

Report

2013

Freiburger  Materialforschungszentrum

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>

Sekretariat : Nicola Weis

Geschäftsleitung: Dr. Stefanie Meisen
Stefanie Kuhl

Geschäftsführender Direktor: Prof. Dr. Rolf Mülhaupt

Titelbild: Laborsynthese Tannin-basierter Hartschäume

INHALT

DAS FREIBURGER MATERIALFORSCHUNGSZENTRUM	7
THE FREIBURG MATERIALS RESEARCH CENTER	8
PROJEKTGRUPPEN AM FMF	10
UNSERE SERVICEGRUPPEN IM ÜBERBLICK	11
KURATORIUM	12
MITGLIEDER / DIREKTORIUM	13
FINANZEN	14
Entwicklung von Haushalt und Drittmitteln —14	
Überblick über die Projekte am FMF —15	
Jahresvergleich der verausgabten Mittel —18	
Jahresvergleich der Publikationen —19	
HIGHLIGHTS	21
Angewandte Polymerwissenschaften: Additive, polymere Materialien und Funktionspolymere	21
Applied polymer science: Additives, polymeric materials and functional polymers	21
Molekulare Kohlenstoff / Polymer Composite durch Poly-mermodifizierung von Graphen —21	
Molecular carbon / polymer composites via polymermodification of graphene —23	
Mechanochemische Herstellung von funktionalisiertem Graphen und Graphen-getragerten Eisenkatalysatoren für die Ethylenpolymerisation —24	
Functionalized graphene and immobilized ferrous catalysts for ethylene polymerization via mechanochemistry —25	
Funktionalisierte Graphene als multifunktionale Nanofüllstoffe für die Schmelzextrusion thermoplastischer Elastomere auf der Basis von SEBS —25	
Functionalized graphenes as highly versatile carbon additives for thermoplastic elastomer nanocomposites based on SEBS —27	
Morphologische Studien an mono- bzw. multi-lamellaren Polymer-Einkristallen zur Untersuchung des dreidimensionalen Wachstumsprozesses —28	
Morphological Studies on Mono- and Multi-Lamellar Polymer Single Crystals for the Investigation of Three-dimensional Growth Processes —30	
Analyse und Modellierung komplexer funktionaler Systeme	32
Analysis and modelling of complex functional systems	32
Untersuchung der Wechselwirkungen im geladenen Chrom-Dimer (Cr_2^+) mittels Dichtefunktionaltheorie —32	
Investigation of interactions in the charged chromium dimer (Cr_2^+) using density functional theory (DFT) —33	
Mechanochemie in Graphenflocken aus Kugelmühlen —34	
Mechanochemistry in Graphene-flakes in ball mills —35	
Dichtefunktionaltheorie mit Lösungsmittel: Stabilisierung von protoniertem Merocyanin in DMSO —36	
Density Functional Theory in Solution: Stabilization of Protonated Merocyanine in DMSO —37	

- Die Protoelectric Potential Map (PPM): die zweidimensionale Skala des absoluten Redoxpotentials und des absoluten pH Wertes —38
 The Protoelectric Potential Map (PPM): the two-dimensionale Scale of absolute Redox Potential and of absolute pH —41
 Untersuchung des solvatisierten Elektrons in freien Wasserclustern —41
 Study of the solvated electron in free water clusters —42

Biomaterialien und bioinspirierte Technologien mit Forum BIONIK 44 Biomaterials and bioinspired technologies with the BIONICS Forum 44

- Wirkprinzipien der Dämpfung von Pulsationen im Herzkreislaufsystem von Vertebraten als Vorbild für bionisch optimierte Verdrängerpumpen —44
 Functional principles of pulsation dampening in the vertebrate cardiovascular system as a role model for biomimetic positive displacement pumps —45
 Kletterpflanzen als Ideengeber für bionische Haft- und Verankerungssysteme: Struktureller Aufbau der Haftpads von *Passiflora discophora* —46
 Climbing plants as model systems for biomimetic attachment systems: structural composition of the adhesive pads of *Passiflora discophora* —48
 Selbstreparatur bei Pflanzen, die unter extremen ökologischen Bedingungen wachsen —49
 Self-repair of plants growing under extreme ecological conditions —50
 Selbstreparatur von Pflanzenfasern als Vorbild für selbstheilende faserverstärkte Verbundwerkstoffe —51
 Self-repair of plant fibres as a role model for self-healing fibre-reinforced composites —53

Funktionale Formgebung, Oberflächen- und Nanostrukturtechnik 55 Functional processing, surface science and nanostructure engineering 55

- Superkondensatoren durch 3D-Mikroextrusion von Kohlenstoffmaterialien —55
 3D-printing of carbon for supercapacitor applications —56

Integrierte Materialien, Mikrosystemtechnik und Detektortechnologie 57 Integrated materials, microsystems technology and detector technology 57

- Optimale plasmonische Fokussierung auf einer Metallscheibe mit radial polarisierter Terahertz Strahlung —57
 Optimal plasmonic focusing on a metal disc under radially polarized terahertz illumination —58
 Kopplungseffekte in mikrostrukturierten Terahertz Metamaterialien —58
 Sub-diffraction imaging in the thz range using wire array metamaterial fibers: Towards thz endoscopy —60
 X-Ray Imaging Test mit SrI_2 -Szintillator Dünne Schichten —61
 X-Ray Imaging Test with SrI_2 -Scintillator thin Screens —61
 Molekularstrahlepitaxie und Dotierung von In_2O_3 Schichten auf $ZrO_2:Y(111)$ und $In_2O_3(111)$ —64
 Molecular Beam Epitaxial Growth and Doping Studies of In_2O_3 Films on $ZrO_2:Y(111)$ and $In_2O_3(111)$ —65
 Medipix-CT mit Si, CdTe und GaAs Sensoren für die Materialcharakterisierung —65
 Medipix-CT with Si, CdTe and GaAs Sensors for Material Sciences —68
 Metal-Organic Frameworks für die Anwendung in Alkoholgassensoren —69
 Metal-Organic Frameworks for Alcohol Gas Sensing Applications —71
 Katalytische Nanopartikel als ein Instrument zur Erhöhung der Gassensorempfindlichkeit —72
 Catalytically active nanoparticles as a tool for increasing sensitivity of gas sensors —74

Kohlendioxidkonversion und biobasierte Materialien für den Klimaschutz 76 Carbon dioxide conversion and biobased materials for climate protection 76

- Katalysatorstudien zur Methanol Synthese aus H_2 und CO_2 : Einfluss der Fällungsbedingungen und Alterungstemperaturen mit einem $Cu/ZnO/ZrO_2$ System —76
 Katalysatorstudien zur Methanol Synthese aus H_2 und CO_2 : Einfluss der Fällungsbedingungen und Alterungstemperaturen mit einem $Cu/ZnO/ZrO_2$ System —78
 100% biobasierte Polyethylenester durch katalytische Konversion von Pflanzenöl —79
 100% bio-based polyethylene-like polyesters by catalytic conversion of vegetable oil —80

Materialien für Energiespeicherung und -konversion	82
Materials for energy storage and -conversion	82
Bestimmung der kritischen Einfangeschwindigkeit von Partikeln während der gerichteten Erstarrung von Solarsilizium im Weltall (ParSiWal) —82	
Determination of the critical growth rate for particle incorporation during the directional solidification of solar silicon in space —83	
Neuartige Lithium-Leitsalze für Lithium-Ionen und Lithium-Schwefel Batterien —84	
Novel lithium conducting salts for lithium-ion and lithium sulphur batteries —85	
Analyse der Degradationsmechanismen in ITO-freien organischen Solarzellen unter UV-Beleuchtung —86	
Analysis of degradation mechanisms in ITO-free organic solar cells under UV illumination —88	
Atomistische Strukturmodelle für Grenzflächen zwischen kristallinem Silizium und Al ₂ O ₃ -Passivierungsschichten —89	
Atomistic models for structures at interfaces between crystalline Silicon and Al ₂ O ₃ -passivation layers —91	
Servicegruppe Oberflächen/Grenzflächen	93
Servicegroup Surfaces/Interfaces	93
Einfluss der Hochenergie Nanosekunden Puls-Laser Ablation auf Graphit Oberflächen: Eine Methode zur Erzeugung von Nano-Kohlenstoff mit graphenähnlicher Morphologie —93	
Surface morphology changes of graphite by high peak power nanosecond pulse laser ablation: an effort to create nano-carbon with graphene-like surface topology —96	
SERVICEGRUPPEN	97
Scale-Up —97	
Rheologie und Verarbeitung —98	
Charakterisierung von Oberflächen und Grenzflächen —101	
Materialcharakterisierung und Detektortechnologie —104	
Wissenschaftliche Informationsverarbeitung —106	
PROJEKTE	109
Analyse und Modellierung komplexer funktionaler Systeme	109
Analysis and modelling of complex functional systems	109
Elektromagnetische Kopplung und Wellenleitung in Metamaterialien untersucht durch Terahertz Nahfeld-Mikroskopie —109	
Biomaterialien und bioinspirierte Technologien mit Forum BIONIK	109
Biomaterials and bioinspired technologies with the BIONICS Forum	109
Towards One-step Production of Nanocellulose from Lignocellulose using Ionic-Liquid Pulping —109	
Foresnab project – Sustainable Use of Forest Resources as Nanoscale Building Blocks for Functional Biocomposites and Devices —110	
Hydroxypropyl tannin derivatives from Pinus pinaster (Ait.) bark as novel bio-based building blocks —111	
Efficient and environmentally-friendly Production of Cellulose Nanowhiskers —112	
BioLast - Optimierung von chemischen Verbundsystemen für Langzeitstabilität und Erdbebensicherheit durch Anwendung bioinspirierter Prinzipien —113	
Materialien für die Biomedizin mit Freiburger Material & Medizin Verbund (FM&M)	114
Materials for biomedical applications with the Freiburg Materials & Medicine Forum (FM&M)	114
IONERA: Hochdurchsatzfähige Chip-Plattform für die Nanoporen-basierte Analytik —114	
IONERA : high-throughput-capable chip platform for nanopore - based analytics —115	

Materialien für Energiespeicherung und -konversion	116
Materials for energy storage and -conversion	116
Entwicklung von Biobrennstoffzellelektroden für Anwendungen im Bereich „Mirco Energy Harvesting“ —116	
RHEIN-SOLAR	116
RHINE-SOLAR	116
Ein Exzellenzcluster für organische Solarzellen am Oberrhein —116	
A Cluster of Excellence for Organic Solar Cells in the Upper Rhine Region —117	
Solar-Forschungscluster zur Ermittlung des maximalen Wirkungsgradniveaus von multikristallinem Silicium – SolarWinS —117	
Assessment of the maximum cell efficiency level in multicrystalline silicon solar cells – the research cluster “SolarWinS” —118	
Integrierte Materialien, Mikrosystemtechnik und Detektortechnologie	119
Intergrated materials, microsystems technology and detector technology	119
Evaluation of Various Coplanar Grid (Cd,Zn)Te Sensor Concepts and Detection Capabilities for the REWARD Mobile Spectroscopic System —119	
Internationales Graduiertenkolleg (IRTG)	122
International Research Training Group (IRTG)	122
“Soft Matter Science: Concepts for the Design of Functional Materials” —122	
“Soft Matter Science: Concepts for the Design of Functional Materials“ —123	
22. FMF-KOLLOQUIUM IN SCHLUCHSEE / SCHWARZWALD	125
PUBLIKATIONEN	127
PRÄSENTATIONEN	135
ABSCHLUSSARBEITEN	140
PATENTE	141

DAS FREIBURGER MATERIAL-FORSCHUNGSZENTRUM

„Ihr könnt Zahnbürsten zum Laufen bringen? Das ist ja cool!“, freut sich ein sechsjähriges Mädchen auf den Science-Days, und drängelt sich neugierig an den Basteltisch des FMFs. Hier hilft ihr ein bunt gemischtes Team aus jungen Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern beim Bau eines Zahnbürstenroboters. Ein nicht ganz leichtes Unterfangen, den kleinen Vibrationsmotor, die Batterie und ein paar Drähte so auf einem Zahnbürstenkopf anzubringen, dass dieser danach allein durch die Gegend fährt.

Natürlich ist es nicht die Hauptaufgabe unserer Wissenschaftler, mit Kindern Zahnbürstenroboter zu bauen. Doch ihr Wissen mit anderen zu teilen und die Faszination für ihr Forschungsthema nach außen zu tragen, sind wichtige Aspekte ihrer Arbeit. Denn kaum jemand forscht heute noch im Elfenbeinturm: Die meisten Forschenden haben erkannt, wie wichtig es ist, Ergebnisse auch zu kommunizieren. Auf wissenschaftlichen Kongressen und in Fachjournals tauschen sie sich mit der Forschungsgemeinde aus – aber auch die Bürgerinnen und Bürger wollen am Wissen teilhaben und erfahren, was diese oder jene neue Erkenntnis der Gesellschaft und ihnen persönlich bringt. Wir sehen es am FMF als unsere Aufgabe, die Öffentlichkeit über unsere Forschung aufzuklären und sie an dieser teilhaben zu lassen: Deshalb beteiligen wir uns auch an Veranstaltungen wie den Science Days, wo Kinder durch Mitmach-Aktionen an die Forschung herangeführt werden. Die Zahnbürstenroboter haben wir gebaut, um das Thema der Science Days 2013 „Mobilität – bewegen und bewegt werden“ zu veranschaulichen. Hintergrund ist die Arbeit eines Teams um Prof. Crossing, das am FMF an Leitsalzen für Batterien forscht, die zukünftig in Elektroautos eingesetzt werden können.

Umweltschonende Mobilität war 2013 nicht das einzige Thema am FMF, das unter dem Aspekt Nachhaltigkeit lief: Auch wiederverwertbare Materialien standen im Fokus. So stellte ein Team aus den Umweltwissenschaften unter der Leitung von Prof. Laborie Hartschäume aus Rindenextrakt her, die schon mehrfach prämiert wurden. An bioverträglichen Materialien aus nachwachsenden Rohstoffen forschten zudem Wissenschaftler um Prof. Mülhaupt. Ihnen ist es gelungen, Polyester aus Pflanzenölen herzustellen und so einen Werkstoff zu entwickeln, der eine umweltfreundliche Alternative zu herkömmlichem Polyethylen darstellt. Auf dem Gebiet erneuerbarer Energien ist unsere Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE nach wie vor erfolgreich: Die Gruppe für Organische Solarzellen beispielsweise, entwickelt neuartige Solarzellenarchitekturen, Materialien und Produktionsverfahren, die den Wirkungsgrad der Organischen Solarzellen steigern und diese zugleich durch kostengünstige Herstellung massentauglich machen sollen.

Doch nicht nur bei den Themen Nachhaltigkeit, Energie und grüne Chemie nimmt das FMF eine Vorreiterrolle ein, auch bei internationalen Großvorhaben in den Zukunftstechnologien sind wir an der Spitze mit dabei: Das Großprojekt „Graphene“, in dem Freiburger Wissenschaftler um Prof. Mülhaupt mit europäischen Partnern am Zukunfts-Werkstoff Graphen forschen, ist eins von zwei „Future & Emerging Technologies (FET) Flagship“-Projekten, die über einen Zeitraum von zehn Jahren ein Fördervolumen von jeweils bis zu einer Milliarde Euro von der EU erhalten. Ein weiterer Erfolg kam 2013 aus dem Bereich Computertomographie: Hier forscht die Gruppe um Prof. Fiederle an Medipix-Detektoren mit Galliumarsenid- und Cadmiumtellurid-Sensoren. Von der Züchtung der Kristalle bis hin zur Fertigung der Elektronik decken die Forscher dabei die gesamte Produktionskette ab. Aufgrund der niedrigen Röntgenenergie-Schwelle können die Detektoren auch biologische Objekte zerstörungsfrei mit hoher räumlicher Auflösung abbilden, was bisher nur mit komplexer Phasenkontrast-Tomographie möglich war.

2013 war also ein spannendes und ertragreiches Jahr für uns. Wir hoffen, dass wir im Wissenschaftsjahr 2014 an diesen Erfolg anknüpfen werden, indem wir wieder vielfältige, wertvolle Forschungsbeiträge liefern und diese mit Ihnen und der Welt teilen können. Viel Freude bei der Lektüre!

Assiyeh Joers

THE FREIBURG MATERIALS RESEARCH CENTER

„You can make toothbrushes move? Oh, that’s really cool!”, a six-year-old girl said excitedly at the Science Days and tried to get near the FMF table with the experimental set-up. A colourful mixed team of young scientists helped her to build a toothbrush robot. It’s not so easy to attach the tiny vibrating motor, the battery and several wires to the head of the toothbrush so that it can move around on its own.

