedenste Anwendungen maßgeschneidert. Durch die Integration dieser maßgeschneiderten Materialien in gesamte Systeme, werden entsprechende Funktionen bei hoher Funktionsdichte erzeugt. Das Forschungsspektrum reicht von (Bio)Sensoren über die Detektortechnologie bis hin zur Mikrooptik und Mikrofluidik. Detektoren für Belange der Sicherheit an Flughäfen oder bei der Messung von Radioaktivität sind komplexe Systeme, von denen jedes Einzelteil speziell hergestellt werden muss. Im Nanobereich werden Clustern erzeugt, an denen Stoffeigenschaften untersucht werden können, wenn Material Atom für Atom aufgebaut wird. Ein breit gestreutes Spektrum.



## MICRO-, NANO AND DETECTOR TECHNOLOGY

In this field, there is close cooperation with with a wide range of members to tailor new materials. In this field, materials are customised for a wide range of applications. By integrating these customised materials into entire systems, corresponding functions are created with a high functional density. The research spectrum ranges from (bio)sensors and detector technology to micro-optics and microfluidics. Detectors for airport security or radioactivity measurement are complex systems, each individual part of which has to be specially manufactured. In the nanoscale, clusters are created on which material properties can be investigated as material is built up atom by atom. A broad spectrum.

### Mammographie-Simulation zur Optimierung des Kontrasts bei dichter Brust und Implantaten durch Verwendung spektraler Informationen

*Gerado Roque, M.L. Pérez, S. Cely, Sebastian Useche, Michael K. Schütz, Michael Fiedlerle, C. Avila, Simon Procz*

#### EINLEITUNG

Brustkrebs ist die am zweithäufigsten diagnostizierte Krebserkrankung bei Frauen und macht weltweit 1 von 4 jährlichen Krebsfällen aus. Die Mammographie ist heute der Standard für die Brustkrebsvorsorge. Damit die aufgenommenen Röntgenbilder für die Krebsdiagnose und Vorsorge verwendet werden können, müssen sie eine ausreichende Qualität aufweisen. Bei Frauen mit Brustimplantaten oder mit sehr dichtem Brustgewebe kann der Erfolg einer Mammographie jedoch trotz qualitativ hochwertigen Bildern eingeschränkt sein. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Mammographiegeräte optimal funktionieren, da dies einen Einfluss auf einen beträchtlichen Teil der Bevölkerung hat: Im Jahr 2020 wurde in der EU bei über einer halben Million Frauen Brustkrebs diagnostiziert, und es wurden mehr als 150 000 Todesfälle gemeldet, die im Zusammenhang mit Brustkrebs standen [1].

Die Aufnahme von qualitativ hochwertigen Röntgenbildern erfordert die Detektion einer hohen Anzahl von Photonen, die die verschiedenen Rauschquellen im bildgebenden System übersteigen (Röntgenemissionsprozesse, Detektorrauschen, Unschärfe aufgrund von Patientenbewegungen, Streuung und Fluoreszenz). Eine er-

höhte Strahlenbelastung erhöht jedoch proportional das Risiko der Entstehung von strahleninduziertem Krebs. Daher ist es wichtig, die bestmöglichen Bilder bei minimaler Strahlenbelastung für den Patienten zu erzeugen.

Sehr dichtes Brustgewebe ist trotz der Verbesserungen in der Mammographietechnik nach wie vor schwer abzubilden. Außerdem erkranken Frauen mit einer dichten Brust im Laufe ihres Lebens häufiger an Brustkrebs als Frauen mit einer weniger dichten Brust [2]. Bei Brustimplantat-Patientinnen ist die Verdrängungsmethode zwar der Behandlungsstandard, doch sind Aufnahmen mit verschobenem Implantat schwierig durchzuführen und unangenehm, wenn sich um das Implantat herum eine Kapselkontraktur gebildet hat. Darüber hinaus wird die Patientin einer höheren Strahlenbelastung ausgesetzt und es besteht zudem ein erhöhtes Risiko einer Implantatruptur [3].

Photonenzählenden Detektoren übertreffen die bisherigen Standard-Mammographiegeräte bezüglich der Qualität in der Bildgebung bei niedriger Dosis und geringer Strahlungsintensität [4]. Mit neuen Technologien, wie den Timepix-Detektoren [5], die an Sensormaterialien mit einer hohen atomaren Massenzahl wie CdTe oder CZT gekoppelt sind und in der Servicegruppe Materialcharakterisierung und Detektortechnologie am FMF zur Verfügung stehen, ist es darüber hinaus nun auch möglich, energieabhängige Photonenanalysen durchzuführen, die gewonnenen Informationen zu optimieren und den Kontrast bösartiger Formationen in der sogenannten energiegewichteten spektroskopischen Bildgebung zu erhöhen [6]. Dies wurde konzeptionell mit anderen Testmaterialien, wie B12-Vitaminkapseln, die mit metallischem Pulver mit wenigen Mikrometern Korngröße kontaminiert sind, nachgewiesen (siehe Abb. 1).

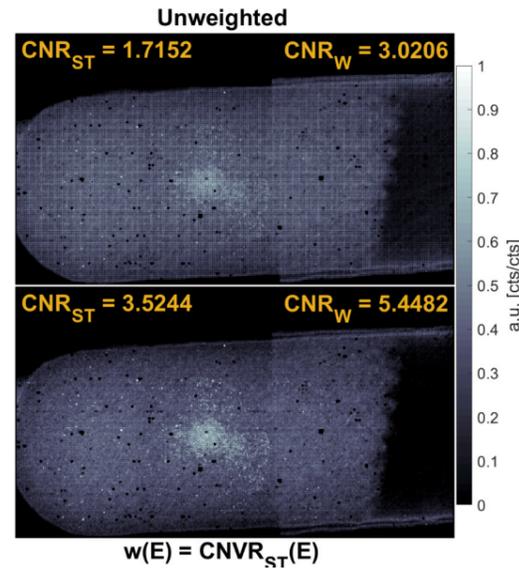


Abbildung 1. Vitamin-B12-Kapsel, selektiv kontaminiert mit Stahl- und Wolfram-Mikropulver. Oberes Bild: Original-Röntgenbild. Unten: Energiegewichtetes Bild mit erhöhtem Kontaminationskontrast.

### GATE - IN-SILICO MONTE-CARLO-PHYSIK-SIMULATIONEN

Monte-Carlo-Simulationen (MC) sind ein leistungsfähiges Werkzeug, mit dem sich reale Szenarien in einer virtuellen Umgebung modellieren lassen. Dies ist besonders für medizinische Studien nützlich und wünschenswert, da reale Experimente in der Regel einen hohen logistischen und zeitlichen Aufwand erfordern und ethische Überlegungen im Falle von Tests mit Patienten vermieden werden können. Mit Hilfe der Simulationssoftware GATE (Geant4 Application for Tomographic Emission) ist es möglich, physikalische Interaktionssimulationen in einem Röntgenbildgebungsmodell auf Partikelebene durchzuführen [7]. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von MC-Simulationen für die Röntgenbildgebung, ist die vollständige Freiheit bei der Definition der Probe. So kann Brustgewebe mit jeder gewünschten Drüsendichte definiert werden, ohne dass eine geeignete Patientin gefunden werden muss.

Der simulierte Aufbau wurde unter Verwendung eines Standard-Mammographiegeräts als Referenz modelliert. Sie umfasste eine Wolframnoden-Röntgenquelle, die 70 cm vom simulierten Detektor entfernt war, und eine Probe, die in 63 cm Entfernung von der Quelle zwischen Detektor und Quelle auf der Hauptstrahlachse platziert war. Als Probe wurde als ein 5 cm dickes kubisches Volumen mit einem Verhältnis von Fett- zu Drüsengewebe (BT) von 0,15 definiert, was der BIRADS-Klassifizierung für heterogen dichte Brust entspricht [8]. Kalziumhydroxylapatit (HA)-Mikrowürfel mit unterschiedlichem Volumen wur-

den als Objekte von Interesse in das übergeordnete Volumen eingebracht, welche bösartige Formationen in der Brust darstellen. Die Detektorgeometrie wurde entsprechend einer 1 mm CdTe Medipix/Timepix-Detektorkachel mit einer 61x61 px2-Matrix von 55 µm großen Pixeln modelliert. Es wurde keine Filterung vorgenommen (siehe Abb. 2).

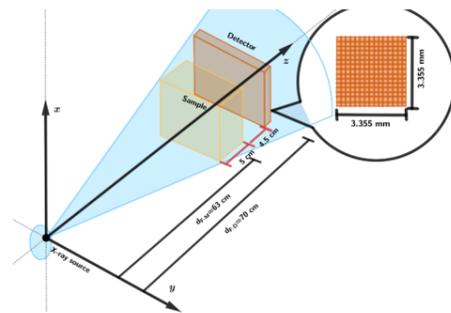


Abbildung 2. Schematische Darstellung der Simulationsgeometrie in GATE. Die geometrische Anordnung aller Geräte entspricht einer Standardgeometrie für Mammographiegeräte. Der Detektor ist derart erstellt, dass er einem Timepix-Detektorchip ähnelt, und mit 1 mm CdTe als Sensormaterial ausgestattet.

### Spektralanalyse zur Optimierung des Kontrasts

Um die Bildverbesserung mit Spektralanalyse zu quantifizieren, wurde das Kontrast-Rausch-Verhältnis (CNR) der HA gegenüber der BT für monochromatische Simulationen in Energieschritten von 1 keV/Bin im Bereich von 10 keV bis 50 keV berechnet. CNR(E) hängt von den Dämpfungseigenschaften der Probe sowie vom vorhandenen Rauschen ab. Bei diesen Simulationen wird kein zusätzliches elektronisches Rauschen simuliert und die einzige Rauschquelle resultiert aus einem Mangel an Statistik. Um dies zu berücksichtigen, kann man das Beer'sche Gesetz verwenden, um die CNR in Form der Dämpfungskoeffizienten der interessierenden Materialien auszudrücken:

$$CNR(E) \propto \sqrt{N} e^{-\mu_B(E)l} \left| 1 - e^{-(\mu_B(E) - \mu_S(E))M} \right|$$

Um den Nachweis von HA zu bestätigen, ist ein CNR von mindestens 5 erforderlich, das bei fast 109 nachgewiesenen Photonen erreicht wird. Um eine ausreichende Statistik zu gewährleisten, wurde jede monochromatische Simulation mit der Emission von 1010 Photonen durchgeführt, wobei für einen vollständigen Durchlauf insgesamt etwa 4x1011 Photonen simuliert wurden. Die Einrichtung eines geeigneten Simulationsclusters für diese spezielle Aufgabe war eine notwendige Voraussetzung, um die Simulationen so schnell wie möglich durchzuführen.

Theoretische Berechnungen deuten darauf hin, dass der CNR(E) bei einer bestimmten Energie

eine Spitze hat, was bedeutet, dass Photonen in der Nähe der Spitze die meisten Kontrastinformationen liefern. Erste simulierte Ergebnisse zeigen jedoch eine konstante Abnahme mit Unregelmäßigkeiten bei Energien in der Nähe der Fluoreszenzspitzen von Cd und Te, oberhalb von 23 keV: Die simulierten Ergebnisse werden durch die eigene Sekundärfluoreszenz des Detektors beeinflusst. Die Folge ist eine Verteilung der Energie des Ausgangsphotons auf verschiedene Pixel, wodurch aus einem einzigen echten hochenergetischen Photon mehrere falsche Photonen zählungen bei niedrigeren Energien entstehen. Dies führt zu einer starken Verzerrung des erfassten Energiespektrums und verursacht zudem Bildunschärfen (siehe Abb. 3).

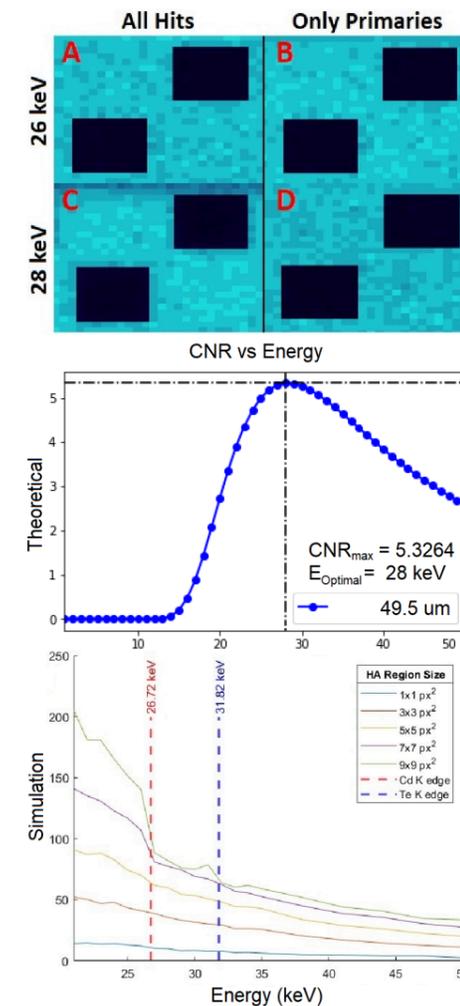


Abbildung 3. Oben: Teilweise Simulationsergebnisse, die die Eigenfluoreszenz des Detektors als Randschatten zeigen, sobald die auftreffende Strahlung die Cd-K-Kantenenergie bei 26,72 keV überschreitet. Bei den Bildern in der Spalte "Primäre" ist die Fluoreszenz deaktiviert, so dass kein Schatten wahrgenommen wird. Mitte: Theoretische CNR(E)-Kurve, die nur die Abschwächung berücksichtigt, mit

einer Spitze bei 28 keV. Unten: simulierte CNR(E)-Kurve, die zwei Einbrüche zeigt, wenn die Eigenfluoreszenz des Detektors aktiviert wird.

### ÜBERBLICK UND AUSBLICK

Weitere Simulationsarbeiten sind im Gange, um die Eigenfluoreszenz des Detektors zu analysieren und zu korrigieren und so das reale CNR(E)-Spektrum mit seinem Spitzenwert zu ermitteln. Anschließend sollen Simulationen mit Brustimplantaten durchgeführt werden. Sobald die Simulationsläufe abgeschlossen sind, werden reale Detektoren in einem experimentellen Laboraufbau verwendet, um die Sichtbarkeitsverbesserungen durch die Optimierung des Röntgenspektrums zu bestätigen. Darüber hinaus kann ein alternatives Röntgenspektrum entworfen werden, mit dem sich die gesammelten Informationen auch bei den derzeitigen nicht-spektralen Röntgendetektoren in Standard-Mammographiegeräten optimieren lassen.

### LITERATUR

[1] "Europa Breast Cancer Coalition – EuropaDonna". <https://www.europadonna.org/breast-cancer/>. Consulted 2023-12-17.

[2] N.F. Boyd et al, "Breast Tissue Composition and Susceptibility to Breast Cancer." Journal of the National Cancer Institute, Vol. 102, No. 16, pp. 1224–1237, 2010.

[3] D.L. Miglioretti et al, "Effect of Breast Augmentation on the Accuracy of Mammography and Cancer Characteristics." Journal of American Medical Association, Vol. 291, No. 4, pp. 442–450, 2004.

[4] G. Roque et al, "Study of Contrast-to-Noise Ratio performance of a Medipix3RX CdTe detector for low dose mammography imaging". Nuclear Inst. And Methods in Physics Research, A. Vol. 992, 2021.

[5] X. Llopart et al, "Timepix, a 65k programmable pixel readout chip for arrival time, energy and/or photon counting measurements". Nuclear Inst. And Methods in Physics Research, A. Vol. 581, 2007.

[6] G. Roque et al, "Sub-pixel energy-weighting techniques for metallic contaminant highlighting in a pharmaceutical hard capsule using a Timepix3 CdZnTe hybrid pixel detector." Journal of Instrumentation, Vol. 17, No. P10030, 2022.

[7] OpenGATE Collaboration, "GATE: Geant4 Application for Tomographic Emission". <https://gate.uca.fr/#/admin>. Consulted 2023-12-17

[8] C. Balleyguier et al, "BIRADS classification in mammography." European Journal of Radiology, Vol. 61, No. 2, pp. 192–194, 2007.

## Simulations of Dense Breast an Implant Mammography for Contrast Optimization using Spectral Information

Gerado Roque, M.L. Pérez, S. Cely, Sebastian Useche, Michael K. Schütz, Michael Fiederle, C. Avila, Simon Procz

### INTRODUCTION

Breast cancer is the second-most commonly diagnosed cancer in women, and accounts for 1 in 4 annual cancer cases worldwide. Mammography is today the de facto standard for breast cancer screening. In order to be useful, the medical images must have enough quality to be useful for diagnostic. The success of a high-quality mammogram may be limited for women with breast implants or with highly dense breasts. Thus, it is essential that mammography machines operate optimally, as this impacts a sizeable amount of the population, with over half a million women diagnosed with breast cancer, and more than 150 thousand deaths reported for it, in the EU in 2020 [1].

Registering high-quality X-ray images requires detection of high amounts of photons that overcome the various noise sources present in the imaging system (X-ray emission processes, detector noise, blurriness due to patient movement, scattering and fluorescence). Yet, increased radiation exposure proportionally increases the chance of generating radiation-induced cancer. Thus, it is essential to acquire the best possible images with the least amount of patient-absorbed dose.

Highly dense breast tissue has remained difficult to image despite improvements in mammography technology. Additionally, women with dense breasts are more likely to develop breast cancer in their lifetime than those with less dense breasts [2]. For breast implant patients, although the displacement technique is the standard of care, implant-displaced views are difficult to perform, they are more uncomfortable if capsular contracture has formed around the implant, while the patient experiences increased exposure to radiation and an increased risk of implant rupture [3].

Standard mammography machines are currently surpassed by photon-counting detectors for low-dose low-intensity imaging [4]. With new technologies such as the Timepix detectors [5] coupled to high-Z materials such as CdTe or CZT, available at the Service Group Material Characterization and Detector Technology at the FMF, it is now possible to perform energy-dependent photon analyses, to optimize the information acquired, and increase the contrast of malignant formations in what is typically called energy-weighting spectroscopic imaging [6]. This has been proven conceptually with other test materials, such as B12 vitamin capsules, contaminated with metallic micropower (see Fig. 1).

Figure 1. Vitamin B12 capsule, selectively contaminated with Steel and Tungsten micropower. Top image: original X-ray. Bottom image: Energy-weighted image with enhanced contaminant contrast.

### GATE – IN-SILICO MONTE-CARLO PHYSICS SIMULATIONS

Monte-Carlo (MC) simulations are a powerful tool that allows to model real-life situations in a virtual environment. This is useful and desirable for medical studies, as real-life experiments usually require logistics, have tight time-constraints, and ethical considerations in the case of tests with patients, that can be avoided. By using the simulation software GATE (Geant4 Application for Tomographic Emission), it is possible to run physical interaction simulations occurring in an X-ray imaging model, on a particle level [7]. An advantage of using MC simulations for X-ray imaging is the complete freedom to define the sample. This allows to define breast tissue with any desired glandular density, without the need to find an adequate patient.

Figure 2. Schematic of the simulation geometry in GATE. Geometrical locations of all devices follow a standard mammography machine imaging geometry. The detector is pixelated to resemble a Timepix detector tile, with 1mm CdTe as sensor material.

The simulated setup was modeled using a standard mammography machine as reference. It included a Tungsten anode X-ray source, located 70 cm away from the simulated detector, and the sample located at 63 cm from the source, collinear with the emission axis. The sample was defined as a 5 cm thick cubic volume with an Adipose-to-Glandular breast tissue (BT) ratio of 0.15, consistent with BIRADS classification for heterogeneously dense breast [8]. Calcium Hydroxyapatite (HA) micro cubes of varying volumes were included as the objects of interest, representing malignant formations in the breast. The detector geometry was modeled according to that of a 1mm CdTe Medipix/Timepix detector tile, with a 61x61 px2 matrix of 55  $\mu\text{m}$  sized pixels. No filtering was implemented (see Fig. 2).

### SPECTRAL ANALYSIS FOR CONTRAST OPTIMIZATION

To quantify image improvement, the contrast-to-noise-ratio (CNR) of the HA against the BT was calculated, for monochromatic simulations, in energy steps of 1 keV/bin, in the range from 10 keV to 50 keV. CNR(E) will depend on the attenuation characteristics of the sample, as well as on the noise present. For these simulations, no electronic noise is simulated, with the only noise source being a lack of statistics. In order to account for this, one can use Beer's Law to express CNR in terms of the attenuation coefficients of the materials of interest:

To confirm detection of HA, a CNR of at least 5 is desired, which is obtained for close to 109 detected photons. Thus, to ensure enough statistics, each monochromatic simulation was run with emission of 1010 photons, with a total of around  $4 \times 10^{11}$  photons simulated for a full run. The setup of a proper simulation cluster for this specific task became a required asset to run simulation as fast as possible.

Theoretical calculations indicate that CNR(E) has a peak at a defined energy, meaning that photons close to the peak will yield the most contrast information. Yet, first simulated results show a constant decrease, with irregularities at energies close to the fluorescence peaks of Cd and Te, above 23 keV: the simulated results are affected by the detector's own secondary fluorescence. The consequence is a distribution of the energy of the initial photon, among different pixels, which effectively creates multiple false photon counts at lower energies, from a single real high-energy photon. This severely distorts the detected energy spectrum, while also causing image blurring (see Fig. 3).

Figure 3. Top: Partial simulation results, showing detector self-fluorescence as edge shadows, when impinging radiation exceeds Cd k-edge energy at 26.72 keV. The "primaries" column images have the fluorescence deactivated, and thus no shadow is perceived. Middle: theoretical CNR(E) curve, accounting only for attenuation, with a peak at 28 keV. Bottom: simulated CNR(E) curve, showing two dips when detector self-fluorescence gets activated.

### OVERVIEW AND OUTLOOK

More simulation work is underway to analyze and correct for detector self-fluorescence, and thus recover the CNR(E) true spectrum with its peak. Then, simulations using breast implants will be executed. Once simulation runs are finished, real detectors will be used in an experimental lab setup, to confirm the visibility improvements with spectrum optimization. Additionally, an alternate X-ray spectrum can be designed, that allows to optimize information gathered, even in current non-spectral X-ray detectors found in standard mammography machines.

## NACHHALTIGE WERKSTOFFE, BIOPOLYMERE UND BIOBASIERTE MATERIALIEN

Werkstoffe aus Holz, Polymeren und Verbundstoffen nachhaltig zu produzieren bedeutet unter anderem eine Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen. Gleichzeitig sollen die Werkstoffe lange haltbar sein und spezielle Eigenschaften erfüllen, wie z.B. selbstreparierend zu sein, zu kleben oder einen entsprechenden Aufprallschutz zu bieten. Bei der Produktion sich schon Gedanken über Recycling und Entsorgung zu machen, das bedeutet den Prozess komplett zu durchdenken. Eine Herausforderung der sich verschiedene Gruppen annehmen.



## SUSTAINABLE MATERIALS, BIOPOLYMERS AND BIOBASED MATERIALS

Producing materials from wood, polymers and composites in a sustainable way means, among other things, using renewable raw materials. At the same time, the materials should be durable and fulfill special properties, such as being self-repairing, adhesive or offering appropriate impact protection. Thinking about recycling and disposal during production means thinking through the process completely. This is a challenge that various groups are taking on.

### Tannin-basierte, wasserbasierte, nicht-isocyanat-basierte Polyurethane als biobasierte, konstruktive Klebstoffe

Arsene Bikoro Bi Athomo<sup>1,2</sup>,  
Gopakumar Sivasankarapillai<sup>1,2</sup>,  
Marie-Pierre Laborie<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Freiburger Materialforschungszentrum,  
Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg

<sup>2</sup> Professur für Forstliche Biomaterialien,  
Werthmannstraße 6, 79085 Freiburg

### FÖRDERUNG

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) durch die Fachagentur Nachhaltige Rohstoffe e. V. (FNR): Förderkennzeichen 2220HV067A

Holzklebstoffe sind von enormer industrieller Bedeutung, da mehr als zwei Drittel aller Holzprodukte weltweit ganz oder teilweise mit einer Vielzahl von Klebstoffen verklebt werden. Auf Formaldehyd basierende Klebstoffe dominieren den Bereich der wärmehärtenden Bindemittel für Holzprodukte bei weitem. Die steigende Nachfrage nach formaldehydfreien, biobasierten Kleb-

stoffprodukten ist ein wichtiger Trend auf dem Weltmarkt. Daher werden heute biobasierte Makromonomere wie Tannine und Lignine als mögliche Bestandteile von wärmehärtenden Holzklebstoffen erforscht [1].

Bei herkömmlichen Polyurethanen werden Isocyanate verwendet, für deren Herstellung gefährliches und giftiges Phosgen benötigt wird. Alternative chemische Wege zur Herstellung von Polyurethanen ohne Isocyanate können durch Polykondensation von Diaminen an DMC-verestertem Tannin beschrieben werden [2,3]. Diese chemische Methode stößt aufgrund ihrer potenziellen Anwendung bei der Herstellung "grüner" Nicht-Isocyanat-Polyurethane (NIPU) auf großes Interesse in der Forschung.

Es handelt sich um die Fortsetzung des erfolgreich abgeschlossenen BMBF-geförderten Projekts „WooBAdh“. Hauptziel dieses Verbundprojekts ist die Entwicklung, das Scale-up und die industrielle Validierung von 100 % biobasierten, wasserbasierten und isocyanatfreien Polyurethan-Klebstoffen (NIPUs) für konstruktive Bauteile, die auf Tanninen basieren und als zusätzliche Funktionalitäten eine geringe Entflammbarkeit und hohe chemische Eigenschaften aufweisen.

Die anfängliche Aufgabe des Projekts TANIPU bestand darin, ein Polymerisationsprotokoll für das Harz (Stufe B) zu erstellen, indem der Einfluss der Stöchiometrie, des Substitutionsgrads des Tanninderivats und der Diamin-Struktur und -Topologie auf den Verlauf der Reaktion zur Bildung von Nicht-Isocyanat-Polyurethanen getestet wurde. Der Projektpartner Fraunhofer ICT stellte das karbonisierte Tannin für die Polymerisation zur Verfügung. Die Arbeit bestand aus einer laborweiten Studie über klebrige, zähe Formulierungen. Insbesondere wurde untersucht, wie die chemischen Hauptbestandteile unter Berücksichtigung ihrer Stabilität im Reaktionsmedium zu mischen sind. Es wurden verschiedene Mischverfahren getestet, um die Homogenität der B-Harze zu überwachen. Auch die Untersuchung der Auswirkungen von Faktoren wie dem Molverhältnis, der Menge an Natriumhydroxid oder der Art des Amins auf die Viskosität des Harzes B lieferte uns wichtige Informationen über das Molekulargewicht, den effektiven Feststoffgehalt und die Topologie der Hauptpolymere während der Reaktionsmechanismen mit Hilfe des Versuchsplanungsansatzes (DOE).

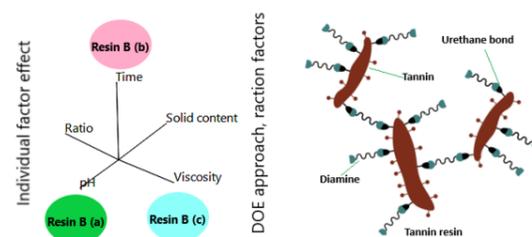


Abb. 1: Reaktionsfaktoren und Strukturschema für das Harz B-Präpolymer.

## LITERATUR

- [1] A. Duval and L. Averous, J. Agric. Food Chem., 64, 1751, (2016)
- [2] L. Annunziata et al., Green Chem., 16, 1947, (2014)
- [3] M. Thébault et al., Euro. Polym. J., 67, 513, (2014)

## Tannin-based, water-based, non-isocyanate-based polyurethanes as bio-based construction adhesives

Arsene Bikoro Bi Athomo<sup>1,2</sup>,  
Gopakumar Sivasankarapillai<sup>1,2</sup>,  
Marie-Pierre Laborie<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Freiburg Material Research Center,  
Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg

<sup>2</sup> Chair of Forest Biomaterials,  
Werthmannstraße 6, 79085 Freiburg

## FUNDING

Federal Ministry of Food and Agriculture  
(BMEL) through Fachagentur Nachwachsende  
Rohstoffe e. V. (FNR): Funding code  
2220HV067A

Wood adhesives are of tremendous industrial importance as more than two-third of wood products in the world are totally or partially bonded together using a variety of adhesives. Formaldehyde-based adhesives greatly dominate the field of thermosetting binders for wood products. Increasing demand of formaldehyde-free, bio-based adhesive products is a key trend in the global market. Hence, bio-based macromonomers such as tannins and lignins are today being explored as possible constituents of thermosetting wood adhesives [1].

