

2022



Report 2022



Freiburger Materialforschungszentrum
Freiburg Materials Research Center

universität freiburg

Report 2022

Freiburger
Materialforschungszentrum



Forschungsschwerpunkte am FMF 2022	8
Menschen - Zahlen - Fakten	10
Highlights	
Digitale Fertigung durch Materialdruck und 4D-Druck	18
Digital fabrication by multi-materials additive manufacturing and 4D-print	
Entwicklung einer LCD-basierten Axiallithographie-Maschine	
Development of an LCD-based Computed Axial Lithography Machine	
Stützmatrizen für den eingebetteten 3D-Druck: MatrixPrint	
Supporting matrices for embedded 3D printing: MatrixPrint	
Funktionale Grenzflächen und Katalyse für nachhaltige Prozesse	22
Functional interfaces and catalysis for sustainable processes	
CO ₂ Wertschöpfung: Heteropolysäuren in der direkten Dimethylether Synthese	
CO₂ Valorization: Heteropoly Acids in Direct Dimethyl Ether Synthesis	
Funktionsmaterialien für die Gewinnung, Speicherung und Konversion erneuerbarer Energien	26
Functional materials for harvesting, storage and conversation of renewable energies	
Design von zero-strain Kathodenmaterialien des Colquiriit-Typs Li _x Ca(M,M')F ₆	
Design of zero-strain cathode materials of the Li_xCa(M,M')F₆ colquiriite type	
Entwicklung von sicheren und zyklenfesten Lithium-Metall basierten Batterien für den Einsatz in der Elektromobilität	
Development of safe and long-lived Lithium-Metal based batteries for use in automotive applications	
Organische Photovoltaik für autonome vernetzte Sensoren und Internet of Things	
Organic photovoltaics for autonomous networked sensors and Internet of Thing	
Materialdesign nach Vorbildern aus der Natur	40
Materials design inspired by nature	
Klebstoff-Formulierung für Sperrholz und Spanplatten mit phenolischen, aus tropischen Hölzern extrahierten Substanzen	
Adhesives formulation for plywood and particleboard with phenolic compounds extracted from tropical timbers	
Rankenspiralisierung bei kletternden Passionsblumen	
Tendrils coiling in passion flowers	
Materialsysteme für Health Care	45
Materials systems for health care	
Fügen von metallischem Glas des Typs AMZ4 mit der Aluminiumlegierung ENAW-5754 durch Ultraschall	
Solid state welding of metallic glass AMZ4 with the aluminum alloy AA5754 at ultrasonic frequencies	

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

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

Geschäftsleitung: Dr. Stefanie Meisen

Stefanie Kuhl

Geschäftsführender Direktor: Prof. Dr. Bastian Rapp

Titelbild: Neue Wege für das regionale Recycling des Elements Phosphor. Im Uhrzeigersinn: Abtrennung von Phosphat aus dem Abwasser als Bestandteil des Klärschlammes, Verbrennung mit Additiven zu einer phosphatreichen Asche und erfolgreiche Nutzung der Asche als P-Dünger in der Landwirtschaft (Beispiel Mais).

Mikro-, Nano- und Detektortechnologie	48
Micro-, nano and detectortechnology	
Aufbau einer Computertomographie-Anlage NanoCT	
Structure of a computed tomography facility NanoCT	
Simulationen von optimierten Röntgenspektren für Implantat-Mammographie	
X-Ray Spectrum Simulations for Enabling Dense Breast and Implant Mammography	
Überprüfung der Strahlendosis bei Röntgenrückstreu-Anwendungen	
Verification of the radiation dose for X-ray backscattering applications	
Ein neuartiger Ionenfallen-Aufbau für die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie an massenselektierten Clustern an Synchrotrons	
An novel ion trap setup for x-ray photoelectron spectroscopy on size-selected clusters at synchrotrons	
Nachhaltige Werkstoffe, Biopolymere und biobasierte Materialien	62
Sustainable materials, biopolymers and biobased materials	
Separation und Rekonsolidierung von faserverstärkten Thermoplasten mittels Ultraschall	
Separation and reconsolidation of cfrp layers by power ultrasonics	
UV-härtende 3D-Druck-Harze basierend auf Organosolvlignin	
UV Curable 3D Printing Resin Based on Organosolv Lignin	
Schadstoffanalyse von post-consumer Polyolefin-Rezyklaten	
Analysis of contaminants in post-consumer polyolefin recyclates	
Darstellung haariger Oberflächen auf Polymersubstraten	
Generation of hairy surfaces on polymer substrates	
Simulation und Modellierung komplexer Materialsysteme	75
Simulation and modelling of complex material systems	
Benetzungseffekte auf rauen Oberflächen mittels Molekulardynamiksimulationen	
Wetting Effects on Rough surfaces using Molecular Dynamics Simulations	
Servicegruppen	
Charakterisierung von Oberflächen und Grenzflächen (CHOG)	78
Characterization of Surfaces and Interfaces (CHOG)	
Materialcharakterisierung und Detektortechnologie (MCD)	84
Material Characterisation and Detector Technology (MCD)	
Prozesstechnologie (PT)	87
Process Technology (PT)	

Projekte	
Funktionsmaterialien für die Gewinnung, Speicherung und Konversion erneuerbarer Energien	90
Functional materials for harvesting and storage of renewable energy	
H2-Brennstoffzellenstack für Luftfahrtanwendungen – „H2Sky“	
H2-fuel cell stack for aircraft applications – „H2Sky“	
Interrogate: Grenzflächen in Perowskit-Solarzellen untersucht mit Photoelektronen-spektroskopie und Modellierung	
Interrogate: Interfaces in perovskite solar cells studied with photoelectron spectroscopy and modeling	
DURCHBLICK-PV - Entwicklung von organischen Solarmodulen mit hoher visueller Transparenz	
DURCHBLICK-PV - Development of organic solar modules with high visual transparency	
GREENPHOTOSOLV - Effizientes Reverse Design von grünen Lösungsmitteln für neu-artige, aus Lösung prozessierte Photovoltaik-Technologien	
GREENPHOTOSOLV - Efficient reverse design of green solvents for novel solution pro-cessed photovoltaic technologies.Research objectives	
KlarOSol: Organische Solarzellen mit hoher visueller Transparenz	
KlarOSol: Organic solar cells with high visual transparency	
Nachhaltige Werkstoffe, Biopolymere und biobasierte Materialien	97
Sustainable Materials, Biopolymers and bio-based materials	
P-XTRACT - Regionale Klärschlammverwertung mit integrierter Phosphorrückgewinnung	
P-XTRACT - Regional sewage sludge utilisation with integrated phosphorus recovery	
Simulation und Modellierung komplexer Materialsysteme	100
Simulation and modelling of complex material systems	
Untersuchung von Diffusion und Drift von Atomen in Festkörpern mithilfe einer Masterglei-chungsmethode	
Study of Diffusion and Drift of Atoms in Solids using a Master Equation Approach	
31. Internes FMF - Kolloquium im Maritim Hotel am Titisee	102
Technologietransfer	
Publikationen	106
Patente	115



Liebe Leserinnen und Leser,

viele Selbstverständlichkeiten und Alltägliches wurden im abgelaufenen Jahr zu mehr oder weniger hohen Hürden, die es für die FMF-Gemeinschaft zu meistern galt. Die weltweiten Lieferengpässe, der Fachkräftemangel gepaart mit hohen Krankenständen, der Umgang mit einem Krieg in Europa, der nicht nur Auswirkungen auf die Energieversorgung hat. All diese Herausforderungen sind auch bei uns angekommen.

Mit laufenden und neuen Projekten, umfangreichen Investitionen und einem stetigen Streben am (nicht nur) wissenschaftlichen Puls der Zeit zu sein, haben die Mitglieder und Mitarbeitenden diese Herausforderungen angenommen. Die Anpassungsfähigkeit und damit Flexibilität die wir dabei erleben durften und die durch das Konzept des FMFs verbrieft sind, zeigen einmal mehr, dass die ursprüngliche Vision immer noch lebt.

Mit einer enormen fachlichen Expertise und guter Vernetzung gelang es auf allen Ebenen nicht nur Undenkbares zu denken, sondern auch das vermeintlich Unmögliche möglich zu machen. Die Hürden und Herausforderungen wurden nicht als unüberwindlich betrachtet, sondern eher sportlich gesehen. Gemeinsam haben wir sie angenommen und können so auf ein erfolgreiches Jahr 2022 zurückblicken.

Wir danken allen Beteiligten herzlich, die sich mit uns diesen Aufgaben Herausforderungen im abgelaufenen Jahr gestellt haben!

Wir freuen uns auf das Jahr 2023. Mit all seinen spannenden Entwicklungen ist es uns willkommen 😊.

Zum Beispiel mit dem dieses Jahr wieder am 15.07.2023 stattfindenden FMF-Fest für alle ehemaligen und aktuellen FMF-Fans - eine sehr gute und fröhliche Gelegenheit zurück, aber vor allem auch in die Zukunft zu blicken und in ungezwungener Atmosphäre zu netzwerken.

Freiburg, Februar 2023

Stefanie Kuhl

Stellvertretende Geschäftsleitung

Dear readers,

In the past year, many things that are taken for granted and everyday things became more or less hurdles that the FMF community had to overcome. The worldwide supply bottlenecks, the shortage of skilled workers coupled with high levels of sick leave, dealing with a war in Europe that not only has an impact on energy supply. All these challenges have also reached us.

With ongoing and new projects, extensive investments and a constant striving to be on the (not only) scientific pulse of the times, the members and staff have taken on these challenges. The adaptability and thus flexibility that we have been able to experience in the process, and which are vouched for by the concept of the FMF, show once again that the original vision is still alive.

With enormous professional expertise and good networking, it was possible at all levels not only to think the unthinkable, but also to make the supposedly impossible possible. The hurdles and challenges were not seen as insurmountable, but rather as sporting. Together we took them on and can thus look back on a successful 2022.

We would like to express our sincere thanks to all those involved who faced these challenges with us in the past year!

We look forward to 2023, with all its exciting developments 😊.

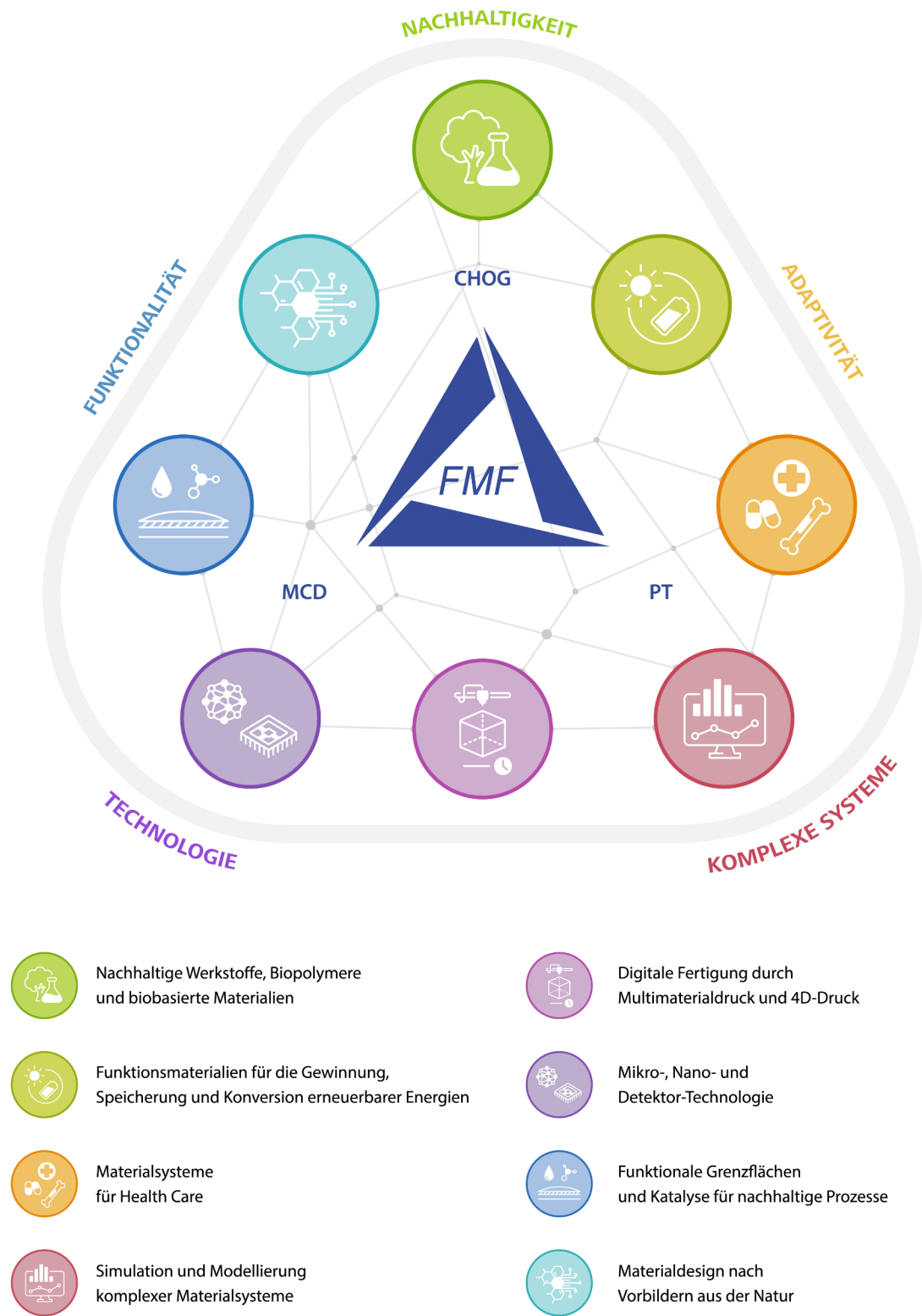
For example, with this year's FMF party again on 15.07.2023 for all former and current FMF fans - a very good and cheerful opportunity to look back, but above all also into the future, and to network in an informal atmosphere.

Freiburg, February 2023

Stefanie Kuhl

Deputy Manager

FORSCHUNGSSCHWERPUNKTE AM FMF



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

2022

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
Materials systems 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 des FMFs wählen aus deren Mitte das Direktorium, das die / den geschäftsführende:n Direktor:in bestimmt. Diese:r führt die laufenden Geschäfte in eigener Verantwortung und vertritt 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 of the FMF elect the board of directors from among their members, which appoints the managing director. He is responsible for the day-to-day business and represents the FMF within the university and externally. Traditionally, the board of directors is made up equally of the faculties involved in the FMF. The current board of directors of the FMF 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. Die letzte Kuratoriumssitzung fand am 15.07.2022 statt. Mitglieder im Kuratorium sind:

BOARD OF TRUSTEES

The Board of Trustees supports and advises the FMF on scientific and economic issues. The last meeting of the board of trustees took place on 15.07.2022. Members of the Board of Trustees are:

Prof. Dr. T. Baumbach, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Prof. Dr. A. Bett, Fraunhofer ISE Freiburg
Prof. Dr. A. Böker, Institut für Chemie, Potsdam
Prof. Dr. J. Brendle, Institut de Science des Matériaux, Mulhouse Cedex
Dr. B. Bruchmann, ehemals BASF AG, Ludwigshafen
Prof. Dr. M. Dröscher, Evonik Degussa AG, Essen
Prof. Dr. Maximilian Fleischer, Siemens AG, München
Prof. Dr. P. Gumbsch, Fraunhofer IWM, Freiburg
Prof. E. von Hauff, FhG, Fraunhofer FEP, Dresden
Prof. Dr. K. Landfester, Max-Planck-Institut für

Polymerforschung, Mainz
Dr. Michael Lauk, Seleon GmbH, Freiburg
Prof. Dr. S. Ludwigs, Institut für Polymerchemie, Stuttgart
Prof. Dr.-Ing. Petr Novák, TU Braunschweig
Dr. Michael Overdick, Sick AG, Waldkirch
Dr. Albert W. Pürzer, Freudenberg & Co, Weinheim
Prof. Dr. A.-S. Smith, Institut für Theoretische Physik, Erlangen
Prof. Dr. Anke Weidenkaff, Universität Stuttgart
Prof. Dr. T. Zimmermann, EMPA Materials Science and Technology, 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. Frank Balle (Technische)
Dr. Bizan N. Balzer (Technische)
Dr. Daniel Biro (FhG ISE)
Prof. Dr. Chris Eberl (Technische)
Prof. Dr. Christian Elsässer (FhG IWM)
Prof. Dr. Michael Fiederle (Umwelt und Natürliche Ressourcen)
Prof. Dr. Anna Fischer (Chemie und Pharmazie)
Prof. Dr. Stefan Glunz (Technische)
Dr. Dorothea Helmer (Technische)
Prof. Dr. Hans-Martin Henning (FhG ISE)
Prof. Dr. Harald Hillebrecht (Chemie und Pharmazie)
Prof. Dr. Bernd von Issendorff (Mathematik und Physik)
Prof. Dr. Karl Jakobs (Mathematik und Physik)
Dr. Andreas Kempa-Liehr (University of Auckland)
Prof. Dr. Peer Kirsch (Merck)

Prof. Dr. Ingo Krossing (Chemie und Pharmazie)
Prof. Dr. Philipp Kurz (Chemie und Pharmazie)
Prof. Dr. Marie-Pierre Laborie (Umwelt und Natürliche Ressourcen)
Prof. Dr. Michael Moseler (Mathematik und Physik)
Prof. Dr. Clemens Prescher (Umwelt und Natürliche Ressourcen)
Dr. Simon Procz (FMF)
Prof. Dr. Bastian Rapp (Technische)
Prof. Dr. Jürgen Rühle (Technische)
Prof. Dr. Giuseppe Sansone (Mathematik und Physik)
Prof. Dr. Thomas Speck (Biologie)
Dr. Severin Vierrath (Technische)
Prof. Dr. Joachim Wagner (FhG, IAF)
Prof. Dr. Weber (Biologie)
Dr. Uli Würfel (FMF)

ZAHLEN UND STATISTIK

Durch den Einsatz von Mitgliedern und Mitarbeitenden konnte der Etat 2022 gegenüber dem Etat 2021 um 2.0 Mio auf 6.0 Mio Euro gesteigert werden. Die Gelder standen für 55 Projekt zur Verfügung. Auch hier eine Steigerung von 14 Projekten gegenüber 2021. 67% der eingeworbenen Gelder stammen von öffentlichen Trägern, 13% aus Industriemitteln und mit 9% stand uns die Grundfinanzierung der Universität zur Verfügung. Die Entwicklung der Mittel finden Sie in den folgenden Tabellen und Grafiken.

Trotz der erheblichen Steigerung der Mittel betreute die Verwaltung im Jahr 2022 nicht erheblich mehr Mitarbeitende. Daran erkennt man die Steigerung der Mittel, die für Personal mittlerweile verausgabt werden müssen. Bei 366 Mitarbeiter*innen handelte es sich unter anderem um 40 Postodocs, 133 Doktorand*innen, 75 Masterstudent*innen und 14 Bachelorstudent*innen. Wir freuen uns, dass wir erneut so vielen jungen Menschen eine Plattform bieten konnten, auf der Sie Ihre Kenntnisse und Fähigkeiten erweitern konnten und sich mit anderen vernetzten konnten.

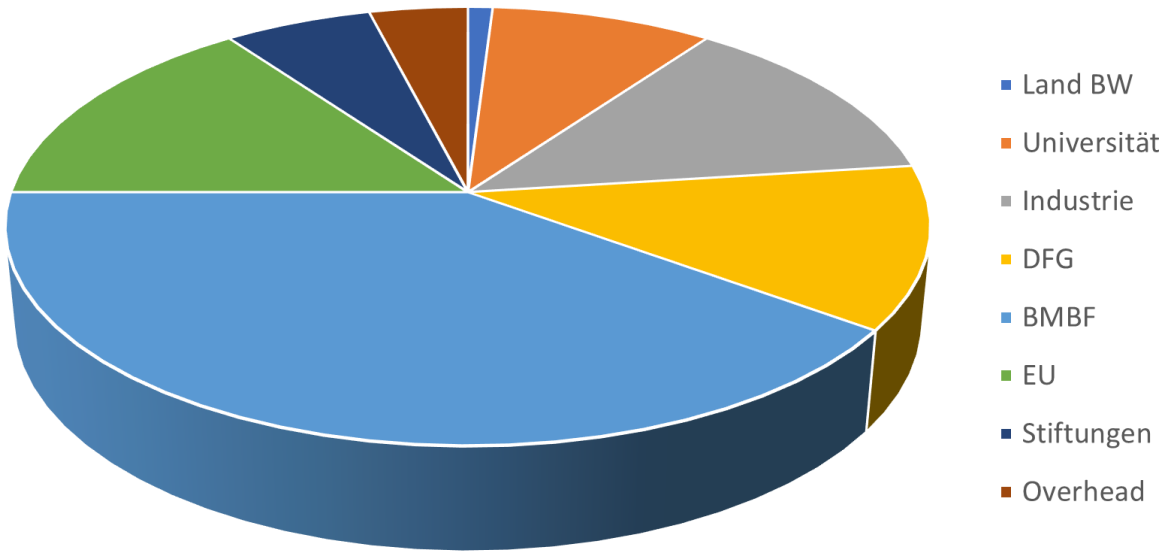
FIGURES AND STATISTICS

Thanks to the efforts of members and employees, the 2022 budget was increased by 2.0 million euros to 6.0 million euros compared to the 2021 budget. The funds were available for 55 projects. Here, too, an increase of 14 projects compared with 2021. 67% of the funds raised came from public funders, 13% from industry and 9% from the University for the basic funding. The development of the funds can be found in the following tables and graphs.

Despite the significant increase in funding, the administration did not oversee significantly more employees in 2022. This shows the increase in funds that have to be spent on personnel in the meantime. The 366 employees included 40 post-docs, 133 doctoral students, 75 master's students and 14 bachelor's students. We are pleased that we were once again able to offer so many young people a platform where they could expand their knowledge and skills and network with others.

STATISTIK FMF - HAUSHALT 2022

6,0 MIO €



Landeshaushalt	2019	2020	2021	2022
Personal	358.383	471.808	535.391	507.896
Sachmittel	13.540	17.807	8.210	31.543
Investitionen	71.316	16.076	0	0
Gesamt	443.239	505.691	543.601	539.439
Drittmittel				
Personal	3.785.649	3.338.911	2.631.652	3.075.395
Sachmittel	942.394	578.647	336.560	711.624
Investitionen	587.299	658.793	511.149	1.715.808
Gesamt	5.315.342	4.576.351	3.479.361	5.502.827
Σ Gesamt	5.758.581	5.082.041	4.022.962	6.042.266

Entwicklung von Landeshaushalt und Drittmitteln für die Jahre ab 2019 nach Personal- und Sachmitteln gegliedert

ÜBERBLICK ÜBER DIE PROJEKTE AM FMF

OVERVIEW OF THE PROJECTS AT FMF

Leiter	Projekttitel	Projekte in €
Elsässer	• Designkriterien zum Aufbau der Kristallstruktur von Zero-Strain-Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien	283.021,00
	• Fortsetzung: Bessere magnetische Materialien durch elektromagnetische Felder und Ströme	266.143,00
Esser	• AMPERE	180.400,00
Fiederle	• Timepix3 CT-System	40.591,00
	• CaLas	812.958,00
	• High-Z	679.358,95
	• STRATUM	378.300,00
	• FARADAY	556.553,97
	• Entwicklung von in-situ Computertomographischen Methoden	841.850,00
	• PERODET	693.099,20
Fischer	• Coral-HD	2.299.817,79
	• CarboBioElec	570.567,69
Fischer et al.	• Saltus	200.000,00
Helmer	• MatrixPrint	1.890.199,90
Hillebrecht	• Effizientes Reverse Design	188.750,00
Krossing	• Gallium	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
	• NAMOSYN	753.616,53
	• Lim-Mobil	143.528,00
	• F-Cats	156.925,98
	• InnoChem	2.498.750,00
	• SCIONb, EIT	113.599,00
	• SCIONb, PCC	879.966,00

Leiter	Projekttitel	Projekte in €
Kurz	• P-XTRACT	326.071,60
	• Phosphate recycling from sewage sludge ashes	20.000,00
Laborie	• LignoFoam	220.000,00
	• re:BEETLE	51.034,00
Moseler	• Einfluss von Oberflächentopographie	199.067,00
	• Multiskalige	203.908,00
Procz	• Nano CT	335.950,00
	• Dosisreduzierte Mammographie	58.392,00
	• Mammo2	49.943,00
Procz/Fiederle	• Oskar	1.190.802,50
Rapp	• AMWood	202.000,00
	• SubMit	176.962,00
	• CaLA	999.875,00
	• Folienstraße	2.299.991,50
Rühe/Rapp/Speck	• Advanced Materials and Systems -BASF	1.152.000,00
Speck	• GrowBot	348.083,13
Vierrath	• H2Sky	718.359,00
von Issendorff	• IonTrapXPS	976.460,78
Weber	• LoopOfFun	901.563,00
Würfel	• Entwicklung und Charakterisierung von ITO-freien organischen Solarzellen	575.434,32
	• Interrogate	220.100,00
	• GreenPHOTOSOLV	251.650,00
	• PeroGain	196.650,00
	• ORGANAUT	168.440,00
	• Durchblick-PV	328.967,45
	• KlarOSol	99.800,00
	• Optimierte Elektroden	25.000,00
	• Presto	152.000,00
	• Espresso	960.000,00
Kooperation ISE	• Apolo	649.000,00
	• Adapt	680.000,00
	• Leo	736.000,00

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

Projektgruppen / wissenschaftliche Mitglieder	2019	2020	2021	2022
Prof. Elsässer	48.840	108.063	77.380	131.685
Prof. Esser	37.218	31.384	94.937	11.751
Prof. Fiederle	694.330	845.624	576.391	472.303
Prof. Fischer	400.514	67.055	62.246	1.153.267
Dr. Helmer	0	5.676	108.586	132.905
Prof. Hillebrecht	0	0	0	49.353
Prof. Krossing	546.924	684.803	676.747	680.004
Prof. Kurz	123.361	7.565	15.124	76.909
Prof. Laborie	58.042	58.738	38.589	55.559
Prof. Moseler	2.506	1.667	98.226	87.565
Dr. Procz	0	0	0	141.067
Prof. Rapp	318.963	493.265	369.479	854.472
Prof. Rühle	83.016	78.961	179.114	583.100
Prof. Speck	257.467	231.055	340.793	75.216
Dr. Vierrath	0	0	0	140.472
Prof. von Issendorff	0	78.155	196.555	236.434
Prof. Weber	0	0	0	2.088
Dr. Würfel	283.501	292.148	172.521	320.331

JAHRESVERGLEICH DER PUBLIKATIONEN UND PATENTE
ANNUAL COMPARISON OF PUBLICATIONS AND PATENTS(€)

Wissenschaftliche Mitarbeiter:innen			2019	2020	2021	2022
Prof. Dr.-Ing.	Frank	Balle	0	0	2	8
Dr.	Bizan N.	Balzer	0	0	0	7
Dr.-Ing.	Daniel	Biro	0	0	1	1
Prof. Dr.	Christian	Elsässer	1	2	6	4
Prof. Dr.	Michael	Fiederle	1	6	5	2
Prof. Dr.	Anna	Fischer	6	5	7	4
Dr.	Dorothea	Helmer	0	0	7	8
Prof. Dr.	Harald	Hillebrecht	1	2	2	5
Prof. Dr.	Bernd	Issendorff von	3	6	1	3
Prof. Dr.	Peer	Kirsch	0	0	1	1
Prof. Dr.	Ingo	Krossing	16	20	16	21
Prof. Dr.	Philipp	Kurz	1	3	1	1
Prof. Dr.	Marie-Pierre	Laborie	5	7	0	1
Dr.	Simon	Procz	0	0	0	1
Prof. Dr.-Ing.	Bastian	Rapp	0	2	5	11
Prof. Dr.	Jürgen	Rühle	1	0	2	1
Prof. Dr.	Thomas	Speck	7	15	12	21
Prof. Dr.	Wilfried	Weber	0	0	0	1
Prof. Dr.	Uli	Würfel	3	4	0	3

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, wärmeableitende 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

S. Tisato¹, G. Vera¹, D. Helmer^{1,2}

¹ Freiburger Materialforschungszentrum, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg

² IMTEK Process Technology, University of Freiburg, Georges-Köhler-Allee 103, 79110 Freiburg

Funding by the Federal Ministry of Education and Research BMBF, project: MatrixPrint

Bei den klassischen additiven Fertigungsverfahren wie der digitalen Lichtverarbeitung (DLP), der Stereolithografie (SLA) und der maskierten Stereolithografie (MSLA) werden die Objekte schichtweise aufgebaut. Die volumetrische additive Fertigung (Volumetric Additive Manufacturing, VAM) ist eine neue Art von 3D-Drucktechniken, bei denen 3D-Objekte auf einmal als Ganzes erzeugt werden [1]. Dies ermöglicht wesentlich kürzere Druckzeiten von bis zu 50 Sekunden für zentimetergroße Drucke als es mit herkömmlichen SLA-Druckern möglich ist [2]. Außerdem werden Artefakte aufgrund von Überlagerungen reduziert und glatte Oberflächen erzielt. Da das Objekt in einem Schritt simultan polymerisiert wird, sind keine Stützstrukturen erforderlich (Abbildung 1). Mit dem VAM-Verfahren wurden Strukturen aus einer Vielzahl verschiedener Materialien gedruckt, wie z. B. aus acrylbasierten Harzen [3], Thiolenharzen [4], Glas [5] und Keramiken wie SiOC [6].

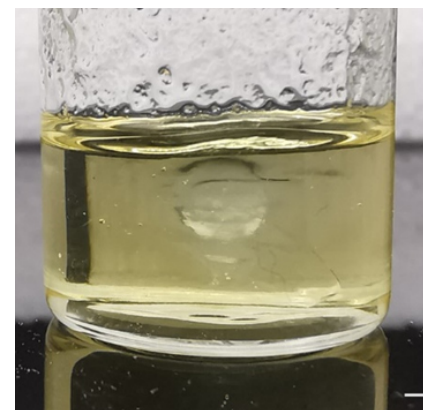


Fig. 1 Eine mit CAL gedruckte Kugel, die noch in unausgehärtetes Harz eingetaucht ist. Kugelbreite: 5 mm.

Die computergestützte Axiallithografie (CAL) ist ein innovatives 3D-Druckverfahren aus der Gruppe der VAM-Techniken, bei dem 2D-Projektionen des gewünschten 3D-Objekts in ein rotierendes Gefäß mit lichthärtendem Harz projiziert werden. Die Projektionen bewirken eine lokale Reduzierung der Inhibitorkonzentration im Harz bis die Polymerisation an den gewünschten Stellen beginnen kann. Da die einzige bewegliche Komponente die rotierende Phiole ist, hängt die Druckzeit nicht direkt von der Objektgröße ab, sondern nur von der Belichtungszeit, die für die Induktionszeit des spezifischen Harzes erforderlich ist. Eines der Probleme bei CAL-Systemen besteht darin, dass sie in der Regel Laserlichtquellen und ein Digital Micromirror Device (DMD) benötigen, um das Licht in die gewünsch-

ten Projektionen abzubilden sowie eine komplexe Optik, um den Lichtstrahl zu kollimieren. Wir haben einen neuen Aufbau entwickelt (Abbildung 2 B), bei dem die Lichtquelle nur aus einer LED und einer einzigen Linse besteht sowie einem LCD-Display zur Erzeugung der für CAL erforderlichen Projektionen. Damit haben wir das erste LCD-CAL-System gebaut (Abbildung 2A), das mit einer LED mit einer Wellenlänge von 450 nm und einer Pixelgröße von 50 µm auf dem LCD-Display funktioniert. Mit diesem neuen System können wir In-house eine breite Palette von Photopolymeren für die Verwendung mit CAL testen, weiterentwickeln und so die Möglichkeiten unseres 3D-Drucklabors für den schnellen Druck glatter, komplexer Teile erweitern.

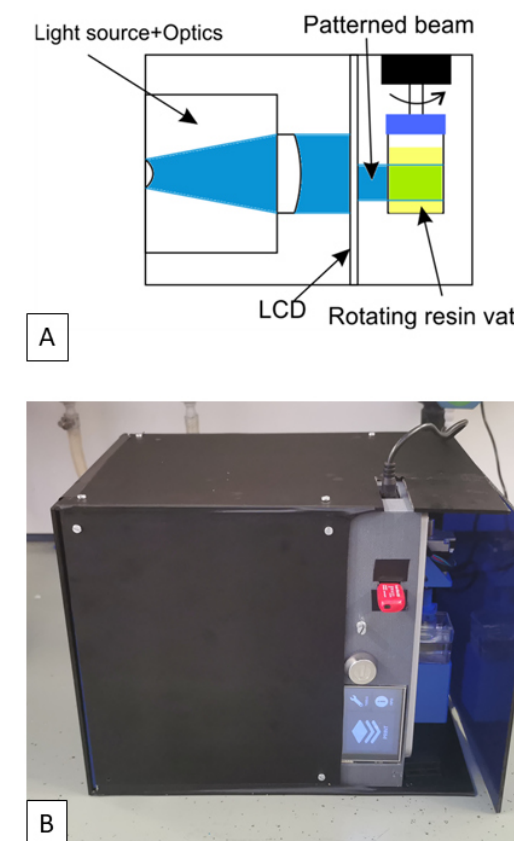


Fig. 2 LCD-CAL Aufbau. A) Schematische Darstellung des Aufbaus. B) Erster Prototyp eines LCD-CAL-Druckersystems am FMF.

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, pp. 1075–1079, Mar. 2019, doi: 10.1126/science.aau7114.
- [2] C. M. Rackson et al., 'Latent image volumetric additive manufacturing', *Opt. Lett.*, OL, vol. 47, no. 5, pp. 1279–1282, Mar. 2022, doi: 10.1364/OL.449220.
- [3] I. Bhattacharya, B. Kelly, M. Shusteff, C. Spadaccini, and H. Taylor, 'Computed axial lithography: volumetric 3D printing of arbitrary geometries (Conference Presentation)', in *Image Sensing Technologies: Materials, Devices, Systems, and Applications V*, May 2018, vol. 10656, p. 106560P. doi: 10.1117/12.2307780.
- [4] D. Loterie, P. Delrot, and C. Moser, 'High-resolution tomographic volumetric additive manufacturing', *Nat Commun*, vol. 11, no. 1, Art. no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-14630-4.
- [5] J. T. Toombs et al., 'Volumetric additive manufacturing of silica glass with microscale computed axial lithography', *Science*, vol. 376, no. 6590, pp. 308–312, Apr. 2022, doi: 10.1126/science.abm6459.
- [6] M. Kollep et al., 'Tomographic Volumetric Additive Manufacturing of Silicon Oxycarbide Ceramics', *Advanced Engineering Materials*, vol. 24, no. 7, p. 2101345, 2022, doi: 10.1002/adem.202101345.

Development of an LCD-based Computed Axial Lithography Machine

S. Tisato¹, G. Vera¹, D. Helmer^{1,2}

¹ Freiburger Materialforschungszentrum, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg

² IMTEK Process Technology, University of Freiburg, Georges-Köhler-Allee 103, 79110 Freiburg

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

In classical additive manufacturing techniques such as digital light processing (DLP), stereolithography (SLA) and masked stereolithography (MSLA) parts are built in a layer-by-layer fashion. Volumetric Additive Manufacturing (VAM) is a novel group of 3D printing techniques where 3D objects are generated all at once [1]. This allows to print much faster than traditional SLA printers,

with print times that can be as low as 50 seconds for centimetre-scale prints [2]. It also reduces artefacts due to layering, helping in achieving smooth surfaces, and since the object polymerizes all at once, there is no need for support structures (Figure 1). VAM processes have been used to print structures in a variety of different materials, such as acrylic-based resins [3], thiol-ene resins [4], glass [5] and ceramics such as SiOC [6].

Fig. 1 A sphere printed by CAL, still immersed in uncured resin. Sphere width: 5mm.

Computed axial lithography (CAL) is an innovative 3D printing process in the group of VAM techniques, where 2D projections of the desired 3D object are imaged into a rotating vial of photocurable resin. The projections cause local reduction of inhibitor concentration in the resin, until polymerization can start at the desired spots. As the only moving component is the rotating vial, print time is not directly correlated with object dimension, but only to the exposure time necessary to induction period of the specific resin. One of the issues with CAL systems is that they usually require laser light sources and a Digital Micromirror Device (DMD) to pattern the light into the required projections, as well as complex optics to collimate the light beam. We have developed a new setup (Figure 2 A), where the light source is just an LED and a single lens, using an LCD display to pattern the projections required for CAL. We have used this to build the first LCD-CAL system (Figure 2A) working with a 450nm wavelength LED and pixel size at the LCD of 50µm. This new system allows us to test and develop in-house a wide range of photopolymers for use with CAL, expanding the capabilities of our 3D printing lab to quickly print smooth, complex parts.

Fig. 2 LCD-CAL Setup. A) Schematic illustration of the setup. B) First prototype LCD-CAL printer system at FMF.

Stützmatrizen für den eingebetteten 3D-Druck: MatrixPrint

G. Vera, S. Tisato, D. Helmer

Finanziert über BMBF, Project MatrixPrint, funding code 03XP0299

Der volumetrische Druck auf Extrusion Basis ist ein additives Fertigungsverfahren, bei dem Tinten in geeignete Stützmatrizen extrudiert werden [1]. Die Stützmatrizen ermöglichen den Druck komplexerer Strukturen und überwinden die Einschränkungen der konventionellen additiven Fertigung durch Schmelzabscheidung, wie die Notwendigkeit von Stützstrukturen und selbstheilenden Tinten, um eine geeignete Druckbarkeit zu erreichen. Im Rahmen des Projekts MatrixPrint werden die Eigenschaften von Stützmatrizen / Tinten entwickelt, um präzise 3D-Drucke zu er-

zielen. Die Stützmatrix muss ein festes Verhalten mit niedrigem Speichermodul unter Ruhebedingungen und ein flüssiges Verhalten unter Scherbeanspruchung, sowie eine schnelle Erholung aufweisen, um die gedruckten Filamente ohne Verformungen an Ort und Stelle zu halten und einzuschließen. Abbildung 1 zeigt die rheologischen Eigenschaften einer Matrix mit niedrigem Speichermodul $G'=700$ Pa und der schnellen Erholungszeit < 1 s.

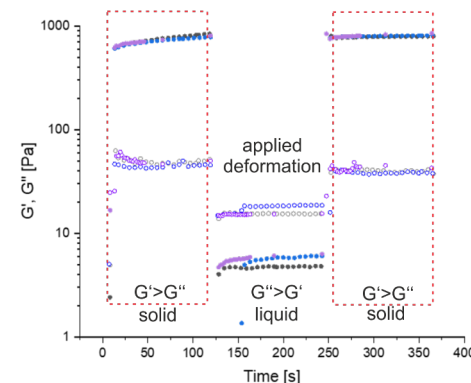


Abb. 1 a) Feststoffartiges Verhalten der Matrix $G'>G''$, $G'=700$ Pa mit einer Erholungszeit von weniger als 1 Sekunde.

Wir analysierten verschiedene Matrix/Tinten-Kombinationen unter sehr niedrigen Grenzflächenspannungen und zeigten die Voraussetzungen zur Kontrollierbarkeit der Form der Filamente. Das Viskositätsverhältnis zwischen Matrix und Tinte muss während des Drucks sehr niedrig sein, um gleichmäßige Filamente zu erhalten (Abb. 2), welche maßgeblich für eine glatte Oberflächenstruktur der Objekte verantwortlich sind [2].

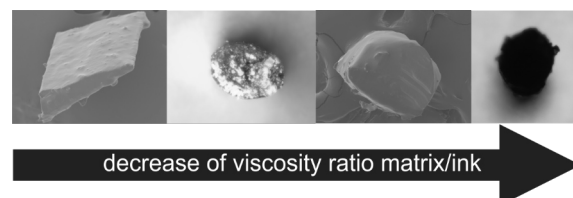


Abb. 2 Form des Querschnitts der Filamente bei unterschiedlichem Viskositätsverhältnis von Matrix und Tinte.

Anhand der rheologischen Eigenschaften von Matrix/Tinten-Kombinationen haben wir Matrizen entwickelt, mit denen sich Grünteile mit hoher Genauigkeit und Stabilität der Filamente drucken lassen (Abb. 3c), wobei eine auf der Glassomer-Technologie basierte Tinte verwendet wurde [3].

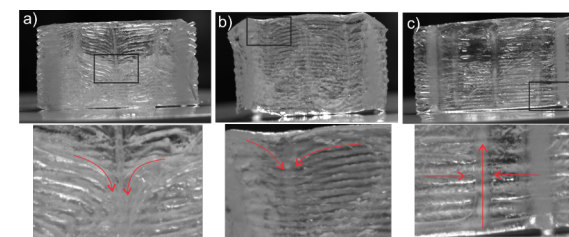


Abb. 3 Verhalten von gedruckten Glassomer-Filamenten in Matrizen mit unterschiedlichen rheologischen Eigenschaften. Verformungen der Druckformen sind in den Matrizen a) und b) dargestellt. Stabile Formen sind in Matrix c) zu sehen, was auf die rheologischen Eigenschaften der Matrix/Tinte Kombinationen zurückzuführen ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Stützmatrizen mit schneller Erholungszeit die 3D-Strukturen während des Drucks unterstützen und an Ort und Stelle halten. Die Form der Filamente kann durch das niedrige Viskositätsverhältnis Matrix/Tinten gesteuert werden, und präzise Teile können ohne Stützen gedruckt werden (Abb. 4).

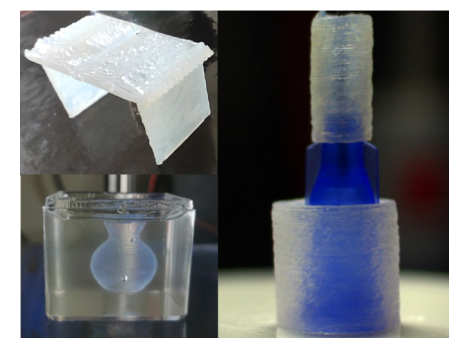


Abb. 4 Gedruckte Exemplare von Glassomer-Grün-teilen mittels der MatrixPrint-Technologie.

LITERATUR

- [1] T. Bhattacharjee et al., 'Writing in the granular gel medium', Sci. Adv., vol. 1, no. 8, Art. no. 8, Sep. 2015, doi: 10.1126/sciadv.1500655.
- [2] Leanne M. Friedrich, Ross T. Gunther, and Jonathan E. Seppala, 'Suppression of Filament Defects in Embedded 3D Printing', ACS Applied Materials & Interfaces 2022 14 (28), 32561-32578, doi: 10.1021/acsami.2c08047.
- [3] F. Kotz et al., 'Glassomer—Processing Fused Silica Glass Like a Polymer', Advanced Materials, vol. 30, no. 22, p. 1707100, 2018, doi: https://doi.org/10.1002/adma.201707100.

Supporting matrices for embedded 3D printing: MatrixPrint

G. Vera, S. Tisato, D. Helmer

Funded by the German Ministry of Education and research BMBF, Project MatrixPrint, funding code 03XP0299

Extrusion-based volumetric printing is an additive manufacturing process in which inks are extruded into suitable supporting matrices [1]. The supporting matrices allow for printing higher complex structures overcoming the limitations of conventional fused-deposition additive manufacturing like the need for supporting structures and self-healing inks to achieve suitable printability. The project MatrixPrint engineers the properties of supporting matrices/inks to achieve accurate 3D printing. The supporting matrix must show solid behaviour with low storage modulus at rest conditions and liquid behaviour under shear effects, as well as rapid recovery to hold and trap the printed filaments in place without deformations. Figure 1 shows the rheology properties of a matrix with low storage modulus $G'=700$ Pa and the rapid recovery time < 1 s.

Fig. 1 a) Solid-like behaviour of the matrix $G'>G''$, $G'=700$ Pa with recovery time less than 1 second.

We analysed different matrix/ink combinations under very low interfacial tension systems and demonstrated the prerequisites for controlling the shape of the filaments. The viscosity ratio during printing between matrix/ink must be very low to get uniform filaments (Fig.2) which play an important role in the smoothness of the printed parts [2].

Fig. 2 Shape of the cross section of the filaments in different matrix/ink viscosity ratio.

According to the rheology properties of matrix/ink combinations, we designed matrices to print green parts with high accuracy and stability of filaments (Fig 3c), using an ink based on the Glassomer technology [3].

Fig. 3 Behaviour of Glassomer printed filaments in matrices with different rheological properties. Distortion of print shapes are shown in matrices a) and b). Stable shapes are shown in matrix c) due to the engineered rheological properties of matrix/ink combinations.

In summary, the supporting matrices with rapid recovery time support and keep in place the 3D structures during printing. The shape of the filaments can be controlled by the low viscosity ratio matrix/ink and accurate parts can be printed without supports (Fig. 4).

Fig. 4 Exemplary prints of green parts of Glassomer printed by MatrixPrint technology.

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, die Verwendung von Katalysatoren als flüssige bzw. gasförmige Energieträger, sowie die heterogen katalysierte Hydrogenisierung von CO_2 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_2 to methanol and dimethyl ether.

CO_2 Wertschöpfung: Heteropolysäuren in der direkten Dimethylether Synthese

D. Kubas, J. M. Beck, E. Kasisari, T. Schätzler, A. Becherer, A. Fischer, M. Semmel, O. Salem, I. Krossing

Finanzierung: Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) in den Forschungsprojekten NAMOSYN (FKZ 03SF0566B0) und EDELKAT (FKZ 03X5524).

Der Klimawandel stellt eine der größten Herausforderungen der Gegenwart dar. Kohlenstoffdioxid (CO_2) ist der Hauptantrieb des Klimawandels durch den Treibhauseffekt. Das CO_2 wieder aus der Atmosphäre zu beseitigen ist kostspielig und aufwändig, doch was, wenn wir CO_2 einen weiteren Wert zuschreiben könnten, der es attraktiv macht, wieder in den Kreislauf unserer Energiewirtschaft und Industrie aufgenommen zu werden?

Mit neuartigen und effektiven bifunktionellen Katalysatorsystemen stellen wir uns der Herausforderung der Wertschöpfung aus CO_2 . Über die Umwandlung von CO_2 in wertvolle Moleküle wie Methanol und Dimethylether kann CO_2 wieder in den Kreislauf unserer Industrie und Energiewirtschaft überführt werden. Als Katalysatormaterialien stehen uns hauseigene Methanol-Katalysatoren auf dem Stand der Technik zur Verfügung. Diese kombinieren wir mit Heteropolysäuren be-

schichteten Trägermaterialien zu effizienten bifunktionellen Katalysatormaterialien die eine direkte Umsetzung von CO_2 , ohne Isolierung der Zwischenstufe MeOH, zu Dimethylether ermöglichen.

Wir forschen an Methoden zur Wertschöpfung aus CO_2 . Dabei stehen die Moleküle Methanol (MeOH) und Dimethylether (DME) im Zentrum, die aus der Kombination von CO_2 mit Wasserstoff (H_2) gewonnen werden können. MeOH ist bereits eine Plattformchemikalie die als Basis für viele weitere Chemikalien, Kraft- und Kunststoffe dienen kann. Die Herstellung von MeOH aus CO_2 ist thermodynamisch limitiert (s. Abb. 1), weshalb MeOH industriell aus Kohlenstoffmonoxid (CO) hergestellt wird. Dieses CO stammt meist aus der Dampfreformierung von Erdgas und trägt somit weiter zu Verschärfung des Klimawandels bei.

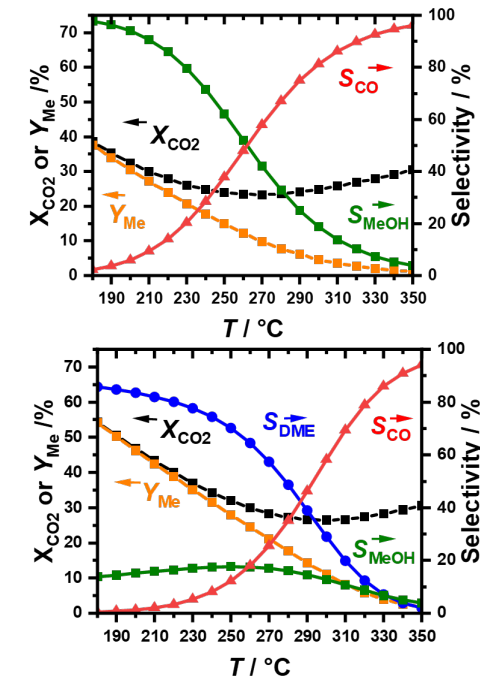


Abb. 1: Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts der Methanol-Synthese (links) und direkten Dimethylether Synthese (rechts) aus CO_2 und H_2 1:3 bei 40bar. Legende: CO_2 -Umsatz (X_{CO_2} , schwarz), Ausbeute an Methylgruppen (Y_{Me} , orange), Selektivität für DME (S_{DME} , blau), MeOH (S_{MeOH} , grün) und CO (S_{CO} , rot).

Eine Möglichkeit die Limitierung der MeOH-Herstellung aus CO_2 zu überwinden ist die direkte Weiterverarbeitung von zwei MeOH-Molekülen zu einem Molekül DME. Durch die erhöhte thermodynamische Triebkraft lässt sich theoretisch ein höherer Anteil wertvoller Produkte aus der gleichen Menge CO_2 gewinnen und die Wertschöpfung erhöhen. Das Verfahren nennt sich einschränkte oder direkte DME-Synthese und benötigt bifunktionelle Katalysatoren.

Der bifunktionelle Katalysator muss sowohl MeOH als auch DME im selben Reaktor herstellen können. Die großen Herausforderungen stellen dabei die Vereinigung der beiden Katalysatorkomponenten und das Nebenprodukt Wasser dar. Als MeOH-bildende Komponente verwenden wir ein hauseigenes oberflächenbasisches Cu/ZnO/ZrO₂ (CZZ) Katalysatorsystem, das hohe Wasseranteile tolerieren kann. Für die Dehydratisierung von MeOH zu DME gehen wir über die literaturbekannten Standardmaterialien wie z.B. Zeolithe hinaus und untersuchen erstmalig Beschichtungen mit Keggin-Heteropolysäuren (HPAs), wie Wolframatokieselsäure (Si-HPA) und Wolframatophosphorsäure (P-HPA). HPAs haben den großen Vorteil vollständig Brønsted sauer zu sein und damit eine besonders hohe Toleranz gegenüber Wasser aufzuweisen. Als Trägermaterial für die HPAs wurden Varianten verschiedener Zeolithe (Ferrierit: FERH/FERL, β -Zeolith: ZeoH/ZeoL), Aluminiumoxid (AlO_x) sowie Zirkoniumoxid (ZrO_x) verwendet.

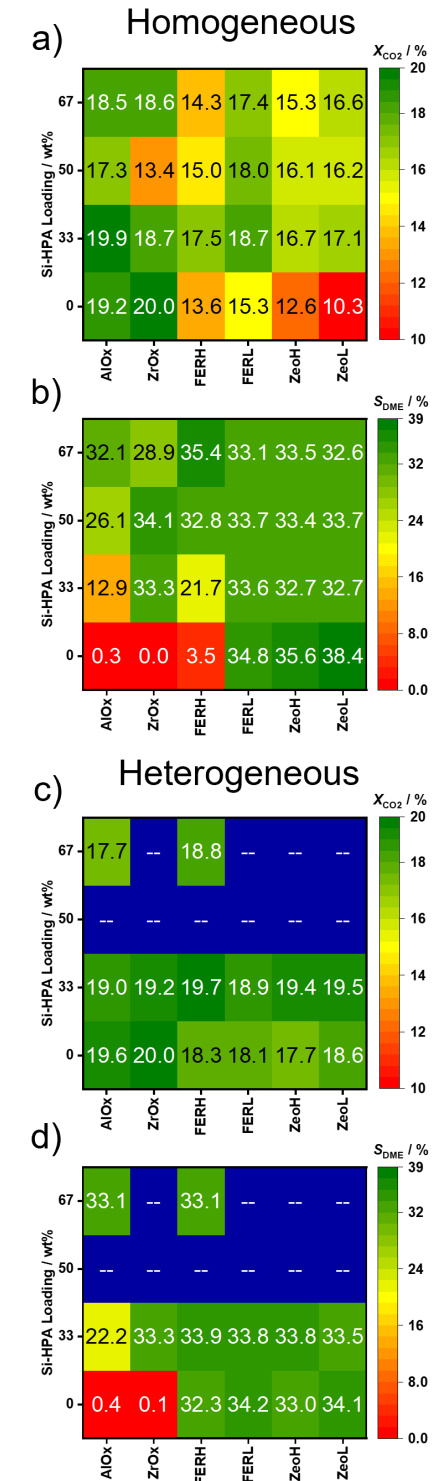


Abb. 2: Hitzekarten Darstellung der Katalysatoraktivität. Gezeigt sind CO_2 -Umsatz und DME-Selektivität der homogen präparierten (a+b) sowie heterogen präparierten (c+d) Katalysatorsysteme. Farbcodierung: Grün: gut, Gelb: mittel, Rot: schlecht und Blau: nicht gemessen.[1]

Wir haben zwei verschiedene Mischungsmethoden getestet. Zum einen ein vereinigendes Verfahren, bei dem Primärpartikel beider Katalysatorfunktionen zu einem gemeinsamen Sekundärpartikel verarbeitet wurden. Dieser Ansatz wird als „homogen“ bezeichnet. Zum anderen ein separierendes Verfahren, bei dem die Primärpartikel zu separaten Sekundärpartikeln verarbeitet wurden. Dieser Ansatz als „heterogen“ bezeichnet.