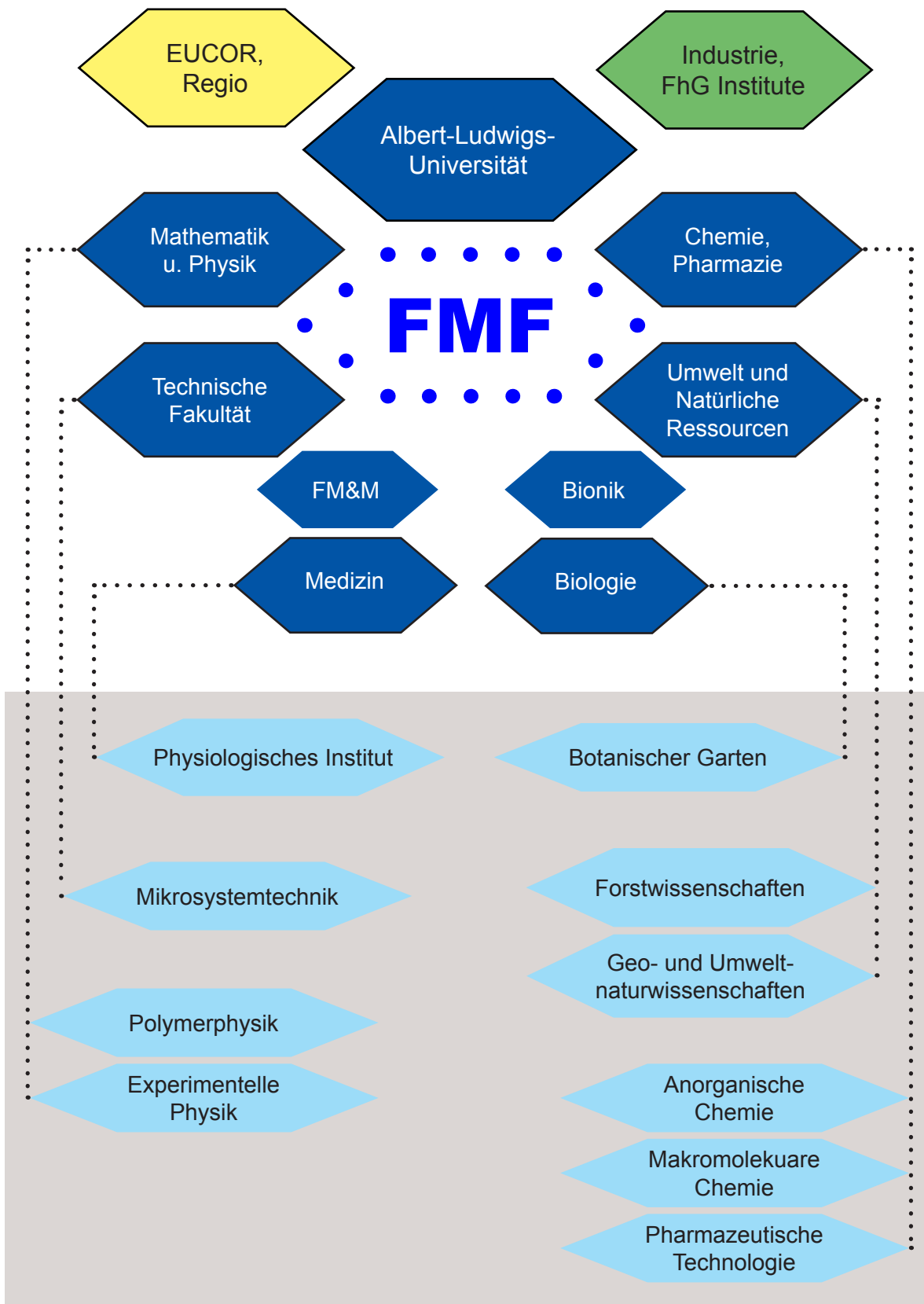
Of course it is not the main task of our scientists to build toothbrush robots with children. But sharing their knowledge with others and spreading the fascination they feel for their research work to the outside world – these are important aspects of their work. There is hardly any scientist today who is still doing his research work in the ivory tower. Most scientists have realized how important it is to communicate their results to others. They exchange their knowledge with colleagues at scientific congresses and in technical journals – but the public also wants to be informed and to know the consequences that this or that new finding will have for the society as a whole or for them personally. We at the FMF consider it our task to inform the public about our research and to let them share our knowledge: This is the reason why we also participate in events such as the Science Days where children are made familiar with research by interactive experiments. We built the toothbrush robots to illustrate the topic of the Science Days 2013, namely “Mobility – how to move and be moved”. Our hands-on project was based on the work of a team around Prof. Krossing who is doing research at the FMF with conducting salts for batteries for future use in electric cars.

Environment-friendly mobility was not the only topic at the FMF in 2013 focusing on the aspect of sustainability. Reusable materials were another important field. Thus a team from Environment and Natural Resources under the guidance of Prof. Laborie developed rigid foams from tree bark extract for which they have already received several awards. Biocompatible materials from renewable resources are also the subject studied by scientists around Prof. Mülhaupt. They succeeded in making polyester from vegetable oil and thus to develop a material which is an environment-friendly alternative to conventional polyethylene. In the field of renewable energies, our successful collaboration with the Fraunhofer Institute of Solar Energy Systems ISE has continued: For example, the Group for Organic Solar Cells is developing novel solar cell architectures, materials and production methods to increase the efficiency of organic solar cells and make them suitable for mass production by a cost-saving manufacturing process.

But the FMF is not only a pioneer in the field of sustainability, energy and green chemistry, but also in major international projects in technologies of the future: The graphene project, where Freiburg scientists around Prof. Mülhaupt are engaged in research work on the novel material graphene is one of two “Future & Emerging Technologies (FET) Flagship” projects for which the EU grants funds up to one billion Euros over a period of ten years. Another success to be reported in 2013 is from the field of computed tomography: Here the group around Prof. Fiederle is investigating Medipix detectors with gallium arsenide and cadmium telluride sensors. From growing the crystals to manufacturing the electronic components the scientists cover the entire production chain. Due to the low X-ray energy threshold the detectors can also visualize biological objects with high spatial resolution and without destroying them. Up to now this was only possible using complex phase contrast tomography.

You see, 2013 was an exciting and successful year for us. We hope to continue this success in the science year 2014 by making many valuable research contributions again and sharing them with you and the world. We wish you an enjoyable time reading this annual report!

Assiyeh Joers



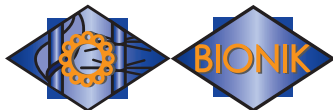
Forschungsprogramm Report 2013 Researchprogram Report 2013



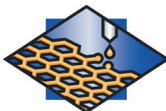
Angewandte Polymerwissenschaften: Additive, polymere Materialien und Funktionspolymere
Applied polymer science: Additives, polymeric materials and functional polymers



Analyse und Modellierung komplexer funktionaler Systeme
Analysis and modelling of complex functional systems



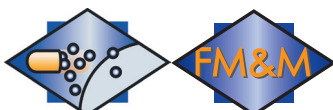
Biomaterialien, bioinspirierte Technologien mit Forum BIONIK
Biomaterials and bio-inspired technologies with the BIONICS Forum



Funktionale Formgebung, Oberflächen- und Nanostruktur-technik
Functional processing, surface science and nanostructure engineering



Integrierte Materialien, Mikrosystemtechnik und Detektor-technologie
Integrated materials, microsystems technology and detector technology



Materialien für die Biomedizin mit Freiburger Material & Medizin Verbund (FM&M)
Materials for biomedical applications with the Freiburg Materials & Medicine Forum (FM&M)



Materialien für Energiespeicherung und -konversion
Materials for energy storage and -conversion



Kohlendioxidkonversion und biobasierte Materialien für den Klimaschutz
Carbon dioxide conversion and biobased materials for climate protection

Our Service Groups at a Glance:

Unsere Servicegruppen im Überblick:

Scale up



Scale-up

Rheology and Processing



Rheologie und Verarbeitung

Characterization of Materials and Detector Technology



Materialcharakterisierung und Detektortechnologie

Characterization of Surfaces and Interfaces



Charakterisierung von Oberflächen und Grenzflächen

Scientific Data Processing



Wissenschaftliche Informationsverarbeitung

KURATORIUM

Das Kuratorium begleitet und berät das FMF in wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Fragen. Die letzte Kuratoriumssitzung fand am 28.06.2013 statt.



Kuratoriumsmitglieder sind:

Prof. Dr. O. Ambacher

Prof. Dr. T. Baumbach

Prof. Dr. M. Buchmeiser

Prof. Dr. M. Dröscher

Prof. Dr. H. Emmerich

Dr. Chr. Fischer

Prof. Dr. P. Gumbsch

Prof. Dr. M. Hirayama

Prof. Dr. K. Landfester

Dr. M. Lauk (Vorsitzender)

Dr. A. W. Pürzer

Dr. W. Rossner

U. Sieben

Prof. Dr. P. Siffert

Prof. Dr. N. Stingelin

Prof. Dr. H. van Swygenhoven-Moens

Prof. Dr. A. Weidenkaff

MITGLIEDER

Im Jahr 2013 waren folgende Mitarbeiter der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im FMF als wissenschaftliche Mitglieder aktiv.

Vollmitglieder:

Prof. Dr. J. Behrends (Medizin)

Prof. Dr. A. Cröll (Chemie und Pharmazie)

Prof. Dr. Dr. Chr. Friedrich (Chemie und Pharmazie)

Prof. Dr. E. von Hauff (Mathematik und Physik)

Prof. Dr. H. Helm (Mathematik und Physik)

Prof. Dr. H. Hillebrecht (Chemie und Pharmazie)

Prof. Dr. K. Jakobs (Mathematik und Physik)

Prof. Dr. J. Korvink (Technische Fakultät)

Prof. Dr. I. Krossing (Chemie und Pharmazie)

Prof. Dr. M.-P. Laborie
(Umwelt und Natürliche Ressourcen)

Prof. Dr. M. Moseler (Mathematik und Physik)

Prof. Dr. R. Mülhaupt (Chemie und Pharmazie)

Prof. Dr. G. Reiter (Mathematik und Physik)

Prof. Dr. J. Rühle (Technische Fakultät)

Prof. Dr. R. E. Schubert (Chemie und Pharmazie)

Prof. Dr. T. Speck (Biologie)

Prof. Dr. R. Süss (Chemie und Pharmazie)

Prof. Dr. G. Urban (Technische Fakultät)

Prof. Dr. E. Weber (Mathematik und Physik)

Assoziierte Mitglieder:

PD Dr. A. Bernstein (Medizin)

Prof. Dr. M. Fiederle (Umwelt und Natürliche Ressourcen)

Prof. Dr. Chr. Elsässer (FhG, IWM)

Dr. A. Gombert (Concentrix)

Prof. Dr. B. von Issendorff (Mathematik und Physik)

Dr. A. Kempa-Liehr (EnBW)

Dr. P. Kirsch (Merck)

Prof. Dr. J. Wagner (FhG, IAF)

Prof. Dr. Willeke (FhG, ISE)

DIREKTORIUM

Die wissenschaftlichen Mitglieder des FMF wählen aus ihrer Mitte das Direktorium, das den Geschäftsführenden Direktor bestimmt. Dieser 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 10.05.2013.

Direktorium:

Prof. Dr. R. Mülhaupt
(Geschäftsführender Direktor)
Fakultät für Chemie und Pharmazie

Prof. Dr. G. Reiter
Fakultät für Mathematik und Physik

Prof. Dr. G. Urban
Technische Fakultät

FINANZEN

2013 wurden am FMF 76 Projekte mit einem Ausgabevolumen von 7,2 Mio. € durchgeführt. Der Anteil der Drittmittel lag 2013 bei insgesamt 91%. Der Anteil der reinen Industriemittel entsprach 31%.

Das FMF verfügt lediglich über vier etatisierte Landesstellen: die Geschäftsleitung, zwei Ingenieure und einen Techniker. Um eine effiziente Verwaltung und die Betreuung der Großgeräte sicherzustellen, werden fünf Servicegruppenleiter, eine Laborantin, eine Fremdsprachensekretärin, vier Verwaltungskräfte (Teilzeit und Vollzeit) und drei Doktoranden aus den jährlich zugewiesenen Haushaltsmitteln finanziert. Der Anteil der Personalausgaben am Gesamthaushalt liegt bei 75%.

Das FMF betreute im Berichtsjahr 214 Mitarbeiter davon 102 Doktoranden/innen und 15 Diplomanden/innen 27 Master und 21 Bachelor. Neben der Unterstützung der universitären Ausbildung werden jedes Jahr vom FMF zusätzlich Aktionen im Bereich der Schulbildung und des lebenslangen Lernens durchgeführt.

Während der Zeit im FMF lernen die Nachwuchswissenschaftler in allen Bereichen spezielle, leistungsstarke Materialien zu entwickeln und können somit einen enormen Wissensschatz im Bereich der Materialwissenschaft erwerben. Dabei über den Tellerand des eigenen Bereichs zu sehen, führt zu Innovationen, die für die Gesellschaft von hoher Relevanz sind.

Von unschätzbarem Wert in diesem Zusammenhang sind die Servicegruppen mit Ihren Möglichkeiten für spezielle Synthesen und Analysen. Mehr Information zu den aktuellen Themen unseres Forschungsprogramms finden Sie in den Forschungsberichten nach dem allgemeinen Teil. Alle diese Ergebnisse wurden nur ermöglicht durch die fantastischen Leistungen der Mitglieder und Ihrer Mitarbeiter. Deshalb an Alle, die dazu beigetragen haben, einen herzlichen Dank.

FMF-Haushalt 2013 7,2 Mio €

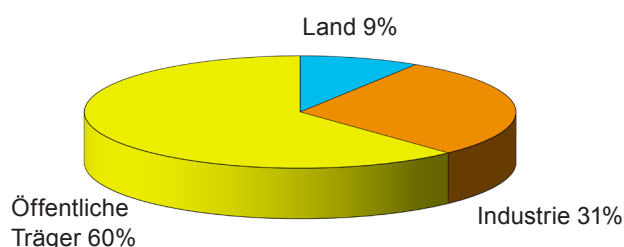


Tabelle 1 zeigt die Entwicklung von Landeshaushalt und Drittmitteln für die Jahre ab 2010 nach Personal- und Sachmitteln gegliedert. Die Tabelle 2 bietet einen Überblick über verschiedene Projekte am FMF. Tabelle 3 den Jahresvergleich der verausgabten Drittmittel und Tabelle 4 den Jahresvergleich der Publikationen.

Tabelle1:

Entwicklung von Haushalt und Drittmitteln (€)

	2010	2011	2012	2013
Landeshaushalt				
Personal	447.876	504.501	519.574	537.621
Sachmittel	115.361	77.454	81.954	70.207
Investitionen	6.061	32.845	30.265	28.973
Gesamt	569.298	614.800	631.789	636.801
Drittmittel				
Personal	2.782.296	3.536.570	4.290.064	4.863.026
Sachmittel	1.077.391	1.145.379	1.091.843	1.094.620
Investitionen	524.478	294.938	970.033	588.432
Gesamt	4.384.165	4.976.887	6.351.940	6.546.078
Σ Gesamt	4.953.463	5.591.687	6.983.729	7.182.879

Entwicklung von Landeshaushalt und Drittmitteln für die Jahre ab 2010 nach Personal- und Sachmitteln gegliedert.