Conventional polyurethanes involve the use of isocyanates, which require hazardous and toxic phosgene for their manufacture. Alternative chemical routes to prepare non-isocyanate-based polyurethanes, can be obtained, by polycondensation of diamines on DMC-esterified tannin [2,3]. This chemistry is now attracting research interest due to its potential application in the preparation of "green" non-isocyanate polyurethanes (NIPU).

This is the follow up of the successfully completed BMBF-funded project "WooBAdh" and the main goal of this collaborative project is the development, upscaling and industrial validation of 100% bio-based, water-based, and isocyanate-free polyurethane adhesives (NIPUs) for structural components, which are based on tannins and, as additional functionalities, have low flammability and high chemical properties.

The initial task of the project TANIPU was to build polymerization protocol of the resin (stage B) by testing the influence of stoichiometry, the degree of substitution on the tannin derivative and the diamine structure and topology on the course of the reaction for the formation of non-isocyanate polyurethanes. Project partner Fraunhofer ICT provided the carbonated tannin for the polymerizations. The work consisted of a laboratory-wide study of sticky, tacky formulations. Specifically, we studied how to mix the main chemical constituents, considering their stability in the reaction medium. Different mixing procedures were tested in order to monitor the homogeneity of the B resins. Also, the study of the effects of factors such as the molar ratio, the amount of sodium hydroxide or the type of amine on the viscosity of resin B provided us with important information on the molecular weight, the effective solid content and the topology of the main polymers during the reaction mechanisms with the support of design of experimental (DOE) approach.

Figure 1: Factors of reaction and resin B prepolymer structure scheme.

## Adaptive selbstverstärkende Kohlenwasserstoffkomposite für tribologische Anwendungen

René Reiser, Shahenda Seif, Christoph Koplín, Erik H. Licht, Carl G. Schirmeister, Raimund Jaeger, Bastian E. Rapp

Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)

LyondellBasell Industries & Fraunhofer IWM

Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Ideenwettbewerb Biologisierung der Technik, Sortenreine Komposite mit adaptiver Strukturbildung unter tribologischer Belastung (ADAPTRIBO).

In Kooperationen mit dem Unternehmen LyondellBasell und dem Fraunhofer Institut für Werkstoff Mechanik werden im FMF Kohlenwasserstoffkomposite für Leichtbauanwendungen mit herausragenden mechanischen, tribologischen und akustischen Eigenschaften entwickelt. Im Mittelpunkt stehen dabei kohlenwasserstoffbasierte Polymere wie Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), die mit hoher Ressourcen- und Energieeffizienz katalytisch ohne das Anfallen von Lösungsmittelabfällen oder anderen Nebenprodukten hergestellt werden können. Kohlenwasserstoffbasierte Polymere eignen sich gut für verschiedene Recyclingverfahren wie das mechanische Recycling, bei dem sie durch Reextrusion wiederaufbereitet werden, oder das chemische Recycling, bei dem sie effizient in Öl und anschließend wieder in Monomere umgewandelt werden können, was sie zu einer alternativen Quelle für Rohöl macht. Diese Vorteile kohlenwasserstoffbasierter Polymere spiegeln sich nicht nur in ihrer Ökobilanz (eng. *life cycle assessment* LCA), sondern auch in ihrer führenden Position bei der Kunststoffproduktion auf globaler Ebene wider. Um Polyolefine zu geeigneten Werkstoffen für Anwendungen mit hohen Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften zu machen, wurden diese Materialien bisher durch Fremdstoffe wie Glas- oder Kohlenstofffasern verstärkt. Die Füllstoffe erhöhen nicht nur die Dichte des Materials, sondern erschweren auch das Recycling, da sie während des Recyclingprozesses von der Polymermatrix abgetrennt werden müssen.[1] Um zukünftig mechanisch belastbare Materialien auf der Basis von Polyolefinen besser recyceln zu können wurden am FMF neuartige Kohlenwasserstoff-Komposite speziell für den Einsatz in einer Kreislaufwirtschaft entwickelt.

Diese selbstverstärkenden Kohlenwasserstoffkomposite können durch Multisite-Katalyse von Ethylen erzeugt werden, wobei nanophasensepariertes, ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) ( $M_w > 10^6$  g/mol) in eine HDPE-Matrix eingebettet wird. Durch Scher- und Dehnkräfte bei der Verarbeitung dieser sog. Reaktorblends mittels z.B. Spritzguss, Extrusion und 3D-Druck werden Polymerketten in der Schmelze orientiert und kristallisieren anschließend als fa-

serartige 1D-Nanostrukturen, die zu einer drastischen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit führen.[1,2]

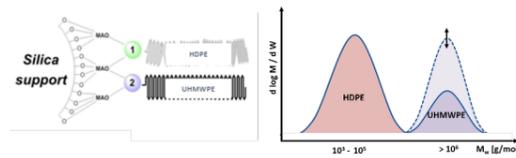


Abb. 1: Mehrzentrenkatalyse zur Darstellung fließfähiger nanophasenseparierter PE/UHMWPE-Reaktorblends (links) und GPC-Analyse eines möglichen Produkts der Katalyse (rechts).

Reines UHMWPE ist bekannt für seine herausragende Abriebbeständigkeit, weshalb es häufig für tribologisch anspruchsvolle Anwendungen, wie z.B. orthopädische Endoprothesen eingesetzt wird. Im Gegensatz zu reinem UHMWPE, das nicht schmelzprozessierbar ist, stellen die am FMF entwickelten PE/UHMWPE-Reaktorblends auf Grund ihrer sehr guten Fließeigenschaften eine attraktive, weil effizient und flexibel formbare Alternative zu reinem UHMWPE dar. Frühere Untersuchungen spritzgegossener Reaktorblends im Reibkontakt zeigten bereits verbesserte tribologische Eigenschaften. Durch die Verarbeitung im Spritzguss enthielten untersuchte Prüfkörper bereits faserartige 1D-Nanostrukturen, die zu einer Verbesserung der tribologischen Eigenschaften beitragen. Erstmals wurde nachgewiesen, dass auch Reaktorblendmaterialien, die scher- und dehnkräftefrei schmelzprozessiert wurden und somit zunächst keine 1D-Nanostrukturen aufweisen, ebenfalls erheblich verbesserte Reibeigenschaften bei Anwendung tribologischer Kräfte aufweisen (Abb.2).[3,4] Auf der Oberfläche dieser scher- und dehnkräftefrei prozessierten Reaktorblends wurden nach der tribologischen Belastung orientierte, kristalline 1D-Nanostrukturen nachgewiesen, die in situ während der tribologischen Konditionierung ausgebildet werden.

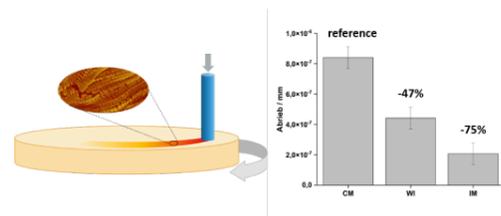


Abb. 2: Schematischer Messaufbau eines pin-on-disk Tribometers (links), Abrieb unterschiedlich verarbeiteter Reaktorblend Proben nach dem Schmelzpressen (CM), nach tribologischer Konditionierung (WI) und nach dem Spritzguss (IM).

Die Ausbildung von 1D-Nanostrukturen erfolgt dabei parallel zur Reib-Richtung, was zu einer steuerbar anisotropen Verbesserung der Abriebbeständigkeit in Abhängigkeit von der Reibbelastung und -richtung führt (Abb. 3). Die selbstverstärkenden Kohlenwasserstoff-Komposite passen sich somit in situ adaptiv an eine tribologische Belastung an.

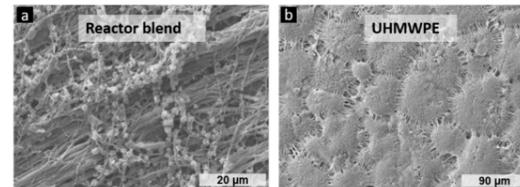


Abb. 3: SEM-Aufnahmen der Reibspuren schmelzgepresster Prüfkörper im Anschluss an eine tribologische Konditionierung a) Reaktorblend, b) UHMWPE.

Die einfache Verarbeitbarkeit eines PE/UHMWPE-Reaktorblendmaterials in Kombination mit seinen verbesserten tribologischen Eigenschaften, die sich adaptiv an Belastungen anpassen, machen dieses Material zu einem potentiell attraktiven Grundstein für langlebige und geräuscharme Kunststoffgetriebe sowie andere abriebintensive Anwendungen. Die Fähigkeit des Reaktorblends, sich an tribologische Belastungen während ihrer Nutzungsphase anzupassen, soll in den kommenden Jahren in einem Folgeprojekt der Firma LyondellBasell mit dem Fraunhofer Institut IWM in Freiburg, gefördert durch das BMBF, weiter untersucht werden. Die Materialien werden hierfür in ihrer Zusammensetzung weiterentwickelt und erste Bauteile für Anwendungen im tribologischen Reibkontakt getestet, sowie Untersuchungen zur Rezyklierbarkeit nach dem Einsatz im Kontakt mit verschiedenen Schmiermitteln durchgeführt.

## LITERATUR

- [1] C. G. Schirmeister, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* 2022, 43, 2200247.
- [2] T. Hees, F. Zhong, M. Stürzel, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* 2019, 40, 1800608.
- [3] C. G. Schirmeister, T. Hees, O. Dolnychuk, E. H. Licht, T. Thurn-Albrecht, R. Mülhaupt, *Appl. Polym. Mater.* 2021, 3, 167-1686.
- [4] T. Hees, F. Zhong, C. Koplín, R. Jaeger, R. Mülhaupt, *Polymer*. 2018, 151, 47.
- [5] T. A. Tervoort, J. Visjager, P. Smith, *Macromolecules*. 2002, 35, 8467-8471.

## Adaptive self-reinforcing all-Hydrocarboncomposites for tribological applications

René Reiser, Shahenda Seif, Christoph Koplín, Erik H. Licht, Carl G. Schirmeister, Raimund Jaeger, Bastian E. Rapp

Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)  
LyondellBasell Industries & Fraunhofer IWM

Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Ideenwettbewerb *Biologisierung der Technik, Sortenreine Komposite mit adaptiver Strukturbildung unter tribologischer Belastung (ADAPTRIBO)*.

In cooperation with the company LyondellBasell and the Fraunhofer Institute for Mechanics of Materials (IWM), the FMF is developing hydrocarbon composites with outstanding mechanical, tribological, and acoustic properties for lightweight construction applications. The focus is on hydrocarbon-based polymers such as polyethylene (PE) and polypropylene (PP), which can be produced catalytically with high resource and energy efficiency without generating solvent waste or other by-products. Hydrocarbon-based polymers are well suited to various recycling processes such as mechanical recycling, where they are reprocessed by re-extrusion, or chemical recycling, where they can be efficiently converted into oil and then back into monomers, making them an alternative source for crude oil. These advantages of hydrocarbon-based polymers are reflected not only in their life cycle assessment (LCA), but also in their leading position in plastics production on a global scale. In order to make polyolefins suitable materials for applications with high demands on mechanical properties, these materials have so far been reinforced with foreign substances such as glass or carbon fibers. The fillers not only increase the density of the material, but also make recycling more difficult, as they have to be separated from the polymer matrix during the recycling process.[1] In order to be able to better recycle mechanically resilient materials based on polyolefins in the future, new hydrocarbon composites have been developed at the FMF specifically for their use in a circular economy. These self-reinforcing hydrocarbon composites can be produced by multisite catalysis of ethylene, whereby nanophase-separated, ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) ( $M_w > 106 \text{ g/mol}$ ) is embedded in an HDPE matrix. Due to shear and elongation forces during the processing of these so-called reactor blends by means of e.g. injection molding, extrusion and 3D printing, polymer chains are oriented in the melt and subsequently crystallize as fiber-like 1D nanostructures, which lead to a drastic improvement in mechanical properties such as stiffness, strength and toughness.[2,3]

Figure 1: Multisite catalysis for the preparation of nanophase separated PE/UHMWPE reactor blends with an increased melt-flow (left) and GPC-analysis of a possible product of the catalysis (right).

Pure UHMWPE is known for its outstanding abrasion resistance, which is why it is often used for tribologically demanding applications such as orthopaedic endoprotheses. In contrast to pure UHMWPE, which cannot be melt-processed, the PE/UHMWPE reactor blends developed at the FMF are an attractive alternative to pure UHMWPE due to their very good melt flow properties and the fact that they can be molded efficiently and flexibly. Earlier studies of injection-molded reactor blends in tribological contact have already shown improved tribological properties. As a result of processing by injection molding, the test specimens examined already contained fiber-like 1D nanostructures, which contribute to an improvement in tribological properties. For the first time, it was demonstrated that reactor blend materials that were melt-processed without shear and elongation forces and therefore do not initially contain 1D nanostructures also exhibit significantly improved frictional properties when tribological forces are applied (Fig. 2) [4,5].

Figure 2: Schematic measurement setup of a pin-on-disk tribometer (left), wear of various reactor blend samples after compression molding (CM), after tribological conditioning (WI) and after injection molding (IM).

On the surface of these shear- and strain-free processed reactor blends, oriented, crystalline 1D nanostructures were detected after tribological loading, which are formed in situ during tribological conditioning. The formation of 1D nanostructures occurs parallel to the direction of friction, which leads to a controllable anisotropic improvement in abrasion resistance depending on the frictional load and direction (Figure 3). The self-reinforcing hydrocarbon composite thus adapts in situ to a tribological load.

Figure 3: SEM images of compression molded test specimens following tribological conditioning a) reactor blend, b) UHMWPE.

The easy processability of a PE/UHMWPE reactor blend material in combination with its improved tribological properties, which adapt to loads, make this material a potentially attractive cornerstone for durable and low-friction plastic gears and other abrasion-intensive applications. The ability of the reactor blend to adapt to tribological loads during its utilization phase will be further investigated in the coming years in a follow-up project between LyondellBasell and the Fraunhofer Institute IWM in Freiburg, funded by the BMBF. To this end, the composition of the materials will be further developed, and the first components for applications in tribological friction contact will be tested. Investigations into recyclability after use in contact with various lubricants will be conducted.

## SIMULATION UND MODELLIERUNG KOMPLEXER MATERIALSYSTEME

3D-Strukturen komplexer funktionaler Systeme werden aufgeklärt und mit quantenchemischen Methoden modelliert. Die in diesem Bereich betriebene Methodenentwicklung ist eine wichtige Grundlage für die zielgerichtete Materialentwicklung verschiedener Materialien in jeder Projektgruppe.

## SIMULATION AND MODELLING OF COMPLEX MATERIAL SYSTEMS

3D structures of complex functional systems are elucidated and modelled with quantitative chemical methods. The development of methods in this area is an important basis for the targeted material development of various materials in each project group.

### Untersuchung von Diffusion in Umgebung von Kristalldefekten mithilfe einer Mastergleichungsmethode

Daniel Pfalzgraf, Daniel F. Urban, Christian Elsässer

#### PROJEKTFÖRDERUNG

Deutsche Forschungsgesellschaft  
Förderprogramm: DFG-SPP 1959 "Fields Matter"  
[www.fieldsmatter.de](http://www.fieldsmatter.de)  
Konsortium: FMF und TU Darmstadt

Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) lassen sich heute viele Materialeigenschaften auf der atomistischen Skala mit guter Genauigkeit berechnen. Für die Vorhersage auf der makroskopischen Skala auftretender Phänomene wie der Diffusion in einem Material ist es wesentlich, diese atomistischen Informationen effizient und aussagekräftig in ein makroskopisches Modell zu übersetzen. Dieses Projekt befasst sich mit solch einer Modellbildung auf der Basis atomistischer Daten. Es konzentriert sich insbesondere auf die Diffusion und die Drift von Atomen in Kristallen.

Eine zuverlässige Beschreibung und ein tieferes Verständnis von Transportphänomenen wie Drift und Diffusion sind wichtige Aspekte der Entwicklung von Technologien einer nachhaltigen Energiewirtschaft, etwa hinsichtlich der zu verbessernden Ionenmobilität in Batteriematerialien, oder der für Wasserstoff als Energieträger sehr relevanten Wasserstoffversprödung von Stählen. Von Bedeutung sind bei solchen Anwendungen nicht nur die Eigenschaften eines idealisierten Einkristalls, sondern auch der Einfluss von im realen Materialgefüge auftretenden Strukturdefekten wie Korngrenzen, Versetzungen und Fremdatomen.

In vorhergehender Arbeit haben wir bereits auf Basis einer Beschreibung von Chapman und Shabala[1] eine Mastergleichungsmethode erarbeitet, die die Berechnung von Diffusion und Drift in guter Näherung ohne Zeititeration erlaubt.

Letzteres ist gegenüber verbreiteten Methoden wie Kinetic Monte Carlo ein wesentlicher Vorteil, falls Bewegungsprozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen, beispielsweise entlang von sowohl schnellen als auch langsamen Migrationspfaden. Aufgrund seines geringen rechnerischen Aufwands ist dieser Formalismus zur Gewinnung parametrisierter Datensätze gut geeignet.

Nun wurde diese Methode für die Anwendung auf Kristallgrenzflächen erweitert. In einem einfachen Modellsystem untersuchen wir alle energetischen Variationen einer 1D-Defektstruktur in einem quadratischen 2D-Kristallgitter als Netzwerk für mobile Teilchen. Dieses Modellsystem, welches beispielsweise eine Korngrenze oder einen Stapelfehler in einem Material repräsentieren kann, parametrisieren wir anhand zweier energetischer Freiheitsgrade der Defektstruktur: Der Höhe der Energiebarriere, die Teilchen für die Bewegung durch diese hindurch überwinden müssen, sowie die Bindungsenergie für mobile Teilchen, also ob es energetisch günstig für diese ist oder nicht, sich in der Umgebung der Defektstruktur aufzuhalten. Abbildung 1 zeigt die Veränderung der Diffusivität für die Kombinationen dieser zwei Parameter. Es ist zu erkennen, dass die Teilchen dann am mobilsten sind, wenn die Barriere niedrig und ein Aufenthalt außerhalb der Defektstruktur energetisch günstiger ist. Damit ergibt sich schon eine sehr nützliche Einsicht in Transportprozesse auch durch kompliziertere Defektstrukturen. Außer dieser berücksichtigten energetischen Komponente ist auch die Veränderung der Topologie des Transportnetzwerks in der Defektstruktur relevant, also ob neue Pfade geöffnet oder alte Pfade versperrt werden. Weiterhin spielt die Wechselwirkung von Teilchen mit Fremdatomen als atomaren Fallen potenziell eine Rolle. Solche weiteren Einflüsse sollen in nächsten Schritten in das Modell eingebaut werden.

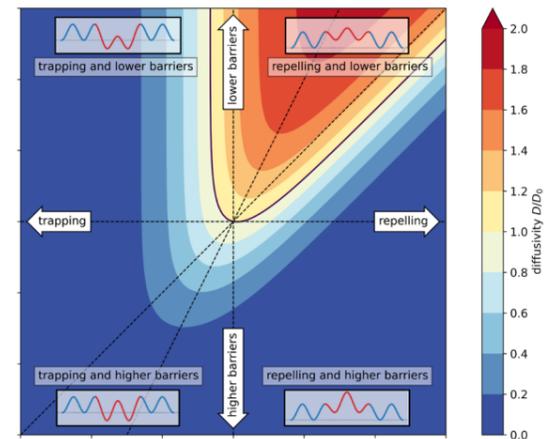


Abb. 1: Konturdiagramm der berechneten relativen Diffusivität für Teilchen, die sich durch eine lineare (1D) Defektstruktur in einem planaren (2D) Modellkristallgitter bewegen. Zu sehen ist die Erhöhung (rot) oder Erniedrigung (blau) der Diffusivität gegenüber einem defektfreien System in Abhängigkeit von der Bindungsenergie der Teilchen an den Defekt ( $x$ -Achse) sowie der Energiebarrieren für Teilchensprünge durch den Defekt ( $y$ -Achse).

#### LITERATUR

[1] S. J. Chapman and A. Shabala, SIAM Journal on Applied Mathematics 77 (2017), 1631–1652. DOI: [10.1137/16m1092039](https://doi.org/10.1137/16m1092039)

#### Modelling diffusion in vicinity of crystal defects using a master equation method

Daniel Pfalzgraf, Daniel F. Urban, Christian Elsässer

#### PROJECT FUNDING

German Research Foundation  
Funding program: DFG-SPP 1959 "Fields Matter"  
[www.fieldsmatter.de](http://www.fieldsmatter.de)  
Consortium: FMF and TU Darmstadt

Utilizing density functional theory (DFT) methods, many material properties at the atomistic scale can be calculated with good accuracy. To predict phenomena at a macroscopic scale, such as diffusion in a material, it is essential to efficiently translate such atomistic information to a macroscopic model. This project deals with such an atomistics-based modelling process, with a focus on the drift and diffusion of atoms in crystals. A reliable prediction and a deeper understanding of transport phenomena such as drift or diffusion are important aspects of developing sustainable energy technologies: For example, regarding the ionic mobility in battery materials, which is to be improved for best performance; or likewise with respect to hydrogen embrittlement in steels, which is of high relevance in the use of

hydrogen as an energy carrier. For these applications, not only the properties of an ideal single crystal are of relevance, but also the influence of defects, like grain boundaries, dislocations and solute atoms, which occur in a real material microstructure. Based on a description of Chapman and Shabala[1], in a previous study we have set up a master equation method for calculating drift and diffusion coefficients without need for time iteration. This is advantageous in comparison to methods such as Kinetic Monte Carlo especially if motion occurs on different timescales, e.g., if both slow and fast migration pathways exist in a system. Due to the low computational cost of this method, it is suitable to generate parametrized data sets. Now we have extended this method for the application to planar defects such as grain boundaries in polycrystals. Using a simple model system, we investigate all energetic variations of a 1D defect structure in a 2D square lattice, which acts as the network on which mobile particles can move. We parameterize this model system, which may represent for example a grain boundary or a stacking fault in a material, using two energetic degrees of freedom of the defect layers: the height of the energy barriers, which particles have to overcome in order to move through it, and the binding energy of the layers, i.e. whether it is advantageous or not for the mobile particles to reside near the defect. Figure 1 shows the resulting change in the diffusivity. It is evident that the highest mobility of the particles is achieved if there are lowered energy barriers near the defect, but the layer itself is slightly energetically unattractive compared to the bulk. This gives a very useful insight also for transport processes in more complex defect structures. Besides this energetic component we have considered, the change in topology of the transport network in vicinity of the defect is relevant as well, i.e., how the presence of the defect blocks some pathways and opens new ones. Furthermore, the interaction of mobile particles with impurity atoms acting as local traps also has a potential role in determining transport. Additional effects like these are to be included in further refinements of the approach.

Fig. 1: Color plot of the calculated relative diffusion coefficients of particles moving through a linear (1D) defect in a planar (2D) model crystal lattice. Varying energetic parameters of the planar defect, i.e. the energy barrier to traverse the defect ( $y$ -axis) and the binding energy of the defect layer ( $x$ -axis), leads to an increase (red shades) or a decrease (blue shades) of the diffusivity compared to the defect-free system.

## CHARAKTERISIERUNG VON OBERFLÄCHEN UND GRENZFLÄCHEN (CHOG)

Ralf Thomann, Andreas Warmbold, Anna Fischer

Aufgabe der Servicegruppe ist die Charakterisierung von Materialien und Materialsystemen. Hierzu stehen vielfältige mikroskopische und analytische Methoden zur Verfügung.

### MIKROSKOPISCHE METHODEN

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Rasterelektronenmikroskopie (SEM/ESEM)

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

### Typische Fragestellungen und Materialien

#### 1. Oberflächenmorphologie und Oberflächenanalyse:

- Dünne organische Filme
- Polymernetzwerke
- Funktionelle Nanopartikel, Nanoschichten
- Biomaterialien
- Ermittlung der mechanischen Eigenschaften durch dynamische und statische Tip-Oberflächen-Wechselwirkung im AFM
- Polymerfasern

#### 2. Grenzflächen- und Bulkmorphologie mittels Querschnittsmethoden:

- Blockcopolymerer und Polymerblends
- Latices / Polymerdispersionen
- Polymernetzwerke
- Polymer-Komposite
- Biologische und Bioinspirierte Materialien

#### 3. Dienstleistungen mittels Mikroskopiemethoden:

- Rasterkraftmikroskopie (AFM/STM)
- Rasterelektronenmikroskopie (SEM/ESEM)
- Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

### Kurzzusammenfassung

Die im Servicelabor FMF und im Elektronenmikroskopielabor (Standort ZfN) verfügbaren Analysemethoden (AFM/STM, SEM/ESEM, TEM, LM) bieten die Möglichkeit, eine Vielzahl unterschiedlicher Systeme auf der Makro- bzw. Nanometerskala zu charakterisieren. Die Oberflächenmethoden AFM und SEM ergänzen sich sowohl in den Abbildungsmaßstäben als auch in den analytischen Möglichkeiten. Obwohl beide Techniken eine laterale Auflösung im Nanometerbereich haben, erlaubt das AFM zusätzlich quantitative Messungen in vertikaler Richtung mit einer Genauigkeit von weniger als 0,05 nm. Umgekehrt bietet das SEM/ESEM die Möglichkeit, auch sehr große Probenausschnitte einer rauen Oberfläche mit großer Schärfentiefe zu untersuchen.

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Probenoberfläche mit einer feinen Spitze abgetastet. Messungen können im Kontaktmodus und im Tapping Mode durchgeführt werden. Im Kontaktmodus befindet sich die Spitze in direktem Kontakt mit der Probe, d.h. im abstoßenden Bereich des Wechselwirkungspotentials. Diese Methode erlaubt feine topographische Untersuchungen. Im Tapping Mode wird ein Verfahren verwendet, bei dem die Wechselwirkung eines schwingenden Cantilevers mit der Probe durch Messung der Amplituden- und Phasenänderung bestimmt wird. Dies erzeugt einen materialabhängigen Bildkontrast, der z.B. durch mechanische Moduli bestimmt wird. Diese Methode eignet sich z.B. hervorragend zur Untersuchung heterogener polymerer Materialien.

Die AFM kann nicht nur zur Oberflächenanalyse, sondern auch zur Grenzflächen- und Bulkuntersuchung eingesetzt werden, indem mikrotomisch präparierte Querschnitte untersucht werden. So kann z.B. die innere Struktur einer Probe durch reinen Materialkontrast abgebildet werden, was sonst nur mit dem TEM möglich ist. Auch REM-Proben können auf diese Weise präpariert werden.

Das SEM bietet verschiedene Detektionsmethoden (SE und BSE) sowie Elementaranalyse mittels EDX. Im ESEM Mode werden Materialien in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre untersucht. Dadurch können z.B. biologische Präparate untersucht werden ohne auszutrocknen. Der Druck in der Probenkammer beträgt dabei ca. 780 Pa. In Kombination mit einer Kühlapparatur kann eine relative Luftfeuchte von über 100% erzielt werden, was ein Austrocknen von wässrigen Proben verhindert. Durch den speziellen Sekundärelektronendetektor können nichtleitende Proben ohne zusätzliches Bedampfen untersucht werden (Low-Vac Mode). Dieser Mode eignet sich dadurch in besonderer Weise zum Studium von Polymeroberflächen, biologischen Präparaten sowie vielen anorganischen Stoffen. Hauptanwendungsgebiet der Methode ist jedoch die Untersuchung nicht leitfähiger Materialien bei einem geringeren Druck von ca. 100Pa Wasserdampf-atmosphäre, ohne dass die Proben mit Gold besputtert werden müssen.

TEM als Durchstrahlmethode wird für die Untersuchung der Struktur in Dünnschnitten oder z.B. von Nanopartikeln auf einem Dünnschnittträger eingesetzt. Dünnschnitte können dabei durch Mikrotomie erzeugt werden. Spezieller Bildkontrast kann durch Färbung mit z.B. Ru-, Os-, U-Verbindungen etc. erreicht werden und der Omegafilter des Leo 912 TEM sorgt für besonders kontrastreiche Abbildungen.