In einem breiten Katalysatorscreening wurden über 45 Katalysatormaterialien und materialkombinationen getestet. Als Messbedingungen wurde ein CO₂/H₂-Gasgemisch (1:3) mit einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 19800 NL kgcat⁻¹ h⁻¹ und 40 bar bei Temperaturen von 210 bis 270°C verwendet.

Die getesteten Katalysatorsysteme wurden nach ihrer DME-Ausbeute kategorisiert und werden in Abb.2 in einer Hitzekarten-Darstellung verglichen. Reiner CZZ und P-HPA beschichtete Systeme zeigten keine oder nur wenig DME-Ausbeute, weshalb sie in Abb.2 vernachlässigt wurden. Auf der x-Achse sind die Materialien aufgeführt und auf der y-Achse die Beladung mit Si-HPA in Gewichtsprozent.

Rein Lewis-azide Materialien (AlO_x & ZrO_x) zeigen gute CO₂-Umsätze aber keine DME-Selektivität. Die Zeolithe zeigen eine starke Abhängigkeit der Aktivität von der Präparationsmethode. Die homogene Präparationsmethode zeigt deutlich geringere CO₂-Umsätze für unbeschichtete Zeolithe. Das legt eine initiale Deaktivierung, hervorgerufen durch die Präparationsmethode nahe. Alle Katalysatorsysteme zeigen deutlich bessere Aktivität und Stabilität, wenn Sie heterogen präpariert wurden. Ebenso erhöht die Beschichtung mit Si-HPA die Widerstandskraft gegenüber der initialen Deaktivierung. Es zeichnet sich eine maximale Aktivität für Si-HPA beschichtetes AlO_x und ZrO_x ab in Abhängigkeit der Beschichtungsdicke ab. AlO_x steigert die DME-Selektivität mit weiteren Mengen Si-HPA, während ZrO_x ein Maximum aus Umsatz und Selektivität bei 33wt% zeigt. Wenn die Größe eines Si-HPA Moleküls (1 nm² Grundfläche) auf die Trägeroberfläche normiert wird, ergibt sich ein Aktivitätsmaximum bei einer Beladung von einer Keggin Einheit pro nm² (KU nm⁻²). Das entspricht einer Monolage und repräsentiert die maximale Synergie aus Oberfläche (Trägermaterial) und Azidität (Si-HPA).

AlO_x und ZrO_x wurden gezielt mit einer Monolage an Si-HPA beschichtet und zusammen mit FERH (Literatur-Benchmark) intensiv untersucht. Als beste Mischungsmethode wurde die heterogene Variante identifiziert. Um einen direkten Vergleich gegenüber dem reinen MeOH-Katalysator CZZ zu haben, wurden vier Katalysatorsysteme weiter untersucht: CZZ, CZZ//FERH, CZZ//Si-HPA@AlO_x und CZZ//Si-HPA@ZrO_x. Der Messzeitraum wurde auf 160h (~7 Tage) bei 250 und 270°C ausgeweitet. Die untersuchten Systeme zeigten sehr hohe Stabilität über den gesamten Messzeitraum. Die Untersuchungen ergaben,

dass die direkte DME-Synthese von der höheren Temperatur 270°C profitiert, während die MeOH-Synthese ihre maximale Aktivität bei 250°C erreicht.

In weiteren Experimenten [2] wurde das Verhältnis aus Gasfluss und Katalysatormasse (GHSV) im Bereich von 1250 bis 160000 NL kgcat⁻¹ h⁻¹ variiert. Es zeigte sich, dass bei niedrigen GHSV (thermodynamische Kontrolle) die direkte DME-Synthese deutlich mehr CO₂ umsetzen konnte als die reine MeOH-Synthese (direkt DME: 30%, nur MeOH: 24%). Wenn der Umsatz um den Anteil produziertem CO bereinigt wird, ergibt sich die Ausbeute an Methylgruppen enthaltenden Oxygenaten (YMe). YMe profitiert noch deutlich stärker von der direkten DME-Synthese als es der CO₂-Umsatz (direkt DME: 21%, nur MeOH: 12%). Dabei zeigten Si-HPA beschichtete Systeme und der literaturbekannte FERH vergleichbare Umsätze und Ausbeuten. Im Bereich hoher GHSV (kinetische Kontrolle) zeigten die Si-HPA beschichteten Katalysatoren signifikant bessere Aktivität als der FERH. Es konnten sich deutlich geringere apparente Aktivierungsenergien für die DME-Synthese bestimmen lassen (Si-HPA: 45 kJ mol⁻¹, FER: 80 kJ mol⁻¹).

Rundum könne HPA beschichtete Katalysatoren als gewinnbringende Ergänzung im Werkzeugkasten der CO₂ Wertschöpfung bezeichnet werden.

Die geschilderten Ergebnisse und Eigenschaften von HPAs in der direkten DME-Synthese wurden in zwei separaten Manuskripten im Journal ACS Catalysis eingereicht und befinden sich dort in der Revision.

[1] 'From CO₂ to DME: Enhancement through Heteropoly Acids from a Catalyst Screening and Stability Study.' von Dustin Kubas, Jennifer Maria Beck, Erdogan Kasisari, Timo Schätzler, Anita Becherer, Anna Fischer und Ingo Krossing eingereicht bei ACS Catalysis am 16. November 2022.

[2] 'Is Direct DME Synthesis Superior to Methanol Production in Carbon Dioxide Valorization? Aligning Facts and Theory.' von Dustin Kubas, Malte Semmel, Ouda Salem und Ingo Krossing, eingereicht bei ACS Catalysis am 12. Oktober 2022.

CO₂ Valorization: Heteropoly Acids in Direct Dimethyl Ether Synthesis

D. Kubas, J. M. Beck, E. Kasisari, T. Schätzler, A. Becherer, A. Fischer, M. Semmel, O. Salem und I. Krossing

Funding: Federal Ministry of Education and Research (BMBF) in the research projects NAMOSYN (FKZ 03SF0566B0) und EDEL-KAT (FKZ 03X5524).

Climate change is one of the greatest challenges of our time. Carbon dioxide (CO₂) is the main driver of climate change through the greenhouse effect. Removing CO₂ from the atmosphere is costly and time-consuming, but what if we could add value to CO₂ and make it attractive to be reintroduced into the cycle of our energy sector, economy, and industry?

With effective bifunctional catalyst systems, we meet the challenge of creating value from CO₂. By converting CO₂ into valuable molecules such as methanol and dimethyl ether, CO₂ is to be reincorporated into the cycle of our industry and energy sector. As catalyst materials, we have our own state-of-the-art methanol catalysts at our disposal. We combine them with heteropoly-acid-coated carrier materials to form efficient bifunctional catalyst materials that enable direct conversion of CO₂ to dimethyl ether without isolation of the intermediate MeOH.

We are researching methods to create value from CO₂. We focus on the molecules methanol (MeOH) and dimethyl ether (DME), which can be obtained by combining CO₂ with hydrogen (H₂). MeOH is already a platform chemical that can serve as the basis for many other chemicals, fuels, and plastics. The production of MeOH using CO₂ is thermodynamically limited (see Fig. 1), which is why MeOH is industrially produced from carbon monoxide. However, this carbon monoxide (CO) is mostly based on steam reforming of natural gas and thus further contributes to aggravating climate change. One way to overcome the limitation of MeOH production from CO₂ is to directly process two MeOH molecules into one molecule of DME. Due to the increased thermodynamic driving force, a higher proportion of valuable products can theoretically be obtained from the same amount of CO₂ and the value added can be increased. The process is called direct DME synthesis and requires effective bifunctional catalysts.

Fig. 1: Calculation of thermodynamic equilibrium of methanol synthesis (left) and direct dimethyl ether synthesis (right) from CO₂ and H₂ 1:3 at 40bar. Legend: CO₂ conversion (X_{CO₂}, black), yield of methyl group containing oxygenates (Y_{Me}, orange), selectivity for DME (S_{DME}, blue), MeOH (S_{MeOH}, green) and CO (S_{CO}, red).

The bifunctional catalyst must be able to produce both MeOH and DME in the same reactor. The major challenges are the fusion of the two catalyst components and the by-product water. We use a homemade surface-basic Cu/ZnO/ZrO₂ (CZZ) catalyst system for MeOH formation, which can tolerate high water contents. For the dehydration of MeOH to DME, we go beyond the standard materials known to the literature, such as zeolites, and are the first to report coatings with Keggin heteropoly acids (HPAs), such as tungstosilicic acid (Si-HPA) and phosphotungstic acid (P-HPA) for direct DME synthesis starting from CO₂. HPAs have the great advantage of being completely Brønsted acidic and thus have a particularly high tolerance for water. Variants of

different zeolites (ferrierite: FERH/FERL, β-zeolite: ZeoH/ZeoL), aluminum oxide (AlO_x), and zirconium oxide (ZrO_x) were used as support materials for the HPAs.

We tested two different mixing methods. One was a merging method in which primary particles of both catalyst functions were processed into a common secondary particle. This approach is referred to as "homogeneous". Secondly, a separating method in which the primary particles were processed to form separate secondary particles. This approach is referred to as "heterogeneous".

Fig.2: Heat map representation of catalyst activity. Shown are the CO₂ conversion and DME selectivity of homogeneously (a+b) and heterogeneously (c+d) prepared catalyst systems. Color coding: green: good, yellow: medium, red: poor, and blue: not measured.[1].

In a broad catalyst screening, more than 45 catalyst materials and material combinations were tested. A CO₂/H₂ gas mixture (1:3) with a gas hourly space velocity (GHSV) of 19800 NL kgcat⁻¹ h⁻¹ and 40bar at temperatures from 210 to 270°C were used as measurement conditions.

The tested catalyst systems were categorized according to their yield of DME and are compared in a heat-map-plot in Fig.2. Pure CZZ and P-HPA coated systems showed little or no DME yield, so they are neglected in Fig.2. Carrier materials are listed on the x-axis and Si-HPA loading, in weight percent, on the y-axis.

Pure Lewis acidic materials (AlO_x & ZrO_x) show good CO₂ conversion but no DME selectivity. The zeolites show a strong dependence of activity on the preparation method. The homogeneous preparation method shows significantly lower CO₂ conversions for uncoated zeolites. This suggests an initial deactivation caused by the preparation method. All catalyst systems show significantly better properties when prepared heterogeneously. Similarly, coating with Si-HPA increases the resistance to initial deactivation. A maximum activity for Si-HPA coated AlO_x and ZrO_x emerges as a function of the coating thickness. AlO_x increases DME selectivity with further amounts of Si-HPA, while ZrO_x shows a maximum of conversion and selectivity at 33wt%. When the size of a Si-HPA molecule (1 nm² footprint) is normalized to the carrier's surface, a maximum activity is obtained at a loading of one Keggin unit per nm² (KU nm⁻²). This corresponds to a monolayer and represents the maximum synergy of surface area (carrier material) and acidity (Si-HPA).

AlO_x and ZrO_x were selectively coated with a monolayer of Si-HPA and intensively studied together with FERH (literature benchmark). The heterogeneous preparation method was identified as the best mixing method. To have a direct comparison with the pure MeOH catalyst CZZ, four catalyst systems were further investigated: CZZ, CZZ//FERH, CZZ//Si-HPA@AlO_x and CZZ//Si-HPA@ZrO_x. The measurement period was extended to 160h (~7 days) at 250 and 270°C.

The investigated systems showed great stability over the whole measurement period. The studies revealed that direct DME synthesis benefits from higher temperatures, while MeOH synthesis reaches its maximum activity at 250°C.

In further experiments, the gas flow to catalyst mass ratio (GHSV) was varied in the range of 1250 to 160000 NL kgcat⁻¹ h⁻¹. It was found that at low GHSV (thermodynamic control), direct DME synthesis was able to convert significantly more CO₂ than sole MeOH synthesis (direct DME: 30%, sole MeOH: 24%). When the conversion is adjusted for the fraction of CO produced, the yield of oxygenates containing methyl groups (YMe) is obtained. YMe benefits even more from direct DME synthesis than CO₂ conversion indicates (direct DME: 21%, sole MeOH: 12%). Thereby, Si-HPA coated systems and the literature known FERH showed comparable conversions and yields. In the high GHSV range (kinetic control), the Si-HPA coated catalysts showed significantly better activity than the FERH. Significantly lower apparent activation energies could be determined for the DME synthesis (Si-HPA: 45 kJ mol⁻¹, FER: 80 kJ mol⁻¹).

Overall, HPA coated catalyst materials can be called a great addition to the CO₂ valorization toolbox.

The results and properties shown for HPAs in direct DME synthesis were submitted in two distinct manuscripts to the journal ACS Catalysis, where they are under review.

[1] 'From CO₂ to DME: Enhancement through Heteropoly Acids from a Catalyst Screening and Stability Study.' by Dustin Kubas, Jennifer Maria Beck, Erdogan Kasisari, Timo Schätzler, Anita Becherer, Anna Fischer, and Ingo Krossing submitted to ACS Catalysis on 16th November, 2022.

[2] 'Is Direct DME Synthesis Superior to Methanol Production in Carbon Dioxide Valorization? Aligning Facts and Theory.' by Dustin Kubas, Malte Semmel, Ouda Salem, and Ingo Krossing submitted to ACS Catalysis on 12th October, 2022.

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 ENERGIES

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.

Design von zero-strain Kathodenmaterialien des Colquiriit-Typs Li_xCa(M,M')F₆

A. F. Baumann, D. Mutter, D. F. Urban, C. Elsässer

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

In dieser Arbeit untersuchen wir die Wirkung des elektrochemisch aktiven Kations M^{III} (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in der Verbindung Li_xCa(M,M')F₆ auf die Volumenänderung der Struktur während der Lithierung von x=0 zu x=1. Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnen wir die Gleichgewichtsvolumina bei verschiedenen Li-Konzentrationen. Die Analyse der elektronischen und magnetischen Grundzustandskonfigurationen und die Berechnung loka-

ler Strukturparameter zeigen, dass die Gesamtvolumenänderung hauptsächlich von den gegenläufigen Effekten der expandierenden Fluor-Oktaeder um die M-Ionen und einer Verringerung der Abstoßung zwischen Fluor-Ionen bestimmt wird. Die Trends in den Eigenschaften entlang der Periode der 3d-Übergangsmetalle bieten einen Leitfaden für die Entwicklung neuer zero-strain Kathodenmaterialien des Typs Li_xCa(M,M')F₆, d.h. mit Mischbesetzungen auf dem M-Untergitter.

Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien, welche aufgrund ihrer hohen Energiedichte zu den am meisten verwendeten Energiespeichern gehören, leiden in der Regel unter einer mechanischen Degradation während der Lade- und Entladezyklen. Dabei kommt es unter anderem zu Phasenumwandlungen oder zu Änderungen der Gitterparameter. Die damit verbundenen Volumenänderungen sind von Material zu Material unterschiedlich. Das weit verbreitete Kathodenmaterial Li_xCoO₂ (LCO) dehnt sich zum Beispiel während der Lithierung um etwa 5 % aus. [1]

Sogenannte *zero-strain* (ZS) Materialien zeichnen sich durch sehr geringe Volumenänderungen während der ionischen Be- und Entladung aus. Sie stellen deshalb eine vielversprechende Materialklasse für eine mechanisch stabile Zyklierung dar, insbesondere für Festkörperbatterien, in welchen die Grenzfläche zu einem festen Elektrolyten weniger flexibel als im Falle von flüssigen Elektrolyten ist. Bislang sind allerdings nur wenige dieser ZS-Materialien bekannt. Für die Klasse der Colquiriite, mit Summenformel Li^A_xM^{III}F₆, wurden bereits einzelne Verbindungen mit ZS-Verhalten sowohl experimentell synthetisiert als auch theoretisch vorhergesagt [2,3]. Abbildung 1 zeigt die Einheitszelle der Colquiriit-Struktur exemplarisch für Li_xCa(M,M')F₆, für die Li-Konzentrationen x=0 und x=1. Die M-Kationen sind die elektrochemisch aktiven Kationen, die ihren Oxidationszustand ändern können, wenn die positiv geladenen Li-Ionen in die Verbindung ein- oder ausgebaut werden. M und M' können, wie in der Abbildung angedeutet, unterschiedliche Elemente sein. Zunächst wurden Verbindungen des Typs Li_xCaMF₆ untersucht. Im Folgenden diskutieren wir die Volumenänderungen, wenn die Li-Konzentration von x=0 auf x=1 ansteigt. Neben den in Abbildung 1 von Li besetzten Wyckoff-Positionen 2c gibt es noch weitere Zwischengitterplätze, auf welchen sich Li einlagern kann. Somit können auch Konzentrationen von x>1 erreicht werden. Dies wird im Ausblick diskutiert.

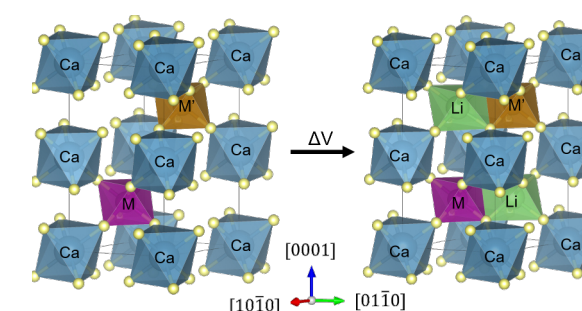


Abb. 1: Li_xCa(M,M')F₆ in der Colquiriit-Struktur für die Li-Konzentrationen x=0 (links) und x=1 (rechts). Die Kationen Li, Ca, M und M' sind jeweils oktaedrisch von F-Anionen (gelbe Kugeln) umgeben. Die Li-Ionen sitzen auf den Wyckoff-Positionen 2c.

Zunächst wurde der Grundzustand der Strukturen bestimmt. Dabei wurden sowohl verschiedene Positionen für Li als auch verschiedene magnetische Zustände und Anordnungen untersucht. Dazu wurden mit der DFT+U-Methode Energie-Volumen-Kurven berechnet, um die Gleichgewichtsvolumina, d.h. die Volumina zu jeweils niedrigsten Energien zu finden.

Allen betrachteten Materialien gemeinsam ist, dass die Besetzung der Wyckoff-Position 2c durch Li energetisch am günstigsten ist. Mit Ausnahme von Ti und V, für die es aufgrund ihrer Elektronenanzahl keinen Unterschied geben kann, gibt es für jedes betrachtete Element auf dem M-Untergitter jeweils zwei Zustände, einen *low-spin*- und einen *high-spin*-Zustand. Dabei macht es energetisch keinen Unterschied, ob diese Momente ferro- oder antiferromagnetisch zueinander angeordnet sind. Für die weiteren Betrachtungen wurde für jede einzelne Struktur und Li-Konzentration der energetisch tiefere magnetische Zustand ausgewählt.

Für die Grundzustände wurden nun die Volumenänderungen, die durch die Lithierung hervorgerufen werden, berechnet. In Abbildung 2 sind die Volumenänderungen der Einheitszellen gezeigt (grüne Linie). Zusätzlich abgebildet sind die erwarteten Änderungen der Ionenradien der M-Kationen von M^{IV} zu M^{III} (blaue Linie) und die berechneten Volumenänderungen der M-Oktaeder (rote Linie). Die drei Linien zeigen einen qualitativ ähnlichen Verlauf. Das bedeutet, die Volumenänderung der Einheitszelle ist maßgeblich durch die Volumenänderung der M-Oktaeder beeinflusst, welche wiederum durch den sich ändernden Oxidationszustand der M-Kationen bestimmt wird.

Bevor wir den Zusammenhang zwischen dem „lokalen“ Volumen der M-Oktaeder und „globale“ Volumen der Einheitszelle diskutieren, soll zunächst die „S-Form“ Kurven in Abbildung 2 erläutert werden.

Durch das Einfügen von Li in die Struktur erhalten die M-Kationen formell ein Elektron mehr (M^{IV} → M^{III}). Je nach Spin-Zustand und bereits besetzten Orbitalen werden dadurch unterschiedliche Orbitale weiter besetzt. Die 3d-Orbitale der

M-Kationen sind in ihrer Oktaeder-Umgebung in die drei energetisch tiefer liegenden t_{2g} -Orbitale und in die zwei höher liegenden e_g -Orbitale aufgespalten.

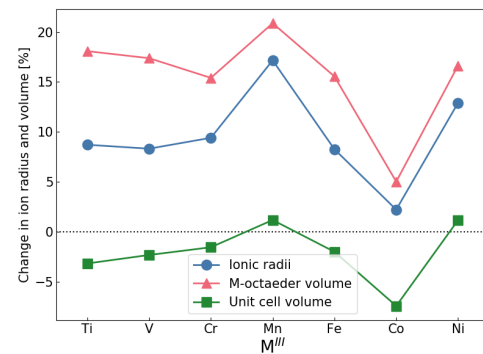


Abb. 2: Änderung der Ionenradien zwischen M^{IV} und M^{III} nach Shannon [4], die Änderung des M-Oktaeder Volumens und die Volumenänderung der gesamten Einheitszelle.

Ti^{IV} besitzt formal keine d -Elektronen. Beim Übergang von Ti^{IV} zu Ti^{III} wird zunächst eines der drei t_{2g} -Orbitale besetzt. V, welches ein Elektron mehr besitzt als Ti, liegt für beide Li-Konzentrationen im *high-spin*-Zustand vor. Dadurch sind bei $x=0$ ein t_{2g} -Orbital und bei $x=1$ zwei t_{2g} -Orbitale besetzt. Also ist es energetisch günstiger, ein weiteres t_{2g} -Orbital mit einem Elektron zu besetzen, als ein bereits einfach besetztes doppelt zu besetzen. Entsprechendes gilt für eine Cr-enthaltende Colquiriit-Struktur.

Mn besitzt wie Ti, V und Cr in der Colquiriit-Struktur einen energetisch tieferen *high-spin*-Zustand für beide Li-Konzentrationen. Dies bedeutet, dass nun mit dem zusätzlichen Elektron ein e_g -Orbital besetzt wird. Diese bilden im Gegensatz zu den nicht-bindenden t_{2g} Orbitalen anti-bindende Molekülorbitale [5], wodurch sich die Bindungslängen zwischen Mn und F vergrößern und damit auch der M-Oktaeder sich aufweitet.

In Abbildung 3 sind die Orbital-projizierten Zustandsdichten für die $3d$ -Orbitale der Mn-Ionen in Li_xCaMnF_6 für $x=0$ und $x=1$ gezeigt. Die größte Änderung von $x=0$ zu $x=1$ findet im Orbital d_{z^2} statt: Hier werden zuvor unbesetzte Zustände besetzt. Bei diesem Orbital handelt es sich um ein e_g -Orbital. Dies zeigt, dass die Elektronenstrukturergebnisse in guter Übereinstimmung mit den von der Ligandenfeldtheorie erwarteten Resultaten sind. Die berechneten magnetischen Momente (*Spin-up*- minus *Spin-down*- Elektronen) zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Momenten (formal: 3 [für $x=0$] bzw. 4 [$x=1$] ungepaarte d -Elektronen)

Für Fe ist für beide Li-Konzentrationen der *high-spin*-Zustand energetisch tiefer, wodurch sowohl in der Struktur ohne Lithium als auch in derjenigen mit Li e_g -Orbitale besetzt sind. Auch wenn, wie im Falle von Mn, ein neues e_g -Orbital besetzt wird, kommt es zu einer geringeren Änderung des Ionenradius und des Oktaedervolumens des

Fe-Ions, da diese bereits zuvor durch ein Elektron in im e_g -Orbital größer waren.

Die tiefliegenden Werte für Li_xCaCoF_6 können dadurch erklärt werden, dass hier für $x=0$ der *high-spin*-Zustand tiefer liegt, während für $x=1$ der *low-spin*-Zustand energetisch günstiger ist. Dies bedeutet, dass bei $x=0$ beide e_g -Orbitale besetzt sind, während für $x=1$ die 6 Elektronen die drei t_{2g} -Orbitale jeweils doppelt besetzen, wodurch die geringe Änderung des Ionenradius und damit verbunden die tiefer liegenden Werte für lokale und globale Volumenänderungen erklärt werden können. Diese Co-haltige Verbindung wird daher von der Diskussion allgemeiner Trends entlang der $3d$ -Serie ausgenommen. Da leider keine experimentellen Daten zu ihren magnetischen Zuständen verfügbar sind, ist es nicht klar, ob dieser "Spin-Wechsel" tatsächlich den Grundzustand beschreibt, oder ob, wie in der Literatur schon gezeigt wurde, die DFT+U-Methode zu einer Überstabilisierung des *high-spin*-Zustandes bei $x=0$ auftritt. [6]

Ni (formal: 6 [Ni^{IV}] bzw. 7 d -Elektronen [Ni^{III}]) liegt für beide Li-Konzentrationen im *low-spin*-Grundzustand vor. Daher sind bei $x=0$ alle t_{2g} -Orbitale doppelt besetzt und das zusätzliche Elektron bei $x=1$ besetzt eines der e_g -Orbitale. Wie im Falle von Mn führt dies auch zu einer größeren Änderung des M-Oktaeders.

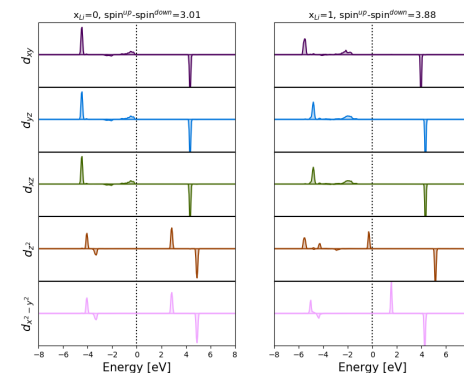


Abb. 3: Projizierte Zustandsdichten der $3d$ -Orbitale von Mn in Li_xCaMnF_6 für die Li-Konzentrationen $x=0$ (links) und $x=1$ (rechts). Die Differenz der besetzten Spin-Kanäle ist oberhalb der jeweiligen Plots angegeben. Die vertikalen gestrichelten Linien markieren die Position der Fermi-Energie.

Während die Oktaeder um die M-Kationen abhängig vom Element M ihr Volumen unterschiedlich stark verändern, wird das Volumen der Oktaeder um die Li-Ionen kleiner. Das Li-Ion verringert durch seine positive Ladung die elektrostatische Abstoßung zwischen den F-Anionen. Die Verringerung dieses Volumens ist aber mit der Ausdehnung der benachbarten M-Oktaeder gekoppelt, da diese Oktaeder miteinander über gemeinsame Kanten verknüpft sind. Das bedeutet, dass die Größe und die Art der Ausdehnung der Einheitszelle durch die M-Oktaeder bestimmt werden.

Tabelle 1 fasst die Änderungen der Gitterparameter der Einheitszellen zusammen. Die Ti-, V-, Cr- und Fe-haltigen Strukturen schrumpfen entlang der $[10\text{-}10]$ - und $[01\text{-}10]$ -Richtungen (aufgrund der Verringerung der Oktaedervolumina um die Li-Ionen) und dehnen sich entlang der $[0001]$ -Richtung aus. Im Gegensatz dazu dehnen sich die Strukturen der Mn- und Ni-haltigen Verbindungen entlang aller drei Richtungen aus, insbesondere entlang der $[0001]$ -Richtung.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
a, b	-1.9	-1.3	-1.5	0.1	-1.6	-4.6	0-6
c	0.4	0.7	1.7	2.3	1.5	0.8	3.6

Tabelle 1: Relative Änderungen (in %) der Gitterparameter a (entlang $[10\text{-}10]$), b (entlang $[01\text{-}10]$) und c (entlang $[0001]$) der Strukturen Li_xCaMF_6 während der Lithiierung von $x=0$ zu $x=1$.

Die zwei entgegengesetzten lokalen Volumenänderungen führen dazu, dass sich das Volumen der Einheitszelle, mit Ausnahme von Li_xCaCoF_6 in einem Bereich zwischen -3.4% und +1.2% ändert. Um zu untersuchen, ob Strukturen des Typs $Li_xCa(M,M')F_6$ mit zwei unterschiedlichen M-Kationen geringere Volumenänderungen aufweisen können, wurden Berechnungen für $Li_xCa(Mn,Fe)F_6$ durchgeführt. Die berechnete Volumenänderung der Einheitszelle betrug 0.76 %. Diese entspricht zwar nicht einer linearen Interpolation zwischen den Volumenänderungen von Li_xCaMnF_6 und Li_xCaFeF_6 , aber sie liegt zwischen den entsprechenden zwei Werten. Weitere Berechnungen mit größeren Strukturmodellen sollen hier die Einflüsse der Anteile und der Anordnung der M-Kationen zueinander aufzeigen. Die Trends entlang der $3d$ -Reihe lassen zudem auf andere mögliche ZS-Kathoden Materialien wie etwa $Li_xCa(Fe,Ni)F_6$ schließen. Es ist geplant, in weiteren Untersuchungen die gleiche Vorgehensweise für den Übergang zwischen den Li-Konzentrationen $x=1$ und $x=2$ anzuwenden. Im Falle von Li_xCaFeF_6 wurde aus ersten Rechnungen eine Volumenänderung von ca. 9 % bestimmt, welche deutlich vom experimentell gemessenen Wert von 0.5 % [2] abweicht. Die berechnete Volumenausdehnung ist nicht nur durch die größer werdenden Fe-Oktaeder zu erklären, sondern auch durch eine Stauchung der Ca-Oktaeder entlang der $[0001]$ -Richtung durch die zusätzlichen Li-Kationen. Hier ist es interessant herauszufinden, ob dieser Effekt für alle M-Kationen gleich stark auftritt.

LITERATUR

- [1] X.M. Wang, Y. Sone, G. Segami, H. Naito, C. Yamada, K. Kibe, J. Electrochem. Soc. 154, A14-A21 (2007)
- [2] L. de Biasi, G. Lieser, C. Dräger, S. Indris, J. Rana, G. Schumacher, R. Mönig, H. Ehrenberg, J. R. Binder, H. Geßwein, J. Power Sources, 362, 192-201 (2017)
- [3] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, J. Electrochem. Soc., 147, 3633-3636 (2000)
- [4] R.D. Shannon, Acta Cryst. A32, 751-767 (1976)
- [5] X. Zhao et al., Joule, 6, 7, 1654-1671 (2022)
- [6] L. A. Mariano, B. Vlaisavljevich, R. Poloni, J. Chem. Theory Comput., 16, 11, 6755-6762 (2020)

Design of zero-strain cathode materials of the $Li_xCa(M,M')F_6$ colquiriite type

A. F. Baumann, D. Mutter, D. F. Urban, C. Elsässer

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

In this work, we investigate the effect of the electrochemically active cation M^{III} ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) in the compound $Li_xCa(M,M')F_6$ on the volume change of the structure during lithiation from $x=0$ to $x=1$. Using density functional theory (DFT), we calculate the equilibrium volumes at different Li concentrations. Analysis of the electronic and magnetic ground-state configurations and calculation of local structural parameters show that the overall volume change is mainly governed by the opposing effects of the expanding fluorine octahedra around the M ions and a decrease in the repulsion between fluorine ions due to the inserted Li. The trends in the properties along the period of 3d transition metals provide a guide for the development of new zero-strain cathode materials of the $Li_xCa(M,M')F_6$ type, i.e., with mixed occupancies on the M sublattice.

Cathode materials for lithium-ion batteries, which are among the most widely used energy storage devices due to their high energy density, usually suffer from mechanical degradation during charge and discharge cycles. Among other things, this results in phase transformations or changes in the lattice parameters. The associated volume changes vary from material to material. The widely used cathode material Li_xCoO_2 (LCO), for example, expands by about 5% during lithiation. [1]

So-called *zero-strain* (ZS) materials are characterized by very small volume changes during ionic charging and discharging. Therefore, they represent a promising class of materials for mechanically stable cycling, especially for solidstate batteries, in which the interface to a solid electrolyte is less flexible than in the case of liquid electrolytes. So far, however, only a few of these ZS materials are known. For the class of colquiriites, with molecular formula $\text{Li}_x\text{M}^{\text{IV}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$, individual compounds with ZS behavior have already been both experimentally synthesized and theoretically predicted [2,3]. Figure 1 shows the unit cell of the colquiriite structure exemplified by $\text{Li}_x\text{Ca}(\text{M},\text{M}')\text{F}_6$, for Li concentrations $x=0$ and $x=1$. The M cations are the electrochemically active cations that can change their oxidation state when the positively charged Li ions are incorporated or removed from the compound. M and M' can be different elements, as indicated in the figure. First, compounds of the Li_xCaMF_6 type were investigated. In the following, we discuss the volume changes when the Li concentration increases from $x=0$ to $x=1$. In addition to the Wyckoff positions 2c occupied by Li in Figure 1, there are further interstitial sites, which Li can occupy. Thus, concentrations of $x>1$ can also be achieved. This will be discussed in the outlook.

Fig. 1: $\text{Li}_x\text{Ca}(\text{M},\text{M}')\text{F}_6$ in the colquiriite structure for Li concentrations $x=0$ (left) and $x=1$ (right). The Li, Ca, M and M' cations are each octahedrally surrounded by F anions (yellow spheres). The Li ions are located at the Wyckoff positions 2c.

First, the ground state of the structures was determined. Different positions for Li as well as different magnetic states and arrangements were investigated. For this purpose, energy-volume curves were calculated with the DFT+U method to find the equilibrium volumes, i.e., the volumes at lowest energies.

All the materials considered have in common that the occupation of the Wyckoff position 2c by Li is energetically most favorable. With the exception of Ti and V, for which there can be no difference due to their number of electrons, there are two states, a low-spin and a high-spin state, for each element considered on the M sublattice. With respect to the energies, it makes no difference whether these moments are arranged ferro- or antiferromagnetically. For further considerations, the energetically lower magnetic state was selected for each individual structure and Li concentration.

The volume changes induced by lithiation were now calculated for the ground states. Figure 2 shows the volume changes of the unit cells (green line). Additionally shown are the expected changes in ionic radii of the M cations from M^{IV} to M^{III} (blue line) and the calculated volume changes of the M octahedra (red line). The three lines show a qualitatively similar behavior. This means that the volume change of the unit cell is significantly influenced by the volume change of the M octahedra, which in turn is determined by the changing oxidation state of the M-cations.

Before discussing the relationship between the "local" volume of the M-octahedra and the "global" volume of the unit cell, we will first explain the "S-shape" of the curves in Figure 2.

By inserting Li into the structure, the M cations formally gain one more electron ($\text{M}^{\text{IV}} \rightarrow \text{M}^{\text{III}}$). Depending on the spin state and already occupied orbitals, different orbitals are further occupied as a result. The 3d orbitals of the M cations are split in their octahedral environment into the three energetically lower t_{2g} orbitals and the two higher e_g orbitals. Formally, Ti^{IV} has no d electrons. During the transition from Ti^{IV} to Ti^{III} , one of the three t_{2g} orbitals is occupied first. For V, which has one electron more than Ti, the high-spin state is the energetically favorable one for both Li concentrations: at $x=0$ one t_{2g} orbital, and at $x=1$ two t_{2g} orbitals are occupied. Thus, it is energetically more favorable to occupy an additional t_{2g} orbital with an electron than to occupy an already singly occupied one twice. The same applies to the Cr containing colquiriite structure.

Fig. 2: Change in ionic radii between M^{IV} and M^{III} according to Shannon [4], the change in M-octahedral volume and the volume change of the whole unit cell.

Mn, like Ti, V and Cr, also has an energetically lower highspin state for both Li concentrations in the colquiriite structure. This means that an e_g orbital is now occupied with the extra electron. In contrast to the non-bonding t_{2g} orbitals, these form anti-bonding molecular orbitals [5], by the bond lengths between Mn and F are increased, and thus the M octahedron expands.

Figure 3 shows the orbital-projected densities of states for the 3d orbitals of Mn ions in $\text{Li}_x\text{CaMnF}_6$ for $x=0$ and $x=1$. The largest change from $x=0$ to $x=1$ occurs in the d_{z^2} orbital: Here, previously unoccupied states are becoming occupied. This orbital is an e_g orbital. This shows that the electron structure results are in good agreement with those expected from ligand field theory. The calculated magnetic moments (spin-up minus spin-down electrons) also show good agreement with the expected moments (formally: 3 [for $x=0$] or 4 [$x=1$] unpaired d electrons).

For Fe, the high-spin state is energetically lower for both Li concentrations, resulting in e_g orbitals being occupied in both the structures without and with Li. Even though a new e_g orbital is occupied, as in the case of Mn, there is less change in the ionic radius and octahedral volume of the Fe ion, since these were already larger previously due to an electron being already present in the e_g orbital for $x=0$.

The low values for $\text{Li}_x\text{CaCoF}_6$ can be explained by the fact that for $x=0$ the high-spin state, while for $x=1$ the low-spin state is energetically more favorable. This means that for $x=0$ both e_g orbitals are occupied, while for $x=1$ the 6 electrons occupy each of the three t_{2g} orbitals doubly, which can explain the small change in ionic radius and the associated lower values for local and global volume changes. The Co containing compound is therefore excluded from the discussion of general trends along the 3d series. Unfortunately, since no experimental data on

their magnetic states are available, it is not clear whether this "spin crossover" actually describes the ground state, or whether the DFT+U method results in an overstabilization of the *high-spin* state at $x=0$, as has been shown in the literature. [6]

Fig. 3: Projected density of states of 3d orbitals of Mn in $\text{Li}_x\text{CaMnF}_6$ for Li concentrations $x=0$ (left) and $x=1$ (right). The difference in occupied spin channels is indicated above the respective plots. The vertical dashed lines mark the position of the Fermi energy.

Ni (formally: 6 [Ni^{IV}] or 7 [Ni^{III}] d-electrons) exists in the low-spin state for both Li concentrations. Therefore, at $x=0$ all t_{2g} orbitals are doubly occupied and the additional electron at $x=1$ occupies one of the e_g orbitals. As in the case of Mn, this also leads to a larger volume change of the M octahedron.

While the octahedra around the M cations change their volume to different degrees depending on the element M, the volume of the octahedra around the Li ions becomes smaller. The Li ion reduces the electrostatic repulsion between the F-anions by its positive charge. However, the reduction of this volume is coupled with the expansion of the neighboring M-octahedra, since these octahedra share edges. This means that the size and the nature of the unit cell expansion are determined by the M-octahedra.

Table 1 summarizes the changes in the lattice parameters of the unit cells. The Ti, V, Cr, and Fe-containing structures shrink along the [10-10] and [01-10] directions (due to the reduction of the octahedral volumes around the Li ions) and expand along the [0001] direction. In contrast, the structures of the Mn and Ni containing compounds expand along all three directions, especially along the [0001] direction.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
a, b	-1.9	-1.3	-1.5	0.1	-1.6	-4.6	0.6
c	0.4	0.7	1.7	2.3	1.5	0.8	3.6

Table 1: Relative changes (in %) of the lattice parameters a (along [10-10]), b (along [01-10]) and c (along [0001]) of the Li_xCaMF_6 structures during lithiation from $x=0$ to $x=1$.

The two opposing local volume changes result in the volume of the unit cell changing in a range between -3.4 % and +1.2 %, with the exception of $\text{Li}_x\text{CaCoF}_6$.

To investigate whether $\text{Li}_x\text{Ca}(\text{M},\text{M}')\text{F}_6$ type structures with two different M cations can exhibit smaller volume changes, calculations were performed for $\text{Li}_x\text{Ca}(\text{Mn},\text{Fe})\text{F}_6$. The calculated volume change of the unit cell was 0.76 %. While this does not correspond to a linear interpolation between the volume changes of $\text{Li}_x\text{CaMnF}_6$ and $\text{Li}_x\text{CaFeF}_6$, it is between the corresponding two values. Further calculations with larger structural models should reveal the influences of the proportions and arrangement of the M cations relative

to each other. The trends along the 3d series also suggest other possible ZS cathode materials such as $\text{Li}_x\text{Ca}(\text{Fe},\text{Ni})\text{F}_6$.

It is planned to use the same approach for the transition between Li concentrations $x=1$ and $x=2$ in further studies. In the case of $\text{Li}_x\text{CaFeF}_6$, a volume change of about 9 % was determined from previous calculations, which differs significantly from the experimentally measured value of 0.5% [2]. The calculated volume expansion can be explained not only by the Fe octahedra becoming larger, but also by a compression of the Ca octahedra along the [0001] direction due to the additional Li cations. Here it is interesting to find out whether this effect occurs to the same extent for all M cations.

Entwicklung von sicheren und zyklentfesten Lithium-Metall basierten Batterien für den Einsatz in der Elektromobilität

S. Burger, P. Klose, W. Beichel, I. Krossing

Geldgeber: Vector Stiftung

Lithium-Metall wird aufgrund seiner Eigenschaften als potenzielles Anodenmaterial für zukünftige Batteriesysteme betrachtet. Lithium weist mit einer spezifischen Kapazität von 3860 mAh g^{-1} und einem Redoxpotential von $-3,04 \text{ V}$ vs. Normalwasserstoffelektrode ideale Voraussetzungen für Anwendungen im Batteriebereich auf. Insbesondere in der Elektromobilität könnten Lithium-Metall-Batterien (LMB) Verwendung finden, infolge einer zu erwartenden Verdoppelung der Energiedichten und der damit verbundenen Erhöhung der Reichweiten ($\text{LiB } 250 \text{ Wh kg}^{-1}$, LMB 500 Wh kg^{-1}). [1,2]

Im Rahmen des LIM-Mobil-Projektes wurde an der Aufbringung einer künstlichen Schutzschicht für Lithium-Metall-Anoden geforscht. Eine solche Schutzschicht wird auch als Solid Electrolyte Interphase (SEI) bezeichnet. Die Schutzschicht wird durch die Verwendung des Phosphorsäurederivats HBFEP gebildet, welches in einer flüssigen Lösung zur Reaktion mit der Lithium-Metall-Anode gebracht wird. Der Prozess entspricht dem einer Tauchbeschichtung, indem in 1,2 Dimethoxyethan (DME) gelöstes HBFEP als Beschichtungslösung verwendet wird.

Kommerziell erhältliche Lithiumfolien und Lithiumscheiben weisen herstellungsbedingt eine natürliche Oxidschicht auf. Typische Bestandteile einer solchen Oxidschicht sind LiOH , Li_2O , Li_2CO_3 und Kohlenwasserstoffe. In dieser basischen Umgebung reagiert die Brønsted-Säure HBFEP, in einem ersten Schritt, im Sinne einer Säure-Base-Reaktion mit den Bestandteilen der Oxidschicht. Daraus resultiert eine partielle bzw. vollständige Entfernung der Oxidschicht, womit das HBFEP als eine Art „chemischer Reiniger“ fungiert. Die Reaktion von HBFEP mit der Oxid-

schicht bzw. dem metallischen Lithium führt zur gleichzeitigen Bildung und Auftragung des korrespondierenden Lithiumsalzes LiBFEP auf der Lithiumoberfläche. In Abbildung 1 sind die Prozesse der Säurebehandlung schematisch dargestellt. Das LiBFEP bildet auf der Oberfläche des Lithiums ein Koordinationspolymer. Eigene Arbeiten zeigten die Li-Ionen-leitenden Eigenschaften des Koordinationspolymers.[3]

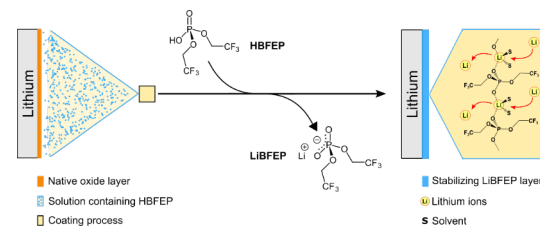


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Wirkweise von HBFEP auf der Lithiumoberfläche. Bei der Reaktion mit der natürlichen Oxidschicht wird gleichzeitig das LiBFEP gebildet, welches als Li-Ionen-leitende Schutzschicht fungiert. [4]

Für die Charakterisierung der Lithiumoberflächen wurden ausgiebige ATR-IR-Spektroskopie Messungen durchgeführt. Aufgrund der Eindringtiefe im μm -Bereich wurde eine Bulk-Analyse der Lithiumoberfläche angenommen. Die Messungen der beschichteten Lithiumscheiben erfolgten unmittelbar nach der Beschichtung in inerter Umgebung. In Abbildung 2 sind die ATR-IR-Spektren der verschiedenen Lithiumscheiben aufgetragen. Das Spektrum des unbehandelten Lithiums (pLi) zeigt intensive Banden zwischen 2854 cm^{-1} und 2954 cm^{-1} , welche charakteristisch für aliphatische C-H-Streckschwingungen sind. Diese Banden werden durch langkettige Kohlenwasserstoffe (z.B. Weißöl) verursacht und gelangen vermutlich durch Herstellungsprozesse der Lithiumscheiben auf die Oberfläche. Weitere Signale der Kohlenwasserstoffe finden sich bei 1467 , 1378 und 710 cm^{-1} . Das breite Signal bei 1524 cm^{-1} und der scharfe Peak bei 884 cm^{-1} sind charakteristisch für C-O-Streckschwingung von Li_2CO_3 . [5] Das scharfe Signale bei 3675 cm^{-1} ist typisch für die O-H-Streckschwingung von LiOH. Eine Behandlung mit DME (DME-Li) führt zum fast vollständigen Verschwinden der aliphatischen C H Schwingungen und des scharfen Signals bei 3675 cm^{-1} , welches der O-H-Streckschwingung von LiOH zugeordnet wird. Zusätzliche Signale konnten durch die DME-Behandlung nicht beobachtet werden. Die Säurebehandlung mit HBFEP (0.05 HBFEP) führt wiederum zum Verschwinden der Signale der natürlichen Oxidschicht. Gleichzeitig findet man einige neue Signale im Bereich zwischen $1500\text{--}850\text{ cm}^{-1}$. Ein Vergleich mit dem Referenzspektrum von LiBFEP zeigt eine große Übereinstimmung der neuen Signale mit dem [BFEP]⁻-Anion. Des Weiteren lässt sich auch eine Abhängigkeit der Signalintensitäten zu der Konzentration der Beschichtungslösung erkennen. Höhere Konzentrationen an HBFEP führen zu größeren Signalintensitäten der [BFEP]⁻ zugeordneten Signale.

Insgesamt stützen die ATR-IR-Spektren die oben gemachten Annahmen bezüglich der Wirkweise der Säurebeschichtung.

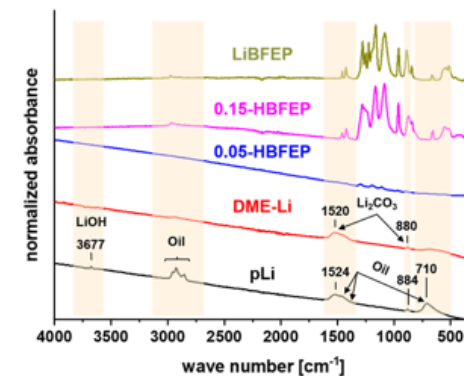


Abbildung 2: ATR-IR-Spektren der verschiedenen Lithiumscheiben. Unbehandeltes Lithium (pLi, schwarz), mit DME gewaschenes Lithium (DME-Li), beschichtetes Lithium (0.05-HBFEP und 0.15-HBFEP), Referenzspektrum LiBFEP.[4]

Zur Charakterisierung des äußersten Bereichs der Lithiumoberfläche wurde die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) gewählt. In Abbildung 3 ist die Verteilung der verschiedenen Verbindungen auf der Lithiumoberfläche aufgetragen. Die XPS-Analyse der pLi und der DME-Li Proben zeigen, dass die Oberflächenzusammensetzung von Li_2CO_3 und LiOH dominiert wird und einen Anteil von ca. 60 % besitzen. Für die säurebehandelten Proben 0.05-HBFEP und 0.15-HBFEP ergibt sich hingegen ein anderes Bild. Der Anteil an LiBFEP steigt von 38 % (0.05-HBFEP) auf 65 % (0.15-HBFEP) an. Gleichzeitig sinkt der Anteil von Li_2CO_3 und LiOH von 61 % (pLi) auf 30 % (0.05-HBFEP) und sogar auf 7 % (0.15-HBFEP) ab. Es kann auch ein Zusammenhang zwischen der Konzentration der Beschichtungslösung und des Anteils an LiBFEP beobachtet werden. Des Weiteren findet man einen zusätzlichen Anteil an Li_2O auf der Oberfläche der HBFEP-Proben. Das aktuell akzeptierte Modell für die natürliche Oxidschicht beschreibt eine innere Li_2O -Schicht mit einer Dicke von 1–10 nm und eine äußere Schicht mit einer Dicke von 10–30 nm, bestehend aus Li_2CO_3 und LiOH.[5] Unter Einbeziehung der Eindringtiefe der XPS-Methode von 5–10 nm bedeutet das Auftreten von Li_2O die bevorzugte Entfernung der äußeren Li_2CO_3 /LiOH-Schicht. Zusätzlich findet man auf der Oberfläche der HBFEP-Proben einen gewissen Anteil an LiF vor, welches der partiellen Zersetzung von LiBFEP entstammen könnte. Die Zersetzung könnte beispielsweise über eine reduktive Eliminierung ablaufen.

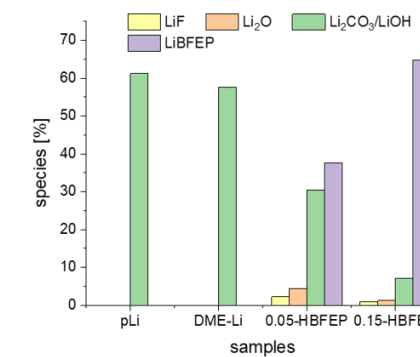


Abbildung 3: Relative Mengen von Li_2O , Li_2CO_3 / LiOH , LiF und LiBFEP auf den Lithiumoberflächen der verschiedenen Proben. Erstellt aus den XPS-Messungen.[4]

Nach dem die morphologischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung der gebildeten Schutzschicht untersucht worden sind, wurden die Auswirkungen der Schutzschicht auf die Zyklierbarkeit von Lithiumelektroden untersucht. Abbildung 4 zeigt die elektrochemische Zyklierung von Li–Li symmetrischen Knopfzellen von behandelten und unbehandelten Lithiumelektroden, aufgetragen ist die Entwicklung der Überpotentiale gegen die Zeit. Als Modell-Elektrolyt wurde eine 1 M Lösung von LiOTf in TEGDME verwendet (OTf = OSO_2CF_3). Bei diesen Zyklierungen wurde das Abscheidungs- und Auflösungsverhalten der Lithiumelektroden untersucht, womit eventuelle Unterschiede im Zyklierungsverhalten leicht sichtbar gemacht werden können. Die Zellen mit den unbehandelten Lithiumelektroden (pLi) zeigen sofort nach Beginn der Zyklierung ein Ansteigen der Überpotentiale. Im weiteren Verlauf der Zyklierung beschleunigt sich der Anstieg der Überpotentiale immer schneller. Die Zellen mit den unbehandelten Lithiumelektroden erreichen nach 78 Zyklen die gewählte Potentialgrenze von 3 V. Die Zellen mit den säurebehandelten Lithiumelektroden (0.05-HBFEP, 0.15-HBFEP) zeigen zu Beginn der Zyklierung flache und homogene Überpotentiale, welche über einen langen Zeitraum der Zyklierung stabil bleiben. Erst nach ca. 450 h ist ein langsames Ansteigen der Überpotentiale erkennbar. Für HBFEP-beschichtete Zellen wird die Zyklierung nach 251 Zyklen (0.05-HBFEP) und nach 284 Zyklen (0.15-HBFEP) gestoppt. Die Säurebehandlung mit HBFEP ermöglicht somit eine Lebensdauerverlängerung um das 3,2-fache bzw. 3,6-fache gegenüber den unbehandelten Lithiumelektroden (pLi). Die bereits zu Beginn der Zyklierung deutlich niedrigeren Überpotentiale der behandelten Zellen deuten generell auf eine verbesserte Leitfähigkeit an der Elektrodengrenzfläche und einen verbesserten Ladungsdurchtritt hin. Der flache Verlauf der Überpotentiale, während der weiteren Zyklierung, weist auf eine verminderte Reaktion des Lithiums mit dem Elektrolyten hin, infolge einer homogenen Abscheidung und Auflösung von Lithium. Unbeschichtete Lithiumelektroden zeigen eine große Reaktivität mit dem Elektrolyten aufgrund einer fehlenden stabilen SEI. Die Folgen sind

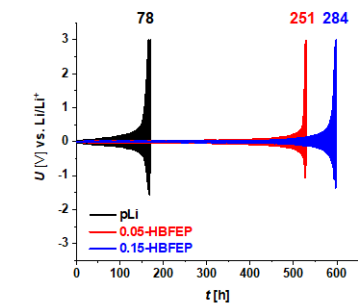


Abbildung 4: Spannungs-Zeit-Diagramm von Li Li symmetrischen Zellen ($0,1 \text{ mA cm}^{-2}$), Vergleich von unbehandelten (pLi) und behandelten (0.05-HBFEP, 0.15-HBFEP) Lithiumelektroden. Die Zahlen oberhalb der Potentialverläufe geben die Zyklenanzahl bis zum Erreichen der Spannungsgrenze 3 V an.[4]

Zusammenfassend konnten die Wirksamkeit der Säurebehandlung bzw. die Auftragung einer künstlichen SEI anhand der morphologischen Eigenschaften und den elektrochemischen Messungen bestätigt werden. Die elektrochemischen Messungen weisen nicht nur auf eine Li-Ionenleitende Schicht hin, sondern lassen vermuten, dass die künstlich aufgetragene und auf LiBF₄ aufbauende Schutzschicht sich der variierenden Morphologie anpassen kann und im Falle eines Aufbrechens der Schicht, gewisse selbstheilende Fähigkeiten vorhanden sind, aufgrund der Eigenschaften des Koordinationspolymers.