Tabelle 2:

Überblick über die Projekte am FMF

Leiter	Titel	Projekt gesamt in €	Verausgabt 2013 in €
Cröll	• ParSiWal: Bestimmung der kritischen Einfanggeschwindigkeit von Partikeln bei der gerichteten Erstarrung von Solarsilizium im Weltall	150.016	68.103
Elsässer	• Untersuchung von Grenzflächen zwischen kristallinem Silicium und Al ₂ O ₃ -Passivierungsschichten	84.000	46.708
Fiederle	• Entwicklung von Detektoren für hochenergetische Röntgenstrahlung	98.000	51.985
	• Entwicklung und Untersuchung von neuen Szintillationsmaterialien für Neutronendetektoren	100.000	36.677
	• Kristallzüchtung von (Cd Zn) Te durch Detached Bridgman Growth	198.750	40.125
	• CMOS: Direktes Wachstum von CdTe Detektor-Schichten auf einer CMOS basierten Auslese-Elektronik	143.300	29.934
	• EDAS 2010	687.219	152.762
	• GALAPAD	576.300	37.382
	• Crystallization of CdTe and Related Compounds	265.800	87.744
	• LACX	193.363	4.633
Friedrich	• Triborheology and molecular structure of novel ionic liquids influenced by flow and electric fields	112.000	2.978
Hillebrecht	• Die Konversion von Co ₂ mit H ₂ zu Methanol als nachhaltiger chemischer Ernergiespeicher. Modellstudie-Scale Up-Implenetierung	108.700	11.161
Helm/Walther	• Intensive wellenleitergebundene Terahertz-Strahlenquelle auf InN-Basis	119.000	18.832
	• Elektromagnetische Kopplung und Wellenleitung in Metamaterialien untersucht mit Terahertz Nahfeld-Mikroskopie	74.674	60.079
Jakobs / Parzefall	• REWARD - Real Time Wide Area Radiation Surveillance System	330.800	153.307
Korvink	• ERC-Grant NMCEL	3.396.960	514.045
Krossing	• BASF-LAB I	987.750	231.837
	• WCACaps-From fundamental research to application...?	125.000	62.144
	• Transition Metal Chemistry at a Main Group Metal Cation...? Contributions to the Chemistry of M+[Al(ORF) ₄]- (M=Ga,In) and Access to Al+[Al(ORF) ₄]	217.240	87.429
	• Direktfluorierungen im Mini- und Mikroreaktor	201.350	3.271
	• Die Konversion von Co ₂ mit H ₂ zu Methanol als nachhaltiger chemischer Ernergiespeicher. Modellstudie-Scale Up-Implenetierung	383.000	101.993
	• ERC-Grant UniChem	1.866.000	334.671
	• Freiräume für wissenschaftliche Weiterbildung - Windowas for Continuing Education; Online Einzelmodulangebote	456.589	143.498

Leiter	Titel	Projekt gesamt in €	Verausgabt 2013 in €
Laborie	• BIOFOAMBARK - Isolierende Schäume und Bioenergie	341.925	118.816
	• Robert Bosch Juniorprofessur 2011: FORESNAB - Sustainable Use of Forest Resources as Nanoscale Building Blocks of Functional Biocomposites and Devices	210.202	34.133
Mülhaupt	• Advanced Materials and Systems	500.000	67.537
	• Modifizierung von Epoxy-basierte Materialien zur Erzielung einer Eigenschaftskombination von hohem Biegemodul und hoher Bruchdehnung	244.800	40.702
	• Entwicklung neuer Reaktivharzsysteme	90.000	28.636
	• CarboFEM - CNT - und Graphen - systeme für Feldemitter	223.680	7.196
	• FUN-Graphen	580.507	192.458
	• multiKAT	706.624	436.679
	• Bio-Last (Optimierung von chemischen Verbundsystemen für Langzeitstabilität)	106.132	11.807
	• Thermoplastische Werkstoffe	122.353	38.392
	• Flagship GRAPHENE	434.850	9.394
	• Jonas	1.152.000	385.999
Reiter	• Soft Matter Science IRTG Graduiertenkolleg	4.052.292	835.846
	• Concepts for controlling nucleation in systems of biodegradable polymers	306.100	58.819
	• Bio-Last	105.732	804
	• Concepts for controlling nucleation in systems of biodegradable polymers	74.988	4.914
	• IRTG Sommerschule 2013	20.000	21.130
Speck	• Bionische polymere Haftstrukturen mit permanenter hochfester Haftfunktion nach dem Vorbild pflanzlicher Haftorgane	140.700	176
	• Bioinspirierte Verankerungen	101.200	16.650
	• Hubschauchverkürzung und Saugerkonzept	25.020	6.102
	• Bioinspirierte Dämpfung und Reibungsminderung	287.040	116.940
	• Potential of biomimetic innovations for sports products	50.575	16.359
	• Bionische Optimierung bei Wärmetauschern für Automobile	25.100	7.019
	• Bio-Last	198.612	18.837
	• BISS	127.913	706
• SHeMat	432.790	132.290	

Leiter	Titel	Projekt gesamt in €	Verausgabt 2013 in €
Urban	• Einzelmolekulare Strukturanalyse und zelluläre Transportmechanismen an porenformenden Peptiden	250.000	42.577
	• Biolumineszenzschnelltest für Botulinun Neurotoxin	144.705	8.217
von Issendorff	• Verbundprojekt FSP 302 - Freie-Elektronen-Laser: Nanoskopische Systeme. Teilprojekt 6: Dynamik einzelner Nanoteilchen in fs-Zeitlupe-Filmen mit ultrakurzen Röntgen-Doppelpulsen	231.799	23.739
	• Angle resolved photoelectron spectroscopy of simple metal clusters	186.350	8.424
	• Photoelectron spectroscopy of large water cluster anions and related systems	159.765	32.065
Weber	• Solare Energien	1.907.814	473.984
	• Organische Solarzellen	403.261	306.740
	• Untersuchung von Grenzflächen zwischen kristallinem Silicium und Al ₂ O ₃ -Passivierungsschichten	81.600	43.242
Weber / Kwapil	• Solar Wins	319.630	161.368
	• Koordination Solar Wins	199.873	28.390
Weber / Würfel	• Interface-mediated nanostructure formation and assembly of nanohybrid solar cells	95.000	26.239
	• Entwicklung eines Siebdruckverfahrens und der dazugehörigen Maschinentechologie zur Herstellung von großflächigen Farbstoffsolarmodulen für Fassadenanwendungen	170.772	30.112
	• Interreg Rhin-Solar	383.793	145.379

Tabelle 3:

Jahresvergleich der verausgabten Mittel (€]

Projektgruppen	2010	2011	2012	2013
<i>wissenschaftliche Mitglieder</i>				
Prof. Cröll	35.712	-	55.290	68.104
Prof. Friedrich	69.031	70.616	47.987	26.678
Prof. Helm / Walther	44.417	84.631	80.116	80.803
Prof. Jakobs	-	-	69.420	0
Prof. Korvink	-	-	799.906	514.046
Prof. Krossing	403.883	416.483	867.276	964.843
Prof. Laborie	-	97.827	88.053	152.949
Prof. Moseler	59.541	75.283	84.684	0
Prof. Mülhaupt	521.120	663.668	804.467	1.218.804
Prof. Reiter	184.492	796.161	819.640	921.569
Prof. Speck	189.440	245.227	151.044	301.466
Prof. Urban / Heinze	96.888	-	36.828	50.795
Prof. Weber / Würfel / Kwopil	1.032.361	1.093.301	1.206.427	1.308.958
<i>assoziierte Mitglieder, SG - Leiter, Nachwuchswissenschaftler</i>				
Prof. Elsässer	-	-	37.478	46.708
Prof. Fiederle	976.746	846.077	711.112	549.245
Drs. Thomann	16.446	21.216	11.067	36.873
Prof. v. Issendorff	92.638	123.986	71.463	109.029
Zimmermann / Meier	127.730	127.730	7.227	3.563

Tabelle 4:

Jahresvergleich der Publikationen

Projektgruppen	2010	2011	2012	2013
<i>wissenschaftliche Mitglieder</i>				
Prof. Behrends	-	1	1	1
Prof. Friedrich	-	8	6	9
Prof. Helm / Walther	6	7	2	5
Prof. Korvink	-	19	13	1
Prof. Krossing	10	13	16	20
Prof. Laborie	-	3	8	10
Prof. Moseler	2	2	2	1
Prof. Mülhaupt	11	9	13	36
Prof. Reiter	-	4	-	4
Prof. Speck	5	20	9	7
Prof. Urban / Heinze	10	9	3	10
Prof. Weber	1	3	7	5
<i>assoziierte Mitglieder, SG - Leiter/innen</i>				
Prof. Elsässer	-	-	-	1
Prof. Fiederle	5	20	8	10
Dr. Kempa-Liehr	2	-	-	1
Dr. Sommer	-	-	-	7
Drs. Thomann	7	10	4	11
Prof. von Issendorff	-	-	-	1
Zimmermann / Meier	2	2	1	3

HIGHLIGHTS

Angewandte Polymerwissenschaften: Additive, polymere Materialien und Funktionspolymere

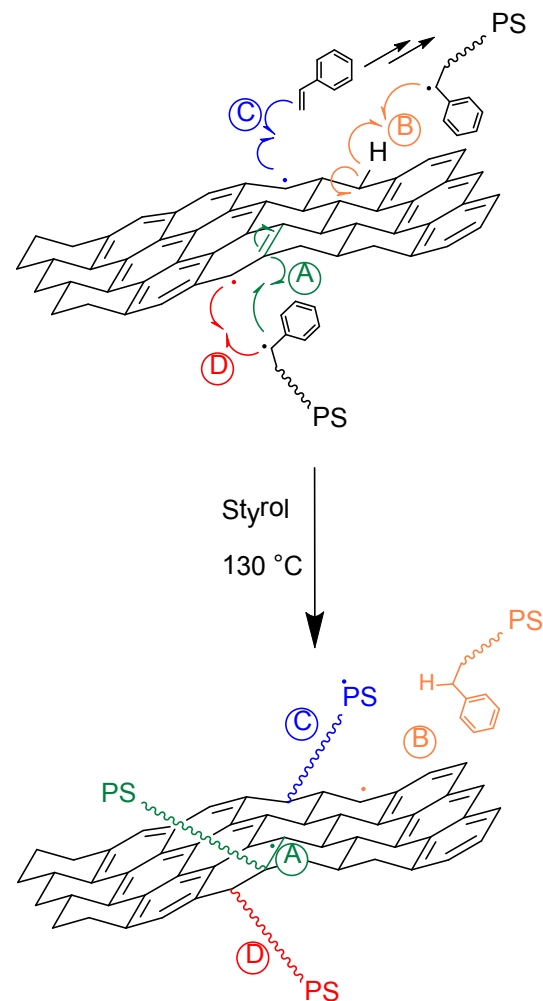
Applied polymer science: Additives,
polymeric materials and functional
polymers

Molekulare Kohlenstoff / Polymer Composite durch Poly- mermodifizierung von Graphen

F. Beckert, R. Mülhaupt

FUNgraphen Institutsverbundprojekt des BMBF &
EU Projekt Graphene Flagship

Am FMF konnten neue molekulare Kohlenstoff / Polymer Composite durch das Aufpfropfen von Polymer auf Graphen hergestellt werden. Dabei erfolgt die kovalente Anbindung von Polystyrol und von Styrolcopolymeren an Graphen thermisch, statt wie in konventionellen Verfahren unter Zusatz von Initiatoren. Graphen ist ein ultradünnes zweidimensionales Kohlenstoffpolymer, das aus einer Kohlenstofflage des Graphitgitters mit wabenartiger Anordnung der Kohlenstoffatome besteht. Das hohe Aspektverhältnis sowie die einzigartigen intrinsischen Eigenschaften, z. B. die hohe elektrische Leitfähigkeit und der hohe E-Modul in Verbindung mit einer hohen spezifischen Oberfläche machen Graphen zu einem vielversprechenden Nanomaterial. Durch die kovalente Anknüpfung von Polymerketten kann sowohl die Verträglichkeit der Graphene mit den verschiedensten Matrices als auch die Selbstorganisation von Graphen in der Polymermatrix gezielt gesteuert werden. Im Rahmen des vom BMBF geförderten FUNgraphen Projekts und des EU Graphene Flagships wurde deshalb die Polystyrol (PS) Pfropfung auf funktionalisiertem Graphen durchgeführt. Der Polymerisationsmechanismus konnte unter Zuhilfenahme der Elektronenspinresonanz Spektroskopie (ESR) aufgedeckt werden und ist vereinfachend in Schema 1 dargestellt.



Schema 1: Mechanismus der radikalischen Polystyrol Pfropfung auf Graphen: (A) & (D) „Graftingto“ und (C) „Grafting-from“.

Aktive Polystyrolketten können mit freien Radikalen auf der Graphen Oberfläche rekombinieren oder an reaktive Doppelbindungen addieren. Des Weiteren ist auch die direkte Initiierung durch Graphenlokalisierte Radikale möglich. Durch Zugabe eines Nitroxid-Radikals konnte die Pfropfausbeute kontrolliert und gesteuert werden. So war es möglich zwischen 15 und 55 Gewichts-% an Polystyrol auf die Graphen Oberfläche anzubinden [1].

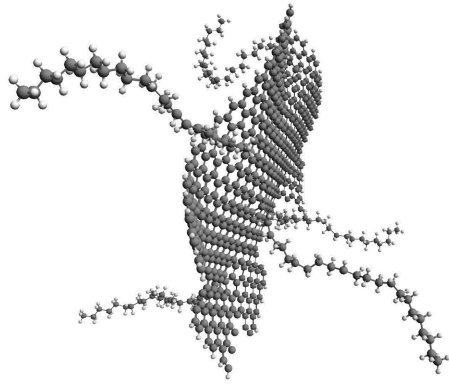


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Polystyrol-Graphen Pfropfpolymer.

Die neuen Kohlenstoffverbund Materialien zeichnen sich unter anderem durch eine extrem gute Verträglichkeit mit unpolaren Polymer-Matrices aus und können im Unterschied zu unfunktionalisiertem Graphen leicht in verschiedenartigen Medien dispergiert werden. Durch das Aufpfropfen von Polymeren auf Graphen sind neue molekulare Kohlenstoff/Polymer Composite mit unkonventionellen Eigenschaftsprofilen zugänglich. So wurden in Zusammenarbeit mit der SG Rheologie und der wissenschaftlichen Datenverarbeitung am FMF die besonderen rheologischen und morphologischen Eigenschaften von molekularen Graphen/Polystyrol-Nanocompositen sowie die Rolle der Bildung von Graphen-Partikelnetzwerken analysiert. Unter Temperatur- und Schereinwirkung kommt es zur Nanostrukturbildung, welche eine enorme Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit und der Elastizität mit sich bringt. Anhand der computer-gestützten Auswertung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen konnte dieser Vorgang visualisiert werden (siehe Abbildung 2).

In Abbildung 2 ist die Veränderung des Graphen Partikelnetzwerks abgebildet. Zur besseren Visualisierung sind die zehn größten zusammenhängenden Graphen Domänen farblich markiert. Man erkennt, dass es unter Temperatur- und Schereinwirkung zu einer Zunahme von Größe und Anzahl dieser verbundenen Bereiche kommt. Dies erklärt sowohl die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit als auch der Elastizität.

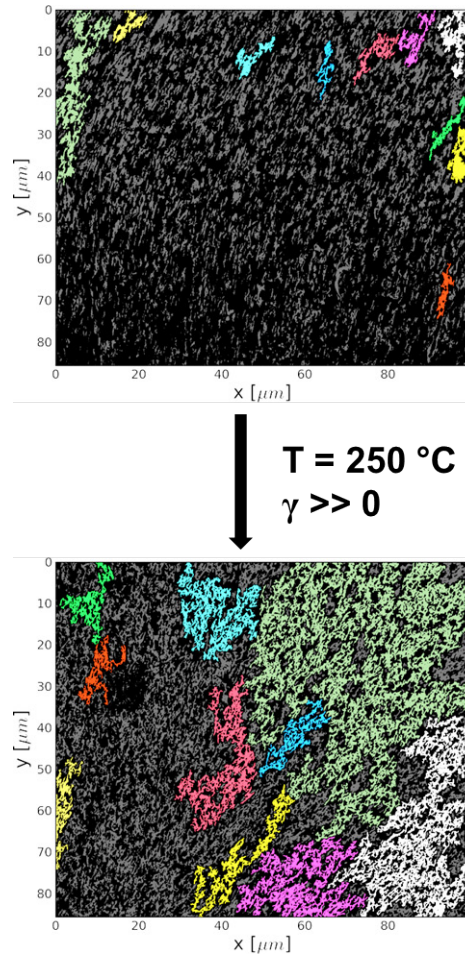


Abb. 2: SEM Aufnahmen von PS-Graphen Kompositen. Farblich markiert sind die zehn größten zusammenhängenden Graphen Domänen.

Das effiziente Abfangen von Polystyrol-Radikalen durch funktionalisiertes Graphen ist dafür verantwortlich, dass bereits geringe Mengen an funktionalisiertem Graphen ausreichen, um die Thermostabilität von Polymeren wie z.B. Polystyrol erheblich zu verbessern.

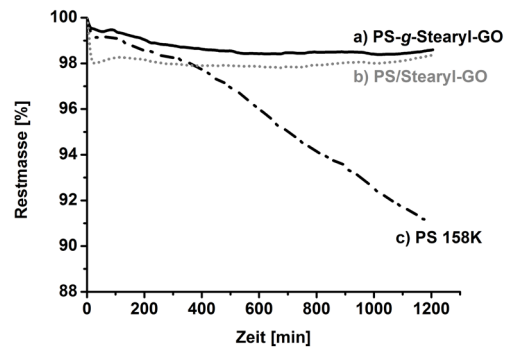


Abb. 3: Thermostabilität bei 250°C unter N₂ Atmosphäre. PS/Graphen Composites (a) & (b) unterliegen nicht dem Massenabbau wie reines PS (c).