### Instrumentelle Basis (Mikroskopie)

- AFM: MultiMode Nanoscope IIIa der Firma Digital Instruments (Veeco)
- ESEM/SEM: Quanta 250 FEG (FEI) mit EDX System (Oxford), Multifunktionales SEM/ESEM
- SEM: Amray 1610 Turbo
- TEM: LEO 912 OMEGA (Zeiss)
- Optisches Mikroskop AH2 (Olympus-Vanox)
- ULTRACUT UCT (Leica) mit Kryokammer EM FCS (Leica)
- Mikrotomie unter Raum- und Kryo-Bedingungen

Detaillierte Informationen zur vorhandenen apparativen Ausstattung können eingesehen werden unter

<https://www.fmf.uni-freiburg.de/de/wissenschaftliche-service-und-dienstleistungen/mikroskopie-afm-tem-etc>



Fig. 1: AFM: MultiMode AFM Nanoscope IIIa, Veeco



Fig. 2: SEM: Amray 1610 Turbo

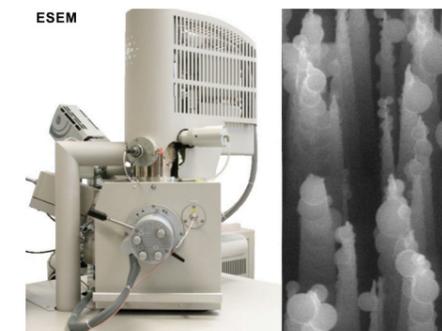


Fig.3: ESEM/SEM: Quanta 250 FEG (FEI) mit EDX System (Oxford)

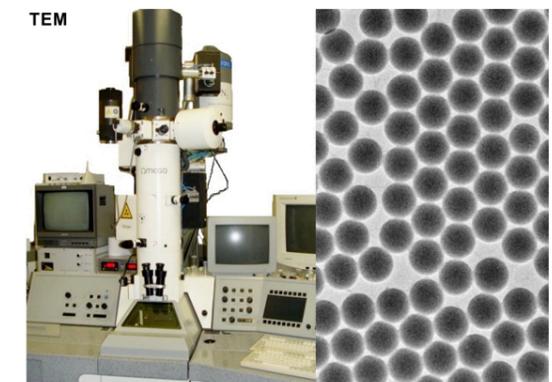


Fig.4: TEM: LEO 912 OMEGA (Zeiss)

### Neues

Ab Januar 2024 wird ein Hitachi M5000 CTC: Advanced Ion Milling System in der SG installiert. Dieses Gerät die Möglichkeit für Querschnitte und Politur beliebiger Materialien – dies auch in Verbindung mit einer Inertgas- und Kühlmöglichkeit.

Außerdem hat das TEM ein Computerupgrade und eine neue höher auflösende Kamera (Tröndle 2K Kamera) erhalten.



Fig.5: Neue Ausstattung Mikroskopie: Hitachi Ion Milling System (oben) und Tröndle 2K Kamera

## ANALYTISCHE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

Neben den mikroskopischen Methoden stehen verschiedene analytische Charakterisierungsmethoden zu Verfügung. Die Messungen können je nach Gerät im Service durchgeführt werden oder auch durch eingewiesene Nutzer.

- DSC Analytik
- FT-IR
- Thermoanalytik (TGA)
- BET Oberflächenanalytik
- UV/Vis Spektrometrie
- Partikelgrößenbestimmung

### FT-IR

Das am FMF verwendete Bruker Vector 22 FT-IR-Spektrometer arbeitet im ATR-Modus über die angeschlossene Golden Gate Einheit und ist geeignet für die Analyse von festen oder flüssigen Pulver- und Polymer-Proben ohne zeitaufwendige Probenvorbereitung. Die einzelnen Messungen stehen in verschiedenen Dateiformaten zur Verfügung und können in dem zugehörigen frei zugänglichen Analyseprogramm OPUS Reader oder in anderen Datenverarbeitungsprogrammen ausgewertet werden. Der effektive Messbereich von 7500-370  $\text{cm}^{-1}$  und einer Auflösung von 1  $\text{cm}^{-1}$  wird am FMF zur Untersuchung von Füllstoffoberflächen genutzt, zur Bestimmung der Zusammensetzung von festen und flüssigen Monomeren sowie zur Analyse von Biopolymeren, Polyolefinen, Polyurethanen und einer Reihe von Hydrogelen.

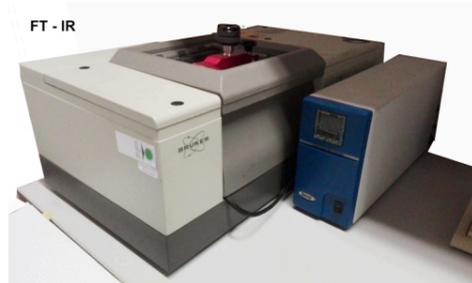


Fig.6: FT-IR-Spektrometer Bruker Vector 22

### Partikelmessgeräte

Der Camsizer (Retsch Technology) Partikelanalysator vom Nanometer- bis in den Millimeterbereich und das Horiba LA920 für Partikel in Suspensionen.



Partikelgrößen Analytik

Fig.7: Der Camsizer

### DSC

- Bestimmung von Onset-, Peak-, Wendepunkt- und Endtemperaturen
- Automatische Peaksuche
- Umwandlungsenthalpien: Analyse von Peakflächen (Enthalpien) mit wählbarer Basislinie und Teilpeakflächenanalyse
- Kristallinitätsberechnung
- Umfassende Analyse von Glasübergängen
- Automatische Basislinienkorrektur
- Bestimmung der spezifischen Wärme

### TGA

Für die Thermogravimetrie gibt es zwei Geräte:

- STA 449 F5 (Netzsch Gerätebau GmbH)  
Temperaturbereich: RT bis 1600°C  
Heizrate: 0.001 bis 50 K/min  
Temperaturauflösung: 0.001 K  
Auflösung der Waage: 0.1  $\mu\text{g}$   
Maximale Probenlast: 35000 mg (inkl. Tiegel)
- STA 409 C (Netzsch Gerätebau GmbH)  
Simultane thermische Analyse (STA) für die gleichzeitige Durchführung von Thermogravimetrie (TG) und wahlweise Differentialthermoanalyse (DTA) oder Differentialscanningkalorimetrie (DSC)  
Temperaturbereich: 25 - 1550 °C  
Heizrate: 0.01 bis 100 K/min  
Temperaturauflösung: 0.001 K  
Auflösung der Waage: 5  $\mu\text{g}$   
Maximale Probenlast: 18000 mg



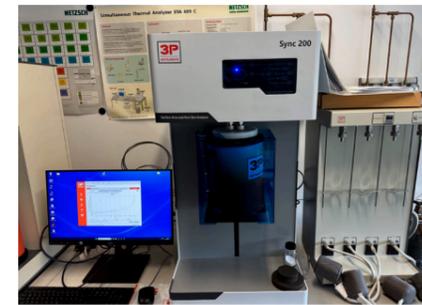
Thermoanalytik DSC und TGA

Fig.8: Links: DSC 204 F1 Netzsch Gerätebau GmbH. Rechts: STA 449 F5 Netzsch Gerätebau GmbH

### Neue Ausstattung in der Analytik

Im Bereich der Analytik gibt es zwei neue Geräte für Sorptionsmessungen. Das 3 P Instruments Sync 200A für  $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$  Adsorption zur Oberfläche/Porenanalytik und das 3 P Instruments Vapor 200 für Wasserdampf und Gassorption, BET und Mikro/Mesoporen.

Zudem gibt es ein neues Hochtemperatur GPC Gerät, das Agilent PL\_GPC 220.



Gas Sorption Sync 200A und Vapor 200



Fig.9: Sorptionsgeräte: 3 P Instruments Sync 200A und 3 P Instruments Vapor 200



Hochtemperatur GPC Agilent PL\_GPC 220

Fig.10: Hochtemperatur GPC

## Characterization of Surfaces and Interfaces

Ralf Thomann, Andreas Warmbold, Anna Fischer

### MICROSCOPIC METHODS

*The task of the service group is the characterization of materials and material systems. A wide range of microscopic and analytical methods are available for this purpose.*

#### 1. Surface morphology and surface analysis:

- Thin organic films
- Polymer Networks
- Functional nanoparticles, nanolayers
- Biomaterials

- Determination of mechanical properties by dynamic and static tip-surface interaction in AFM
- Polymer Fibres

#### 2. Interfacial and bulk morphology using cross-sectional methods:

- block copolymers and polymer blends
- Lattices / polymer dispersions
- Polymer Networks
- Polymer composites
- Biological and bioinspired materials

#### 3. Services via microscopy methods:

- Atomic Force Microscopy (AFM/STM)
- Scanning electron microscopy (SEM/ESEM)
- Transmission electron microscopy (TEM)

### Short summary

The analytical methods (AFM/STM, SEM/ESEM, TEM, LM) available in the FMF service laboratory and the electron microscopy laboratory (ZfN site) offer the possibility of characterising different material systems on the macro and nanometre scale. The surface methods AFM and SEM complement each other both in terms of imaging scales and analytical possibilities. Although both techniques have a lateral resolution in the nanometre range, the AFM allows additional quantitative measurements in the vertical direction with an accuracy of less than 0.05 nm. Conversely, the SEM/ESEM offers the possibility of analysing very large sample sections of a rough surface with great depth of field.

In atomic force microscopy, the sample surface is scanned with a fine tip. Measurements can be carried out in contact mode and in tapping mode. In contact mode, the tip is in direct contact with the sample, i.e. in the repulsive range of the interaction potential. This method allows fine topographic investigations. In tapping mode, a method is used in which the interaction of an oscillating cantilever with the sample is determined by measuring the change in amplitude and phase. This generates a material-dependent image contrast, which is determined, for example, by mechanical moduli. This method is ideal for analysing heterogeneous polymer materials, for example.

The AFM can be used not only for surface analysis, but also for interfacial and bulk analyses by examining microtomically prepared cross-sections. For example, the internal structure of a sample can be visualised by pure material contrast, which is otherwise only possible with the TEM. SEM samples can also be prepared in this way.

The SEM offers various detection methods (SE and BSE) as well as elemental analysis using EDX. In ESEM mode, materials are examined in an atmosphere containing water vapour. This means that biological specimens, for example, can be analysed without drying out. The pressure in the sample chamber is approx. 780 Pa. In

combination with a cooling stage, a relative humidity of over 100% can be achieved, which prevents aqueous samples from drying out. A special secondary electrode detector allows non-conductive samples to be analysed without additional vapour deposition (low-vac mode). This mode is therefore particularly suitable for studying polymer surfaces, biological preparations and many inorganic substances.

However, the main area of application of the method is the investigation of non-conductive materials at a lower pressure of approx. 100 Pa water vapour atmosphere, without the samples having to be sputtered with gold.

TEM as a transmission method is used to examine the structure in thin sections or, for example, nanoparticles on a thin film carrier. Thin sections can be produced by microtomy. Special image contrast can be achieved by staining with e.g. Ru, Os, U compounds etc. and the omega filter of the Leo 912 TEM ensures particularly high-contrast images.

#### Instrumental base

- AFM: MultiMode Nanoscope IIIa from Digital Instruments (Veeco)
- ESEM/SEM: Quanta 250 FEG (FEI) with EDX System (Oxford), Multifunktional SEM/ESEM
- SEM: Amray 1610 Turbo
- TEM: LEO 912 OMEGA (Zeiss)
- Optical Microscope Axioplan 2 with digital camera and hot Stage (Zeiss)
- Optical Microscope AH2 (Olympus-Vanox)
- Room temperature and cryo-microtomy: ULTRACUT UCT (Leica) and EM FCS (Leica)

Fig. 1: AFM: MultiMode AFM Nanoscope IIIa, Veeco

Fig.2: SEM: Amray 1610 Turbo

Fig.3: ESEM/SEM: Quanta 250 FEG (FEI) mit EDX System (Oxford)

Fig.4: TEM: LEO 912 OMEGA (Zeiss)

#### New equipment (microscopy)

From January 2024, a Hitachi M5000CTC: Advanced Ion Milling System will be installed in the SG. This device enables cross-sectioning and polishing of any material - also in combination with an inert gas and cooling option.

In addition, the TEM has received a computer upgrade and a new higher resolution camera (Tröndle 2K camera).

Fig.5: New microscopy equipment: Hitachi Ion Milling System (above) and Tröndle 2K camera

## ANALYTICAL CHARACTERIZATION METHODS

In addition to microscopic methods, further analytical characterization methods are available, which are carried out in the service department or can be used by the customer, depending on the instrument.

- DSC Analysis
- FT-IR • Thermal analysis (TGA)
- BET Surface Analysis • UV/Vis spectrometry
- Particle size determination

#### FT-IR

The Bruker Vector 22 FT-IR spectrometer used in the FMF operates in ATR mode through the connected Golden Gate unit and is suitable for the analysis of solid or liquid powder and polymer samples without time-consuming sample preparation. The individual measurements are available in various file formats and can be analyzed in the associated freely accessible analysis program OPUS Reader or in other data processing programs. The effective measuring range of 7500-370  $\text{cm}^{-1}$  and a resolution of 1  $\text{cm}^{-1}$  is used at the FMF for the investigation of filler surfaces, the determination of the composition of solid and liquid monomer samples and the analysis of biopolymers, polyolefins, polyurethanes and a range of hydrogels, among other things.

Fig.6: FT-IR-Spektrometer Bruker Vector 22

#### Particle measuring devices

The Camsizer (Retsch Technology) Particle analysis from the nanometer to the millimeter range and the Horiba LA920 for particles in suspension

Fig.7: The Camsizer (Retsch Technology): Particle analysis from the nanometre to the millimetre range and Horiba LA920 (particles in suspension)

#### DSC

- DSC 204 F1 Netzsch Gerätebau GmbH • Determination of onset, peak, inflection point and end temperatures
- Automatic peak search
- Conversion enthalpies: Analysis of peak areas (enthalpies) with selectable baseline and partial peak area analysis
- Crystallinity calculation
- Comprehensive analysis of glass transitions
- Automatic baseline correction
- Determination of the specific heat

#### TGA

Two devices are available for thermogravimetry:

- STA 449 F5 (Netzsch Gerätebau GmbH)  
Temperature range: RT to 1600°C  
Heating rate: 0.001 to 50 K/min

Temperature resolution: 0.001 K  
Resolution of the balance: 0.1  $\mu\text{g}$   
Maximum sample load: 35000 mg (including crucible)  
Enthalpy accuracy: 1 %

- STA 409 C (Netzsch Gerätebau GmbH)  
Simultaneous Thermal Analysis (STA) for simultaneous performance of Thermogravimetry (TG) and optionally Differential Thermal Analysis (DTA) or Differential Scanning Calorimetry (DSC)  
Temperature range: 25 - 1550 °C  
Heating rate: 0.01 to 100 K/min  
Temperature resolution: 0.001 K  
Resolution of the balance: 5  $\mu\text{g}$   
Maximum sample load: 18000 mg

#### New analytical equipment:

There are two new devices for sorptivity measurements in the area of analytics. The 3 P Instruments Sync 200A for

$\text{N}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$  adsorption for surface/pore analysis and the 3 P Instruments Vapor 200 for water vapour and gas sorption, BET and micro/mesopores.

There is also a new high-temperature GPC device, the Agilent PL\_GPC 220.

## MATERIALCHARAKTERISIERUNG UND DETEKTORTECHNOLOGIE (MCD)

Michael Fiederle, Karl Jakobs, Alex Fauler

### MATERIALCHARAKTERISIERUNG

Michael Fiederle

#### Arbeitsgebiete und Forschungsziele

- Leitfähigkeitsmechanismen
- Bestimmung des spezifischen Widerstands
- Identifikation von elektrisch aktiven Störstellen und Defekten
- Photoelektronenspektroskopie XPS

#### Kurzzusammenfassung

Mit Hilfe der elektrischen Charakterisierung werden die Konzentration von Defekten und Dotierungen sowie ihre elektrischen Einflüsse gemessen. Die Bestimmung der Leitfähigkeitsmechanismen und der elektrischen Eigenschaften von Festkörpern, Dünnschichtsystemen und von Phasengrenzflächen können temperaturabhängig im Vakuum und unter inerten Bedingungen durchgeführt werden. Damit ergeben sich Aussagen zu Transportprozessen und Ladungsträgerverteilungen.

Konzentration und Beweglichkeit von Ladungsträgern sowie die sich hieraus ergebende Leitfähigkeit werden durch die temperaturabhängige Messung des spezifischen Widerstands und des Hall-Effekts (van der Pauw) für Metalle, Halbleiter und semiisolierende Materialien bestimmt.

Die Störstellenspektroskopie mit Hilfe von photoinduzierten Stromtransienten (PICTS) bzw. temperaturabhängigen Kennlinien (SCLC) ermöglichen die Erfassung sowohl tiefer als auch flacher Störstellen und deren Einfluss auf Ladungstransport, Rekombinationsverhalten und Detektoreigenschaften. Daraus lassen sich Wechselwirkungsmechanismen der Ladungsträger mit Defekten ableiten.

Die Bestimmung von Verunreinigungen (Elemente und Verbindungen) werden mittels Photoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy XPS) durchgeführt. In Kombination mit einer Sputterquelle können auch Tiefenprofile aufgenommen werden.

Mit Hilfe der Time Dependent Charge Measurements (TDCM) können die Verteilung von Störstellen, Inhomogenitäten und des spezifischen Widerstands lateral aufgelöst werden, um z.B. eine Segregation von Dotierstoffen in Halbleiterkristallen zu untersuchen.

#### Instrumentelle Basis

- Calvin-Probe: Temperaturabhängige Messungen der Leitfähigkeit und von Kennlinien
- Hallmessplatz: T von 77-350 K, Magnetfeld bis 1T, für spez. Widerstand von 10<sup>-4</sup> - 10<sup>11</sup>  $\Omega\text{cm}$
- Lebensdauermessungen  $\mu\text{T}$ -Messplatz: zeitl. Auflösung < 10<sup>-9</sup> s
- Widerstandsmessungen TDCM: T von RT - 400 K, Ortsauflösung < 500  $\mu\text{m}$ , Widerstandsbereich 10<sup>6</sup> - 10<sup>12</sup>  $\Omega\text{cm}$
- Photoelektronenspektroskopie XPS

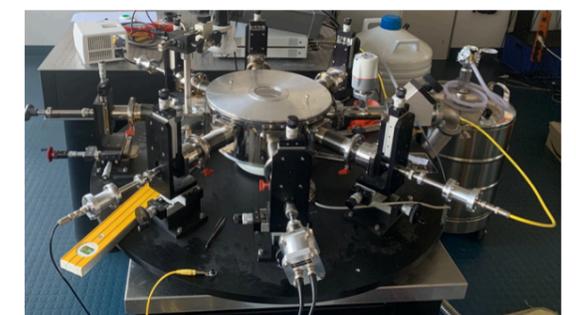


Abbildung 1. Calvin-Probe



Abbildung 2. XPS-Anlage

## TECHNOLOGIELABOR FMF

Alex Fauler, Michael Fiederle, Karl Jakobs

### Arbeitsgebiete und Forschungsziele

- Dünnschichttechnologie und Mikrostrukturen
- Züchtung und Präparation von Verbindungshalbleitern
- Sensor- und Detektormaterialien
- Prozessierung von Halbleiterbauelementen GaAs, CdTe, GaSb, Pervoskites
- Herstellung komplexer Detektorsysteme: Si, GaAs, (Cd,Zn)Te

### Kurzzusammenfassung

Das Technologielabor im FMF stellt die optimale Grundlage zur Herstellung von Halbleiterbauelementen und Detektorsystemen dar. Der 40 m<sup>2</sup> große Reinraum in der Güteklasse 100 bzw. 10000 beinhaltet die notwendigen Geräte, um alle Schritte vom Halbleitermaterial bis zum Bauelement im FMF durchzuführen. Durch den variablen und kompakten Aufbau ist man auch in der Lage, kleine Serien oder Einzelstücke zu prozessieren. Dabei werden nicht nur die Standardmaterialien wie Si oder GaAs bearbeitet, sondern gerade die Beschichtung und Prozessierung von neuen Materialien (Polymere, Halbleiter, Isolatoren) stellen einen wichtigen Aspekt im Serviceprogramm des FMF dar.

### Instrumentelle Basis

- Reinraumklasse (100/10000)
- Photolithographie mit Strukturen im µm-Bereich
- Profilometer
- Elektronenstrahlquelle (Au, Pt, Ni, Ge, Cr)
- Sputteranlage für Kontakte (Ti, Al, TiWo) und Passivierungen (SiO, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)
- Plasmaionenätzter mit Argon, Stickstoff und Sauerstoff
- Shinkawa Wirebonder - Ball-Wedge-Verfahren für Pitchgrößen bis zu von 50µm
- Flip-Chip-Bonder
- Reflow Solder Furnace

## RÖNTGENOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG

Michael Fiederle

### Arbeitsgebiet und Forschungsziele

- Phasenanalyse
- Druck- und Temperaturverhalten von Festkörpern
- Charakterisierung dünner Schichten
- Kristallstrukturanalyse

### Kurzzusammenfassung

Die Röntgenbeugung erlaubt als Routinemethode die Charakterisierung kristalliner Phasen und Phasengemische. Unter Anwendung geeigneter Eichverfahren sind darüber hinaus Aussagen über eine quantitative Zusammensetzung von Gemischen sowie Korngrößenbestimmungen möglich.

Unterschiedliche Aufnahmegeometrien erlauben die Untersuchung von Pulverproben in Transmissions-, Reflexions- und Kapillartechnik. Die Ausrüstung mit Parallelstrahltechnik (Göbelspiegel) erlaubt die Untersuchung dünner Schichten (auch von Mehrschichten) im streifenden Einfall.

An Einkristallen und im beschränkten Maß auch an Pulverproben ist die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen möglich, wodurch Struktur-Eigenschaftsbeziehungen erkannt und gegebenenfalls zur Optimierung von Materialien genutzt werden können.

### Instrumentelle Basis

Geräte Röntgenbeugung:

1. Röntgendiffraktometer XRD (Rigaku Smartlab):

- Pulverdiffraktometrie
- Dünnschichtmetrologie
- SAXS
- Röntgenreflexionsmessungen
- Hochauflösende Röntgenbeugung
- Bestimmung der Paarverteilungsfunktion PDF

2. Laue-Kamera für die Analyse von Volumenkristallen

## Material Characterisation and Detector Technology (MCD)

Michael Fiederle, Karl Jakobs, Alex Fauler

### MATERIAL CHARACTERISATION

M. Fiederle

### Fields of activity and research objectives

- Conductivity mechanisms
- Measurement of resistivity
- Identification of electrically active impurities and defects
- Photoelectron spectroscopy XPS

### Short summary

Electrical characterisation is used to measure the concentration of defects and dopants as well as their electrical influence. The analysis of the conductivity mechanisms and the electrical properties of solids, thin film systems and interfaces can be carried out temperature-dependently in vacuum and under inert conditions. This yields the mechanism of transport processes and charge carrier distributions.

Concentration and mobility of charge carriers as well as the resulting conductivity are determined by the temperature-dependent measurement of resistivity and the Hall effect (van der Pauw) for metals, semiconductors and semi-insulating materials.

Impurity spectroscopy using photo-induced current transients (PICTS) or temperature-dependent characteristic curves (SCLC) allow the detection of both deep and shallow impurities and their influence on charge transport, recombination behaviour and detector properties. From this, interaction mechanisms of the charge carriers with defects can be derived.

Impurities (elements and compounds) are determined using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In combination with a sputter source, depth profiles can also be recorded.

Time Dependent Charge Measurements (TDCM) can be used to laterally resolve the distribution of impurities, inhomogeneities and resistivity, e.g. to investigate segregation of dopants in semiconductor crystals.

### Instrumental basis

- Calvin Probe: Temperature-dependent measurements of conductivity and characteristics.
- Hall Effect station: T from 77-350 K, magnetic field up to 1T, for spec. resistance from 10<sup>-4</sup> - 10<sup>11</sup> Ωcm.
- Lifetime measurements µτ-measuring station: temporal resolution < 10<sup>-9</sup> s

- Resistance measurements TDCM: T from RT - 400 K, spatial resolution < 500 µm, resistivity range 10<sup>6</sup> - 10<sup>12</sup> Ωcm.
- Photoelectron spectroscopy XPS

Fig. 1. Calvin sample

Fig. 2. XPS system

## TECHNOLOGY LABORATORY FMF

A. Fauler, M. Fiederle, K. Jakobs

### Fields of activity and research objectives

- Processing of semiconductor devices GaAs, CdTe, GaSb, pervoskites
- Fabrication of complex detector systems: Si, GaAs, (Cd,Zn)Te
- Coatings with metals and insulators
- Surface profiling

The technology laboratory at FMF provides the optimal basis for the production of semiconductor devices and detector systems. The 40 m<sup>2</sup> clean room in quality class 100 or 10000 contains the necessary equipment to carry out all steps from the semiconductor material to the device in the FMF. Due to the variable and compact design, it is also possible to process small series or individual pieces. Not only standard materials such as Si or GaAs are processed, but especially the coating and processing of new materials (polymers, semiconductors, insulators) represent an important aspect in the service programme of the FMF.

### Instrumental basis

- Clean room class (100/10000)
- Photolithography with structures in the µm range
- profilometer
- Electron beam source (Au, Pt, Ni, Ge, Cr)
- Sputtering system for contacts (Ti, Al, TiWo) and passivations (SiO, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)
- Plasma ion etcher with argon, nitrogen and oxygen
- Shinkawa Wirebonder - Ball-Wedge process for pitch sizes up to 50µm
- Flip chip bonder
- Reflow Solder Furnace

**X-RAY DIFFRACTION**

Michael Fiederle

**Field of activity and research objectives**

- Phase analysis
- Pressure and temperature behaviour of solids
- Characterisation of thin films
- Crystal structure analysis

**Short summary**

X-ray diffraction as a routine method allows the characterisation of crystalline phases and phase mixtures. With the application of suitable calibration methods, statements about quantitative composition of mixtures as well as grain size determinations are also possible. Different configurations and equipment allow the investigation of powder samples in transmission, reflection and capillary techniques

X-ray structure analyses can be carried out on single crystals and, to a limited extent, also on powder samples, whereby structure-property relationships can be identified and, if necessary, used to optimise materials.

**Instrumental basis**

X-ray diffraction Facility:

## 1. X-ray Diffraction XRD (Rigaku Smartlab):

- Powder diffraction
- Thin film metrology
- SAXS
- X-ray reflectivity XRR
- High-resolution XRD
- Pair distribution function PDF

## 2. Laue camera for the analysis of bulk crystals

**PROZESSTECHNOLOGIE (PT)**

Andreas Goralczyk, Klaus Hasis, Ulrich Matthes, Bastian E. Rapp

Die Servicegruppe Prozesstechnologie am Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) gliedert sich in den Bereich Rheologie & mechanische Analyse und in den Bereich Polymerverarbeitung. Wir bieten an, dass entweder wir Dienstleistungen, wie Compoundieren, Extrudieren, rheologische Vermessungen von Proben usw., als Service durchführen, oder dass nach fachlicher Einweisung die Geräte selbst genutzt werden können. Dabei kooperieren wir sowohl mit Uni-internen als auch Uni-externen Partnern und unterstützen diese in ihrer Forschung und Entwicklung.

**RHEOLOGIE & MECHANISCHE ANALYSE****Arbeitsgebiet**

- Rheologische Untersuchungen
- Parylen-Beschichtungstechnologie
- Mechanische Charakterisierung von Polymeren und Werkstoffen

**Zusammenfassung**

Im Rahmen einer Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik IAF in Freiburg wurden Parylen Beschichtungen für hochfrequenz Mikroelektronik erforscht. Äußere Einflüsse wie Wasserdampf und Luftfeuchtigkeit können eine schnelle Degradierung von Hochfrequenz-Transistoren (siehe Abb. 1) und damit das technische Versagen dieser verursachen. Um dies zu Verhindern ohne die technische Performance dieser Bauteile negativ zu beeinflussen, wurden Parylene Beschichtungen mit Schichtdicken im Mikro- bis Nanometerbereich als Barriere aufgedampft. Die beschichteten Bauteile wurden anschließend in Klimakammern mit regulierter Luftfeuchtigkeit auf ihre Performance und zeitliche Degradierung hin untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Parylene Beschichtungen die Lebensdauer der Bauteile bei Luftfeuchtigkeit verbessern konnte.