Die bisherigen Arbeiten wurden allesamt in einem Modellsystem durchgeführt, d.h. es wurden dicke Lithiumscheiben (450 μm) für die verschiedenen Experimente verwendet sowie speziell bei elektrochemischen Messungen große Elektrolytmengen eingesetzt. Für kommerzielle Anwendungen, bei denen die gravimetrische- und volumetrische Energiedichte entscheidend sind, müssen die Zellparameter entsprechend angepasst werden. Daher werden weitere Arbeiten mit einer 48 μm dicken Lithiumfolie durchgeführt. Insgesamt können ähnliche Beobachtungen wie bei den dicken Lithiumscheiben gemacht werden. Diverse analytische Methoden wie (ATR-IR, XPS; ToF-SIMS) zeigen die Abtragung der natürlichen Oxidschicht und die Auftragung einer künstlichen Schutzschicht. Des Weiteren können spezielle elektronenmikroskopische Untersuchungen den lebensdauerverlängernden Effekt der Beschichtung auch morphologisch aufzeigen. Die beschichtete Lithiumfolie weist auch nach der Zyklierung noch eine intakte Struktur auf, im Vergleich zu den unbeschichteten Elektroden. Erste elektrochemische Messungen bestätigen auch in Li-Li symmetrischen Zellen eine Lebensdauerverlängerung der Beschichtung von

86 %, bei gleichzeitiger Verwendung eines kommerziellen carbonatbasierten Elektrolyts, Reduktion der Elektrolytmenge, eine 10-fache höhere Stromdichte und eine 10-fache größere Menge an abgeschiedenem und aufgelöstem Lithium pro Zyklus. Weitere elektrochemische Messungen werden mit LMB-Vollzellen unter Verwendung von kommerziellen Übergangsmetalloxid-Kathoden durchgeführt. Die Vollzellen werden auch in einem angepassten Setup getestet. Die elektrochemischen Messungen zeigen im besten Fall eine dreifache Lebensdauerverlängerung durch die Beschichtung. Die Wirksamkeit der künstlichen Schutzschicht kann daher unter realitätsnahen Bedingungen bestätigt werden.[6]

LITERATUR

- [1] T. Placke, R. Kloepsch, S. Dühnen, M. Winter, J. Solid State Electrochem. 2017, 21, 1939-1964
- [2] B. Liu, J.G. Zhang, W. Xu, Joule 2018, 2, 833-845
- [3] M. Schleep, S. Reininger, P. Eiden, P. Klose, C. Schulz, H. Scherer, S. Laule, S. Bodendorfer, M. Schmidt, A. Garsuch, I. Krossing, ChemElectroChem 2016, 3, 774
- [4] W. Beichel, J. Skrotzki, P. Klose, Ch. Njel, B. Butschke, S. Burger, L. Liu, R. Thomann, Y. Thomann, D. Biro, S. Thiele, I. Krossing, An Artificial SEI Layer Based on an Inorganic Coordination Polymer with Self-Healing Ability for Long-Lived Rechargeable Lithium-Metal Batteries, Batteries & Supercaps 2022, 5, e202100347
- [5] C. Naudin, J. L. Bruneel, M. Chami, B. Desbat, J. Grondin, J. C. Lassègues, L. Servant, J. Power Sources 2003, 124, 518
- [6] S. Burger, J. Skrotzki, J. Büttner, P. Klose, A. Welle, Ch. Njel, W. Beichel, A. Fischer, I. Krossing Publikation in Vorbereitung, 2023

Development of safe and long-lived Lithium-Metal based batteries for use in automotive applications

S. Burger, P. Klose, W. Beichel, I. Krossing

Funding: Vector Stiftung

Lithium metal is considered as a potential anode material for future battery systems due to its properties. With a specific capacity of 3860 mAh g^{-1} and a redox potential of -3.04 V vs. Normal Hydrogen Electrode, lithium is ideally suited for applications in the battery sector. In particular, Lithium-Metal-Batteries (LMB) could be used in automotive application, as a result of an expected doubling of energy densities, which also means an increase of the driving range (LIB 250 Wh kg^{-1} , LMB 500 Wh kg^{-1}).[1,2]

Within the LIM-Mobil project, we worked on the application of an artificial protective layer for Lithium-Metal-Anodes (LMA). These protective layers are called Solid Electrolyte Interphase (SEI). The protective layer is formed by using the phosphoric acid derivate HBFEP, which reacts in a liquid solution with the LMA. The process is like a dip-coating process, the coating solution consists of dissolved HBFEP in 1,2-Dimethoxyethane (DME).

Commercially available lithium foils and lithium discs exhibit a natural oxide layer due to the manufacturing process. Typical components of the oxide layer are LiOH, Li_2O , Li_2CO_3 and hydrocarbons. Such a basic surface film will react with the Brønsted acid HBFEP in an acid-base reaction. The full or partial removal of the native oxide layer qualifies the compound HBFEP as a chemical cleaning agent. The reaction of HBFEP with the oxide layer and metallic lithium leads to a simultaneous formation and deposition of the corresponding lithium salt on the surface. Figure 1 shows schematically the process of the acid treatment. The LiBFEP forms a coordination polymer on the surface of lithium. Previous work already showed the exceptional Li-ion conducting properties of the coordination polymer.[3]

Figure 1: Schematic representation demonstrating the mode of operation using HBFEP as deposition reagent. Upon reaction with the native oxide layer, LiBFEP is formed. The latter acts as a Li-ion conducting protective artificial SEI layer.[4]

For the characterization of the lithium surfaces, extensive ATR-IR spectroscopy measurements were performed. Its penetration depth is in the μm range and is considered here as a bulk analysis of the modified lithium surfaces. The measurements of the coated lithium discs were taken immediately after coating in an inert environment. Figure 2 shows the ATR-IR spectra of the different lithium discs. The pristine Li surface (pLi) exhibits intense bands between 2854 and 2954 cm^{-1} , characteristic for aliphatic C-H stretching vibrations. These peaks most probably stem from long-chain hydrocarbons, (e.g. paraffine oil) and get on the surface due to production-related processes. The corresponding signals of the CH_2 bending vibrations are visible as shoulders at 1467 , 1378 and at 710 cm^{-1} . The broad peak at 1524 cm^{-1} and the single sharp one at 884 cm^{-1} are characteristic for the C-O stretching vibrations of Li_2CO_3 . [5] The sharp peak at 3675 cm^{-1} corresponds to the O-H stretching vibration of LiOH. The treatment of lithium with DME results in an almost disappearance of the aliphatic C-H vibrations and of the sharp LiOH band at 3675 cm^{-1} . Additional signatures of the DME treatment were not observed. Application of a 0.05 M HBFEP-solution to lithium leads almost to the disappearance of all bands characteristic for the native oxide layer. At the same time, bands characteristic for the $[\text{BFEP}]^-$ anion $1500\text{--}850 \text{ cm}^{-1}$ appear. A comparison of the reference spectra of LiBFEP shows that the acid treatment produces the main signatures of LiBFEP respectively of the $[\text{BFEP}]^-$ anion. Furthermore, a dependency of

the signal intensities with the concentration of the coating solution can also be seen. With increasing HBFEP concentration, the signal intensities assigned to LiBFEP grow. Overall, ATR-IR spectra support the assumptions made above regarding the mode of operation of the acid coating.

Figure 2: ATR-IR spectra of the different lithium discs. Untreated lithium (pLi), DME washed lithium (DME-Li), coated lithium (0.05-HBFEP and 0.15-HBFEP), reference spectra LiBFEP.[4]

For probing the outer surface of the lithium, X ray photoelectron spectroscopy (XPS) was chosen. Figure 3 shows the calculated Li-surface species-distribution for all samples. The XPS analyses of the pLi and DME-Li samples reveal that the surface composition is dominated by Li_2CO_3 and LiOH of about 60 %. Within the HBFEP-treated samples, the amount of LiBFEP increases from 38% (0.05-HBFEP) to 65% (0.15-HBFEP). At the same time, the total amount of Li_2CO_3 and LiOH decreased from 61% (pLi) to 30% (0.05-HBFEP) and even 7% (0.15-HBFEP). A dependency between the concentration of the coating solution and the amount of LiBFEP can be seen again. Furthermore, additional signals assigned to Li_2O are visible on the surface of the HBFEP samples. The currently accepted model for the native oxide layer on lithium bases on an inner Li_2O layer with thicknesses of 1–10 nm and an outer LiOH/ Li_2CO_3 layer with thicknesses of 10–30 nm. When considering the XPS penetration depth of 5–10 nm, the occurrence of Li_2O points to the predominant removal of the outer $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}$ layer. Additionally, one can find a certain amount of LiF on the surface of the HBFEP samples, which most probably stems from a partial decomposition of LiBFEP on the Li-metal surface. The decomposition could, for example, take place via reductive elimination.

Figure 3: relative amounts of Li_2O , Li_2CO_3 / LiOH, LiF and LiBFEP species on the Li surfaces from XPS measurements of the different samples.[4]

After having investigated the morphological features of the deposited layer and its chemical constitution, its impact on the cyclability of Lithium was examined. Figure 4 shows the effects of differently treated lithium electrodes in Li-Li symmetrical model coin-cell tests in a voltage-time (U - t) diagram. As a model electrolyte, a 1 M LiOTf solution in TEGDME was selected (OTf = OSO_2CF_3). These cell experiments simulate the plating and stripping processes of lithium during battery operation, which is a simple way to identify differences in the cycling behavior. The cells with uncoated lithium electrodes (pLi) show right after the beginning of the cycling a rapid increase of the overpotentials. During the ongoing cycling, the overpotentials rise more rapidly. According to Figure 4, pristine lithium cells already fail after 78 cycles by reaching the cutoff voltage of 3 V . The cells with treated lithium electrodes (0.05-HBFEP, 0.15-HBFEP) show flat and homogeneous overpotentials, which remain stable over a long period of time. One can see a slight increase of the overpotentials after 450 h. The cycling of

the HBFEP treated electrodes is stopped after 251 cycles (0.05-HBFEP) and 284 cycles (0.15-HBFEP) until the cutoff voltage is reached. This corresponds to 3.2- and 3.6-fold prolongation of the cell lifetime. The overpotentials of the HBFEP treated lithium electrodes are rather flat at the beginning of the cycling, thus suggesting a higher conductivity and an improved charge carrier passage at the electrode interphase. The stable overpotentials also indicate a reduced reactivity of the lithium with the electrolyte due to a beneficial lithium plating/stripping capability. Uncoated lithium electrodes show a large reactivity with the electrolyte, because of an unstable SEI. The consequences are depletion of electrolyte, decomposition of the electrodes and formation of reactive lithium structures. Cycling data of HBFEP-treated lithium electrodes support the assumption of an artificial Li-ion conducting SEI. The artificial SEI benefits from the coordination polymer LiBFEP and its adaptive and self-healing properties.

Figure 4: Voltage-time diagrams of Li-Li-symmetrical cells at 0.1 mA cm^{-2} (0.1 mAh cm^{-2}) with pristine Li (pLi) and lithium treated with a 0.05 M (0.05-HBFEP) or a 0.15 M (0.15-HBFEP) HBFEP-DME solution; Overall course of the cell tests until the voltage cutoff of 3 V was reached. The inserted numbers above the curves correspond to the cycle lifetime.[4]

In summary, the effectiveness of the acid treatment and the application of an artificial SEI could be confirmed both, based on morphological properties and electrochemical measurements. Cycling data not only indicate an Li-ion conducting layer, but also suggest that the artificially applied layer can adapt to the varying lithium morphology, and in case of layer rupture, a self-healing of the layer seems possible, due to the properties of the LiBFEP.

The mentioned work in this report was performed in a model system i.e., thick lithium discs ($450 \mu\text{m}$) were used for the experiments. Large amounts of electrolyte were used for electrochemical measurements especially. For commercial applications, where gravimetric and volumetric energy density are crucial, the cell parameters must be adjusted properly. Therefore, further work is carried out with a thin lithium foil ($48 \mu\text{m}$). Overall, we can make similar observations as with the thick lithium discs. Several analytical methods such as ATR-IR, XPS and ToF-SIMS show the removal of the natural oxide layer and the application of an artificial SEI. Furthermore, electron microscopic examinations can also morphologically reveal the life-extending effect of the coating. The coated lithium foil shows an intact structure even after cycling, in comparison to the deterioration of the uncoated lithium foil. Initial cell tests of the HBFEP treated lithium foil show a prolonging of the cell's lifetime of 86 %, while using a commercial carbonate-based electrolyte, reduced amount of electrolyte, 10-fold increased current density and a 10 times higher amount of lithium deposited and stripped per cycle. Further electrochemical measurements are performed with LMB full cells, using commercial transition

metal oxide cathodes. The setup is adjusted regarding realistic conditions. The cycling data shows a threefold extension of the cell's lifetime in the best case, due to the coating on the lithium foil. Therefore, the effectiveness of the artificial SEI can also be confirmed under realistic conditions.

Organische Photovoltaik für autonome vernetzte Sensoren und Internet of Things

D. Müller^{1,2}, L. Campos Guzmán², E. Jiang^{1,2},
B. Zimmermann², M. Kohlstädt^{1,2}, U. Würfel^{1,2}

¹ Freiburger Materialforschungszentrum FMF,
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg,
Stefan-Meier-Str. 21, 79104 Freiburg

² Fraunhofer-Institut für Solare
Energiesysteme ISE, Heidenhofstr. 2,
79110 Freiburg

KOOPERATIONSPARTNER

- Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
- Fraunhofer-Institut für Solar Energiesysteme ASCA GmbH
- endiio GmbH

Im Rahmen des vom BMWK geförderten Vorhabens „ORGANAUT“ wurden am FMF organische Solarzellen zielgerichtet weiterentwickelt und angepasst um Sensoren, Datenlogger und andere elektronische Kleingeräte auch bei schwachen Lichtverhältnissen mit elektrischer Energie zu versorgen. Dabei steht insbesondere die Anwendung in Innenräumen unter künstlicher Beleuchtung im Fokus. Durch die Verwendung von OPV wird eine Verlängerung der Nutzungsdauer und damit auch eine Vermeidung bzw. Verringerung von Batteriewechseln angestrebt, um sowohl die Umweltbilanz zu verbessern als auch Kosten einzusparen. Ein entscheidender Vorteil von OPV im Vergleich zu klassischen Technologien ist hierbei die einfache Integrierbarkeit direkt in die Außenhülle der elektronischen Gerätschaften. Darüber hinaus sind organische Solarzellen aufgrund ihrer typischerweise größeren Bandlücke bestens für den Einsatz in Innenräumen mit den dort herrschenden Beleuchtungsbedingungen geeignet. Allerdings müssen die Solarzellen aufgrund der geringen Lichtintensität extrem hohe Parallelwiderstände aufweisen, da sonst signifikante Spannungsverluste auftreten.

Ziel des am FMF durchgeführten Teilvorhabens war es daher, organische Solarzellen mit einem Zellstapel zu entwickeln, der kostengünstig herzustellen und auf größere Flächen skalierbar ist und außerdem einen äußerst hohen Parallelwiderstand aufweist. Um die Ziele zu erreichen

wurde die Eignung einiger neuer vielversprechender Absorbermaterialien für Schwachlichtanwendungen untersucht. Die Materialien wurden sowohl in Zellaufbauten basierend auf einer transparenten ITO-Elektrode sowie im Zusammenspiel mit ITO-freien Elektrodensystemen getestet (Abb. 1).

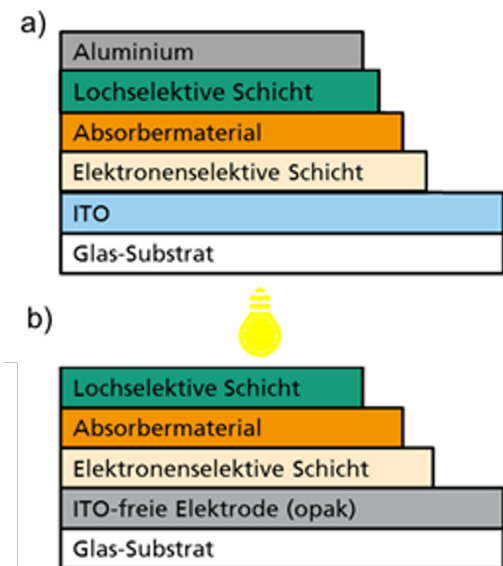


Abb. 1: Schematischer Aufbau organischer Solarzellen basierend auf (a) einer ITO-Elektrode sowie (b) einem ITO-freien Elektrodensystem. Die Richtung, aus der die Zellen beleuchtet werden, ist mit dem Glühlampensymbol dargestellt.

Durch stetige Optimierung des Zellstapels konnte mit dem Materialsystem PM6:GS-ISO unter Kunstlichtbeleuchtung (500 Lux, kaltweiße LED) ein Wirkungsgrad von 20.8% erreicht werden (Abb. 2). Dies stellt den bisher höchsten von uns erreichten Wirkungsgrad dar.

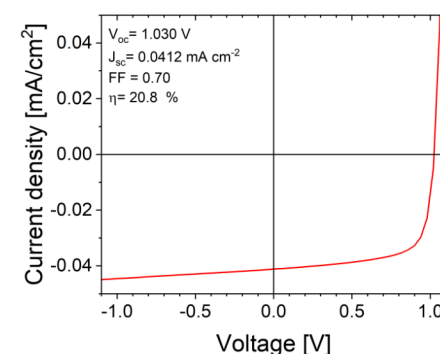


Abb. 2: Strom-Spannungskennlinie einer starren (Glas) ITO-basierten 0.1 cm² OPV Zelle mit PM6:GS-ISO als Absorbermaterial. Gemessen unter 500 lux kaltweißem LED-Spektrum. Zellstack: ITO/PEDOT-AI (4083)/Absorber/PFN-Br/Ag

Zur Untersuchung des Einflusses des Parallelwiderstands auf den Wirkungsgrad von organischen Solarzellen unter Schwachlichtbedingungen wurden experimentelle und numerische Analysen durchgeführt. Der Parallelwiderstand ist eine für den Betrieb unter geringen Bestrahlungsstärken extrem wichtige Größe, wie sich in Abb. 3 gut erkennen lässt. Hierfür wurden auf der Grundlage des Shockley-Queisser Modells der Einfluss des Parallelwiderstands auf den Wirkungsgrad für unterschiedliche Beleuchtungsquellen und -intensitäten numerisch simuliert. Es wird deutlich, dass bei Bestrahlung mit „1 Sonne“ (AM1.5G) bereits Werte von $R_p > 103 \Omega\text{cm}^2$ ausreichend sind, während für die niedrigen Lichtintensitäten von 500 bzw. 100 lux Werte $> 105 \Omega\text{cm}^2$ bzw. $> 106 \Omega\text{cm}^2$ benötigt werden.

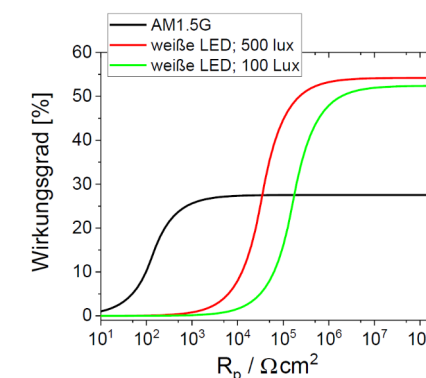


Abb. 3: Simulierter Wirkungsgrad als Funktion des Parallelwiderstands für AM1.5G („1 Sonne“) sowie für weiße LEDs als Bestrahlungsquelle bei verschiedenen Intensitäten.

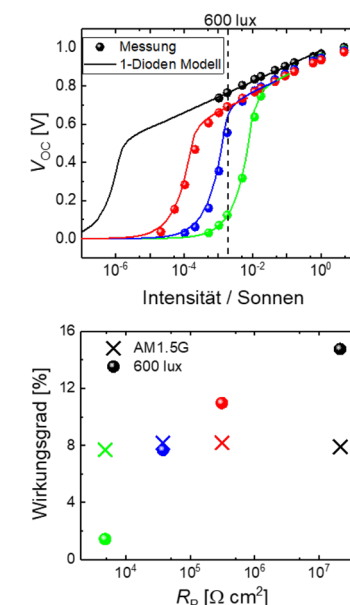


Abb. 4: oben: Offene Klemmenspannung als Funktion der Bestrahlungsintensität (Symbole) und Fit mittels 1-Diodenmodell mit experimentell bestimmten Werten für R_P (Linie). unten: Wirkungsgrad vs Parallelwiderstand für AM1.5G (Kreuze) und Leuchtstoffröhre (Symbole).

Experimentell wurden Parallelwiderstände aus den im Dunkeln aufgenommenen Strom-Spannungskennlinien bestimmt. Anschließend wurde die offene Klemmenspannung der Proben über mehr als 5 Größenordnungen der Lichtintensität gemessen und ein Fit mittels eines 1-Diodenmodells mit dem zuvor ermittelten Wert für den jeweiligen Parallelwiderstand erstellt. Wie in Abb. 4 (oben) zu sehen ist, passen die Ergebnisse hervorragend zusammen. Weiter ist im unteren Teil der Abbildung der Wirkungsgrad gegen den Parallelwiderstand aufgetragen. Während die Ergebnisse für AM1.5G im dargestellten Bereich konstant sind, ergibt sich bei 600 lux ein logarithmischer Zusammenhang. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie, wie der Vergleich mit Abb. 3 zeigt.

Für Lebensdaueruntersuchungen wurden ITO-freie organische Solarzellen basierend auf PV-X Plus in dem in Abb. 1b) gezeigten Zellstapel hergestellt und verkapselt. Die Alterung selbst fand bei einer Beleuchtung von 850, 2.000, 13.000 und 50.000 lux kalt weißem LED-Licht im Kurzschluss (J_{sc}) und unter offenen Klemmen (V_{oc}) statt. Zur Überprüfung der Leistungsevolution der Zellen wurden diese der Alterungskammer in Abständen entnommen und ihr Wirkungsgrad bei 500 Lux bestimmt. Abb. 5 zeigt die Evolution des Wirkungsgrads der Solarzellen in Abhängigkeit der eingestrahelten Photonendosis, die proportional zur Alterungsdauer ist. Durch diese Auftragung ist ein Vergleich der Alterung unter unterschiedlichen Beleuchtungsstärken möglich.

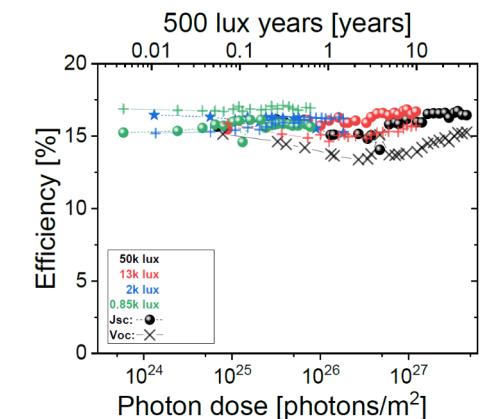


Abb. 5: Wirkungsgradverlauf über die Zeit einer starren, verkapselten ITO-freien 1.1 cm² OPV Zelle mit PV-X plus als Absorbermaterial, gemessen unter 500 lux kaltweißem LED-Spektrum. Alterung unter 850, 2.000, 13.000 und 50.000 lux kaltweißem LED-Licht im Kurzschluss (J_{sc}) und unter offenen Klemmen (V_{oc}). Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Beleuchtungsstärke in eine Photonendosis umgerechnet. Die zugehörige Realzeit für eine 500 lux Beleuchtung ist auf der oberen X-Achse angegeben.

Es zeigte sich, dass sich der Wirkungsgrad der Solarzellen unabhängig von der Beleuchtungsstärke während der Alterung nur unwesentlich ändert und die Zellen keinen Wirkungsgradverlust im beobachteten Zeitraum aufweisen (Abb. 6).

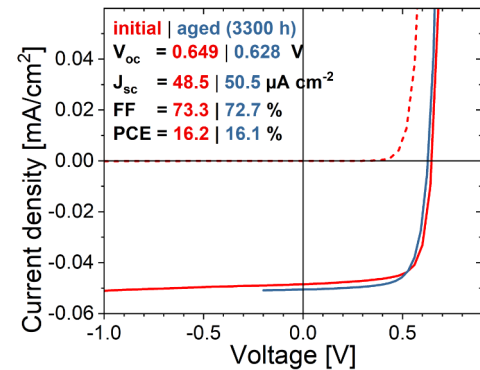


Abb. 6: IV-Kurve und Photovoltaikparameter einer der untersuchten Solarzelle direkt nach der Herstellung sowie zum letzten Messzeitpunkt nach Alterung unter kontinuierlicher Beleuchtung.

Bei der Alterung unter 50.000 Lux Beleuchtung wurde im Testzeitraum eine Photonendosis eingestrahlt, die einer kontinuierlichen Beleuchtung von 500 Lux über einen Zeitraum von 13 Jahren entspricht. Daher kann davon ausgegangen werden, dass unter Ausschluss weiterer Stressoren (z.B. Feuchte, Hitze, Erschütterung) eine Lebensdauer der Solarzellen über diesen Zeitraum realistisch ist und die Ansprüche im Bereich der IoT-Sensoren erfüllt werden.

Zur Vorbereitung auf die Herstellung der Indoor-OPV Module durch den Projektpartner Fraunhofer ISE und die Integration der Module in IoT-Sensoren von endiio wurden ITO-freie Solarzellen basierend auf PV-X Plus mit einer deutlich vergrößerten Zellfläche (1.1 cm²) hergestellt. Vor der Alterung wurden die Zellen mittels eines Silikon-Tapes, Epoxy-Klebstoff und einer Glasplatte verkapselt und die Stabilität der Zellen untersucht (Abb. 7) und auch hier äußerst vielversprechende Stabilitäten gezeigt werden.

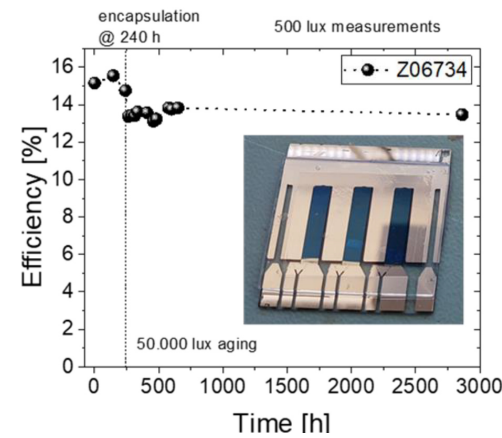


Abb. 7: Wirkungsgradverlauf einer organischen Solarzelle mit dem Zellstapel AZO/Al/AZO/PV-X Plus/HTL-X/HTL5 während kontinuierlicher Beleuchtung mit 50.000 Lux. Der Wirkungsgrad wurde bei einer Beleuchtung von 500 Lux bestimmt. Das Foto zeigt ein entsprechend verkapseltes Substrat mit drei organischen Solarzellen (blaue Streifen).

LITERATUR

- [1] Müller, D., Campos Guzmán, L., Jiang, E., Zimmermann, B. and Würfel, U. (2022), ITO-Free Indoor OPV Modules from Nonhalogenated Solvents. Sol. RRL, 6: 2200175. <https://doi.org/10.1002/solr.202200175>

Organic photovoltaics for autonomous networked sensors and Internet of Things

D. Müller^{1,2}, L. Campos Guzmán², E. Jiang^{1,2}, B. Zimmermann², M. Kohlstädt^{1,2}, U. Würfel^{1,2}

¹ Freiburger Materialforschungszentrum FMF, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Stefan-Meier-Str. 21, 79104 Freiburg

² Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Heidenhofstr. 2, 79110 Freiburg

Cooperation partners

- Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
- Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ASCA GmbH
- endiio GmbH

As part of the "ORGANAUT" project funded by the BMWK, organic solar cells were further developed and adapted at the FMF to supply sensors, data loggers and other small electronic devices with electrical energy even in low light conditions. In particular, the focus is on indoor applications under artificial lighting. The use of OPVs is aimed at extending the service life and thus avoiding or reducing the number of battery replacements in order to both improve the environmental balance and save costs. A decisive advantage of OPV compared to conventional technologies is that they can be easily integrated directly into the ou-

ter shell of electronic devices. In addition, organic solar cells are ideally suited for use indoors with the lighting conditions prevailing there due to their typically larger bandgap. However, due to the low light intensity, the solar cells must have extremely high parallel resistances, otherwise significant voltage losses will occur.

The aim of the sub-project carried out at FMF was therefore to develop organic solar cells with a cell stack that is inexpensive to manufacture and scalable to larger areas and also has extremely high parallel resistance. To achieve the goals, the suitability of some new promising absorber materials for low-light applications was investigated. The materials were tested both in cell setups based on a transparent ITO electrode and in interaction with ITO-free electrode systems (Fig. 1).

Fig. 1: Schematic structure of organic solar cells based on (a) an ITO electrode and (b) an ITO-free electrode system. The direction from which the cells are illuminated is shown by the incandescent lamp symbol.

Through continuous optimization of the cell stack, an efficiency of 20.8% was achieved with the PM6:GS-ISO material system under artificial light illumination (500 lux, cool white LED) (Fig. 2). This represents the highest efficiency we have achieved to date.

Fig. 2: Current-voltage characteristics of a rigid (glass) ITO-based 0.1 cm² OPV cell with PM6:GS-ISO as absorber material. Measured under 500 lux cool white LED spectrum. Cell stack: ITO/PEDOT-AI (4083)/absorber/PFN-Br/Ag

Experimental and numerical analyses were carried out to investigate the influence of parallel resistance on the efficiency of organic solar cells under low-light conditions. The parallel resistance is an extremely important parameter for operation under low irradiance conditions, as can be well seen in Fig. 3. For this purpose, based on the Shockley-Queisser model, the influence of the parallel resistance on the efficiency was numerically simulated for different illumination sources and intensities. It becomes clear that for irradiation with "1 sun" (AM1.5G) values of $R_p > 103 \Omega\text{cm}^2$ are already sufficient, while for the low light intensities of 500 and 100 lux values $>105 \Omega\text{cm}^2$ and $>106 \Omega\text{cm}^2$ are required, respectively.

Fig. 3: Simulated efficiency as a function of parallel resistance for AM1.5G ("1 sun") and for white LEDs as irradiance source at different intensities.

Fig. 4: Top: Open terminal voltage as a function of irradiance (symbols) and fit using 1-diode model with experimentally determined values for R_p (line). bottom: Efficiency vs parallel resistance for AM1.5G (crosses) and fluorescent tube (symbols).

Experimentally, parallel resistances were determined from the current-voltage characteristics recorded in the dark. Then, the open terminal voltage of the samples was measured over more than 5 orders of magnitude of light intensity and a fit was made using a 1-diode model with the previously determined value for each parallel re-

sistor. As can be seen in Fig. 4 (top), the results fit together excellently. Further, in the lower part of the figure, the efficiency is plotted against the parallel resistance. While the results for AM1.5G are constant in the range shown, a logarithmic relationship is obtained at 600 lux. This is in very good agreement with theory, as shown by comparison with Fig. 3.

For lifetime studies, ITO-free organic solar cells based on PV-X Plus were fabricated and encapsulated in the cell stack shown in Fig. 1b). The aging itself took place under illumination of 850, 2,000, 13,000 and 50,000 lux cool white LED light in short circuit (J_{sc}) and under open terminal (V_{oc}). To verify the power evolution of the cells, they were removed from the aging chamber at intervals and their efficiency was determined at 500 lux. Fig. 5 shows the evolution of the efficiency of the solar cells as a function of the irradiated photon dose, which is proportional to the aging time. This plot allows a comparison of the aging under different illumination levels.

Fig. 5: Efficiency curve over time of a rigid encapsulated ITO-free 1.1 cm² OPV cell with PV-X plus as absorber material, measured under 500 lux cool white LED spectrum. Aging under 850, 2,000, 13,000 and 50,000 lux cool white LED light in short circuit (J_{sc}) and under open terminal (V_{oc}). For better comparability, the illuminance was converted to photon dose. The corresponding real time for a 500 lux illumination is given on the upper X-axis.

It was shown that the efficiency of the solar cells changes only insignificantly during aging, independent of the illumination intensity, and the cells show no loss of efficiency during the observed period (Fig. 6).

Fig. 6: IV curve and photovoltaic parameters of one of the investigated solar cells directly after manufacturing and at the last measurement time point after aging under continuous illumination.

When aging under 50,000 lux illumination, a photon dose corresponding to a continuous illumination of 500 lux over a period of 13 years was irradiated during the test period. Therefore, it can be assumed that, excluding other stressors (e.g., humidity, heat, vibration), a solar cell lifetime over this period is realistic and the claims in the IoT sensor field are met.

In preparation for the fabrication of the indoor OPV modules by the project partner Fraunhofer ISE and the integration of the modules into IoT sensors by endiio, ITO-free solar cells based on PV-X Plus with a significantly increased cell area (1.1 cm²) were fabricated. Before aging, the cells were encapsulated using a silicone tape, epoxy adhesive and a glass plate, and the stability of the cells was investigated (Fig. 7), again showing extremely promising stabilities.

Fig. 7: Efficiency curve of an organic solar cell with the AZO/Al/AZO/PV-X Plus/HTL-X/HTL5 cell stack during continuous illumination at 50,000 lux. The efficiency was determined at an illumination of 500 lux. The photo shows an appropriately encapsulated substrate with three

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.

Klebstoff-Formulierung für Sperrholz und Spanplatten mit phenolischen, aus tropischen Hölzern extrahierten Substanzen

Arsene Bikoro Bi Athomo, Marie-Pierre Laborie

Professur für Forstliche Biomaterialien,
Werthmannstr. 6, D-79085 Freiburg i. Br.

Alexander von Humboldt-Stiftung

Seit den 2000er Jahren wird die Erforschung biobasierter Klebstoffe [1] zunehmend gefördert, da neue Umweltvorschriften die Verwendung herkömmlicher Klebstoffe reduzieren sollen, die oft große Mengen toxischer Substanzen enthalten. Das Hauptziel des Projekts ist die Herstellung von Phenolharzen mit Extrakten aus Rinde und Kernholz von zwei tropischen Hölzern. Die ersten Schritte des Projekts waren Verbesserungen gegenüber Angaben in der Literatur über die Verwendung von Tannin als Basis für formaldehydfreie Klebstoffe. Dann wurden Formulierungen mit wasserextrahierten Tanninen (aus Mahagoni- und Okoumé-Bäumen) entsprechend den in der Literatur gefundenen entwickelt, wobei Hexamin, Furfural und Glyoxal als Härter verwendet und ihre Menge in der Formulierung reduziert wurde. Anschließend werden einige natürliche Zusatzstoffe wie Kolophonium aus Kiefern und Okoumé-Bäumen getestet, um die hydrophoben Eigenschaften dieser Klebstoffe zu verbessern.

Sperrholz, Spanplatten und laminierte Holzwerkstoffe wurden mit den entsprechenden Viskositäten und Feststoffgehalte der Klebstoffe hergestellt, um ausreichend hohe Polymerisationsgrade zu erhalten, welche zu guten Materialfestigkeiten und signifikant reduzierten Emissionen von VOCs führen.

Die Tannine wurden durch ein einfaches Verfahren extrahiert. Anschließend bewerteten wir die physikalische und mechanische Leistung der Klebstoffe unter Standardbedingungen (Abb. 1). Es wurden vergleichende Analysen der erhaltenen Klebstoffe mit ungereinigtem Tannin, industriellen Tanninen und Harnstoff-Formaldehyd (UF) durchgeführt, welches in der Holzwerkstoffindustrie weit verbreitet ist.

Nach der DMA-Analyse waren Mahagoni-Harz und UF-Harz die Harze mit hohem Molekulargewicht oder hoher Vernetzung und hohem Grad der mechanischen Aushärtung. Die auf Okoumé-tannin basierenden Harze wiesen jedoch im Vergleich zu den anderen Formulierungen den niedrigsten Grad der mechanischen Aushärtung auf. Dennoch sind diese Werte im Vergleich zu einigen in der Literatur gefundenen Werten immer noch hoch. Die beobachteten Verhaltensweisen könnten durch das Vorhandensein vieler Phenyl- und Cyclohexangruppen in den Formulierungen aufgrund der vorhandenen Zusatzstoffe erklärt werden.

Für die Untersuchung der Dichte sieht die Norm EN 323 eine Dichte um $0,65 \text{ g/cm}^3$ vor, während die in unserem Fall erhaltenen Werte zwischen $0,65 \text{ g/cm}^3$ und $0,90 \text{ g/cm}^3$ lagen. Die Wasserabsorptionswerte lagen durchweg über 80%, während der in der EN 317 angegebene Wert 13% ist.

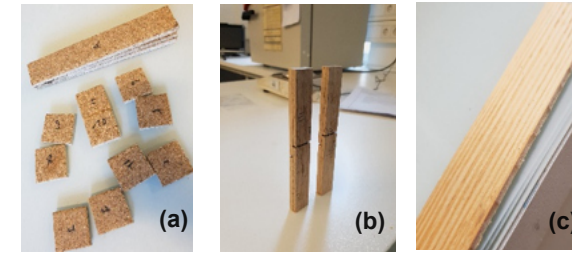


Abb. 1: Spanplatten (a); laminiertes Holz (b) und Sperrholz (c), hergestellt nach den Normen EN310, EN205 und EN302. (Fotos: Arsene Bikoro).

Diese Daten wurden einer multiplen Faktorenanalyse unterzogen, wobei die ersten beiden Hauptkomponenten den größten Teil der Gesamtvarianz erklärten. Im Allgemeinen können die Platten unter trockenen Bedingungen gemäß der Norm verwendet werden und haben ähnliche Eigenschaften wie die in Chile industriell hergestellten Platten.

Mit dem Ziel, Phenolharze für tropische Gebiete wie Gabun zu entwickeln, haben wir Versuche mit Ozigo-Holz (Assia) durchgeführt. Als Referenz wurde Buchenholz verwendet. Die ersten Ergebnisse zeigen, dass das Versagen des Holzes in hohem Maße von der Formulierung abhängt, während bei der Art des verwendeten Holzes weder beim Versagen noch beim maximalen Spannungswert in Bezug auf die Belastung der Klebstoffe ein Unterschied festgestellt wurde. Diese Ergebnisse werden durch die Hauptkomponentenanalyse bestätigt, bei der die Werte für beide Arten mehr oder weniger nahe beieinander liegen, ohne dass sich bei den Holzarten ein Cluster bildet. Die Ergebnisse scheinen vielversprechend für weitere Arbeiten zu sein.

Laufende Arbeiten haben gezeigt, dass Formulierungen mit wasserextrahierten Mahagoni- und Okoumetanninen in vielen Fällen Klebstoffe mit zufriedenstellenden Eigenschaften ergeben. Für eine Eignung in der industriellen Produktion sind jedoch noch Verbesserungen erforderlich.

LITERATUR

- [1] J. Jorda et al. Polymers 14, 11, 2257 (2022)

Adhesives formulation for plywood and particleboard with phenolic compounds extracted from tropical timbers

Arsene Bikoro Bi Athomo, Marie-Pierre Laborie

Chair of Forest Biomaterials, Werthmannstr. 6,
D-79085 Freiburg i. Br.

Alexander von Humboldt Foundation

Since the 2000s, research into bio-based adhesives [1] has been increasingly funded as new environmental regulations move to reduce the use of traditional adhesives which often contain large amounts of toxic substances. The main objective of the project is to elaborate phenolic resins with wood extract from bark and heartwood of two tropical timber. The first steps of the project were to improve bibliography about using of tannin as a base of adhesives free formaldehyde. Then work was focused to elaborate formulations with water extracted tannins (from mahogany and okoume trees) according to those found in the literature using hexamine, furfural and glyoxal as hardeners by reducing their amount in the formulation. Then some natural additives such as rosin from pine and okoume trees will be tested to increase hydrophobic properties of these adhesives. Plywood, particleboard and laminated wood materials according to the right viscosity and solid content in order to ensure sufficiently high degree of polymerization leading to good material strength with significantly reduced emissions of volatile organic compounds have been manufactured.

Tannins were extracted by a simple process. Then, we evaluated the physical and mechanical performance of the adhesives under normal conditions (Fig. 1). Comparative analyses were made on obtained adhesives with unpurified tannin, industrial tannins and urea formaldehyde (UF) that is widely used in the wood-based panel industry.

According to DMA analysis, mahogany resin and UF resin were the resins with high molecular weight or highly crosslinked and high degree of mechanical cure. However, okoume tannin-based resins had the lowest degree of mechanical cure compared to the other formulations. Nevertheless, these values are still high compared to some values found in the literature. The observed behaviors could be explained by the presence of a lot of phenyl and cyclohexane groups in the formulations due to the presence of additives.

For the study of the density, the EN 323 standard foresees a density around 0.65 g/cm^3 whereas the values obtained in our case were between 0.65 g/cm^3 and 0.90 g/cm^3 . The water absorption values were completely above 80%, whereas the value indicated in the EN 317 is 13%.

Fig. 1: Particleboard(a); laminated wood(b) and plywood(c) manufactured according to the EN310, EN205 and EN302 standards. (Photos: Arsene Binkoro)

Multiple factor analysis was performed on these data, the first two principal component explained the majority of the total variance. In general, the boards can be used in dry conditions according to the standard and have similar properties to the boards produced industrially in Chile.

With the aim of developing phenolic resins for tropical areas such as Gabon, we conducted trials with ozigo (assia) wood. Beech wood was used as a reference. The first results show that the wood failure was highly dependent on the formulation whereas no difference was observed on the type of wood used either for the failure or the maximum stress value related to the load applied for the adhesives. These results are confirmed by principal component analysis with values of both species being more or less close without the appearance of a cluster for wood species. The results appear to be promising for further work.

Ongoing work has shown that formulations with mahogany and okoume tannins extracted from a simple water-based system give adhesives with satisfactory properties in many cases but need improvement to qualify for industrial production.

Rankenspiralisierung bei kletternden Passionsblumen

F. Klimm¹⁻³, Th. Speck¹⁻³, M. Thielen^{1,2}

¹Plant Biomechanics Group Freiburg, Botanic Garden, University of Freiburg;

²Freiburg Materials Research Center (FMF);

³Cluster of Excellence livMatS @ FIT – Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies

www.growbot.eu

Dieses Projekt wird finanziell gefördert im Rahmenprogramm für Forschung und Innovation Horizont 2020 der Europäischen Union unter der Finanzhilfsvereinbarung Nr. 824074.

Obwohl es sich bei Pflanzen um sessile Organismen handelt, bewegen sie sich relativ viel, was besonders deutlich bei Kletterpflanzen zu sehen ist. Anstatt einen festen, selbst-tragenden Stamm zu produzieren, klettern diese Pflanzen mithilfe von Stützstrukturen. Passionsblumen beispielsweise nutzen hierfür Ranken, d.h. lange filigrane Organe, welche sich an den Stützen verankern, entweder indem sie Haftpads bilden (z.B. *Passiflora discophora*) oder indem sie ihre Spitze um schmale Stützen wickeln und sie so „greifen“ (z.B. *Passiflora caerulea*, Abb. 1). Nach der Verankerung spiralisieren die Ranken entlang ihrer Achse, so dass sich eine federartige Struktur bildet.

Wir haben die ontogenetische Entwicklung der Gewebe von *P. caerulea* Ranken während des Spiralisierens untersucht, um herauszufinden, wie diese Bewegung zustande kommt. Während in jungen, noch geraden Ranken nur die primären Leitgewebe lignifiziert sind (Abb. 2), lignifiziert während der Spiralisierung auch der Zentralzylinder, allerdings nicht gleichmäßig, sondern zuerst nur einseitig (Abb. 2). Das deutet darauf hin, dass eine einseitige Gewebedifferenzierung zur Spiralisierungsbewegung beiträgt. In vollständig entwickelten, spiralisierten Ranken ist der gesamte zentrale Bereich der Ranke lignifiziert.



Abb. 1: Federartig spiralisierte Ranke von *Passiflora caerulea* (© Plant Biomechanics Group)

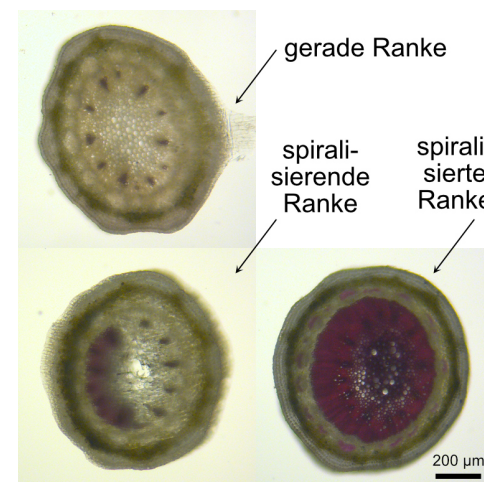


Abb. 2: Ontogenetische Entwicklung der Ranken-anatomie. Querschnitte durch eine noch gerade Ranke, durch eine spiralisierende Ranke und durch eine vollständig entwickelte, spiralisierte Ranke von *P. caerulea*. Abgebildet sind Freihandschnitte, welche mit Phloroglucinol-Salzsäure behandelt wurden, einer Färbung die Lignin rot anfärbt. (© Plant Biomechanics Group)

Die Spiralisierung führt zu einer Verkürzung der Ranke, und generiert dadurch eine Zugkraft welche die Ranke an ihre Stütze heranzieht. Diese Kraft wurde bisher nur zu einzelnen Zeitpunkten (z.B. [3]) oder unter dem Einfluss des Eigengewichts der Pflanze gemessen. Um die Zugkräfte, welche die Ranken beim Spiralisieren generieren, auf kontinuierliche Weise zu messen, haben wir einen Messaufbau entwickelt, welcher aus einem dreiachsigen 2 N Kraftsensor besteht, der auf einem Metallrahmen angebracht ist, sodass er frei in einer Ebene positioniert werden kann (Abb. 3) [1]. Am beweglich montierten Sensor ist ein Griff befestigt, welcher an die sich entwickelnde Ranke herangeführt wird, sodass diese sich darum wickeln und daran „festhalten“ kann. Der Pflanzenstängel wird an der Rankenbasis von einer Klemme gehalten, sodass das Eigengewicht der Pflanze nicht in die Messung miteinfließt. Die Spiralisierungsbewegung wird als Zeitrafferaufnahme fotografisch festgehalten und mit der Kraftmessung korreliert. Erste Experimente zeigen, dass die Ranken von *P. caerulea* Kräfte zwischen einigen Millinewton bis über 100 mN generieren.

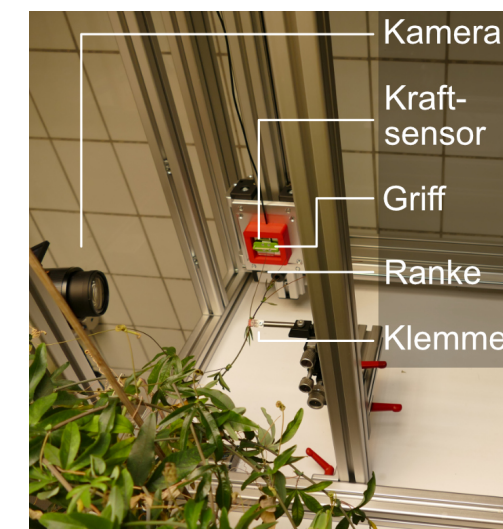


Abb. 3: Aufbau zur Messung der beim Spiralisieren der Ranken generierten Zugkraft. Eine Ranke von *P. caerulea* erfasst einen dünnen Griff welcher an einem dreiachsigen Kraftsensor angebracht ist. Während des Spiralisierungsvorganges wird die Kraft über die Zeit gemessen. Der Pflanzenstängel wird mittels einer Klemme gehalten, sodass das Eigengewicht der Pflanze nicht in die Messung einfließt. (© Plant Biomechanics Group)

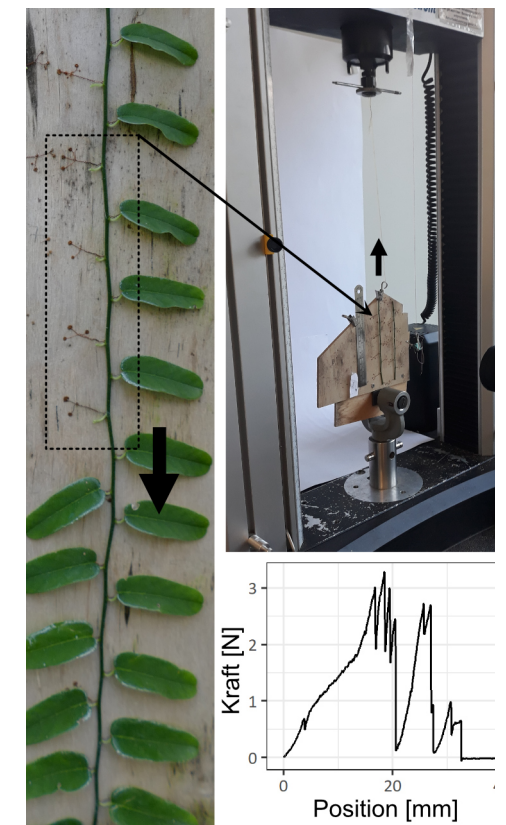


Abb. 4: Abzugversuche an Stammabschnitten von *P. discophora*, welche mehrere Ranken tragen. Die achselständigen Ranken entspringen und haften alternierend auf beiden Seiten des Pflanzenstängels (für die Fotografie wurden einige Blätter entfernt). Ein Stammabschnitt, welcher auf Holzsubstrat verankert ist, wurde mitsamt des Substrats freigeschnitten und in einer Materialprüfmaschine vom Substrat abgezogen. In der Abbildung ist zu beachten, dass der Stammabschnitt verkehrt herum eingespannt ist, die Kraft also in Richtung der Stammbasis wirkte (d.h. dass in Bezug auf die natürliche Ausrichtung nach unten in Richtung der Schwerkraft gezogen wurde). (© Plant Biomechanics Group)

Die auffällige, federartige Form der Ranken von Kletterpflanzen dient im Verankerungssystem der Energiedissipation, wie wir beispielsweise durch detaillierte mechanische Analysen an einzelnen Ranken von *P. discophora* gezeigt haben [4]. Die Ranken von *P. discophora* haften wechselseitig entlang des Pflanzenstängels (Abb. 4). Anhand von Untersuchungen an längeren Stammabschnitten mit mehreren Ranken konnten wir zeigen, dass die Ranken nicht sequentiell nacheinander belastet werden, sondern parallel zusammen arbeiten, so dass Kraft und Energiedissipation auf mehrere Ranken verteilt wird [2].

Kletterpflanzenbewegungen und Verankerungsstrategien wie die hier diskutierten inspirieren die Entwicklung neuartiger, künstlicher Haftsysteme und treiben das neue Forschungsfeld der pflanzeninspirierten Soft Robots voran.

LITERATUR

[1] F. Klimm, T. Speck & M. Thielen. Force generation in the coiling tendrils of *Passiflora caerulea*, (2022) (submitted)

[2] T. Speck, T. Cheng, F. Klimm, A. Menges, S. Poppinga, O. Speck, Y. Tahouni, F. Tauber, M. Thielen. Plants as inspiration for material-based sensing and actuation in soft robots and machines, *MRS Bull.*, (2022) (accepted manuscript)

[3] D.T. MacDougal. The mechanism of curvature of tendrils, *Ann. Bot.* 10(3), 373–402, (1896)

[4] F. Klimm, S. Schmier, H.F. Bohn, S. Kleiser, M. Thielen, & T. Speck. Biomechanics of tendrils and adhesive pads of the climbing passion flower *Passiflora discophora*, *J. Ex. Bot.* 73(4), 1190–1203, (2022)

[5] F. Meder, S.P. Murali Babu, B. Mazzolai, A plant tendril-like soft robot that grasps and anchors by exploiting its material arrangement, *IEEE Robot. Autom. Lett.* 7(2), 5191–5197, (2022)

Tendril coiling in passion flowers

F. Klimm¹⁻³, Th. Speck¹⁻³, M. Thielen^{1,2}

¹ Plant Biomechanics Group Freiburg, Botanic Garden, University of Freiburg

² Freiburg Materials Research Center (FMF);

³ Cluster of Excellence livMatS @ FIT – Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies

www.growbot.eu

Project funding: This project has received funding within the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the grant agreement No 824074.

Despite their sessile nature, plants do move a lot, especially climbing plants. Instead of producing a solid, self-supporting stem, these plants climb upwards relying on support structures. Passion flowers for example climb by using tendrils, which are long, filamentary organs that attach to a support either via adhesive discs (e.g. *Passiflora discophora*) or by “grasping” slender supports and coiling around them (e.g. *Passiflora caerulea* fig. 1). Eventually, the tendrils coil along their length axis and form a spring-like structure.

We investigated the ontogenetic development of tissue anatomy of *P. caerulea* tendrils during coiling [1, 2], to identify the driving principle behind the motion. We found that while in young, straight tendrils, only the primary vessel elements are lignified (fig. 2), during coiling, the tendril's central cylinder lignifies unilaterally between the vessel elements (fig. 2). This indicates, that unilateral tissue maturation contributes to the coiling. In

mature tendrils, the entire tendril center is lignified.