Abbildung 3 zeigt das Thermogramm von Polystyrol im Vergleich zu Polystyrol, das mit funktionalisiertem Graphen additiviert wurde. Durch das Aufpfropfen von Polymeren auf Graphen entstehen neuartige thermostabile molekulare Kohlenstoff/Polymer Composite Materialien, die sowohl als neue Werkstoff und Additive attraktiv sind.

Literatur

[1] Beckert, F.; Rostas, A. M.; Thomann, R.; Weber, S.; Schleicher, E.; Friedrich, C.; Mülhaupt, R. *Macromolecules* 2013, 46, (14), 5488-5496.

Molecular carbon / polymer composites via polymermodification of graphene

F. Beckert, R. Mülhaupt

FUNgraphen project funded by the BMBF & EU
project Graphene Flagship

Novel molecular carbon / polymer composites could be synthesized at the FMF by grafting of polymer onto graphene. Covalent attachment of polystyrene and styrenecopolymers was enabled by thermal initiation, instead of the conventional use of radical initiators. Graphene is an ultrathin two-dimensional carbon polymer, built by one graphitic carbon layer consisting of a honeycomb structure. The high aspect ratio, as well as the other unique intrinsic properties, for example the high Young's modulus in combination with a high specific surface area qualifies graphene as a promising nanomaterial. On the one hand, the covalent attachment of polymer chains increases the compatibility of graphene with different matrices and on the other hand the selforganization of graphene in a polystyrene matrix could be specifically tailored. Within the scope of the BMBF funded FUNgraphen project and the EU Graphene Flagship, polystyrene (PS) was grafted onto functionalized graphene. The polymerization mechanism, as shown in figure 1, was proved by means of electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR).

Scheme 1: Mechanism of the radical polystyrene grafting onto graphene: (A) & (B) "grafting-to" and (C) "grafting-from"

Growing polystyrene chains were able to recombine with stable free radicals on the graphene surface or add to reactive unsaturated sites respectively. Furthermore, the direct styrene initiation by graphene located radicals is possible as well. By adding nitroxideradicals the grafting reaction was controlled and the grafting yield could be controlled. Thus, it was possible to covalently immobilize 15 – 55 weight-% polystyrene on the graphene surface [1].

Fig. 1: Schematic description of a polystyrene-graphene graftpolymer

The compatibility of the novel carbon / polymer compounds with nonpolar polymer matrices was highly increased, and contrary to unfunctionalized graphene a good dispersion in various media is achievable. By grafting of polymers to graphene new carbon / polymer composites with unconventional properties were achievable. In cooperation with the SG Rheology and the SG scientific data processing at the FMF, the special rheological and morphological properties in combination with a graphene particle network formation were analyzed. A nanostructure development was observed applying temperature and shear forces, which was accompanied by a tremendous increase of the electrical conductivity and the elasticity. This process could be visualized by means of computer-aided analysis of electron micrographs (Figure 2).

Fig. 2: Electron micrographs of PS graphene composites. Colored are the ten major connected graphene domains

Figure 2 shows the changing of the graphene particle network. The ten major connected graphene domains were colored for easier visualization. It became apparent, that temperature and shear exposure leads to an increase in size and number of connected graphene domains. This behavior is responsible for the increasing electrical conductivity and elasticity. The efficient reaction of polystyrene centered radicals with functionalized graphene leads to an enhanced thermostability of polymer composites, even at low graphene loadings.

Fig. 3: Thermostability at 250°C under N₂ atmosphere. PS / graphene composites (a) & (b) showed no mass loss compared to pristine PS (c)

Figure 3 shows the thermogram of pristine polystyrene compared to PS / graphene composites. By grafting of polystyrene onto graphene novel thermostable molecular carbon / polymer composites, with possible applications as functional material and additive, were synthesized.

Mechanochemische Herstellung von funktionalisiertem Graphen und Graphen-geträgerten Eisenkatalysatoren für die Ethylenpolymerisation

S. Bodendorfer, F. Beckert, R. Mülhaupt

FMF und EU Projekt Graphene Flagship

Das FMF erforscht im Rahmen der von der EU-geförderten Verbundforschung (EU Graphene Flagship) die Herstellung und Anwendung von funktionalisiertem Graphen für neue molekulare Kohlenstoff/ Polymer-Compositematerialien bis hin zu neuartigen Katalysatoren und dem 3D-Druck von elektroaktiven Systemen. Die Funktionalisierung von Graphen ist besonders attraktiv um die Anbindung von Polymeren und von Übergangsmetallnanopartikeln zu ermöglichen. Bisher waren dazu aufwändige Zweistufen-Verfahren wie z.B. die Oxidation von in Schwefelsäure interkaliertem Graphit und nachfolgende Reduktion des Graphitoxids zu Graphen erforderlich. Ein neues lösemittelfreies Einstufenverfahren nutzt die mechanochemische Funktionalisierung und Exfolierung von Graphit. Wird Graphit mit Trockeneis vermahlen wird Graphen gebildet, das ausschließlich an den Kanten mit Carbonsäuregruppen funktionalisiert ist [1]. Diese carbonsäurefunktionalisierten Graphene sind leicht in verschiedenartigen Medien dispergierfähig. Im FMF gelang es durch Vermahlen unter Kohlendioxidatmosphäre ohne den Einsatz von Trockeneis in einer Kugelmühle carbonsäurefunktionalisiertes Graphen zu erzeugen. Durch Vermahlen unter Stickstoffdruck können auch Stickstoffatome an den Graphenkanten eingefügt werden. Das Prinzip ist in Abbildung 1 dargestellt.

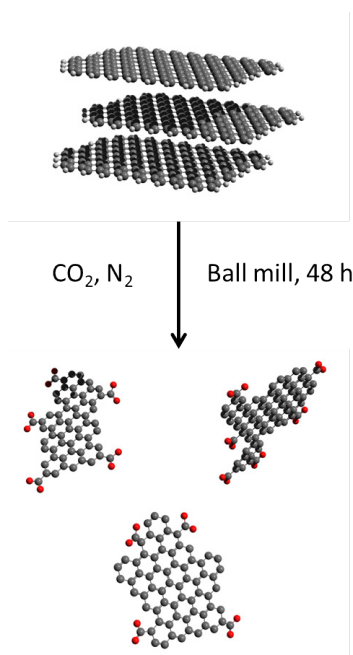


Abb. 1: Reaktionsschema der Trockenvermahlung.

Die Parameter des Mahlverfahrens wurden variiert. Mit zunehmender Mahldauer nimmt der Partikeldurchmesser und das Aspektverhältnis ab während die Partikelgrößenverteilung zunimmt. Zunächst werden beim Mahlen plättchenförmige funktionalisierte Graphenstapel gebildet.

Tabelle 1: Übersicht der durchgeführten Polymerisationen.

Support Fe@	Surface area [m ² ·g]	n(Fe) ^a [μmol]	Yield [g]	Molar mass (M _w) [kg·mol]	M _w /M _n	Activity [g·mmol ⁻¹ ·h]	T _m [°C]
FeBIP	-	4.47	128	165	16	14320	132
MG-N ₂ -Ar	223	44.6	-	-	-	-	-
MG-CO ₂ -Ar	273	44.6	30.5	177	8.3	340	134

^a Bestimmt mittels EDX

Bei längerem Mahlen entstehen daraus funktionalisierte sphärische Kohlenstoffnanomaterialien mit kleinem Aspektverhältnis.

Durch den Abrieb des Stahl-Mahlbehälters sind die erhaltenen Kohlenstoffmaterialien mit Eisen verunreinigt. Im konventionellen Verfahren[1] müssen diese Eisenverunreinigungen abgetrennt werden. Im FMF wurde erkannt dass die Eisenmodifizierten Kohlenstoffmaterialien katalytisch wirksam sind. Deshalb wurde ohne Aufreinigung, wie in Abbildung 2 gezeigt, die eisenhaltigen Graphene durch Zusatz von Methylaluminumoxan (MAO) und einem Bis(iminopyridin)-Liganden aktiviert. Es entstehen hochaktive auf Kohlenstoff geträgerte Eisenkatalysatoren, die Ethylen polymerisieren.

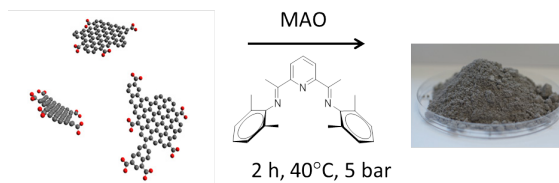


Abb. 2: Schema der durchgeführten Polymerisation

Im Unterschied dazu sind sowohl die unter Argon sowie unter Stickstoff vermahlene Graphite katalytisch inaktiv. Durch Mössbauer-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass die Bildung von Fe(II)-Carboxylaten für die katalytische Ethylenpolymerisation wesentlich ist. Da im Trägerkatalysator ein großer Teil des Eisens als Fe(0) vorliegt sind die auf carbonsäurefunktionalisiertem Graphen geträgerten Eisenkatalysatoren im Vergleich zu homogenen Eisenkatalysatoren (FeBIP, vgl. Tabelle 1) weniger aktiv.

Mit dem einfachen Mahlverfahren eröffnet sich der Zugang zu neuen Trägerkatalysatoren für die Ethylenpolymerisation und die in-situ Herstellung von Polyolefin/Kohlenstoff-Compositematerialien. Auch hohe Kohlenstoffgehalte sind zugänglich. Mit der neuartigen Katalysatorgeneration kann die Familie der in-situ Graphen/Polyolefinmaterialien [2] erwei-

tert werden. Das Anwendungsspektrum reicht von neuen Polyolefinmaterialien mit hohen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit bis hin zu neuen Folien und Schäumen

Literatur

- [1] I. Y. Jeon, H. J. Choi, S. M. Jung, J. M. Seo, M. J. Kim, L. M. Dai, J. B. Baek, *Journal of the American Chemical Society*, 135, 1386.
 [2] M. Stürzel, F. Kempe, Y. Thomann, S. Mark, M. Enders, R. Mülhaupt, *Macromolecules*, 45, 6878.

Functionalized graphene and immobilized ferrous catalysts for ethylene polymerization via mechanochemistry

S. Bodendorfer, F. Beckert, R. Mülhaupt

FMF and EU project Graphene Flagship

Supported by the EU project Graphene Flagship the FMF researches the synthesis and application of functionalized graphene for its application in new carbon/polymercomposite materials, new catalysts and the use in 3D-printing and electrical conducting settings. Functionalizing graphene is a primary task for realizing bonding between polymers and transition-metal-nanoparticles. Until now an extensive two-step technique was necessary, including the oxidation of sulfuric acid intercalated graphite followed by the reduction of graphiteoxide giving graphene. A new solvent-free one-step-synthesis uses mechanochemistry for functionalization and exfoliation of graphite. By milling graphite with dry ice edge-carboxylated graphene is formed [1] which is dispersible in different fluids. At the FMF we realized the milling process under carbondioxide atmosphere with no further use of dry ice. By milling under nitrogen atmosphere we inserted nitrogen at the edges of graphene. Figure 1 shows the synthesis route in a scheme.

Fig. 1: Reaction scheme of dry milling process

The parameters of the milling process were varied. With increasing milling time particle diameter and aspect ratio is declining while particle size distribution rises. Flaky functionalized graphenestacks merge to spherical functionalized carbon nanomaterials with a low aspect ratio.

Table 1: Filler and polymer properties

The received carbon materials are impurified by abrasion of the steel-milling reactor which were purified for further application [1]. Here at the FMF it was discovered that these ferrous-modified carbon materials can be used for catalysis without further purification. As gets apparent from Figure 2 the ferrous graphene

was activated with methylaluminumoxane (MAO) and bis(iminopyridine)-ligand to generate highly active immobilized ferrous catalysts for ethylene polymerization.

Fig. 2: Polymerization strategy

Carbon materials milled under argon or nitrogen atmosphere show no catalytic activity. The formation of Fe(II)-carboxylates is essential for catalytic ethylene polymerization. This was determined by Mössbauer-spectroscopy. Due to the mainly formed Fe(0), on carboxylic acid modified graphene, catalytic activities are lower than homogenous polymerizations of ferrous catalysts (FeBIP, see Table 1).

With the facile milling process a simple access to new supported catalysts for ethylene polymerization and in-situ polymerization of polyolefin/carbon-composite materials is established. Highly carbon filled composites are feasible. With this new catalyst generation the type of in-situ graphene/polyolefin materials can be extended [2]. Thinkable application were electrical and thermal conductivity in polyolefins and new foils and foams

Funktionalisierte Graphene als multifunktionale Nanofüllstoffe für die Schmelzextrusion thermoplastischer Elastomere auf der Basis von SEBS

D. Hofmann, R. Mülhaupt

EU flagship graphene

Infolge ihrer außergewöhnlichen intrinsischen Eigenschaften repräsentieren funktionalisierte Graphene (FG) vielversprechende Additive zur Verstärkung polymerer Werkstoffe [1,2]. FG vereinen hohe mechanische Belastbarkeit und elektrische Leitfähigkeit mit Permeationsbarrierewirkung und brandhemmenden Eigenschaften, weshalb ihr Anwendungspotential nahezu das gesamte Spektrum der Makromolekularen Chemie umfasst [3,4]. Im Vergleich zu gegenwärtigen Darstellungsmethoden idealer Graphene eröffnet die Scale-Up-fähige Synthese von FG durch thermische Reduktion von Graphitoxid auch deren kommerzielle Verwendung, wobei Leichtbauapplikationen oder die Herstellung funktionaler Folien lediglich einen Bruchteil möglicher Einsatzgebiete skizzieren. In den vergangenen Jahren gelang es am FMF bereits anhand der Inkorporierung von FG thermoplastische Polymernanokomposite mit neuartigen Eigenschaftskombinationen zu erzeugen, wobei mechanisch verstärkte, elektrisch leitfähige PP/FG-Nanokomposite mit verbessertem Brandverhalten sowie PA12/FG-Folien mit reduzierter Gaspermeation erhalten werden

konnten [4]. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse wurden in der Folge auf Polymernanokomposite auf der Basis eines Poly(Styrol-b-Ethylen-Butylen-b-Styrol)-Triblockcopolymer (SEBS) übertragen. Die Zielsetzung bestand in der Entwicklung spritzgussfähiger, elektrisch leitfähiger FG-Nanokomposite, welche sich durch eine simultan verbesserte Mechanik unter Erhalt des elastomeren Charakters von SEBS auszeichnen sollten.

Die Synthese von FG basiert im vorliegenden Fall auf der Oxidation von Graphit und der anschließenden Reduktion des Oxidationsproduktes zu thermisch reduziertem Graphitoxid (TRGO). Die Herstellung von SEBS/FG-Nanokompositen erfolgte anhand eines Lösungsblendverfahrens, bei welchem TRGO zunächst in Tetrahydrofuran (THF) dispergiert und durch Scherung (Hochdruck-Homogenisation bei 1000 bar) deagglomert wurde (Abb.1). Zur Evaluation des FG-Einflusses auf die Materialeigenschaften des thermoplastischen Elastomers SEBS wurden semikommerzielle Multilagengraphene (MLG 350) unter identischen Bedingungen in THF dispergiert. Zudem wurde handelsüblicher Graphit bei 1000 bar für 30 min unter hohem Druck (1000 bar) rezykliert, wobei teilexfoliertes Graphit-Graphen (GG) erhalten wird. SEBS wurde in den unterschiedlichen FG-Dispersionen auf der Basis von TRGO, MLG 350, GG und TRGO/GG (1:1) gelöst und die resultierenden Rohkompositlösungen nach ihrer Fällung in Methanol getrocknet. Im Anschluss an ihre Verarbeitung mittels Schmelzextrusion und Spritzguss erfolgte die Charakterisierung der Nanokomposite hinsichtlich ihrer Morphologie und Mechanik in Kombination mit ihren elektrischen Eigenschaften.

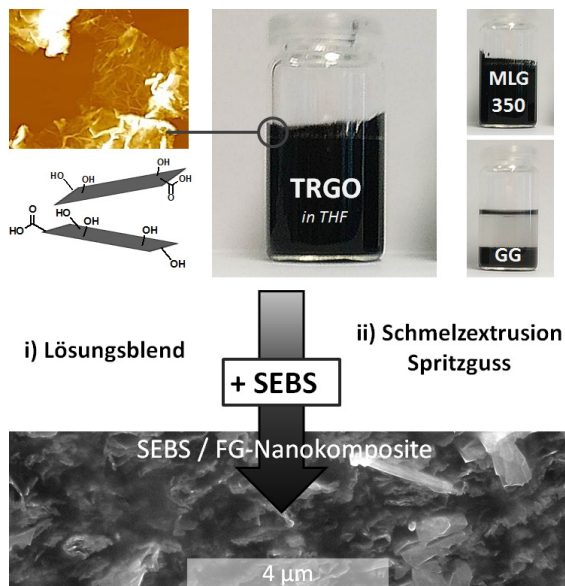


Abb. 1: Schematische Herstellung von SEBS/FG-Nanokompositen; SEM von SEBS/MLG 350 (7.5 wt.% FG-Gehalt; unten).