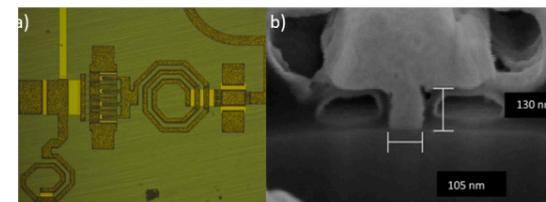


Abb. 1: Hochfrequenz-Transistor (a) mit T-Gate im Querschnitt als Rasterelektronenmikroskopaufnahme (b). Reproduziert aus [1].

Eine weitere Forschungskoooperation mit der Fischereiforschungsstelle des Landwirtschaftlichen Zentrums Baden-Württemberg beschäftigte sich mit der Futtermittelo Optimierung in der Fisch-

zucht mit dem Ziel, die Umweltauswirkungen zu minimieren. Ein wichtiger Teil der Fischzucht ist die Wasseraufbereitung, vor allem die Entnahme der Schwebstoffe, die überwiegend durch den Kot der Fische ins Wasser gelangen. Hierbei wurde der Einfluss unterschiedlicher Futtermittel auf die Beschaffenheit der Fischexkrememente untersucht, welche die Reinigungsleistung dieser Anlagen stark beeinflussen. Dazu wurden sowohl Futtermittelproben als auch Fischexkrememente rheologisch vermessen, um zu untersuchen, wie unterschiedliche Futterzusammensetzungen und -zusätze die Konsistenz verändern. So können beispielsweise zusätzliche Binder, wie Guar Gum, die Konsistenz der Exkrememente so verbessern, dass eine spätere Wasseraufbereitung energie-, zeit- und kosteneffizienter durchgeführt werden kann, was sich wiederum zu Gunsten der Umwelt und der Fischzuchtbetriebe auswirken kann.

**Ausstattung**

Labore:

- S1 zertifiziertes Labor für rheologische Messungen

Rheometer:

- Paar Physika MCR301, Zubehör für Magnetorheologie, Elektrorheologie, Mikroskopie, UV-Lichtquelle
- Thermo Electron Mars II (siehe Abb. 2)
- Paar Physika UDS200, temperierbar -40 bis 150 °C
- Rheometric Scientific ARES, temperierbar -150 bis 600 °C



Abb. 2: Rheometer Mars II

Dynamisch-mechanische Analyse (DMA):

- Rheometric Scientific RSA3, -150 bis 600 °C
- Thermo-mechanische Analyse (TMA):
- Netzsch, TMA 202, -150 bis 600 °C, Probengröße: h bis 20 mm, d bis 10 mm

Zug-/Druck-/Biegeversuche:

- Zwick, Materialprüfanlage Z005, bis 5 kN, Verformungsaufnehmer, Zangen-, 3-Punkt-Biegeversuch-, Pneumatische Probenhalter
- Schlagzähigkeitsanalyse:
- Zwick, Pendelschlagwerk Z5102, Messung nach Charpy/Izod, 0.5-4 J Schlagarbeit

Diverses:

- Mikropyknometer Quantachrome MPY2
- Dispersionsanalysegerät LUM GmbH, LuMi-Sizer611; Partikelgröße 10 nm bis 1000 µm
- Partikelanalyse Malvern G3SE, Partikelgröße 0.5 bis 1000 µm
- Permeationsanalyse: Brügger GDP-C Nr.221
- Parylene-Beschichtungssystem SCS PDS 2010

**POLYMERVERARBEITUNG****Arbeitsgebiet**

- Compoundieren, Extrudieren, Granulieren und Trocknung
- Mischen & Mahlen
- Spritzguss & Folienherstellung

**Zusammenfassung**

Im Rahmen einer Kooperation mit der Hochschule Offenburg wurden neue magneto-responsive Polymercompounds für das additive Fertigen von 4D-gedruckten Bauteilen erforscht. Dafür wurden viskoelastische thermoplastische Copolyester Elastomere zusammen mit ferromagnetischen Strontiumferrit Partikeln am Collin Teachline ZK 25T Filamente hergestellt (siehe Abb. 3 a). Mit Hilfe eines Prusa FDM-Druckers wurden aus dem Material Körper gedruckt, welche aus starren Scheiben und Gelenken bestehen (siehe Abb. 3b). Mittels Permanentmagneten wird die Zielgeometrie „angelernet“, was als Programmieren bezeichnet wird. Diese gespeicherte Verformung kann dann später durch ein auslösendes Magnetfeld einer Helmholtz-Spule aktiviert werden. [1]

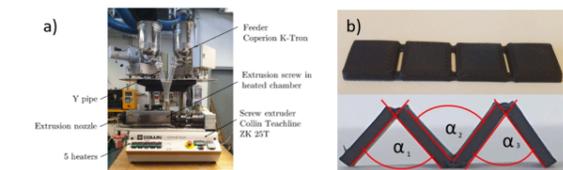


Abb. 3 Herstellung 4D-gedruckter Materialien: a) Aufbau zum Compoundieren von magnetischen Partikeln mit einem Polymer. b) Gedruckter magneto-responsiver Körper aus starren Platten mit Gelenken wird auf seine Zick-Zack Deformation „programmiert“. Reproduziert aus [2].

Im vergangenen Jahr erhielt das FMF mit dem Advanced Foil Processing Center (AFPC) ein modernes und flexibles Bearbeitungszentrum zur Folienherstellung und zur Rolle-zu-Rolle Bearbeitung. Dieses wurde in Rahmen einer Kooperation zwischen dem FMF, dem Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT) sowie dem Exzellenzcluster Living, Adaptive and Energy-autonomous Materials Systems (livMatS) besorgt und wird durch die Servicegruppe Prozesstechnologie am FMF betreut. Mit dem AFPC ist es nun möglich, aus Granulat direkt Folien zu extrudieren, zu beschichten und zu strukturieren - vom kleineren Forschungsansatz bis hin zum industriellen Maßstab. Dabei kann eine Vielzahl an unterschiedlichsten Materialien verwendet werden, vom Thermoplasten über biogene und kompostierbare Materialien bis hin zu Glas, über die Glassomer Technologie. Ziel der AFPC ist es, die technologische Brücke zwischen der Grundlagenarbeit in der Materialforschung und der industriellen Skalierbarkeit der Produktionsprozesse zu schlagen und damit die industrielle Verwertbarkeit der Materialinnovation kostengünstiger und einfacher zu gestalten.

Das AFPC wurde mit Mitteln aus dem EU REACT / EFRE-Programm (Europäischen Fonds für regionale Entwicklung als Teil der Reaktion der Union auf die COVID-19-Pandemie) finanziert.

#### Ausstattung

Extruder/ Kompoundierung:

- Minicompounder (5.5, 15.5 cm<sup>3</sup>)
- Extruder Collin Teach-Line ZK25T mit gravimetrischen Dosierern, Side-Feed, Wasserbad, Granulierer
- Extruder Collin Polytest Line FT MP TL-E20 x 25D
- Extruder Collin Entrance ZK25E x 36D mit gravimetrischen Dosierern, Side-Feed, Wasserbad, Granulierer

Vakuumpresse:

- Plattenpress Collin 200P mit Vakuum
- Spritzguss:
- Mini-Spritzgussmaschine DSM X-Plore (4.5 cm<sup>3</sup>)
- Spritzgussmaschine Ferromatik Milakron K40 E
- Spritzgussmaschinen Babyblast 10/12 & 6/10VP

Folienherstellung:

- Mini-Folienabzug DSM X-Plore
- Folienblasanlage Collin 180/400 (siehe Abb. 4)
- Folienextruder Collin E30P x 30D mit Breit-schlitzdüse, Folienziehanlage, Roll-to-Roll Modul



Abb. 4: Collin, Folienblasanlage

Mühlen:

- Schneidmühle Rapid 1514, Siebe 1.5 bis 8 mm
- Zentrifugalmühle Retsch ZM200, Siebe 0.3 bis 2 mm
- Tischschneidmühle Hellweg M50/80, Siebe 2 bis 5 mm
- Schwingmühle Retsch, 50 mL

Mischen

- Fluidmischer Henschel FML4, bis 4 Liter, 300-4200 rpm
- Rhönradmischer Engelsmann, bis 5 Liter

Kontakt

Bei Interesse an unseren Dienstleistungen oder an der Verwendung unserer Geräte können Sie uns gerne erreichen unter:

[sg.processtechnology@fmf.uni-freiburg.de](mailto:sg.processtechnology@fmf.uni-freiburg.de)

#### LITERATUR

[1] M. Dammann, M. Baeumler, P. Brückner, T. Kemmer, H. Konstanzer, A. Graff, M. Simon-Najasek, R. Quay, 'Comparison of reliability of 100 nm AlGaIn/GaN HEMTs with T-gate and SAG-gate technology', *Microelectronics Reliability* 88–90 (2018) 385–388.

[2] D. Kehret, S. Junk, and H. Einloth, "Application of magnetoresponsive materials in 4d printing," in *Fraunhofer Direct Digital Manufacturing Conference DDMC 2023* (B. Müller, ed.), vol. 6, pp. 143–148, Stuttgart: Fraunhofer Verlag, 2023.

#### Servicegroup Prozesstechnologie (PT)

Andreas Goralczyk, Klaus Hasis, Ulrich Matthes, Bastian E. Rapp

The Servicegroup Prozesstechnologie at the Freiburg Materials Research Center (FMF) consists of the area Rheology & mechanical analysis and the area polymer processing. We offer on the one hand that services, such as compounding, extrusion, rheological measurement of samples etc., can be performed by us for the customer and on the other hand customers can utilize the machinery from our group after receiving a briefing by themselves. We are cooperating both with university-internal partners and university-external partners to support them in their research and development.

#### RHEOLOGY & MECHANICAL ANALYSIS

Field of activity

- Rheological analysis
- Parylene coating technology
- Mechanical characterization of polymers and compounds

#### Summary

As part of a cooperation project with the Fraunhofer institute for applied solid state physics IAF in Freiburg parylene coatings for highfrequency microelectronics were investigated. Environmental factors as water vapor and humidity can increase the degradation of highfrequency transistors (see Fig. 1) and therefore lead to technical failure of these. In order to prevent this without impairing the technical performance parylene coatings of micro- to nanometer thickness were deposited by evaporation on the components as a humidity barrier. Subsequent these coated components were examined for their performance and degradation over time in a climate chamber with regulated humidity. The received results proofed that parylene coatings were capable to improve the lifetime of the components in a humid environment when compared to uncoated parts.

Fig. 1: Highfrequency transistors (a) with T-gate in cross-section shown in scanning electron microscopy (b). Reproduced from [1].

Another research cooperation with the Research Center for Fishing of the Agricultural Center Baden-Württemberg focused on optimization of animal feed in fish farming with the objective to minimize its environmental impact. Water treatment plays a crucial role in aquaculture fish farming, especially the removal of particulate matter, which mostly originates from fish excrement. Here the influence of different animal feed on the consistence of fish excrement was investigated,

which highly influences on the water cleaning capacity of the facility. For this, samples of the animal feed as well as the fish excrement were measured by rheological methods, to investigate how different animal feed composition and additives change the consistence. It could be found that additional binder, as for example Guar Gum, improved the consistence of the excrements, which will make a later water treatment more energy, time and cost efficient, which on the other hand can be beneficial for the environment and the fish farmers.

#### Equipment

Laboratory:

- S1 certified laboratory for rheological measurements

Rheometers:

- Paar Physika MCR301, additional equipment for magnetorheology, elektrorheologie, microscopy, UV-light source
- Thermo Electron Mars II
- Paar Physika UDS200, temperature-controlled -40 bis 150 °C
- Rheometric Scientific ARES, temperature-controlled -150 bis 600 °C

Fig. 2: Rheometer Mars II

Dynamic-mechanic analysis (DMA):

- Rheometric Scientific RSA3, -150 bis 600 °C

Thermo-mechanic analysis (TMA):

- Netzsch, TMA 202, -150 bis 600 °C, Sample size: h up to 20 mm, d up to 10 mm

Tensile /Compression /Bending experiments:

- Zwick, material probing system Z005, up to 5 kN, deformation measurement unit, clamps, 3-point-bending setup, pneumatic sample holder

Notch test:

- Zwick, impact testing machine Z5102, measurement according to Charpy/Izod, 0.5-4 J impact work

Diverse:

- Micro-pycnometer Quantachrome MPY2
- Dispersion analysis device LUM GmbH, LuMiSizer611; particle size 10 nm to 1000 µm
- Particles size analysis device Malvern G3SE, particle size 0.5 to 1000 µm
- Permeation analysis: Brugger GDP-C Nr.221
- Parylene-Coating system SCS PDS 2010

## POLYMER PROCESSING

### Field of activity

- Compounding, Extrusion, Granulation and Drying
- Mixing & Milling
- Injection molding & Foil extrusion

### Summary

Within a cooperation with the Hochschule Offenburg new magneto-responsive polymer compounds for the additive manufacturing of 4D-printed part were investigated. For this, filaments were extruded at the Collin Teachline ZK 25 T consisting of a viscoelastic thermoplastic copolyester elastomer with ferromagnetic strontium ferrite particles (see Fig. 2 a)). A FDM-printer from Prusa was used to fabricate from these filaments part consisting of rigid plates connected by movable joints (see Fig. 2 b)). By utilizing permanent magnets, the target geometry could be trained to the part, which can be termed programming. This "programmed" deformation could be later triggered by utilizing the magnetic field of Helmholtz coils. [2]

*Fig. 3: Fabrication of 4D-printed materials: a) Setup used for compounding of magnetic particles with a polymer. b) Printed magneto-responsive part consisting of rigid plates connected with joints was "programmed" for a zig-zag deformation. Reproduced from [2].*

Last year the FMF received the new advanced foil processing center (AFPC), a modern and flexible machining center for foil fabrication and roll-to-roll processing. The center was established as a cooperation between the FMF, the Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT) and the Cluster of Excellence Living, Adaptive and Energy-autonomous Materials Systems (livMatS) and is serviced by the servicegroup processtechnology at the FMF. With the AFPC it is now possible to extrude foils directly from granulates, to coat and to structure them subsequently for batch sizes from minor research quantities up to industrial scale. For the foil fabrication a variety of different materials can be used, from thermoplasts, to biogenic and compostable materials, or glass utilizing the Glassomer technology. The goal of the AFPC is surpass the gap between fundamental material research and industrial scalable production processes to make the potential industrial applicability of material innovations simpler and more cost-efficient.

The AFPC was funded by the EU REACT / EFRE-Program (European Fund for Regional Development as part of the reaction of the Union to the COVID-19-pandemic).

### Equipment

#### Extruder/ Compounders:

- Minicompounder (5.5, 15.5 cm<sup>3</sup>)
- Extruder Collin Teach-Line ZK25T with gravimetric dosing units, Side-Feed, cooling bath, granulator
- Extruder Collin Polytest Line FT MP TL-E20 x 25D
- Extruder Collin Entrance ZK25E x 36D with gravimetric dosing units, Side-Feed, cooling bath, granulator

#### Vacuum press molding:

- Slab press Collin 200P with vacuum

#### Injection molding:

- Mini-injection molding machine DSM X-Plore (4.5 cm<sup>3</sup>)
- Injection molding machine Ferromatik Milakron K40 E
- Injection molding machines Babyblast 10/12 & 6/10VP

#### Foil fabrication:

- Mini-foil peeling unit DSM X-Plore
- Foil-blowing unit Collin 180/400
- Foil extruder Collin E30P x 30D with flat sheet die, foil pulling unit, roll-to-roll module

*Fig. 4: Collin, Film blowing machine*

#### Milling:

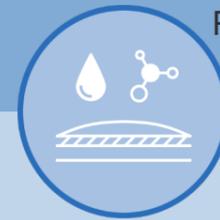
- Cutting mill Rapid 1514, sieve 1.5 to 8 mm
- Centrifuge mill Retzsch ZM200, sieve 0.3 to 2 mm
- Benchtop cutting mill Hellweg M50/80, sieve 2 to 5 mm
- Vibrating ball mill Retsch 50 mL

#### Mixing:

- Fluid mixer Henschel FML4, bis 4 Liter, 300-4200 rpm
- Drum hood mixer Engelsmann, bis 5 Liter

### Contact

When interested in our Services or in utilizing our equipment please feel free to contact us under [sg.processtechnology@fmf.uni-freiburg.de](mailto:sg.processtechnology@fmf.uni-freiburg.de).



## Funktionale Grenzflächen und Katalyse für nachhaltige Prozesse

### Functional Interfaces and catalysis for sustainable processes

#### Kohlenstoff-geträgerte Pt-Einzelatome, Cluster und Nanopartikel-Katalysatoren mit ultrahoher Massenaktivität für die Wasserstoffentwicklung

Z. Zeng<sup>1</sup>, S. Küspert<sup>1,2</sup>, S. E. Balaghi<sup>1,2,3</sup>, H. E. Hussein<sup>4</sup>, N. Ortlieb<sup>1,2,3</sup>, M. Knäbeler-Buß<sup>5</sup>, P. Hügenel<sup>6</sup>, S. Pollitt<sup>6</sup>, N. Hug<sup>1</sup>, J. Melke<sup>1,2,3</sup>, A. Fischer<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Institut für Anorganische und Analytische Chemie (IAAC), Universität Freiburg, Albertstraße 21, 79104 Freiburg, Deutschland.

<sup>2</sup>Freiburger Materialforschungszentrum (FMF), Universität Freiburg, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg, Deutschland.

<sup>3</sup>Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT), Universität Freiburg, Georges-Köhler-Allee 105, 79110 Freiburg, Deutschland.

<sup>4</sup>Department of Chemistry, University of Warwick, Coventry, CV4 7AL, United Kingdom.

<sup>5</sup>Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE), Heidenhofstraße 2, 79110 Freiburg, Deutschland.

<sup>6</sup>Paul Scherrer Institut, Forschungsstrasse 111, 5232 Villigen PSI, Switzerland.

#### Projekt: CORAL-HD - FKZ: 03SF0614A

##### Finanzierende Stellen:

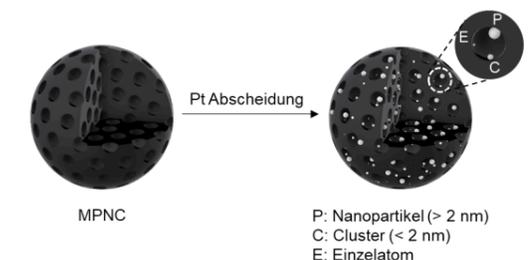
Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) Mayr-Stihl Stiftung im Rahmen des Saltus!-Programms der Universität Freiburg Volkswagen-Stiftung (Momentum „In-Situ elektrochemische Transmissions-elektronenmikroskopie“)

Platin ist nach wie vor einer der aktivsten Katalysatoren für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) [1,2,3]. Platin wird in nanopartikulärer, kohlenstoff-geträgerter Form als Katalysator in Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyse (PEMWE)-Kathoden zur Erzeugung von grünem Wasserstoff eingesetzt.

Die hohen Kosten von Platin, dessen Knappheit und dessen technologie-übergreifenden wachsenden Bedarf schränken jedoch die großtechnische Anwendung von Pt-Elektrokatalysatoren im Bereich der PEMWE stark ein.

In diesem Kontext ist die Herstellung von hochdispersen, ultrakleinen Platineinheiten eine sehr effektive Strategie, um die Pt-Ausnutzung (im englischen Pt Utilization) und die damit einhergehende Massenaktivität zu erhöhen und dadurch den Ressourceneinsatz und die Kosten zu senken.

In dieser Arbeit haben wir über einen nasschemischen Ansatz hochdisperse Pt-Einheiten synthetisiert, die aus einer Mischung aus Pt-Einzelatomen, Clustern und Nanopartikeln auf mesopörsen N-dotierten Kohlenstoff (MPNC) Nanokugeln bestehen (Abb.1).



*Abb1: Synthese eines MPNC geträgerten Pt-Einzelatoms, Cluster und Nanopartikel-Katalysators (Pt@MPNC). Abbildung adaptiert aus [1]*

Das Vorhandensein von Pt-Einzelatomen, -Clustern und -Nanopartikeln wurde durch einen kombinierten Ansatz nachgewiesen, der XRD, XPS, ac-ADF-STEM, XAS und elektrochemische CO-Stripping-Messungen umfasst.

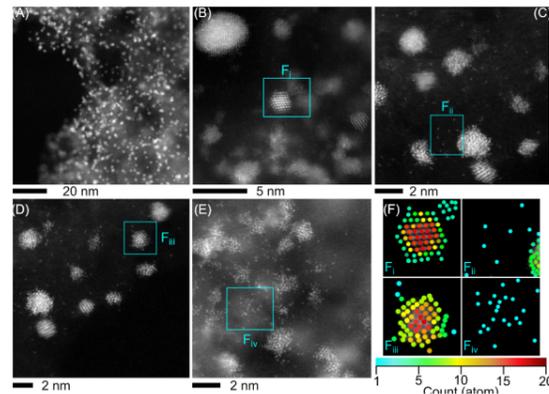


Abb2: HRSTEM-Abbildung der Pt@MPNC Katalysatoren. Abbildung adaptiert aus [1]

Der beste Katalysator weist eine ausgezeichnete geometrische HER- und Pt-basierte Massenaktivität auf, die 4,2- bzw. 26-mal höher ist als die eines kommerziellen Pt/C-Referenzkatalysators und eines Pt/NC-Nanofaser-Katalysators mit ähnlichen Pt-Beladungen.

Bemerkenswerterweise zeigt der beste Katalysator nach Optimierung der geometrischen Pt-Elektrodenbeladung ultrahohe Pt- und Katalysatormassenaktivitäten ( $56 \pm 3 \text{ A mg}^{-1} \text{ Pt}$  und  $11,7 \pm 0,6 \text{ A mg}^{-1} \text{ Cat}$  bei  $-50 \text{ mV vs. RHE}$ ), die 1,5- bzw. 58-mal höher sind als die höchsten Pt- und Katalysatormassenaktivitäten, die bisher für Pt-Einzelatom- und Cluster-basierte Katalysatoren berichtet wurden. [1,2,3]

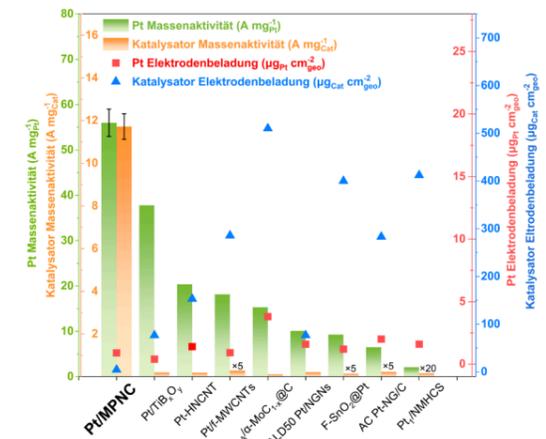


Abb3: Massenaktivitätsvergleich zwischen Pt@MPNC und Stand-der-Technik Einzelatom-HER-Elektrokatalysatoren mit ähnlicher Pt-Elektrodenbeladung bei  $-50 \text{ mV}$  gegen reversible Wasserstoffelektrode in  $\text{H}_2$ -gesättigter  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Abbildung adaptiert aus [1]

LITERATUR

[1] Z. Zeng, S. Küspert, S. E. Balaghi, H. E. M. Hussein, N. Ortlieb, M. Knäbbeler-Buß, P. Hügenell, S. Pollitt, N. Hug, J. Melke, A. Fischer, *Small*, 2205885, (2023).  
 [1] X. Cheng, B. Xiao, Y. Chen, Y. Wang, L. Zheng, Y. Lu, H. Li, G. Chen, *ACS Catal.* 5970, (2022).  
 [2] L. Zhang, Q. Wang, R. Si, Z. Song, X. Lin, M. N. Banis, K. Adair, J. Li, K. Doyle-Davis, R. Li, L. Liu, M. Gu, X. Sun, *Small*, 2004453, (2021).

Carbon-supported Pt single atoms, clusters and nanoparticles Catalysts with ultra-high mass activity for hydrogen evolution

Z. Zeng<sup>1</sup>, S. Küspert<sup>1,2</sup>, S. E. Balaghi<sup>1,2,3</sup>, H. E. Hussein<sup>4</sup>, N. Ortlieb<sup>1,2,3</sup>, M. Knäbbeler-Buß<sup>5</sup>, P. Hügenell<sup>5</sup>, S. Pollitt<sup>6</sup>, N. Hug<sup>1</sup>, J. Melke<sup>1,2,3</sup>, A. Fischer<sup>1,2,3</sup>

- <sup>1</sup>Institut für Anorganische und Analytische Chemie (IAAC), Universität Freiburg, Albertstraße 21, 79104 Freiburg, Deutschland.
- <sup>2</sup>Freiburger Materialforschungszentrum (FMF), Universität Freiburg, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg, Deutschland.
- <sup>3</sup>Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT), Universität Freiburg, Georges-Köhler-Allee 105, 79110 Freiburg, Deutschland.
- <sup>4</sup>Department of Chemistry, University of Warwick, Coventry, CV4 7AL, United Kingdom.
- <sup>5</sup>Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE), Heidenhofstraße 2, 79110 Freiburg, Deutschland.
- <sup>6</sup>Paul Scherrer Institut, Forschungsstrasse 111, 5232 Villigen PSI, Switzerland.

Projekt: CORAL-HD - FKZ: 03SF0614A

Funding bodies:  
 Federal Ministry of Education and Research (BMBF) Mayr-Stihl Foundation as part of the Saltus! programme of the University of Freiburg Volkswagen Foundation (Momentum "In-Situ Electrochemical Transmission Electron Microscopy")

Platinum is still one of the most active catalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) [1,2,3]. Platinum is used in nanoparticulate, carbon-supported form as a catalyst in proton exchange

membrane water electrolyser (PEMWE) cathodes for the production of green hydrogen.

However, the high cost of platinum, its scarcity and its growing demand across all technologies severely restrict the large-scale application of Pt electrocatalysts in the field of PEMWE.

In this context, the production of highly dispersed, ultra-small platinum units is a very effective strategy for increasing Pt utilisation and the associated mass activity, thereby reducing the use of resources and costs.

In this work, we have synthesised highly dispersed Pt units consisting of a mixture of Pt single atoms, clusters and nanoparticles on mesoporous N-doped carbon (MPNC) nanospheres via a wet chemical approach (Fig.1).

Fig1: Synthesis of an MPNC supported Pt single atom, cluster and nanoparticle catalyst (Pt@MPNC). Figure adapted from [1].

The presence of Pt single atoms, clusters and nanoparticles was detected by a combined approach including XRD, XPS, ac-ADF-STEM, XAS and electrochemical CO stripping measurements.

Fig2: HRSTEM image of the Pt@MPNC catalysts. Figure adapted from [1].

The best catalyst exhibits excellent geometric HER and Pt-based mass activity, which are 4.2 and 26 times higher than those of a commercial Pt/C reference catalyst and a Pt/NC nanofiber catalyst with similar Pt loadings, respectively.

Remarkably, after optimising the geometric Pt electrode loading, the best catalyst shows ultra-high Pt and catalyst mass activities ( $56 \pm 3 \text{ A mg}^{-1} \text{ Pt}$  and  $11,7 \pm 0,6 \text{ A mg}^{-1} \text{ Cat}$  at  $-50 \text{ mV vs. RHE}$ ), which are 1.5 and 58 times higher than the highest Pt and catalyst mass activities previously reported for Pt single-atom and cluster-based catalysts, respectively [1,2,3].

Fig2: Mass activity comparison between Pt@MPNC and state of the art single atom HER electrocatalysts with similar Pt electrode loading at  $-50 \text{ mV}$  against reversible hydrogen electrode in  $\text{H}_2$ -saturated  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Figure adapted from [1].

Funktionsmaterialien für die Gewinnung, Speicherung und Konversion erneuerbarer Energien

Functional Materials for harvesting and storage of renewable energy

H2-Brennstoffzellenstack für Luftfahrtanwendungen – „H2Sky“

Hannes Liepold, Severin Vierrath  
 Projektfinanzierung:  
 Bundesministerium für Digitales und Verkehr (BMDV) über Projektträger Jülich  
 Projektkonsortium:  
 Aerostack GmbH, EKPO Fuel Cell Technologies GmbH, Fraunhofer ISE, Hahn-Schickard-Gesellschaft für angewandte Forschung e.V., Technische Universität München, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung

- FORSCHUNGSZIELE:**
- Entwicklung von fluorfreien Hydrocarbon-basierten Brennstoffzellen für die Anwendung unter Bedingungen in der Luftfahrt
  - Untersuchung und Verbesserung der Beständigkeit von Hydrocarbon-Membranen und Elektroden unter wechselnden mechanischen Belastungen und Lastbedingungen
  - Aufbau eines fundamentalen Verständnisses zu Hydrocarbon-Ionomer-basierten Katalysatorschichten

**KURZZUSAMMENFASSUNG:**

Gegenstand des Projektes ist die Entwicklung eines Brennstoffzellen-Stacks zur Bereitstellung der notwendigen elektrischen Energie für die Bordstromversorgung und den Hauptantrieb in einem zivilen Luffahrzeug.