Fig. 1: Spring-like, coiled tendril of *P. caerulea*.
(© Plant Biomechanics Group)

Fig. 2: Ontogenetic development of tendril anatomy. Cross-sections of a straight tendril, a coiling tendril and a coiled mature tendril of *P. caerulea*. Cross-sections are free hand sections, stained with phloroglucinol-hydrochloric acid, which indicates lignin in red.
(© Plant Biomechanics Group)

The coiling movement leads to shortening of the tendril, and thereby generates a tensional force that pulls the plant to its climbing substrate. This force has already been measured before, however only as a momentary snapshot (e.g. [3]) or by accepting interference from self-weight forces. In order to continuously measure the change of tensional force generated by the tendrils during the coiling process, we developed a novel testing setup (fig. 3) [1], consisting of a 2 N 3-axis force sensor, mounted to a metal frame, so that the sensor can be positioned freely in a 2D plane. The sensor is equipped with a small handle, that is brought in contact with a climbing plant tendril, which coils around it. The stem at the tendril base is restrained with a clamp, so that the plant's own weight does not influence the measurement. Tendril coiling is documented by time lapse photography, so that the force can be correlated with the tendril movement. First experiments indicate, that the tendrils of *P. caerulea* generate tensional forces ranging between several millinewtons and more than 100 mN.

Fig. 3: Coiling force measurement setup. A tendril of *P. caerulea* attaches to a small handle, mounted to a 3-axis force sensor. The force is measured over time during coiling of the tendril axis. The plant stem is restrained in a clamp so as to isolate the measured force from the plant's own weight.
(© Plant Biomechanics Group)

Fig. 4: Pull-off tests of *P. discophora* stem segments, comprising multiple tendrils. Axillary tendrils attach alternately on each side of the plant stem (several leaves removed for photography). A segment of the plant stem attached to wooden substrate was excised and mounted in a material testing system. Note that the stem segment is mounted upside down and that the pull-off force was applied towards the stems basis (corresponding to downwards in natura).
(© Plant Biomechanics Group)

The conspicuous, spring-like shape of climbing plant tendrils acts as an energy-dissipating element in the climbing plant's attachment system, as we have shown for example by detailed mechanical analysis of individual tendrils of *P. discophora* [4]. The tendrils of *P. discophora* are positioned alternately along the plant stem (fig. 4). We complemented our tests on individual tendrils with pull-off tests on stem segments comprising

several tendrils, and found that the tendrils are not loaded sequentially one after the other, but are acting as parallel system, so that load and energy-dissipation is distributed between multiple tendrils [2].

Climbing plant movements and attachment strategies such as the ones discussed above will inspire the development of artificial attachment devices and foster the emergence of the new field of plant-inspired soft robots [e.g. 2, 5].

MATERIALSYSTEME FÜR HEALTH CARE

An Materialien für die Gesundheitsvorsorge werden besondere Ansprüche gestellt. Sie müssen verträglich für den Menschen sein, sich eventuell rückstandslos auflösen können, gleichzeitig stabil sein und ihre Funktion erfüllen. Sie finden ihre Anwendung z.B. als Implantate, Tablettenüberzüge oder verschleißbeständiges, funktionales Werkzeug. Besondere Eigenschaften der Werkstoffe dürfen während der Herstellung nicht beeinträchtigt werden. Die Anwendung muss einfach sein, sowohl für die Mediziner als auch für die Patienten.

MATERIALSYSTEMS FOR HEALTH CARE

Special demands are made on materials for health care. They must be compatible with humans, possibly dissolve without residue, be stable at the same time and fulfil their function. They are used, for example, as implants, tablet coatings or wear-resistant, functional tools. Special properties of the materials must not be impaired during manufacture. The application must be simple, both for the medical professionals and for the patients.

Fügen von metallischem Glas des Typs AMZ4 mit der Aluminiumlegierung EN AW-5754 durch Ultraschall

M. Becker, F. Balle

Walter-und-Ingeborg-Herrmann-Professur für Leistungsumschall und Technische Funktionswerkstoffe (EFM), Institut für Nachhaltige Technische Systeme (INATECH), Technische Fakultät, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Emmy-Noether-Str. 2, Solar Info Center, 4. OG (West), 79110 Freiburg i.Br.

Massive metallische Gläser (engl. bulk metallic glasses = BMGs) sind für außergewöhnliche Kombinationen ihrer Eigenschaften bekannt, z. B. ihre hohe Härte in Verbindung mit bemerkenswerter Steifigkeit und Festigkeit. Aufgrund ihrer anspruchsvollen Herstellung mit extrem hohen Abkühlungsraten sind die Abmessungen der Halbzeuge begrenzt und die Werkstoffpreise entsprechend hoch. Um die Anwendungsmöglichkeiten von BMGs zu erweitern bzw. erst zu eröffnen, ist die Kombination mit klassischen, kristallinen Metalllegierungen hilfreich bis erforderlich. Hierzu sind wärmearme Fügetechniken der

Schlüssel, sofern die amorphe Struktur und damit die besonderen Eigenschaften der BMGs erhalten bleiben. Das Metall-Ultraschallschweißen ist als Fügeverfahren im festen Zustand (solid-state welding) mit geringer thermischer Belastung der Fügepartner bekannt. Es handelt sich zudem um ein energieeffizientes, schnelles und sauberes Verfahren, bei dem keine Zusatzwerkstoffe benötigt werden.

In diesem Projekt wurden 1 mm dicke Al-Bleche der Knetlegierung EN AW-5754 mit 0,4 mm dicken Streifen aus metallischem Glas vom Typ AMZ4 ($Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{10,4}Nb_{1,5}$) verbunden, die am Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe der Universität des Saarlandes (Prof. Busch) hergestellt wurden. Abb. 1 zeigt realisierte, ultraschallgeschweißte EN AW-5754/AMZ4-Verbunde. Da EN AW-5754 im Zustand H22 mit der Vickershärte 72 ± 1 HV1 deutlich weicher als AMZ4 mit 450 ± 20 HV5 war, wurde die Aluminiumlegierung stets als werkzeugseitiger Fügepartner eingesetzt. Dies sorgte für einen geringeren Verschleiß des profilierten Schweißwerkzeugs, der sogenannten Sonotrode. Beim Einleiten der Schwingungen mit einer Frequenz von 20 kHz drang die Sonotrode in das Aluminiumblech ein und erzeugte den charakteristischen Abdruck auf der Oberfläche.

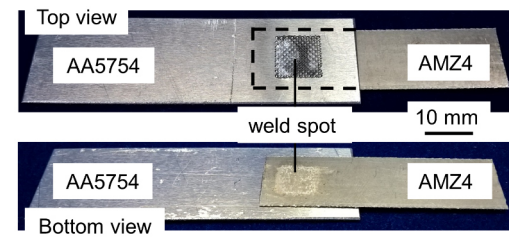


Abb. 1: Ultraschallgeschweißte EN AW-5754/AMZ4-Verbunde mit charakteristischem Abdruck der profilierten Sonotrode auf der EN AW-5754-Oberfläche

Die wichtigsten Prozessparameter Schweißenergie, Schwingungsamplitude und Schweißkraft wurden in einer Versuchsreihe auf eine möglichst hohe und reproduzierbare Zugscherkraft dieser Multi-Material-Verbindungen eingestellt. Die gemittelten Zugscherkräfte erreichten 4509 ± 174 N und das Versagen unter quasistatischer Last trat stets im Aluminiumblech auf (Abb. 2). Somit war die Festigkeit der Verbindung zwischen der kristallinen Aluminiumlegierung und dem amorphen metallischen Glas höher als die Festigkeit des Aluminiumblechs.

Temperaturmessungen mit Thermoelementen an der Schweißstelle und ergänzende Thermographieuntersuchungen ergaben Spitzentemperaturen bis zu 534°C an der Multi-Material-Grenzfläche während des Ultraschallgeschweißprozesses mit einer Schweißzeit von $0,96 \pm 0,06$ s. Untersuchungen von Querschliffen durch den Schweißpunkt mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) deuten auf Al- und Zr-reiche intermetallische Phasen hin, die zu einer starken Al/BMG-Grenzfläche beitragen. Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ergab, dass die Kristallisationsenthalpie von AMZ4 nach dem Schweißen mit derjenigen im gewalzten Ausgangszustand vergleichbar war. Dies konnte auf die geringe und zugleich kurze thermische Beanspruchung durch den Schweißprozess zurückgeführt werden. Mikrostrukturelle Untersuchungen zeigten ferner keine Hinweise auf eine Kristallisation von AMZ4 infolge des Schweißprozesses.

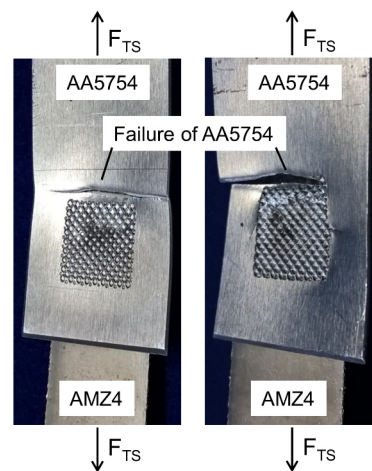


Abb. 2: EN AW-5754/AMZ4-Verbunde nach der Zugscherprüfung, mit Versagensschema der EN AW-5754-Bleche außerhalb des Schweißpunkts und im Bereich höchster lokaler Schälspannungen

Die Ergebnisse belegen, dass das Metall-Ultraschallschweißen ein geeignetes Verfahren ist, um amorphe, massive metallische Gläser mit kristallinen Aluminiumlegierungen in fester Phase zu verbinden. Diese Multi-Material-Verbindungen können von besonderem Interesse für hochwertige Spezialwerkzeuge sein. BMGs sind sehr gut als Werkstoff für Funktionsflächen geeignet, die hart und verschleißfest sein müssen. Aufgrund der Herausforderungen bei ihrer Herstellung ist es sinnvoll, nur die Funktionsfläche selbst aus metallischem Glas herzustellen. Weitere Komponenten können aus kristallinen Werkstoffen hergestellt werden, die deutlich einfacher zu bearbeiten und preislich günstiger sind. Das Verschweißen erzeugt eine verlässliche und dauerhafte Verbindung zwischen den Komponenten, ohne zusätzliche Elemente oder komplexe Geometrien zu benötigen. Medizinische Werkzeuge könnten ein geeignetes Anwendungsgebiet für Multi-Material-Komponenten auf BMG-Basis sein und die Nutzungsdauer durch sehr robuste Funktionsflächen verlängert werden.

LITERATUR

M. Becker, A. Kuball, A. Ghavimi, B. Adam, R. Busch, I. Gallino, F. Balle. Solid State Joining of a Cold Rolled Zr-Based Bulk Metallic Glass to a Wrought Aluminum Alloy by Power Ultrasonics. Materials, 15, 7673. doi:10.3390/ma15217673 (2022)

Solid state welding of metallic glass AMZ4 with the aluminum alloy AA5754 at ultrasonic frequencies

M. Becker, F. Balle

Walter-and-Ingeborg-Herrmann-Chair for Power Ultrasonics and Engineering of Functional Materials (EFM), Department of Sustainable Systems Engineering (INATECH), Faculty of Engineering, University of Freiburg, Emmy-Noether-Str. 2, 79110 Freiburg i.Br., Germany

Bulk metallic glasses (BMGs) are known for exceptional combinations of their properties, e.g. their high hardness combined with remarkable stiffness and strength. Due to their demanding production with extremely high cooling rates, the dimensions of the semi-finished products are limited and material prices are correspondingly high. In order to expand the application possibilities of BMGs or to open them up in the first place, the combination with classic, crystalline metal alloys is helpful or even necessary. Low-heat joining techniques are the key to this, as long as the amorphous structure and thus the special properties of the BMGs are retained. Ultrasonic metal welding is known as a joining process in the solid state with low thermal load on the joining partners. It is also an energy-efficient, fast and clean process that does not require any additional materials.

In this project, 1 mm thick Al sheets of the wrought alloy AA5754 were bonded to 0.4 mm thick strips of metallic glass of type AMZ4 ($\text{Zr}_{59,3}\text{Cu}_{28,8}\text{Al}_{10,4}\text{Nb}_{1,5}$) produced at the Chair of Metallic Materials at Saarland University (Prof. Busch). Fig. 1 shows realized ultrasonically welded AA5754/AMZ4 joints. Since AA5754 in the H22 condition with Vickers hardness 72 ± 1 HV1 was significantly softer than AMZ4 with 450 ± 20 HV5, the aluminum alloy was always used as the tool-side joining partner. This ensured less wear of the profiled welding tool, the so-called sonotrode. When the oscillations were introduced at a frequency of 20 kHz, the sonotrode penetrated the aluminum sheet and produced the typical impression on the surface.

Fig. 1: Ultrasonically welded AA5754/AMZ4 joints showing the typical imprint of the profiled sonotrode on the AA5754 surface

The main process parameters of welding energy, oscillation amplitude and welding force were selected in a series of tests to achieve the highest possible and reproducible tensile shear force for these multi-material joints. The averaged tensile shear forces reached 4509 ± 174 N and the failure under quasi-static load always occurred in the aluminum sheet (Fig. 2). Thus, the strength of the joint between the crystalline aluminum alloy and the amorphous metallic glass was higher than the strength of the aluminum sheet.

Temperature measurements with thermocouples at the weld site and by additional thermal imaging revealed peak temperatures up to 534°C at the multi-material interface during the ultrasonic wel-

ding process with a welding time of 0.96 ± 0.06 s. Investigation of cross-sections through the weld spot using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) indicated Al- and Zr-rich intermetallic phases contributing to a strong Al/BMG interface. Differential scanning calorimetry (DSC) showed that the crystallization enthalpy of AMZ4 after welding was comparable to that in the as-rolled initial state. This could be related to the low and at the same time short thermal load caused by the welding process. Microstructural studies showed no evidence of crystallization of AMZ4 as a result of the welding process.

Fig. 2: AA5754/AMZ4 joints after tensile shear testing, with failure of AA5754 sheets outside the weld spot and in the area of highest local peeling stresses

The results demonstrate that ultrasonic metal welding is a suitable process to join amorphous BMGs with crystalline aluminum alloys in solid phase. These multi-material joints can be of particular interest for high-quality special tools. BMGs are very well suited as a material for functional surfaces that need to be hard and wear-resistant. Due to the challenges of manufacturing, it is reasonable to make only the functional surface itself from metallic glass. Additional components can be made from crystalline materials, which are much easier to process and less expensive. Welding creates a reliable and durable connection between components without the need for additional components or complex geometries. Medical tools could be a suitable application area for BMG-based multi-material components, and service life could be extended by very robust functional surfaces.

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 DETECTORTECHNOLOGY

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 microoptics 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.

Aufbau einer Computertomographie-Anlage NanoCT

M. Schütz, S. Procz, S. Useche, G. Roque,
M. Fiederle

EINLEITUNG

Im Rahmen des Projekts SCHARF (Skalenübergreifende Charakterisierung robuster funktionaler Materialsysteme) der Carl-Zeiss-Stiftung wurde in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. S. Hiermaier des INATECH eine Nano- Computertomographieanlage (Nano-CT) konzipiert und aufgebaut.

Das Nano-CT soll nach Fertigstellung eine zerstörungsfreie Untersuchung unterschiedlichster Materialien ermöglichen, um diese besser modellieren und verstehen zu können. Sie soll Untersuchungen unter Last, sowie eine energieabhängige Untersuchung der Materialien mit sehr hoher Ortsauflösung ermöglichen. Durch die Analyse der Werkstoffe können diese weiter optimiert und neue, optimierte Materialien entwickelt werden. Darüber hinaus bietet die flexible und modulare Anlage die Möglichkeit, neue Detektorsysteme und Analyseverfahren in einer hochmodernen Umgebung zu erforschen. Der große Energiebereich bis 100 keV, mit der in der Anlage Untersuchungen durchgeführt werden können, erlaubt sowohl hoch- als auch niederabsorbierende Stoffe zu untersuchen.

EXPERIMENTELLE ARBEITEN

Nach der Installation aller Komponenten wurde das System erfolgreich in Betrieb genommen. Hierbei wurden sowohl planare zweidimensionale Röntgenaufnahmen als auch dreidimensionale CT-Aufnahmen durchgeführt. Um die gewünschte räumliche Auflösung unter 1 μm zu erzielen, mussten einige Anforderungen an die mechanischen und elektronischen Komponenten erfüllt und weitere Modifikationen an der Anlage ausgeführt werden.

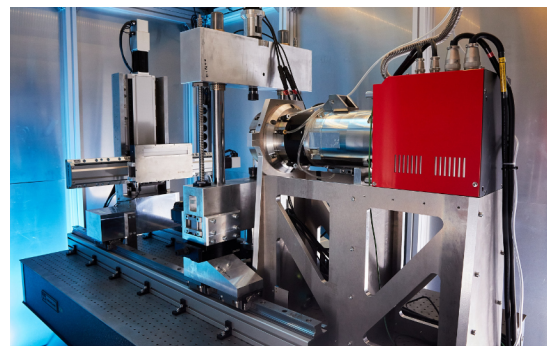


Abbildung 1: Nano-CT Anlage mit Nanofocus-Röntgenröhre, Manipulatorstage und Si-Medipix3 Detektorzeile.

Für die Entwicklung der Nano-Computertomographieanlage (Nano-CT) galten die folgenden Vorgaben:

- Auflösung besser als 500 nm
- Aufnahme konventioneller 3D-Daten mittels Computertomographie
- Spektroskopische CT-Aufnahmen mit hoher Energieauflösung
- Manipulation der Proben während der CT-Aufnahmen

In den letzten drei Jahren des Projekts wurde die Nano-CT-Anlage konzipiert und aufgebaut. Dies umfasste sowohl die CT-Anlage als auch die begehbare Röntgenkammer, in der das CT-System installiert ist. Inzwischen ist die gesamte Anlage fertiggestellt und alle Komponenten sind integriert. Der Schwerpunkt der Arbeiten im Jahr 2022 lag auf der Justage und Optimierung der einzelnen Komponenten sowie der thermischen Stabilisierung des Systems. Ein äußerst kritischer Punkt ist die Justage der Komponenten, um die maximale örtliche Auflösung zu erzielen. Diese ergibt sich aus der Größe des Brennflecks der Röntgenröhre, der physikalischen Auflösung des Detektors, bedingt durch dessen Pixelgröße, und der geometrischen Vergrößerung, gegeben durch den Abstand vom Brennfleck zum Objekt und vom Objekt zum Detektor. Der Abstand zwischen Objekt und Detektoreinheit beträgt maximal 120 cm. Bei einer physikalischen Pixelgröße des Medipix3/Timepix3-Detektors von $55 \times 55 \mu\text{m}$ können theoretisch folgende Vergrößerungen erzielt werden:

- 200 x (FOD 6,0 mm)
- 400x (FOD 3,0 mm)
- 800x (FOD 1,5 mm)
- 2.400x (FOD 0,5 mm)

FOD (Focus Object Distance) beschreibt die Entfernung des Objekts zum Brennfleck der Röntgenröhre. Die minimale FOD liegt bei 0,5 mm.

AKTUELLER STAND

Es zeigte sich, dass nach der Fertigstellung des original konzipierten Aufbaus weitere Modifikationen erforderlich waren, um die hohe Auflösung und Schärfe bei 2.400-facher Vergrößerung zu erzielen. Nachdem im Vorjahr alle Komponenten des Aufbaus, die Schwingungen in das System induzieren, aus dem Aufbau entfernt wurden, hatte sich die Schärfe der Projektionen deutlich verbessert. Rekonstruierte Messungen haben gezeigt, dass die Anlage die gewünschten Spezialisierungen hinsichtlich der Projektionen erfüllt, die Anlage jedoch weiterhin Ungenauigkeiten und Unstimmigkeiten in der Kalibrierung des experimentellen Aufbaus aufwies.

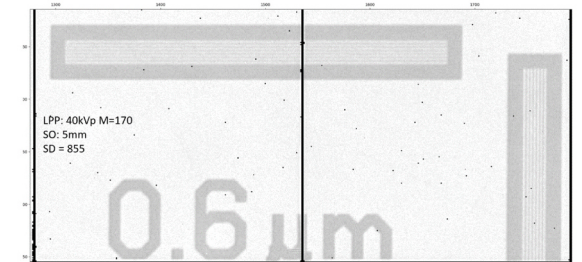


Abbildung 2: Linienpaar-Auflösungstest. Anhand des Linienpaar-Auflösungstests lässt sich erkennen, dass örtliche Auflösungen besser als 600nm mit dem System realisiert werden können. Die effektive Pixelgröße beträgt hier 0,32 μm .

In der Rekonstruktion eines Basaltfaser-Verbundwerkstoffes (Vergleiche Abbildung 3) ist deutlich, dass die Kanten des rekonstruierten Objekts noch Artefakte aufwiesen, die durch die Berechnung mit ungenauen Systemparametern verursacht wurden. Die berechneten Rekonstruktionen unterlagen geometrischen Unsicherheiten, die gemessenen Projektionen Einflüssen einer, über die gesamte Messdauer schwankenden, gemessenen Intensität, sowie eines sich bewegenden Fokus-Punktes. Diese Unsicherheiten haben einen größeren Einfluss auf das Rekonstruktionsergebnis je größer die geometrische Vergrößerung gewählt wird. Im Jahr 2022 lag der Fokus der Arbeiten erneut auf der Kalibrierung der geometrischen Anordnung der Anlage und der Beseitigung weiterer störender Einflüsse, die das erzielbare Ergebnis der Rekonstruktion negativ beeinflussten.

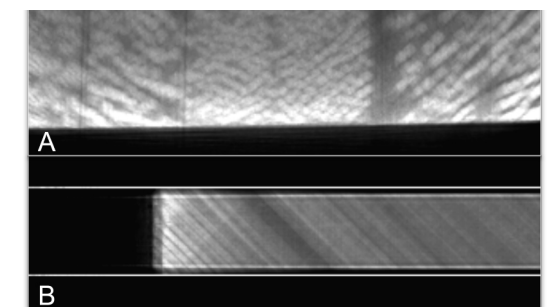


Abbildung 3: In der Rekonstruktion sind unscharfe Kanten des rekonstruierten Basaltfaserverbunds erkennbar. Diese resultieren aus einer Unbestimmtheit der Geometrie des Nano-CTs.

Die emittierte Intensität der Röntgenröhre und die Stabilität des Fokuspunkts der Röntgenröhre sind aufgrund thermischer Ausdehnung des magnetischen Linsensystems innerhalb der Röntgenröhre stark abhängig von der Temperatur und eine thermische Stabilität aller Komponenten des Aufbaus sind deshalb entscheidend. Minimale Änderungen der Konfiguration des Linsensystems sorgen für eine, in Relation zur gewünschten geometrischen Vergrößerung, starken Verschiebung des Fokuspunkts und, demzufolge, zu einer Verschiebung der Projektion auf dem Detektor. Es hat sich gezeigt, dass die original konzipierte Kühlung durch ein Wasserreservoir und

eine passive Kühlung durch einen Radiator nicht ausreichend ist, um die gewünschte Temperaturstabilität aller Komponenten zu erreichen. Die Kühlung der Röntgenröhre und des Detektors wurden daher komplett ausgetauscht und ein verbessertes Kühlsystem realisiert, um thermische Einflüsse und Schwankungen des Kühlwassers auszugleichen.

Hierbei wird dem durch den Betrieb aufgeheizten Wasser durch einen zweiten, gekühlten Kreislauf gezielt kaltes Wasser beigemischt, sodass eine Betriebstemperatur zwischen der Temperatur des Prozesswassers und dem gekühlten Wasser zustande kommt. Dieser Mischvorgang unterliegt minimalen zeitlichen Schwankungen und eine Übersteuerung der Kühlwasserregulierung wird somit minimiert. Durch den Einsatz der neuen Kühlung konnte die Intensität der Röntgenröhre sowie die Position des Brennflecks deutlich stabilisiert, und die gewünschte Schärfe der Projektionen erreicht werden.

Um das System benutzerfreundlicher zu gestalten, wurde eine Softwareumgebung mit grafischer Benutzeroberfläche entwickelt, in der sich alle Komponenten der Anlage in einer gemeinsamen Softwareumgebung ansteuern, sowie Automationen erstellen lassen. Die Software ist ein-satzbereit und wurde erfolgreich in das System integriert. Sie wird im kommenden Jahr um weitere nützliche Funktionen wie beispielsweise das automatische Rastern eines Objekts, dessen Projektion größer ist als die aktive Sensorfläche, erweitert.

Alle Hardwarekomponenten des Systems wurden im Jahr 2022 neu ausgerichtet und eingemessen, um die Parameter für die Rekonstruktion mit einer höheren Präzession bestimmen zu können und geometrische Fehler der Rekonstruktion zu vermeiden. Darüber hinaus wurde eine Routine in das System integriert, um die aktuellen Positionen des Detektors, des zu untersuchenden Objekts in Abhängigkeit der Position des Brennflecks exakt bestimmen zu können. Hierbei wird eine kleine Stahlkugel um die Rotationsachse gedreht und anhand aufgezeichneter winkelabhängiger Projektionen können die tatsächlichen geometrischen Parameter des Detektors und der Rotationsachse bzw. des zu untersuchenden Objekts bestimmt werden. Durch die Bestimmung der Systemparameter durch aufgezeichnete Projektionen lassen sich die Positionen der Hardwarekomponenten deutlich genauer bestimmen, als diese durch Distanzmessungen zu ermitteln. Bei 2400-facher Vergrößerung führt schon eine Abweichung der Distanz der Röntgenquelle zum zu untersuchenden Objekt von 0,05 mm zu einer Abweichung von 10 % der Projektionsgröße und dadurch zu einer fehlerhaft berechneten Rekonstruktion. Im nächsten Arbeitsschritt wird diese Methode zur Kalibrierung als Automation ins System integriert. Im Jahr 2022 wurde dem System zudem ein neuer Detektor in die Anlage integriert und ein System für den schnelleren und präziseren Austausch verschiedener Detektoren für das System entwickelt und in die Anlage integriert.

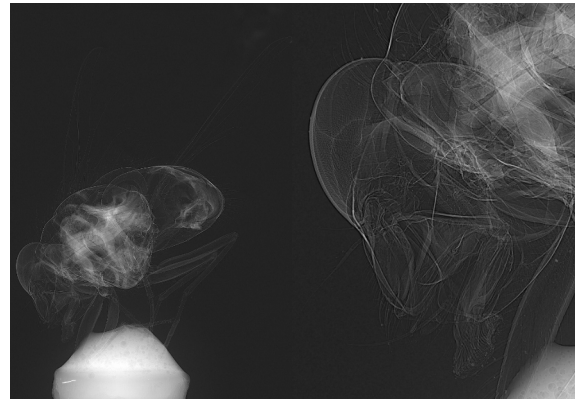


Abbildung 4: Röntgenaufnahme einer gewöhnlichen Stubenfliege mit dem neuen Flatpanel Detektor bei 50kVp Röntgenenergie. Auf der linken Seite ist die Gesamtaufnahme der Fliege dargestellt, auf der rechten Seite ein Vergrößerter Ausschnitt derselben Aufnahme. Im Röntgenbild lassen sich deutlich auch feinste Strukturen wie die Flügel, Haare an den Beinen der Fliege sowie Luftblasen im Klebstofftropfen erkennen. Hierbei werden zusätzlich zur reinen Absorption auch Phasenkontraste ausgenutzt. Das Röntgenbild wurde bei 19-facher Vergrößerung aufgenommen, was in einer effektiven Pixelgröße von 2,6 µm resultiert.

Mit dem neuen Flatpaneldetektor können, unter minimalem zeitlichem Aufwand, großflächige Servicemessungen durchgeführt werden. Dieser zeitlich integrierende Flatpaneldetektor bietet keine Energieauflösung der gemessenen Röntgentransmission verfügt dafür aber über eine vielfach höhere aktive Sensorfläche als der voll spektroskopisch arbeitende Timepix3-, und der energieschwellenabhängige Medipix3-Detektor wie in der Aufnahme einer Stubenfliege in Abbildung 4 zu sehen ist.

Der neue Flatpaneldetektor hat folgende Spezifikationen:

- Aktive Sensorfläche: 228 mm x 292 mm
- Pixelgröße: 49,5µm x 49,5µm
- 10 lp/mm Auflösung
- Sensitiv von 10 keV bis 225 keV
- 2 fps max. frame rate
- Gigabit Ethernet interface
- 14-bit digital video output

Die großflächigen Detektoren, die im Nano-CT zum Einsatz kommen sind nun:

- Timepix3 Detektor: photonenzählend, 168 mm x 14 mm, vollspektroskopisch
- Medipix3 Detektor: photonenzählend, 210 mm x 14 mm, 2 Energieschwellen
- Flatpanel Detektor: integrierend, 228 mm x 292 mm, keine Energieauflösung

Darüber hinaus kann das System flexibel mit weiteren Detektoren erweitert werden. Diese Flexibilität erlaubt es auch in Zukunft mit hochmodernen Detektoren messen zu können, das System konstant auf dem aktuellen Stand der Technik zu halten und somit die Anlage stetig zu verbessern.

Im kommenden Jahr 2023 wird die Anlage voll funktionsbereit sein und computertomografische Aufnahmen mit einer räumlichen Auflösung besser als 500 nm ermöglichen. Die entwickelte Software wird um Automationen erweitert wie beispielsweise das Rastern von Objekten, deren Projektionen größer sind als die aktive Sensorfläche des genutzten Detektors und einer automatisierten Kalibration, die vor jeder CT-Aufnahme durchgeführt werden muss.

ZUSAMMENFASSUNG

Innerhalb der Servicegruppe Detektortechnologie steht eine neue Anlage für die Computertomographie zur Verfügung, die eine Ortsauflösung im Bereich von 250 nm besitzt und es zusätzlich ermöglicht energieauflösende Röntgenaufnahmen mit einem spektroskopischen Detektorsystem sowie großflächige Aufnahmen mit einem integrierenden Detektorsystem durchzuführen.

Structure of a computed tomography facility NanoCT

M. Schütz, S. Procz, S. Useche, G. Roque, M. Fiederle

INTRODUCTION

As part of the SCHARF project (Cross-scale Characterization of Robust Functional Material Systems) of the Carl Zeiss Foundation, a nanoscale computed tomography system (nano-CT) was designed and built in collaboration with Prof. S. Hiermaier's group at INATECH.

Once completed, the nano-CT will enable non-destructive examination of a wide variety of materials to better model and understand them. It will enable investigations under stress and pressure, as well as an energy-dependent investigation of the materials with very high spatial resolution. By analyzing the materials, they can be further optimized, and new, optimized materials can be developed. In addition, the flexible and modular facility provides the opportunity to explore new detector systems and analysis techniques in a state-of-the-art environment. The wide energy range up to 100 keV, with which investigations can be carried out in the facility, allows both high- and low-absorbing materials to be investigated.

EXPERIMENTAL WORK

After installation of all components, the system was successfully put into operation. Here, planar two-dimensional X-ray images as well as three-dimensional CT images were performed. To achieve the desired spatial resolution below 1 µm, some requirements for the mechanical and electronic components had to be met and further modifications to the system had to be carried out. The following requirements applied to the development of the nano-CT system:

- Resolution better than 500 nm
- Acquisition of conventional 3D data by computed tomography
- Spectroscopic CT images with high energy resolution
- Manipulation of the samples during CT imaging

Figure 1: Nano-CT system with nano focus X-ray tube, manipulator stages and Si-Medipix3 detector array.

During the last three years of the project, the nano-CT system was designed and built. This included both the CT system and the walk-in X-ray chamber in which the CT system is installed. The entire facility has now been completed and all components have been integrated. The focus of the work in 2022 was on the adjustment and optimization of the individual components and the thermal stabilization of the system. An extremely critical point is the adjustment of the components to achieve the maximum local resolution. This is given by the size of the focal spot of the X-ray tube, the physical resolution of the detector, given by its pixel size, and the geometric magnification, given by the distance from the focal spot to the object and from the object to the detector. The maximum distance between the object and the detector unit is 120 cm. With a physical pixel size of the Medipix3/Timepix3 detector of 55x55 µm, the following magnifications can theoretically be achieved:

- 200 x (FOD 6,0 mm)
- 400x (FOD 3,0 mm)
- 800x (FOD 1,5 mm)
- 2.400x (FOD 0,5 mm)

FOD (Focus Object Distance) describes the distance of the object to the focal spot of the X-ray tube. The minimum FOD is 0.5 mm.

CURRENT STATUS

It became apparent that after completion of the originally designed setup, further modifications were required to achieve the high resolution and sharpness at 2,400x magnification. After removing all components of the setup that induce vibrations in the system from the setup in the previous year, the sharpness of the projections had improved significantly. Reconstructed measurements showed that the setup met the desired specializations in terms of projections, but the setup continued to have inaccuracies and inconsistencies in the calibration of the experimental setup.

Figure 2: Line pair resolution test. Based on the line pair resolution test, it can be seen that local resolutions better than 600nm can be realized with the system. The effective pixel size here is 0.32 μm .

In the reconstruction of a basalt fiber composite (compare Figure 3) the edges of the reconstructed object still showed artifacts caused by the calculation with inaccurate system parameters. The calculated reconstructions were subject to geometric uncertainties, and the measured projections were subject to influences of a measured intensity that fluctuated over the entire measurement period, as well as a moving focal point. These uncertainties have a greater influence on the reconstruction result the larger the geometric magnification is chosen. In 2022, the focus of the work was again on the calibration of the geometric arrangement of the system and the elimination of further disturbing influences that negatively affected the achievable result of the reconstruction.

Figure 3: Blurred edges of the reconstructed basalt fiber composite are visible in the reconstruction. These result from an indeterminacy of the geometry of the nano-CT.

The emitted intensity of the X-ray tube and the stability of the focal point of the X-ray tube are strongly dependent on temperature due to thermal expansion of the magnetic lens system within the X-ray tube and thermal stability of all components of the setup are therefore crucial. Minimal changes in the configuration of the lens system will cause a large shift in the focal point relative to the desired geometric magnification and, consequently, a shift in the projection on the detector. It has been shown that the originally designed cooling by a water reservoir and a passive cooling by a radiator is not sufficient to achieve the desired temperature stability of all components. The cooling of the X-ray tube and the detector were therefore completely replaced, and an improved cooling system was implemented to compensate for thermal influences and fluctuations of the cooling water.

Here, cold water is selectively added to the water heated by the operation through a second, cooled circuit so that an operating temperature between the temperature of the process water and the cooled water is achieved. This mixing pro-

cess is subject to minimal time fluctuations and overdriving of the cooling water control is thus minimized. By using the new cooling system, the intensity of the X-ray tube as well as the position of the focal spot could be stabilized significantly, and the desired sharpness of the projections could be achieved.

To make the system more user-friendly, a software environment with a graphical user interface was developed in which all components of the system can be controlled in a common software environment, and automations can be created. The software is ready for use and has been successfully integrated into the system. It will be expanded in the coming year to include other useful functions such as automatic gridding of an object whose projection is larger than the active sensor area.

All hardware components of the system were realigned and calibrated in 2022 to be able to determine the parameters for the reconstruction with a higher precision and to avoid geometric errors of the reconstruction. In addition, a routine was integrated into the system to be able to precisely determine the current positions of the detector and the object to be examined, as a function of the position of the focal spot. A small steel sphere is rotated around the rotation axis and the actual geometric parameters of the detector and the rotation axis or the object to be examined can be examined based on recorded angle-dependent projections. By determining the system parameters through recorded projections, the positions of the hardware components can be determined much more accurately than determining them through distance measurements. At 2400x magnification, a deviation of just 0.05 mm in the distance between the X-ray source and the object to be examined leads to a deviation of 10% in the projection size and thus to an incorrectly calculated reconstruction. In the next step, this method of calibration will be integrated into the system as automation. In 2022, a new detector was also integrated into the system and a system for faster and more precise replacement of different detectors for the system was developed and integrated into the system.

Figure 4: X-ray image of a common housefly with the new flatpanel detector at 50kVp X-ray energy. On the left side the whole image of the fly is shown, on the right side an enlarged section of the same image. The X-ray image clearly shows even the finest structures such as the wings, hairs on the fly's legs and air bubbles in the adhesive droplet. The X-ray image was taken at 19x magnification, which results in an effective pixel size of 2.6 μm .

With the new flat-panel detector, large-area service measurements can be performed with minimal time expenditure. This time-integrating flat-panel detector offers no energy resolution of the measured X-ray transmission but has a much larger active sensor area than the fully spectroscopic Timepix3 and the energy-threshold-dependent Medipix3 detector, as can be seen in the image of a housefly in Figure 4.

The new flat panel detector has the following specifications:

- Active sensor area: 228 mm x 292 mm
- Pixel size: 49.5 μm x 49.5 μm
- 10 lp/mm resolution
- Sensitive from 10 keV to 225 keV
- 2 fps max. frame rate
- Gigabit Ethernet interface
- 14-bit digital video output

The large area detectors used in nano-CT are now:

- Timepix3 detector: photon counting, 168 mm x 14 mm, full spectroscopic.
- Medipix3 detector: photon counting, 210 mm x 14 mm, 2 energy thresholds
- Flatpanel detector: integrating, 228 mm x 292 mm, no energy resolution

Furthermore, the system can be flexibly extended with additional detectors. This flexibility allows to measure with state-of-the-art detectors and thus to improve the system continuously and to keep the system constantly on the current state of the art.

In the coming year 2023, the system will be fully operational and will allow computed tomographic imaging with a spatial resolution better than 500 nm. The developed software will be extended by automations such as the rasterization of objects whose projections are larger than the active sensor area of the used detector, an automated calibration that must be performed before each CT acquisition.

SUMMARY

Within the service group Detector Technology, a new facility for computed tomography is available, which has a spatial resolution in the range of 250 nm and additionally allows to perform energy resolving X-ray images with a spectroscopic detector system as well as large area images with an integrating detector system.

Simulationen von optimierten Röntgenspektren für Implantat-Mammographie

G. Roque, C. Avila, M.L. Pérez, S. Useche, M. Fiederle, S. Procz

EINFÜHRUNG

Brustkrebs ist die am häufigsten diagnostizierte Krebserkrankung bei Frauen und macht weltweit 1 von 4 jährlichen Krebsfällen aus [1]. Daher ist es von größter Bedeutung, dass die für die Brust-

krebsuntersuchung verwendeten Maschinen und Geräte unter optimalen Bedingungen arbeiten, da ein beträchtlicher Teil der Bevölkerung davon betroffen ist - im Jahr 2020 wurde bei über einer halben Million Frauen die Diagnose gestellt [1]. Um medizinisch relevant zu sein, muss die endgültige Qualität der von einem Bildgebungssystem erzeugten Bilder gut genug sein, um als Diagnoseinstrument verwendet werden zu können.

Dies ist ein Optimierungsproblem für die Röntgenbildgebung. Um qualitativ hochwertige Röntgenbilder zu erhalten, müssen hohe Photonenmengen detektiert werden, die die verschiedenen Rauschquellen des Bildgebungssystems überwinden (Röntgenemissionsprozesse, Detektorrauschen, Patientenunschärfe durch Bewegung, Streuung und Fluoreszenz). Gleichzeitig erhöht eine hohe Strahlenbelastung das Risiko der Entstehung von strahleninduziertem Krebs. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, dass alle bildgebenden Verfahren mit der geringsten Strahlenbelastung durchgeführt werden, die erforderlich ist, um ein hinreichend gutes Endbild für die Diagnose zu erhalten, mit dem Ziel, so früh wie möglich krebsartige Mikrostrukturen, die sich in der Brust bilden, zu erkennen.

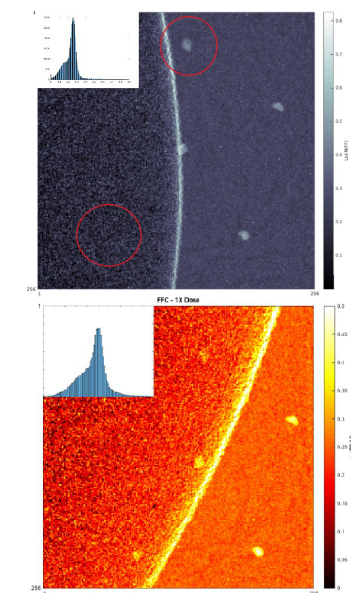


Abbildung 1. Röntgenmammographie-Aufbau mit einem kommerziellen Testphantom und darüber liegendem Brustimplantat. Oben: Es wurde ein Standard-W/Rh-Spektrum verwendet. Die rot eingekreisten Bereiche sind Regionen von Interesse. Unten: Durch die Umstellung der Filterung auf Al und die Anpassung des Quellspektrums wird zusätzlicher Kontrast von zuvor nicht sichtbaren Mikroverkalkungen hinter dem Implantat gewonnen.

Während die derzeitigen Standard-Mammographiegeräte einen großen Sprung in der Bildqualität im Vergleich zu Röntgenfilmen darstellen, werden sie von Photonenzählungsdetektoren für die Bildgebung mit niedriger Dosis und geringer Intensität übertroffen, wobei Mammographie-Bildgebungsgeräte eingesetzt werden [2,3]. Mit neuen Technologien wie den Strahlungsdetektoren

ren der Medipix- und Timepix-Familie [4] ist es jetzt möglich, Mammographie-Bildgebungsstudien durchzuführen, die es erlauben, die bestehenden Setups für eine verbesserte Bildqualität zu optimieren und auch die Möglichkeiten zu erweitern, die mit den derzeitigen Standardgeräten nicht möglich sind, wie z. B. die spektrale Bilddekomposition.

Noch einen Schritt weitergehend ist es möglich, das emittierte Röntgenspektrum fein abzustimmen, um die Sichtbarkeit von Mikroverkalkungen, die Vorläufer von Brustkrebs sind, in Abhängigkeit von der Brustdrüsendichte zu erhöhen, sogar bei Vorhandensein von Brustimplantaten (siehe Abb. 1), die einen großen Teil des Spektrums absorbieren. Um dies zu erreichen, ist eine präzise Charakterisierung des gewünschten Röntgenaufbaus erforderlich.

METHODEN - MONTE-CARLO-SIMULATIONEN IN GATE

Die Charakterisierung wird derzeit aufgrund der Kosten- und Logistikvorteile simulativ durchgeführt. Mit Hilfe der Simulationssoftware GATE (Geant4 Application for Tomographic Emission) ist es möglich, Monte-Carlo-Simulationen aller wichtigen physikalischen Wechselwirkungsprozesse durchzuführen, die während einer Mammographie-Röntgenaufnahme auftreten, wie z. B. Streuprozesse, photoelektrische Wechselwirkung, Fluoreszenz und andere [5].

Für die Simulationen wurde ein typischer Mammographie-Aufbau konfiguriert: Eine Wolfram (W)-Anoden-Röntgenquelle mit Rhodium (Rh)-Filterung, 70 cm vom simulierten Detektor entfernt, mit einer repräsentativen Probe, die sich in 63 cm Entfernung von der Quelle befindet, kollinear mit der Emissionsachse. Bei der Probe handelt es sich um ein regelmäßiges kubisches Volumen, das zu 85 % bis 15 % aus Drüsen-/Fettgewebe der Brust (BT) besteht, dessen seitliche Abmessungen die Detektorfläche überschreiten, um Randeffekte zu vermeiden, und das eine Dicke von 4,2 cm aufweist, die der durchschnittlichen komprimierten Brustdicke bei einer Standard-Mammographieuntersuchung entspricht (siehe Abb. 2). Innerhalb dieses Volumens wurden kleine quadratische Hydroxylapatit-Platten (HA) mit einer Dicke von 240 μm und Seitenlängen zwischen 55 μm und 495 μm eingefügt, um die Abschwächung des Röntgenspektrums bei Vorhandensein von potenziell krebsartigen Verkalkungen zu simulieren.

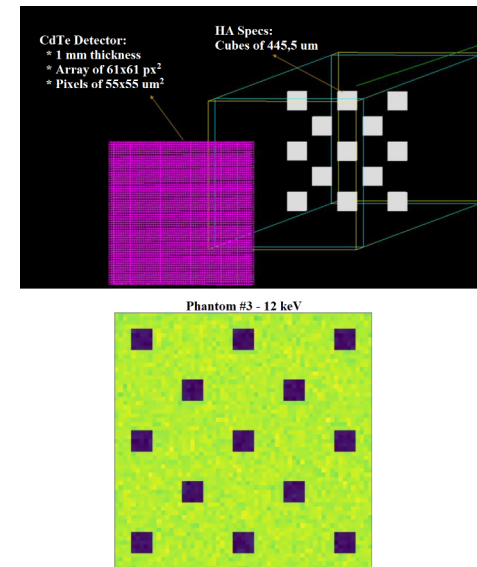


Abbildung 2. GATE-Bildsimulationsaufbau für die Mammographieforschung. Oben: Eine gepixelte CdTe-Detektorfläche (lila) liegt hinter einer kubischen Brustgewebeprobe mit 240 μm dicken HA-Platten im Inneren. Unten: Rekonstruiertes Bild aus der oben gezeigten Simulation, für 2x109 Photonen.

Der Detektor wurde als kleine 61x61 Pixelmatrix mit 55 μm x 55 μm Pixelabstand definiert, die aus 1 mm dickem CdTe besteht und den fortschrittlichen Photonenzählungsdetektoren entspricht, die in der Servicegruppe Materialcharakterisierung und Detektortechnologie an der FMF verfügbar sind. Nach Abschluss der Simulationsläufe werden die Detektoren im Versuchsaufbau eingesetzt, um die Sichtbarkeitsverbesserungen durch Spektraloptimierung zu bestätigen.

OPTIMIERUNGSMETHODEN - CNR(E)

Um die Verbesserung zu quantifizieren, wurde das Kontrast-Rausch-Verhältnis (CNR) des HA gegenüber dem BT für Simulationen einer monochromatischen Röntgenquelle, die 8x10¹¹ Photonen aussendet, in Energieschritten von 1 keV im Bereich von 10 keV bis 50 keV berechnet. Aus diesen Ergebnissen kann der CNR pro Energiebin berechnet werden, was ein spektrales Verhalten ergibt, das von den spezifischen Dämpfungseigenschaften der Proben abhängt.

Mit Hilfe der spektralen Kontrastkurven können Änderungen des typischen Röntgenspektrums vorgenommen werden, die die Energiebereiche mit höherem CNR betonen und die Energiebereiche, die keinen ausreichenden Kontrast erzeugen, abschwächen. Zusätzlich können Algorithmen zur spektralen Zerlegung ausgeführt werden, um die Informationsextraktion gleichermaßen zu optimieren. Auf diese Weise kann die Bildgebung sowohl von der Röntgenquelle als auch vom Röntgendetektor in einer detaillierten Art und Weise optimiert werden.

Weitere Simulationsarbeiten sind im Gange, um eine detaillierte Kontrastinformation für jede Energiestufe zu erhalten.

LITERATUR

- [1] "Europa Breast Cancer Coalition – EuropaDona". <https://www.europadonna.org/breast-cancer/>. Consulted 2023-01-24.
- [2] S. Procz et al., "Investigation of CdTe, GaAs, Se and Si as Sensor Materials for Mammography", IEEE Trans Med Imag. Vol. 39, No. 12, Dec. 2020.
- [3] G. Roque et al., "Study of Contrast-to-Noise Ratio performance of a Medipix3RX CdTe detector for low dose mammography imaging". NIM A. Vol. 992, 2021.
- [4] R. Ballabriga et al., "The Medipix3RX: a high resolution, zero dead-time pixel detector readout chip allowing spectroscopic imaging". Journal of Instrumentation. DOI:10.1088/1748-0221/8/02/C02016 Consulted 2023-01-24.
- [5] OpenGATE Collaboration, "GATE: Geant4 Application for Tomographic Emission" <https://gate.uca.fr/#/admin>

X-Ray Spectrum Simulations for Enabling Dense Breast and Implant Mammography

G. Roque, C. Avila, M.L. Pérez, S. Useche, M. Fiederle, S. Procz

INTRODUCTION

Breast cancer is the most commonly diagnosed cancer, in women, and accounts for 1 in 4 annual cancer cases worldwide [1]. Thus, it is of utmost importance that the machines and devices used for breast cancer examination operate in the most optimal condition, as this impacts a sizeable amount of the population, with over half a million women diagnosed in 2020 [1]. In order to be medically-relevant, the final quality of the generated images coming from any imaging system must be good enough for use as diagnostic tool.

This is always an optimization problem for X-ray imaging. Obtention of high-quality X-ray images requires the detection of high amounts of photons that overcome the various noise sources present in the imaging system (X-ray emission processes, detector noise, patient blurriness due to movement, scattering and fluorescence). At the same time, high amounts of radiation exposure increase the chance of generating radiation-induced cancer. Thus, it is critically important that any imaging procedures are carried out with the least amount of radiation exposure required to obtain a sufficiently good final image for diagnosis, aiming at earliest possible detection of cancerous microstructures forming in the breast.

While current standard mammography machines were a big leap in image quality compared to radiographic films, they are currently surpassed by photon-counting detectors for low-dose low-intensity imaging, using mammography imaging setups [2, 3]. With new technologies such as the Medipix and Timepix family of radiation detectors [4], it is now possible to carry out mammography imaging studies that allow to optimize existing setups for an improved image quality, and also to expand on the possibilities achievable with state-of-the-art technologies, not possible with current standard equipment, such as spectral image decomposition.

Figure 1. X-ray mammography setup with a commercial test phantom and breast implant overlaid on top. Top: Standard W/Rh spectrum was used. The red circled areas are regions of interest. Bot.: By changing the filtering to Al and adjusting the source spectrum, additional contrast is gained from previously unseen microcalcifications behind the implant.

Going one step further, it is possible to fine-tune the emitted X-ray spectrum, to increase the visibility of breast cancer precursor microcalcifications, depending on breast glandular density, and even in the presence of breast implants (see Fig. 1) absorbing a big portion of the spectrum. In order to achieve this, a proper characterization of the desired X-ray setup is required.

METHODS - MONTE-CARLO SIMULATIONS IN GATE

The characterization is currently being done in-silico, given its costs and logistics advantages. By using the simulation software GATE (Geant4 Application for Tomographic Emission), it is possible to run Monte-Carlo simulations of all the main physical interaction processes occurring during a mammography X-ray imaging setup, such as scattering processes, photo-electric interaction, fluorescence, and others [5].

A typical mammography setup was configured for the simulations: A Tungsten (W) anode X-ray source with Rhodium (Rh) filtering, located 70 cm away from the simulated detector, with a representative sample located at 63 cm from the source, collinear with the emission axis. The sample is a regular cubic volume made of 85% to 15% Glandular/Adipose breast tissue (BT), with lateral dimensions that exceed the detector area to avoid registering edge effects, and a thickness of 4.2 cm, that comes from the average compressed breast thickness achieved in a standard mammography examination (see Fig. 2). Inside this volume, small square Hydroxyapatite (HA) slabs 240 μm thick, sides of between 55 μm and 495 μm were inserted to simulate the attenuation suffered by the X-ray spectrum in the presence of potentially cancerous calcifications.

Figure 2. GATE imaging simulation setup for mam-mography research. Top: A pixelated CdTe detector area (purple) lies behind a cubic breast tissue sample with HA slabs 240 μm thick inside. Bottom: Re-constructed image from simulation shown on top, for 2x109 photons.

The detector was defined as a small 61x61 px2 matrix of 55 μm x 55 μm pixel pitch, made of 1 mm thick CdTe, resembling the advanced photon-counting detectors available at the Service Group Material Characterization and Detector Technology at the FMF. Once simulation runs are finished, the detectors will be used in the experimental setup to confirm the visibility improvements with spectrum optimization.

OPTIMIZATION METHODS – CNR(E)

In order to quantify improvement, the contrast-to-noise-ratio (CNR) of the HA against the BT was calculated, for simulations of a monochromatic X-ray source emitting 8x1011 photons, in energy steps of 1 keV/bin, in the range from 10 keV to 50 keV. From these results, CNR can be calculated per energy bin, giving a spectral behavior that depends on the specific attenuation characteristics of the samples.

With the spectral contrast curves, changes to the typical X-ray spectrum that emphasize the energy ranges with more CNR, and attenuates the energy ranges with no generation of adequate contrast, can be implemented. Additionally, spectral-decomposition algorithms can be run, in order to equally optimize information extraction. Thus, imaging can be optimized from both, the X-ray source and the X-ray detector, in a more detailed way than has been currently implemented for commercial equipment.

More simulation work is ongoing to properly obtain a detailed simulation at each energy step.

Überprüfung der Strahlendosis bei Röntgenrückstreu-Anwendungen

J.S. Useche, M. Schütz, J. Fey, M. Fiederle, S. Procz

EINFÜHRUNG

In den letzten Jahren hat der Wunsch nach einer Verbesserung der Grenzkontrollen und einer Vereinfachung der Straßenverkehrskontrollen im Hinblick auf deren Schnelligkeit und Effizienz stetig zugenommen. Röntgenstrahlen sind bei diesen Kontrollen weit verbreitet, wobei verschiedene Techniken eingesetzt werden, um die Iden-

tifizierung einer breiten Palette von Objekten wie Plastiksprengstoff und Waffen zu verbessern. Weltweit gibt es mehrere kommerzielle Lösungen, die die Rückstreuung von Röntgenstrahlen zur Identifizierung von organischen Materialien nutzen. Diese Geräte unterliegen in jedem Land spezifischen Vorschriften, und die meisten ihrer Spezifikationen sind durch Patente geschützt. Die Hersteller behaupten, dass die induzierte Strahlendosis im Falle einer versehentlichen Durchleuchtung einer Person mit der durchschnittlichen täglichen Hintergrundstrahlung (0,8 bis 1,3 μSv [1]) vergleichbar ist, der jeder Mensch im Alltag ausgesetzt ist. Unabhängige Studien zeigen jedoch widersprüchliche Werte und geben Schätzungen im Bereich von 0,07-6 μSv an [2-3]. Ziel dieser Arbeit ist es, die tatsächliche induzierte Strahlung durch Rückstreuung in praktischen Anwendungen unabhängig zu untersuchen.