Die Morphologie der SEBS-Nanokomposite wurde mittels SEM-Analytik untersucht (Abb. 1 und Abb. 2). Hierbei zeigt sich, dass Nanokomposite beider

FG-Typen (TRGO; MLG 350) nach Hochdruck-Homogenisation infolge des gewählten Lösungsblendansatzes kaum Restagglomerate enthalten, während der analog behandelte Graphit und die TRGO/GG-Hybrid-Zusammensetzung größere Graphitcluster im µm-Bereich innerhalb des SEBS aufweisen.

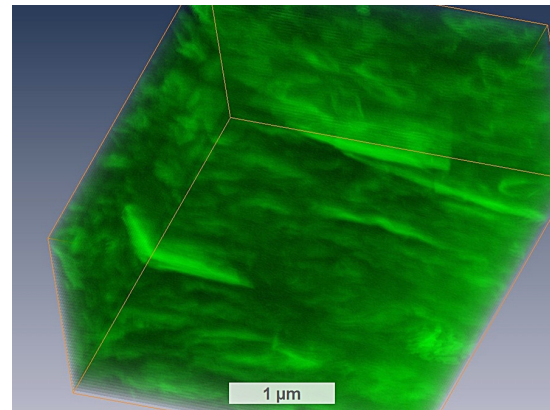


Abb. 2: 3D-ESEM von SEBS/TRGO mit 7.5 wt.% FG-Gehalt.

Das 3D-Volumen von SEBS mit TRGO (7.5 wt.%) illustriert dagegen nahezu komplett exfolierte, anisotrop orientierte FG-Schichten innerhalb der SEBS-Triblockcopolymermatrix und veranschaulicht die effiziente Dispergierbarkeit von TRGO (Abb. 2).

Die Übersicht der mechanischen Charakterisierung der SEBS-Nanokomposite bei 7.5 wt.% FG-Gehalt zeigt, dass TRGO und MLG 350 die Belastbarkeit des thermoplastischen Elastomers signifikant erhöhen, während GG-basierte Zusammensetzungen deutlich geringe Verstärkungswirkung erzielen (Abb.3).

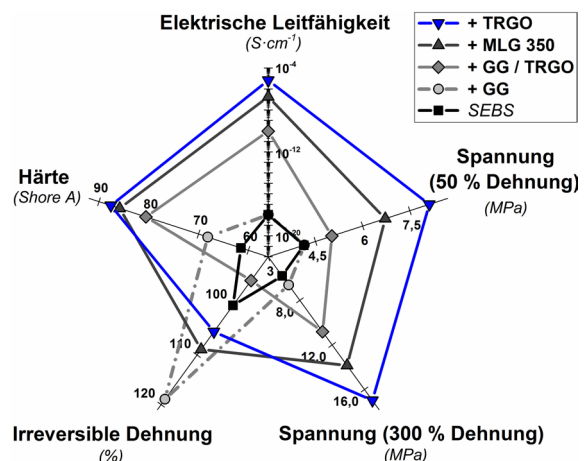


Abb. 3: Mechanische Eigenschaften und elektrische Leitfähigkeit von SEBS/FG-Nanokompositen in Abhängigkeit der Zusammensetzung (FG-Gehalt 7.5 wt.%).

Die anzulegende Spannung bei 300 % Dehnung steigt um bis zu 192% (TRGO) bzw. um bis zu 137 % (MLG 350) bei zunehmender Shore-Härte (+ 42 %

für TRGO; + 40 % für MLG 350) und elektrischer Leitfähigkeit ($6.8 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). SEBS/GG-Nanokomposite weisen dagegen bei identischem Füllstoffgehalt (7.5 wt.%) lediglich um +13 % erhöhte Spannungswerte und + 11 % verbesserte Härte auf ohne elektrische Leitfähigkeit zu induzieren. Die Hybridzusammensetzung aus GG und TRGO verhält sich unter Berücksichtigung des deutlich geringen TRGO-Anteils FG-analog. Die mechanische Verstärkung des SEBS durch TRGO und MLG 350 erfolgt hierbei nicht zu Lasten des elastomeren Charakters, was die Flexibilität, Dehnbarkeit und irreversible Verformung der exemplarisch gezeigten SEBS/TRGO-Zusammensetzung illustriert (s. Abb. 4).

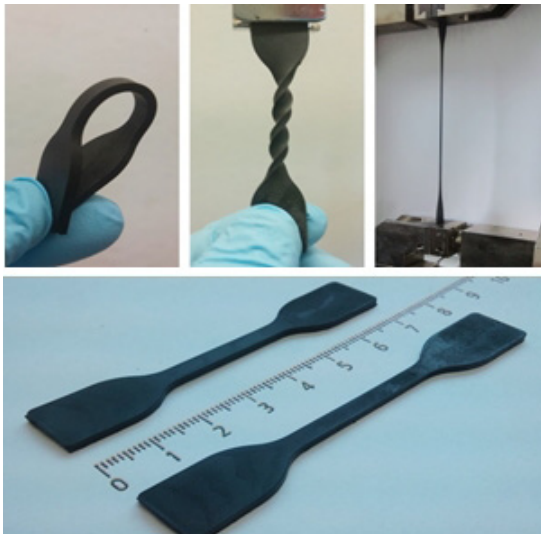


Abb. 4: Flexibilität, Dehnbarkeit und irreversible Verformung am Beispiel der Zusammensetzung SEBS/TRGO mit 5.0 wt.% FG-Gehalt.

Fortführende Hysteresemessungen belegen, dass die elastomeren Eigenschaften des SEBS weitestgehend erhalten werden konnten (Abb. 3). Obwohl die Bruchdehnung des SEBS durch FG-Inkorporation von 1200 % auf 400 % absinkt, weisen die Zusammensetzungen mit TRGO und MLG 350 (je 7.5 wt.% FG-Gehalt) mit 16 % irreversibler Dehnung eine nahezu vernachlässigbare Änderung im Vergleich mit 14 % verbleibender Elongation des reinen SEBS-Matrixpolymers auf.

Neben ihrer bekannten Verstärkungswirkung innerhalb thermoplastischer Polymermatrices konnten TRGO und MLG 350 ebenfalls zur erfolgreichen Verbesserung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften von SEBS/FG-Nanokompositen eingesetzt werden. Die Verwendung THF-assistierter Hochdruckexfoliate von Graphit bewirkte dagegen nur deutlich geringere mechanische Verstärkung ohne detektierbare elektrische Leitfähigkeit. Die Prozessierung aller SEBS/FG-Zusammensetzungen lieferte hierbei materialoptimierte FG-Nanokomposite unter Erhalt der elastomeren Eigenschaften des verwendeten Matrixpolymers.

Literatur

- [1] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Polymer*, 2011, 52, 5-25.
- [2] P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, 30, 316-327.
- [3] C. Compton, S.T. Nguyen, *Small*, 2010, 6, 711-723.
- [4] D. Hofmann, K.-A. Wartig, R. Thomann, B. Ditttrich, B. Schartel, R. Mülhaupt, *Macromolecular Materials and Engineering* 2013, 298, 1322.

<http://portal.uni-freiburg.de/fungraphen>

Functionalized graphenes as highly versatile carbon additives for thermoplastic elastomer nanocomposites based on SEBS

D. Hofmann, R. Mülhaupt

EU flagship graphene

Functionalized graphenes (FG) represent highly promising polymer additives due to their excellent intrinsic properties [1,2]. They combine mechanical strength and electrical conductivity with high barrier properties and flame retardant behavior [3,4]. Compared to ideal graphene, the thermal reduction of graphite oxide yielding thermally reduced graphene oxide (TRGO) enables scaleup synthesis and opens access to a wide range of potential applications in macromolecular materials. As FGs were already proofed to yield polymer nanocomposites of unconventional property combinations, e. g. electrically conductive, reinforced PP with enhanced flame retardancy as well as improved barrier resistance of PA12/FG-nanocomposite films, the attained knowledge of structure/property-correlations was transferred onto FG-nano-composites based on SEBS, a thermoplastic elastomer. The main objective of this work consisted in the development of SEBS composite materials which offer mechanical reinforcement and increased electrical conductivity while the elastomeric nature of SEBS should be preserved. The fabrication of SEBS/FG-nanocomposites was based on solution-blending, which included TRGO-predispersion in tetrahydrofuran (THF) and subsequent shearing of FG/THF intermixtures (high pressure homogenization; 1000 bar; Figure 1). For comparison, multilayergraphene MLG 350 was processed using identical conditions. Moreover, common graphite was dispersed in THF and partially exfoliated by high pressure homogenization (1000 bar, 30 min), which is referred to as a mixture of graphite and fewlayered graphene (GG). SEBS was dissolved within these prepared THF/carbon dispersions (TRGO; MLG 350; GG; GG/TRGO 1:1), precipitated in methanol and dried prior to melt processing by extrusion and injection molding. The resulting SEBS/FG nanocomposites were characterized towards their morphology (SEM and 3D-SEM) and mechanical properties in addition to the ob-

served electrically conductive behavior.

Fig. 1: Route to SEBS/FG nanocomposites; SEM-imaging of SEBS/MLG 350 (7.5 wt.% FG-content, below)

The morphological investigation of SEBS/FG-nanocomposites reveals that both FG-types exhibit only few FG-layered agglomerates in consequence of the chosen solution blending method, whereas GG-based compositions contain large clusters of graphite in the μm -scale range (Figure 1 and Figure 2). Particularly the 3D-imaging of SEBS/TRGO at 7.5 wt.% FG-amount displays nearly completely exfoliated, anisotropic FG-layers, which illustrates the efficient dispersibility of TRGO.

Fig. 2: 3D-ESEM of SEBS/TRGO containing 7.5 wt.% FG-content

The mechanical investigation of SEBS/FG-nanocomposites shows that both TRGO and MLG 350 account for significant SEBS-reinforcement while GG-based compositions fail to improve the load capacity of the thermoplastic elastomer.

Fig. 3: Mechanical properties and electrical conductivity of SEBS/FG-nanocomposites as a function of filler type at 7.5 wt.% filler content

The resulting stress at 300 % strain increases drastically for TRGO (+ 192 %) and for MLG 350 (+ 137 %) at simultaneously enhanced shore hardness (TRGO + 42 %; MLG 350 + 40 %) and electrical conductivity ($6.8 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). SEBS/GG-nanocomposites provide merely + 13 % improved stress at identical strain and + 11 % increased hardness in addition to electrical insulating behavior in order of insufficient graphite disaggregation whereas the hybrid composition of GG/TRGO acts FG-analogous.

Fig. 4: Exemplary flexibility and strain recovery of SEBS/TRGO nanocomposites (5 wt.% FG-content)

The depicted mechanical reinforcement found for TRGO and MLG 350 is not sacrificed by enlarged embrittlement as reflected by the flexibility and the observable strain as well as strain recovery while the elastomeric character of SEBS could be preserved (Figure 3 and Figure 4). Thus, the investigation of mechanical hysteresis offered + 16 % recovered strain for both FG-types at maximum filler content when faced to 14 % observed for neat SEBS, though the elongation at break yet achieves 400 % in comparison to 1200 % of the neat thermoplastic elastomer. Beside the wellknown FG-reinforcement of thermoplastic polymer matrices, TRGO and MLG 350 succeeded as well in strengthening thermoplastic elastomers such as SEBS. Both FG induce enhanced mechanical properties, e.g. increased stress at elevated strain in addition to raised shore hardness and electrically conductive behavior. In contrary, the usage

of THF-assisted, high pressure exfoliated graphite provokes merely no significant material optimization even by the chosen solution blending method. Melt extrusion and injection molding provided SEBS/FG nanocomposites, which show optimized material properties while the elastomeric character of the neat SEBS-matrix could be preserved.

Morphologische Studien an mono- bzw. multi-lamellaren Polymer-Einkristallen zur Untersuchung des dreidimensionalen Wachstumsprozesses

H. Zhang¹, B. Zhang¹, M. Vielhauer²,
R. Mülhaupt^{2,3}, M. Baier⁴, S. Mecking⁴,
R. Reiter¹, G. Reiter¹

¹Experimentelle Polymerphysik, Freiburg

²Makromolekulare Chemie, Freiburg

³Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)

⁴Chemische Materialwissenschaft, Konstanz

Projektförderung: Chinesisch-Deutsches Zentrum für Wissenschaftsförderung und DFG („Concepts for Controlling Nucleation in Systems of Biodegradable Polymers“)

Polymerkristalle wachsen gewöhnlich unter thermodynamischen Nichtgleichgewichtsbedingungen, wodurch es zur Ausbildung lamellarer Strukturen aus gefalteten Polymerketten kommt. Sogar in Einkristallen, welche durch dendritische oder facetiierte Strukturen mit einer wohl definierten kristallographisch bestimmten Einhüllenden charakterisiert sind, liegen die Polymerketten gefaltet und somit metastabil vor [1]. Das Falten der Ketten hat zur Folge, dass bei der Kristallisation Lamellen mit Dicken in der Größenordnung von 10 nm entstehen. Dabei kann es auch zu übereinander gestapelten Lamellen kommen.

In diesem Projekt wurde der Aufbau der Lamellenstapel systematisch untersucht. Die experimentellen Bedingungen konnten so gewählt werden, dass man entweder Einzellamellen oder gestapelte Lamellen erhält. Durch Tempern von einkristallinen Einzellamellen kommt es üblicherweise zur statistisch verteilten Verdickung bzw. Abnahme der Lamellendicke, als Folge der energetisch bevorzugten Reduktion der Anzahl der Falten pro Kettenmolekül. Dabei werden stärker gefaltete Moleküle, deren Metastabilität stärker ausgeprägt ist, eher betroffen sein und zur Veränderung der Morphologie mehr beitragen. Folglich gibt die resultierende Struktur Auskunft über die ursprüngliche Verteilung des Faltungszustandes der Polymerketten im Einkristall. Mit Hilfe des Temperprozesses lassen sich somit Aussagen über den Wachstumsprozess und folglich über die Entstehung

des lamellaren Polymereinkristalls erzielen.

Mono-lamellare Polyethylen Einkristalle wurden mittels „self-seeding“ in einer sehr verdünnten Para-Xylol Lösung erzeugt und mittels „dip-coating“ auf einem festen Träger abgelagert. Abbildung 1 zeigt, dass durch sehr sorgfältige Kontrolle der Parameter beim Tempern eine facettierte, aber kompakte in eine verästelte Struktur überführt werden kann, deren Zentrum mit der Position des ursprünglichen Nukleationskeims übereinstimmt. Dabei ist besonders zu beachten, dass die Polymermoleküle beim Tempern genügend Zeit zur Anpassung der Kettenfaltung haben, was sich experimentell durch sehr kleine Heizraten und relativ lange Temperzeiten erreichen lässt. Andernfalls würde man nur ein schnelles Aufschmelzen und keine definierten strukturellen Veränderungen innerhalb des Einkristalls beobachten.

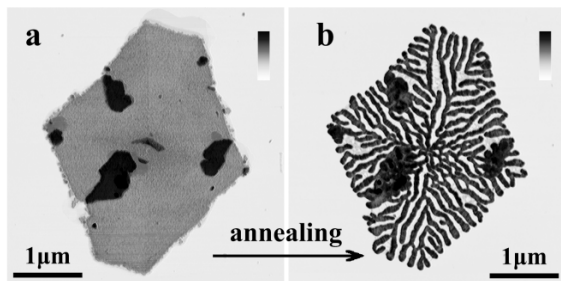


Abb. 1: Rasterkraftmikroskopisches Höhenbild eines lamellaren Einkristalls eines hochmolekularen Di-block-Copolymers mit deuteriertem und protoniertem Polyethylen -Block, (a) vor und (b) nach dem Tempern. Jedes Bild misst $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$, der Maßstab stellt eine Höhendifferenz von 35 nm dar.

Alternativ lässt sich der Wachstumsprozess auch durch das Aufwachsen von Sekundärlamellen auf der Basislamelle nachweisen. Hierbei geht man von einem mittels „spin coating“ präparierten, dünnen Polymerfilm mit typischen Dicken von 5 - 50 nm aus und wählt die Kristallisationstemperatur nahe der Schmelztemperatur. Auf diese Weise ist es möglich, die Nukleationsdichte gering zu halten und somit großflächige Einkristalle zu züchten, deren Wachstum weder von Nachbarkristallen noch von Keimbildung an der Wachstumsfront gestört wird. In Abbildung 2 sind zwei Einkristalle von isotaktischem Polystyrol gezeigt, die auf diese Weise hergestellt wurden.