Derzeit marktreife Brennstoffzellen-Stacks sind in der Regel für die Anwendung im Fahrzeug oder stationärem Anforderungsprofil optimiert. Im Vergleich zur automobilen Nutzung sind die Anforderungen in der Luftfahrt eine deutlich höhere gravimetrische Leistungsdichte sowie eine höhere Zuverlässigkeit und Lebensdauer der verwendeten Komponenten. Ferner bedingen die Sicherheitsanforderungen und Bauweise in der Luftfahrt eine geänderte Betriebsführung, was im Wesentlichen in einem Betrieb der Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle unter geringen Eingangfeuchten und derzeit unüblich hohen Temperaturen von größer als 90 °C resultiert.

Durch die in der Fluganwendung grundlegend neuartigen Anforderungen an die Entwicklung eines Brennstoffzellen-Stack, kommt der Erforschung von neuartigen Konzepten eine tragende Rolle zu. Speziell die verwendeten Materialien der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) müssen weiterentwickelt werden.

Hinsichtlich dieser Problemstellungen entwickelt die Gruppe „Elektrochemische Energiesysteme“ am Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen, deren Membranen und Elektroden-Binder aus fluorfreien „Hydrocarbon“-Polymeren bestehen.

Im Vergleich zu gängigen Ionomeren wie Perfluorsulfonsäuren (PFSA), bieten die nicht fluorinierten „Hydrocarbon“-Iomere eine bessere Stabilität bei den anvisierten Betriebstemperaturen über 90 °C. Zudem ist die Polymer-Ionomerklasse potentiell weniger umweltschädlich, weist einen vergleichsweise geringeren Gasübertritt auf und besitzt das Potential zur Senkung der Produktionskosten. Bisherige Arbeiten zeigen jedoch, dass die „Hydrocarbon“-Polymere noch nicht an die Leistung der PFSA-basierten Brennstoffzellen heranreichen.

Die Primärziele des Projektes bestehen im Aufbau eines fundamentalen Verständnisses über die Herstellung, Langlebigkeit und das Zusammenspiel von Materialien in „Hydrocarbon“-Ionomer basierten Tinten.

Die neuesten Untersuchungen zu den in gegenseitiger Abhängigkeit bestehenden protonischen Leitfähigkeit und Gastransportwiderstand legen nahe, dass Hydrocarbon-Iomere in der Katalysatorschicht besonders von hoch beladenen Katalysatorpartikeln profitieren. Die Charakterisierung solcher Partikel erfolgt zunächst ex-situ über Physisorption und in-situ in einem Brennstoffzellenteststand. Da Hydrocarbon-Membranen aufgrund ihrer inhärent hohen Reaktionsgeschwindigkeit mit Radikalen nicht mit klassischen Radikalfängern, wie z.B. Metalloxiden, stabilisiert werden können, werden im Projekt alternative Methoden zur Beständigkeitssteigerung evaluiert.

**H2-fuel cell stack for aircraft applications – „H2Sky“**

*Hannes Liepold, Severin Vierrath*

*Funding:*

*Bundesministerium für Digitales und Verkehr (BMDV) via Projektträger Jülich*

*Project partners:*

*Aerostack GmbH, EKPO Fuel Cell Technologies GmbH, Fraunhofer ISE, Hahn-Schickard-Gesellschaft für angewandte Forschung e.V., Technical University of Munich, Center for Solar Energy and Hydrogen Research Baden-Württemberg (ZSW)*

**RESEARCH OBJECTIVES:**

- Development of fluorine-free hydrocarbon-based fuel cells for the use under aviation conditions
- Investigation and improvement of the durability of hydrocarbon membranes and electrodes under changing mechanical stresses and load conditions
- Gain a fundamental understanding of hydrocarbon-ionomer-based catalyst layers

**BRIEF SUMMARY:**

The object of the project is the development of a fuel cell stack to provide the necessary electrical energy for on-board power supply and main propulsion in a civil aircraft.

Market-ready fuel cell stacks are usually optimized for the use in vehicles or stationary applications. Compared to automotive use, the technical requirements in aviation are based on a significant greater gravimetric power density, as well as a higher reliability and lifetime of the involved components. Furthermore, the safety and design requirements in aviation require a modified operational management, which essentially results in the operation of the proton-exchange membrane fuel cell under low input humidity and currently unusual high temperatures of more than 90 °C.

Due to the new requirements for the development of a fuel cell stack in flight applications, research into new concepts plays a key role. In particular, the materials used for the membrane electrode assembly (MEA) must be further developed.

With regard to these problems, the "Electrochemical Energy Systems" group at the Freiburg Materials Research Centre (FMF) is developing fuel cells, that membranes and electrode binders consist of fluorine-free "hydrocarbon" polymers.

Compared to common ionomers such as perfluorosulfonic acids (PFSA), the non-fluorinated "hydrocarbon" ionomers offer a better stability at the targeted operating temperatures above 90 °C. In addition, the polymer-ionomer-class is potentially less environmentally hazardous, has a comparatively lower gas crossover and offers the potential to reduce production costs. However, previous work shows that the hydrocarbon-polymers do not yet match the performance of PFSA-based fuel cells.

The primary objectives of the project are to gain a fundamental understanding of the fabrication, durability and interaction of materials in hydrocarbon-ionomer-based inks. Furthermore, the durability of catalyst-coated membranes under load conditions will be investigated and a fundamental understanding of the limiting loss mechanisms will be sought.

The latest studies on the interdependence of protonic conductivity and gas transport resistance suggest that hydrocarbon ionomers in the catalyst layer benefit particularly from highly loaded catalyst bearing particles. The characterization of such particles is initially carried out ex-situ via physisorption and finally in-situ in a fuel cell test bench.

Since hydrocarbon membranes cannot be chemically stabilized with common radical scavengers, such as metal oxides, due to their inherently high reaction rate with radicals, alternative methods for increasing durability are being evaluated in this project.

**DURCHBLICK-PV - Entwicklung von organischen Solarmodulen mit hoher visueller Transparenz**

*PG Würfel*

*Projektträger:*

*Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BmWK) – Projektträger Jülich*

*Kooperationspartner:*

*Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, ROWO Coating GmbH, ASCA GmbH*

*Koordination:*

*Heraeus Deutschland GmbH*

*Laufzeit: 01.04.2022 - 31.03.2025*

**FORSCHUNGSZIELE**

- Screening von organischen Absorbermaterialien mit starker Absorption im Nahinfraroten und gleichzeitig geringer Absorption im Sichtbaren
- Detaillierte optische Charakterisierung der Absorbermaterialien und aller anderen im Zellstapel eingesetzten Materialien, Bestimmung der n&k-Werte
- Vollständige elektro-optische Simulation zur Optimierung der Dicken der einzelnen Schichten im Zellstapel
- Experimentelle Realisierung und Optimierung der Solarzellen mit den sich aus der Simulation ergebenden Schichtdicken
- Testen neuartiger hochtransparenter aus Lösung prozessierbarer Elektroden auf der Basis von PEDOT:PSS, detaillierte Charakterisierung und Verlustanalyse
- Herstellung und Charakterisierung von organischen Solarzellen auf neuartigen, gesputterten Substrat-Elektrodensystemen mit hoher visueller Transmission und erhöhter Nahinfrarot-Reflexion

**KURZZUSAMMENFASSUNG**

Für zahlreiche potenzielle Photovoltaik-Anwendungen an Gebäuden, in Fahrzeugen oder in der Landwirtschaft ist eine signifikante Transparenz der Solarzellen bzw. -module im sichtbaren Spektralbereich wünschenswert, wenn nicht Voraussetzung für eine erfolgreiche Umsetzung. Bestimmte organische Halbleiter sind in der Lage, infrarote Strahlung stark zu absorbieren und gleichzeitig sichtbares Licht fast vollständig zu transmittieren. Diese bemerkenswerte Eigenschaft ist der Schlüssel für die Realisierung organischer Solarmodule mit hoher visueller Transmission und homogenem Erscheinungsbild, d.h. ohne ausgesparte Bereiche, wie aus der klassischen Photovoltaik bekannt. Dazu müssen neben den organischen Absorbermaterialien auch neuartige Elektroden mit sehr spezifischen optischen Eigenschaften entwickelt werden.

Das Ziel von Durchblick-PV ist die Entwicklung von organischer Photovoltaik (OPV), die unter Verwendung spezieller Absorbermaterialien und Elektroden hohe Wirkungsgrade (≥10%) und eine signifikante Transparenz im sichtbaren Spektralbereich (≥ 60%) aufweist. Dazu werden zunächst verschiedene organische Absorbermaterialien auf ihre optischen und elektrischen Eigenschaften hin getestet. In der Zelle und im Modul werden die am besten geeigneten Elektroden- und Lochtransportmaterialien identifiziert und die Langzeitstabilität der Bauteile untersucht.

Für die beiden Elektroden werden zwei Entwicklungslinien parallel verfolgt. Die Topelektrode (zur Sonne zugewandte Seite) muss sowohl im sichtbaren als auch im nahinfraroten (NIR) Wellenlängenbereich so transparent wie möglich sein. Da die Topelektrode druckbar sein soll, werden hierfür PEDOT:PSS-basierte Formulierungen weiterentwickelt und auf ihre Transparenz und Leitfähigkeit hin optimiert. Im Gegensatz zur Topelektrode muss die Substratelektrode neben einer hohen Transparenz im sichtbaren eine hohe Reflexion im NIR-Bereich aufweisen. Dies dient der Erhöhung des generierten Stroms in der Solarzelle, stellt darüber hinaus aber auch einen Hitzeschutz, z.B. für Gebäude- oder Fahrzeuganwendungen, dar. Dazu soll u.a. ein Schichtsystem entwickelt werden, welches durch Sputterverfahren auf die Substratfolie aufgebracht wird.

Es werden optische und elektrische Simulationen für die Optimierung der elektro-optischen Eigenschaften der Solarzellen durchgeführt, da diese als Dünnschichtsysteme komplexe Interferenzmuster aufweisen. So können schnell und effizient die erforderlichen Dicken der einzelnen Schichten bestimmt werden. Das optimierte Gesamtsystem wird dann zu großflächigen organischen Solarmodulen hochskaliert. Auf Basis dieser Module werden zudem Glaslamine hergestellt und deren Langzeitstabilität untersucht.

### DURCHBLICK-PV - Development of organic solar modules with high visual transparency

PG Würfel

Project sponsor:

Federal Ministry of Economics and Climate Protection (BmWK) - Project Management Jülich

Cooperation partners:

Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, ROWO Coating GmbH, ASCA GmbH

Coordination:

Heraeus Deutschland GmbH

Duration: 01.04.2022 - 31.03.2025

#### RESEARCH OBJECTIVES

- Screening of organic absorber materials with strong absorption in the near-infrared and simultaneously low absorption in the visible.
- Detailed optical characterization of the absorber materials and all other materials used in the cell stack, determination of the n&k values

- Full electro-optical simulation to optimize the thicknesses of the individual layers in the cell stack
- Experimental realization and optimization of the solar cells with the layer thicknesses resulting from the simulation
- Testing of novel highly transparent electrodes processable from solution based on PEDOT:PSS, detailed characterization and loss analysis
- Fabrication and characterization of organic solar cells on novel sputtered substrate electrode systems with high visual transmittance and enhanced near-infrared reflectance

#### SUMMARY

For numerous potential photovoltaic applications on buildings, in vehicles or in agriculture, significant transparency of solar cells or modules in the visible spectral range is desirable, if not a prerequisite for successful implementation. Certain organic semiconductors are capable of strongly absorbing infrared radiation while transmitting visible light almost completely. This remarkable property is the key to the realization of organic solar modules with high visual transmission and homogeneous appearance, i.e. without recessed areas as known from classical photovoltaics. For this purpose, novel electrodes with very specific optical properties have to be developed in addition to organic absorber materials.

The goal of Durchblick-PV is to develop organic photovoltaics (OPV) with high efficiencies ( $\geq 10\%$ ) and significant transparency in the visible spectral range ( $\geq 60\%$ ) using special absorber materials and electrodes. For this purpose, different organic absorber materials are first tested for their optical and electrical properties. The most suitable electron and hole transport materials will be identified in the cell and module, and the long-term stability of the devices will be investigated.

Two lines of development are being pursued in parallel for the two electrodes. The top electrode (side facing the sun) must be as transparent as possible in both the visible and near-infrared (NIR) wavelength ranges. Since the top electrode is to be printable, PEDOT:PSS-based formulations are being further developed for this purpose and optimized in terms of their transparency and conductivity. In contrast to the top electrode, the substrate electrode must have high transparency in the visible range and high reflectivity in the NIR range. This serves to increase the generated current in the solar cell, but also provides heat protection, e.g. for building or vehicle applications. For this purpose, among other things, a layer system is to be developed which is applied to the substrate foil by sputtering.

Optical and electrical simulations will be carried out to optimize the electro-optical properties of the solar cells, since as thin-film systems they exhibit complex interference patterns. This allows the required thicknesses of the individual layers to be determined quickly and efficiently. The optimized overall system is then scaled up to large-area organic solar modules. Glass laminates are also produced on the basis of these modules and their long-term stability is investigated.

### GREENPHOTOSOLV - Effizientes Reverse Design von grünen Lösungsmitteln für neuartige, aus Lösung prozessierte Photovoltaik-Technologien

PG Würfel

Projektträger:

Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG

Projektnummer: 490951566

Kooperationspartner:

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg; Laboratoire de Génie Chimique UMR, Toulouse; Laboratoire ICube (UMR 7357), Strasbourg; Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (UMR 1010), Toulouse

Laufzeit: 01.03.2022 - 28.02.2025

#### FORSCHUNGSZIELE

- Untersuchung des Einflusses von Lösungsmittleigenschaften auf die Prozessierung und Qualität von Perowskit-Absorberschichten
- Bestimmung der Struktur und Eigenschaften von Perowskit-Schichten in-situ und nach Abscheidung
- Eingehende Charakterisierung von entsprechenden Perowskit-Solarzellen
- Einsatz neuer und unkritischer Lösungsmittel für die Prozessierung von Perowskit-Schichten mit hoher Güte

#### KURZZUSAMMENFASSUNG

Im Kontext einer schnell wachsenden Nachfrage nach erneuerbarer elektrischer Energie befasst sich das Projekt GreenPHOTOSOLV mit den aktuellen Herausforderungen von gedruckten Photovoltaiktechnologien durch die neuartige Anwendung eines systemischen Ansatzes, der auf Reverse Engineering basiert. Das Projekt befasst sich mit zwei wichtigen Problemen bei lösungsgefertigten Photovoltaik-Technologien, nämlich dem begrenzten Verständnis der Rolle von Lösungsmitteln auf den Wirkungsgrad

und der Notwendigkeit, die erheblichen Auswirkungen von Lösungsmitteln auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt zu reduzieren. Organische und Perowskit-Photovoltaik haben das Potenzial, in großem Maßstab mit niedrigen Produktionskosten hergestellt zu werden, aber der technologische Reifeprozess wird durch die ungünstigen Indikatoren der derzeit verwendeten, meist toxischen Lösungsmittel verlangsamt. Die Auswahl von Lösungsmitteln mit geringeren Auswirkungen auf Umwelt, Gesundheit und Sicherheit erfolgt derzeit jedoch empirisch, hauptsächlich auf der Grundlage von angesammeltem experimentellem Wissen, mit begrenzter Effektivität. Das derzeitige unvollständige Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Absorbermaterial ist teilweise für diese Einschränkung verantwortlich. Daher wird das Projekt durch die Implementierung einer kompetenten computergestützten Moleküldesign-Methode, die auf einem besseren Verständnis der Wirkung des Lösungsmittels auf die Verarbeitung der Absorberschicht unter Verwendung von organischen und Perowskit-Absorbermaterialien basiert, ein rationaleres und effizienteres Design von grünen Substitutionslösungsmitteln auf biologischer Basis ermöglichen und dazu beitragen, die Erzeugung erneuerbarer elektrischer Energie umweltfreundlicher und kostengünstiger zu machen. Im Rahmen des Projekts werden experimentelle Methoden und Prozesse in allen Herstellungsschritten (chemische Synthese der Absorbermaterialien, Dünnschichtabscheidung und Solarzellenherstellung) optimiert und mit prädiktiven Eigenschaftsmodellen kombiniert, um neue grundlegende und explorative Erkenntnisse zu gewinnen. Um dieses Ziel zu erreichen, bringt das Konsortium komplementäre Kompetenzen aus den Bereichen Chemie, Ingenieurwesen, Materialwissenschaften und Physik zusammen. Insgesamt sollen die Ergebnisse des Projekts neue Konzepte liefern, die mit bestehenden Paradigmen brechen und bei der zukünftigen Energiewende mit verbesserten lösungsbasierten Solarzellen helfen.

### GREENPHOTOSOLV - Efficient reverse design of green solvents for novel solution-processed photovoltaic technologies

PG Würfel

Project sponsor:

German Research Foundation DFG

Project number: 490951566

Cooperation partner:

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Freiburg; Laboratoire de Génie Chimique UMR, Toulouse; Laboratoire ICube (UMR 7357), Strasbourg; Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (UMR 1010), Toulouse

Duration: 01.03.2022 - 28.02.2025

## RESEARCH OBJECTIVES

- Investigation of the influence of solvent properties on the processing and quality of perovskite absorber coatings.
- Determination of the structure and properties of perovskite layers in-situ and after deposition
- In-depth characterization of corresponding perovskite solar cells
- Application of new and non-critical solvents for the processing of perovskite layers with high quality

## SUMMARY

In the context of a rapidly growing demand for renewable electrical energy, the GreenPHOTO-SOLV project addresses the current development challenges of printed photovoltaic technologies through the novel application of a systems approach based on reverse engineering. The project addresses two important issues in solution-manufactured photovoltaic technologies, namely the limited understanding of the role of solvents on efficiency and the need to reduce the significant impact of solvents on human health and the environment. Organic and perovskite photovoltaics have the potential to be manufactured on a large scale with low production costs, but the technology maturation process is slowed by the unfavorable indicators of currently used solvents, most of which are toxic. However, the selection of solvents with lower environmental, health and safety impacts is currently done empirically, mainly based on accumulated experimental knowledge, with limited effectiveness. The current incomplete understanding of solvent-absorbent interactions is partly responsible for this limitation. Therefore, by implementing a competent computer-aided molecular design method based on a better understanding of the effect of the solvent on the processing of the absorber layer using organic and perovskite absorber materials, the project will enable a more rational and efficient design of bio-based green substitution solvents and help make renewable electric energy generation more environmentally friendly and cost-effective. The project will optimize experimental methods and processes at all manufacturing steps (chemical synthesis of absorber materials, thin film deposition, and solar cell fabrication) and combine them with predictive property models to provide new fundamental and exploratory insights. To achieve this goal, the consortium brings together complementary expertise from chemistry, engineering, materials science and physics. Overall, the results of the project are expected to provide new concepts that break with existing paradigms and help in the future energy transition with improved solution-based solar cells.

## Interrogate: Grenzflächen in Perowskit-Solarzellen, untersucht mit Photoelektronenspektroskopie und Modellierung

PG Würfel

Projektträger: Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG, SPP 2196: Perowskit-Halbleiter: Von fundamentalen Eigenschaften zur Anwendung

Projektnummer: 423746744

Kooperationspartner: Technische Universität Darmstadt

Laufzeit: 01.02.2020-31.01.2023

## FORSCHUNGSZIELE

- Feedback-Schleife aus Bauteilfabrikation
- Photoelektronenspektroskopie an der operierenden Solarzelle
- Numerische Modellierung der Solarzelle

## KURZZUSAMMENFASSUNG

Das Projekt Interrogate zielt darauf ab, ein tieferes Verständnis des Einflusses von Grenzflächen zwischen Perowskit-Absorber und Elektronen- und Lochtransportmaterialien in Perowskit-Solarzellen zu erreichen. Zu diesem Zweck führen wir unsere Expertise in der Charakterisierung und numerischen Device-Simulationen zusammen. Fortgeschrittene Tapered-Cross-Section-Photoelektronenspektroskopie (TCS-PES) an ganzen Bauelementen (Technische Universität Darmstadt) wird mit verschiedenen Charakterisierungstechniken wie der Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien, Photo- und Elektrolumineszenz-Spektroskopie, transienter Photolumineszenz und Suns-VOC-Messungen (Universität Freiburg) kombiniert. Mit der neu entwickelten Tapered-Cross-Section-Photoelektronenspektroskopie (TCS-PES) übertragen wir die nm-Skala des Tiefenprofils quer zu den Materialschichten auf die mm-Skala des verjüngten Querschnitts unter Verwendung eines kleinen Winkels von 0,02°. XPS- und UPS-Linienscans auf diesen verjüngten Querschnitten werden mit einer Schrittweite von 50µm durchgeführt, um das Potentialprofil in den Raumladungsregionen und im gesamten Bauelement abbilden zu können. Diese Messungen werden an einer Reihe von Bauelementen durchgeführt, die an der Universität Freiburg mit unterschiedlichen Elektronen- bzw. Lochtransportmaterialien hergestellt und charakterisiert wurden. Die experimentellen Arbeiten werden durch numerische Device-Simulationen (Universität Freiburg) ergänzt, um eine geeignete quantitative Beschreibung aller experimentellen Daten aus der Sicht eines vollständigen Bauelementmodells zu identifizieren. Besonderes Augenmerk wird dabei auf den Einfluss der oben erwähnten Grenzflächen gelegt. Dies soll es ermöglichen, eine aussagekräftige Hypothese aufzustellen, die in weiteren Experimenten auf Basis

einer rationalen und systematischen Parametervariation verifiziert oder falsifiziert wird. Diese kontinuierliche Rückkopplungsschleife zwischen den in den Labors beider Partner durchgeführten Charakterisierungen und der Verfeinerung des Bauelementmodells wird es ermöglichen, das Arbeitsprogramm erfolgreich umzusetzen und ein verbessertes Verständnis darüber zu erlangen, wie Grenzflächen die Bauelementleistung und -stabilität einschränken und Wege zur Überwindung dieser Herausforderungen zu finden. So werden wir wertvollste Informationen über die chemische Zusammensetzung und die Potentialverteilung im Bauelement erhalten. Dies wird in den numerischen Device-Simulationen umgesetzt, indem Parameter wie Bandlücke, Rekombinationskoeffizient, die Dichte sowie energetische Verteilung von Fallenzuständen und die Konzentration von mobilen Ionen-/Ionenleerstellen angepasst werden.

## Interrogate: Interfaces in perovskite solar cells investigated with photoelectron spectroscopy and modeling

PG Würfel

Project Management Agency: German Research Foundation DFG, SPP 2196: Perovskite Semiconductors: From Fundamental Properties to Application

Project number: 423746744

Cooperation partner: Darmstadt University of Technology

Laufzeit: 01.02.2020-31.01.2023

## RESEARCH OBJECTIVES

- Feedback loop from device fabrication
- Photoelectron spectroscopy on the operating solar cell
- Numerical modeling of the solar cell

## SUMMARY

The project Interrogate aims at achieving a deeper understanding of the impact of interfaces between perovskite absorber and electron and hole transport materials in perovskite solar cells. To this end, we bring together our expertise in characterization and numerical device simulations. Advanced tapered cross sections photoelectron spectroscopy (TCS-PES) on full devices (Technical University of Darmstadt) will be combined with different characterization techniques such as current-voltage characteristics, photo- and electroluminescence spectroscopy, transient photoluminescence and Suns-VOC (University of Freiburg). With the newly developed method tapered cross section photoelectron spectroscopy

(TCS-PES) we transfer the nm scale of the depth profile normal to the material layers to the mm scale of the tapered cross section by using a small angle of (0.02°). XPS and UPS line scans on these tapered cross sections are performed with a step width of 50µm allowing to map the potential profile in the space charge regions and throughout the device. These measurements will be performed on a number of devices fabricated and characterized at the University of Freiburg with different electron and hole transport layers, respectively. The experimental work will be complemented by numerical device simulations (University of Freiburg) in order to identify an appropriate quantitative description of all experimental data from the viewpoint of a full device model. Particular emphasis will be placed on the impact of the above-mentioned interfaces. This shall enable to set up a meaningful hypothesis which will be verified or falsified in additional experiments based on rational and systematic parameter variation. This continuous feedback loop between the characterizations carried out at the labs of both partners and the refinement of the device model will enable the successful implementation of the work programme and to realize an improved understanding of how interfaces limit device performance and stability and identify ways to overcome these challenges. Thus, we will obtain most valuable information about chemical composition and the potential distribution in the working device. This will be implemented in the numerical device simulations by adjusting parameters such as bandgap, recombination coefficient and the density and energetic distribution of trap states and mobile ion/ion vacancy concentrations.

## PEROGAIN - Perowskitesolarzellen mit Graphitelektroden: Hochentwickelte Grenzflächen für höchsten Wirkungsgrad und Stabilität

PG Würfel

Projektträger: Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG, SPP 2196: Perowskit-Halbleiter: Von fundamentalen Eigenschaften zur Anwendung

Projektnummer: 506701742

Kooperationspartner: Fachbereich Physik, Universität Marburg; Clarendon Laboratory, University of Oxford

Laufzeit: 01.09.2023-31.08.2026

## FORSCHUNGSZIELE

- Detaillierte Charakterisierung der Grenzflächen zwischen Perowskit, Kohlenstoffelektrode und angrenzenden Kontaktschichten
- Bestimmung des Einflusses von Grenzflächenmodifikationen durch Passivierungsmittel, zusätzliche Kontaktschichten oder Kohlenstofffunktionalisierung auf die Solarzellenphysik und die Solarzellenleistung

- Optische und elektrische Simulationen zur Reproduktion der experimentellen Beobachtungen und zum Verständnis der begrenzenden Faktoren an den Grenzflächen, einschließlich der Auswirkungen der Ionenwanderung
- Bewertung der Stabilität von Perowskit-Solarzellen auf Graphitbasis in Abhängigkeit von den Belastungsbedingungen und den an den Perowskit-Absorber angrenzenden Kontaktschichten
- Vergleich der Ergebnisse mit Nicht-Graphit-Perowskit-Solarzellen

### KURZZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen des PeroGAIN-Projekts werden die Grenzflächen und die damit verbundenen Verlustmechanismen in Perowskit-Solarzellen (PSC) auf der Grundlage von Kohlenstoff-Graphit-Elektroden untersucht. Dieser PSC-Typ hat bereits eine höhere Stabilität im Vergleich zu Solarzellen auf Metallelektrodenbasis gezeigt und bietet die Aussicht auf eine Herstellung vollständig gedruckter PV-Module unter Umgebungsbedingungen, was niedrigste Produktionskosten und einen geringen CO<sub>2</sub>-Fußabdruck ermöglicht.

Die höchste Stabilität von kohlenstoffbasierten Bauelementen wurde mit Kohlenstoffpasten erreicht, die bei hohen Temperaturen (HT) gesintert werden müssen, was die Flexibilität bei der Prozessierung und der Zellarchitektur einschränkt. Durch den Einsatz von Niedertemperatur-Kohlenstoffpasten (LT-C) konnten höhere Wirkungsgrade bei der Energieumwandlung erreicht werden. Im Vergleich zu PSC mit Metallelektroden weisen diese Bauelemente jedoch immer noch einen erheblichen Wirkungsgradrückstand auf, und es wurden keine ähnlich hohen Stabilitätswerte wie bei den entsprechenden HT-C-Bauelementen erreicht. Gleichzeitig wurde bisher nur eine begrenzte Anzahl von Studien durchgeführt, die sich auf die Stabilität von LT-C PSC konzentrieren.