Da bei der Röntgenrückstreuung Energien von 50 keV-450 keV auftreten, sind Cadmium-Zink-Tellurid (CZT)-Detektoren aufgrund ihrer hohen Absorptionswahrscheinlichkeit für hochenergetische Strahlung ein hervorragendes Instrument zur Erfassung des von diesen Rückstreu-Scannern erzeugten Photonenspektrums. In Verbindung mit einem Timepix-Chipsatz eignet sich ein CZT-Sensor hervorragend für die Durchführung spektroskopischer Messungen und kann somit sowohl die Intensität als auch die Energie der Strahlung bestimmen.

Diese Arbeit beschreibt die Charakterisierung eines handelsüblichen Rückstreuscanners durch Energie- und Dosismessungen, die mit einem Timepix3-Chipsatz in Verbindung mit einem 2mm CZT-Sensor durchgeführt wurden.

CHARAKTERISIERUNG DES MINIZ RÜCKSTREUSCANNERS

Der MiniZ Handscanner ist ein kommerziell erhältliches Röntgenrückstreugerät, das von Rapiscan Systems hergestellt wird. Er erzeugt Röntgenstrahlen bei 120 keV unter Verwendung einer aluminiumgefilterten Wolframquelle. Sein Energiespektrum wurde für sieben verschiedene Abstände zwischen Quelle und Detektor gemessen, wobei der photonenzählende Detektor Timepix3 in der in Abb. 1 gezeigten Konfiguration verwendet wurde.

Der Detektor wurde siebenmal von der Röntgenquelle entfernt, was einen Bereich von 2 m bis 8,3 m Abstand abdeckt. Bei jeder Verschiebung wurde das Energiespektrum 20 Sekunden lang aufgezeichnet; die Ergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt. Der charakteristische Peak bei 60 keV aus der Wolframquelle ist ebenso zu erkennen wie die Fluoreszenzstrahlungslinien von Cd (23 keV) und Zn (8,6 keV).

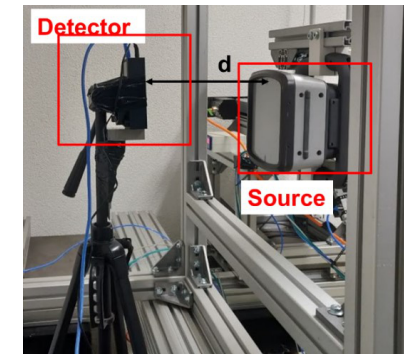


Abb. 1: Experimenteller Aufbau des MiniZ-Scanners vor dem Timepix3 Detektor.

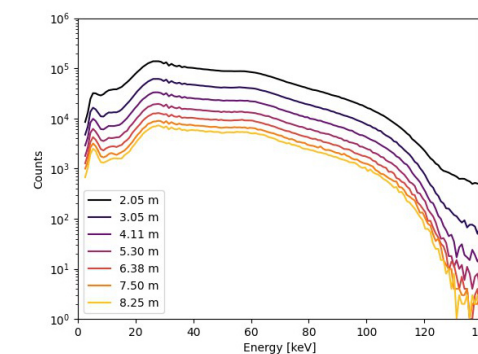


Abb. 2: Spektren des MiniZ aus sechs unterschiedlichen Entfernungen.

Rückstreuscanner haben in der Regel einen Chopper-Rad-Kollimator, mit dem sie einen Linien-Strahl erzeugen können. Es ist wichtig, die Größe des erzeugten Strahlflecks in jeder Entfernung zu kennen. Daher wurde eine Messung so nah wie möglich am Rückstreuscanner (5,5 cm) durchgeführt (Abb. 3). Die durchschnittliche Größe des Strahlflecks beträgt 47 Pixel auf der x-Achse und 78 Pixel auf der y-Achse und ist in Abb. 3 als rotes Rechteck hervorgehoben. Diese Werte entsprechen 2,57 mm bzw. 4,30 mm.

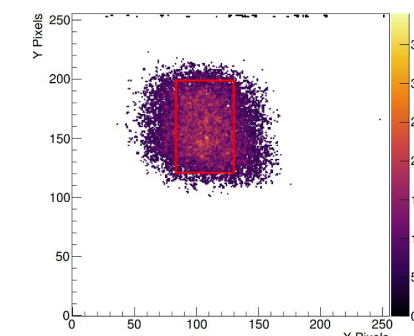


Abb. 3: Messung der Messfleckgröße des MiniZ Rückstreu-Scanners

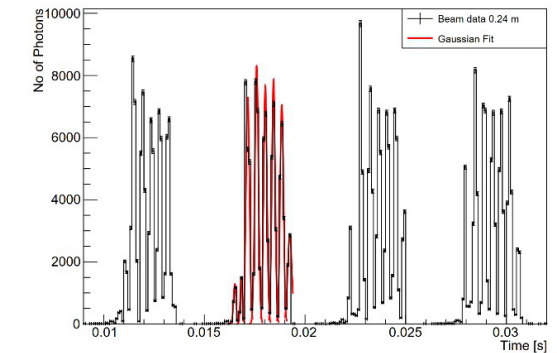


Abb. 4: Zeitliche Auflösung der MiniZ Röntgenpulse.

Ein weiteres wichtiges Merkmal von Rückstreuscannern ist die Verwendung einer gepulsten Röntgenquelle. Die zeitliche Messung der einzelnen Photonenbursts ist in Abb. 4 dargestellt.

Jede Gruppe von Pulsen stellt den vom Detektor registrierten Strahlenfleck dar, und jeder einzelne und kleinere Puls ist die gepulste Röntgenquelle im Gerät.

DOSIS-MESSUNGEN

Da das Photonenenergiespektrum direkt mit dem Timepix3 gemessen wird, kann die vom Detektor gemessene Dosis einfach als Integral jedes der in Abb. 1 gezeigten Spektren mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$D_{CZT} = \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{m_{CZT}} \quad (1)$$

Dabei ist E_i die Energie des i-ten Bins (maximal n-Bins) und m_{CZT} die Masse der Sensorschicht (2,3 g).

Diese Dosiswerte können mit bekannten Dosiswerten für medizinische Verfahren verglichen werden, nachdem eine Konvertierung in Weichgewebe erfolgt ist. Dies ist ein wichtiger Schritt, da CZT eine höhere Wahrscheinlichkeit hat, Photonen zu absorbieren als Weichgewebe, wodurch die vom Scanner erzeugte Dosis überbewertet wird. Der Umrechnungsfaktor ergibt sich wie folgt:

$$D_{soft-tissue} = D_{CZT} \frac{(\mu_{en}/\rho)_{soft-tissue}}{(\mu_{en}/\rho)_{CZT}} \quad (2)$$

Dabei ist (μ_{en}/ρ) der Masse-Energie-Schwächungskoeffizient und sollte bei der mittleren Energie des Spektrums bewertet werden. In Tabelle 1 sind die einzelnen Dosiswerte für die angegebenen Abstände zusammengefasst.

Distance [m]	Dose [μGy]	$\sigma [\mu Gy]$
2.05	3.60	0.30
3.05	1.57	0.14
4.11	0.85	0.08
5.3	0.50	0.04
6.38	0.34	0.03
7.5	0.24	0.02
8.25	0.19	0.02

Tabelle 1: Ergebnisse der Dosisbestimmung

ZUSAMMENFASSUNG

Der MiniZ-Scanner wurde durch Messung seines Energiespektrums, seines Photonenflusses und seines Zeitverhaltens charakterisiert. Er wurde auch als wichtigste experimentelle Röntgenquelle verwendet, um einen experimentellen Wert für die vom menschlichen Körper absorbierte Strahlendosis zu ermitteln.

Die erhaltenen Dosiswerte sind dreimal so hoch wie die erwartete durchschnittliche tägliche Hintergrundstrahlung, die ein Rückstreuscaner im Falle einer zufälligen Exposition erzeugen sollte. Andererseits hat das Gerät eine maximale Bestrahlungszeit von 30 Sekunden, die als Sicherheitsmerkmal dient. In 30 Sekunden erzeugt dieses Gerät eine Dosis von etwa 5,4 μGy , was im Vergleich zu der Dosis einer medizinischen Röntgenaufnahme (100 μGy) gering ist. In weiteren Arbeiten werden diese Ergebnisse mit Messungen verglichen werden, die mit Standarddosimetrie geräten durchgeführt wurden.

LITERATUR

[1] D. Dinca et al. "X-Ray Backscatter Imaging". In: SPIE Defense and Security Symposium. Apr 2008. doi: 10.1117/12.773334

[2] P. Rez et al. "The Dose from Compton Backscatter Screening". In: Radiation Protection Dosimetry 145.1 (Apr. 1, 2011), pp. 75–81. doi: 10.1093/rpd/ncq358

[3] O. Hupe et al. "Determination of Ambient and Personal Dose Equivalent for Personnel and Cargo Security Screening". In: Radiation Protection Dosimetry 121.4 (4 Dec. 1, 2006), pp. 429–437. doi: 10.1093/rpd/ncl047

Verification of the radiation dose for X-ray backscattering applications

J.S. Useche, M. Schütz, J. Fey, M. Fiederle, S. Procz

INTRODUCTION

In recent years, the desire to improve border security controls and simplify road safety checks to improve their speed and efficiency has been steadily increasing. X-rays are widely used in these controls, with various techniques employed to improve the identification of a wide range of objects, such as plastic explosives and weapons. Several commercial solutions are available worldwide that use backscatter X-ray detection to identify organic-like materials. These devices are subject to specific regulations in each country, and most of their specifications are protected by patents. Manufacturers claim that the induced radiation dose in the event of an accidental scan of an individual is comparable to the average daily background radiation (0.8 to 1.3 μSv [1]) to which everyone is exposed in everyday life. However, independent studies show conflicting values and give estimates in the range of 0.07-6 μSv [2-3]. This work aims to independently investigate the actual induced radiation by backscatter imaging in practical applications.

Since X-ray backscatter imaging involves energies of 50 keV-450 keV, cadmium zinc telluride (CZT) detectors, due to their high absorption probability for high-energy radiation, are an excellent tool for detecting the photon spectrum generated by these backscatter scanners. In conjunction with a Timepix chipset, a CZT sensor is excellent for performing spectroscopic measurements, and thus, being able to determine both the intensity and energy of the radiation.

This work describes the characterization of a commercially available backscatter scanner, through energy and dose measurements performed with a Timepix3 chipset bump bonded to a 2mm CZT sensor.

CHARACTERIZATION OF THE MINIZ BACKSCATTER SCANNER

The MiniZ handheld scanner is a commercially available X-ray backscatter device manufactured by Rapiscan Systems. It produces X-rays at, using an aluminum-filtered tungsten source. Its energy spectrum was measured for seven different source-to-detector distances, using the photon-counting detector Timepix3 in the configuration shown in Fig. 1.

The detector was displaced seven times from the source, covering a range from 2m to 8.3m of separation. For each displacement, the energy spectrum was recorded for 20s and the results are shown in Fig. 2. The characteristic peak at from the tungsten source can be identified, alongside the fluorescence radiation lines from Cd () and Zn ().

Fig. 1: General experimental setup with Timepix3 and the MiniZ scanner.

Fig. 2: MiniZ measured energy spectrum for six different distances between the detector and the source.

Usually, backscatter scanners have a chopper-wheel collimator that allows them to generate a pencil-like beam. It is important to know the size of the produced beam spot at any distance. Therefore, a measurement was taken as close as possible from the backscatter scanner (5.5 cm) (Fig. 3). The average spot size of the beam is 47 pixels on the x-axis and 78 pixels on the y-axis, and is highlighted in Fig.3 as a red rectangle. These values correspond to 2.57 mm and 4.30 mm, respectively.

Another important characteristic of backscatter scanners is their use of a pulsed X-ray source. The temporal measurement of each burst of photons is presented in Fig. 4.

Each group of pulses represents the beam spot being registered by the detector, and each of the individual and smaller pulses are the pulsed X-ray source in the device.

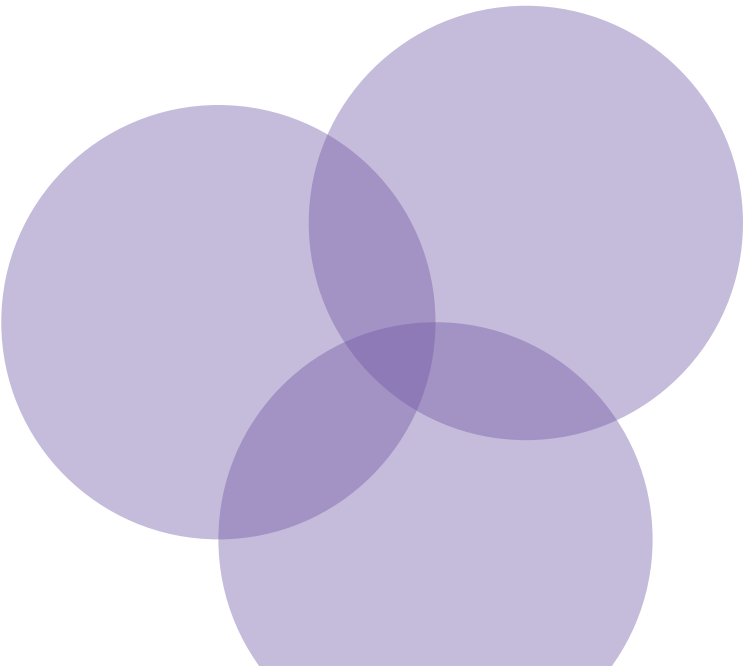


Fig. 3: Spot size measurement for the MiniZ backscatter scanner.

Fig. 4: Temporal distribution of pulses generated by the backscatter device.

DOSE MEASUREMENTS

Since the photon energy spectrum is directly measured with the Timepix3, the dose measured by the detector can be straightforwardly calculated as the integral of each of the spectra shown in Fig. 1, with the equation:

$$D_{CZT} = \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{m_{CZT}} \quad (1)$$

Where E_i is the energy of the i-th bin (maximum - bins) and m is the mass of the sensor layer (2.3g).

These dose values can be compared to known dose values for medical procedures after conversion to soft tissue is performed. This is an important step since CZT has a higher probability of absorbing photons than soft tissue, therefore, overestimating the dose produced by the scanner. The conversion factor is given by:

$$D_{soft-tissue} = D_{CZT} \frac{(\mu_{en}/\rho)_{soft-tissue}}{(\mu_{en}/\rho)_{CZT}} \quad (2)$$

Where (μ_{en}/ρ) is the mass-energy attenuation coefficient and should be evaluated at the mean energy of the spectrum. Table 1 summarized each of the dose values for the given distances.

Table 1: Dose measurement results.

SUMMARY

The MiniZ scanner was characterized by measuring its energy spectrum, its photon flux, and its time behavior. It was also used as the main experimental X-ray source, allowing to estimate an experimental value for the absorbed radiation dose by a human body.

The obtained dose values are three times higher than the expected average daily background that a backscatter scanner should produce in case of accidental exposure. On the other hand, the device has a maximum irradiation time of 30s, which acts as a safety feature. In 30s, this device will produce a dose of approximately 5.4 μGy , which is low compared to the dose produced by a medical chest x-ray (100 μGy). As further work, these results should be compared with measurements performed with standard dosimetry devices.

Ein neuartiger Ionenfallen-Aufbau für die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie an massenselektierten Clustern an Synchrotrons

Ph. Stöcks, F. Bär, L. Weise, T. Lang,
B. v. Issendorff

Freiburger Materialforschungszentrum / Physikalisches Institut

Photoelektronenspektroskopie ist eine mächtige Methode für die Untersuchung der elektronischen Struktur der Materie. Abhängig von der verwendeten Photonenenergie werden dabei unterschiedliche Bereiche der elektronischen Bandstruktur adressiert. Während mit UPS (Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie) Valenz-elektronen untersucht werden, wird XPS (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie) dazu verwendet, die Bindungsenergien von Inner-schalen-Elektronen zu vermessen. Diese sind elementspezifisch und stark von der chemischen Umgebung des Atoms abhängig, aus welchem das Elektron emittiert wird. Damit kann mit dieser Methode die chemische Bindung bestimmter Atome in Kompositen untersucht werden.

Cluster können als Zwischenstufe auf dem Weg vom Atom zum Festkörper betrachtet werden. Indem man Stoffeigenschaften als Funktion der Größe untersucht, kann man nachverfolgen, wie sich diese Eigenschaften entwickeln, wenn Materie Atom für Atom aufgebaut wird. Experimente an kalten massenselektierten Clustern in der Gasphase liefern eine Fülle von spektroskopischen Informationen. Während schon eine große Zahl von UPS-Messungen an Clustern von vielen Gruppen weltweit durchgeführt worden ist, gibt es bisher nur eine sehr kleine Zahl von XPS-Experimenten an freien Clustern. Der Grund hierfür ist, dass für Gasphase-Experimente normalerweise hohe Lichtintensitäten benötigt werden, welche momentan nur von freien-Elektronen-Lasern erzeugt werden können. Messzeit an diesen Einrichtungen ist aber sehr teuer und nur schwer zu bekommen. Synchrotron-Strahlungsquellen erzeugen schmalbandige und durchstimmbare Strahlung und sind damit im Prinzip ideal geeignet für XPS-Experimente; leider ist aber die erzeugte Strahlungsintensität viel zu gering für übliche Gasphasenexperimente.

Wir haben daher eine neues Konzept für XPS-Messungen an Ionen vorgeschlagen, in welchem eine Ionenfalle zur Erzeugung einer sehr hohen Dichte von Ionen für die Bestrahlung mit dem Röntgenlicht verwendet wird, sowie ein spezielles Magnetfeld, mit dem die Photoelektronen aus der Falle zu einem Energieanalysator geführt werden. Dieses Projekt wurde vom BMBF gefördert, und die Apparatur wird gegenwärtig fertig gestellt.

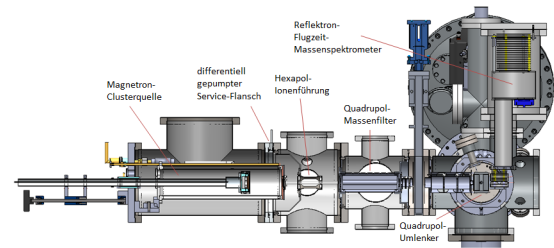


Fig. 1: 3D-CAD-Modell des neuen Aufbaus: Cluster werden durch eine Magnetron-Clusterquelle produziert, in einem Radio-Frequenz Quadrupol massenselektiert, und in Richtung der Ionenfalle geführt. Ein Reflektion-Flugzeit-Massenspektrometer dient dazu, Intensität und Reinheit der Cluster vor und nach der Bestrahlung zu überwachen.

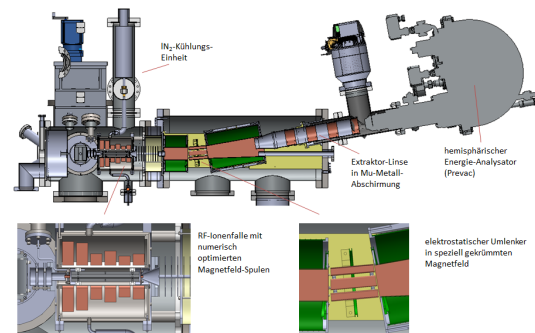


Fig. 2: Der zentrale Teil der Apparatur: massenselektierte Cluster werden in einer tiefkalten Ionenfalle gespeichert und mit Synchrotron-Strahlung bestrahlt; emittierte Photoelektronen werden durch ein Magnetfeld zu einem Elektronen-Energie-Analysator geführt.

Abb. 1 und 2 zeigen zwei Ansichten des Aufbaus. Clusterionen werden in einer Magnetron-Sputterquelle erzeugt, durch einen Quadrupol-Radiofrequenz-Massenfilter massenselektiert und in einer flüssig-Stickstoff-gekühlten Radiofrequenz-Ionenfalle gespeichert, wo sie mit Synchrotron-Licht bestrahlt werden. Emittierte Elektronen werden durch ein divergentes Magnetfeld (einer sogenannten magnetischen Flasche) aus der Falle und der Strahlachse des Lichts herausgeführt und in einen hemisphärischen Energieanalysator eingebracht. Das divergierende Magnetfeld und speziell die dieses erzeugenden Spulen wurden in intensiven Simulationsrechnungen optimiert. Da der Energie-Analysator nicht in Anwesenheit eines magnetischen Felds funktioniert, werden die Elektronen kurz vor dem Eintreten in den Analysator durch eine spezielle, ebenfalls numerisch optimierte Elektronen-Linsen-Einheit in Kombination mit magnetischer Abschirmung aus dem Magnetfeld extrahiert. Ein weiteres wichtiges Element der Apparatur ist ein Ablenker, der den Strahl der Photoelektronen von dem Synchrotron-Strahl trennt. Auch dieser wurde in umfassenden Simulationen optimiert, um sicherzustellen, dass die Ablenkung nicht das Strahlprofil der Elektronen verschlechtert.

Die wichtigsten Teile der Apparatur wie der Elektronenanalysator oder die speziellen unmagnetischen Vakuumkammern sind bereits angeschafft worden. Gegenwärtig werden noch letzte Bauelemente in der mechanischen Werkstatt des physikalischen Instituts gefertigt; sobald dies abgeschlossen ist, wird mit dem Zusammenbau der neuen Apparatur begonnen werden.

An novel ion trap setup for x-ray photoelectron spectroscopy on size-selected clusters at synchrotrons

Ph. Stöcks, F. Bär, L. Weise, T. Lang,
B. v. Issendorff

Freiburg Materials Research Center/ Physics Institute

Photoelectron spectroscopy is a powerful tool for the investigation of the electronic structure of matter. Depending on the photon energy employed it addresses different parts of the electronic band-structure. While UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy) is used to study valence electrons, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) mainly measures the binding energies of inner shell electrons. These are element specific and strongly depend on the chemical environment of the atom from which the electron is emitted, which allows determining the chemical bonding properties of specific atoms in compounds.

Clusters can be seen as intermediates between atoms and small molecules and bulk matter. Studying properties as a function of cluster size allows one to follow the development of these properties while building up matter atom by atom. Experiments on cold size-selected clusters in gas phase yield rich spectroscopic information. While a large number of UPS studies on clusters has been performed by many groups in the world, only a very small number of XPS studies on size-selected clusters in gas phase have been done up to now. The reason is that for gas phase studies normally high light intensities are necessary, which currently can only be produced by free electron lasers. However, beamtime at such facilities is both very expensive and difficult to get. Synchrotron radiation sources produce x-ray light which is both narrow-band and tunable, so in principle ideal for XPS; unfortunately the light intensity is much lower than that of free electron lasers and not sufficient for standard gas phase experiments on ions.

We have therefore proposed to use a new concept for XPS on ions, which employs an ion trap to produce a very high density of ions irradiated by the x-ray light, and a special magnetic guiding field to transport photoelectrons from the interaction region into an energy analyzer. This project was funded by the BMBF, and the setup now nearing completion

Fig. 1: 3D-CAD-Model of the new setup: clusters are produced in a magnetron cluster source, mass selected in a radio-frequency quadrupole, and guided towards the ion trap. A reflectron time-of-flight mass spectrometer serves to monitor the clusters before and after irradiation.

Fig. 2: The main part of the setup: size-selected clusters are stored in a cold ion trap and irradiated by synchrotron radiation; emitted electron are magnetically guided to an electron energy analyzer.

Figs. 1 and 2 show different views of the apparatus. Cluster ions are produced in a magnetron sputter gas aggregation cluster source, mass selected in a quadrupole radio-frequency mass spectrometer, and stored in a liquid-nitrogen cooled radio-frequency quadrupole ion trap, where they get irradiated by synchrotron light. Emitted electrons are guided by a diverging magnetic field (following the so-called magnetic bottle principle) out of the trap, away from the synchrotron beam and into a hemispherical energy analyzer. The diverging magnetic field and especially the solenoids producing it have been optimized by extensive simulations. As the analyzer works only under zero magnetic field, the electrons are extracted from the magnetic field just before the analyzer by a special, also numerically optimized, electron lens system which is partly magnetically shielded. Another important element is a deflector, which separates the photoelectron beam from the synchrotron beam – here again comprehensive simulations were needed to ensure that the beam profile does not deteriorate due to the deflection.

Major parts like the hemispherical electron energy analyzer or the special nonmagnetic vacuum chambers have already been purchased. Last parts are currently manufactured in the mechanical workshop of the physics institute; after completion assembly of the setup will start.

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 fulfil 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.

Separation und Rekonsolidierung von faserverstärkten Thermoplasten mittels Ultraschall

B. Ragupathi, M. Bacher, F. Balle

Projektförderung

Carl-Zeiss-Stiftung in Rahmen des Projekts „Skalenübergreifende Charakterisierung robuster funktionaler Materialsysteme, Scharf“

EINLEITUNG

Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) besitzen außergewöhnliche massenspezifische mechanische Eigenschaften und werden daher intensiv in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt. Bei den konventionellen Recyclingverfahren werden die Zerkleinerung der Bestandteile, die Faserlänge und deren Orientierung nicht erhalten. Eine nahezu vollständige Rückgewinnung von Glasfaserschichten, die in eine thermoplastische Matrix eingebettet sind, wurde von Imbert et.al [1] erfolgreich erprobt. Die separierten Laminatschichten müssen wiederverwendet werden, indem sie schichtweise wieder für eine neue Anwendung zusammengefügt werden. Daraus ergibt sich die Option einer zirkulären werterhaltenen Technologie für thermoplastische Polymer-Verbundwerkstoffe am Ende ihrer Nutzungsdauer bzw. im Zuge deren Verarbeitung und entsprechendem Verschnitt.

In diesem Projekt wird eine neuartige Methode für eine Wiederverwertung von thermoplastischen Polymer-Verbundwerkstoffen (CF-PEEK) auf Basis von Leistungsschall erarbeitet, siehe Abb. 1. Die vorgeschlagene Methode umfasst drei Prozessschritte: 1.) Ultraschallunterstützte Schneiden bei 20 kHz zur Anrissbildung, 2.) Schichttrennung und Charakterisierung, 3.) Rekonsolidierung separierter Schichten mittels Ultraschallschweißen.

Durch die Kombination der oben genannten Schritte konnte eine vollständige Wiederherstellung der Polymer-Verbundwerkstoffe am Ende ihrer Nutzungsdauer nachgewiesen werden, die sich durch eine identische Geometrie und eine nahezu vollständige Imprägnierung von Matrix und Fasern mit reduzierter Porosität auszeichnet.

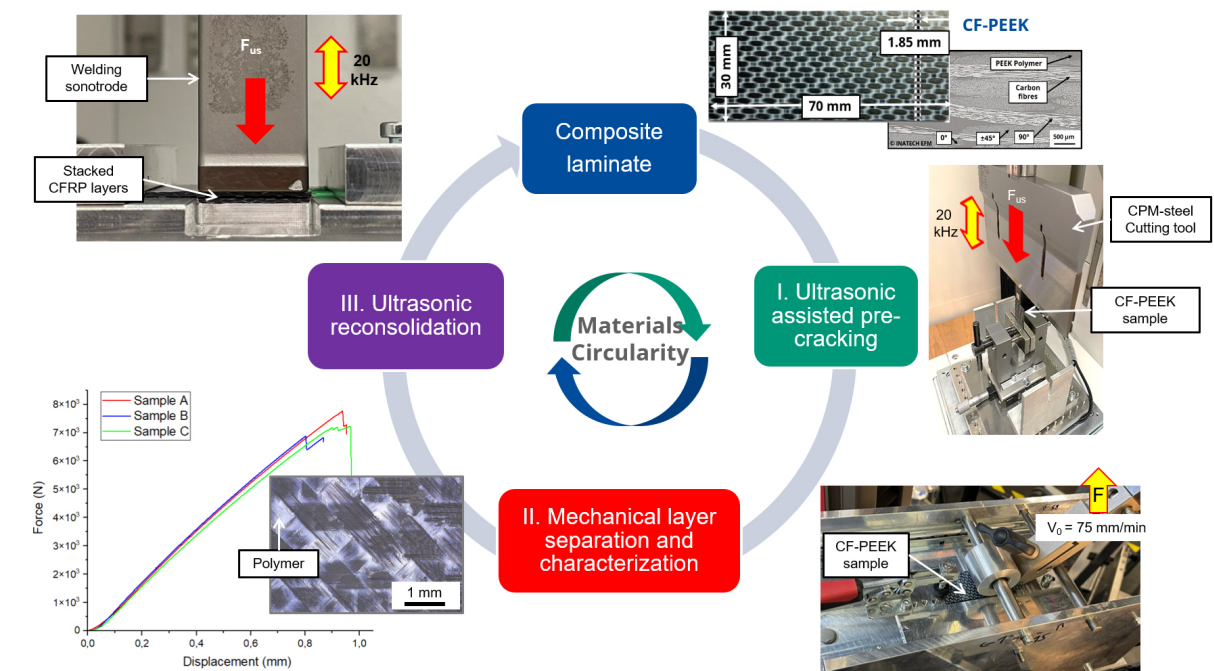


Abb. 1: Materialkreislauf eines thermoplastischen Faserverbundwerkstoffs mit drei Prozessschritten für die Rückgewinnung von Verbundwerkstoffen mittels Leistungsumschall.

I. ULTRASCHALL-UNTERSTÜTZTES TRENNEN VON THERMOPLASTISCHEN ORGANOBLECHEN

Die Initiierung von Vorrissen wurde mit dem Ultraschallsystem und eines speziellen Schneidwerkzeuges (Sonotrode) durchgeführt, die mit einer Resonanzfrequenz von 20 kHz betrieben wird. Rechteckige Proben mit einer Länge von 70 mm und 30 mm wurden mit einem selbst konstruierten Amboss eingespannt. Die Anrisse wurden an einer definierten Stelle der Probe mit einer Schneidkraft (FUS) von 650 N, einer Schwingungsamplitude (u) von 30 μ m und einer statischen Vorrisstiefe (d) von 25 mm eingeleitet. Nach dem Prozess wurde eine Vorrisstiefe von ca. 30 mm festgestellt, die auf die Ultraschallschwingungen zurückzuführen ist.

II. MECHANISCHE TRENNUNG DER LAMINATSCHICHTEN UND CHARAKTERISIERUNG VON GETRENNTEN LAMINATSCHICHTEN

Auf das Schneid- bzw. Anriss-Experiment folgt die Einzelschichttrennung, bei der sich die künstlichen Anrisse über die gesamte Länge der Probe ausbreiten und zur Lagenseparation führen. Zu diesem Zweck wurde ein weiterer Versuchsaufbau für die Schichttrennung entwickelt. Der Aufbau zum Trennen von Schichten besteht aus einer Grundplatte, auf der die Probe mit Hilfe eines Schnellspanners und einem Keil befestigt wird. Die gesamte Grundplatte kann linear auf

Teleskopschienen bewegt werden. Über eine Rolle wird einerseits sowohl der Schälradius der teilweise abgetrennten Schicht beibehalten als auch eine stützende Druckkraft auf die Probe ausgeübt. Eine spezielle Peel-Klemme wird anschließend an der bereits abgetrennten Schicht (künstlicher Anriss mit 30 mm Länge) befestigt. Eine Führung kontrolliert den Winkel der Peelklemme während des Trennversuchs. Die Peelversuche selbst wurden auf einer Zugprüfmaschine vom Typ Z20 (20 kN Maximallast) der Fa. ZwickRoell umgesetzt, und mit einer Peelgeschwindigkeit von 1,25 mm/s durchgeführt. Die getrennten Schichten wurden mikroskopisch und hinsichtlich ihrer verbleibenden mechanischen Eigenschaften bewertet. Bei der mikroskopischen Untersuchung wurden auf den abgetrennten Schichten Polymerreste und zudem durch das Schneidwerkzeug verursachte Oberflächenbeschädigungen beobachtet, während auf der korrespondierenden Gegenseite des separierten Laminates signifikant weniger Polymerreste verbleiben. Dies deutet auf ein kohäsives Versagen der PEEK-Matrix und eine gute Faser-Matrix-Haftung hin. Zur Bewertung der mechanischen Leistungsfähigkeit der separierten, typischerweise 0,7 mm dicken Schichten, wurden Zugversuche durchgeführt, wobei eine maximale Kraft von 7 kN gemessen wurde.

III. ULTRASCHALL-REKONSOLIDIERUNG BEI 20 KHZ

Erste Versuche zur ultraschallgestützten Rekonsolidierung der getrennten CFK-Schichten wurden ebenfalls im Berichtsjahr durchgeführt. Die ersten Ergebnisse gaben Aufschluss über geeignete Prozessparameter (Schweißkraft [F_{US}], Schweißzeit [t_{US}], Konsolidierungszeit [t_C]) und deren Einfluss auf die Qualität der rekonsolidier-

ten Verbundwerkstoffe. Grundsätzlicher Ansatz zur Trennung und Rekonsolidierung ist die Erarbeitung von Technologien zur Werterhaltung von CFK-Halbzeugen im Sinne geschlossener Werkstoffkreisläufe. Für die Ultraschall-Rekonsolidierung wurde ein rechteckiges Schweißwerkzeug mit einer Sonotrodenfläche von 40 x 20 mm² verwendet. Die Temperaturmessungen wurden ebenfalls mit Thermoelementen vom Typ-K durchgeführt. Die während des Schweißvorgangs beobachtete Maximaltemperatur betrug 358 °C, was erwartungsgemäß leicht oberhalb der Schmelztemperatur ($T_m = 340$ °C) und weit unterhalb der Zersetzungstemperatur ($T_d = 550$ °C) der thermoplastischen Matrix (PEEK) liegt, wie in Abbildung 2 dargestellt.

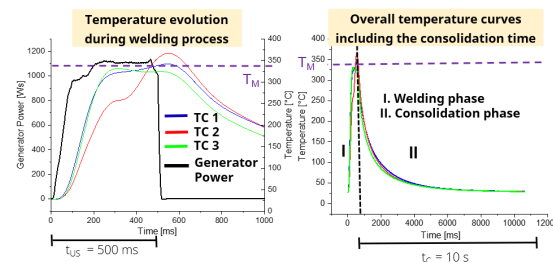


Abb. 2: links) Temperaturentwicklung während des Ultraschall-Rekonsolidierungsprozesses in Abhängigkeit von der Generatorleistung und rechts) Gesamttemperaturentwicklung einschließlich der Schweiß- und Konsolidierungsphase.

Aus der Mitte einer rekonsolidierten Probe wurden Schliffe präpariert und mikroskopische Untersuchungen durchgeführt (siehe Abbildung 3). Die Schweißnähte sind auf den Schliffbildern durch gelbe Pfeile gekennzeichnet. Die Untersuchung an der geschweißten Schnittstelle zeigt wenige Poren, die durch rote Pfeile gekennzeichnet sind, während einige Bereiche bereits eine gut konsolidierte Zone aufweisen, die auf eine gute Faser-Matrix-Haftung schließen lässt.

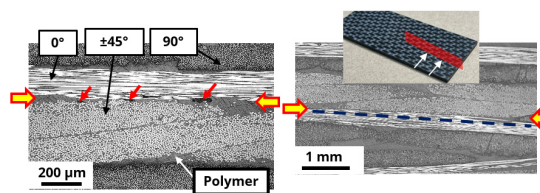


Abb. 3: Mikroskopische Untersuchung, die den Nachweis geringer Porosität entlang der geschweißten Schnittstelle zeigt (links), und Detail einer gut rekonsolidierten Zone entlang der blau gestrichelten Linie (rechts)

ZUSAMMENFASSUNG

Eine neuartige Methode zur Wiederverwendung von thermoplastischen Verbundwerkstoffen mittels Ultraschall-unterstütztem Trennen aus auch Fügen bzw. Rekonsolidieren wurde erfolgreich demonstriert. Obwohl die Ergebnisse der ersten Versuche vielversprechend waren, müssen die Prozessparameter für ein besseres Verständnis des Vorrisses und der Rekonsolidierung tiefergehend untersucht werden. So werden zukünftige Arbeiten die Verwendung eines größeren Schweißwerkzeugs mit vergleichbarer Größe des Probekörpers selbst beinhalten. Zudem steht die mechanische Charakterisierung der wiederverfestigten Proben noch aus, um die Qualität der mechanischen Leistungsfähigkeit mit der des ursprünglichen Laminats vergleichen zu können.

LITERATUR

[1] Imbert, M.; Hahn, P.; Balle, F.; May, M. Mechanical laminae separation at room temperature as a high-quality recycling process for laminated composites. Mater. Lett. 2022, 306, Seite:130964.

Separation and reconsolidation of cfrp layers by power ultrasonics

B. Ragupathi, M. Bacher, F. Balle

Project funding

Carl-Zeiss-Foundation, Project "Scharf"

INTRODUCTION

Laminated carbon fiber reinforced polymers (CFRP) possesses exceptional mass-specific mechanical properties and is therefore intensively used in aeronautical and aerospace sectors. With the conventional recycling process, the part-size reduction, fiber length, and orientation are mostly not considered. A recovery of glass fiber layers embedded in a thermoplastic matrix was successfully performed by Imbert et.al [1]. These separated thermoplastic layers have to be reused for a second-life application by joining them back to thick laminates. In this project, a novel method was tested for the reuse of thermoplastic polymer composites (CF-PEEK) and to enable a new circular strategy at the end of a use-cycle, see Fig.1. It comprises three important steps, 1.) Ultrasonic assisted pre-cracking at 20 kHz 2.) Layer separation and characterization 3.) Ultrasonic reconsolidation. With the combination of the above-mentioned steps, a complete recovery of the end-of-use polymer composites was demonstrated, featuring nearly identical geometry and almost full impregnation of matrix and fiber with reduced porosity.

Fig 1. Material circularity loop of thermoplastic polymer composite involving the three novel steps using power ultrasonics for a full recovery of end-of-use composites.

I. ULTRASONIC ASSISTED PRE-CRACKING OF THERMOPLASTIC LAMINATES @ 20 KHZ

The initiation of pre-cracks was realized with a classical polymer welding setup adapted with a specialized cutting tool (sonotrode) operating at a resonance frequency of 20 kHz. Rectangular samples featuring a length of 70 mm and 30 mm are clamped using an in-house constructed anvil. The pre-cracks were initiated at a defined position on the sample with a cutting force (FUS) of 650 N, an oscillation amplitude (u) of 30 µm, and a pre-crack depth (d) of 25 mm. The pre-crack depth after the process was observed to be approximately 30 mm, which is due to the ultrasonic vibrations during cutting.

II. MECHANICAL LAYER SEPARATION AND CHARACTERIZATION

The pe-cracking experiment was followed by the single-layer separation, in which the artificial cracks were propagated along the entire length. An additional in-house constructed setup was used for this purpose. The setup for layer separation consists of a base plate on which the specimen is fixed using a quick clamp, as well as by a wedge. The entire base plate can be moved linearly on telescopic rails. A roller is used to maintain the peeling radius of the partially separated layer and to apply a supporting compressive force to the specimen. A special peel clamp is then attached to the already separated layer (artificial tear with a length of 30 mm). An angle guide controls the position of the peel clamp during the separation test. The peel tests themselves were carried out on a Z20 tensile testing machine (20 kN maximum load) from ZwickRoell (Ulm, Germany) at a peel speed of 1.25 mm/s. The separated layers were evaluated microscopically and examined for their remaining mechanical properties. Microscopic examination revealed polymer residues and surface damage caused by the cutting tool. This indicates a cohesive failure of the PEEK matrix and good fiber-matrix adhesion. Tensile tests were performed to evaluate the mechanical performance of the separated layers, typically 0.7 mm thick, and a maximum force of 7 kN was measured.

III. ULTRASONIC RECONSOLIDATION OF SEPARATED CFRP LAYERS AT 20 KHZ

Initial tests on ultrasonic-assisted reconsolidation of the separated CFRP layers were also carried out. The initial results provide information on suitable process parameters (welding force [FUS], welding time [tUS], consolidation time [tC]) and their influence on the quality of the reconsolidated composites. The basic approach to separation and reconsolidation is the development of technologies for retaining the value of CFRP semifinished products in terms of closed material loops. A rectangular welding tool with a sonotrode area of 40 x 20 mm² was used for ultrasonic reconsolidation. Temperature measurements

were also made using K-type thermocouples. The maximum temperature observed during the welding process was 358 °C, which, as expected, is slightly above the melting temperature ($T_m = 340$ °C) and far below the decomposition temperature ($T_d = 550$ °C) of the thermoplastic matrix (PEEK) as shown in Fig 2.

Fig 2. Temperature evolution during the ultrasonic reconsolidation process along with the generator power (left), overall temperature evolution including the welding and the consolidation phase (right).

Microsections were taken from the middle of the reconsolidated specimen and microscopic investigations were performed shown in Fig 3. The welded reconsolidated interface is marked by the yellow arrows on the micrographs. The investigation at the welded interface shows few pores (indicated by red arrows), whereas some region also shows a nice reconsolidated zone which indicates a proper fiber-matrix adhesion.

Fig 3. Microscopic investigation shows evidence of few pores along the welded interface (left image), and the portion of the micrograph showing a good reconsolidated zone indicated along the blue dashed line (right image)

CONCLUSION

A novel circular strategy for a near-full recovery of thermoplastic composite laminates by the application of power ultrasonics was successfully demonstrated. Though the results were promising for the initial trials, the process parameters have to be validated, for a better understanding of the pre-cracking and reconsolidation process. Future works will include the application of bigger welding tools with similar sizes of the specimen itself. Mechanical characterization of the reconsolidated specimens will be performed, to compare the loss in mechanical performance with that of the original laminates.

UV-härtende 3D-Druck-Harze basierend auf Organosolv-Lignin

G. Sivasankarapillai^{1,2}, M.-P. Laborie^{1,2}

¹ Freiburg Materialforschungszentrum, Stefan-Meier-Straße 21, D-79104 Freiburg i. Br.

² Professur für Forstliche Biomaterialien, Werthmannstraße 6, D-79085 Freiburg i. Br.

In Zusammenarbeit mit Prof. Dr.-Ing. Bastian Rapp (Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik - IMTEK, Professur für Prozesstechnologie | NeptunLab, Georges-Köhler-Allee 103, D-79110 Freiburg i. Br.)

Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Ideenwettbewerb Biologisierung der Technik, Bioinspirierte holzbasierte Materialsysteme mittels hochauflösendem "Multimaterial Additive Manufacturing" von Lignin (AMWood).

Lignin ist das am zweithäufigsten vorkommende natürliche Polymer der Welt und der einzige in großem Umfang erneuerbare Rohstoff, der aus Aromaten besteht. Ihm kommt eine Schlüsselrolle bei der Umstellung unserer Werkstoffindustrie auf Nachhaltigkeit zu. Die additive Fertigung (AM), die bisher effizienteste Materialverarbeitungstechnologie, hat ebenfalls große Fortschritte gemacht, um nachhaltige industrielle Lösungen für unseren Bedarf an technischen Produkten zu fördern [1]. Die Entwicklung von Lignin-Bausteinen durch chemische Modifikation der OH-Gruppen ist ein praktikabler Ansatz für die Formulierung von 3D-Druckharzen mit einstellbaren Eigenschaften.

Trotz der jüngsten Erfolge bei der Einbindung von Lignin in photoaktive Harze [2] ist die Einbindung von Lignin auf einen geringen Anteil (ca. 15 Gew.-%) beschränkt. Dies ist hauptsächlich auf die geringe Reaktivität, die Heterogenität von Lignin gegenüber anderen Polymeren, die hohe Viskosität des fertigen Harzes und die inhärente Wechselwirkung mit UV-Licht zurückzuführen. Im Projekt haben wir einen synthetischen Ansatz entwickelt, der darauf abzielt, die ungünstigen Eigenschaften von Lignin zu verringern, indem wir es in ein photohärtbares Harz umwandeln. Die Ligninmodifizierung erfolgte durch Oxidation/Reduktion und anschließende Acylierung in Gegenwart von biobasiertem Itaconatester als Lösungsmittel und als einem der reaktiven Verdünnungsmittel. Der gewählte Ansatz ermöglichte uns die Entwicklung eines homogenen 3D-Druckharzes auf Basis von Organosolv-Lignin für die Stereolithographie (SLA)/Digital Light Processing (DLP)-Technologie. In einem zweiten Schritt wurde das formulierte Harz auf seine Druckeigenschaften in DLP-Druckern getestet.

Die mit dem modifizierten Organosolv-Lignin hergestellten Zugproben wiesen im Vergleich zum

Stand der Technik einen höheren E-Modul auf. Die mit etwa 6 Gew.-% Lignin hergestellten Harze zeigten einen Anstieg des Elastizitätsmoduls um 1,02 GPa im Vergleich zu einer mit ca. 5 % Lignin beladenen Probe mit einem E-Modul von 0,65 GPa aus der Arbeit von Sutton et al. [3]. Darüber hinaus ist die Viskosität des Harzes deutlich niedriger (0,21 Pa.s) als in der Literatur berichtet [3]. Obwohl der Grund dafür unklar ist, führen wir den Anstieg der Festigkeit auf die bessere Mischbarkeit mit den Co-Komponenten zurück, und die Aushärtungseigenschaften wurden durch eine Oxidations-/Reduktionsreaktion vor der Methacrylat-Acylierung weiter verbessert.

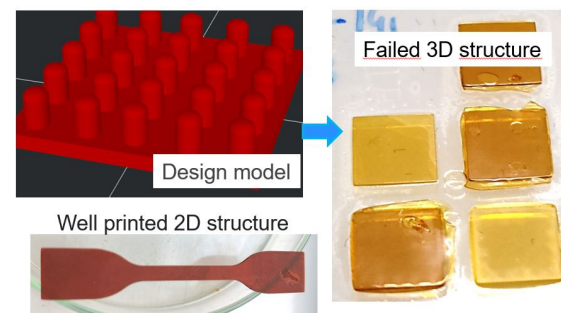


Abb. 1 Gedruckte Proben aus Lignin-basiertem photohärtendem Harz (Foto: Sivasankarapillai)

Die 2D-gedruckten Zugproben wiesen im Gegensatz zum reinen Basisharz glatte Oberflächen und Kanten auf. Allerdings deuten erste 3D-gedruckte Strukturen auf eine verringerte x-y-Genauigkeit hin, welche eine weitere Optimierung der Druckparameter erfordert (Abb. 1).

Zusammenfassend konnten mit diesem Ansatz homogene Harze für die SLA/DLP-Technologie mit 25-30 Gew.-% modifiziertem Lignin (gesamter biobasierter Gehalt 50-60%), niedriger Viskosität und raschem Mischverhalten mit andere Acrylatpolymeren erreicht werden. Zukünftige Arbeiten werden die Machbarkeit von höheren Lignin-Beladungen (40-50 Gew.-%) durch diese Modifizierungstechniken untersuchen.

LITERATUR

- [1] L.-S. Ebers et al., Biopolymers 112, 23431 (2021)
- [2] J.T. Sutton et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 10, 36456 (2018)
- [3] J.T. Sutton et al., Polymers 13, 20, 3473 (2021)



UV Curable 3D Printing Resin Based on Organosolv Lignin

G. Sivasankarapillai^{1,2}, M.-P. Laborie^{1,2}

¹ Freiburg Material Research Center, Stefan-Meier-Straße 21, D-79104 Freiburg i. Br.

² Chair of Forest Biomaterials, Werthmannstraße 6, D-79085 Freiburg i. Br.

In collaboration with the Prof. Dr.-Ing. Bastian Rapp (University of Freiburg, Institute for Microsystems Technology - IMTEK, Chair of Process Technology | NeptunLab, Georges-Köhler-Allee 103, D-79110 Freiburg i. Br.)

Funding agency: Federal Ministry of Education and Research (BMBF/VDI: Bioinspirierte holzbasierte Materialsysteme mittels hochauflösendem "Multimaterial Additive Manufacturing" von Lignin" (AMWood).

Lignin is the world's second-most abundant natural polymer, and the only high-volume renewable feedstock composed of aromatics. It has a key role to play in transitioning our material industry towards sustainability. Additive manufacturing (AM), the most efficient material processing technology to date, has likewise made great strides to promote sustainable industrial solutions to our needs in engineered products [1]. Designing lignin building blocks via chemical modification of the OH groups is a feasible approach for formulating 3D printing resins with tunable properties.

Despite recent successes in incorporating lignin into photoactive resins [2], the incorporation of lignin is limited to a low level (ca. 15wt%). This is mainly due to the low reactivity, heterogenic nature of lignin towards the other polymers, high viscosity of the final resin and the inherent UV light blocking nature. During the project period, we designed a synthetic approach aiming to reduce the unfavorable behaviors of lignin by converting it into an important photocurable resin. We carried out lignin modification using oxidation/reduction and subsequent acrylation methods in presence of biobased itaconate ester as solvent as well as one of the reactive diluents. The adopted approach enabled us to develop homogeneous-high content organosolv lignin-based 3D printing resin for stereolithography (SLA)/digital light processing (DLP) technologies. In the second step, the formulated resin was tested its printing characteristics in DLP printer.

The printed dogbone tensile samples made with the modified organosolv lignin showed an increase in Young's modulus compared to prior art. The specimens made of the lignin resins at ca. 6 wt.% loading showed an increase in Young's modulus of 1.02 GPa compared to ca. 5% lignin loaded sample with a Young's modulus of 0.65 GPa from Sutton et al work [3]. In addition, the resin viscosity is much lower (0.21 Pa.s) than this prior art [3]. Although the reason for this is unclear, we at-

tribute the increases in strength is due to the better miscibility with co-components and cure properties were improved further by oxidation/reduction reaction prior to methacrylic acylation.

Fig.1 Printed sample from lignin based photocurable resin (Photo: Sivasankarapillai)

The 2D printed dogbone tensile test samples exhibited smooth faces and edges in contrast to the base resin print. However, the printed first 3D structure indicates reduced x-y dimensional accuracy which may require further tuning of printing parameters (Fig 1).

In conclusion, Organosolv lignin-based resin with homogeneous resin with 25-30 wt% modified lignin (total bio content 50-60%), low viscosity and quick mixing behavior with other acrylates polymer could be achieved with this approach for SLA/DLP technique. Future work will determine the further feasibility of higher lignin loading (40-50wt%) by these modification techniques.

Schadstoffanalyse von post-consumer Polyolefin-Rezyklaten

S. Schächtele, C. G. Schirmeister, P. Klingenberg, D. Dötsch, E. H. Licht, B. Rapp

Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) & Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Freiburg & LyondellBasell Industries

In Kooperationen mit dem Unternehmen LyondellBasell werden im FMF Prozesse für die Analyse von Recyclingkunststoffen entwickelt, um eine sichere Wiederverwertung von beispielsweise Verpackungsmaterialien in vielfältigen Anwendungsbereichen zu ermöglichen. Im Zentrum stehen dabei Polyolefine, die in ressourcen- und energieeffizienten katalytischen Polymerisationsreaktionen ohne Lösungsmittel und Nebenprodukte anwendungs-spezifisch maßgeschneidert werden. Der Anteil von gut 50 % an den im Jahr 2019 produzierten Kunststoffen unterstreicht die Bedeutung von Polyolefinen wie Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) und spiegelt die Leistungsfähigkeit der Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse, wie auch die Attraktivität des ausgewogenen und effizient steuerbaren Eigenschaftsprofils von Polyolefinen wider (Abb. 1). Von Verpackungen für den Schutz von Nahrungsmitteln, über Rohre für Versorgung mit sauberem Wasser, Leichtbauteile für eine ressourcenschonende Mobilität und funktionale Textilien bis hin zu medizinischen Geräten sowie Implantaten, verbinden Polyolefine erschwinglichen Wohlstand und Versorgungssicherheit mit Nachhaltigkeit und reduzierter Treibhausgasemission. Verglichen mit anderen Werkstoffen wie Metall, Glas, Papier oder anderen Kunststofftypen weisen Polyolefine eine signifikant bessere Ökobilanz auf.

Am Ende ihres Produktlebens sind die rein aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Polyolefine ein hochwertiger Rohstoff für mechanisches, d.h. werkstoffliches Recycling, bei dem das Material sortiert, gereinigt, eingeschmolzen und neu verarbeitet wird. Wenn eine derartige Wiederverwertung nicht möglich ist, können Polyolefine – sowohl in Reinform, als auch als Mischfraktion – bei Temperaturen oberhalb von 300 °C in Abwesenheit von Sauerstoff pyrolysiert und mit hohen Ausbeuten in niedermolekulare Kohlenwasserstoffe überführt werden, die Rohstoff für eine Neuproduktion von Polyolefinen sind.

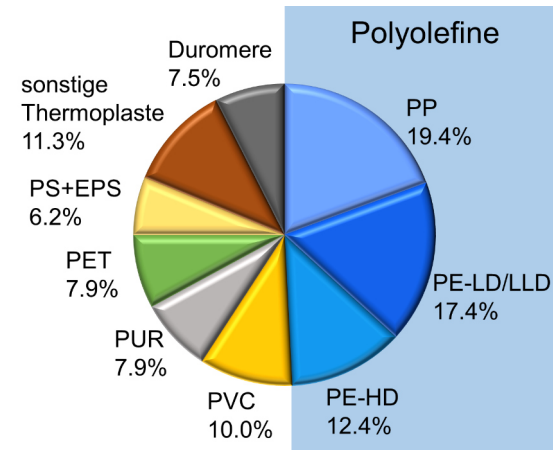


Abb. 1: Europäischer Kunststoffbedarf 2019 nach Kunststofftyp (Daten von PlasticsEurope: Plastics the Facts 2020).