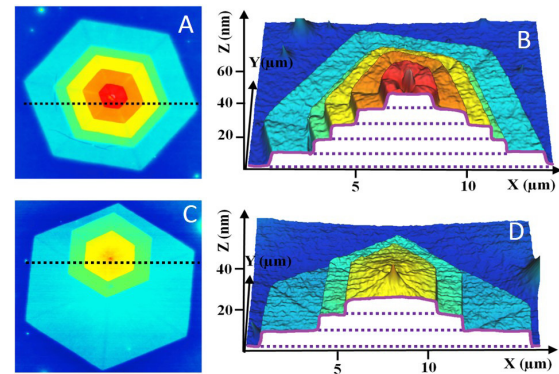


Abb. 2: Rasterkraftmikroskopische Höhenbilder von gestapelten, hexagonalen, einkristallinen Lamellen aus isotaktischem Polystyrol. A+B) fünf übereinander liegenden Lamellen, die die gleiche Orientierung und äquidistante Höhenstufen entlang der gestrichelten Linie in A) zeigen. In C+D) ist ein Dreifachstapel dargestellt aus nichtzentral aufgewachsenen Sekundärlamellen, die ebenso hexagonale Form besitzen und gleiche Höhen zeigen.

Beispiele von gestapelten lamellaren Kristallen machen deutlich, dass die Orientierung der Sekundärlamellen von der darunter liegenden Basislamelle bestimmt wird. Die Sekundärlamellen haben die gleiche kristallographische Form und Orientierung wie die darunterliegende Basislamelle. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Basislamelle aufgrund der Kettenfalten an ihrer Oberfläche amorph ist und daher kein epitaktisches Aufwachsen von weiteren Lamellen erlaubt. Da diese amorphe Schicht somit eigentlich als Kristallisationsbarriere betrachtet werden muss, stellt sich die Frage, welcher Mechanismus das Wachsen einer Sekundärlamelle initiieren kann, die kristallographisch und morphologisch identisch mit der Basislamelle ist.

Basierend auf unseren Ergebnissen lässt sich erkennen, dass Sekundärlamellen immer an Verzweigungspunkten der dendritischen Äste der Basislamelle ausgebildet werden (Abb.3). Als möglicher Mechanismus wird daher das Einfügen von Polymerketten in den Zwischenraum dieser Äste als Vorstufe der Nukleierung identifiziert. Die Keimbildung auf der amorphen Oberfläche kann dann erfolgen, wenn eine genügende Anzahl an Kettensegmenten an solchen Verzweigungspunkten verankert worden ist. Orientierung und Wachstum der Sekundärlamelle wird auf diese Weise von der Basislamelle dirigiert.

Interessanterweise konnte eine Korrelation der Nukleationsdichte der Sekundärlamellen mit den Wachstumsbedingungen der Basislamelle nachgewiesen werden. Die Morphologie der Basislamelle bestimmt somit die Nukleationswahrscheinlichkeit der Sekundärlamellen.

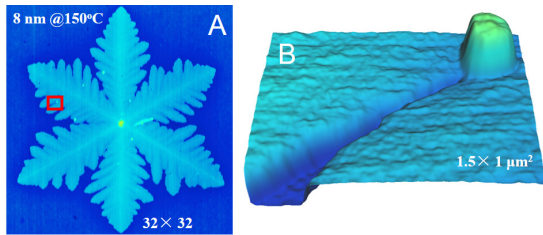


Abb. 3: A) Rasterkraftmikroskopisches Höhenbild eines dendritischen Polystyrol Einkristalls. B) Vergrößerte Darstellung des in A) rot eingegrenzten Bereichs. Die Sekundärlamelle ist am Verzweigungspunkt von zwei Seitenästen zu erkennen.

Durch systematische Variation der Kristallisationstemperatur und der vorgegebenen Anzahl von Polymermolekülen pro Flächeneinheit konnten Lamellendicke und Morphologie experimentell gezielt verändert werden und dadurch das Wachstum der kristallinen Lamellenstapel in die dritte Raumrichtung gesteuert werden. Da die kristallographische Orientierung aller übereinanderliegenden Lamellen exakt identisch ist, kann somit praktisch ein dreidimensionaler Polymereinkristall erzeugt werden. Auf diese Weise erhält man Zugang zu Materialien, die außergewöhnliche optische bzw. auch elektronische Eigenschaften besitzen können.

Literatur

[1] Reiter G. (2013): Some unique features of polymer crystallisation. Chem.Soc.Rev. DOI: 10.1039/c3cs60306g

Morphological Studies on Mono- and Multi-Lamellar Polymer Single Crystals for the Investigation of Three-dimensional Growth Processes

H. Zhang¹, B. Zhang¹, M. Vielhauer²,
R. Mülhaupt^{2,3}, M. Baier⁴, S. Mecking⁴,
R. Reiter¹, G. Reiter¹

¹Experimental Polymer Physics, Freiburg

²Macromolecular Chemistry, Freiburg

³Freiburg Materials Research Center

⁴Materials Research, University of Constance

Joint Project “Concepts for Controlling Nucleation in Systems of Biodegradable Polymers” funded by the Sino-German Center for Research Promotion and the German Science Foundation (DFG)

Polymer crystals typically grow at conditions far from thermodynamic equilibrium, resulting in chain-folded lamellar crystals. Even in single crystals, characterized by dendritic or faceted structures with a well-defined envelope reflecting the underlying crystal unit

cell, polymers are folded and thus in a meta-stable state. As a consequence of chain folding, lamellar polymer crystals with a thickness of the order of 10nm are formed. Such lamellae can also come in stacks.

In this project, we systematically investigated the build-up of these stacks of lamellae. Experimental conditions were chosen to obtain single crystals, which were either mono-lamellar or multi-lamellar. Annealing of a mono-lamella generally leads to a statistically distributed thickening and thinning within the lamella, a consequence of the energetically driven reduction of the number of folds per polymer chain. Molecules with a higher degree of folding and accordingly a higher degree of meta-stability will dominate this morphological transformation. Therefore, the resulting structure carries information on the initial distribution of chain folding within the single crystal. Consequently, the annealing stage allows to reveal regions of different degrees of chain folding, generated during the growth of lamellar polymer single crystals.

Mono-lamellar polyethylene single crystals were formed in a highly diluted solution of paraxylene by means of a self-seeding approach and subsequently transferred to a solid substrate through dip-coating. Through an extremely careful control of the annealing parameters, a faceted compact hexagonal lamellar crystal can transform into a branched morphology with its centre at the nucleus of the initial crystal. Care had been taken to provide enough time for the polymers to adjust their degree of chain folding during annealing. Experimentally this is achieved through very low heating rates and relatively long annealing times. Otherwise, rather than defined morphological changes, rapid and random melting of the single crystal would be observed.

Fig. 1: Topographic AFM image of a lamellar single crystal of high molecular weight polyethylene diblock-copolymer, having a deuterated and a protonated block, before a) and after b) annealing. Image size is 4μm x 4μm and the height bar represents 35nm.

In an alternative experimental pathway, growth of multi-lamellar crystals can be promoted. There, a thin polymer film of typically 5 – 50 nm is prepared by spin-coating. The crystallisation temperature is chosen close to the melting temperature. This approach allows for growing large-area single crystals without perturbation of growth front nucleation and adjacent crystals. Figure 2 displays two isotactic polystyrene single crystals prepared in this way.

Fig. 2: Topographic AFM images of stacked hexagonal lamellar single crystals from isotactic polystyrene. A) + B) reveal a stack of 5 lamellae with the same orientation and equidistant steps in height along the dotted line shown in A). In C) and D), three lamellae are visible with off-centred secondary lamellae equally revealing hexagonal shape and equal height.

Examples of stacked multi-lamellar single crystals reveal that the orientation of secondary lamellae is determined by the primary one. In fact, all secondary lamellae are in registry with the underlying lamellae, meaning they show the same crystallographic shape and the same orientation. However, it needs to be emphasized that due to chain folding, primary lamellae are covered by an amorphous fold surface. Therefore epitaxial growth of additional lamellae on top of such a fold surface is not possible. As the fold surface can be regarded as a barrier for crystallisation, one therefore has to ask which mechanism can initiate growth of secondary lamellae which are in registry with the primary one.

Based on our results, we claim that the starting point of secondary lamellae is always located at junction points of dendritic branches of the underlying lamellar single crystal (see figure 3). Therefore, we propose an insertion mechanism of chain segments into the gaps between branches as a pre-requisite for the nucleation of secondary lamellae. Nucleation on the amorphous fold surface only will take place when a sufficient number of chain segments have been anchored at such a junction. In this manner, growth and orientation of the secondary lamella is guided by the morphology of the primary lamella.

Fig. 3: A) Topographic AFM image of a dendritic polystyrene single crystal. B) Zoom of the region marked by a red square in A). The onset of a secondary lamella at the junction point of two side-branches can be identified.

Furthermore, we have found a dependence of the number density of secondary lamellae on the growth conditions and the resulting width of the side branches of the underlying crystal. In fact, the morphology of the primary lamella determines the nucleation probability of the secondary lamellae.

Through systematic variation of crystallisation temperature and the provided number of polymer molecules per unit area (i.e. film thickness), the morphology of a lamella can be tuned and accordingly the growth of a stack of crystalline lamellae in three dimensions can be controlled. Since the crystallographic orientation of all stacked lamellae is exactly the same, three dimensional polymer crystals are achievable. This opens a route to new materials with exceptional optical and electronic properties.

Analyse und Modellierung komplexer funktionaler Systeme

Analysis and modelling of complex functional systems

Untersuchung der Wechselwirkungen im geladenen Chrom-Dimer (Cr_2^+) mittels Dichtefunktionaltheorie

R. Würdemann, M. Walter

Im Grundzustand besitzt das 3d-Übergangsmetall Chrom die Elektronen-Konfiguration $[\text{Ar}]3d^54s^1$. Die Spins der Valenz-Elektronen ordnen sich in diesem Zustand parallel zueinander an. Chrom-Atome besitzen somit im Grundzustand ein großes magnetisches Moment. Sowohl im neutralen Cr_2 -Dimer als auch im (Chrom-)Kristall koppeln die magnetischen Momente der jeweiligen Chrom-Atome anti-parallel und heben sich auf (anti-ferromagnetische Kopplung). Neue Resultate zeigen beim positiv geladenen Cr_2^+ -Dimer Kation ein entgegengesetztes Verhalten: Hier koppeln die magnetischen Momente parallel und verstärken sich (ferromagnetische Kopplung). Chrom-Verbindungen sind schon länger für ihre wandelbaren Spin-Eigenschaften bekannt, welche man sich schon sehr früh in der Datenspeicherung, z.B. bei Tonbändern, zu nutze machte. In neueren Anwendungen werden zum Beispiel mit Chrom und Chrom-Verbindungen benetzte Spitzen in der spin-polarisierten Rastertunnel-Mikroskopie (SP-STM) verwendet um magnetische Strukturen auf der Nano-Skala aufzulösen. Jedoch war der extreme Unterschied im Spin durch das Entfernen eines einzelnen Elektrons im Chrom-Dimers unerwartet.

Im Jahresbericht 2010 [WZW10] haben wir von Experimenten der Arbeitsgruppe von T. Lau in Zusammenarbeit mit B. von Issendorff berichtet [Lvl+09], welche zeigten, dass die Röntgenadsorptions-Spektren (X-ray adsorption spectroscopy, XAS) von atomarem Chrom und den geladenen Dimeren Cr_2^+ und Cr_2M_n^+ erstaunlich ähnlich sind. T. Lau und B. von Issendorff schlossen aus ihren Experimenten, dass die d-Elektronen stark lokalisiert und bei diesen Verbindungen nicht an der Bindung beteiligt sind. Unsere Rechnungen ergaben, dass sich im Fall des Cr_2^+ -Dimers die Ähnlichkeit der Spektren nur mit einem ferromagnetisch gekoppelten Grundzustand des geladenen Dimers erklären lässt. Dies wurde zwischenzeitlich durch aufwändige quantenchemische Rechnungen von Y. Yamada et al. [YH12] und weitere Experimente [Lvlpc] bestätigt.

Solche Rechnungen sind aber für größere Chrom-Partikel nicht mehr durchführbar, hier ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [KS65] eine gangbare Alter-

native. In der DFT werden die quantenmechanischen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen als ein in der Praxis genähertes Funktional der Dichte ausgedrückt. Im Jahresbericht 2011 [WZW11] konnten wir zeigen, dass verschiedene, sehr ähnliche Näherungen unterschiedliche Ergebnisse zeigen. So ist das Funktional revPBE [ZY98] in der Lage den energetisch richtigen Grundzustand vorherzusagen. Verwandte Funktionale wie z.B. PBE [PBE96] oder RPBE [HHN99] geben dagegen energetisch den falschen Grundzustand an. Mittlerweile konnten wir mit revTPSS [PR09] ein weiteres Funktional zuordnen, welches den Grundzustand energetisch sowohl für den geladenen als auch den neutralen Dimer richtig beschreibt.

Der hohe Spin im Grundzustand des Cr_2^+ -Dimers ist ungewöhnlich. Auf den ersten Blick würde man einen anti-ferromagnetischen Grundzustand erwarten. In diesem ordnen sich die magnetischen Momente der einzelnen Atome anti-parallel an um die bindenden Molekül-Orbitale zu besetzen. In diesen wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Valenz-Elektronen in den Bereich zwischen den Atom-Rümpfen verschoben und die Coulomb-Abstoßung zwischen den Kernen wird herabgesetzt. Bei einer parallelen Einstellung der Spins werden sowohl bindende als auch anti-bindende Orbitale besetzt und die Bindung kann nur noch über das verbleibende s-Elektron stattfinden.

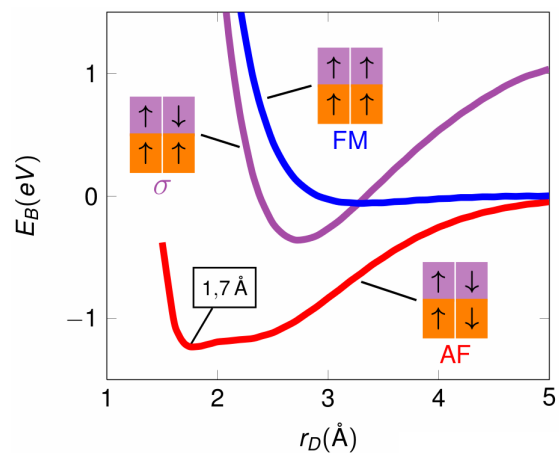


Abb. 1: Bindungsenergiekurve des neutralen Chrom Dimers. „FM“ kennzeichnet die komplette ferromagnetische Kopplung, „AF“ die komplett anti-ferromagnetische, „ σ “ einen Zustand, in dem die d-Elektronen parallel und die s-Elektronen anti-parallel stehen (σ -Bindung). Durch die geringere Austausch-Energie des „umgeklappten“ s-Elektrons gegenüber seinen „lokalen“ d-Elektronen ist letzterer Zustand in der Asymptote um etwa 1 eV gegenüber den anderen beiden Zuständen angehoben.

Um die zugrunde liegende Energetik zu verstehen, betrachten wir zuerst die Bindungsenergie-Kurve des neutralen Dimers in Abb. 1. Einmal im anti-ferroma-

gnetisch (AF) gekoppelten Grundzustand, einmal im ferromagnetisch (FM) gekoppelten, ungebundenen Zustand und in einem angeregten Zustand, wo die s-Elektronen gepaart, also mit anti-parallelem Spin und die d-Elektronen ungepaart, also mit parallelem Spin angeordnet sind (σ). Die Bindung im angeregten Zustand findet nur über die s-Elektronen statt ($s\sigma$ -Bindung). In der Asymptote - wenn die Atome vollständig separiert sind - liegt der angeregte Zustand etwa 1 eV höher als die anderen beiden Zustände. Dies erklärt sich daher, dass sich eines der Atome im Grundzustand und das andere Atom in einem angeregten Zustand befindet. Die höhere Energie des angeregten Atoms erklärt sich aus der Energie der Austausch-Wechselwirkung, einer quantenmechanischen Größe. In diesem angeregten Zustand ist der Spin des s-Elektrons anti-parallel zu den Spins der d-Elektronen. Experimentell wurde ein Wert von 0.94 eV [WH09] für die Anregungsenergie dieses Zustandes bestimmt, welcher der (lokalen) Austausch-Wechselwirkung zugeordnet werden kann. Wäre dieser Wert - bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen - um zwei Größenordnungen kleiner, so wäre die Bindung über die s-Elektronen der Grundzustand. Da dies nicht der Fall ist, ist der neutrale Dimer auch über d-Elektronen gebunden, da hier die Atom-Rümpfe besser abgeschirmt werden. Dies hat zur Folge, dass das Chrom-Dimer den kürzesten bekannten Bindungs-Abstand von 1.7 Å unter den Metallen besitzt.