PeroGAIN zielt darauf ab, das Verständnis der Grenzflächen in LT-C PSC im Hinblick auf Leistungsverluste und Degradationsmechanismen durch detaillierte Charakterisierung und Modellierung zu vertiefen und die Schlüsselfaktoren zu identifizieren, welche den Wirkungsgrad und die Stabilität der Solarzellen beeinträchtigen. Zu diesem Zweck werden einzelne Funktionsschichten, Schichtkombinationen und komplette Zellstapel im Hinblick auf ihre physikalischen Eigenschaften und die Grenzflächenbildung zwischen Perowskit, Kohlenstoffelektrode und angrenzenden Kontaktschichten analysiert. Darüber hinaus wird die Stabilität von LT-C PSC in relevanten beschleunigten Alterungstests und im Außenbetrieb untersucht. Die detaillierte optoelektronische Zellcharakterisierung, in Kombination mit numerischen Simulationen zur Reproduktion des experimentellen Verhaltens, wird zu einem besseren Verständnis der zugrunde liegenden physikalischen Zusammenhänge an den Grenzflächen

chen in kompletten Solarzellenstapeln führen und die Auswirkungen der nicht idealen Kontaktbildung an der Absorber/Kohlenstoff-Grenzfläche aufklären.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen sollen Strategien abgeleitet werden, um das volle Potenzial von LT-C PSC zu erschließen. Dies wird die Modifizierung der Grenzfläche durch Passivierung, Dotierung oder Einführung zusätzlicher ladungsselektiver Schichten und die Bewertung ihrer Auswirkungen auf die Effizienz und Stabilität der Bauelemente ermöglichen. Auf diese Weise können die oben erwähnten Verluste verringert werden, was zu stabilen Solarzellen mit Wirkungsgraden führt, welche die Lücke zu PSC auf Metallelektrodenbasis schließen.

### PEROGAIN - Perovskite solar cells with graphite electrodes: highly developed interfaces for maximum efficiency and stability

#### RESEARCH OBJECTIVES

- Detailed characterization of interfaces between perovskite, carbon electrode and adjacent contact layers
- Determination of the influence of interface modifications by passivating agents, additional contact layers or carbon functionalization on device physics and solar cell performance
- Optical and electrical simulations for reproduction of experimental observations and understanding limiting factors at the interfaces, including the effect of ion migration
- Stability assessment of graphite-based perovskite solar cells as a function of stress conditions and of contact layers adjacent to the perovskite absorber
- Comparison of results to non-graphite perovskite solar cells

#### SUMMARY

In the framework of the PeroGAIN project, interfaces and related loss mechanisms in perovskite solar cells (PSC) based on graphite electrodes are investigated. This type of PSC has already shown a higher stability in comparison to solar cells based on metal electrodes and offers the prospect of fully printed PV modules under ambient conditions, enabling lowest production cost and low CO<sub>2</sub> footprint.

Highest stabilities of graphite based devices have been realized with carbon paste which need sintering at high temperatures (HT), limiting the flexibility with regards to processing and cell architecture. Via application of low temperature carbon pastes (LT-C), higher power conversion efficiencies could be achieved. In comparison to PSC with metal electrodes, such devices, however, still exhibit a significantly lower power conversion efficiency and no similarly high stability values were achieved as with the corresponding HT-C devices. At the same time, only a limited number of studies have been carried out to date that focus on the stability of LT-C PSCs.

PeroGAIN aims to deepen the understanding of interfaces in LT-C PSCs with regard to power losses and degradation mechanisms through detailed characterization and modeling and to identify the key factors that affect the efficiency and stability of solar cells. For this purpose, individual functional layers, layer combinations and complete cell stacks are analyzed with regard to their physical properties and the interface formation between perovskite, carbon electrode and adjacent contact layers. In addition, the stability of LT-C PSCs in relevant accelerated aging tests and in outdoor operation will be investigated. The detailed optoelectronic cell characterization, in combination with numerical simulations to reproduce the experimental behavior, will lead to a

better understanding of the underlying physical relationships at the interfaces in complete solar cell stacks and elucidate the effects of non-ideal contact formation at the absorber/carbon interface.

Strategies will be derived from the knowledge gained in order to exploit the full potential of LT-C PSCs. This will allow the modification of the interface by passivation, doping or introduction of additional charge selective layers and the evaluation of their impact on device efficiency and stability. In this way, the above-mentioned losses can be reduced, leading to stable solar cells with efficiencies that close the gap to metal electrode-based PSCs.



### Materialdesign nach Vorbildern aus der Natur

#### Materials design inspired by nature

#### Bi-O-AKTOR: Bio-inspirierter Hydraulischer Aktor auf Holzbasis

Karima Sadeddine<sup>1</sup>, Marie-Pierre Laborie<sup>2,3</sup>, Frank Balle<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Institut für Nachhaltige Technische Systeme (INATECH), Universität Freiburg

<sup>2</sup> Professur für Forstliche Biomaterialien (BIO-MAT), Universität Freiburg

<sup>3</sup> Freiburger Materialforschungszentrum (FMF), Universität Freiburg

Gefördert von der Vector-Stiftung im Rahmen des Programms „MINT-Innovationen“

#### KURZZUSAMMENFASSUNG

Das Forschungsprojekt Bi-O-AKTOR hat zum Ziel, ein zirkuläres technisches System auf Holzbasis zu entwickeln. In einer fakultätsübergreifenden Kooperation untersuchen wir die Eignung eines 3D-druckbaren Bio-Komposits für hydro-responsive Strukturen.



Abb.1: 3D-druckbares Polymer auf Holzbasis. Direktes Tintenschreiben mit lösungsmittelbasierter Bio-Tinte.

Die hochviskose Holzpaste, gewonnen aus lignozelluloseischen Ausgangsstoffen, ist bei Raumtemperatur mittels direktem Tintenschreiben additiv verarbeitbar. Die scherkraft-induzierte Ausrichtung der Cellulose verleiht den gedruckten Strängen anisotrope Materialeigenschaften [1], die dazu genutzt werden können, das Material lokal "zu programmieren".

Inspiziert von der strukturellen Zusammensetzung der Kiefernzapfenschuppe [2] passen wir die chemisch-mechanischen Eigenschaften des biosphärischen Verbundwerkstoffes auf die hydro-responsive Funktion an. Daher erforschen wir Material- und Prozesstechnologien für die hierarchische Strukturierung von gedrucktem Holz.



Abb2: Bi-O-AKTOR: Konzept eines vollständig bio-basierten und bio-inspirierten Material-integrierten Aktors auf Holzbasis.

Zusätzlich wird Ultraschallschweißen – als Zusatzstofffreie nachhaltige Verbindungstechnologie – auf die Kompatibilität mit der Bio-Polymermischung untersucht, um den lösungsmittelbasierten 3D-Druck skalierbar zu machen und tech-

nisch nutzbare Strukturen zu generieren. Bioinspirierte Technik mit geringer chemischer Komplexität zugunsten von zirkulären Materialkreisläufen für nachhaltige technische Systeme.

## LITERATUR

[1] Ebers, L. S., & Laborie, M. P. (2020). Direct ink writing of fully bio-based liquid crystalline lignin/hydroxypropyl cellulose aqueous inks: optimization of formulations and printing parameters. *ACS Applied Bio Materials*, 3(10), 6897-6907

[2] Quan, H., Kisailus, D., & Meyers, M. A. (2021). Hydration-induced reversible deformation of biological materials. *Nature Reviews Materials*, 6(3), 264-283

## Bi-O-ACTUATOR: Bio-inspired Hydraulic Actuator based on Wood

Karima Saddedine <sup>1</sup>, Marie-Pierre Laborie <sup>2,3</sup>, Frank Balle <sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Institute for Sustainable Systems Engineering (INATECH), University Freiburg

<sup>2</sup> Chair of Forest Biomaterials (BIOMAT), University Freiburg

<sup>3</sup> Freiburg Material Research Center (FMF), University Freiburg

Funded by the Vector Foundation as part of the "MINT Innovations" program

## SUMMARY

The research project Bi-O-ACTOR aims to develop a circular technical system based on wood. In an interdisciplinary collaboration across faculties, we are investigating the suitability of a 3D-printable bio-composite for hydro-responsive structures.

*Fig1: 3D printable wood-based polymer blend. Direct ink writing with solvent-based bio-ink*

The highly viscous wood paste, derived from lignocellulosic raw materials, can be additively processed at room temperature using direct inkjet printing. The shear-induced alignment of cellulose imparts anisotropic material properties to the printed strands [1], which can be used to "program" the material locally. Inspired by the structural composition of the pine cone scale [2], we adjust the chemical-mechanical properties of the biospheric composite to the hydro-responsive function. Therefore, we are researching material and process technologies for the hierarchical structuring of printed wood.

*Fig2: Bi-O-AKTOR: Concept of a fully bio-based and bio-inspired material-integrated wood-based actuator.*

In addition, ultrasonic welding – as an additive-free sustainable joining technology – is examined for compatibility with the bio-polymer blend to make solvent-based 3D printing scalable and generate technically usable structures. Bio-inspired technology with low chemical complexity in favor of circular material cycles for sustainable technical systems.



## Materialsysteme für Health Care

### Materialsystems for health care

#### Entwicklung einer miniaturisierten Analyseplattform zur quantitativen, zeitaufgelösten Hochdurchsatzanalyse von Signalnetzwerk-Kinetiken in Krebszellen

*Projektleitung:*  
Kathrin Thedieck und Jürgen Rühle

*Mitarbeiter:innen:*  
Ulrike Rehbein, Lokman Alpsoy und Thomas Brandstetter

*Doktorand:innen:* Mariana Pissara und William Felipe Chaverra Ordonez

Signalnetzwerke vermitteln die Anpassung des Stoffwechsels und des Wachstums von Zellen an Veränderungen in ihrer Umgebung. Kinasekaskaden bilden ein zentrales Element aller Signalnetzwerke, denn sie erlauben die schnelle Signalweiterleitung als Antwort auf externe Stimuli wie beispielsweise Nährstoffe und Wachstumsfaktoren. Die wichtige Stellung von Kinasekaskaden als Regulator des zentralen Stoffwechsels zeigt sich in ihrer häufigen Deregulation im Kontext lebensbedrohlicher Erkrankungen wie Krebs sowie bei Immun- und Entzündungsreaktionen.

Um die Therapieantwort komplexer, intrazellulärer Signalnetzwerke zu simulieren und vorherzusagen, strebt die Systembiologie und –medizin seit Jahren eine Erhöhung der Datendichte für die Entwicklung prädiktiver Computermodelle an. Während sich Methoden zur computergestützten Analyse von Messdaten zur Vorhersage der Therapieantwort gegenwärtig rasch entwickeln, stellt die quantitative Messbarkeit von Signalkinasen und ihrer Kinetiken weiterhin sowohl im klinischen Einsatz als auch in der Grundlagenforschung eine ernste Limitierung dar, da die Vorhersagekraft mathematischer Modellierungen durch die Genauigkeit, zeitliche Auflösung und Qualität der Messdaten begrenzt ist. Eine weitere Limitierung bei der Analyse von Kinasekaskaden ist das mangelnde Wissen um die funktionellen Auswirkungen von in Tumoren auftretenden genetischen Veränderungen auf die Kinaseaktivität. Hochdurchsatz-Methoden zur funktionellen Analyse der Auswirkungen von Mutationen sind deshalb essentiell.

In ihrem DFG-geförderten Kooperationsprojekt haben es sich die Arbeitsgruppen Rühle und Thedieck daher zum Ziel gesetzt, mikrofluidische Hochdurchsatz-Methoden zu entwickeln, die es erlauben, die enzymkinetischen Auswirkungen von Kinasevarianten in Tumoren in kurzer Zeit zu screenen. Projektphase 2 ist erfolgreich gestartet

und hochmotiviert arbeiten nun zwei Doktorand:innen gemeinsam daran, das Ziel zu erreichen.

#### Development of a miniaturised analysis platform for quantitative, time-resolved, high-throughput analysis of signalling network kinetics in cancer

*Project lead:* Kathrin Thedieck and Jürgen Rühle

*Coworkers:* Ulrike Rehbein, Lokman Alpsoy and Thomas Brandstetter

*PhD students:* Mariana Pissara and William Felipe Chaverra Ordonez

Signalling networks enable cells to adapt their metabolism and growth to changes in their environment. Kinase cascades are a central element of all signalling networks, as they allow rapid signal transduction in response to external stimuli such as nutrients and growth factors. The important role of kinase networks as regulators of central metabolism is highlighted by their frequent dysregulation in the context of life-threatening diseases such as cancer, immune and inflammatory disorders.

To simulate the therapeutic response of complex signalling networks, systems medicine has been striving for years to increase data density for the development of predictive computer models. Methods for the computer-assisted analysis of measured data are rapidly developing. Yet, the quantitative analysis of signalling kinases and their kinetics continues to be a serious limitation both to clinical use and in basic research, as the predictive power of mathematical models is limited by the accuracy, temporal resolution and quality of the underlying data. The lack of knowledge about the functional consequences of genetic changes occurring in tumours constitutes a further limitation in the analysis of kinase networks.

In their DFG-funded collaborative project, the Rühle and Thedieck research groups have set the goal of developing microfluidic high-throughput techniques that allow for the rapid screening of enzymatic kinetic effects of kinase variants in cancer. Project Phase 2 has successfully commenced, and two highly motivated doctoral candidates are working together to achieve the aim.



Nachhaltige Werkstoffe, Biopolymere und biobasierte Materialien

Sustainable Materials, Biopolymers and bio-based materials

### Neuartige Harze auf Lignin-/Cellulosebasis für Montageschäume für nachhaltige Bau-, Dämm- und Abdichtungsverfahren

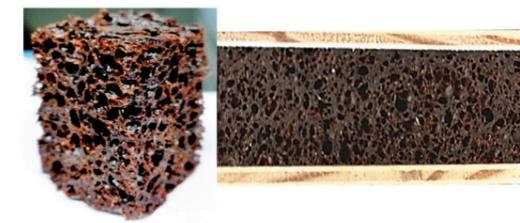
Gopakumar Sivasankarapillai<sup>1,2</sup>,  
Marie-Pierre Laborie<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Freiburger Materialforschungszentrum, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg i. Br.

<sup>2</sup> Professur für Forstliche Biomaterialien, Werthmannstraße 6, 79085 Freiburg i. Br.

"Gefördert durch das Zentrale Innovationsprogramm Mittelstand (ZIM)" Kooperationsprojekt mit Beyer & Otto GmbH & Co. und gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK, (FKZ: KK5180502EB1).

Industrielle Technologien für Standardisolierschäume verwenden heute fast ausschließlich Polyurethanchemie auf Isocyanatbasis. In fast allen Bereichen der Bauindustrie besteht ein Marktbedarf für eine umweltfreundliche und leicht zu verarbeitende Schaumstoffzusammensetzung, insbesondere im Hochbau, der in den letzten Jahren mit immer strengeren Umweltauflagen konfrontiert wurde. Obwohl biobasierte Produkte und ihre Technologien als Alternativen zur Linderung ernsthafter Umweltprobleme existieren, ist die Entwicklung biobasierter Produkte zum vollständigen Ersatz erdölbasierter Verbindungen aufgrund der schlechten Kompatibilität, Verarbeitbarkeit, geringen Reaktivität und schlechten mechanischen Eigenschaften natürlicher Polymere eine Herausforderung. Alle biobasierten Materialien, einschließlich Lignin und Cellulose, werden hauptsächlich durch Mischen mit Epoxiden, Acrylaten oder hochtoxischen Stoffen wie Formaldehyd oder Isocyanaten hergestellt (z. B. für Holzverklebungen, Isolierschäume, Beschichtungen usw.). Ansonsten erfordern diese Technologien eine hohe Temperatur oder eine lange Aushärtungszeit [1]. Die Verwendung von Lignin in isocyanatbasierten Polyurethanschaumstoffen (PUR) hat in den letzten 20 Jahren zahlreiche Entwicklungen erfahren [2]. Soweit uns bekannt ist, sind polymere Schaumstoffe, die Lignin oder Biomasse als Hauptbestandteil für ihre Herstellung verwenden, weder in unmodifizierter noch in modifizierter Form auf dem Markt erhältlich. Die Laborstudien haben gezeigt, dass Lignin ein geeigneter Kandidat für Klebstoffverbindungen ist. Als Bioprodukt zeichnet sich Lignin durch seine hohe Umweltverträglichkeit und Umweltfreundlichkeit in der Produktion aus [3]. Das Hauptziel des Projekts ist die Entwicklung einer Schaumstoffformulierung, bei der zwei verschiedene Harze auf der Basis von Cellulose (B) und Lignin (A) miteinander vermischt werden. Die anfängliche Aufgabe bestand in der Auswahl des besten Lignintyps und eines geeigneten Cellulosederivats. In der ersten Hälfte des Projekts entwickelten wir eine Harzformulierung auf der Grundlage des ausgewählten Lignins und eines Cellulosederivats mit einem sehr hohen bio-basierten Anteil (80-90 Gew.-%) ohne Formaldehyd, Isocyanat, Epoxid, Acrylate oder andere toxische Lösungsmittel. Die schnelle Aushärtung, die über einen weiten Temperaturbereich der Harzmischung (+5 bis +45°C) beobachtet wurde, wird in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner zur Entwicklung des Schäumungsverfahrens genutzt.



rens genutzt.

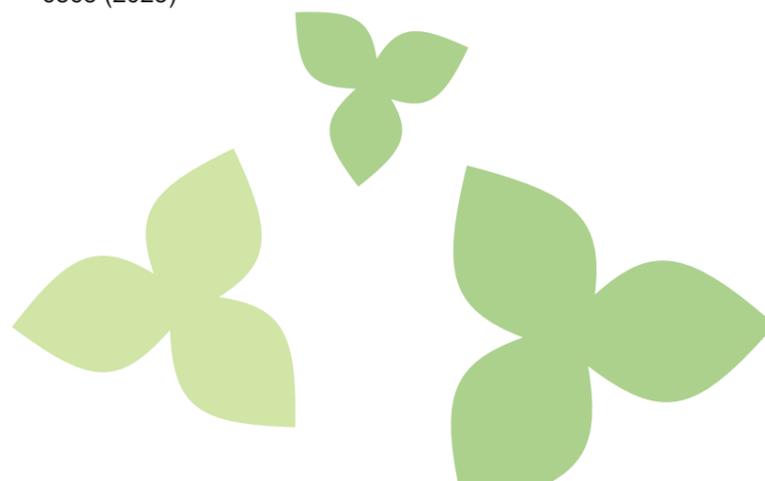
Abb. 1: Makrostruktur der Innenseite des Schaums und der Schnittfläche des mit Schaum gefüllten Holzplattenhohlraums (Photo: Sivasankarapillai)

### LITERATUR

[1] J. Peyrton et al., ACS Sustainable Chem. Eng., 8, 12187, (2020)

[2] A. Duval et al., Mater. Today Chem. 24, 100793, (2022)

[3] H. Cristián et al., Ind. Eng. Chem. Res. 62, 6865 (2023)



### Novel Lignin/Cellulose-Based Resins for Assembly Foams for Sustainable Construction, Insulation, and Sealing Processes

Gopakumar Sivasankarapillai<sup>1,2</sup>,  
Marie-Pierre Laborie<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Freiburg Material Research Center, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg i. Br.

<sup>2</sup> Chair of Forest Biomaterials, Werthmannstraße 6, 79085 Freiburg i. Br.

Funding: "Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand (ZIM)" cooperation project with Beyer & Otto GmbH & Co. and funded by Federal Ministry for Economic Affairs and Climate Protection (BMWK, funding code KK5180502EB1).

Industrial technologies for standard insulation foams today use almost exclusively isocyanate-based polyurethane chemistry. There is a market need for an environment friendly and easy-to-process foam composition in almost all areas of the construction industry, especially in building construction, which has been confronted with ever-increasing environmental requirements in recent years. Although bio-based products and their technologies exist as alternatives to alleviate serious environmental problems, the development of bio-based products to replace petroleum-derived compounds altogether is a challenge due to the poor compatibility, processability, low reactivity, and poor mechanical properties of natural polymers. All bio-based materials, including lignin and cellulose-based, are mainly produced by mixing with epoxies, acrylates, or highly toxic materials such as formaldehyde or isocyanates (e.g., for wood bonding, insulation foams, coatings, etc.). Otherwise, these technologies require a high temperature or a long curing time [1]. The use of lignin in isocyanate-based polyurethane foams (PUR) has seen many developments over the past 20 years [2]. To the best of our knowledge, polymeric foams using lignin or biomass as the main ingredient in their production, either in unmodified or modified form, are not commercially available. The laboratory studies have shown that lignin is a suitable candidate for adhesive compounds. As a bioproduct, lignin is characterized by its great environmental compatibility and friendliness in production [3]. The main objective of the project is the development of a foam formulation that involves the mixing of two distinct resins based on cellulose (B) and lignin (A). The initial task was the selection of the best lignin type and a suitable cellulose derivative. In the first half of the project, we developed a resin formulation based on the selected lignin and a cellulose derivative with a very high bio-based content (80-90wt %) without formaldehyde, isocyanate, epoxy, acrylates or any toxic solvents. The rapid hardening observed over a wide temperature range of the resin mixture (+5 to +45°C) will be used to develop the foaming process in collaboration with the project partner.

Fig. 1: Macro structure of inside part of the foam and cut face of the foam filled wood panel cavity (Photo: Sivasankarapillai)

### re:BEETLE - Verwertung von Reststoffstrom aus der Mehlwurmzucht

F. R. Gleuwitz, S. Othman, M.-P. Laborie

Kooperation mit dem Landwirtschaftlichen Technologiezentrum LTZ Augustenberg

Projektförderung: Ministerium für Ernährung, Ländlichen Raum und Verbraucherschutz (MLR)

Projektkonsortium: Forstliche Biomaterialien und FMF

### FORSCHUNGSZIELE

- Darstellung eines Verfahrens zu Aufschluss und Fraktionierung der Insektenbiomasse.
- Identifizierung eines geeigneten Aufreinigungsverfahrens für chemisch reaktive Substanzen.
- Mechanische Charakterisierung von Holzverbundwerkstoffen auf Basis von kommerziellen biobasierten Harzsystemen unter Zugabe des katalytisch aktiven Extraktstoffs.
- Analyse und Beurteilung der weiteren Fraktionen mit Blick auf deren Verwendung als Futtermittel.

### KURZZUSAMMENFASSUNG

Seit einigen Jahren wird auch in den westlichen Industrienationen die Insektenzucht als Möglichkeit zu einer ressourcenschonenden und effizienten Erzeugung hochwertiger tierischer Proteine und Fette angesehen. Die im Jahr 2021 beschlossene EU-weite Zulassung der Larven des Mehlkäfers (*Tenebrio molitor*) als Nahrungsmittel könnte hierbei als Meilenstein mit Blick auf die Sicherung einer regionalen, klimafreundlichen Ernährung der menschlichen Bevölkerung gewertet werden. Im Sinne des nachhaltigen Stoffstrommanagements und der Wirtschaftlichkeit von Mehlwurmzuchtanlagen wird eine Nutzung vermeintlicher Reststoffe angestrebt. Dem Mehlkäfer, der in den Zuchtssystemen die Reproduktion sicherstellt, jedoch bei abnehmender Effizienz entnommen wird, wurde diesbezüglich bislang wenig Beachtung geschenkt.

Das Ziel des Vorhabens re:BEETLE bestand darin, dem Mehlkäfer einen ökonomischen und ökologischen Zusatznutzen zu geben und die im Zuge der Aufzucht aufgewandten Ressourcen nach dem Konzept einer Insekten-Bioraffinerie und im Sinne der biologischen Kreislaufwirtschaft zu regenerieren [1]. Im Rahmen dieser Machbarkeitsstudie wurde mittels Lipidextraktion das Mehlkäferprotein aufgereinigt und vom Kooperationspartner LTZ Augustenberg hinsichtlich der Eignung als Futtermittel untersucht. Für die Verwendung der extrahierten löslichen Substanzen wurde ein Ansatz verfolgt, dem eine vielversprechende Untersuchung zugrunde liegt. Hier-

bei wurde beobachtet, dass sich eine mit Lösemittel extrahierbare Fraktion der Mehlkäfer beschleunigend auf die Aushärtekinetik eines biobasierten Duroplast-Werkstoffs auswirkt [2]. Im Rahmen dieses Projekts wurde eine Nutzung der extrahierten Fraktion als Katalysator biogenen Ursprungs (organocatalyst) [3] mit Blick auf die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf kommerzielle (teil-)biobasierte Holzklebstoffe untersucht.

Nach Feinstzerkleinerung mittels Scheibenschwingmühle konnte durch die Kombination von Fest- und Flüssigphasenextraktion eine chemisch aktive Fraktion aus der Biomasse gewonnen werden. Weitere Untersuchungen sind nötig im Hinblick auf eine Verifizierung der in dieser Studie unternommenen chemischen Analyse und Identifikation der aktiven Substanz, sowie hinsichtlich einer Evaluation der Möglichkeit bzw. Notwendigkeit (anhand des Anwendungsbereichs) weiterer Aufreinigungsschritte. Wie in Abbildung 1 dargestellt, konnten die Ergebnisse von einem den vorangegangenen Untersuchungen äquivalenten Epoxidharzsystem auf ein kommerzielles Furanharz übertragen werden. Da die Performance jedoch nicht an die gängiger Reaktionsbeschleuniger heranreicht, gilt es, in Folgestudien technische Vorteile einer Verwendung des biogenen organocatalyst compounds zu identifizieren. Gleichzeitig sollten Alternativlösungen im Sinne geeigneter Reagenzien und Reaktionsparameter für die Verwendung des biogenen Substanzgemischs in neuen Klebstoffen oder anderen neuartigen Materialsystemen erarbeitet werden. Mit Blick auf die Nutzung des Extraktionsrückstands konnte im Zuge der Analysen ausgehend von der Bestätigung des hohen Proteingehalts (etwa 80 Gew.-%) und ersten mikrobiologischen Untersuchungen eine grundsätzliche Eignung des „aufgereinigten“ Insektenmehls als Futtermittel festgestellt werden.

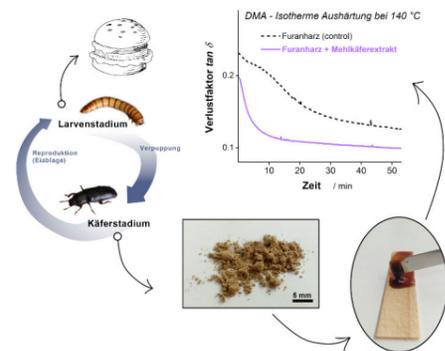


Abbildung 1. Schematische Darstellung des *T.molitor*-Lebenszyklus' und der Nutzungsszenarien der in Zuchtanlagen erzeugten Rohstoffe: Mehlwurm als Futter- und Nahrungsmittel (Burger by Alex Muravev from NounProject, CC BY 3.0), Mehlkäfer(extrakt) als biogener organischer Katalysator für Holzverbundwerkstoffe (nicht dargestellt: Exkremente als Naturdünger und Häutungsreste als Chitinquelle).

Das Projekt wurde im Rahmen der Förderinitiative „Nachhaltige Bioökonomie als Innovationsmotor für den Ländlichen Raum“ als neunmonatige Phase-1-Machbarkeitsstudie gefördert. Die getätigte Forschung sollte zu der Schaffung eines ganzheitlichen Wertschöpfungskreislaufs in der Mehlwurmzucht beitragen und mit der Skizzierung eines innovativen Konzepts zur Biomassenutzung die Industrie und Landwirtschaft im ländlichen Raum des Landes Baden-Württemberg stärken.

LITERATUR

[1] P. E. Kee, Y.-S. Cheng, J.-S. Chang, et al. Environmental Research 221, S. 115284 (2023).  
 [2]F. R. Gleuwitz, A. Battig und B. Schartel, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 10 (19), S. 6313-6324 (2022).  
 [3]S. Meninno, ChemSusChem 13 (3), S.439-468 (2020).

re:BEETLE – Utilisation of Residual Material Flow from Mealworm Farming

F. R. Gleuwitz, S. Othman, M.-P. Laborie

In cooperation with Center for Agricultural Technology Augustenberg (LTZ)

Funding: Ministry of Food, Rural Affairs and Consumer Protection (MLR) Baden-Wuerttemberg

Consortium: Forest Biomaterials and FMF

RESEARCH OBJECTIVES

- Establishment of procedure for cell lysis and fractionation of insect biomass.
- Identification of suitable purification procedure for chemically reactive substance.
- Mechanical characterization of wood composites based on commercial bio-based resin systems supplemented by catalytically active extract.
- Analysis and evaluation of further fractions in view of their potential usage as feed.