Im Kontext einer klimaneutralen Wirtschaft, wie sie in Europa unter dem Stichwort European Green Deal durch die EU vorangetrieben wird, ist die Schließung von Materialkreisläufen zur Abfallvermeidung und Reduzierung des Bedarfs an neuen Rohstoffen ein wichtiges Element zur Senkung von Treibhausgasemissionen. Polyolefine sind dabei besonders im Fokus, da sie aufgrund ihres chemischen Aufbaus und ihrer großen Menge, mit der sie anfallen besonders effizient mechanisch verwertet werden können. Allerdings zeigen die mechanischen Recycling-Raten von 46 % in Deutschland, besonders für sog. post-consumer Kunststoff-Wertstoffe, wie etwa aus dem Gelben Sack, dass die Umsetzung dieses Ziels auf Herausforderungen stößt. Zurzeit ersetzen mechanische Rezyklate häufig nur Kunststoffe niedrigerer Qualität (sog. Downcycling), wodurch der Wertstoff-Kreislauf nur bedingt geschlossen wird.

Eine zentrale Herausforderung bei post-consumer Rezyklaten ist es, sicherzustellen, dass Recyclingmaterialien keine regulatorisch relevanten Verunreinigungen und Schadstoffe enthalten, die Mensch und Umwelt beeinträchtigen können. Während bei nativen Kunststoffen und insbesondere bei Polyolefinen derartigen Kontaminationen durch die Reinheit der verwendeten Rohstoffe sowie den Herstellungsprozess ausgeschlossen werden kann, ist dies bei Recyclingkunststoffen oft nicht der Fall und kann nur durch umfassende Analytik sichergestellt werden.

Um den Schutz der Verbraucher sicherzustellen gibt es für nahezu jede Kunststoffanwendung – egal ob mit Neu- oder Recyclingmaterial – regulatorische Anforderungen. Die Europäische Union definiert beispielsweise Grenzwerte für Schwermetalle und niedermolekulare Substanzen in Verpackungsmaterialien oder Materialien für Elektronikanwendungen (RoHS Verordnung). Auch für hochwertige und langlebige Einsatzgebiete von Kunststoffen, etwa im Automobil, gibt es entsprechende Grenzwerte für Schadstoffe (GADSL). Insbesondere im Automobilinnenraum spielt darüber hinaus die Regulierung des Geruchs und des Ausdampfens flüchtiger Substanzen eine wichtige Rolle. Um Recyclingkunststoffe und insbesondere Polyolefine verstärkt in solchen hochwertigen und regulierten Anwendungen einsetzen zu können, arbeitet das FMF zusammen mit LyondellBasell und dem Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik (IPM) an ökologisch und ökonomisch effizienten, lösungsmittelfreien Prozessen und Strategien zur Schadstoffanalyse.

Regulierte Schwermetalle, darunter etwa Arsen (As) und Cadmium (Cd) werden aufgrund ihrer spezifischen physikalischen Eigenschaften quantitativ detektiert. Breit angelegte Untersuchungen des FMF von postconsumer Polyolefinen aus dem Gelben Sack, wie auch postindustrial Rezyklaten zeigten, dass Recycling-Polyolefine zwar leicht höhere Schwermetallgehalte aufweisen, diese jedoch um den Faktor 100-10.000 unterhalb des Grenzwerts liegen (Abb. 2). Aufgrund eines jahreszeitlich variierenden Konsumverhaltens und der weiterhin nachwirkenden Corona-Pandemie schwankt darüber hinaus die Zusammensetzung von Verpackungsabfällen, was sich auch in der Schwankung des Schwermetallgehalts widerspiegelt. Neben klassischen Analyseverfahren wie Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und Massenspektrometrie (ICP-MS), die beide den Einsatz von Lösungsmitteln erfordern, arbeitet das FMF zusammen mit dem Fraunhofer IPM zudem an einem lösungsmittelfreien, laserbasierten Analyseverfahren für Schwermetalle.

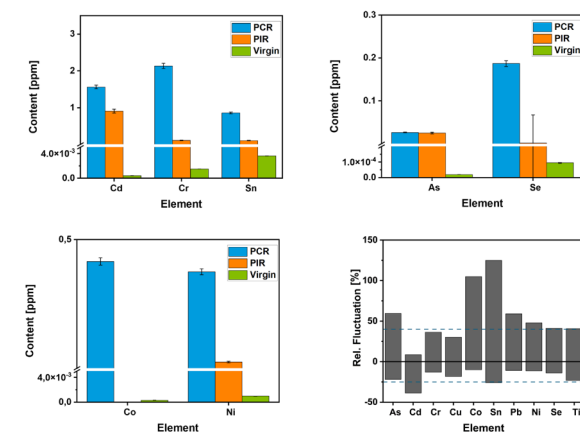


Abb. 2: Schwermetallgehalt von post-consumer (PCR; aus dem Gelben Sack) und post-industrial (PIR) Polyolefin-Rezyklaten im Vergleich zu nativen Polyolefinen sowie Schwankung des Schwermetallgehalts von PCR innerhalb von 2 Jahren (unten rechts)

Eine ungleich größere Herausforderung stellt die quantitative Bestimmung organischer Verunreinigungen in einem Polymer dar. Durch Analysestrategien muss sichergestellt sein, dass eine Vielzahl von organischen Verbindungen mit völlig unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften quantitativ bestimmt werden kann. Typischerweise wird dabei bislang eine Lösungsmittelextraktion eingesetzt, um die organischen Verunreinigungen aus der Polymermatrix zu lösen und anschließend über chromatographische Trennung und massenspektrometrische Analyse nachzuweisen und zu quantifizieren. Das FMF und LyondellBasell arbeiten jedoch insbesondere an nachhaltigen, lösungsmittelfreien Methoden, bei denen die organischen Verunreinigungen thermisch extrahiert werden. Dazu gehören die sog. Headspace-Extraktion, die Thermodesorption und die Pyrolyse, bei denen flüchtige Substanzen bei unterschiedlichen Temperaturen aus der Kunststoffmatrix ausgetrieben und analysiert werden.

Die Analyse verschiedener Abfall- bzw. Wertstoffströme zeigte, dass post-industrial wie auch post-consumer Polyolefin-Rezyklate keine signifikant erhöhte Konzentration an niedermolekularen organischen Verunreinigungen und insbesondere an regulierten oder besorgniserregenden Substanzen aufweisen (Abb. 3). Bei post-consumer Rezyklaten aus dem Gelben Sack haben Nutzungsphase und Wertstoffsammlung jedoch einen deutlichen Einfluss auf den Anteil unbedenklicher, jedoch charakteristischer Substanzen, die typischerweise als Duftstoffe in Pflege- und Reinigungsprodukten eingesetzt werden. Limonen (Zitrusaroma), α -Pinen (Kiefernaroma), Linalylacetat (Lavendelaroma) (Abb. 3) werden vom Kunststoff während seiner Nutzungsphase als Verpackungsmaterial aufgenommen, verbleiben in Spuren im Rezyklat, beeinflussen deren Geruch, und wirken wie ein Fingerabdruck, der die Vorgeschichte des Rezyklats beschreibt. Im Gegensatz dazu sind Recyclingkunststoffe die aus der Verwertung von Automobilen gewonnen werden frei von derartigen Duftstoffen und somit besser für geruchskritische Anwendungen geeignet.

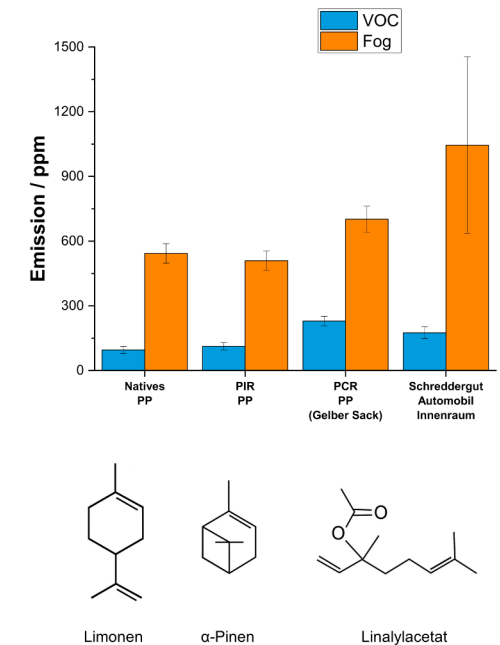


Abb. 3: Emissionen von organischen Verunreinigungen aus Polyolefin-Rezyklaten (PIR und PCR) im Vergleich zu nativem Polymer bei 90 °C (VOC) und 120 °C (Fog) (oben) sowie typische Verunreinigungen (Duftstoffe) in PCR aus dem Gelben Sack (unten).

Die effiziente Analyse von Kunststoffrezyklaten ist somit einerseits ein zentraler Baustein zum Verbraucherschutz in einer Kreislaufwirtschaft. Andererseits ist sie ein wichtiges Werkzeug, um verschiedenen Kunststoffabfallströme, beispielsweise aus dem Gelben Sack, aus der Verwertung von Elektrogeräten, Automobilen oder aus der Baubranche, gezielt und anwendungsspezifisch zu recyceln. Dadurch können die Recyclingquoten weiter verbessert und insbesondere mit Polyolefinen ein effizienter Kreislauf für sichere sowie funktionale Kunststoffanwendungen etabliert werden.

LITERATUR

[1] C. G. Schirmeister, R. Mülhaupt, Macromol. Rap-id Commun. 2022, 43, 2200247.

Analysis of contaminants in post-consumer polyolefin recyclates

S. Schächtele, C. G. Schirmeister, P. Klingenberg, D. Dötsch, E. H. Licht, B. Rapp

Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) & Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Freiburg & LyondellBasell Industries

In cooperation with LyondellBasell, the FMF is developing processes for the analysis of recycled plastics to enable safe recycling of e.g. packaging materials to a wide range of applications. The re-search is focusing on polyolefins that are tailored to specific applications in resource- and energy-efficient catalytic polymerization reactions without solvents or by-products. Polyolefins such as poly-ethylene (PE) and polypropylene (PP) account for almost 50% of plastics produced in Europe as well as globally in 2019 (Fig. 1). This emphasizes its importance and reflects the efficiency of the manufacturing and processing processes, as well as the attractiveness of the balanced and efficiently controllable property profiles of polyolefins. PE and PP are used for packaging for food protection, pipes for clean water supply, lightweight components for resource-efficient mobility and functional textiles, as well as medical devices and implants. Thus, polyolefins combine affordable welfare, supply reliability, as well as sustainability helping to reduce greenhouse gas emissions. Compared to other materials such as metal, glass, paper, or other types of plastic, polyolefins exhibit a significantly more positive life cycle assessment.

At the end of their product life, polyolefins, consisting purely of hydrocarbons, are a high-quality feed-stock for mechanical recycling, in which the material is sorted, cleaned, melted and reprocessed. If mechanical recycling is not possible, polyolefins – both as a pure stream and as a mixed fraction – can be pyrolyzed at temperatures above 300 °C in the absence of oxygen and converted with high yields into low-molecular-weight hydrocarbons, which are raw material for a new polyolefin production.

Fig. 1: European plastics demand in 2019 by plastic type (data from PlasticsEurope: Plastics the Facts 2020).

In the context of a climate-neutral economy, being e.g. promoted in Europe by the Green Deal of the European Union, establishing material cycles to avoid waste and reduce the need for new fossil-based raw materials is important to reduction of greenhouse gas emissions. Polyolefins are in particular focus, as their chemical structure and their large volumes make them particularly suitable for efficient large scale mechanical recycling. However, the mechanical recycling rate of 46% in Germany, especially for so-called post-consumer plastic such as those from the Yellow Bag, indicates that the implementation of this goal is accompanied by challenges. Today, mechanical recyclates can often only replace lower-

quality plastics (so-called downcycling), which means that the recycling loop is only closed to a limited extent.

A key challenge for post-consumer recyclates is to ensure that recycled materials do not contain any regulatory relevant contaminants and pollutants that may affect humans and the environment. Such contaminations can be excluded for virgin plastics and especially for polyolefins via the use of clean feedstock and the manufacturing process. However, contaminations could be present in recycled plastic and can often only be excluded by comprehensive analytical approaches.

To ensure consumer protection, there are regulatory requirements for almost every plastic application, regardless of whether it is virgin or recycled material-based. For example, the European Union defines limits for heavy metals and low-molecular substances in packaging materials and materials for electronic applications (RoHS directive). There are also corresponding limit values for pollutants for high-quality and durable applications of plastics, such as in automotive (GADSL). In automotive interiors in particular, the regulation of odor and the evaporation of volatile substances also plays an important role. In order to be able to increasingly use recycled plastics and especially polyolefins in such high-quality and regulated applications, the FMF is working together with LyondellBasell and the Fraunhofer Institute for Physical Measurement Techniques (IPM) on ecologically and economically efficient, solvent-free processes and strategies for the analysis of contaminants.

Regulated heavy metals, including arsenic (As) and cadmium (Cd), are quantitatively detected due to their specific physical properties. Extensive studies of the FMF of post-consumer polyolefins from the Yellow Bag as well as post-industrial recyclates showed that recycled polyolefins exhibit slightly higher heavy metal contents, but way below the threshold by a factor of 100-10,000 (Fig. 2). Due to seasonal variations in consumer behavior and the ongoing Covid-19 pandemic, the composition of packaging waste varies, which is reflected in the fluctuation of the heavy metal content. In addition to classical analytical methods such as atomic absorption spectroscopy (AAS) and mass spectrometry (ICP-MS), both of which require the use of solvents, the FMF is also working together with the Fraunhofer IPM on a solvent-free, laser-based analytical method for heavy metal analysis.

Fig. 2: Heavy metal content of post-consumer (PCR; from the Yellow Bag) and post-industrial (PIR) polyolefin recyclates in comparison with virgin polyolefins as well as variation of the heavy metal content of PCR within 2 years (bottom right).

The quantitative determination of organic impurities in a polymer is a much greater challenge. Analytical strategies must ensure that a large number of organic compounds with completely different chemical and physical properties can be quantitatively determined. Typically, solvent extraction is used to dissolve the organic impurities from the polymer matrix to subsequently qualitatively detect and quantify them by chromatographic separation and mass spectrometry. However, the FMF and LyondellBasell are working in particular on sustainable, solvent-free methods in which the organic impurities are extracted thermally. These include headspace extraction, thermodesorption and pyrolysis, in which volatile substances are extracted from the plastic matrix at different temperatures and subsequently analyzed.

The analysis of different waste streams showed that post-industrial as well as post-consumer polyolefin recyclates do not exhibit significantly increased concentrations of low-molecular organic contaminants and, in particular, of regulated substances or substances of concern (Fig. 3). However, the use phase and collection of plastic from the Yellow Bag have a significant influence on the content of benign but characteristic substances in post-consumer recyclates: Fragrances from care and cleaning products, such as Limonene (citrus aroma), α -pinene (pine aroma), and linalyl acetate (lavender aroma) are absorbed by the plastic during its use phase as packaging material (Fig. 3). Those substances remain in the recyclate in traces influencing its odor and acting like a fingerprint describing the history of the recyclate. In contrast, recycled plastics obtained from the recycling of automobiles are free of such fragrances and are therefore more suitable for odor-critical applications.

Fig. 3: Emissions of organic impurities from polyolefin recyclates (PIR and PCR) compared to native polymer at 90 °C (VOC) and 120 °C (Fog) (top) and typical impurities (fragrances) in PCR from the Yellow Bag (bottom).

Thus, an efficient analysis of plastic recyclates is on the one hand a key element for consumer protection in a recycling economy. On the other hand, it is an important tool for the targeted and application-specific recycling of different plastic waste streams, for example from the Yellow Bag, from the recycling of electrical appliances, automobiles or from the construction industry. As a result, recycling rates can be further improved and an efficient cycle for safe and functional plastic applications can be established, especially with polyolefins.

Darstellung haariger Oberflächen auf Polymersubstraten

Y. Meurer¹, R. Konradi², J. Rühe¹

¹Chemistry and Physics of Interfaces, IMTEK, Universität Freiburg, Georges-Köhler-Allee, 103, D-79110 Freiburg

²BASF, Joint Research Network on Advanced Materials and Systems (JONAS), Carl-Bosch-Str. 38, D-67056 Ludwigshafen

Die Oberflächen zahlreicher biologischer Organismen weisen haarähnliche Mikro- oder Nanostrukturen mit hohen Aspektverhältnissen auf, welche durch Erzeugung eines superhydrophoben Benetzungsverhaltens das Überleben der jeweiligen Pflanzen oder Tiere garantieren. Pflanzenarten wie der Frauenmantel (*Alchemilla vulgaris*) besitzen haarähnliche Strukturen auf den Blättern, um eine superhydrophobe Oberfläche zu erzeugen, von der Wassertropfen abgleiten.[1,2] Nach demselben Prinzip ist es dem Wasserläufer (*Aquarius remigis*) möglich, mithilfe von Haaren an seinen Beinen auf Wasseroberflächen zu laufen.[3] Die künstliche Erzeugung solcher haariger Strukturen auf Polymermaterialien wurde in den letzten Jahren vor allem durch Templat-basierte Prozesse mittels Kaltver Streckung erreicht, indem poröse Metall- oder Polymer-template auf Polymerschmelzen gepresst werden und anschließend das erkaltete Material durch Delamination verstreckt wird.[2,4,5]

In diesem Projekt soll die Entwicklung eines neuen Prozesses zur Darstellung haariger Oberflächen fortgeführt werden. Dieser Prozess basiert auf dem Einsatz von kommerziellen Polymermaterialien und gewobenen Metallgittern (MG). Das MG wird auf das Substrat gepresst, während es durch Anlegen einer elektrischen Spannung mithilfe des Ohm'schen Widerstands erhitzt wird, sodass es in das Substrat eingeschmolzen wird. Im zweiten Schritt wird das MG wieder unter Aufheizen mittels Spannung vom Substrat delaminiert, wobei die Länge der resultierenden Mikrostrukturen durch die Abzugstemperatur kontrolliert werden kann. Der Durchmesser der Strukturen richtet sich nach der Maschenweite des verwendeten MGs (Abbildung 1). In den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden MG mit Maschenweiten im Bereich von 10-100 µm verwendet. Als Polymermaterial kamen High-Density Polyethylen (HDPE) und thermoplastisches Polyurethan (TPU) zum Einsatz.

Dieser Prozess, der in der vorherigen Projektphase entwickelt und bereits teilweise erfolgreich angewendet wurde, sollte weiter untersucht werden.

Dabei standen drei zentrale Fragen im Vordergrund:

1. Die Optimierung des Prozess-Setup
2. Untersuchungen zur Kontrolle von Haarform und Länge mittels Temperatur
3. Untersuchungen zum Benetzungsverhalten (Superhydrophobie)

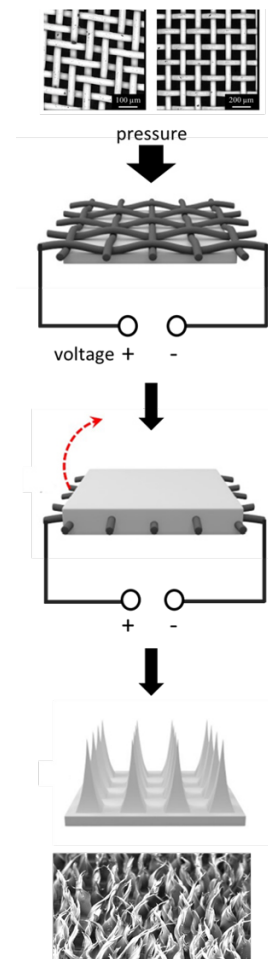


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Prozessablaufs zur Erzeugung haariger Mikrostrukturen mithilfe von Metallgittern.

Zur Optimierung und Standardisierung des Prozessablaufs wurde der Aufbau angepasst. Um einen präzise einstellbaren Anpressdruck während des Einschmelzens, sowie eine konstante Abzugsgeschwindigkeit während der Delamination zu garantieren, wird eine Zug-Dehn-Maschine in beiden Prozessschritten eingesetzt. Durch einen schraubbaren Probenhalter können die Polymer-substrate fest auf der Probenplattform fixiert wer-

den, um Verformungen während der Delamination zu vermeiden.

Die temperaturabhängigen Materialeigenschaften von thermoplastischen Polymeren wie Polyethylen erlauben es, durch Variation der MG-Temperatur bei der Delamination, die resultierende Haarlänge zu beeinflussen. Bereits ein Temperaturunterschied von 5-10 °C zeigt bei HDPE einen signifikanten Einfluss auf die erzeugte Haarlänge (Abbildung 2). Durch Kontrolle der Temperatur ist es möglich, die Haarlänge in einem Bereich zwischen etwa 100 µm bis zu 1 mm zu variieren.

Die Form der erzeugten Strukturen ändert sich ebenfalls in Abhängigkeit von der Delaminationstemperatur. Bei niedrigen Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur werden leicht gekrümmte, stachelartige Haare erzeugt. Bei erhöhten Temperaturen (ca. > 50°C) werden gerade Strukturen mit dünnen, fadenartigen Enden an der Spitze erzeugt.

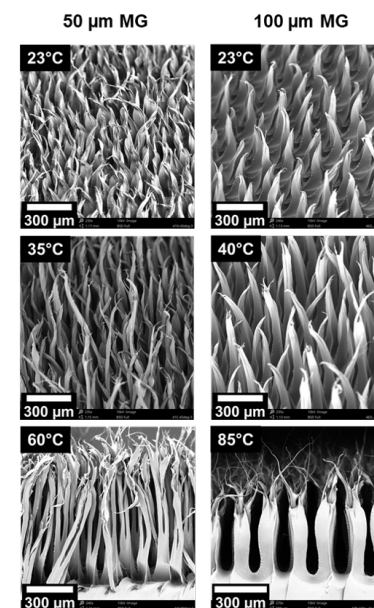


Abbildung 2: REM-Aufnahmen von haarigen Oberflächen aus HDPE erzeugt bei unterschiedlichen Abzugstemperaturen mit 50 µm (links) und 100 µm MG (rechts).

Ebenso ist es möglich thermoplastisches Polyurethan, welches vornehmlich die Eigenschaften eines Elastomers besitzt und daher ein anspruchsvolles Material für Abformungsprozesse darstellt, zu modifizieren. Mithilfe von MG mit einer Maschenweite von 5 µm und 10 µm können Mikrostrukturen bei unterschiedlichen Temperaturen erzeugt werden (Abbildung 3).

Hierbei ist der Einfluss der Temperatur auf die Länge und Form der erzeugten Strukturen deutlich geringer. Alle erzeugten Strukturen sind pyramidal, während die Länge bei Erhöhung der Temperatur nicht wesentlich zunimmt. Es können Strukturen bis maximal etwa 100 µm Länge erzeugt werden.

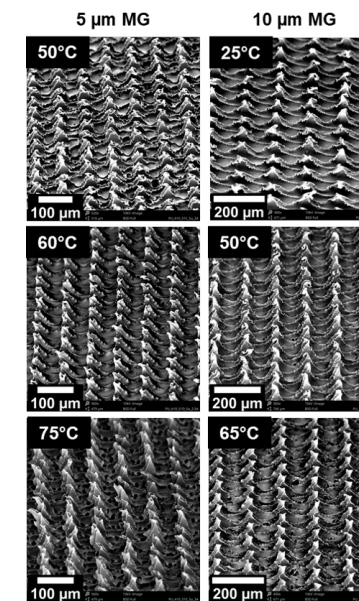


Abbildung 3: REM-Aufnahmen von haarigen Oberflächen aus TPU erzeugt bei unterschiedlichen Abzugstemperaturen mit 5 µm (links) und 10 µm MG (rechts).

Die dargestellten haarigen Oberflächen besitzen im Gegensatz zum flachen, unmodifizierten Substrat aufgrund der Mikrostrukturierung ein anderes Benetzungsverhalten. HDPE Oberflächen wurden mit dem beschriebenen Prozess strukturiert und das Benetzungsverhalten mittels Kontaktwinkelmessungen analysiert, um Superhydrophobie nachzuweisen. Ziel ist es hierbei statische Wasserkontaktwinkel über 150° bei Abrollwinkeln unter 10° zu erzielen.

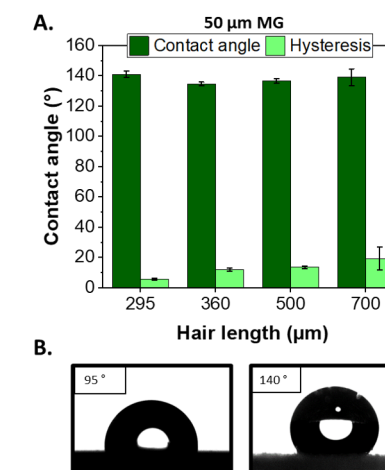


Abbildung 4: A) Kontaktwinkel und Hysterese bei unterschiedlichen Haarlängen von HDPE Oberflächen modifiziert mit einem 50 µm MG. B) Tropfenprofil zur Bestimmung des Kontaktwinkels von unmodifizierter (links) und modifizierter (rechts) HDPE Oberfläche.

Die gemessenen Kontaktwinkel befinden sich unabhängig von der Haarlänge im Bereich von etwa 140°, während die Hysteresen mit steigender Haarlänge von ca. 10° auf 20° zunehmen (Abbildung 4). Die Oberflächen weisen damit beinahe Superhydrophobie auf, ein einfaches Entnetzen der Oberfläche ist bei diesen Werten bereits möglich. Durch Verringerung der Größenskala der Haare mithilfe von Metallgittern geringerer Maschenweite sollte eine Erzeugung von deutlich superhydrophoben Oberflächen durchführbar sein.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Arbeiten zur Prozessführung zu Fortschritten für die Methode geführt haben. Die Modifizierung der Polymeroberflächen erfolgt beinahe vollständig automatisiert und ermöglicht eine material-schonende Oberflächenstrukturierung, durch die Verformung der Proben vermieden werden können. Der Einsatz von Metallgittern, die mithilfe ihres elektrischen Widerstands aufgeheizt werden, ermöglicht eine präzise Kontrolle der Oberflächentemperatur während der Delamination, wodurch wiederum die Länge der erzeugten Strukturen auf einfache Weise variiert werden kann. Durch Variation von Temperatur sowie Maschenweite des verwendeten Metallgitters kann zudem die Form der resultierenden Strukturen verändert werden. Ebenfalls ermöglicht der etablierte Prozess eine Strukturierung von anspruchsvolleren Materialien wie dem thermoplastischen Polyurethan.

Die erzeugten haarigen Oberflächen besitzen eine signifikant erhöhte Hydrophobie verglichen mit dem unmodifizierten Material.

LITERATUR

- [1] Mock, U., Förster, R., Menz, W., Rühe, J. Towards ultrahydrophobic surfaces: a biomimetic approach. J. Phys.: Condens. Matter 2005, 17, 639-648
- [2] Müllers, S., Florea-Hüning, M., von Vacano, B., Bruchmann, B., Rühe, J. Hairy surfaces by cold drawing leading to dense lawns of high aspect ratio hairs. Sci Rep 2022, 12, 9952
- [3] Hurchalla, G. & Drelich, J. W. Water repellency of hierarchically structured legs of water-walking striders and fire ants. Surface Innovations 2019, 7, 184–193
- [4] Hsu, S.-H.; Sigmund, W. M. Artificial hairy surfaces with a nearly perfect hydrophobic response. Langmuir 2010, 26, 1504–1506
- [5] Xu, Q.F., Mondal, B., Lyons, A.M. Fabricating Superhydrophobic Polymer Surfaces with Excellent Abrasion Resistance by a Simple Lamination Templating Method. ACS Appl Mater & Interfaces 2011, 3, 3508-3514

Generation of hairy surfaces on polymer substrates

Y. Meurer¹, R. Konrad², J. Rühle¹

¹Chemistry and Physics of Interfaces, IMTEK, Universität Freiburg, Georges-Köhler-Allee 103, D-79110 Freiburg

²BASF, Joint Research Network on Advanced Materials and Systems (JONAS), Carl-Bosch-Str. 38, D-67056 Ludwigshafen

The surfaces of numerous biological organisms exhibit hair-like micro- or nanostructures with high aspect ratios, which guarantee the survival of the respective plants or animals by generating superhydrophobic wetting behavior. Plant species such as lady's mantle (*Alchemilla vulgaris*) have hair-like structures on their leaves to create a superhydrophobic surface from which water droplets slide off.[1,2] Using the same principle, the water strider (*Aquarius remigis*) is able to walk on water surfaces with the help of hairs on its legs.[3] Artificial generation of such hairy structures on polymer materials has been achieved in recent years mainly by template-based processes using cold drawing, by pressing porous metal or polymer templates onto polymer melts and then stretching the cooled material by delamination.[2,4,5]

This project will continue the development of a new process for generating hairy surfaces. This process is based on the use of commercial polymer materials and woven metal meshes (MG). The MG is pressed onto the substrate while it is heated by applying an electrical voltage using ohmic resistance so that it is molten into the substrate. In the second step, the MG is delaminated from the substrate again by heating using voltage, and the length of the resulting microstructures can be controlled by the pull-off temperature. The diameter of the structures depends on the mesh size of the MG used (Figure 1). In the studies described below, MGs with mesh sizes in the range of 10-100 μm were used. High-density polyethylene (HDPE) and thermoplastic polyurethane (TPU) were used as polymer materials.

This process, which was developed in the previous project phase and has already been applied successfully in some cases, was to be further investigated.

The focus was on three central questions:

1. Optimization of the process setup
2. Studies on the control of hair shape and length by means of temperature
3. Investigations into the wetting behavior (superhydrophobicity)

Figure 1: Schematic representation of the process flow for the generation of hairy microstructures with the aid of metal meshes

The setup was adapted to optimize and standardize the process flow. In order to guarantee a precisely adjustable contact pressure during melting, as well as a constant pull-off speed during delamination, a tensile-test machine is used in both process steps. By means of a screwable sample holder, the polymer substrates can be fixed firmly on the sample platform to avoid deformation during delamination.

The temperature-dependent material properties of thermoplastic polymers such as polyethylene allow the resulting hair length to be influenced by varying the MG temperature during delamination. Already a temperature difference of 5-10 °C shows a significant influence on the generated hair length for HDPE (Figure 2). By controlling the temperature, it is possible to vary the hair length in a range between about 100 μm to 1 mm.

The shape of the generated structures also changes as a function of delamination temperature. At low temperatures in the range of room temperature, slightly curved, spiky hairs are generated. At elevated temperatures (approx. > 50°C), straight structures with thin, thread-like ends at the tip are generated.

Figure 2: SEM images of hairy surfaces of HDPE produced at different peel-off temperatures with 50 μm (left) and 100 μm MG (right)

It is also possible to modify thermoplastic polyurethane, which primarily has the properties of an elastomer and is therefore a challenging material for molding processes. With the help of MG with a mesh size of 5 μm and 10 μm , microstructures can be generated at different temperatures (Figure 3). Here, the influence of temperature on the length and shape of the generated structures is much smaller. All structures generated are pyramidal, while the length does not increase significantly when the temperature is increased. Structures up to a maximum length of about 100 μm can be generated.

Figure 3: SEM images of hairy surfaces of TPU produced at different peel-off temperatures with 5 μm (left) and 10 μm MG (right)

In contrast to the flat, unmodified substrate, the hairy surfaces shown have different wetting behavior due to microstructuring. HDPE surfaces were structured with the described process and the wetting behavior was analyzed by means of contact angle measurements in order to prove superhydrophobicity. The aim here is to achieve static water contact angles above 150° at roll-off angles below 10°.

Figure 4: A) Contact angle and hysteresis at different hair lengths of HDPE surfaces modified with a 50 μm MG. B) Drop profile for determining the contact angle of unmodified (left) and modified (right) HDPE surface

The measured contact angles are in the range of about 140°, irrespective of the hair length, while the hystereses increase from about 10° to 20°

with increasing hair length (Fig. 4). The surfaces thus exhibit near superhydrophobicity, and simple dewetting of the surface is already possible at these values. By reducing the size scale of the hairs using metal meshes of smaller mesh size, it should be feasible to produce surfaces that are clearly superhydrophobic.

In summary, the work on process control has led to progress for the method. The modification of the polymer surfaces is almost completely automated and allows surface structuring that is gentle on the material and avoids deformation of the samples. The use of metal meshes heated by

their electrical resistance allows precise control of the surface temperature during delamination, which in turn makes it easy to vary the length of the structures produced. By varying the temperature as well as the mesh size of the metal grid used, the shape of the resulting structures can also be changed. The established process also enables the structuring of more demanding materials such as thermoplastic polyurethane.

The hairy surfaces produced have significantly increased hydrophobicity compared with the unmodified material.

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.

Benetzungseffekte auf rauen Oberflächen mittels Molekulardynamiksimulationen

P. B. Ganta¹, K. P. Raveendran⁴, L. Kruse², K. Falk², L. Maryhofer², M. Moseler^{2,3}

¹ FMF - Freiburger Materialforschungszentrum, Freiburg, Deutschland

² Mikrotribologiezentrum μTC , Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, Freiburg, Deutschland

³ Physikalisches Institut, Universität Freiburg, Freiburg, Deutschland

⁴ Fachbereich Maschinenbau, National Institute of Technology, Trichy, Indien

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung MO 879 - 27.

EINLEITUNG

Die Lasermaterialbearbeitung, eine bahnbrechende Technologie des 21. Jahrhunderts, ermöglicht die Veränderung der Oberflächeneigenschaften verschiedener Anwendungen, einschließlich des Benetzungsverhaltens von tribologischen Systemen. Durch die Veränderung des Benetzungsverhaltens der Oberfläche werden die Oberflächen- und Grenzflächenspannungen der beteiligten Stoffe verändert, was sich drastisch auf ihr Funktionsverhalten auswirkt [1]. Die Benetzbarkeit einer Flüssigkeit hängt von den intermolekularen Wechselwirkungen an der Grenzfläche Fest-Flüssig-Dampf ab; neben den Grenzflächenspannungswerten beeinflusst jedoch auch der physikalische Zustand der benetzten Oberfläche die Benetzbarkeit der Flüssigkeit [2]. So wird beispielsweise eine hydrophobe Oberfläche mit zunehmender Rauheit hydrophober. In diesem Zusammenhang werden Molekulardynamiksimulationen (MD) durchgeführt, um die Benetzbarkeit von Wassertropfen auf einer amorphen Kohlenstoffoberfläche (aC) mit unterschiedlicher Rauheit zu berechnen. Es wird versucht, theoretische Oberflächen auf der Grundlage von Rastersondenmikroskopiedaten (SPM) aus Experimenten zu modellieren, um reale Oberflächen zu imitieren [3].

SIMULATIONSDETAILS

MD-Simulationen werden mit einer vergrößerten atomistischen Darstellung der Flüssigkeit (single-site) und der festen Oberfläche durchgeführt. Die Wechselwirkungen zwischen den Flüssigkeitsteilchen [4,5] und mit der Oberfläche [6] werden durch Stillinger-Weber- bzw. Lennard-Jones-Potentiale modelliert. Der modellierte Wassertropfen hat etwa eine halbe Million Moleküle und einen Durchmesser von 100 nm. Die Oberflächenrauigkeit wird durch eine Sinusfunktion, $A \cdot \sin(2\pi \cdot \lambda / x)$, modelliert, wobei $A=0,5$ nm die Amplitude und λ die Wellenlänge im Bereich von 10 bis 0,5 nm ist, siehe Abb.1 (a). Die energetisch bevorzugten Benetzungszustände (Cassie-Baxter/Wenzel) stellen sich während der Äquilibration der Tröpfchenform automatisch ein. Der Produktionslauf ist 8 ns lang und die Partikeldichte wird in acht Intervallen berechnet, siehe Abb. 1(b). Außerdem wird die Partikeldichte nachbearbeitet, um die Tropfenkanten zu schätzen, die dann zur Berechnung des Kontaktwinkels (CA) an einen Kreis angepasst werden (siehe Abb. 1(c)). Der CA wird ein paar Angström über der Oberfläche berechnet, um Dichteschwankungen an der Oberfläche zu vermeiden.

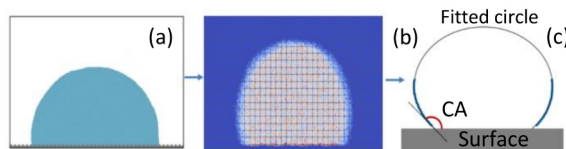


Abb. 1. Wassertropfen auf rauer aC-Oberfläche (a), Partikeldichte (b), Kontaktwinkelberechnung (c)

AUSWIRKUNG VON TEMPERATUR UND RAUHIGKEIT

Um die Auswirkungen der Temperatur auf die CA-Messung zu verstehen, wurden Simulationen für Temperaturbereiche von 10 bis 90 °C durchgeführt. Der CA-Wert stieg mit zunehmender Temperatur an, was darauf hindeutet, dass die Tröpfchenbenetzbarkeit mit der Temperatur zunimmt. Im Vergleich zu 10 °C liegt die Veränderung des CA bei 90 °C jedoch innerhalb von 5 Grad. Dies zeigt, dass der CA-Wert nur durch die Temperaturänderung nicht signifikant verändert werden kann. Zum Einfluss der Rauheit auf den CA siehe Abb. 2. Für $\lambda = 0,5$ und 1 nm, die eine hohe Rauheit aufweisen, ist der CA gesättigt. Dies steht im Einklang mit der Literatur, wonach der CA unabhängig von der zusätzlichen Rauheit der Oberfläche gesättigt ist. In beiden Fällen wird der Cassie-Baxter-Zustand beobachtet, bei dem das Wasser nicht in die Rillen der Oberflächenrauigkeit eindringt. Bei $\lambda = 2$ nm wird ein gemischter Cassie-Baxter- und Wenzel-Zustand beobachtet, bei dem Wasser an einigen Stellen in die Oberflächenrauheit eintritt. Von $\lambda = 3$ bis 10 nm ist das Wasser in vollständigem Kontakt mit der Oberfläche (Wenzel-Zustand). Der Anstieg der CA-Werte bedeutet, dass das Wasser bei $\lambda = 10$ nm weniger benetzt als bei 3 nm. Außerdem

sind die hier beobachteten CA-Werte des Wenzel-Zustands kleiner als die der flachen Oberfläche, was darauf hindeutet, dass das Wasser auf einer flachen Oberfläche weniger benetzt. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um das hier beobachtete CA-Muster und die Faktoren, die es beeinflussen, zu verstehen.

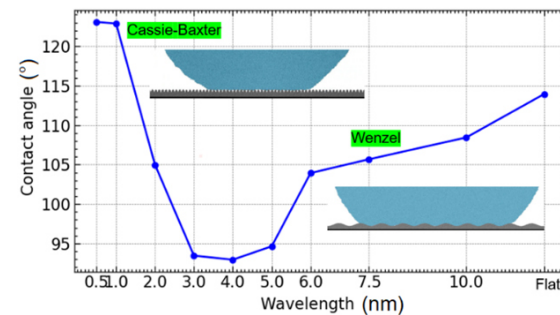


Abb. 2. Der Einfluss der Wellenlänge λ (nm) der Oberflächenrauigkeit auf den Kontaktwinkel (°C)

LITERATUR

- [1] A. Nikolov and D. Wasan, Adv. Colloid Interface Sci. 206207, 21 (2014)
- [2] R. N. Wenzel, Ind. Eng. Chem. 28, 8, 988–994 (1936)
- [3] Tevis D. B. Jacobs et al, Surf. Topogr.: Metrol. Prop. 5 013001 (2017)
- [4] F. H. Stillinger and T. A. Weber, Phys. Rev. B 33, 1451 (1986)
- [5] V. Molinero and E. B. Moore, J. Phys. Chem. B, 113, 13, 4008–4016 (2009)
- [6] T. Werder et al, J. Phys. Chem. B, 107, 6, 1345–1352 (2003)

Wetting Effects on Rough surfaces using Molecular Dynamics Simulations

P. B. Ganta¹, K. P. Raveendran⁴, L. Kruse², K. Falk², L. Maryhofer², M. Moseler^{2,3}

¹ FMF - Freiburger Materialforschungszentrum, Freiburg, Deutschland

² Mikrotribologiezentrum μ TC, Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, Freiburg, Deutschland

³ Physikalisches Institut, Universität Freiburg, Freiburg, Deutschland

⁴ Fachbereich Maschinenbau, National Institute of Technology, Trichy, Indien

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft for the support MO 879 - 27.

INTRODUCTION

Laser material processing, a path-breaking 21st-century technology, allows the modification of various applications' surface properties, including tribological systems' wetting behavior. Altering the surface-wetting behavior changes the surface and interfacial tensions of the substances involved, drastically affecting their functional behavior [1]. The wettability of a liquid depends on intermolecular interactions at the solid-liquid-vapor interface; however, the physical condition of the wetted surface also influences the liquid wettability in addition to interfacial tension values [2]. For instance, a hydrophobic surface becomes more hydrophobic with added roughness. In this context, molecular dynamics (MD) simulations are performed to calculate the wettability of water droplet on amorphous carbon (aC) surface with varied roughness. Efforts are in progress to model theoretical surfaces based on scanning probe microscopy (SPM) data from experiments to mimic real surfaces [3].

SIMULATION DETAILS

MD simulations are performed with a coarsened atomistic representation of the liquid (single-site) and the solid surface. The interactions between liquid particles [4,5] and with the surface [6] are modeled by Stillinger-Weber and Lennard-Jones potentials, respectively. The modeled water droplet has around half a million molecules with 100 nm diameter. The surface roughness is modeled using a sine function, $A \cdot \sin(2\pi \cdot \lambda / x)$, where $A=0.5$ nm is amplitude and the wavelength ranges from 10 to 0.5 nm, see Fig.1 (a). The energetically preferred wetting states (Cassie-Baxter/Wenzel) are automatically established during the equilibration of the droplet shape. The production run is 8 ns long and the particle density is calculated at eight intervals, see Fig.1(b). Further, the particle density is post-processed to estimate drop edges which are then fitted to a circle to calculate the contact angle (CA), see Fig.1(c). The CA is calculated a few angstroms above surface to avoid density fluctuations at surface.

Fig 1. Water droplet on rough aC surface (a), particle density (b), contact angle calculation (c)

EFFECT OF TEMPERATURE AND ROUGHNESS

To understand the effect of temperature on the CA measurement, simulations are performed for temperature ranges of 10 to 90 oC. The CA increased with increasing temperature indicating that the droplet wettability increases with temperature. However, compared to the 10 oC the change in the CA is within 5 degrees at 90 oC. This shows that the CA could not be altered significantly only with temperature change. About the influence of roughness on CA, see Fig. 2, for $\lambda = 0.5$ and 1 nm, which exhibit high roughness, the CA is saturated. It is in line with literature that CA saturates irrespective of additional roughness added to the surface. In both cases, the Cassie-Baxter state is observed where water does not enter the grooves of surface roughness. For $\lambda = 2$ nm, a mixed Cassie-Baxter and Wenzel state is observed where water enters surface roughness at some points. From $\lambda = 3$ to 10 nm, the water is in complete contact with the surface (Wenzel state). The rise of CA values means the water wets less at $\lambda = 10$ nm than at 3 nm. Further, the CA of Wenzel states observed here are smaller than of flat surface suggesting that water is wets less on a flat surface. Further investigations are required to understand the CA pattern observed here and the factors influencing it.

Fig 2. The influence of the wavelength λ (nm) of surface roughness on the contact angle (°C)

Charakterisierung von Oberflächen und Grenzflächen (CHOG)

R. Thomann, A. Warmbold, C.G. Schirmeister, A. Fischer

Mikroskopische Methoden

- 1) Oberflächenmorphologie und Oberflächenanalyse:
 - Dünne organische Filme
 - Polymer Netzwerke
 - Funktionelle Nanopartikel, Nanoschichten
 - Oberflächen mit Zellen, Bakterien und Viren
 - Biomaterialien
 - Ermittlung der mechanischen Eigenschaften durch dynamische und statische Tip-Oberflächen-Wechselwirkung im AFM
 - Polymer-Fasern
- 2) Grenzflächen- und Bulkmorphologie mittels Querschnittsmethoden:
 - Blockcopolymere und Polymerblends
 - Latices / Polymerdispersionen
 - Polymernetzwerke
 - Polymer-Komposite
 - Biologische und Bioinspirierte Materialien
- 3) Dienstleistungen via Mikroskopiemethoden:
 - Rasterkraftmikroskopie (AFM/)
 - Rasterelektronenmikroskopie (SEM/ESEM)
 - Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

KURZZUSAMMENFASSUNG

Die im FMF Servicelabor und im Elektronenmikroskopielabor (Standort ZfN) verfügbaren Analysemethoden (AFM/STM, SEM/ESEM, TEM, LM) bieten die Möglichkeit, eine Vielzahl verschiedenartiger Oberflächensysteme auf der Makro- bzw. Nanometerskala zu charakterisieren. AFM und SEM sind ergänzende Analysemethoden, die zusammen eine vollständige Darstellung einer Oberfläche ermöglichen. Obwohl beide Techniken eine laterale Auflösung im Nanometerbereich haben, erlaubt AFM zusätzlich quantitative Messung in vertikaler Richtung mit einer Genauigkeit von weniger als 0,05 nm. Ergänzend dazu bietet SEM/ESEM die Möglichkeit auch sehr große Probenausschnitte einer rauen Oberfläche mit großer Tiefenschärfe zu untersuchen.

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Probenoberfläche mit einer feinen Spitze, die sich am freien Ende eines Hebelarms befindet, abgetastet. Messungen können im Contact Mode und im Tapping Mode durchgeführt werden. Im Contact

Mode befindet sich die Spitze in direktem Kontakt mit der Probe, also im repulsiven Bereich des Wechselwirkungspotenzials (Lenard-Jones-Potenzial). In einem anderen Ansatz verwendet man ein Verfahren, bei dem die Wechselwirkung dadurch detektiert wird, dass sich die Resonanzfrequenz und die Amplitude einer schwingenden Sonde (Hebelarm/Cantilever) unter einer zusätzlichen Krafteinwirkung verändert (Tapping Mode). Neben der Amplitudeninformation steht auch Phasen-Information zur Verfügung. Diese erlaubt auch materialabhängigen, z. B. durch die Moduli bestimmten, Bildkontrast zu erzielen, was sich hervorragend zur Untersuchung heterogener Materialien eignet. Klassische Anwendungen sind hier mehrphasige Polymerwerkstoffe.

Die AFM Techniken können nicht nur zur Oberflächenanalyse sondern auch zur Grenzflächen- und Bulk-Untersuchung eingesetzt werden, indem Querschnitte durch Mikrotomie präpariert werden. So gelingt es z.B., die Innenstruktur mit reinem Materialkontrast abzubilden, was früher nur mit TEM zu erreichen war. Genauso können Proben für SEM Untersuchungen vorbereitet werden. Materialkontrast im SEM kann aufgrund der unterschiedlichen Elektronendichte in Proben mittels rückgestreuter Elektronen erzielt werden. So können Strukturinformationen bis zu einigen hundert Nanometer Tiefe von der Oberfläche ermittelt werden, so dass Topographieeffekte kaum noch eine Rolle spielen.

Mit dem ESEM werden Materialien in einer gas- oder 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 Be- und Entnetzen in situ ermöglicht. Durch den speziellen Sekundärelektronendetektor können nichtleitende Proben ohne zusätzliches Bedampfen untersucht werden. Das ESEM 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 Wasserdampfatmosphäre, ohne dass die Proben mit Gold besputtert werden müssen.

TEM als Durchstrahlmethode für die Untersuchung der Struktur in Dünnschnitten oder z.B. von Nanopartikeln auf einem Dünnschichtträger eingesetzt. Die Mikrotomie wird routinemäßig in der Arbeitsgruppe eingesetzt um Dünnschnitte für TEM aber auch gleichzeitig die verbleibende Schnittoberfläche für SEM und AFM vorzubereiten. 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)
- Optische Mikroskope Axioplan 2 mit Digitalkamera und Heiztisch (Zeiss)
- Optische Mikroskope AH2 (Olympus-Vanox)
- Mikrotomie unter Raum- und Kryobedingungen
- Geräte: ULTRACUT UCT (Leica) mit Kryokammer EM FCS (Leica)

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>

PUBLIKATIONEN

[1] "Laser Ablation on Isostatic Graphite-A New Way to Create Exfoliated Graphite"; Maria Isabel Sierra-Trillo, Ralf Thomann, Ingo Krossing, Ralf Hanselmann, Rolf Mülhaupt, Yi Thomann; Materials (2022), 15(16), 547;

DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15165474>

[2] "The articular cartilage surface is impaired by a loss of thick collagen fibers and formation of type I collagen in early osteoarthritis"; Mathaeus Tschaikowsky, Sofia Brander, Vanessa Barth, Vanessa, Ralf Thomann, Bernd Rolaufts, Bizan Balzer, Bizan, Thorsten Hugel; Acta Biomaterialia (2022), 146, 274-283

DOI: <https://10.1016/j.actbio.2022.04.036>

[3] "Everolimus-Loaded Reconstituted High-Density Lipoprotein Prepared by a Novel Dual Centrifugation Approach for Anti-Atherosclerotic Therapy."; Benedikt Deuringer, Carmen Härdtner, Katja Krebs, Ralf Thomann, Martin Holzer, Ingo Hilgendorf, Regine Süß; International journal of nanomedicine (2022), 17, 5081-5097

DOI: <https://10.2147/IJN.S381483>

[4] "An Artificial SEI Layer Based on an Inorganic Coordination Polymer with Self-Healing Ability for Long-Lived Rechargeable Lithium-Metal Batteries"; Dr. Vitali Beichel, Julian Skrotzki, Petra Klose, Dr. Christian Njel, Dr. Burkhard Butschke, Stephan Burger, Prof. Dr. Lili Liu, Dr. Ralf Thomann, Dr. Yi Thomann, Dr. Daniel Biro, Prof. Dr. Simon Thiele, Prof. Dr. Ingo Krossing

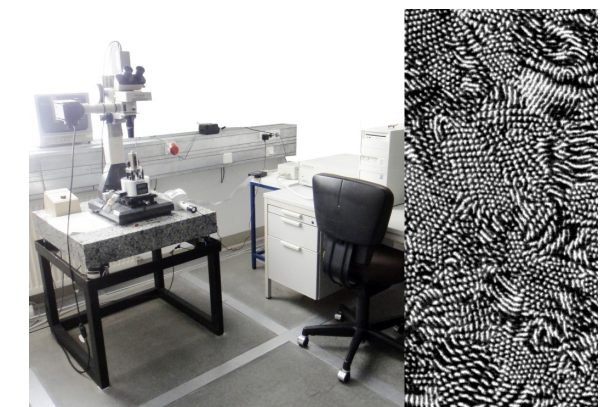
Batteries & Supercaps (2022), 5(2), e202100347

DOI: <https://doi.org/10.1002/batt.202100347>

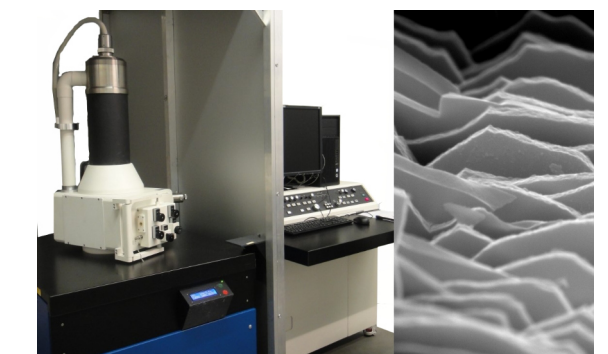
[5] "Nanophasic amphiphilic polymer conetworks with unprecedented unique properties as a novel nanostructured material platform"; Bela Ivan, Csaba Fodor, Timea Stumphauser, György Kasza, Gergely Kali, Peter Mezey, Szabolcs Pásztor, Bálint Becsei, Attila Domján, Ralf Thomann, Yi Thomann, Rolf Mülhaupt; PNG 2022, Rome, June 2022

[6] "The Mineralization of Various 3D-Printed PCL Composites."; Artem Egorov, Bianca Riedel, Johannes Vinke, Hagen Schmal, Ralf Thomann, Yi Thomann, Michael Seidenstuecker; Journal of functional biomaterials (2022), 13(4)

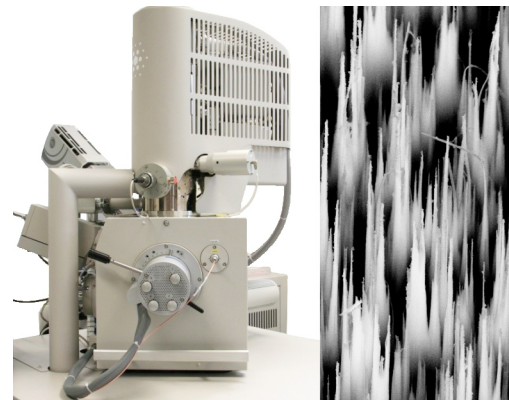
DOI: <https://10.3390/jfb13040238>



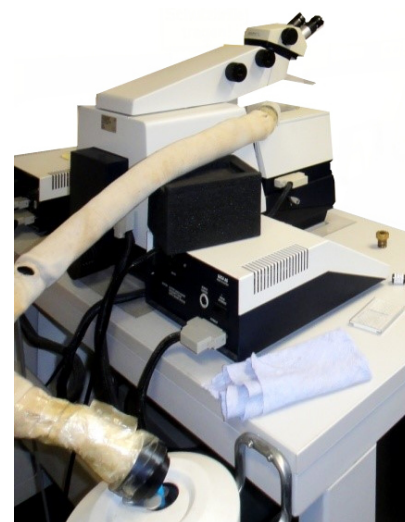
AFM: MultiMode AFM Nanoscope IIIa, Veeco



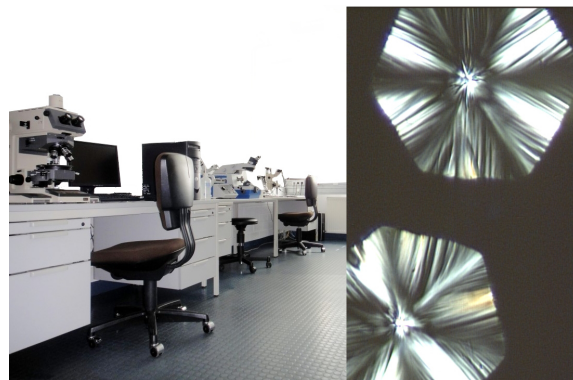
SEM: Amray 1610 Turbo



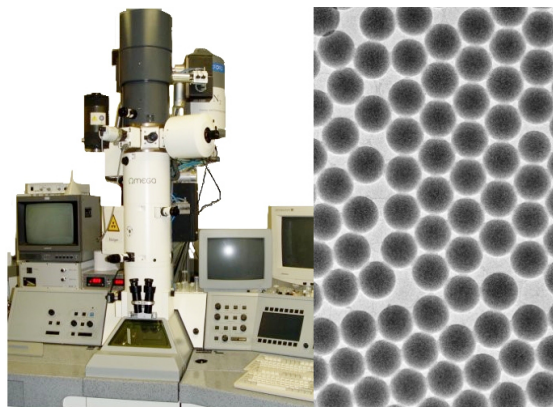
ESEM/SEM: Quanta 250 FEG (FEI)
mit EDX System (Oxford)



Mikrotom: ULTRACUT UCT (Leica)
mit Kryokammer EM FCS (Leica)



Vorbereitungsraum mit Lichtmikroskop
Olympus-Vanox AH2



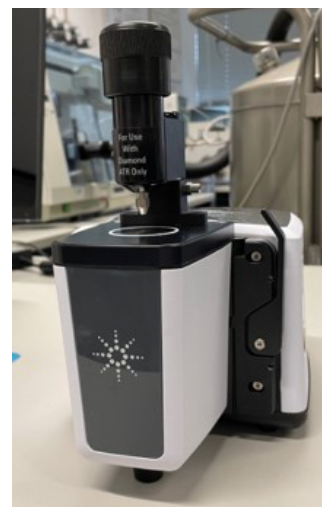
TEM: LEO 912 OMEGA (Zeiss)

ANALYTISCHE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

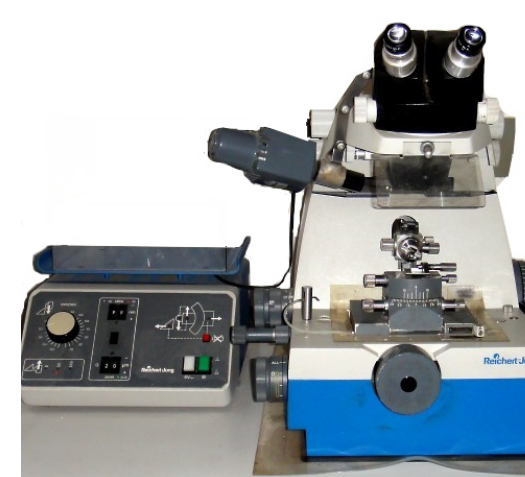
Neben den mikroskopischen Methoden stehen weitere analytische Charakterisierungsmethoden zu Verfügung, die je nach Gerät im Service durchgeführt werden oder auch selbst verwendet werden können.