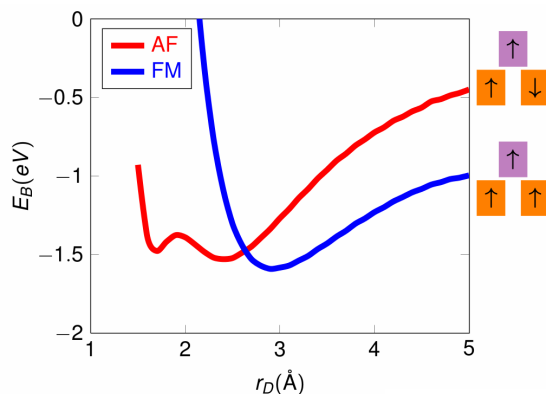


Abb. 2: Bindungsenergiekurve des geladenen Chrom Dimers. „FM“ kennzeichnet die ferromagnetische Kopplung, „AF“ die anti-ferromagnetische. Durch die geringere Abschirmung der Atom-Rümpfe wird die Bindung über die d-Elektronen energetisch ungünstiger gegenüber der Bindung über die s-Elektronen. Letztlich bestimmt die Austausch-Wechselwirkung den Grundzustand.

Die Verhältnisse ändern sich beim Übergang zu Cr_2^+ . Durch das fehlende Elektron und die hiermit verbundene schlechtere Abschirmung der Atom-Rümpfe wird beim Dimer-Kation die Bindung beim kurzen Abstand energetisch ungünstiger - siehe Abb. 2. Dem gegenüber sind die Bindungen über das einzelne s-Elektron energetisch günstiger. Hierbei muss das

anti-ferromagnetisch gekoppelte System gegenüber dem ferromagnetisch gekoppeltem System Energie aus der Austausch-Wirkung „bezahlen“ und das ferromagnetisch gekoppelte System wird zum Grundzustand.

Wir bedanken uns bei der bwgrid Initiative [bwgrid] sowie dem Forschungszentrum Jülich für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit und die gute und freundliche Betreuung.

Literatur

- [bwgrid] <http://www.bw-grid.de>
 [HHN99] B. Hammer, L.B. Hansen and J. K. Nørskov, Physical Review B, 59:7413, 1999
 [KS65] W. Kohn and L. J. Sham, Physical Review, 140:A1133 A1138, 1965
 [Lvl+09] J. T. Lau, B. von Issendorff et al., Physical Review B, 79:241102, 2009
 [Lvlpc] T. Lau, B. von Issendorff, private communication
 [PBE96] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Physical Review Letters, 77:3865 - 3868, 1996
 [PR09] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky et al., Physical Review Letters, 103:026403, 2009
 [WH09] L.. Wallace and K. Hinkel, The Astrophysical Journal, 700:720-726, 2009
 [WZW10] R. Würdemann, K. Zimmermann and M. Walter, FMF Report 2010
 [WZW11] R. Würdemann, K. Zimmermann and M. Walter, FMF Report 2011
 [YH12] Y. Yamada, K. Hongo et al., Chemical Physics Letters, 555:84 - 86, 2013
 [ZY98] Y. Zhang and W. Yang, Physical Review Letters, 80:890, 1998

Investigation of interactions in the charged chromium dimer (Cr_2^+) using density functional theory (DFT)

R. Würdemann, M. Walter

The 3d-transition metal chromium has the electronic configuration $[\text{Ar}]3d^54s^1$ in its ground-state. Since the spins of the valence electrons align parallel in this state, single chromium atoms own a strong magnetic moment. In the neutral Cr_2 dimer and the chromium crystal the magnetic moments of the individual atoms align anti-parallel to each other leading to a vanishing resulting magnetic moment (anti-ferromagnetic coupling). In contrast to this, the magnetic moments of the individual atoms align parallel in the positive charged chromium dimer cation and sum up (ferromagnetic coupling). The variability of chromium in its magnetic properties is known for a long time and was used very early for data-storage. Recent applications include the use of chromium and chromium-composite coated tips in spin-polarized scanning tunneling microscopy (SP-STM) to investigate magnetic struc-

tures on the nano-scale. The huge difference in the spin ordering due to the removal of one electron was unexpected, however.

In the annual report of 2010 [WZW10] we wrote about experiments taken by Lau et al. [Lvl+09], which showed surprisingly similar X-ray adsorption spectra (XAS) for atomic chromium and the positively charged chromium and chromium-manganese dimers. Lau and coworkers concluded that the d-electrons in this dimers “could indeed be considered core electrons which hardly participate in chemical bonding.” From our calculations the similarity between the spectra could only be explained by a ferromagnetic coupled ground-state of the Cr_2^+ -dimer. This was confirmed meanwhile by computationally expensive quantum-chemical calculations of Yamada et al. [YH12] and further experiments [Lvlpc].

Such computational expensive calculations are prohibitive for larger chromium clusters. Here density functional theory (DFT) [KS65] could serve as an alternative. In DFT the quantum-mechanical interactions are described by a functional of the density that is approximated in practise. In the annual report of 2011 [WZW11] we were able to show that very similar approximations predict different results. The functional revPBE [ZY98] predicts the correct ground-states for both the neutral and the charged chromium dimer, while related functionals PBE [PBE96] and RPBE [HHN99] lead to the wrong ground-state for the cationic dimer. Meanwhile we found a second functional revTPSS [PR09] also predicting the ground-states for both dimers.

The high-spin state of the Cr_2^+ -dimer is unusual. One would expect an anti-ferromagnetic aligned ground-state at first glance, as in this state the magnetic moments of the individual atoms align anti-parallel to occupy the bonding molecular-orbitals. Within this state the spatial probability of the valence electrons is shifted towards the centre of the molecule, screens the atomic cores and thus decreases the Coulomb repulsion between them. In the ferromagnetic aligned state, bonding and anti-bonding molecular-orbitals are occupied and only the remaining s-electron can contribute to the bond.

To understand the underlying energetics, we study the potential energy surface of the neutral dimer in figure 1. There we depict the anti-ferromagnetic aligned (AF) ground-state, the ferromagnetic aligned (FM) unbound state and an excited state which is only bound by the s-electrons (σ). In the asymptotic region, where the atoms are completely separated, the excited state is energetically 1 eV higher than the other states. This follows from the fact, that one of the atoms for the excited state is in the ground-state while the other one is in the excited state. In this excited state the spin of the s-electron of one atoms is aligned anti-parallel to the spin of the d-electrons of the same atom. The energetic difference between an

atom in the ground-state and an atom in this excited state can only be explained by exchange interaction – a quantum-mechanical property. The experimental energy for this excitation is 0.94 eV [WH09] in good agreement to our result. If this value would be smaller by two orders of magnitude – keeping everything else the same – the σ state would be the ground-state. However since this is not the case, there is also some bonding by the d-electrons. This effect leads to a bondlength of 1.7Å in the chromium dimer, the shortest bond distance known for metals.

The situation changes completely for the charged chromium dimer. Because of the lower screening due to the lack of one electron the bonding at the short internuclear distance becomes energetically unfavourable – see figure 2 where we depict the potential energy surfaces for the cationic dimer. In opposite to this the bonding with the use of the single s-electron becomes energetically favourable. Within this bonding an anti-ferromagnetic aligned system has to “pay” energy from exchange interaction in contrast to the ferromagnetic aligned. Thus the ferromagnetic aligned system becomes the ground-state for the cationic dimer.

We like to thank the bwgrid initiative [bwgrid] as well as the research center Jülich for the given calculation time and the good and friendly support.

Mechanochemie in Graphenfloeken aus Kugelmöhlen

M. Walter, M. Hassan, M. Moseler

Graphen ist ein Material mit faszinierenden mechanischen und elektronischen Eigenschaften und verspricht eine entscheidende Rolle in verschiedenen zukünftigen Technologien zu spielen. Die Möglichkeit der Exfoliation einzelner Graphenlagen aus Graphit mittels Klebeband (Nobelpreis Physik 2010) ist für eine großtechnische Anwendung viel zu aufwändig. Deshalb wird intensiv nach kostengünstigen und schnellen Methoden gesucht um Graphene zu extrahieren. Kürzlich machte das zermahlen von Graphit in Kugelmöhlen Furore [1], wobei kleine Partikel mit den Eigenschaften von Multilagengraphenen zu erwarten sind.

Es ist vorteilhaft das Graphit in der Kugelmühle unter Schutzgasatmosphäre zu zermahlen, um die sofortige Reaktion der entstehenden Partikel mit in der Luft enthaltenem Sauerstoff und/oder Wasser zu verhindern. Oft verwendete Schutzgase sind Edelgase (z.B. Argon) oder auch Stickstoff (N_2), welcher für seine Reaktionsträgheit bekannt ist. In einer aktuellen Arbeit wurde aber die unerwartete Reaktion der Multilagengraphene mit N_2 beobachtet und mit Hilfe von

Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durch Anbindung der N_2 -Moleküle an den Rändern der Graphenlagen erklärt [1].

Es sind jedoch auch alternative Mechanismen zur Bindung von Stickstoff in Graphen möglich. Bei der Behandlung in Kugelmühen treten erhebliche Kräfte auf, welche sich unter anderem als Scherkräfte auf das Graphit auswirken. Die Auswirkung solcher Scherungen haben wir in einer großskaligen Simulation im Rahmen der DFT untersucht. Die DFT erlaubt dabei eine parameterfreie Beschreibung wobei alle chemischen Reaktionen berücksichtigt werden. Die numerisch anspruchsvollen Rechnungen wurden durch die von uns am FMF mitentwickelte Software GPAW [2] auf Großrechnern [3] ermöglicht.

In den Simulationen wurde die Einheitszelle von Graphit unter konstante Scherung gesetzt, wobei in jedem Schritt eine vollständige Relaxation der Atome erlaubt wurde. Dabei wurden auch Einschlüsse von den Schutzgasen zwischen den Graphenlagen berücksichtigt.

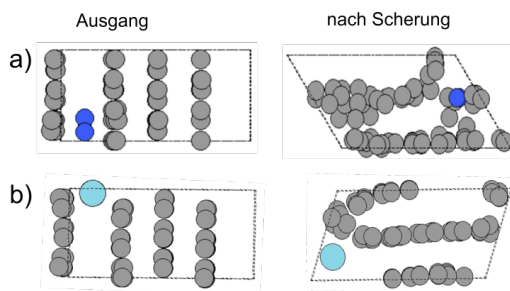


Abb. 1: Konfiguration vor und nach der Scherung von Graphit mit a) N_2 und b) Ar Einschlüssen. C-Atome: grau, N: blau, Ar: hellblau.

Während in reinem Graphit eine Zerstörung und Wiederherstellung der Graphenlagen beobachtet wird (nicht gezeigt), sorgen Einschlüsse der Schutzgase für eine Zerstörung der Graphenlagen (siehe Abb. 1). Durch die große Anzahl der offenen Bindungen aufgrund der Scherkräfte ist es auch möglich N_2 in die Kohlenstoffmatrix einzubauen und sogar zu spalten. Da unsere Simulationen praktisch ultrakalte Verhältnisse beschreiben sind diese Reaktion rein durch mechanische Kräfte induziert (Mechanochemie).

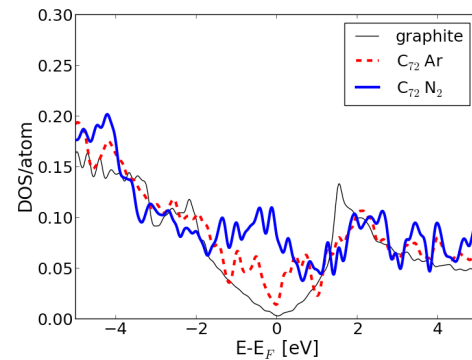


Abb. 2: Elektronische Zustandsdichten von reinem Graphit und nach Scherung unter Ar und N_2 -Atmosphäre. Die Energie ist relativ zur Fermi-Energie E_F angegeben.

Als ersten Nachweis der gefundenen Reaktionen zeigt Abbildung 2 die elektronische Zustandsdichte von ungestörtem, und mit N_2 bzw. Ar geschertem Graphit. Eine verschwindende Zustandsdichte um die Fermi-Energie bedeutet deutet auf geringe Leitfähigkeiten hin. Durch die Einbindung von Stickstoff wird die elektronische Zustandsdichte in diesem Bereich signifikant erhöht. Dieses Resultat könnte die Erklärung für die in der AG Mülhaupt experimentell beobachtete höheren Leitfähigkeit von Graphit sein, das in Stickstoffatmosphäre gemahlen wurde [4].

Literatur

- [1] In-Yup Jeon et al, Scientific Rep. 3 (2013) 2260
- [2] <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/>
- [3] FZ Jülich
- [4] F. Beckert, AG Mülhaupt, private Mitteilung: Die Leitfähigkeit von Graphit nach Mahlung in N_2 ist um einen Faktor 3 größer als nach Mahlung in Ar.

Mechanochemistry in Graphene-flakes in ball mills

M. Walter, M. Hassan, M. Moseler

Graphene is a material with fascinating mechanical and electronic properties, and promises to play an important role in future technology. The scotch-tape approach to the exfoliation of single graphene layers (Nobel Prize in physics 2010) is far too sophisticated for a large scale technical application. Therefore there is an intensive search for cheap and fast methods to extract graphene. Recently, the milling of graphite in ball mills gained attention [1], where small particles with the properties of multi-layer graphene can be expected.

In order to avoid an immediate reaction of the resulting particles with oxygen and/or moisture from the air, it is beneficial to perform the milling under a protective gas environment. Common protective gases are

rare gases (e.g. Argon) and also nitrogen (N_2) that is known for its inertness against reactions. In a recent article, an unexpected reaction with N_2 was reported. Via the help of density functional theory (DFT) the reactions were explained as the result of N_2 binding on the edges of the graphene layers [1].

There are also alternative mechanisms that could lead to a binding of nitrogen to graphene, however. Huge forces can be expected by ball milling, which can manifest themselves as shear-forces on graphite. We have investigated the results of such shear forces in the framework of DFT. This theory allows for a parameter-free description, where all chemical reactions are considered.

The heavy numerical calculations were performed on large scale computing facilities [3] using the software package GPAW [2] that is co-developed by us at FMF.

The unit cell was set under constant shear, where in each step a complete relaxation of the atoms was allowed. Also the inclusion of protective gas molecules between the graphene layers was considered.

Fig 1: Configuration before and after the shearing of graphite with a) N_2 and b) Ar inclusions. C-atoms: grey, N: blue, Ar: light blue.

While we observed a breaking and re-formation of graphene-layers in pure graphite (not shown), the inclusion of protective gases resulted in a permanent destruction of these layers (see fig. 1). Due to the large number of dangling bonds (resulting from the shear forces) it is possible to introduce N_2 into the carbon matrix and even to split the N_2 molecule. Since our simulations describe practically an ultra cold environment, these reactions are induced from purely mechanical forces (mechemochemistry).

Fig 2: Electronic density of states of pure graphite and after shearing under N_2 and Ar atmosphere. The energy is given relative to Fermi-energy.

As first proof for the reactions found, the electronic density of states of pure, and with N_2 and Ar inclusions sheared graphite is shown in fig 2. A vanishing density of states around the Fermi-energy points towards decreased conductance. The inclusion of N_2 indeed raises the density of states in this region significantly. This result could be an explanation of the higher conductivity of graphite milled under N_2 as compared to Ar atmosphere obtained in AG Mülhaupt at the FMF [4].

Dichtefunktionaltheorie mit Lösungsmittel: Stabilisierung von protoniertem Merocyanin in DMSO

A. Held, M. Walter

Die am FMF mitentwickelte Dichtefunktionaltheorie-Software GPAW [1] wurde kürzlich um ein Lösungsmittelmodell erweitert. Dieses erlaubt es, quantenchemische Berechnungen von Systemen in einem Lösungsmittel durchzuführen. Hierbei wird das gelöste System wie in der Gasphase mit den Methoden der Dichtefunktionaltheorie beschrieben. Für die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel wird jedoch ein weniger rechenintensives Kontinuumsmodell verwendet, anstatt die Lösungsmittelmoleküle explizit zu beschreiben (siehe Abb. 1). Durch die Verwendung einer glatten Stufenfunktion als Kavität können zudem die Kräfte, welche auf die Kerne des gelösten Systems wirken, berechnet und zur Strukturoptimierung im Lösungsmittel herangezogen werden [2].