SUMMARY

For several years, also western industrial nations have considered the breeding of insects as a potential resourcefriendly and efficient way to produce high-quality animal-based macronutrients, viz. protein and fat. The approval of the mealworm (*Tenebrio molitor* larvae) as a “novel food” by the European Union in 2021 can be taken as a milestone in regard to the safeguarding of a regional, environmentally-benign nutrition of hu-

man population, in a way. In terms of a sustainable material flow management and the economic efficiency of mealworm farming sites, the utilization of alleged residual materials is highly desired. So far, little importance has been attached to the adult *T. molitor* beetle, which is kept for the purpose of reproduction in the breeding system but preferably, removed once its efficiency declines.

The aim of the project re:BEETLE was to provide an added value, both economic and ecological, to the mealworm beetle and to regenerate the resources issued in course of the insect's breeding following the bio-refinery concept adapted to insect biomass and the idea of a biological circular economy [1]. Within this feasibility study, the mealworm beetle protein was purified by lipid extraction and investigated in terms of its use as animal feed by the Centre for Agricultural Technology Augustenberg (LTZ). Regarding the usage of the extracted soluble substances an approach based on an auspicious investigation was pursued: it has been observed that a fraction of the powdered beetle biomass obtained via solvent extraction accelerates the curing of a bio-based thermoset material [2]. This project was conducive to the application of the extracted fraction as an organocatalyst of biogenic origin [3] and approached of the transferability of the results to commercial (partially) bio-based wood adhesives.

Subsequent to milling via vibratory disc mill, a chemically active fraction was successfully recovered from the biomass based on a combination of solid-phase and liquid-liquid extraction. Further investigations are necessary to verify the performed chemical analysis and identification of the active substance as well as to assess the possibilities or necessity, respectively, of addi-

onal purification steps dependent on application field. As depicted in Figure 1, the results proved the application of the biomass compound for an accelerated curing of both an epoxy resin hardened with biophenols and a commercial furfuryl alcohol-based resin. However, due to the observation of an inferior performance as compared to a common synthetic catalyst, follow-up studies shall focus on the identification of potential technical advantages of the biogenic organocatalyst compound. At the same time, the development of alternative materials solutions requires further research to identify suitable reagents and parameters for the application of the biogenic substance in new adhesive formulations or even in novel materials systems. Envisaging the utilisation of the extraction pellet the biochemical and microbiological analysis proved the high content of proteins (approximately 80% by weight) and the general suitability of the “purified insect flour” as an animal feed.

Caption Fig. 1: Schematic depiction of the *T.molitor* life cycle and scenarios for the utilization of raw materials produced at its breeding facilities: mealworm as food and feed (Burger by Alex Muravev from NounProject, CC BY 3.0), (extract of) mealworm beetle as biogenic organocatalyst for wood composites (not depicted: excreta as manure and moulting remnants as source for chitin).

The project was funded as part of the programme „Sustainable bioeconomy as innovation engine for rural areas“ within a nine-month feasibility study. The conducted research was meant to contribute to the establishment of a holistic value-added cycle in mealworm breeding facilities and to strengthen the industry and agriculture in the rural areas of Baden-Wuerttemberg by drafting of an innovative concept for the utilisation of a biomass feedstock.



Simulation und Modellierung komplexer Materialsysteme

Simulation and modelling of complex material systems

Kontaktmechanik des Werkzeug-Span-Kontakts in spangebenden Fertigungsverfahren

Hannes Holey<sup>1,2</sup>, Edder Garcia<sup>1,2</sup>, Kerstin Falk<sup>2</sup>, Leonhard Mayrhofer<sup>2</sup>, Michael Moseler<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> FMF - Freiburger Materialforschungszentrum, Freiburg, Deutschland

<sup>2</sup> Mikrotribologie Centrum µTC, Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik (IWM), Freiburg, Deutschland

<sup>3</sup> Physikalisches Institut, Universität Freiburg, Freiburg, Deutschland

Finanzierung: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) SPP 2231: Effizientes Kühlen, Schmieren und Transportieren – Gekoppelte mechanische und fluid-dynamische Simulationsmethoden zur Realisierung effizienter Produktionsprozesse (FLUSIMPRO), Projektnummer 422633203

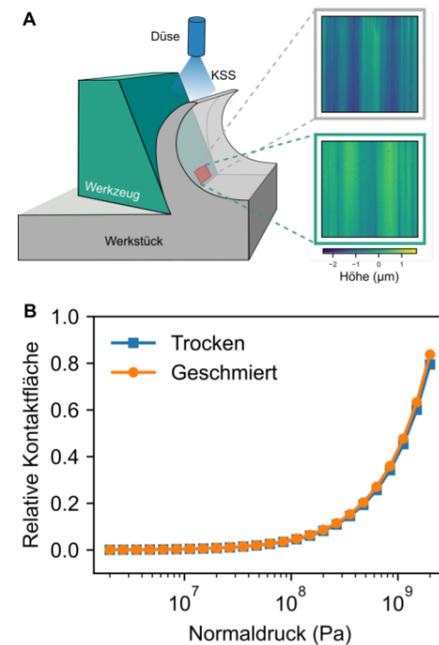
## FORSCHUNGSZIELE

Spangebende Fertigungsverfahren spielen eine maßgebliche Rolle innerhalb der Prozesskette vom Halbzeug bis zum fertigen Bauteil. Dabei kommen in vielen Verfahren Kühlschmierstoffe (KSS) zum Einsatz. Neben der namensgebenden Kühl- und Schmierwirkung der KSS, trägt die Fluidströmung außerdem zum Abtransport der entstandenen Späne bei, um beispielsweise deren Einklemmen zu verhindern. Der Einsatz von KSS beeinflusst sowohl die Standzeit der Fertigungsmaschinen als auch die Oberflächenqualität der Bauteile und trägt somit maßgeblich zur Wirtschaftlichkeit der Prozesse bei. Nichtsdestotrotz erfolgt die Auswahl des KSS sowie die Einstellung der Prozessparameter oftmals nach dem Versuch-und-Irrtum-Prinzip. Im DFG-Projekt FLUSIMPRO wird der Einfluss des KSS sowohl simulativ als auch experimentell untersucht, um die Kühl-, Schmier- und Transportwirkung besser zu verstehen und somit bestehende Verfahren zu optimieren. Forschende des FMF in Kooperation mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) untersuchen die Rolle des KSS am Beispiel des kinematisch komplexen Wälzschälverfahrens. Dabei liegt der Fokus auf der Interaktion zwischen Werkzeugschneide und Span, welche mithilfe von Kontinuums-Simulationen der beteiligten Festkörper und Fluide beschrieben werden.

## KURZZUSAMMENFASSUNG

Um den Flüssigkeitstransport in den Spalt zwischen Werkzeugschneide und Span zu modellieren, wurden in der ersten Projektphase fluidmechanische Simulationen mithilfe der Reynolds-Gleichung vorgenommen. Unter stationären Bedingungen, welche näherungsweise für ein orthogonales Schnittverfahren (z.B. Drehen) angenommen werden können, gelangt der KSS nicht komplett bis an die Kontaktzone zwischen Werkzeug und Span. Dafür sprechen auch experimentelle Befunde, sodass von einem trockenen Kontakt in unmittelbarer Nähe ( $< 1\text{ mm}$ ) zur Schneidkante ausgegangen werden kann [1]. Auch im instationären Fall unter Randbedingungen, die der Situation beim Wälzschälen näherkommen, bleibt der trockene Kontakt bestehen.

Abb. 1: Kontaktmechanik-Simulationen am orthogonalen Schnitt. A Schematische Darstellung mit Oberflächen-Topografien von Span (grau) und Werkzeug (grün). B Reale Kontaktfläche als Funktion des Normaldrucks für trockene und geschmierte Prozessführung.



Die bisherigen Modellierungsansätze – sowohl für den Fluidtransport als auch für die Spanbildung – betrachten idealisierte Oberflächen ohne Rauheit. Da der Einfluss von KSS nahe der Schneidkante vermutlich gering ist, kann davon ausgegangen werden, dass die vorherrschenden Kontaktkräfte maßgeblich durch die Oberflächenrauheit bestimmt werden. In der zurückliegenden Projektphase wurden daher Kontaktmechanik-Simulationen des Werkzeug-Span-Kontakts durchgeführt. Dazu wurden optische Oberflächenscans des Spans und der Werkzeugschneide vorgenommen. Mithilfe von Texturierungen auf der Schneide, lassen sich diese relativ zueinander orientieren, sodass mit großer Wahrscheinlichkeit nachvollzogen werden kann, wie der Span über die Schneide gelaufen ist. Dabei sind sowohl mit als auch ohne KSS Oberflächenartefakte der Schneide auf dem Span wiedererkennbar (siehe Abb. 1A), was die Hypothese des trockenen Kontaktes bestärkt.

Aus der Topographiepaarung wurde eine effektive Topografie erstellt, die in den Kontaktmechanik-Simulationen als starrer Indenter modelliert wird, welcher auf einen elastischen Halbraum gedrückt wird. Die reale Kontaktfläche kann somit als Funktion des aufgetragenen Normaldrucks berechnet werden. Die Lösung des Kontaktproblems erfolgt mithilfe der Randelement-Methode. Dabei werden effiziente Verfahren basierend auf der Fast-Fourier-Transformation (FFT) und iterative Löser für das Optimierungsproblem der Kontaktmechanik verwendet, welche als freie Software verfügbar sind [2, 3, 4]. In der Nähe der Schneidkante herrschen makroskopische Kontaktdrücke in der Größenordnung von 1-2 GPa vor. Erste Simulationsergebnisse deuten darauf hin, dass in diesem Bereich etwa 50-80% der Oberfläche in Kontakt sind (Abb.

1B). Im weiteren Projektverlauf werden die Ergebnisse zur Parametrisierung von Modellen für Reibung und Wärmeübergang zwischen Span und Werkzeug verwendet, welche in thermomechanische Simulationen des Gesamtprozesses einfließen.

## LITERATUR

- [1] F. Sauer et al. Procedia CIRP 117, 426–431 (2023)
- [2] Stanley, H. M. and Kato, T. J. Tribol 119, 481–485 (1997)
- [3] Polonsky, I. A. and Keer, L. M. Wear 231, 206–219 (1999)
- [4] Röttger, M. C. et al. Surf. Topogr.: Metrol. Prop. 10, 035032 (2022)

## Contact mechanics of the tool-chip contact in machining production processes

Hannes Holey<sup>1,2</sup>, Edder Garcia<sup>1,2</sup>, Kerstin Falk<sup>2</sup>, Leonhard Mayrhofer<sup>2</sup>, Michael Moseler<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> FMF – Freiburg Materials Research Center, Freiburg, Germany

<sup>2</sup> Microtribology Center  $\mu$ TC, Fraunhofer Institute for Mechanics of Materials (IWM), Freiburg, Germany

<sup>3</sup> Institute of Physics, University of Freiburg, Freiburg, Germany

Funding: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) SPP 2231 Efficient cooling, lubrication and transportation – coupled mechanical and fluid-dynamical simulation methods for efficient production processes (FLUSIMPRO), Project number 422633203

## RESEARCH OBJECTIVES

Machining processes play a key role in the process chain from the semi-finished product to the finished component. Cooling lubricants are used in many processes. In addition to the cooling and lubricating effect of the coolant, the fluid flow also contributes to the removal of the chips produced, for example to prevent them from jamming. The use of coolants influences both the service life of the production machines and the surface quality of the components, and therefore makes a significant contribution to the economic efficiency of the processes. Nevertheless, the selection of the cooling lubricant and the setting of the process parameters are often based on the trial-and-error principle. In the DFG project FLUSIMPRO, the influence of the cooling lubricant is investigated both with simulations and experiments to better understand the cooling, lubrication and transport effect and thus optimize exist-

ing processes. Researchers at the FMF in collaboration with the Karlsruhe Institute of Technology (KIT) are investigating the role of the cooling lubricant using the kinematically complex gear skiving process as an example. The focus here is on the interaction between the tool cutting edge and the chip, which is described using continuum simulations of the solids and fluids involved.

## SUMMARY

To model the fluid transport into the gap between the tool cutting edge and the chip, fluid mechanical simulations were carried out in the first project phase using the Reynolds equation. Under stationary conditions, which can be approximately assumed for an orthogonal cutting process (e.g., turning), the coolant does not reach the contact zone between the tool and chip completely. This is also supported by experimental findings, so that dry contact in the immediate vicinity ( $< 1\text{ mm}$ ) of the cutting edge can be assumed [1]. Even in the transient case under boundary conditions that come closer to the situation during gear skiving, the dry contact remains.

Fig. 1: Contact mechanics simulations for orthogonal cutting. A Schematic representation with surface topographies of chip (gray) and tool (green). B Real area of contact as a function of normal pressure for dry and lubricated process control.

The previous modelling approaches - both for fluid transport and for chip formation - consider idealized surfaces without roughness. Since the influence of coolant near the cutting edge is presumably low, it can be assumed that the prevailing contact forces are largely determined by the surface roughness. In the previous project phase, contact mechanics simulations of the tool-chip contact were therefore carried out. Optical surface scans of the chip and the tool cutting edge were carried out for this purpose. With the help of groove textures on the cutting edge, chip and tool can be oriented relative to each other so that it is possible to trace with a high degree of probability how the chip has passed over the cutting edge. Both with and without coolant, surface artifacts of the cutting edge can be recognized on the chip (see Fig. 1A), which confirms the hypothesis of dry contact. An effective topography has been created from the topography pairing, which is modeled in the contact mechanics simulations as a rigid indenter that is pressed onto an elastic half-space. The real contact surface can thus be calculated as a function of the applied normal pressure. The contact problem is solved using the boundary element method. Efficient methods based on the Fast Fourier Transform (FFT) and iterative solvers for the optimization problem of contact mechanics are used, which are available as free software [2, 3, 4]. In the vicinity of the cutting edge, macroscopic contact pressures on the order of 1-2 GPa prevail. Initial simulation results indicate that around 50-80% of the surface is in contact (Fig. 1B). In the further course of the project, the results will be used to parameterize models for friction and heat transfer between chip and tool, which will be incorporated into thermomechanical simulations of the overall process.

178 Angemeldete Teilnehmer.innen

2, 5 Tage

61 angemeldete Vorträge

84 angemeldete Übernachtungen

FMF

FIT

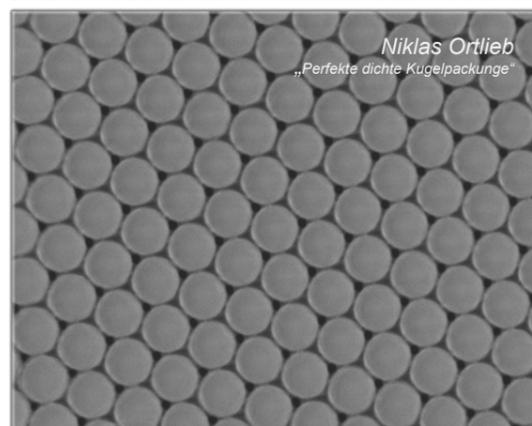
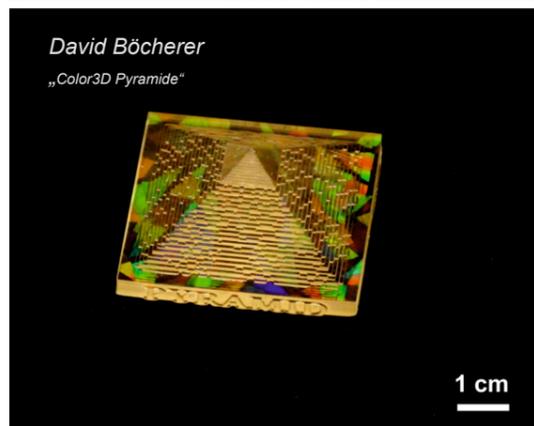
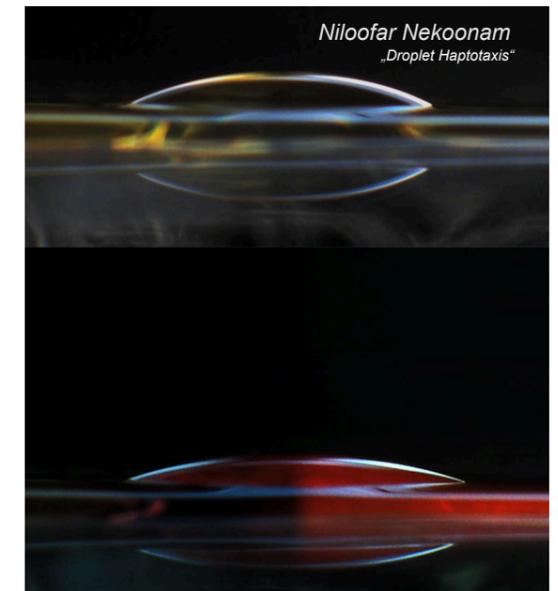
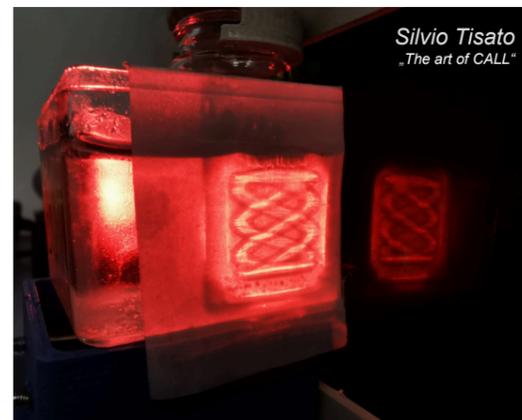
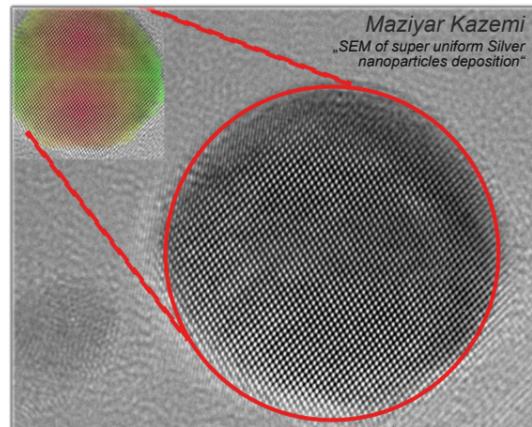
# 32. Kolloquium

im Hotel Vier Jahreszeiten

am Schluchsee

09. - 11.10.2023

## Fotocontest



**Montag 09. Oktober 2023 | FMF**

<b>09:30</b>			<b>Empfang</b>
09:45	René	Reiser	Adaptive self-reinforcing all-Hydrocarbon Polymers for tribological applications
10:00	Jared	Faißt	Luminescence Spectroscopy on Organic Solar Cells
10:15	Maximilian	Schmucker	Additives for silicon-based anodes in lithium ion-batteries
10:30	Sagar	Bhagwat	In Situ Actuation of Gallium Liquid Metal Alloys on Polypyrrole Coated Electrodes
10:45	Frederike	Klimm	Climbing plant tendrils as inspiration for soft robotics
11:00	Felix Lukas Henrik	Hilfinger Ernst Schuster	With Fluorinated Catalyst Materials from CO <sub>2</sub> to MeOH and DME
<b>11:20</b>			<b>Kaffeepause</b>
<b>11:50</b>	<b>Silvie Klein-Franke: Leading Diverse Teams: Avoiding Grave Risks, Realizing Great Chances</b>		
<b>12:45</b>			<b>Mittagessen</b>
13:40	Julian	Martin	Development of Platinum/carbon catalysts for fuel cell applications
13:55	Daniel	Pfalzgraf	Modelling Diffusion in Non-Bulk Crystals
14:10	Sebastian	Useche	Initial steps toward characterizing a 5mm thick CdTe photon-counting detector for nuclear decommissioning
14:25	Vera	Grace	Rheology of supporting bath/ink for embedded 3D printing
14:40	Semra	Gemc	Investigation of chlorite containing formulations for the topical treatment of cutaneous leishmaniasis
<b>14:55</b>			<b>Kaffeepause</b>
15:20	Sebastian	Kruppert	Bioinspirierte und biologische Emulsionen: Schnell-koagulierender Latex in Campanula
15:35	Clemens	Prescher	The melting curve and phase stability of diamond
15:50	Rupert	Konradi	JONAS - BASF's European University Network: Framework, Research Areas & Opportunities
16:05	Bizan Nicolas	Balzer	Adhesion Strength of Multivalent Bonds in Multifunctional Polymer Layers
16:20	Sonia	Dsoke	The effect of pre-sodiation in a Sodium-Ion full cell
<b>16:35</b>			<b>Ende</b>
<b>17:00</b>			<b>Mitgliederversammlung</b>
<b>19:00</b>			<b>Abendessen (für angemeldete TN)</b>

**Dienstag 10. Oktober 2023 | FMF und FIT**

09:00	Bernd	Rolauffs	Molecular effectivity and model-based importance of engineering cell geometric features for controlling human chondrocyte phenotype via micro-patterning: a multivariate modeling-based and subspace clustering analysis
09:15	David	Böcherer	COLOR3D – Multicolored 3D printing of wood composites
09:30	Franziska	Dreher	TriboChem – Chemistry of Triboelectric Materials
09:45	Sima	Heidari	Atomic Layer Deposition of Titanium Oxide over Mesoporous Nitrogen-doped Carbon
10:00	Michael	Moseler	Classical molecular dynamics of strongly driven non-equilibrium systems – from exploding nanoclusters to collapsing nanotubes
<b>10:15</b>			<b>Kaffeepause</b>
10:30	Laura	Hartmann	Functional and adaptive polymer materials for biomedical and biotechnological applications
10:45	Aljoscha	Baumann	Atomistic analysis of volume changes in tungsten-bronze-type compounds A <sub>x</sub> FeF <sub>3</sub> during intercalation of A cations (A=Li, Na, K)
11:00	Gerardo	Roque	Medipix Spectra and Spatial Resolution Simulations for Dense Breast/Implant Mammography
11:15	Isabella	Fiorello	Plant-inspired hybrid microfabricated machines
11:30	Prasanth Babu	Ganta	Wetting Effects on Rough surfaces using Molecular Dynamics Simulations
<b>11:45</b>			<b>Kaffeepause</b>
12:00	Jürgen	Rühe	Water-Based Lubricants for Extremely Efficient Lubrication
12:15	Max	Mylo	Digital image correlation as an optical technique for strain and deformation measurements: requirements, possibilities, limitations and the possibility of underwater analysis
12:30	Luca	Bohn	Integrated reference electrodes for CO <sub>2</sub> electrolysis cells
12:45	Anna	Fischer	Ultrahigh Mass Activity Pt Entities composed of Pt Single atoms, Clusters and Nanoparticles on Mesoporous N-doped Carbon Nanospheres for improved Hydrogen Evolution Reaction
13:00	Niloofar	Nekoonam	Photoswitchable porous substrates for on demand wetting patterns creation
<b>13:15</b>			<b>Mittagessen</b>
14:30	Khaled Josephine	Seteiz Häberlein	Carbon black supported Ag NPs for CO <sub>2</sub> electrolysis to CO
14:45	Falk	Tauber	Thermoresponsive artificial Venus Flytrap demonstrators
15:00	Sebastian	Kluck	Replikative Herstellung von Metallformen für die Polymerreplikation mit geringer Oberflächenrauheit
15:15	S. Esmael	Balaghi	Application of In-situ Electrochemical Liquid (Scanning) Transmission Electron Microscopy in understanding Materials Dynamics under Electrochemical Conditions
<b>15:30</b>			<b>Kaffeepause</b>
15:45	Gopakumar	Sivasankarapillai	Formaldehyde and Isocyanate Free 'Class A1' wood Adhesive from wood Tannin
16:00	Santiago	Franco Corredor	Binary fused silica glass-stacking system for optical waveguides
16:15	Silvio	Tisato	Material characterization and optimization for Volumetric 3D Printing
16:30	Richard	Prediger	High-resolution structuring of transparent polycrystalline spinel ceramics
16:45	Peilong	Hou	Digital Light Processing-Based Fabrication of Ligand Micropatterns on High-Density Antifouling PEG Brushes
<b>17:00</b>			<b>Ende</b>
<b>17:30</b>			<b>Direktoriumssitzung FIT</b>
<b>19:00</b>			<b>Abendessen (für angemeldete TN)</b>

## Publikationen

Stand: 2024-02-05

Alpsoy, L.; Sedeky, A. S.; Rehbein, U.; Thedieck, K.; Brandstetter, T.; Rühle, J.: Particle ID: a multiplexed hydrogel bead platform for biomedical applications. In: ACS applied materials & interfaces Vol. 15 (2023) Nr. 48, S. 55346-55357, <https://doi.org/10.1021/acsami.3c12122>

Baretzky, C.; Maheu, C.; Frericks, M.; Mayer, T.; Würfel, U.: Unraveling the energetic landscape of Perovskite solar cells: a synergy of 2D drift-diffusion simulations and tapered cross-section photoelectron spectroscopy. In: Solar RRL Vol. 7 (2023) Nr. 20, Art. 2300355, <https://doi.org/10.1002/solr.202300355>

Barthélemy, A.; Dabringhaus, P.; Jacob, E.; Röhner, D. C.; Schmitt, M.; Sellin, M.; Krossing, I.: Chemistry with weakly coordinating aluminates  $[Al(ORF)_4]^-$  and borates  $[B(ORF)_4]^-$ : From fundamentals to application. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-823144-9.00194-1>

Barthélemy, A.; Scherer, H.; Daub, M.; Bugnet, A.; Krossing, I.: Structures, bonding analyses and reactivity of a dicationic digallene and diindene mimicking trans-bent ditetraylenes. In: Angewandte Chemie. International Edition Vol. 62 (2023) Nr. 47, Art. e202311648, <https://doi.org/10.1002/anie.202311648>

Barthélemy, A.; Scherer, H.; Weller, H.; Krossing, I.: How long are Ga $\rightleftharpoons$ Ga double bonds and Ga–Ga single bonds in dicationic gallium dimers?. In: Chemical communications Vol. 59 (2023) Nr. 10, S. 1353-1356, <https://doi.org/10.1039/d2cc06377h>

Baumann, A. F.; Mutter, D.; Urban, D. F.; Elsässer, C.: First-principles analysis of the interplay between electronic structure and volume change in colquirite compounds during Li intercalation. In: Physical review. B : covering condensed matter and materials physics Vol. 108 (2023) Nr. 16, Art. 165140, <https://doi.org/10.1103/physrevb.108.165140>

Bayani, A.; Gebhardt, J.; Elsässer, C.: Electronic bulk and surface properties of titanium dioxide studied by DFT-1/2. In: Langmuir Vol. 39 (2023) Nr. 42, S. 14922-14934, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01698>

Bens, T.; Walter, R. R. M.; Beerhues, J.; Schmitt, M.; Krossing, I.; Sarkar, B.: The best of both worlds: combining the power of MICs and WCAs to generate stable and crystalline CrI-tetracarbonyl complexes with  $[pi]$ -accepting ligands. In: Chemistry - a European journal Vol. 29 (2023) Nr. 50, Art. e202301205, <https://doi.org/10.1002/chem.202301205>

Bhagwat, S.; Goralczyk, A.; Luitz, M.; Sharieff, L.; Kluck, S.; Hamza, A.; Nekoonam, N.; Kotz-Helmer, F.; Pezeshkpour, P.; Rapp, B. E.: In situ actuators with gallium liquid metal alloys and polypyrrole-coated electrodes. In: ACS applied materials & interfaces Vol. 15 (2023) Nr. 7, S. 10109-10122, <https://doi.org/10.1021/acsami.2c17906>

Billion, A.; Schorpp, M.; Feser, R.; Schmitt, M.; Eisele, L.; Scherer, H.; Sonoda, T.; Kawa, H.; Butschke, B.; Krossing, I.: The perfluoroadamantoxo aluminate as an ideal weakly coordinating anion? – synthesis and first applications. In: Dalton transactions Vol. 52 (2023) Nr. 14, S. 4355-4370, <https://doi.org/10.1039/d3dt00199g>

Billion, A.; Schulte, J.; Vogel, A.; Hilfinger, F.; Krossing, I.: Continuous anhydrous synthesis of oxymethylene dimethyl ethers by reaction of dimethyl ether with molecular formaldehyde. In: Small : nano micro (2023) <https://doi.org/10.1002/sml.202306862>

Billion, A.; Vogel, A.; Schulte, J.; Scherer, H.; Krossing, I.: From a batch to a continuous supported ionic liquid phase (silp) process: anhydrous synthesis of oxymethylene dimethyl ethers. In: ChemCatChem Vol. 15 (2023) Nr. 20, Art. e202300844, <https://doi.org/10.1002/cctc.202300844>