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

FT-IR



FT-IR-Spektrometer Cary 630 with ATR



Raumtemperaturmikrotom: Reichert&Jung

PARTIKELMESSGERÄT

Der Camsizer (Retsch Technology)

Partikelanalyse vom Nanometer- bis in den Millimeterbereich.

Camsizer (Retsch Technology)



DSC

DSC 204 F1 Netzsch Gerätebau GmbH

- 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



STA 409 C (Netzsch Gerätebau GmbH)

Simultan-Thermo-Analyse (STA) zur simultanen Durchführung von Thermogravimetrie (TG) und wahlweise Differenz-Thermo-Analyse (DTA) oder Dynamischer Differenz-Kalorimetrie (DSC)

- Temperaturbereich: 25 - 1550 °C
- Heizrate: 0,01 bis 100 K/min
- Temperaturauflösung: 0,001 K
- Auflösung der Waage: 5 µg
- Maximale Probenlast: 18000 mg

BET-OBERFLÄCHENANALYTIK UND PORENBESTIMMUNG



BET Thermo Sorptomatic

Messbereich:

- Spezifische Oberfläche: ab 0.2 m²/g ohne oberes Limit
- Poren-Volumen: ab 0.0001 cm³/g
- Poren Radius: 2 to 50 nm

Characterization of Surfaces and Interfaces (CHOG)

R. Thomann, A. Warmbold, C.G. Schirmeister, A. Fischer

MICROSCOPIC METHODS

1. Surface morphology and surface analysis:

- Thin organic films
- Polymer Networks
- Functional nanoparticles, nanolayers
- surfaces with cells, bacteria and viruses
- 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
- Latices / 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 available in the CHOG service group (AFM/STM, SEM/ESEM, TEM, LM) offer the possibility to characterize a variety of different surface systems on the macro- or nanometer scale. AFM and SEM are complementary analytical methods which together allow a complete representation of a surface. Although both techniques have a lateral resolution in the nanometer range, AFM additionally allows quantitative measurements in the vertical direction with an accuracy of less than 0.05 nm. In addition, SEM/ESEM offers the possibility to examine even very large sample sections of a rough surface with great depth of focus. In atomic force microscopy, the sample surface is scanned with a fine tip located at the free end of a lever arm. In scanning, the sample is moved through an xyz piezo ceramic (four-quadrant tube) while the scanning tip is fixed. Most used techniques are Contact Mode and Tapping Mode. In contact mode the tip is in direct contact with the sample, i.e. in the repulsive range of the interaction potential (Lenard-Jones potential). Another approach uses a method in which the interaction is detected by changing the resonant frequency

and the amplitude of an oscillating probe (lever arm/cantilever) under an additional force (tapping mode). Besides amplitude information, phase information is also available. This also allows to achieve material-dependent image contrast, e.g. determined by the moduli, which is ideal for the investigation of heterogeneous surfaces. Typical materials for this kind of investigations are heterogeneous polymer materials. AFM techniques can be used not only for surface analysis, but also for interface and bulk investigation by preparing cross sections by microtomy. For example, it is possible to image the internal structure with pure material contrast, which was previously only possible with TEM. In the same way, samples can be prepared for SEM investigations. Material contrast in SEM can be achieved by backscattered electrons due to the different electron densities in samples. Thus, structural information can be determined down to a depth of several hundred nanometers from the surface, so that topography effects hardly play a role anymore. The ESEM is used to investigate materials in an atmosphere containing gas or water vapor. This allows e.g. biological preparations to be examined without drying out. The pressure in the sample chamber is about 780 Pa. In combination with a cooling device, a relative humidity of more than 100% can be achieved, which allows in situ wetting and de-wetting. The special secondary electron detector allows nonconductive samples to be examined without additional vaporization. The ESEM is therefore particularly suitable for studying polymer surfaces, biological preparations and many inorganic substances. Main application of this method is the investigation of nonconductive materials with need of sputter coating. For this a lower water vapor pressure of about 100Pa is used.

TEM is used as a transmission method for the investigation of the structure in thin sections or e.g. of nanoparticles on a thin carbon film carrier.

Microtomy is routinely used in the group to prepare thin sections for TEM but also the remaining section surface for SEM and AFM. 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 provides 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)

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

FT-IR-Spectrometer Cary 630 with ATR

Particle measuring device

Camsizer (Retsch Technology)

Particle analysis from the nanometer to the millimeter range.

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 µg
- Maximum sample load: 35000 mg (including crucible)
- Enthalpy accuracy: 1 %.

TGA: 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 µg
- Maximum sample load: 18000 mg

BET SURFACE ANALYSIS AND PORE DETERMINATION

BET Thermal Sorptomatic Measuring range:

- Specific surface: from 0.2 m²/g without upper limit
- Pore volume: from 0.0001 cm³/g
- Pore diameter: 2-50nm

Materialcharakterisierung und Detektortechnologie (MCD)

M. Fiederle, K. Jakobs, A. Fauler

MATERIALCHARAKTERISIERUNG

M. Fiederle

ARBEITSGEBIETE UND FORSCHUNGSZIELE

- Leitfähigkeitsmechanismen
- Bestimmung des spezifischen Widerstands
- Identifikation von elektrisch aktive 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 10⁻⁴ - 1011 Ωcm
- Lebensdauermessungen μT-Messplatz: zeitl. Auflösung < 10⁻⁹ s
- Widerstandsmessungen TDCM: T von RT - 400 K, Ortsauflösung < 500 μm, Widerstandsbereich 10⁶ - 1012 Ωcm
- Photoelektronenspektroskopie XPS

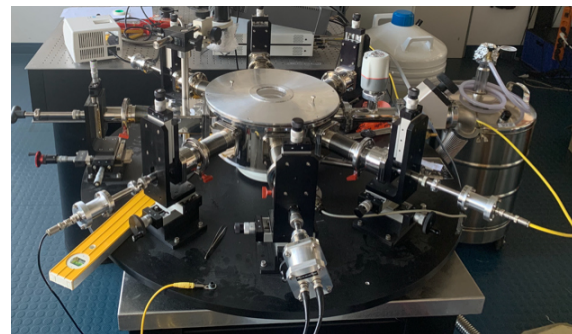


Abbildung 1. Calvin-Probe

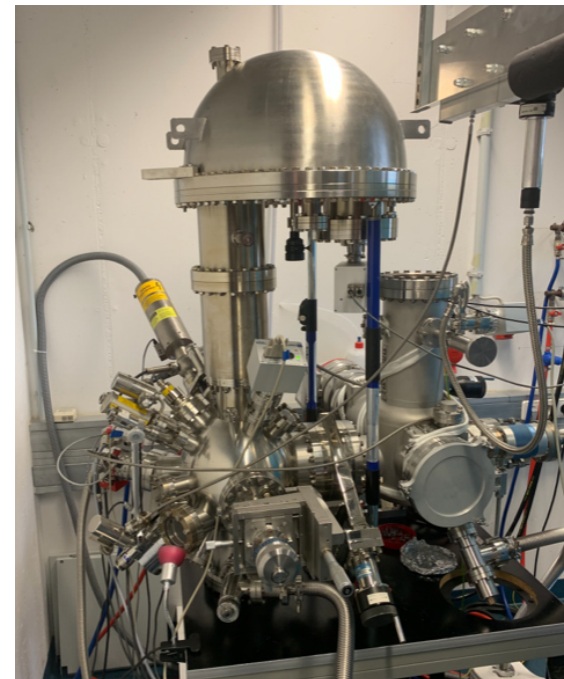


Abbildung 2. XPS-Anlage

TECHNOLOGIELABOR FMF

A. Fauler, M. Fiederle, K. 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

Das Technologielabor im FMF stellt die optimale Grundlage zur Herstellung von Halbleiterbauelementen und Detektorsystemen dar. Der 40 m² 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 (SiO₂, SiO₂, Si₃N₄)
- Plasmaionenätzer mit Argon, Stickstoff und Sauerstoff
- Shinkawa Wirebonder - Ball-Wedge-Verfahren für Pitchgrößen bis zu von 50μm
- Flip-Chip-Bonder
- Reflow Solder Furnace

RÖNTGENOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG

M. 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 Parallelstrahl-optik (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

- Pulverdiffraktometer-Messplatz mit fokussierendem K_α1-Germanium-Primärmonochromator für Kapillar- und Flachpräparate und ortsempfindlichem Detektor.
- Pulverdiffraktometer-Messplatz mit Parallelstrahl-optik und offener Eulerwiege
- Laue-Kamera

Material Characterisation and Detector Technology (MCD)

M. Fiederle, K. Jakobs, A. 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^{-4} - 10^{11} Ωcm .
- Lifetime measurements μT -measuring station: temporal resolution $< 10^{-9}$ s
- Resistance measurements TDCM: T from RT - 400 K, spatial resolution < 500 μm , resistivity range 10^6 - 10^{12} Ωcm .
- Photoelectron spectroscopy XPS

IMAGES

Figure 1. Calvin sample

Figure 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, perovskites
- 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 m² 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 (SiO₂, SiO₂, Si₃N₄)
- Plasma ion etcher with argon, nitrogen and oxygen
- Shinkawa Wirebonder - Ball-Wedge process for pitch sizes up to 50 μm
- Flip chip bonder
- Reflow Solder Furnace

X-RAY DIFFRACTION

M. 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.

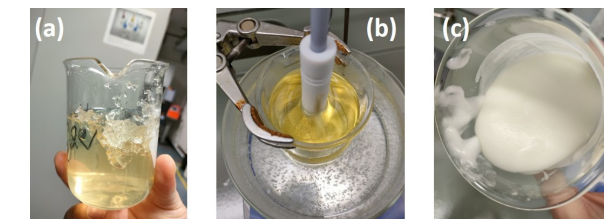
INSTRUMENTAL BASIS

- Powder diffractometer measuring station with focusing $\text{K}\alpha_1$ -germanium primary monochromator for capillary and flat preparations and location-sensitive detector.
- Powder diffractometer measuring station with parallel beam optics and open Euler cradle.
- Laue-Camera

Prozesstechnologie (PT)

A. Shakeel, K. Hasis, u. Matthes, B. E. Rapp

Bigel (d.h. ein Hybridsystem aus Organogelen und Hydrogelen) gehört zu einer aufstrebenden Klasse weicher Materialien und wurde in den letzten Jahren eingehend untersucht. Die Syntheseparameter von Bigeln, d. h. Lager- und Mischtemperaturen, Mischgeschwindigkeit usw., können die rheologischen Eigenschaften des Systems erheblich verändern, was von den Forschern weiter untersucht werden muss. Das Hydrogel wird im Labor unter Verwendung von Gelatine hergestellt. Im Gegensatz dazu wird Organogel unter Verwendung von Glycerinmonostearat als Gelator für Sonnenblumenöl hergestellt (Abb. 1). Die Mischgeschwindigkeit, die Mischtemperatur und der Rührertyp werden variiert, um ihren Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften von Bigeln zu untersuchen. Es wurde festgestellt, dass die Mischtemperatur die rheologischen Eigenschaften von Bigel erheblich



beeinflusst.

Abb 1: (a) Hydrogel, hergestellt mit Gelatine, (b) Organogel, hergestellt mit Glycerinmonostearat in Sonnenblumenöl, (c) Bigel, hergestellt durch Mischen von Organogel und Hydrogel.

Die Popularität von Flüssigsilikonkautschuk-Elastomeren (LSR) hat dank interessanter viskoelastischer und thermischer Eigenschaften, medizinischer und lebensmitteltechnischer Verträglichkeit und der Fähigkeit, mit herkömmlichen Silikon- und anderen Elastomeren zu konkurrieren, rasch zugenommen. LSR ist auch aufgrund seiner Verarbeitungseigenschaften, wie kurze Zykluszeiten und lange Topfzeit bei Raumtemperatur, beliebt. Diese Eigenschaften begünstigen den Einsatz in der Industrie (z. B. in der Automobil-, Luft- und Raumfahrt- sowie in der Dentalbranche usw.). In der FMF wird das physikalische und chemische Gelpunktverhalten von LSR mithilfe der Rheologie im Detail untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass der Einfluss der Vorschöpfung auf die physikalische Gelierung von LSR recht bedeutend ist, während der chemische Gelpunkt hauptsächlich von der Heizrate beeinflusst wird. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen dazu genutzt werden, die rheologischen Daten mit RPA- und DSC-Messungen zu vergleichen und zuverlässige Spritzgussimulationen zu entwickeln.

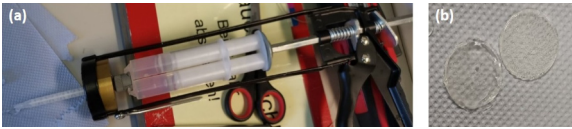


Abb 2: (a) Kartuschenpresse mit einer 2-Komponenten-Spritze und einem statischen Mischer, (b) ausgehärtete Proben von flüssigem Silikonkautschuk.

Die Abteilung Rheologie der FMF-Gruppe Verfahrenstechnik hat sich auch mit der rheologischen Analyse verschiedener Materialien befasst, darunter Polymerschmelzen, Epoxide und insbesondere photoempfindliche Hydrogele. Die Entwicklung von photoempfindlichen Hydrogelen hat in den letzten zehn Jahren aufgrund ihrer wässrigen Zusammensetzung und ihrer dynamischen viskoelastischen Eigenschaften, die Weichgewebe in lebenden Systemen stark imitieren, große Aufmerksamkeit erregt. Die Anwendung lichtvermittelter chemischer Verfahren zur Modifizierung von Hydrogelnetzwerken ermöglicht die Feinabstimmung der resultierenden Eigenschaften, insbesondere des rheologischen Fingerabdrucks. Diese lichtempfindlichen Materialien sind hochgradig anpassungsfähig und programmierbar und ermöglichen eine definierte Kontrolle über die Strukturbildung oder den Strukturabbau. Daher erweisen sich diese interessanten Formulierungen als ideale Kandidaten für Anwendungen wie die kontrollierte Verabreichung von Medikamenten, moderne Zellkulturen und weiche Aktoren.

Neben der Grundlagenforschung erbrachte unsere Gruppe auch Dienstleistungen für die Unternehmen. So wurde z.B. die rheologische Analyse (d.h. Viskositätsmessung) von Schmierflüssigkeiten auf Wasserbasis in Abhängigkeit von Temperatur und Schergeschwindigkeit durchgeführt (Abb. 3). Ebenso wurden die rheologischen Eigenschaften von Fischkot für die Fischereiforschungsstelle Baden-Württemberg gemessen. Darüber hinaus wurde für die Hochschule Offenburg die Polymercompoundierung durch Mischen von Polypropylen und Metallzusätzen durchgeführt. Das so entstandene Material wurde zu Hundeknochenstrukturen geformt, um deren mechanische Eigenschaften zu untersuchen (z. B. Zugversuche).

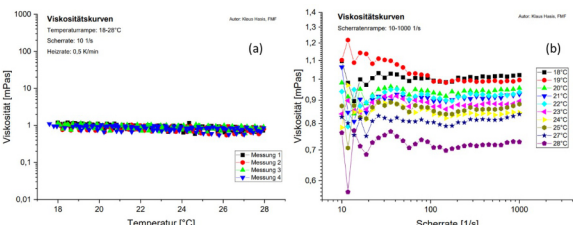


Abb 3: (a) Viskosität als Funktion der Temperatur und (b) Viskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen für Schmiermittel auf Wasserbasis.



TEACH-LINE™ ZSK 25T von Collin



Vakumpresse von Collin

Process Technology (PT)

A. Shakeel, K. Hasis, u. Matthes, and B. E. Rapp

Bigel (i.e., a hybrid system of organogels and hydrogels) belongs to an emerging class of soft materials and has been extensively investigated in the past few years. The synthesis parameters of bigels, i.e., storage and mixing temperatures, mixing speed, etc., can significantly alter the rheological properties of the system, which needs further attention from the researchers. The hydrogel is prepared in the lab by using gelatin. In contrast, organogel is produced by using glyceryl monostearate as a gelator for sunflower oil (Fig. 1). The mixing speed, mixing temperature, and stirrer type are varied to study their influence on the rheological properties of bigels. The mixing temperature is found to influence the rheological properties of bigels significantly.

Fig 1: (a) Hydrogel prepared by gelatin, (b) organogel prepared by glycerol monostearate in sunflower oil, (c) bigel prepared by mixing organogel and hydrogel.

The popularity of Liquid Silicone Rubber (LSR) elastomers has rapidly increased thanks to interesting viscoelastic and thermal properties, medical and food compatibilities, and the ability to compete with traditional silicones and other elastomers. LSR is also popular due to its characteristics of implementation, such as short cycle time and long pot life at room temperature. These qualities promote its use by industries (e.g., automotive, aerospace, dental, etc.). In FMF, the physical and chemical gel point behavior of LSR is investigated in detail using rheology. The effect of pre-shearing on the physical gelation of LSR is found to be quite significant, while the chemical gel point is mainly affected by the heating rate. The obtained knowledge will further be used to compare the rheological data with RPA and DSC measurements and to develop reliable injection molding simulations.

Fig 2: (a) Cartridge press with a 2-component syringe and a static mixer, (b) cured samples of liquid silicone rubber.

The Rheology section of FMF's Process Technology group has also been working on the rheological analysis of various materials, including polymer melts, epoxies, and particularly photo-responsive hydrogels. The development of photo-responsive hydrogels has gained significant attention over the past decade due to their aqueous composition and dynamic viscoelastic properties that highly mimic soft tissues in living systems. Applying light-mediated chemistries to modify hydrogel networks allows fine-tuning of their resultant properties, particularly the rheological fingerprint. These light-sensitive materials are highly adaptable and programmable, allowing defined control over structure formation or breakup. Therefore, these interesting formulations are proved to be ideal candidates for applications including controlled drug delivery, advanced cell culture, and soft actuators.

In addition to the fundamental research, our group also provided services to the companies. For instance, the rheological analysis (i.e., viscosity measurement) of water-based lubricating fluids was performed as a function of temperature and shear rate (Fig. 3). Likewise, the rheological properties of fish droppings were measured for Fischereiforschungsstelle Baden-Württemberg. Furthermore, the polymer compounding was performed by mixing polypropylene and metal additives for Hochschule, Offenburg. The resultant material was further shaped into dog-bone structures to investigate their mechanical properties (i.e., tensile testing).

Fig. 3. (a) Viscosity as a function of temperature and (b) viscosity as a function of shear rate at different temperatures for water-based lubricating fluid.



Spritzgußmaschine Ferromatik Milacron K40E



TEACH-LINE™ CR 72T von Collin

FUNKTIONSMATERIALIEN FÜR DIE GEWINNUNG, SPEICHERUNG UND KONVERSION ERNEUERBARER ENERGIEN

FUNCTIONAL MATERIALS FOR HARVESTING AND STORAGE OF RENEWABLE ENERGY

H2-Brennstoffzellenstack für Luftfahrtanwendungen – „H2Sky“

H. Liepold, S. Vierrath

Projektförderung: 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 Wasserstoffforschung

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 Tinten

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 Luftfahrzeug.

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 Eingangsfeuchten und derzeit unüblich hohen Temperaturen von größer als 90 °C resultiert.

Durch die in der Fluganwendung grundlegend neuartigen Anforderungen an die Entwicklung eines Brennstoffzellen-Stacks, 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“-Ionomere 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. Ferner wird die Beständigkeit der Catalyst-Coated-Membrane unter Lastbedingungen untersucht und ein grundlegendes Verständnis über die limitierenden Verlustmechanismen angestrebt. Dazu werden sowohl ex-situ Material-Analysen, als auch in-situ Analysen an hergestellten Modellelektroden und Modell-MEA's durchgeführt. Im Rahmen des Projekts wird derzeit Materialcharakterisierung via Physisorption durchgeführt und ein großer Brennstoffzellenprüfstand beschafft.

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 inks

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

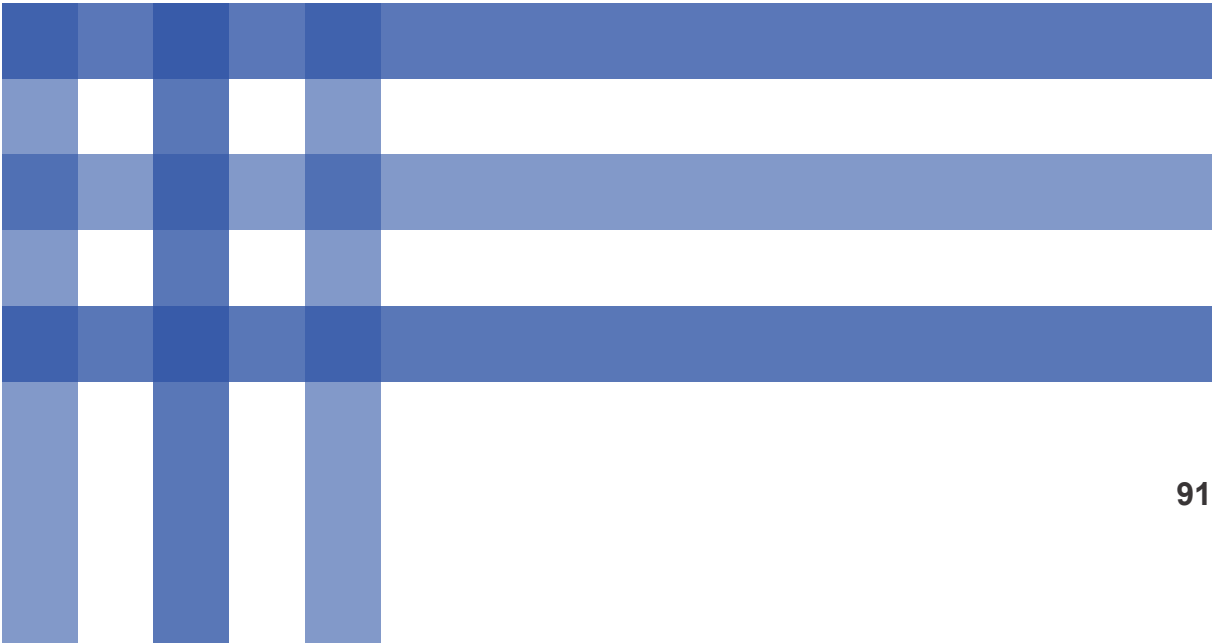
components. Furthermore, the safety and design requirements in aviation require a modified operational management, which essentially results in the operation of the proton-exchange membrane fuel cell under low input humidity and currently unusual high temperatures of more than 90 °C.

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. For this purpose, both, ex-situ material analyses as well as in-situ analyses is carried out on fabricated model electrodes and model MEAs. Currently, material characterization via physisorption is performed and a fuel cell testbench will be ordered as part of the project.



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

PG Würfel

Projekträger: 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 und numerischer 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, transients 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 $0,02^\circ$. XPS- und UPS-Linienscans auf diesen verjüngten Querschnitten werden mit einer Schrittweite von $50\mu\text{m}$ 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 studied with photoelectron spectroscopy and modeling

PG Würfel

Projekträger: 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

RESEARCH OBJECTIVES

Feedback loop from device fabrication, photoelectron spectroscopy on the operating solar cell, and 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 $50\mu\text{m}$ 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.

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

PG Würfel

Projekträger: Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BmWK) – Projekträger 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 ($\geq 10\%$) und eine signifikante Transparenz im sichtbaren Spektralbereich ($\geq 60\%$) 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

Projekträger: Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BmWK) – Projekträger 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

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

Projekträger: 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 Entwicklungsherausforderungen 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 Lösemitteln 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 Lösemittel 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 rationales 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. Research objectives

PG Würfel

Projekträger: 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

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 GreenPHOTOSOLV 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.

KlarOSol: Organische Solarzellen mit hoher visueller Transparenz

PG Würfel

Projekträger: Vector Stiftung, 70499 Stuttgart

Förderantrag: P2020-0114

Laufzeit: 01.01.2021 - 31.12.2022

FORSCHUNGSZIELE

Vorentwicklung von organischen Solarzellen mit hoher Transparenz im sichtbaren Spektralbereich

Effiziente Nutzung des Infrarotanteils des Sonnenspektrums für die photovoltaische Energiekonversion

KURZZUSAMMENFASSUNG

Um den künftigen Energiebedarf der Menschheit aus nachhaltigen Quellen zu decken ist es unabdingbar, sämtliche Möglichkeiten zur nachhaltigen Energieerzeugung zu nutzen, da der Energiebedarf in vielen Regionen der Erde enorm anwachsen wird der Umstieg auf erneuerbare Energiequellen in vielen Sektoren der Industrie und der Mobilität erst noch bevorsteht. Organische Photovoltaik kann durch ihre einzigartigen Eigenschaften dazu beitragen, neue Anwendungsfelder für die regenerative Energieerzeugung zu erschließen. Organische Halbleitermaterialien sind keine Bandkantenabsorber, sondern zeigen Absorptionsspektren, die eher denen von Molekülen ähneln. Dadurch weisen diese Materialien vergleichsweise enge Spektralbereiche auf, innerhalb derer sie stark absorbieren, wohingegen die Absorption zu längeren und kürzeren Wellenlängen hin deutlich abfällt. Auf Grund dieser besonderen Eigenschaft lassen sich mit organischen Halbleitern Bauteile kreieren, die spektrale Fenster aufweisen. Das be-

deutet im Hinblick auf mögliche Anwendungen, dass es mit organischen Solarzellen grundsätzlich möglich ist, den ultravioletten und infraroten Spektralbereich für die photovoltaische Energiekonversion zu nutzen und zugleich eine hohe Transmission im sichtbaren Spektralbereich zu erreichen. Selbst für im Visuellen vollständig transparente Solarzellen liegt der maximal mögliche Wirkungsgrad noch bei 21.4% (ohne UV bei 20.5%), für eine Teiltransparenz von 80% bereits bei 23.9% und für 60% Teiltransparenz bei 26.6%. Diese Werte wird man zunächst mit realen Bauteilen nicht erreichen, sie zeigen aber eindrucksvoll das vielversprechende Potenzial von visuell (teil-)transparenter Photovoltaik. Mögliche Anwendungsfelder sind hierbei die Applikation in bzw. an Gebäuden, Gewächshäusern oder sogar Freiflächen (beispielsweise in der Landwirtschaft), bei denen es entscheidend ist, dass möglichst viel Licht im sichtbaren Spektralbereich transmittiert wird. Gegenüber einem teiltransparenten Modul aus kristallinem Silizium, bei dem die Solarzellen lückenhaft angeordnet sind um die gewünschte Transparenz zu erreichen, ist der entscheidende Vorteil der OPV das vollkommen homogene Erscheinungsbild.

Im Projekt KlarOSol sollen verschiedene organische Absorbermaterialien und Elektrodenmaterialien so miteinander kombiniert werden, dass eine hohe Transmission im sichtbaren Spektralbereich entsteht und die Solarzelle gleichzeitig den UV- und Infrarotanteil des Sonnenspektrums möglichst effizient nutzt. Im Erfolgsfall eröffnen sich zahlreiche neue Anwendungsfelder, die nicht zuletzt auch einen Beitrag zu einer höheren Akzeptanz für die Photovoltaik innerhalb der Bevölkerung leisten können. Ziel des Projektes ist es, ein Demonstrator-Modul aus organischen Solarzellen herzustellen, das beinahe ausschließlich im UV- und Infrarotbereich des Spektrums aktiv ist und zugleich eine hohe Transmission im sichtbaren Spektralbereich aufweist.

KlarOSol: Organic solar cells with high visual transparency

PG Würfel

Projekträger: Vector Stiftung, 70499 Stuttgart

Förderantrag: P2020-0114

Laufzeit: 01.01.2021 - 31.12.2022

RESEARCH OBJECTIVES

- Pre-development of organic solar cells with high transparency in the visible spectral range
- Efficient use of the infrared part of the solar spectrum for photovoltaic energy conversion

SUMMARY

In order to meet mankind's future energy needs from sustainable sources, it is essential to use all possibilities for sustainable energy production, as the energy demand in many regions of the world will increase enormously and the switch to renewable energy sources in many sectors of industry and mobility is yet to come. Due to their unique properties, organic photovoltaics can help to open up new fields of application for renewable energy generation. Organic semiconductor materials are not band-edge absorbers, but show absorption spectra that are more similar to those of molecules. As a result, these materials have comparatively narrow spectral ranges within which they absorb strongly, whereas the absorption drops significantly towards longer and shorter wavelengths. Because of this special property, organic semiconductors can be used to create components that have spectral windows. With regard to possible applications, this means that with organic solar cells it is basically possible to use the ultraviolet and infrared spectral range for photovoltaic energy conversion and at the same time achieve high transmission in the visible spectral range. Even for solar cells that are completely transparent in the visual spectrum, the maximum possible efficiency is still 21.4% (20.5% without UV), for a partial transparency of 80% already 23.9% and for 60% partial transpa-

rency 26.6%. These values will not initially be achieved with real components, but they impressively demonstrate the promising potential of visually (partially) transparent photovoltaics. Possible fields of application here are the application in or on buildings, greenhouses or even open spaces (for example in agriculture), where it is crucial that as much light as possible is transmitted in the visible spectral range. Compared to a partially transparent module made of crystalline silicon, where the solar cells are arranged in gaps to achieve the desired transparency, the decisive advantage of OPV is its completely homogeneous appearance.

In the KlarOSol project, different organic absorber materials and electrode materials are to be combined in such a way that high transmission in the visible spectral range is achieved and the solar cell simultaneously uses the UV and infrared parts of the solar spectrum as efficiently as possible. If successful, this will open up numerous new fields of application which, not least, can also contribute to a higher acceptance of photovoltaics within the population. The aim of the project is to produce a demonstrator module from organic solar cells that is almost exclusively active in the UV and infrared range of the spectrum and at the same time has a high transmission in the visible spectral range.

NACHHALTIGE WERKSTOFFE, BIOPOLYMERE UND BIOBASIERTE MATERIALIEN

SUSTAINABLE MATERIALS, BIOPOLYMERS AND BIO-BASED MATERIALS

P-XTRACT - Regionale Klärschlammverwertung mit integrierter Phosphorrückgewinnung

PG Kurz

L. Bier-Schorr^{2,3}, V. Benyr^{1,2,3}, P. Neumaier², I. Jäckel², R. Ségu², K. Gubina^{1,2}, P. Hajek³, M. Scherer-Lorenzen³, Ph. Kurz^{1,2}

¹ Freiburger Materialforschungszentrum, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg

² Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Albertstraße 21, 79104 Freiburg

³ Institut für Biologie II, Geobotanik, Schänzlestraße 1, 79104 Freiburg

Phosphor zählt zu den essenziellen Pflanzennährstoffen und muss den meisten landwirtschaftlich genutzten Flächen in Form von Phosphat-Düngemitteln zugeführt werden. Innerhalb der Europäischen Union (EU) gibt es keine wirtschaftlich abbaubaren Lagerstätten für Phosphatgestein und die Mitgliedsstaaten sind daher auf Importe aus dem Ausland angewiesen.[1] Deshalb zählt Phosphat in der EU seit 2017 zu den kritischen Rohstoffen.[2] In Deutschland wurde aus diesem Grunde auf nationaler Ebene eine Recyclingoffensive für Phosphat beschlossen, bei der Abwasser-Kläranlagen als besonders geeignete Orte für die Rückgewinnung von Phosphats identifiziert wurden.[3] Die hierbei einzusetzenden Verfahren wurden vom Gesetzgeber (noch) nicht vorgegeben, so dass zurzeit zahlreichen Routen zur Rückgewinnung von Phosphat aus Abwässern entwickelt und getestet werden.

Unser Team an der Universität Freiburg unterstützt in diesem Kontext das regionale P-Recycling Projekt P-XTRACT in Form einer sogenannten „wissenschaftlichen Begleitung“.[4] Dabei tragen wir sowohl zur Entwicklung des Verfahrens als auch zur Untersuchung der Düngewirkung der P-Rezyklate bei. Parallel wird am Standort Breisach-Grezhausen bereits unter Projektkoordination durch den Abwasserzweckverband Staufener Bucht von der Emmendinger WEHRLE-WERK-AG eine Großanlage zur Verbrennung von Klärschlamm errichtet (Spatenstich Juni 2022, Inbetriebnahme ca. Ende 2023).

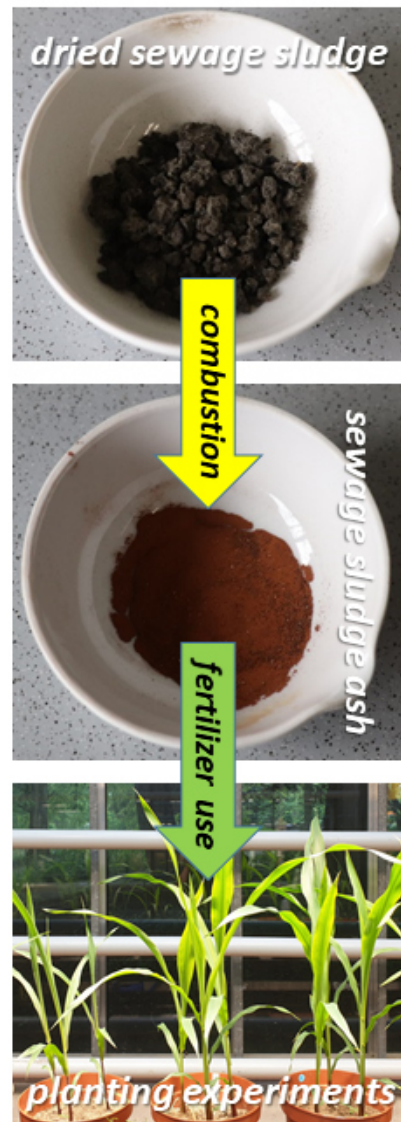


Abb. 1: Verbrennung mit Additiven zu einer phosphatreichen Asche und erfolgreiche Nutzung der Asche als P-Dünger in der Landwirtschaft

In der ersten Phase des Projekts zählten u.a. umfangreiche Laboranalysen der Ausgangsmaterialien (Klärschlämme) und ihrer Verbrennungsprodukte zum Programm der wissenschaftlichen Begleitung. Dabei konnte die Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte durch Zugabe von Additiven wie Alkalicarbonaten, -sulfaten und -chloriden erfolgreich verändert werden, um Aschen mit möglichst gut pflanzenverfügbaren P-Spezies zu erhalten.[5,6] In weiteren Arbeiten untersuchten wir die Phosphatlöslichkeit verschiedener Klärschlammaschen, die Möglichkeiten mechano- oder säurechemischer Nachbehandlungen und die Einhaltung der Schwermetallgrenzwerten der Düngemittelverordnung.

Bei unseren Projektpartnern am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) in Stuttgart wurden außerdem Upscaling-Versuche in einem Wirbelschicht-Pyrolyseofen durchgeführt und die daraus resultierenden Aschen ebenfalls umfassend analysiert. Über Pflanzversuche in den Gewächshäusern der Fakultät für Biologie konnte die P-Düngewirkung dieser Aschen mit Mais und Weidelgras als Versuchspflanzen untersucht und zum Teil als sehr vielversprechend identifiziert werden. Außerdem wurden Verbrennungsprodukte aus dem P-XTRACT Projekt in einen neu angelegten Langzeit-Feldversuch des Landwirtschaftlichen Technologiezentrums Augustenberg (LTZ) aufgenommen und dort nun auf Versuchsfeldern ausgebracht, um ihre Düngewirkung mit anderen P-Recycling-Düngern zu vergleichen.

LITERATUR

[1] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe „Phosphat - Mineralischer Rohstoff und unverzichtbarer Nährstoff für die Ernährungssicherheit weltweit“, Bonn, 2013, zu finden unter https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Zusammenarbeit/TechnZusammenarbeit/Politikberatung_SV_MER/Downloads/phosphat.pdf?__blob=publicationFile&v=4.

[2] European Commission “Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability”, Brüssel, 2020.

[3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie „Rohstoffstrategie der Bundesregierung, Sicherung einer nachhaltigen Rohstoffversorgung Deutschlands mit nichtenergetischen mineralischen Rohstoffen“, Berlin, 2019.

[4] <https://azv-staufener-bucht.de/p-xtract/>

[5] W. Werner. Monographie über Herstellung, Eigenschaften und Wirkung der Rhenania-Dünger, M & H Schaper, Hannover, 1967.

[6] J. Stemann, B. Peplinski, C. Adam, Int. J. Environ. Waste Manage., 2015, 45, 385.

P-XTRACT - Regional sewage sludge utilisation with integrated phosphorus recovery

PG Kurz

L. Bier-Schorr^{1,2}, V. Benyr^{1,2,3}, P. Neumaier², L. Jäckl², R. Ségu², K. Gubina^{1,2}, P. Hajek³, M. Scherer-Lorenzen³, Ph. Kurz^{1,2}

¹ Freiburger Materialforschungszentrum, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg

² Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Albertstraße 21, 79104 Freiburg

³ Institut für Biologie II, Geobotanik, Schänzlestraße 1, 79104 Freiburg

Phosphorus is one of the essential plant nutrients and must be supplied to most agricultural land in the form of phosphate fertilisers. Within the European Union (EU), there are no economically mineable deposits of phosphate ores and member states are therefore dependent on imports from abroad.[1] Phosphate has therefore been listed as one of the critical raw materials for the EU since 2017.[2] For this reason, a national recycling offensive for phosphate has been initiated in Germany, in which wastewater treatment plants were identified as particularly suitable locations for the recovery of phosphates.[3] However, the exact technical processes to be used have not (yet) been specified by the legislator, so that numerous routes for the recovery of phosphates from wastewater are currently being developed and tested.

In this context, our team at the University of Freiburg supports the regional P-recycling project P-XTRACT in the form of a so-called "scientific monitoring".[4] As part of P-XTRACT, we are contributing both to the development of the tech-

nical process for P-recovery as well as the investigation of the fertilising effect of the P-recyclates. In parallel, a large-scale plant for the incineration of sewage sludge is already being built at Breisach-Grezhausen by the Emmendingen-based WEHRLE-WERK-AG under project coordination by the Abwasserzweckverband Staufener Bucht (ground-breaking ceremony June 2022, commissioning approx. end of 2023).

In the first phase of the project, extensive laboratory analyses of the raw materials (sewage sludges) and their combustion products were part of our scientific programme. In particular, the composition of the incineration products could be successfully modified by adding additives such as alkali carbonates, sulphates and chlorides in order to obtain ashes with P-species that are as readily available to plants as possible.[5,6] In further work, we investigated the phosphate solubilities for various ashes, the possibilities of mechano- or acid-chemical post-treatments and the compliance with heavy metal limits of the Fertiliser Ordinance.

At our project partners at the Centre for Solar Energy and Hydrogen Research (ZSW) in Stuttgart, upscaling experiments were carried out in a fluidised bed pyrolysis furnace and the resulting ashes were also comprehensively analysed by us. Via planting trials in the greenhouses of the Faculty of Biology, the P-fertilisation effect of these ashes could be investigated with maize and ryegrass as test plants and was in some cases found to be very promising. In addition, combustion products from the P-XTRACT project were included in a newly established long-term field trial at the Agricultural Technology Centre Augustenberg (LTZ), where they are now brought out at trial fields in order to compare their fertilising effect with other P-recycling fertilisers.

SIMULATION UND MODELLIERUNG KOMPLEXER MATERIALSYSTEME

SIMULATION AND MODELLING OF COMPLEX MATERIAL SYSTEMS

Untersuchung von Diffusion und Drift von Atomen in Festkörpern mithilfe einer Mastergleichungsmethode

Daniel Pfalzgraf, Daniel F. Urban
und Christian Elsässer

Projektförderung: Deutsche Forschungsgesellschaft
Förderprogramm: DFG-SPP 1959 "Fields Matter"
www.fieldsmatter.de
Konsortium: FMF und TU Darmstadt

Aufgrund heutzutage verfügbarer Computerressourcen und -algorithmen sind quantenmechanische Berechnungen von Materialeigenschaften auf der atomistischen Skala mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT) weit verbreitet. Direkte Aussagen solcher Berechnungen sind in erster Linie jedoch auf die atomare Skala beschränkt – eine effiziente und aussagekräftige Methode für die Übersetzung atomistischer Daten in ein makroskopisches Materialverhalten ist dementsprechend ein wichtiger Schritt in der Modellierung eines Materials. Mit der Anwendung und Erweiterung einer solchen Methode befasst sich dieses Projekt. Die makroskopischen Eigenschaften, mit denen wir uns beschäftigen, sind vor allem die Diffusivität oder Mobilität einer Teilchenspezies in einem kristallinen Festkörper. Ein Verständnis von Diffusions- und Driteigenschaften ist ein wichtiger Faktor in der Entwicklung von Technologien einer nachhaltigen Energiewirtschaft: Feststoffbatterien, in denen die Mobilität geladener Ionen im Elektrolyten ein wichtiger Leistungsfaktor ist, werden als Alternativen zu aktuellen Lithiumionenbatterien entwickelt. Mit steigender Relevanz von Wasserstoff als erneuerbarem Energieträger wird auch die Prävention einer von Wasserstoff verursachten Versprödung von Materialien, die eng mit dem diffusiven Eindringen von Wasserstoffatomen in das Materialgefüge verknüpft ist, immer wichtiger. Für die Berechnung von Diffusionseigenschaften werden in erster Linie iterative Methoden wie Molekulardynamik- oder Monte-Carlo-Algorithmen verwendet. Diese erfordern jedoch einen hohen Aufwand an Rechenzeit, wenn viele Datenpunkte benötigt werden – beispielsweise wenn die Veränderlichkeit der Diffusivität mit der Temperatur oder mit externen elektrischen Feldern zu untersuchen ist. Hier bietet sich alternativ die Verwendung eines Mastergleichungsansatzes an: Mit diesem ist eine Berechnung von Diffusion und

Drift in guter Näherung ohne Iteration möglich und er ist somit zur Generation parametrisierter Datensätze gut geeignet. Die von uns verwendete Mastergleichungsmethode ist die Erweiterung einer existierenden Methode [1] auf dreidimensionale Kristalle beliebiger Symmetrie. Dieser liegt eine probabilistische Modellierung von beweglichen Teilchen in einem Markov'schen Netzwerk zugrunde, die von bekannten, durch Sprungraten charakterisierten atomaren Bewegungsprozessen ausgeht (siehe Abb. 1). Insbesondere befassen wir uns auch mit Einflüssen externer elektrischer Felder auf diffusive Prozesse in Materialien, die für neuartige Syntheseprozesse wie das FLASH-Sintern von Metallen und Keramiken relevant sind, wie zum Beispiel die Migration von Sauerstoffleerstellen in Strontiumtitanat (vgl. Abb. 2).

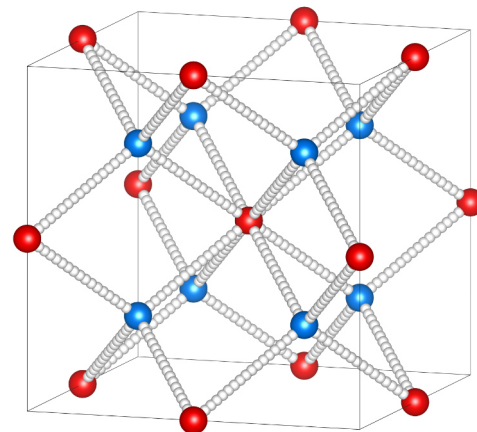


Abb. 1: Beispiel für ein einfaches Netzwerk, auf dem Diffusion und Drift von Atomen in Festkörpern berechnet werden: (rote) Oktaeder- und (blaue) Tetraeder-Zwischengitterplätze in einem kubisch flächenzentrierten Kristall.

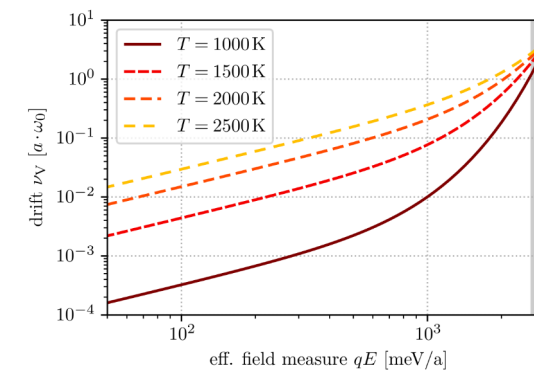


Abb. 2: Driftkoeffizient von Sauerstoffleerstellen in SrTiO₃ unter dem Einfluss externer elektrischer Felder bei verschiedenen Temperaturen.

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)

Study of Diffusion and Drift of Atoms in Solids using a Master Equation Approach

Daniel Pfalzgraf, Daniel F. Urban
und Christian Elsässer

Project funding: German Research Foundation
Funding program: DFG-SPP 1959 "Fields Matter"
www.fieldsmatter.de

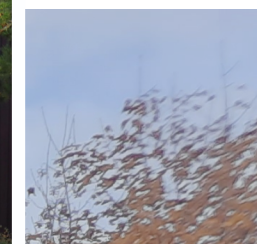
Konsortium: FMF und TU Darmstadt

Quantum-mechanical calculations of material properties on the atomistic scale by using density functional theory (DFT) methods, are nowadays a versatile and widespread tool in material science. However, the results of such studies are at first restricted to this atomistic scale – an efficient and consistent transfer of such data to the macroscopic material behavior is thus an important step in the modeling of a material. This project deals with the application and extension of

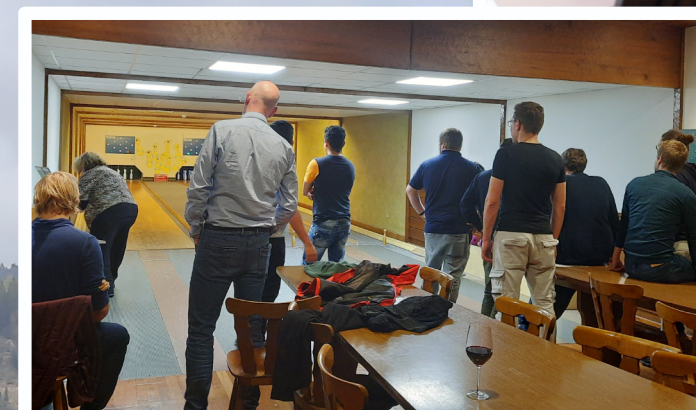
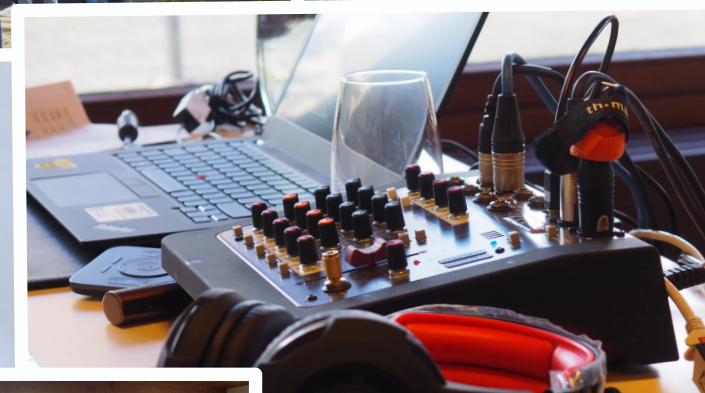
one such method. The macroscopic properties of our interest are the diffusivity or mobility of a particle species in a crystalline solid. An understanding of diffusion and drift properties is important for the development of technologies regarding sustainable energy: In solid state batteries, which are developed as an alternative to the current Li-ion batteries, the mobility of charged ions in the electrolyte is an important factor decisive for performance. With increasing relevance of hydrogen as a renewable energy carrier, preventing the embrittlement of materials caused in contact to hydrogen is of rising importance. This requires an understanding of how atomic hydrogen diffuses into a material's structure. When it comes to the calculation of diffusion properties, usually iterative methods like molecular dynamics and Monte Carlo algorithms are used. However, these require large computational resources when it comes to generating many data points – for example, if dependencies on temperature or external electrical fields are to be studied. A useful alternative is the utilization of a master equation method: With this, diffusion and drift can be calculated in good approximation without iteration, making it well suited for generating parametrized datasets. Our master equation method of choice for this study is one taken from literature [1], which we have extended and generalized to the case of three-dimensional crystals of arbitrary symmetry. This method builds upon a probabilistic modeling of mobile particles in a Markovian network (see Fig. 1), which is defined by hopping rates that characterize known modes of atomic motion. A special focus of our studies lies on the effects of external electrical fields on diffusive processes in materials, which are relevant for novel synthesis processes like FLASH sintering of metals and ceramics. For example, we study the migration of oxygen vacancies in strontium titanate (cf. Fig. 2) which is considered to explain abnormal grain growth under the influence of an applied electric field.

Fig. 1: Example of a simple network for the calculation of which diffusion and drift of atoms in solids: octahedral (red) and tetrahedral (blue) interstitial sites in a face centered cubic crystal.

Fig. 2: Dependence of the drift coefficient of oxygen vacancies in SrTiO₃ on external electrical fields, at different temperatures.