Böcherer, D.; Li, Y.; Kluck, S.; Nekoonam, N.; Zhu, P.; Rapp, B. E.; Kotz-Helmer, F.; Helmer, D.: CO-LOR3D – multicolored 3D printing of wood composites by submicron structuring. In: Additive manufacturing Vol. 75 (2023) Art. 103723, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103723>

Bürger, J. - C.; Lee, S.; Büttner, J.; Gutsch, S.; Kolhep, M.; Fischer, A.; Ross, F. M.; Zacharias, M.: High-resolution nanoanalytical insights into particle formation in SnO<sub>2</sub>/ZnO Core/Shell nanowire lithium-ion battery anodes. In: ACS applied materials & interfaces Vol. 15 (2023) Nr. 23, S. 28387-28397, <https://doi.org/10.1021/acsami.3c03025>

Cai, W.; Jaeger, M.; Bullerjahn, J. T.; Hugel, T.; Wolf, S.; Balzer, B. N.: Anisotropic friction in a ligand-protein complex. In: Nano letters Vol. 23 (2023) Nr. 10, S. 4111-4119, <https://doi.org/10.1021/acsami.3c03025>

Dabringhaus, P.; Heizmann, T.; Krossing, I.: Activation of the Ga(I) cation for bond activation: from oxidative additions into C–Cl and H–P bonds to reversible insertion into P<sub>4</sub>. In: Chemistry – a European journal Vol. 29 (2023) Nr. 58, Art. e202302212, <https://doi.org/10.1002/chem.202302212>

Dabringhaus, P.; Zedlitz, S.; Giarrana, L.; Scheschke, D.; Krossing, I.: Low-valent MxAl<sub>3</sub> cluster salts with tetrahedral [SiAl<sub>3</sub>]<sup>+</sup> and trigonal-bipyramidal [M<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> cores (M=Si/Ge). In: Angewandte Chemie. International edition Vol. 62 (2023) Nr. 8, Art. e202215170, <https://doi.org/10.1002/anie.202215170>

Dabringhaus, P.; Zedlitz, S.; Krossing, I.: Cationic dialanes with fluxional  $\pi$ -bridged cyclopentadienyl ligands. In: Chemical communications Vol. 59 (2023) Nr. 2, S. 187-190, <https://doi.org/10.1039/d2cc05786g>

Dai, K.; Pol, M. D.; Saile, L.; Sharma, A.; Liu, B.; Thomann, R.; Trefs, J. L.; Qiu, D.; Moser, S.; Wiesler, S.; Balzer, B. N.; Hugel, T.; Jessen, H.; Pappas, C. G.: Spontaneous and selective peptide elongation in water driven by aminoacyl phosphate esters and phase changes. In: Journal of the American Chemical Society Vol. 145 (2023) Nr. 48, Art. 26086–26094, <https://doi.org/10.1021/jacs.3c07918>

Das, M.; Kohlstädt, M.; Enders, M.; Burger, S.; Sasmal, H. S.; Zimmermann, B.; Schäfer, A.; Tyler, B. J.; Arlinghaus, H. F.; Krossing, I.; Würfel, U.; Glorius, F.: Surface modification of ITO with N-heterocyclic carbene precursors results in electron selective contacts in organic photovoltaic devices. In: Chemistry – a European journal Vol. 29 (2023) Nr. 60, Art. e202301482, <https://doi.org/10.1002/chem.202301482>

Delgado Andrés, R.; Wessling, R.; Büttner, J.; Pap, L.; Fischer, A.; Esser, B.; Würfel, U.: Organic photo-battery with high operating voltage using a multi-junction organic solar cell and an organic redox-polymer-based battery. In: Energy & environmental science Vol. 16 (2023) Nr. 11, S. 5255-5264, <https://doi.org/10.1039/d3ee01822a>

Ebensperger, P.; Zmysla, M.; Lohner, P. S.; Braunreuther, J.; Deuringer, B. B.; Becherer, A.; Süß, R.; Fischer, A.; Jessen-Trefzer, C.: A dual-metal-catalyzed sequential cascade reaction in an engineered protein cage\*\*. In: Angewandte Chemie. International edition Vol. 62 (2023) Nr. 16, Art. e202218413, <https://doi.org/10.1002/anie.202218413>

Esser, F.; Scheckenbach, F.; Walter, M.; Pretsch, T.; Speck, T.: A 3D-printed thermoresponsive artificial venus flytrap lobe based on a multilayer of shape memory polymers. In: Lecture notes in computer science Vol. 14157 (2023) S. 91-108, [https://doi.org/10.1007/978-3-031-38857-6\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-031-38857-6_7)

Faisst, J.; Jiang, E.; Bogati, S.; Pap, L.; Zimmermann, B.; Kroyer, T.; Würfel, U.; List, M.: Organic solar cell with an active area >1 cm<sup>2</sup> achieving 15.8% certified efficiency using optimized VIS-NIR antireflection coating. In: Solar RRL Vol. 7 (2023) Nr. 24, Art. 2300663, <https://doi.org/10.1002/solr.202300663>

Farhan, M.; Klimm, F.; Thielen, M.; Rešetič, A.; Bastola, A.; Behl, M.; Speck, T.; Lendlein, A.: Artificial tendrils mimicking plant movements by mismatching modulus and strain in core and shell. In: Advanced materials Vol. 35 (2023) Nr. 22, Art. 2211902, <https://doi.org/10.1002/adma.202211902>

Gatti, F. J.; Cai, W.; Herzog, R.; Gharavian, A.; Kailer, A.; Baltus, N.; Rabenecker, P.; Mörchel, P.; Balzer, B. N.; Amann, T.; Rühle, J.: Investigation of programmable friction with ionic liquid mixtures at the nano- and macroscales. In: Lubricants Vol. 11 (2023) Nr. 9, Art. 376, <https://doi.org/10.3390/lubricants11090376>

Gebhardt, J.; Elsässer, C.: DFT with corrections for an efficient and accurate description of strong electron correlations in NiO. In: Journal of physics. Condensed matter Vol. 35 (2023) Nr. 20, Art. 205901, <https://doi.org/10.1088/1361-648x/acc0be>

Gebhardt, J.; Gassmann, A.; Wei, W.; Weidenkaff, A.; Elsässer, C.: Screening for sustainable and lead-free perovskite halide absorbers – a database collecting insight from electronic-structure calculations. In: Materials & design Vol. 234 (2023) Art. 112324, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112324>

Goralczyk, A.; Savicheva, S.; Montazeri, R.; Fine, S.; Mayoussi, F.; Zhu, P.; Steffen, K.; Kotz-Helmer, F.; Helmer, D.; Rapp, B. E.: Spray-coating of superhydrophobic coatings for advanced applications. In: Advanced engineering materials Vol. 25 (2023) Nr. 8, <https://doi.org/10.1002/adem.202201314>

Gorb, S. N.; Carbone, G.; Speck, T.; Taubert, A.: Editorial: Advances in biomimetics: combination of various effects at different scales. In: Biomimetics Vol. 8 (2023) Nr. 3, Art. 329, <https://doi.org/10.3390/biomimetics8030329>

Haas, B.; Boland, T.; Elsässer, C.; Singh, A.; March, K.; Barthel, J.; Koch, C.; Rez, P.: Atomic-resolution mapping of localized phonon modes at grain boundaries. In: *Nano letters* Vol. 23 (2023) Nr. 13, S. 5975-5980, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c01089>

Haas, B.; Boland, T.; Elsässer, C.; Singh, A.; March, K.; Barthel, J.; Koch, C.; Rez, P.: Atomic resolution mapping of localized phonon modes in silicon grain boundaries. In: *Microscopy and microanalysis* Vol. 29 (2023) Nr. Supplement 1, S. 618-619, <https://doi.org/10.1093/micmic/ozad067.300>

Ibrahim, M.; Wenzel, C.; Lallemand, M.; Balzer, B. N.; Schwierz, N.: Adsorbing DNA to mica by cations: influence of valency and ion type. In: *Langmuir* Vol. 39 (2023) Nr. 44, S. 15553-15562, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01835>

Jalehdost, A.; Issendorff, B. v.: Photon energy dependence of the photoelectron spectra of the anthracene anion: on the influence of autodetaching states. In: *The journal of chemical physics* Vol. 158 (2023) Nr. 19, Art. 194302, <https://doi.org/10.1063/5.0145038>

Kappel, H. P.; Kürner, L.; Speck, T.; Esser, F.: A pneumatic bending actuator system inspired by the avian tendon locking mechanism. In: *Lecture notes in computer science* Vol. 14158 (2023) S. 84-100, [https://doi.org/10.1007/978-3-031-39504-8\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-031-39504-8_6)

Klimm, F.; Speck, T.; Thielen, M.: Force generation in the coiling tendrils of *Passiflora caerulea*. In: *Advanced science* Vol. 10 (2023) Nr. 28, Art. 2301496, <https://doi.org/10.1002/advs.202301496>

Krummer, M. C.; Glissmann, N.; Zimmermann, B.; Klingenberg, P.; Daub, M.; Hillebrecht, H.: Interactions of pyridine-based organic cations as structure-determining factors in Perovskite-related compounds  $AxPb(II)yBrz$ . In: *European journal of inorganic chemistry* Vol. 26 (2023) Nr. 15, Art. e202200671, <https://doi.org/10.1002/ejic.202200671>

Lallemand, M.; Akintayo, C. O.; Wenzel, C.; Chen, W.; Sielaff, L.; Ripp, A.; Jessen, H.; Balzer, B. N.; Walther, A.; Hugel, T.: Hierarchical mechanical transduction of precision-engineered DNA hydrogels with sacrificial bonds. In: *ACS applied materials & interfaces* Vol. 15 (2023) Nr. 51, S. 59714-59721, <https://doi.org/10.1021/acsami.3c15135>

Li, J.; Rienks, M.; Balle, F.: Development of a high-frequency test system to study the wear of ultrasonic welding tools. In: *Metals* Vol. 13 (2023) Nr. 12, Art. 1935, <https://doi.org/10.3390/met13121935>

Li, J.; Zillner, J.; Balle, F.: In-depth evaluation of ultrasonically welded Al/Cu joint: plastic deformation, microstructural evolution, and correlation with mechanical properties. In: *Materials* Vol. 16 (2023) Nr. 8, Art. 3033, <https://doi.org/10.3390/ma16083033>

List, M.; Faisst, J.; Heinz, F. D.; Würfel, U.: Determination of free charge carrier luminescence and quasi-fermi level separation in organic solar cells via transient photoluminescence measurements. In: *Advanced optical materials* Vol. 11 (2023) Nr. 22, Art. 2300895, <https://doi.org/10.1002/adom.202300895>

Luitz, M.; Kirpat Konak, B. M.; Sherbaz, A.; Prediger, R.; Nekoonam, N.; Di Ventura, B.; Kotz-Helmer, F.; Rapp, B. E.: Fabrication of embedded microfluidic chips with single micron resolution using two-photon lithography. In: *Advanced materials technologies* Vol. 8 (2023) Nr. 22, Art. 2300667, <https://doi.org/10.1002/admt.202300667>

Luitz, M.; Pellegrini, D.; Holst, M. v.; Seteiz, K.; Gröner, L.; Schleyer, M.; Daub, M.; Warmbold, A.; Thomann, Y.; Thomann, R.; Kotz-Helmer, F.; Rapp, B. E.: High-resolution patterning of organic-inorganic photoresins for tungsten and tungsten carbide microstructures. In: *Advanced engineering materials* Vol. 25 (2023) Nr. 13, Art. 2201927, <https://doi.org/10.1002/adem.202201927>

Mail, M.; Koch, K.; Speck, T.; McGill, W. M.; Gorb, S. N.: Biomimetics on the micro- and nanoscale – the 25th anniversary of the lotus effect. In: *Beilstein journal of nanotechnology* Vol. 14 (2023) S. 850-856, <https://doi.org/10.3762/bjnano.14.69>

Mayoussi, F.; Usama, A.; Nekoonam, N.; Knauer, I.; Böcherer, D.; Rapp, B. E.; Helmer, D.: Influence of parylene F coatings on the wetting properties of soft polydimethylsiloxane (PDMS). In: *Materials* Vol. 16 (2023) Nr. 5, Art. 1938, <https://doi.org/10.3390/ma16051938>

Melder, J.; Mebs, S.; Lessing, F.; Dau, H.; Kurz, P.: Tuning electrocatalytic water oxidation by MnOx through the incorporation of abundant metal cations. In: *Sustainable energy & fuels* Vol. 7 (2023) Nr. 1, S. 92-105, <https://doi.org/10.1039/d2se01401g>

Mutter, D.; Tao, C.; Urban, D. F.; Elsässer, C.: Formation energy profiles of oxygen vacancies at grain boundaries in perovskite-type electroceramics. In: *Advanced engineering materials* Vol. 25 (2023) Nr. 18, Art. 2201847, <https://doi.org/10.1002/adem.202201847>

Mylo, M. D.; Ludwig, F.; Rahman, M. A.; Shu, Q.; Fleckenstein, C.; Speck, T.; Speck, O.: Conjoining trees for the provision of living architecture in future cities: a long-term inoculation study. In: *Plants* Vol. 12 (2023) Nr. 6, Art. 1385, <https://doi.org/10.3390/plants12061385>

Nagel, J.; Hanemann, T.; Rapp, B. E.; Finnah, G.: Negative temperature coefficient and positive temperature coefficient behavior of electrically conductive silicone/carbon black composites. In: *Journal of composite materials* Vol. 57 (2023) Nr. 26, S. 4183-4196, <https://doi.org/10.1177/00219983231207357>

Naselli, G. A.; Scharff, R. B. N.; Thielen, M.; Visentin, F.; Speck, T.; Mazzolai, B.: A soft continuum robotic arm with a climbing plant-inspired adaptive behavior for minimal sensing, actuation, and control effort. In: *Advanced intelligent systems* (2023) <https://doi.org/10.1002/aisy.202300537>

Özel, E.; Pede, D.; Müller, C.; Thomann, Y.; Thomann, R.; Mozaffari-Jovein, H.: Microstructure of selective laser melted 316L under non-equilibrium solidification conditions. In: *Journal of experimental and theoretical analyses* Vol. 1 (2023) Nr. 2, S. 64-73, <https://doi.org/10.3390/jeta1020005>

Pap, L.; Schirmacher, B.; Bloch, E.; Bogati, S.; Viehmann, P.; Scheel, A.; Müller, D.; List, M.; Zimmermann, B.; Würfel, U.: Improved light utilization efficiency for an ITO-free semitransparent organic solar cell using a multilayer silver back electrode as infrared mirror. In: *Solar RRL* Vol. 7 (2023) Nr. 21, Art. 2300561, <https://doi.org/10.1002/solr.202300561>

Pfaff, A.; Schäffer, S.; Jäcklein, M.; Balle, F.: Measuring the cooling behavior of melt pools in L-PBF by pyrometry. In: *Materials* Vol. 16 (2023) Nr. 10, Art. 3647, <https://doi.org/10.3390/ma16103647>

Premanand, A.; Balle, F.: Stress and strain calculation method for orthotropic polymer composites under axial and bending ultrasonic fatigue loads. In: *Ultrasonics* Vol. 135 (2023) Art. 107130, <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2023.107130>

Premanand, A.; Rogala, T.; Wachla, D.; Amraei, J.; Katunin, A.; Khatri, B.; Rienks, M.; Balle, F.: Fatigue strength estimation of a CF/PEKK composite through self-heating temperature analysis using cyclic bending tests at 20 kHz. In: *Composites science and technology* Vol. 243 (2023) Art. 110218, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2023.110218>

Radtke, V.; Priester, D.; Heering, A.; Müller, C.; Koslowski, T.; Leito, I.; Krossing, I.: The unified redox scale for all solvents: consistency and gibbs transfer energies of electrolytes from their constituent single ions. In: *Chemistry – a European Journal* Vol. 29 (2023) Nr. 46, Art. e202300609, <https://doi.org/10.1002/chem.202300609>

Ragupathi, B.; Bacher, M. F.; Balle, F.: First efforts on recovery of thermoplastic composites at low temperatures by power ultrasonics. In: *Cleaner materials* Vol. 8 (2023) Art. 100186, <https://doi.org/10.1016/j.clema.2023.100186>

Ragupathi, B.; Bacher, M. F.; Balle, F.: Separation and reconsolidation of thermoplastic glass fiber composites by power ultrasonics. In: *Resources, conservation and recycling* Vol. 198 (2023) Art. 107122, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107122>

Rall, J. M.; Lapersonne, M.; Schorpp, M.; Krossing, I.: Synthesis and characterization of a stable nickelocenium dication salt. In: *Angewandte Chemie. International edition* Vol. 62 (2023) Nr. 47, Art. e202312374, <https://doi.org/10.1002/anie.202312374>

Sahin, E. S.; Cheng, T.; Wood, D.; Tahouni, Y.; Poppinga, S.; Thielen, M.; Speck, T.; Menges, A.: Cross-sectional 4D-Printing: upscaling self-shaping structures with differentiated material properties inspired by the large-flowered butterwort (*Pinguicula grandiflora*). In: *Biomimetics* Vol. 8 (2023) Nr. 2, Art. 233, <https://doi.org/10.3390/biomimetics8020233>

Schmitt, M.; Krossing, I.: Terminal end-on coordination of dinitrogen versus isoelectronic CO : a comparison using the charge displacement analysis. In: *Journal of computational chemistry* Vol. 44 (2023) Nr. 3, S. 149-158, <https://doi.org/10.1002/jcc.26837>

Schmitt, M.; Mayländer, M.; Radtke, V.; Heizmann, T.; Richert, S.; Krossing, I.:  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^+$  as NiI synthon: synthesis and characterization of NiI half-sandwich and sandwich cations. In: *Chemistry – a European journal* Vol. 29 (2023) Nr. 40, <https://doi.org/10.1002/chem.202301419>

Sellin, M.; Krossing, I.: Homoleptic transition metal carbonyl cations: synthetic approaches, characterization and follow-up chemistry. In: *Accounts of chemical research* Vol. 56 (2023) Nr. 20, S. 2776-2787, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.3c00366>

Sellin, M.; Seiler, M.; Krossing, I.: Coordination vs. insertion: on the interaction of 5d-transition metal carbonyl clusters with silver(I). In: *Chemistry – a European journal* Vol. 29 (2023) Nr. 34, Art. e202300908, <https://doi.org/10.1002/chem.202300908>

Sellin, M.; Seiler, M.; Mayländer, M.; Kloiber, K.; Radke, V.; Weber, S.; Richert, S.; Krossing, I.: Isolation, structural and physical characterization as well as reactivity of persistent acenium radical cation salts. In: Chemistry – a European Journal Vol. 29 (2023) Nr. 42, Art. e202300909, <https://doi.org/10.1002/chem.202300909>

Song, D.; Husari, A.; Kotz-Helmer, F.; Tomakidi, P.; Rapp, B. E.; Rühle, J.: Two-photon direct laser writing of 3D scaffolds through C, H-insertion crosslinking in a one-component material system. In: Small (2023) <https://doi.org/10.1002/sml.202306682>

Song, Q.; Chen, Y.; Hou, P.; Zhu, P.; Helmer, D.; Kotz-Helmer, F.; Rapp, B. E.: Fabrication of multi-material pneumatic actuators and microactuators using stereolithography. In: Micromachines Vol. 14 (2023) Nr. 2, Art. 244, <https://doi.org/10.3390/mi14020244>

Speck, O.; Speck, T.: Biomimetics in botanical gardens - educational trails and guided tours. In: Biomimetics Vol. 8 (2023) Nr. 3, Art. 303, <https://doi.org/10.3390/biomimetics8030303>

Speck, O.; Taylor, D.; Speck, T.: Editorial: Damage control of plants - from the molecule to the entire plant. In: Frontiers in plant science Vol. 14 (2023) Art. 1181342, <https://doi.org/10.3389/fpls.2023.1181342>

Speck, T.: Der livMatS Pavillon im Botanischen Garten der Universität Freiburg: vom Kakteenholz inspiriert und mit nachwachsenden Flachfasern gebaut. In: Gärtnerisch Botanischer Brief Vol. 223 (2023) Nr. 2, S. 30-39

Speck, T.; Cheng, T.; Klimm, F.; Menges, A.; Poppinga, S.; Speck, O.; Tahouni, Y.; Tauber, F.; Thielen, M.: Plants as inspiration for material-based sensing and actuation in soft robots and machines. In: MRS bulletin Vol. 48 (2023) Nr. 7, S. 730-745, <https://doi.org/10.1557/s43577-022-00470-8>

Speck, T.; Schulz, M. E.; Fischer, A.; Rühle, J.: Cluster of excellence living, adaptive and energy-autonomous materials systems (livMatS). In: Future Automotive Production Conference 2022 (2023) S. 239-252, [https://doi.org/10.1007/978-3-658-39928-3\\_18](https://doi.org/10.1007/978-3-658-39928-3_18)

Studer, G.; Schmidt, A.; Büttner, J.; Schmidt, M.; Fischer, A.; Krossing, I.; Esser, B.: On a high-capacity aluminium battery with a two-electron phenothiazine redox polymer as a positive electrode. In: Energy & environmental science Vol. 16 (2023) Nr. 9, S. 3760-3769, <https://doi.org/10.1039/d3ee00235g>

Teichmann, J.; Auth, P.; Conrad, S.; Speck, T.; Esser, F.: An insect-inspired soft robot controlled by soft valves. In: Lecture notes in computer science Vol. 14157 (2023) S. 428-441, [https://doi.org/10.1007/978-3-031-38857-6\\_31](https://doi.org/10.1007/978-3-031-38857-6_31)

Tengen, B.; Winkelmann, T.; Ortlieb, N.; Perner, V.; Studer, G.; Winter, M.; Esser, B.; Fischer, A.; Bieker, P.: Immobilizing poly(vinylphenothiazine) in ketjenblack-based electrodes to access its full specific capacity as battery electrode material. In: Advanced functional materials Vol. 33 (2023) Nr. 9, Art. 2210512, <https://doi.org/10.1002/adfm.202210512>

Toombs, J. T.; Luitz, M.; Cook, C. C.; Jenne, S.; Li, C. C.; Sun, Y.; Rapp, B. E.; Kotz-Helmer, F.; Taylor, H. K.: Computed axial lithography: processing of nanocomposite materials and prospects for fabricating optical elements, <https://doi.org/10.1117/12.2661941>

Urban, D. F.; Körner, W.; Elsässer, C.: Stability and magnetic properties of grain boundaries in the inverse Heusler phase Fe<sub>2</sub>CoGa and in bcc Fe. In: Physical review.B : covering condensed matter and materials physics Vol. 108 (2023) Nr. 2, Art. 024415, <https://doi.org/10.1103/physrevb.108.024415>

Urban, D. F.; Sell, P.; Elsässer, C.: Atomic migration and ordering of binary ferromagnetic intermetallic L10 phases and influences of alloying elements and electric fields. In: Advanced engineering materials Vol. 25 (2023) Nr. 18, Art. 2201864, <https://doi.org/10.1002/adem.202201864>

Useche Parra, J.; Schütz, M. K.; Roque Romero, G. A.; Fey, J.; Avila, C. A.; Fiederle, M.; Procz, S.: Dose estimation in X-ray backscatter imaging with Timepix3 and TLD detectors. In: Journal of instrumentation Vol. 18 (2023) Nr. 05, Art. P05042, <https://doi.org/10.1088/1748-0221/18/05/p05042>

Zeng, Z.; Küspert, S.; Balaghi, S. E.; Hussein, H. E. M.; Ortlieb, N.; Knäbbeler-Buß, M.; Hügenell, P.; Pollitt, S.; Hug, N.; Melke, J.; Fischer, A.: Ultrahigh mass activity Pt entities consisting of Pt single atoms, clusters, and nanoparticles for improved hydrogen evolution reaction. In: Small Vol. 19 (2023) Nr. 29, Art. 2205885, <https://doi.org/10.1002/sml.202205885>

## Abschlussarbeiten

Ahmad, S.: Deterministic lateral displacement microfluidic chip for minicell purification

Billion, A.: Synthesis of the weakly coordinating anion [Al(OC10F15)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> and continuous anhydrous synthesis of oxymethylene dimethyl ethers with gaseous molecular formaldehyde

Bär, F.: High-resolution photoelectron spectroscopy on cold metal clusters, <https://doi.org/10.6094/UNIFR/237632>

Denli, B.: Innovative design for the recycling for composites

Drishya, R. P.: Slot-die catalyst ink development for the production of catalyst layers for PEM fuel cells

Elsayed, G.: Automatic production of barcoded immunosensing hydrogel-beads

Gururajan, D.: Fully functional hybrid 3D-printing of multi-layered electrical circuit

Hani, A.: Porous granular microgels

Heizmann, P. A.: Fantastic nanoparticles and where to find them: advanced electron microscopy for the investigation of novel electrocatalysts, <https://doi.org/10.6094/UNIFR/239557>

Hosneolfat, Z.: High resolution stereolithography of bioactive glasses

Jentzsch, M.: Zitrusfrüchte als biomimetische Inspiration für technische Materialsysteme – Funktionsmorphologische und biomechanische Charakterisierung ausgewählter Zitrusfruchtschalen, <https://doi.org/10.6094/UNIFR/243507>

Koch, S.: Electrode engineering for anion-exchange membrane water electrolyzers, <https://doi.org/10.6094/UNIFR/234205>

Kolb, S.: Electrochemical activation of strained donor-acceptor substituted carbocycles and selective hydrogenation of benzylic olefins by electroreduction, <https://doi.org/10.6094/UNIFR/240624>

Meierl, J.: Conductivity improvement of LiBF<sub>4</sub> containing electrolyte for enhanced application in Lithium-Ion batteries

Schuster, H.: Neuartige Fluorierung Cu/ZnO-haltiger Methanol-Katalysatoren zur CO<sub>2</sub>-Hydrogenierung

Kubas, D.: CO<sub>2</sub> Valorization: Heteropoly Acids as Dehydration Catalysts in Direct DME Synthesis, <https://doi.org/10.6094/UNIFR/233279>

Liu, E.-T.: Development of bio-based porous materials via light-assisted 3D Printing

Ma, J.: Photocages, photocaged nucleotides and subcellular delivery, <https://doi.org/10.6094/UNIFR/238833>

Mhirsi, O.: Kinetic investigation of acrylated organosolv lignin

Rojas, J. M. V.: Atmospheric-pressure plasma treatment in transparent polymeric substrates

Sansolodo, P.: Impact of wet-chemical processing and Ozone rounding on the performance of Silicon heterojunction solar cells

Santharaman, U. S.: Development of microfluidic platform for NMR hyperpolarization

Schmidt, A.: Development and analysis of new liquid electrolytes from abundant metals for battery application

Schmitt, M.: Investigation of novel transition metal carbonyl cations and dinitrogen complexes

Shaner, S.: On-chip bioelectronic platforms for direct current stimulation of single cells, cell collectives, and tissues, <https://doi.org/10.6094/UNIFR/237338>

Singler, M.: Semantische Segmentierung von Rissen mittels Deep Learning in Computertomographie-Scans von Glas- und Keramikproben

Wei, W.: Theoretical atomic-scale modelling of perovskite-type photo-battery materials, <https://doi.org/10.6094/UNIFR/241705>

Yuanyuan, L.: Bio-patterning of 3D printed dual-curing system for microfluidic devices

Zeng, Z.: Template-assisted design of 0D and 1D nanomaterials for efficient photoelectroand electrocatalytic water splitting, <https://doi.org/10.6094/UNIFR/238127>

## Patente

- Prof. Dr. Anna Fischer - Institut für Anorganische und Analytische Chemie (EP23158057.2, EP23189884.2, EP23207554.9, EP23207555.6)
- Prof. Dr. Jürgen Rühle - Institut für Mikrosystemtechnik (DE10 2023 005 074.1, prov. DE10 2023 128 061.9)
- Prof. Dr. Thomas Speck - Institut für Biologie II (IT102023000019704)

## Impressum

Herausgeber: Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Stefan-Meier-Straße 21 | D - 79104 Freiburg

Telefon +49 761 203 4711

Email: [pr@mf.uni-freiburg.de](mailto:pr@mf.uni-freiburg.de)

Redaktion: Dr. Stefanie Meisen, Franziska Groh  
Layout: Anja Gössel M.A.

Bibliographie: Lars Behrens

Druck: Universitätsdruckerei der Albert-Ludwigs-Universität  
D - 79104 Freiburg



Hier finden Sie die Jahresberichte des FMF ab 2002 digital!