Kolloquium



31. Internes FMF - Kolloquium im Maritim Hotel am Titisee



Montag 10. Oktober 2022 | FMF

9:30			Empfang
10:00	Aljoscha	Baumann	Investigation of volume changes in the colquiriite structure due to Li insertion from first principles
10:15	Gerardo	Roque	Mammography imaging optimization using Medipix detectors
10:30	Victoria	Davis	IR-Spectroelectrochemical Studies of Bio-hybrid Electrode Materials for the Catalytic Hydroxylation of VitD3
10:45	Bastian Dorothea	Rapp Helmer	Diversity am FMF
11:00			Kaffeepause
11:30	Michael	Becker	Ultraschallpunktschweißen von metallischem Glas AMZ4 mit der Aluminiumlegierung EN AW-5754
11:45	Michael	Schütz	Entwicklung NanoCT
12:00	Ronak N.	Shah	Investigation of ultrafast response of nanostructures
12:15	Lukas Felix	Ernst Hilfinger	Vom Treibhausgas zum Treibstoff: Nachhaltige Chemie mit CO2
12:35			Mittagspause
14:00	Wilfried	Weber	Engineered Living Wood Composites
14:15	Sagar	Bhagwat	On-chip liquid metal plug generator
14:30	Catherine	Schweinle	News from the detector front – Ag(I)/Bi(III)-based bromides as alternatives
14:45	Philipp	Kurz	P-XTRACT: regional phosphate recycling using sewage sludge combustion
15:00			Kaffeepause
15:30	Balaji	Ragupathi	Ultrasonic re-consolidation of delaminated CFRP layers to enable materials circularity
15:45	Leonie	Pap	Organische Solarzellen mit hoher visueller Transmission
16:00	Bernd	von Issendorff	Time-resolved x-ray diffraction study of superheated silver nanoparticles
16:15	Erik	Licht	Vortrag über die Zusammenarbeit zwischen dem FMF und LyondellBasell
16:30			Ende des Kolloquiums
19:00			Abendessen (für angemeldete TN)

Dienstag 11. Oktober 2022 | FMF und FIT

09:00	Grace	Vera	Supporting matrices for extrusion based volumetric printing "MatrixPrint"
09:15	Julian	Martin	CORAL-HD Project: Catalyst development for the future of heavy duty fuel cell mobility
09:30	Stephan	Burger	"Towards reakstic full cells with protected Lithium-Metal anodes"
09:45	Frederike	Klimm	Force generation in coiling tendrils of the climbing passion flower Passiflora caerulea
10:00	Sebastian	Schächtele	Verunreinigungen von Recycling-Kunststoffen - eine unüberwindbare Hürde in regulierten Anwendungen?
10:15	Gopakumar	Sivasankarapillai	Sustainable Materials from wood matter
10:30			Kaffeepause
11:00	Andreas	Goralczyk	Application of Micro/Nanoporous Fluoropolymers in Digital Microfluidics
11:15	Mehmet	Yapa	Lignin Based Materials for 3D Printing Applications
11:30	Silvio	Tisato	Liquid Crystal Display (LCD)-based computed axial lithography (CAL)
11:45	Rolf	Würdemann	Utilizing improved virtual orbitals on the calculation of X-ray absorption spectra for organic molecules
12:00	Daniel	Pfalzgraf	Investigating atomic transport in solids using a master equation approach
12:15	Bizan N.	Balzer	Understanding molecular friction
12:30			Mittagspause
14:00	Paula	Straub	Mechanism of phototropic actuation in azo LCN with long thermal half-lives
14:15	Patrick	Elsässer	NiMo/MPNC Anode Catalysts for Alkaline Membrane Fuel Cells
14:30	Wafa	Maftuhin	Mechanochromic Torsional Springs: Insights from Theory and Simulations
14:45	Joey	Disch	Challenges of electrochemical CO ₂ reduction in flow cells
15:00			Kaffeepause
15:30	Kun	Dai	A systems chemistry approach towards living materials
15:45	Fiona	Pescher	Novel catalyst materials for polymer electrolyte fuel cells via fluidized bed atomic layer deposition
16:00	Dennis	Rusitov	Tunable thermal and photochemical crosslinking of CHic-able diazo-groups containing polymers
16:30			Ende des Kolloquiums
19:00			Abendessen (für angemeldete TN)

PUBLIKATIONEN

Badorrek, J.; Walter, M.: Computational study on noncovalent interactions between (n, n) single-walled carbon nanotubes and simple lignin model-compounds. In: Journal of computational chemistry Vol. 43 (2022) Nr. 5, S. 340-348, <https://doi.org/10.1002/jcc.26794>

Baldwin, A.; Hartl, M.; Tschakowsky, M.; Balzer, B. N.; Booth, B. W.: Degradation and release of tannic acid from an injectable tissue regeneration bead matrix in vivo. In: Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials Vol. 110 (2022) Nr. 5, S. 1165-1177, <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34990>

Barthélemy, A.; Dabringhaus, P.; Jacob, E.; Röhner, D. C.; Schmitt, M.; Sellin, M.; Krossing, I.: Chemistry with weakly coordinating aluminates $[Al(OR^F)_4]^-$ and borates $[B(OR^F)_4]^-$: From fundamentals to application. In: Comprehensive Inorganic Chemistry III, 3. Edition (2023), S. 378 - 438

Barthélemy, A.; Grootz, K. N.; Scherer, H.; Hanske, A.; Krossing, I.: Ga⁺-catalyzed hydrosilylation? About the surprising system Ga⁺/HSiR₃/olefin, proof of oxidation with subvalent Ga⁺ and silylium catalysis with the perfluoroalkoxyaluminate anions. In: Chemical science Vol. 13 (2022) Nr. 2, S. 439-453, <https://doi.org/10.1039/D1SC05331K>

Barthélemy, A.; Scherer, H.; Krossing, I.: Direct comparison of subvalent, polycationic group 13 cluster compounds: lessons learned on isoelectronic DMPE substituted gallium and indium tetracation salts. In: Chemistry – a European journal Vol. 28 (2022) Nr. 53, Art. e202201369, <https://doi.org/10.1002/chem.202201369>

Becker, J.; Speck, O.; Göppert, T.; Speck, T.; Müller, C.: Learning from self-sealing deformations of plant leaves: the biomimetic multilayer actuator. In: Advanced intelligent systems Vol. 4 (2022) Nr. 12, Art. 2200215, <https://doi.org/10.1002/aisy.202200215>

Becker, M.; Kuball, A.; Ghavimi, A.; Adam, B.; Busch, R.; Gallino, I.; Balle, F.: Solid state joining of a cold rolled zr-based bulk metallic glass to a wrought aluminum alloy by power ultrasonics. In: Materials Vol. 15 (2022) Nr. 21, Art. 7673, <https://doi.org/10.3390/ma15217673>

Beichel, W.; Skrotzki, J.; Klose, P.; Njel, C.; Butschke, B.; Burger, S.; Liu, L.; Thomann, Y.; Thomann, R.; Biro, D.; Thiele, S.; Krossing, I.: An artificial SEI layer based on an inorganic coordination polymer with self-healing ability for long-lived rechargeable lithium-metal batteries. In: Batteries & supercaps Vol. 5 (2022) Nr. 2, Art. e202100347, <https://doi.org/10.1002/batt.202100347>

Bentley, F. E.; Passieux, R.; David, L.; Osorio-Madrado, A.: Pure chitosan biomedical textile fibers from mixtures of low- and high-molecular weight bidisperse polymer solutions: processing and understanding of microstructure–mechanical properties' relationship. In: International journal of molecular sciences Vol. 23 (2022) Nr. 9, Art. 4767, <https://doi.org/10.3390/ijms23094767>

Berestok, T.; Diestel, C.; Ortlieb, N.; Glunz, S.; Fischer, A.: A monolithic silicon-mesoporous carbon photosupercapacitor with high overall photoconversion efficiency. In: Advanced materials technologies Vol. 7 (2022) Nr. 11, Art. 2200237, <https://doi.org/10.1002/admt.202200237>

Bhagwat, S.; O'Brien, C.; Hamza, A.; Sharma, S.; Rein, C.; Sanjaya, M.; Helmer, D.; Kotz-Helmer, F.; Pezeshkpour, P.; Rapp, B. E.: An on-chip liquid metal plug generator. In: Advanced materials Vol. 34 (2022) Nr. 23, Art. 2201469, <https://doi.org/10.1002/adma.202201469>

Burkhardt, F.; Schmidt, V. D.; Wesemann, C.; Schirmeister, C. G.; Rothlauf, S.; Pieralli, S.; Brandenburg, L. S.; Kleinvogel, L.; Vach, K.; Spies, B. C.: Tailoring the composition of biocopolyester blends for dimensionally accurate extrusion-based printing, annealing and steam sterilization. In: Scientific reports Vol. 12 (2022) Nr. 1, Art. 20341, <https://doi.org/10.1038/s41598-022-24991-z>

Burkhardt, F.; Spies, B. C.; Wesemann, C.; Schirmeister, C. G.; Licht, E.; Beuer, F.; Steinberg, T.; Pieralli, S.: Cytotoxicity of polymers intended for the extrusion-based additive manufacturing of surgical guides. In: Scientific reports Vol. 12 (2022) Nr. 1, Art. 7391, <https://doi.org/10.1038/s41598-022-11426-y>

Bürger, J. - C.; Lee, S.; Penn, A.; Gutsch, S.; Kolhep, M.; Büttner, J.; Fischer, A.; Ross, F. M.; Zacharias, M.: Size effect in SnO₂/Al₂O₃ core/shell nanowires after battery cycling. In: Advanced energy and sustainability research Vol. 3 (2022) Nr. 11, Art. 2200098, <https://doi.org/10.1002/aesr.202200098>

Büttner, J.; Berestok, T.; Burger, S.; Schmitt, M.; Daub, M.; Hillebrecht, H.; Krossing, I.; Fischer, A.: Are halide-perovskites suitable materials for battery and solar-battery applications–fundamental reconsiderations on solubility, lithium intercalation, and photo-corrosion. In: Advanced functional materials Vol. 32 (2022) Nr. 49, Art. 2206958, <https://doi.org/10.1002/adfm.202206958>

Cai, W.; Bullerjahn, J. T.; Lallemand, M.; Kroy, K.; Balzer, B. N.; Hugel, T.: Angle-dependent strength of a single chemical bond by stereographic force spectroscopy. In: Chemical science Vol. 13 (2022) Nr. 19, S. 5734-5740, <https://doi.org/10.1039/D2SC01077A>

Cai, W.; Trefs, J. L.; Hugel, T.; Balzer, B. N.: Anisotropy of [pi]–[pi] stacking as basis for superlubricity. In: ACS materials letters (2022) S. 172-179, <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.2c00974>

Conrad, S.; Speck, T.; Tauber, F. J.: Multi-material FDM 3D printed arm with integrated pneumatic actuator. In: Lecture notes in computer science Vol. 13548 (2022) S. 27-31, https://doi.org/10.1007/978-3-031-20470-8_3

Dabringhaus, P.; Krossing, I.: From mixed group 13 cations $[M(AlCp^*)_3]^+$ (M = Ga/In/Tl) to an Al_4^+ cluster. In: Chemical science Vol. 13 (2022) Nr. 41, S. 12078-12086, <https://doi.org/10.1039/d2sc04637g>

Dabringhaus, P.; Willrett, J.; Krossing, I.: Synthesis of a low-valent Al_4^+ cluster cation salt. In: Nature chemistry Vol. 14 (2022) Nr. 10, S. 1151-1157, <https://doi.org/10.1038/s41557-022-01000-4>

Daub, M.; Natalukha, D.; Hillebrecht, H.: Crystal structures of the Perovskite-related system A/Rb/Cu(II)/Br (A = BA, Gu, PEA, 5-AVA, H2en) with winners, losers and compromises – versatility from 0D to 3D on different levels. In: European journal of inorganic chemistry Vol. 18 (2022) Art. e202200136, <https://doi.org/10.1002/ejic.202200136>

Delgado Andrés, R.; Berestok, T.; Shchyrba, K.; Fischer, A.; Würfel, U.: A new figure of merit for solar charging systems: case study for monolithically integrated photosupercapacitors composed of a large-area organic solar cell and a carbon double-layer capacitor. In: Solar RRL Vol. 6 (2022) Nr. 10, Art. 2200614, <https://doi.org/10.1002/solr.202200614>

Deuringer, B. B.; Härdtnr, C.; Krebs, K.; Thomann, R.; Holzer, M.; Hilgendorf, I.; Süß, R.: Everolimus-loaded reconstituted high-density lipoprotein prepared by a novel dual centrifugation approach for Anti-atherosclerotic therapy. In: International journal of nanomedicine Vol. Volume 17 (2022) S. 5081-5097, <https://doi.org/10.2147/ijn.s381483>

Djouonkep, L. D. W.; Kamdem Tamo, A.; Dönch, I.; Selabi, N. B. S.; Ilunga, E. M.; Lenwoue, A. R. K.; Gauthier, M.; Cheng, Z.; Osorio-Madrado, A.: Synthesis of high performance thiophene–aromatic polyesters from bio-sourced organic acids and polysaccharide-derived diol: characterization and degradability studies. In: Molecules Vol. 27 (2022) Nr. 1, Art. 325, <https://doi.org/10.3390/molecules27010325>

Djouonkep, L. D. W.; Tchameni, A. P.; Selabi, N. B. S.; Kamdem Tamo, A.; Dönch, I.; Cheng, Z.; Gauthier, M.; Xie, B.; Osorio-Madrado, A.: Bio-based degradable poly(ether-ester)s from melt-polymerization of aromatic ester and ether diols. In: International journal of molecular sciences Vol. 23 (2022) Nr. 16, Art. 8967, <https://doi.org/10.3390/ijms23168967>

Dragosch, J. M.; Seim, H.; Bora, A.; Kamiyama, T.; Lieberman, I.; May, F.; Müller-Plathe, F.; Nefedov, A.; Prasad, S.; Resch, S.; Saller, K.; Seim, C.; Speckbacher, M.; Voges, F.; Tornow, M.; Kirsch, P.: Conductance switching in liquid crystal-inspired self-assembled monolayer junctions. In: ACS applied materials & interfaces Vol. 14 (2022) Nr. 27, S. 31044-31053, <https://doi.org/10.1021/acsami.2c05264>

Durak, G.; Speck, T.; Poppinga, S.: Shapeshifting in the Venus flytrap (Dionaea muscipula): Morphological and biomechanical adaptations and the potential costs of a failed hunting cycle. In: Frontiers in plant science Vol. 13 (2022) Art. 970320, <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.970320>

Durak, G.; Thierer, R.; Sachse, R.; Bischoff, M.; Speck, T.; Poppinga, S.: Smooth or with a Snap! Biomechanics of trap reopening in the venus flytrap (Dionaea muscipula). In: Advanced Science Vol. 9 (2022) Nr. 22, Art. 2201362, <https://doi.org/10.1002/advs.202201362>

Ebunang, D. V. T.; Tajou, K. Y.; Pechou, C. N.; Jiokeng, S. L. Z.; Kamdem Tamo, A.; Dönch, I.; Osorio-Madrado, A.; Tonle, I. K.; Ngameni, E.: Amino-functionalized laponite clay material as a sensor modifier for the electrochemical detection of quercetin. In: Sensors Vol. 22 (2022) Nr. 16, Art. 6173, <https://doi.org/10.3390/s22166173>

Eger, C. J.; Horstmann, M.; Poppinga, S.; Sachse, R.; Thierer, R.; Nestle, N.; Bruchmann, B.; Speck, T.; Bischoff, M.; Rühle, J.: The structural and mechanical basis for passive-hydraulic pine cone actuation. In: *Advanced science* Vol. 9 (2022) Nr. 20, Art. 2200458, <https://doi.org/10.1002/advs.202200458>

Faisst, J.; List, M.; Heinz, F. D.; Würfel, U.: Direct determination of the steady state and time-resolved quasi-fermi level separation in organic solar cells from electroluminescence measurements. In: *Advanced optical materials* Vol. 10 (2022) Nr. 20, Art. 2200909, <https://doi.org/10.1002/adom.202200909>

Fehr, S. M.; Nguyen, K.; Krossing, I.: Realistic Operando-DRIFTS Studies on Cu/ZnO Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol – Direct Observation of Mono-ionized Defect Sites and Implications for Reaction Intermediates. In: *ChemCatChem* Vol. 14 (2022) Nr. 3, Art. e202101500, <https://doi.org/10.1002/cctc.202101500>

Fell, A.; Greulich, J. M.; Feldmann, F.; Messmer, C. A.; Schön, J.; Bivour, M.; Schubert, M. C.; Glunz, S.: Modeling parasitic absorption in silicon solar cells with a near-surface absorption parameter. In: *Solar energy materials & solar cells* Vol. 236 (2022) Art. 111534, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111534>

Fell, A.; Schultz-Wittmann, O.; Meßmer, C. A.; Schubert, M. C.; Glunz, S.: Combining drift-diffusion and equivalent-circuit models for efficient 3D tandem solar cell simulations. In: *IEEE journal of photovoltaics* Vol. 12 (2022) Nr. 6, S. 1469-1476, <https://doi.org/10.1109/jphotov.2022.3209608>

Flores-González, N.; López, M.; Minafra, N.; Bohnenberger, J.; Viñes, F.; Rudić, S.; Krossing, I.; Zeier, W. G.; Illas, F.; Gregory, D. H.: Understanding the effect of lattice polarisability on the electrochemical properties of lithium tetrahaloaluminates, LiAlX₄ (X = Cl, Br, I). In: *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability* Vol. 10 (2022) Nr. 25, S. 13467-13475, <https://doi.org/10.1039/d2ta02821b>

Franco Corredor, S.; Mayoussi, F.; Luitz, M.; Kick, A.; Goralczyk, A.; Böcherer, D.; Vera, G.; Helmer, D.; Kotz-Helmer, F.; Rapp, B. E.: A polystyrene photoresin for direct lithography of microfluidic chips. In: *Advanced materials technologies* Vol. 7 (2022) Nr. 10, Art. 2200084, <https://doi.org/10.1002/admt.202200084>

Frieß, F. V.; Hu, Q.; Mayer, J.; Gemmer, L.; Presser, V.; Balzer, B. N.; Gallei, M.: Nanoporous block copolymer membranes with enhanced solvent resistance via UV-mediated cross-linking strategies. In: *Macromolecular rapid communications* Vol. 43 (2022) Nr. 3, Art. 2100632, <https://doi.org/10.1002/marc.202100632>

Frötschel-Rittmeyer, J.; Holthausen, M.; Friedmann, C.; Röhner, D. C.; Krossing, I.; Weigand, J. J.: Homoatomic cations: from [P₅]⁺ to [P₉]⁺. In: *Science advances* Vol. 8 (2022) Nr. 36, Art. eabq8613, <https://doi.org/10.1126/sciadv.abq8613>

Gebhardt, J.; Elsässer, C.: The electronic structure of Cs₂AgBiBr₆ at room temperature. In: *Physica status solidi. B, Basic research* Vol. 259 (2022) Nr. 8, Art. 2200124, <https://doi.org/10.1002/pssb.202200124>

Gemmer, L.; Hu, Q.; Niebuur, B. - J.; Kraus, T.; Balzer, B. N.; Gallei, M.: A block copolymer templated approach for the preparation of nanoporous polymer structures and cellulose fiber hybrids by ozone treatment. In: *Polymer chemistry* Vol. 13 (2022) Nr. 27, S. 4028-4046, <https://doi.org/10.1039/d2py00562j>

Ghassemizadeh, R.; Körner, W.; Urban, D. F.; Elsässer, C.: Stability and electronic structure of NV centers at dislocation cores in diamond. In: *Physical review. B: covering condensed matter and materials physics* Vol. 106 (2022) Nr. 17, Art. 174111, <https://doi.org/10.1103/physrevb.106.174111>

Goralczyk, A.; Bhagwat, S.; Mayoussi, F.; Nekoonam, N.; Sachsenheimer, K.; Hou, P.; Kotz-Helmer, F.; Helmer, D.; Rapp, B. E.: Application of micro/nanoporous fluoropolymers with reduced bioadhesion in digital microfluidics. In: *Nanomaterials* Vol. 12 (2022) Nr. 13, Art. 2201, <https://doi.org/10.3390/nano12132201>

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* (2022) <https://doi.org/10.1002/adem.202201314>

Goralczyk, A.; Zhu, M.; Mayoussi, F.; Lallemand, M.; Tschakowsky, M.; Warmbold, A.; Caliaro, S.; Tauber, F.; Balzer, B. N.; Kotz-Helmer, F.; Helmer, D.; Rapp, B. E.: Study of repellence on polymeric surfaces with two individually adjustable pore hierarchies. In: *The chemical engineering journal* Vol. 437 (2022) Art. 135287, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135287>

Grenz, D.; Rose, D.; Wössner, J. S.; Wilbuer, J.; Adler, F.; Hermann, M.; Chan, C.; Adachi, C.; Esser, B.: Spiroconjugated tetraaminopirenes as donors in color-tunable charge-transfer emitters with donor-acceptor structure. In: *Chemistry – a European journal* Vol. 28 (2022) Nr. 6, Art. e202104150, <https://doi.org/10.1002/chem.202104150>

Gröer, S.; Garni, M.; Samanta, A.; Walther, A.: Insertion of 3D DNA origami nanopores into block copolymer vesicles. In: *ChemSystemsChem* Vol. 4 (2022) Nr. 6, Art. e202200009, <https://doi.org/10.1002/syst.202200009>

Hammann, B.; Rachdi, L.; Kwapil, W. M.; Schindler, F.; Schubert, M. C.: Identification of the LeTID defect formation as a hydrogen-related dissociation process. In: *AIP conference proceedings* Vol. 2487 (2022) Art. 130004, <https://doi.org/10.1063/5.0089267>

Hartley, J. M.; Allen, J.; Meierl, J.; Schmidt, A.; Krossing, I.; Abbott, A. P.: Calcium chloride-based systems for metal electrodeposition. In: *Electrochimica acta* Vol. 402 (2022) Art. 139560, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139560>

Horstmann, M.; Buchheit, H.; Speck, T.; Poppinga, S.: The cracking of Scots pine (*Pinus sylvestris*) cones. In: *Frontiers in plant science* Vol. 13 (2022) Art. 982756, <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.982756>

Horzel, J.; Mack, S.; Voicu Vulcanean, I.; Zimmermann, K.; Pingel, S.; Kwapil, W. M.; Maischner, F.; Höffler, H.; Bashardoust, S.; Wagenmann, D.; Greulich, J. M.; Seif, J.; Steinmetz, A.; Rentsch, J.: High lifetime Ga-doped Cz-Si for carrier-selective junction solar cells. In: *Solar RRL* (2022) Art. 2200613, <https://doi.org/10.1002/solr.202200613>

Jentzsch, M.; Badstöber, M. - C.; Umlas, F.; Speck, T.: Damage protection in fruits: Comparative analysis of the functional morphology of the fruit peels of five Citrus species via quasi-static compression tests. In: *Frontiers in materials* Vol. 9 (2022) Art. 979151, <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.979151>

Jentzsch, M.; Becker, S.; Thielen, M.; Speck, T.: Functional anatomy, impact behavior and energy dissipation of the peel of Citrus x limon: a comparison of Citrus x limon and Citrus maxima. In: *Plants* Vol. 11 (2022) Nr. 7, Art. 991, <https://doi.org/10.3390/plants11070991>

Kamdem Tamo, A.; Tran, T. A.; Dönch, I.; Jahangir, S.; Lall, A.; David, L.; Peniche-Covas, C.; Walther, A.; Osorio-Madrado, A.: 3D printing of cellulase-laden cellulose nanofiber/chitosan hydrogel composites: towards tissue engineering functional biomaterials with enzyme-mediated biodegradation. In: *Materials* Vol. 15 (2022) Nr. 17, Art. 6039, <https://doi.org/10.3390/ma15176039>

Kampowski, T.; Schuler, B.; Speck, T.; Poppinga, S.: The effects of substrate porosity, mechanical substrate properties and loading conditions on the attachment performance of the Mediterranean medicinal leech (*Hirudo verbana*). In: *Interface* Vol. 19 (2022) Art. 20220068, <https://doi.org/10.1098/rsif.2022.0068>

Kappel, H. P.; Kramp, C.; Speck, T.; Tauber, F. J.: Application-oriented comparison of two 3D printing processes for the manufacture of pneumatic bending actuators for bioinspired macroscopic soft gripper systems. In: *Lecture notes in computer science* Vol. 13548 (2022) S. 54-67, https://doi.org/10.1007/978-3-031-20470-8_6

Khatri, B.; Rehra, J.; Schmeer, S.; Breuer, U. P.; Balle, F.: Metal/carbon-fiber hybrid composites - damage evolution and monitoring of isothermal fatigue at low and elevated temperatures. In: *Journal of composites science* Vol. 6 (2022) Nr. 3, Art. 67, <https://doi.org/10.3390/jcs6030067>

Khatri, B.; Roth, M. F.; Balle, F.: Ultrasonic welding of additively manufactured PEEK and carbon-fiber-reinforced PEEK with integrated energy directors. In: *Journal of manufacturing and materials processing* Vol. 7 (2022) Nr. 1, Art. 2, <https://doi.org/10.3390/jmmp7010002>

Klimm, F.; Schmier, S.; Bohn, H. F.; Kleiser, S.; Thielen, M.; Speck, T.: Biomechanics of tendrils and adhesive pads of the climbing passion flower *Passiflora discophora*. In: *The journal of experimental botany* Vol. 73 (2022) Nr. 4, S. 1190-1203, <https://doi.org/10.1093/jxb/erab456>

Kluck, S.; Hambitzer, L. R.; Luitz, M.; Mader, M.; Sanjaya, M.; Balster, A.; Milich, M.; Greiner, C.; Kotz-Helmer, F.; Rapp, B. E.: Replicative manufacturing of metal moulds for low surface roughness polymer replication. In: *Nature communications* Vol. 13 (2022) Nr. 1, Art. 5048, <https://doi.org/10.1038/s41467-022-32767-2>

Krummer, M. C.; Daub, M.; Hillebrecht, H.: The reaction of CH_3NH_2 with SnX_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br), and BiI_3 – The first $\text{Sn}(\text{II})$ -Ammine complexes as intermediates. In: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie Vol. 648 (2022) Nr. 23, Art. e202200147, <https://doi.org/10.1002/zaac.202200147>

Krummer, M. C.; Daub, M.; Hillebrecht, H.: New $\text{Pb}(\text{II})$ -Ammine complexes as intermediates from the interaction of CH_3NH_2 with PbX_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br). In: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie Vol. 648 (2022) Nr. 10, Art. e202100176, <https://doi.org/10.1002/zaac.202100176>

Kruppert, S.; Horstmann, M.; Weiss, L. C.; Konopka, E.; Kubitz, N.; Poppinga, S.; Westermeier, A.; Speck, T.; Tollrian, R.: Facing the green threat: a water flea's defenses against a carnivorous plant. In: International journal of molecular sciences Vol. 23 (2022) Nr. 12, Art. 6474, <https://doi.org/10.3390/ijms23126474>

Kögel, J. F.; Sorokin, D. A.; Scott, M.; Harms, K.; Himmel, D.; Krossing, I.; Sundermeyer, J.: Lewis acid–base adducts of $\text{Al}(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_3$ and $\text{Ga}(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_3$ – structural features and dissociation enthalpies. In: Dalton Transactions Vol. 51 (2022) Nr. 12, S. 4829–4835, <https://doi.org/10.1039/d2dt00003b>

Körner, W.; Ghassemizadeh, R.; Urban, D. F.; Elsässer, C.: Influence of (N,H)-terminated surfaces on stability, hyperfine structure, and zero-field splitting of NV centers in diamond. B : covering condensed matter and materials physics Vol. 105 (2022) Nr. 8, Art. 085305, <https://doi.org/10.1103/physrevb.105.085305>

Lallemang, M.; Yu, L.; Cai, W.; Rischka, K.; Hartwig, A.; Haag, R.; Hugel, T.; Balzer, B. N.: Multivalent non-covalent interactions lead to strongest polymer adhesion. In: Nanoscale Vol. 14 (2022) Nr. 10, S. 3768–3776, <https://doi.org/10.1039/D1NR08338D>

Langer, M.; Hegge, E.; Speck, T.; Speck, O.: Acclimation to wind loads and/or contact stimuli? A biomechanical study of peltate leaves of *Pilea peperomioides*. In: The journal of experimental botany Vol. 73 (2022) Nr. 4, Art. 1236–1252, <https://doi.org/10.1093/jxb/erab541>

Liu, W. - W.; Samanta, A.; Deng, J.; Akintayo, C. O.; Walther, A.: Mechanistic insights into the phase separation behavior and pathway-directed information exchange in all-DNA droplets. In: Angewandte Chemie. International edition Vol. 61 (2022) Nr. 45, Art. e202208951, <https://doi.org/10.1002/anie.202208951>

Mader, M.; Prediger, R.; Schell, K. G.; Schmidt, G.; Dorn, A.; Jenne, S.; Kluck, S.; Hambitzer, L.; Luitz, M.; Schwarz, C.; Milich, M.; Greiner, C.; Rapp, B. E.; Kotz-Helmer, F.: Injection molding of magnesium aluminate spinel nanocomposites for high-throughput manufacturing of transparent ceramics. In: Advanced science Vol. 9 (2022) Nr. 31, Art. 2204385, <https://doi.org/10.1002/advs.202204385>

Marczynski, M.; Lutz, T. M.; Schlatterer, R.; Henkel, M.; Balzer, B. N.; Lieleg, O.: Contamination with black carbon nanoparticles alters the selective permeability of mucin hydrogels: implications for molecular transport across mucosal barriers. In: ACS applied nano materials Vol. 5 (2022) Nr. 11, S. 16955–16970, <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c03887>

Mayoussi, F.; Chen, Y.; Mössner, D.; Franco Corredor, S.; Goralczyk, A.; Mader, M.; Warmbold, A.; Kotz-Helmer, F.; Helmer, D.; Rapp, B. E.: Smooth transparent omniphobic coatings with remarkable liquid repellence. In: Advanced materials interfaces Vol. 9 (2022) Nr. 28, Art. 2201080, <https://doi.org/10.1002/admi.202201080>

Mayoussi, F.; Usama, A.; Karimi, K.; Nekoonam, N.; Goralczyk, A.; Zhu, P.; Helmer, D.; Rapp, B. E.: Superrepellent porous polymer surfaces by replication from wrinkled polydimethylsiloxane/parylene F. In: Materials Vol. 15 (2022) Nr. 22, Art. 7903, <https://doi.org/10.3390/ma15227903>

Mazzolai, B.; Speck, T.; Lendlein, A.: Roadmap on soft robotics: multifunctionality, adaptability and growth without borders. In: Multifunctional materials Vol. 5 (2022) Nr. 3, Art. 032001, <https://doi.org/10.1088/2399-7532/ac4c95>

Menima-Medzogo, J. A.; Walz, K.; Lauer, J.; Sivasankarapillai, G.; Gleuwitz, F. R.; Rolaufts, B.; Laborie, M. - P.; Hart, M. L.: Characterization and in vitro cytotoxicity safety screening of fractionated organosolv lignin on diverse primary human cell types commonly used in tissue engineering. In: Biology Vol. 11 (2022) Nr. 5, Art. 696, <https://doi.org/10.3390/biology11050696>

Mercer, C.; Speck, T.; Lee, J.; Balint, D. S.; Thielen, M.: Effects of geometry and boundary constraint on the stiffness and negative Poisson's ratio behaviour of auxetic metamaterials under quasi-static and impact loading. In: International journal of impact engineering Vol. 169 (2022) Art. 104315, <https://doi.org/10.1016/j.iimpeng.2022.104315>

Messmer, C.; Schön, J.; Würfel, U.; Schulze, P.; Schubert, M. C.; Bivour, M.; Glunz, S. W.; Hermle, M.: Efficient charge carrier extraction in perovskite-silicon tandem solar cells investigated by numerical simulation. <https://doi.org/10.4229/wcpec-82022-2bv.2.40>

Messmer, C. A.; Schön, J.; Lohmüller, S.; Greulich, J. M.; Luderer, C.; Goldschmidt, J. C.; Bivour, M.; Glunz, S.; Hermle, M.: How to make PERC suitable for perovskite–silicon tandem solar cells: a simulation study. In: Progress in photovoltaics: research and applications Vol. 30 (2022) Nr. 8, S. 1023–1037, <https://doi.org/10.1002/pip.3524>

Messmer, C. A.; Tutsch, L.; Pingel, S.; Erath, D.; Schön, J.; Fell, A.; Goldschmidt, J. C.; Goraya, B. S.; Clement, F.; Lorenz, A.; Nold, S.; Bivour, M.; Glunz, S.; Hermle, M.: Optimized front TCO and metal grid electrode for module-integrated perovskite–silicon tandem solar cells. In: Progress in photovoltaics: research and applications Vol. 30 (2022) Nr. 4, S. 374–383, <https://doi.org/10.1002/pip.3491>

Murgulov, V.; Schweinle, C.; Daub, M.; Hillebrecht, H.; Fiederle, M.; Dedič, V.; Franc, J.: Double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ radiation sensor: synthesis and characterization of single crystals. In: Journal of materials science Vol. 57 (2022) Nr. 4, S. 2758–2774, <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06847-5>

Murphy, J. D.; Grant, N. E.; Pain, S. L.; Niewelt, T.; Wratten, A.; Khorani, E.; Markevich, V. P.; Peaker, A. R.; Altermatt, P. P.; Lord, J. S.; Yokoyama, K.: Carrier lifetimes in high-lifetime silicon wafers and solar cells measured by photoexcited muon spin spectroscopy. In: Journal of applied physics Vol. 132 (2022) Nr. 6, Art. 065704, <https://doi.org/10.1063/5.0099492>

Mylo, M. D.; Hofmann, M.; Balle, F.; Beisel, S.; Speck, T.; Speck, O.: Biomechanical study of the parasite-host interaction of the European mistletoe. In: The journal of experimental botany Vol. 73 (2022) Nr. 4, S. 1204–1221, <https://doi.org/10.1093/jxb/erab518>

Mylo, M. D.; Hoppe, A.; Pastewka, L.; Speck, T.; Speck, O.: Elastic property and fracture mechanics of lateral branch-branch junctions in cacti: a case study of *Opuntia ficus-indica* and *Cylindropuntia bigelovii*. In: Frontiers in plant science Vol. 13 (2022) Art. 950860, <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.950860>

Nagel, J.; Hanemann, T.; Rapp, B. E.; Finnah, G.: Enhanced PTC effect in polyamide/carbon black composites. In: Materials Vol. 15 (2022) Nr. 15, Art. 5400, <https://doi.org/10.3390/ma15155400>

Ngouoko, J. J. K.; Tajeu, K. Y.; Temgoua, R. C. T.; Doungmo, G.; Dönch, I.; Kamdem Tamo, A.; Kamgaing, T.; Osorio-Madrado, A.; Tonle, I. K.: Hydroxyapatite/L-Lysine composite coating as glassy carbon electrode modifier for the analysis and detection of Nile blue A. In: Materials Vol. 15 (2022) Nr. 12, Art. 4262, <https://doi.org/10.3390/ma15124262>

Niewelt, T.; Steinhauser, B.; Richter, A.; Veith-Wolf, B. A.; Fell, A.; Hammann, B.; Grant, N. E.; Black, L. E.; Tan, J.; Youssef, A.; Murphy, J. D.; Schmidt, J. A.; Schubert, M. C.; Glunz, S. W.: Reassessment of the intrinsic bulk recombination in crystalline silicon. In: Solar energy materials & solar cells Vol. 235 (2022) Art. 111467, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111467>

Nindjio, G. F. K.; Tagne, R. F. T.; Jiokeng, S. L. Z.; Fotsop, C. G.; Bopda, A.; Doungmo, G.; Temgoua, R. C. T.; Dönch, I.; Njoyim, E. T.; Kamdem Tamo, A.; Osorio-Madrado, A.; Tonle, I. K.: Lignocellulosic-based materials from bean and pistachio pod wastes for dye-contaminated water treatment: optimization and modeling of indigo carmine sorption. In: Polymers Vol. 14 (2022) Nr. 18, Art. 3776, <https://doi.org/10.3390/polym14183776>

Pecheu, C. N.; Jiokeng, S. L. Z.; Kamdem Tamo, A.; Doungmo, G.; Dönch, I.; Osorio-Madrado, A.; Tonle, I. K.; Ngameni, E.: Fabrication of an organofunctionalized talc-like magnesium phyllosilicate for the electrochemical sensing of lead ions in water samples. In: Nanomaterials Vol. 12 (2022) Nr. 17, Art. 2928, <https://doi.org/10.3390/nano12172928>

Pezeshkpour, P.; Sachsenheimer, K.; Goralczyk, A.; Mayoussi, F.; Mader, M.; Kotz-Helmer, F.; Helmer, D.; Rapp, B. E.: A real-time capacitive sensor to detect the stability of *Salvinia* layers on porous superhydrophobic polymers under shear. In: Advanced materials technologies Vol. 7 (2022) Nr. 11, Art. 2200287, <https://doi.org/10.1002/admt.202200287>

Poppinga, S.; Knorr, N.; Ruppert, S.; Speck, T.: Chemonastic stalked glands in the carnivorous rainbow plant *Byblis gigantea* LINDL. (Byblidaceae, Lamiales). In: International journal of molecular sciences Vol. 23 (2022) Nr. 19, Art. 11514, <https://doi.org/10.3390/ijms231911514>

Post, R.; Niewelt, T.; Kwapi, W. M.; Schubert, M.: Carrier lifetime limitation of industrial Ga-doped Cz-grown silicon after different solar cell process flows. In: IEEE journal of photovoltaics Vol. 12 (2022) Nr. 1, S. 238–243, <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2021.3116017>

Premanand, A.; Balle, F.: Development of an axial loading system for fatigue testing of textile-composites at ultrasonic frequencies. In: Materials letters: X Vol. 13 (2022) Art. 100131, <https://doi.org/10.1016/j.mblux.2022.100131>

Premanand, A.; Balle, F.: Influence of pulse–pause sequences on the self-heating behavior in continuous carbon fiber-reinforced composites under ultrasonic cyclic three-point bending loads. In: Materials Vol. 15 (2022) Nr. 10, Art. 3527, <https://doi.org/10.3390/ma15103527>

Pritzi, M.; Pascher, T. F.; Grutza, M. - L.; Kurz, P.; Ončák, M.; Beyer, M. K.: Rearrangement and decomposition pathways of bare and hydrogenated molybdenum oxysulfides in the gas phase. In: Physical chemistry, chemical physics Vol. 24 (2022) Nr. 27, S. 16576-16585, <https://doi.org/10.1039/D2CP01189A>

Pritzi, M.; Pascher, T. F.; Grutza, M. - L.; Kurz, P.; Ončák, M.; Beyer, M. K.: Decomposition of halogenated molybdenum sulfide dianions [MoS₇X₆]²⁻ (X = Cl, Br, I). In: Journal of the American Society for Mass Spectrometry Vol. 33 (2022) Nr. 9, S. 1753-1760, <https://doi.org/10.1021/jasms.2c00162>

Radtke, V.; Gebel, N.; Priester, D.; Ermantraut, A.; Bäuerle, M.; Himmel, D.; Stroh, R.; Koslowski, T.; Leito, I.; Krossing, I.: Measurements and utilization of consistent Gibbs energies of transfer of single ions: towards a unified redox potential scale for all solvents. In: Chemistry – a European journal Vol. 28 (2022) Nr. 40, Art. e202200509, <https://doi.org/10.1002/chem.202200509>

Rall, J. M.; Schorpp, M.; Keilwerth, M.; Mayländer, M.; Friedmann, C.; Daub, M.; Richert, S.; Meyer, K.; Krossing, I.: Synthesis and characterization of stable iron pentacarbonyl radical cation salts. In: Angewandte Chemie. International Edition Vol. 61 (2022) Nr. 32, Art. e202204080, <https://doi.org/10.1002/anie.202204080>

Rittmann, C.; Schindler, F.; Richter, A.; Niewelt, T.; Stolzenburg, H.; Steinhäuser, B.; Dalke, J.; Drießen, M.; Weiss, C.; Janz, S.; Schubert, M. C.: Epitaxially grown p-type silicon wafers ready for cell efficiencies exceeding 25%. In: Solar RRL (2022) Art. 2200698, <https://doi.org/10.1002/solr.202200698>

Roque Romero, G. A.; Schütz, M. K.; Fey, J.; Useche, J. S.; Fiederle, M.; Procz, S.: Sub-pixel energy-weighting techniques for metallic contaminant highlighting in a pharmaceutical hard capsule using a Timepix3 CdZnTe hybrid pixel detector. In: Journal of instrumentation Vol. 17 (2022) Nr. 10, Art. P10030, <https://doi.org/10.1088/1748-0221/17/10/p10030>

Schirmeister, C. G.; Mülhaupt, R.: Closing the carbon loop in the circular plastics economy. In: Macromolecular rapid communications Vol. 43 (2022) Nr. 13, Art. 2200247, <https://doi.org/10.1002/marc.202200247>

Schlüter, B. S.; Schröder, C.; Zhang, W.; Mülhaupt, R.; Degenhardt, U.; Sedlák, R.; Dusza, J.; Balázs, K.; Balázs, C.; Kailer, A.: Influence of graphene type and content on friction and wear of silicon carbide/graphene nanocomposites in aqueous environment. In: Materials Vol. 15 (2022) Nr. 21, Art. 7755, <https://doi.org/10.3390/ma15217755>

Schmidt, A.; Koger, H.; Barthélemy, A.; Studer, G.; Esser, B.; Krossing, I.: Is one of the least coordinating anions suitable to serve as electrolyte salt for magnesium-ion batteries? In: Batteries & supercaps Vol. 5 (2022) Nr. 12, Art. e202200340, <https://doi.org/10.1002/batt.202200340>

Schmitt, M.; Mayländer, M.; Heizmann, T.; Richert, S.; Bülow, C.; Hirsch, K.; Zamudio-Bayer, V.; Lau, J. T.; Krossing, I.: Isolation and characterization of the homoleptic nⁱⁱ and nⁱⁱⁱ bis-benzene sandwich cations. In: Angewandte Chemie. International edition Vol. 61 (2022) Nr. 50, Art. e202211555, <https://doi.org/10.1002/anie.202211555>

Schneider, R.; Engesser, T. A.; Näther, C.; Krossing, I.; Tuczek, F.: Copper-catalyzed monooxygenation of phenols: evidence for a mononuclear reaction mechanism. In: Angewandte Chemie. International edition Vol. 61 (2022) Nr. 25, <https://doi.org/10.1002/anie.202202562>

Schneider, R.; Engesser, T. A.; Näther, C.; Krossing, I.; Tuczek, F.: Kupfer-katalysierte Monooxygenierung von Phenolen: Evidenz für einen mononuklearen Reaktionsmechanismus. In: Angewandte Chemie Vol. 134 (2022) Nr. 25, Art. e202202562, <https://doi.org/10.1002/ange.202202562>

Schygulla, P.; Müller, R.; Lackner, D.; Höhn, O.; Hauser, H.; Bläsi, B.; Predan, F.; Benick, J.; Hermle, M.; Glunz, S.; Dimroth, F.: Two-terminal III–V//Si triple-junction solar cell with power conversion efficiency of 35.9 % at AM1.5g. In: Progress in photovoltaics: research and applications Vol. 30 (2022) Nr. 8, S. 869-879, <https://doi.org/10.1002/pip.3503>

Sellin, M.; Friedmann, C.; Mayländer, M.; Richert, S.; Krossing, I.: Towards clustered carbonyl cations [M₃(CO)₁₄]²⁺ (M = Ru, Os): the need for innocent deelectronation. In: Chemical science Vol. 13 (2022) Nr. 32, S. 9147-9158, <https://doi.org/10.1039/d2sc02358j>

Sherbaz, A.; Konak, B. M. K.; Pezeshkpour, P.; Di Ventura, B.; Rapp, B. E.: Deterministic lateral displacement microfluidic chip for minicell purification. In: Micromachines Vol. 13 (2022) Nr. 3, Art. 365, <https://doi.org/10.3390/mi13030365>

Shi, Y.; Jones, M. E.; Meier, M. S.; Wright, M.; Polzin, J. I.; Kwapil, W. M.; Fischer, C.; Schubert, M. C.; Grovenor, C.; Moody, M.; Bonilla, R. S.: Towards accurate atom scale characterisation of hydrogen passivation of interfaces in TOPCon architectures. In: Solar energy materials and solar cells Vol. 246 (2022) Art. 111915, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111915>

Sierra-Trillo, M. I.; Thomann, R.; Krossing, I.; Hanselmann, R.; Mülhaupt, R.; Thomann, Y.: Laser ablation on isostatic graphite - a new way to create exfoliated graphite. In: Materials Vol. 15 (2022) Nr. 16, Art. 5474, <https://doi.org/10.3390/ma15165474>

Speck, O.; Möller, M.; Griebhammer, R.; Speck, T.: Biological concepts as a source of inspiration for efficiency, consistency, and sufficiency. In: Sustainability Vol. 14 (2022) Nr. 14, Art. 8892, <https://doi.org/10.3390/su14148892>

Speck, T.; Poppinga, S.; Speck, O.; Tauber, F.: Bio-inspired life-like motile materials systems: changing the boundaries between living and technical systems in the anthropocene. In: The anthropocene review Vol. 9 (2022) Nr. 2, S. 237-256, <https://doi.org/10.1177/20530196211039275>

Staab, F.; Balle, F.: Fatigue and fracture of ultrasonically welded aluminum alloys to carbon fiber reinforced thermoplastics. In: Fatigue & fracture of engineering materials & structures Vol. 45 (2022) Nr. 2, S. 607-616, <https://doi.org/10.1111/ffe.13622>

Tao, C.; Mutter, D.; Urban, D. F.; Elsässer, C.: Electrostatic treatment of charged interfaces in classical atomistic simulations. In: Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering Vol. 30 (2022) Nr. 5, Art. 055004, <https://doi.org/10.1088/1361-651X/ac6e79>

Tauber, F.; Auth, P.; Teichmann, J.; Scherag, F.; Speck, T.: Novel motion sequences in plant-inspired robotics: combining inspirations from snap-trapping in two plant species into an artificial Venus Flytrap demonstrator. In: Biomimetics Vol. 7 (2022) Nr. 3, Art. 99, <https://doi.org/10.3390/biomimetics7030099>

Tauber, F. J.; Riechert, L.; Teichmann, J.; Poovathody, N.; Jonas, U.; Schiller, S.; Speck, T.: Unit cell based artificial venus flytrap. In: Lecture notes in computer science Vol. 13548 (2022) S. 1-12, https://doi.org/10.1007/978-3-031-20470-8_1

Toombs, J. T.; Luitz, M.; Cook, C. C.; Jenne, S.; Li, C. C.; Rapp, B. E.; Kotz-Helmer, F.; Taylor, H. K.: Volumetric additive manufacturing of silica glass with microscale computed axial lithography. In: Science Vol. 376 (2022) Nr. 6590, S. 308-312, <https://doi.org/10.1126/science.abm6459>

Tschaikowsky, M.; Brander, S.; Barth, V.; Thomann, R.; Rolauffs, B.; Balzer, B. N.; Hugel, T.: The articular cartilage surface is impaired by a loss of thick collagen fibers and formation of type I collagen in early osteoarthritis. In: Acta biomaterialia Vol. 146 (2022) S. 274-283, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2022.04.036>

Wagner, L.; Schygulla, P.; Herterich, J. P.; Elshamy, M.; Bogachuk, D.; Zouhair, S.; Mastroianni, S.; Würfel, U.; Liu, Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Hinsch, A.; Glunz, S.: Revealing fundamentals of charge extraction in photovoltaic devices through potentiostatic photoluminescence imaging. In: Matter Vol. 5 (2022) Nr. 7, S. 2352-2364, <https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.05.024>

Wang, K.; Jia, Z. - Z.; Fan, Z.; Zhao, H. - Y.; Yin, G.; Moro, R.; Issendorff, B. v.; Ma, L.: Structures and electronic properties of VS_n⁻ (n = 14–20) clusters: a combined experimental and density functional theory study. In: Physical chemistry, chemical physics Vol. 24 (2022) Nr. 15, S. 8839-8845, <https://doi.org/10.1039/d2cp00619g>

Wang, K.; Yin, G.; Jia, Z. - Z.; Miao, L.; Moro, R.; Issendorff, B. v.; Ma, L.: Anion photoelectron spectroscopy and density functional theory study of TM₂Si_n⁻ (TM = V, Cr; n = 14–20) clusters. In: Physical chemistry chemical physics Vol. 24 (2022) Nr. 30, S. 18321-18330, <https://doi.org/10.1039/d2cp01649d>

Wang, K.; Zhao, H. - Y.; Miao, L.; Jia, Z. - Z.; Yin, G.; Zhu, X. - D.; Moro, R.; Issendorff, B. v.; Ma, L.: Photoelectron spectroscopy and density functional investigation of the structural evolution, electronic, and magnetic properties of CrSi_n (n = 14–18) Clusters. In: The journal of physical chemistry. A, Molecules, spectroscopy, kinetics, environment & general theory Vol. 126 (2022) Nr. 8, S. 1329-1335, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c09557>

Wenzel, C.; Spasov, S.; Lengerer, J.; Schmidt, J.; Urban, G. A.; Schumann, S.: Electromagnetic stimulation of the phrenic nerve preserves diaphragm muscle strength during mechanical ventilation in a rat model. In: European journal of anaesthesiology Vol. 39 (2022) Nr. 1, S. 81-82, <https://doi.org/10.1097/eja.0000000000001590>

Wessling, R.; Delgado Andrés, R.; Morhenn, I.; Acker, P.; Maftuhin, W.; Walter, M.; Würfel, U.; Esser, B.: Phenothiazine-based donor–acceptor polymers as multifunctional materials for charge storage and solar energy conversion. In: Macromolecular rapid Communications (2022) Art. 2200699, <https://doi.org/10.1002/marc.202200699>

Wolff-Vorbeck, S.; Speck, O.; Langer, M.; Speck, T.; Dondl, P.: Charting the twist-to-bend ratio of plant axes. In: Journal of The Royal Society Interface Vol. 19 (2022) Nr. 191, Art. 20220131, <https://doi.org/10.1098/rsif.2022.0131>

Zippel, S.; Dilger, N.; Chatterjee, C.; Raic, A.; Brenner-Weiß, G.; Schadzek, P.; Rapp, B. E.; Lee-The-dieck, C.: A parallelized, perfused 3D triculture model of leukemia for in vitro drug testing of chemotherapeutics. In: Biofabrication Vol. 14 (2022) Nr. 3, Art. 035011, <https://doi.org/10.1088/1758-5090/ac6a7e>

Präsentationen

Bela, I.; Fodor, C.; Stumphauser, T.; Kasza, G.; Kali, G.; Mezey, P.; Pasztor, S.; Becsei, B.; Domján, A.; Thomann, R.; Thomann, Y.; Mülhaupt, R.: Nanophasic amphiphilic polymer conetworks with unprecedented unique properties as a novel nanostructured material platform.

Gleuwitz, F. R.; Sivasankarapillai, G.; Laborie, M. - P.: “Cementing agent”: on Lignin’s interplay with an oriented cellulosic mesophase.

Mader, M.; Hambitzer, L. R.; Becker, H.; Kotz-Helmer, F.; Rapp, B. E.: High-throughput manufacturing of transparent fused silica glass by injection molding and extrusion. <https://doi.org/10.1117/12.2607493>

Ragupathi, B.; Bacher, M. F.; Imbert, M.; Balle, F.: Layer separation of thermoplastic composite at room temperature by power-ultrasonics.

Yapa, M. T.; Laborie, M. - P.: Lignin based materials for 3D printing applications.

Abschlussarbeiten

Anzt, J.: AlGaIn/GaN-basierte ionenselektive Feldeffekttransistoren zur pH-Wert-Messung in nicht-wässrigen Lösungen. <https://doi.org/10.6094/UNIFR/226923>

Bogachuk, D.: Understanding and improving perovskite photovoltaic devices with carbon-based back-electrodes. <https://doi.org/10.6094/UNIFR/231089>

Dreus, M.: Anode materials and processing technologies for modern lithium-ion battery cell concepts. <https://doi.org/10.6094/UNIFR/227124>

Langer, M.: Blattstiel und Übergangszone von Blattstiel zu Blattspreite in krautigen Pflanzen – Vergleichend morphologisch-anatomische und biomechanische Untersuchungen. <https://doi.org/10.6094/UNIFR/231806>

Meßmer, C. A.: Numerical simulation and analysis of high-efficiency silicon solar cells and tandem devices. <https://doi.org/10.6094/UNIFR/228526>

Mylo, M. D.: Damage control in the plant kingdom: a case study on the morphology, anatomy, and biomechanics of the European mistletoe (*Viscum album*) and selected cacti species. <https://doi.org/10.6094/UNIFR/231805>

Mühleis, M.: Spectral shaping for accurate solar cell characterization. <https://doi.org/10.6094/UNIFR/233180>

Palacios Santiesteban, O. A.: Study of material responses to fluctuating environmental conditions in a civil engineering applications perspective (These en Cotutelle mit Université de Strasbourg).

Polzin, J. I.: Poly-si based passivating contacts for high-efficiency silicon solar cells. <https://doi.org/10.6094/UNIFR/228739>

Schygulla, P.: III-V-semiconductor subcell absorbers in silicon-based triple-junction solar cells. <https://doi.org/10.6094/UNIFR/233991>

Anderer Publikationstyp

Yapa, M. T.; Laborie, M. - P.: Wood-based 3D printing material

PATENTE

Krossing, Ingo
[EN] Verwendung eines Elektrolyten in einer Flussbatterie und Flussbatterie.
EP 3 818 583 B1

IMPRESSUM

Herausgeber: Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Stefan-Meier-Straße 21 | D - 79104 Freiburg

Telefon +49 761 203 4711

Email: pr@fmf.uni-freiburg.de

Redaktion: Dr. Stefanie Meisen
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!