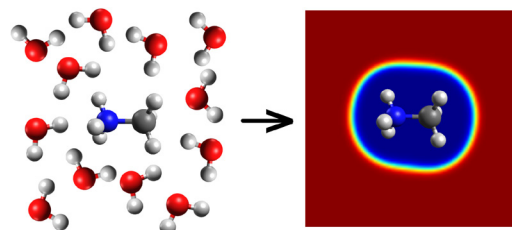


Abb. 1: Schematische Darstellung von expliziter (links) und impliziter (rechts) Beschreibung des Lösungsmittels um ein gelöstes System.

Als eine der ersten Anwendungen dieser Implementierung haben wir den Einfluss des Lösungsmittels auf das Isomerisierungsverhalten von Spiropyran-Verbindungen in Abhängigkeit von funktionellen Gruppen simuliert [3]. Spiropyran-Verbindungen sind auf vielfältige Weise schaltbare Chromophore („Farbträger“). Der Übergang zwischen der farblosen Spiropyran-Form (SP) und der farbigen Merocyanin-Form (MC) lässt sich unter anderem durch UV-Licht oder mechanische Beanspruchung hervorrufen. Bei verändertem pH-Wert tritt auch die protonierte Merocyanin-Form (MCH⁺) auf, deren optischen Eigenschaften sich deutlich von denen der MC-Form unterscheiden.

Für eine spätere Anwendung in der Sensortechnik ist es von großem Interesse, das Isomerisierungsverhalten von Spiropyran-Verbindungen in verschiedenen Umgebungen zu analysieren und letztendlich auch zu kontrollieren.

In Zusammenarbeit mit der experimentellen Gruppe von Michael Sommer am Institut für Makromolekulare Chemie der Uni Freiburg haben wir aufgezeigt, wie die Stabilität der verschiedenen Formen in einem Lösungsmittel durch Einbringen in ein Copolymer mittels Anpassung des Comonomers beziehungsweise der funktionellen Gruppe beeinflusst werden kann.

Abb. 2 zeigt vereinfacht die verschiedenen Spiropyran- und Merocyanin-Verbindungen, die in einer pH-abhängigen Isomerisierungsreaktion vorkommen. R3 steht in Abb. 2 für eine funktionelle Gruppe, die im Zusammenspiel mit dem Lösungsmittel die Isomerisierungsreaktion beeinflussen kann.

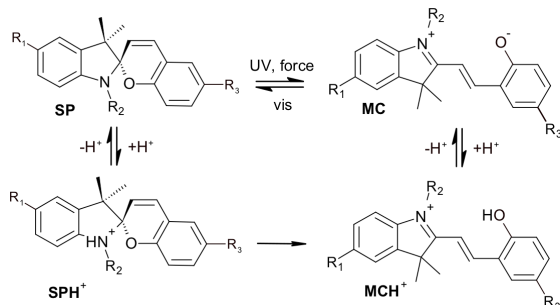


Abb. 2: Vereinfachte Darstellung einer pH-abhängigen Isomerisierungsreaktion mit vier Spiropyran- und Merocyanin-Verbindungen.

Hierbei zeigte sich, dass die protonierte Merocyanin-Form durch Wahl einer Phenyl-basierten Gruppe im Lösungsmittel DMSO stabilisiert wird. Abb. 3 zeigt das Energiediagramm aus der DFT-Simulation, welches die experimentell gefundene Stabilisierung von MCH⁺ in DMSO in Abhängigkeit der funktionellen Gruppe erklärt. Es ist der Energieunterschied zur SP-Form dargestellt. Für die unprotonierten Formen MC und SP wird das Proton in unendlicher Entfernung angenommen, daher besitzt die protonierte Form in der Gasphase eine deutlich niedrigere Energie. Im polaren Lösungsmittel DMSO wird das freie Proton elektrostatisch abgeschirmt und gewinnt gegenüber der Gasphase an Energie.

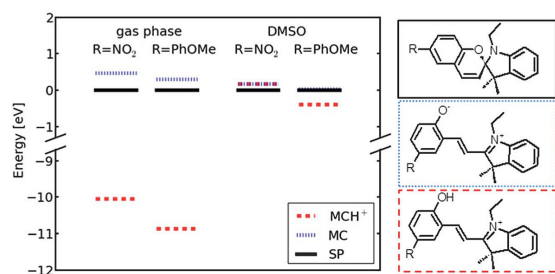


Abb. 3: Energiediagramm einer modellhaften Spiropyran-Verbindung (SP), eines Merocyanin-Isomers (MC, protoniert: MCH⁺) aus der DFT-Simulation. Dargestellt ist der Energieunterschied zur SP-Form für die Gasphase und mit DMSO als Lösungsmittel für verschiedene funktionelle Gruppen.

Für die Quantifizierung dieses Effektes ist ein rein implizites Lösungsmodell zu ungenau. Daher haben wir hier den Wert für die freie Lösungsenergie des Protons in DMSO von Kelly et al. [4] übernommen. Ebenfalls zu sehen ist der Energiegewinn der lang gestreckten, polaren Merocyanin-Form im Vergleich zur kompakteren Spiropyran-Form beim Übergang von der Gasphase in das polare Lösungsmittel.

Vergleicht man die Stabilität der protonierten Form im Lösungsmittel mit einer üblicherweise verwendeten Nitro-Gruppe und einer Phenyl-basierten Gruppe, so zeigt sich deutlich die experimentell gefundene stabilisierende Wirkung der Phenyl-basierten Gruppe im simulierten Energiediagramm. Zusammengekommen kann dies als Machbarkeitsnachweis für die gezielte Kontrolle einer pH-abhängigen Isomerisierungsreaktion verstanden werden, welche für die Anwendung in der Sensortechnik entscheidend ist.

Wie dieser Anwendungsfall aufzeigt, ist es von großer Bedeutung, quantenchemische Rechnungen nicht nur in der Gasphase sondern auch für gelöste Stoffe durchführen zu können. Das in GPAW implementierte Lösungsmittelmodell wird daher gegenwärtig weiterentwickelt.

Literatur

- [1] <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/>
- [2] V. M. Sánchez, M. Sued und D. A. Scherlis: J. Chem. Phys. 131, 174108 (2009)
- [3] H. Komber, S. Müllers, F. Lombeck, A. Held, M. Walter und M. Sommer: Polym. Chem. 5, 443-453 (2014)
- [4] C. P. Kelly, C. J. Cramer und D. G. Truhlar: J. Phys. Chem. B 111, 408-422 (2007)

Density Functional Theory in Solution: Stabilization of Protonated Merocyanine in DMSO

A. Held, M. Walter

The density functional theory software GPAW [1] that is co-developed at the FMF has been extended by a solvation model recently. This model allows to perform quantum chemical calculations of systems in solution. The solute is treated by density functional theory methods as in the gas phase. For the interaction with the solvent, a computationally less expensive continuum model is employed instead of describing the solvent molecules explicitly (see Fig. 1). By using a smooth step function as a cavity, the forces acting on the nuclei of the solute can be computed in addition and applied to undertake structural optimization in solution [2].

Fig. 1: Schematic drawing of explicit (left) and implicit (right) description of the solvent around a solute.

As one of the first applications of this implementation we have simulated the influence of the solvent on the isomerization behavior of spiropyrans with different functional groups [3]. Spiropyrans are multi-responsive chromophores. The transition between the colorless spiropyran form (SP) and the colored merocyanine form (MC) can be triggered for instance by UV-light or mechanical stress. Through pH alteration, the protonated merocyanine form (MCH⁺) oc-

curs, having considerably different optical properties than the MC form.

For the subsequent application in sensor engineering it is of great interest to analyze and eventually control the isomerization behavior of spiropyrans in different environments.

In collaboration with the experimental group of Michael Sommer at the Institute of Macromolecular Chemistry at the University of Freiburg we have highlighted, how the stability of these different forms can be influenced by placing them into a copolymer and changing the comonomer or the functional group respectively. Fig. 2 shows in a simplified manner the different spiropyran and merocyanine forms occurring in a pH-dependent isomerization reaction. In Fig. 2, R3 refers to a functional group that can affect the isomerization reaction through interaction with the solvent.

Fig. 2: Simplified diagram of a pH-dependent isomerization reaction involving four spiropyran and merocyanine species.

It turned out that the protonated merocyanine form is stabilized in the solvent DMSO by choosing a phenyl-based functional group. Fig. 3 shows the energy diagram from the DFT simulation explaining the experimentally observed stabilization of MCH⁺ in DMSO subject to the functional group. The energy difference to the SP form is depicted. For the unprotonated forms MC and SP, the proton is assumed in infinite separation, yielding a considerably reduced energy of the protonated form in the gas phase. In the polar solvent DMSO, the free proton is screened electrostatically, gaining energy compared to the gas phase.

Fig. 3: Energy diagram of a model spiropyran form (SP), a merocyanine isomer (MC, protonated: MCH⁺) from the DFT simulation. Depicted is the energy difference to the SP form for the gas phase and with DMSO as a solvent for different functional groups.

For the quantification of this effect, a purely implicit solvation model is not accurate enough. Therefore we have adopted the value for the solvation free energy of the proton in DMSO from Kelly et al. [4]. The energy gain of the stretched polar merocyanine form compared to the more compact spiropyran form is also visible changing from the gas phase to the polar solvent.

Comparing the stability of the protonated form in solution with a typically used nitro group to a phenyl-based group, the experimentally observed stabilizing effect of the phenyl-based group is clearly visible in the simulated energy diagram. Combining the experimental observation and the simulation, this can be considered a proof of concept for the directed control of a pH-dependent isomerization reaction crucial for the application in sensor engineering.

This application shows that it is of great importance to be able to perform quantum chemical calculations not only in the gas phase but in solution as well. Currently, the solvation model implemented in GPAW is therefore developed furthermore.

Die Protoelectric Potential Map (PPM): die zweidimensionale Skala des absoluten Redoxpotentials und des absoluten pH Wertes

T. Engesser, S. Goll, D. Himmel, K. Pütz, V. Radtke, F. Scholz, M. Schwab, I. Krossing

Dieses Projekt wird von dem European Research Council ERC unter dem Namen „UniChem“ mit der Nr. 291383 finanziert.

Unzulänglichkeiten, die aus der Definition der Brønstedsäure resultieren, führen zu Schwierigkeiten, wenn pH Werte verschiedener Medien miteinander in Beziehung gesetzt werden sollen, sei es gasförmiger oder fester Medien oder auf unterschiedlichen Lösemitteln basierender Lösungen. Eine absolute pH Skala für Brønstedsäuren, die auf dem absoluten chemischen Potential des Protons beruht, wurde von unserer Arbeitsgruppe bereits eingeführt [1]. Die Definition des absoluten pH Wertes

$$\text{pH}_{\text{abs}} = -\frac{\mu_{\text{abs}}(\text{H}^+)}{RT \ln 10} \quad 1$$

erlaubt den direkten Vergleich von Aziditäten (Säurestärken) von Protonen, die in unterschiedlichen chemischen Umgebungen vorliegen, da das chemische Potential μ eben von dieser Umgebung direkt abhängig ist. Dazu muss dem chemischen Potential ein universeller, d.h. von jeglichem Medium unabhängiger, Energie- bzw. Skalen-Nullpunkt zugewiesen werden. Dieser Nullpunkt wurde auf das chemische Potential des Protons in einem idealen Protonengas unter Standardbedingungen (1 bar, 298,15 K) gesetzt. Jede Wechselwirkung eines Protons mit seiner Umgebung führt zu einer Absenkung seines chemischen Potentials und mithin zu seiner Azidität.

Die oben gemachten Ausführungen sind analog auch für die konventionelle Redoxpotentialskala gültig. Als zusätzliche Komplikation kommt hinzu, dass, anders als dem Proton beim pH Wert, gängigerweise nicht dem Elektron direkt die reduktive Eigenschaft zugesprochen wird, sondern dem Reduktionsmittel (Atom, Molekül, etc.), dem es zugeordnet ist. Das Redoxpotential kann zwar, analog zum pH Wert, als pe Wert formuliert werden ($\text{pe} = -\lg a(\text{e}^-)$), aber auch diese Definition enthält dieselben Unzulänglichkeiten wie die Definition des konventionellen pH Wertes. Um die

Analogie zu vervollständigen, verwenden wir den Begriff der Reduzität (Reduktionsstärke) des Elektrons und führen die absolute pe Skala für Redoxsysteme basierend auf dem absoluten chemischen Potential des Elektrons ein (2)

$$pe_{\text{abs}} = -\frac{\mu_{\text{abs}}(e^-)}{RT \ln 10} \quad 2$$

womit der direkte Vergleich von Reduzitäten (Reduktionsstärken) von Elektronen in unterschiedlichen Medien möglich wird. Nullpunkt dieser Skala ist das chemische Potential des Elektrons in einem idealen Elektronengas bei 1 bar und 298,15 K. Sowohl die pH_{abs} - als auch die pe_{abs} -Skala ist einheitenlos. Wir können zeigen, dass die direkte Bestimmung des chemischen Potentials des Elektrons nicht zwingend notwendig ist. Dieses ist über die Wasserstoffbildungsreaktion an das chemische Potential des Protons gekoppelt. Letzteres entspricht unter Standardbedingungen der Freien Standardsolvatationsenthalpie des Protons und wird bei Nicht-Standardbedingungen um einen aktivitätsabhängigen Term erweitert. Zur detaillierten Beschreibung dieser Zusammenhänge und zur Bestimmung der Freien Solvatationsenthalpie des Protons sei auf die Originalliteratur verwiesen [2].

Viele Redoxreaktionen sind pH-abhängig, d.h. Reduzität und Azidität sind gegenseitig abhängig. Das Ausmaß dieser Abhängigkeit lässt sich besonders anschaulich in der Protoelectric Potential Map (PPM, Abb. 1) ablesen, der zweidimensionalen Auftragung von pH_{abs} und pe_{abs} . In Abb. 1 sind einige Redoxsysteme (durch Farben indiziert) in verschiedenen Lösemitteln (durch Ziffern indiziert) als Beispiele gezeigt. Jedes Redoxsystem einer eindeutigen Zusammensetzung entspricht einem Punkt in der PPM. Eine horizontale Linie stellt ein Redoxsystem in dem Autoprotolysefenster (d.h. dem kompletten pH-Bereich) des betrachteten Lösemittels dar. Durch eine vertikale Linie kann das elektrochemische Fenster eines Lösemittels veranschaulicht werden, wenn Anfangs- und Endpunkt dieser Linie die Redoxpotentiale der Zersetzungsreaktionen des Lösemittels in die Elemente markieren. Spannt man die Fläche von Autoprotolyse- und elektrochemischen Fenster eines Lösemittels auf, erhält man das protoelektrochemische Fenster dieses Lösemittels (hellblaues Parallelogramm für das Beispiel Wasser), also den Bereich, in dem ein Lösemittel für Säure-Base Reaktionen und Redoxreaktionen genutzt werden kann, d.h. thermodynamisch stabil ist.

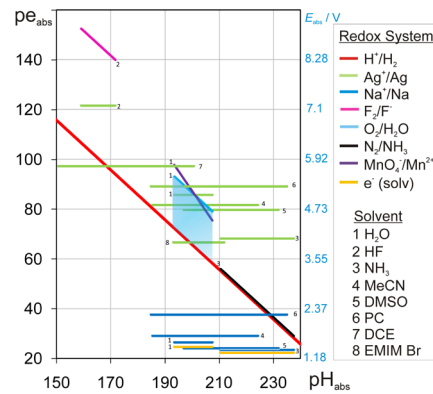


Abb. 1: Die Protoelectric Potential Map (PPM) unter Standardbedingungen, d.h. für gelöste Spezies ist die Aktivität $\alpha = 1 \text{ mol L}^{-1}$, für gasförmige Spezies der Druck $p = 1 \text{ bar}$, $T = 298,15 \text{ K}$.

Linien, deren Steigung von null oder unendlich verschieden ist, zeigen die jeweilige Abhängigkeit des Redoxsystems vom pH-Wert. Eine Steigung von -1 indiziert, dass pro übertragenem Elektron in der Redoxgleichung ein Proton übertragen wird ($\frac{1}{2} \text{ O}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$), die Steigung $-8/5$, dass pro 5 übertragenen Elektronen 8 Protonen übertragen werden ($\text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}^+ + 5 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$) usw. Die rote Linie in Abb. 1 ist der Wasserstoffbildungsreaktion ($\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2$), zugeordnet. Sie erscheint lösemittelunabhängig, da die einzelnen Wasserstofflinien für verschiedene Lösemittel überlappen. Der Grund hierfür liegt in der oben erwähnten Kopplung des chemischen Potentials des Elektrons an das chemische Potential des Protons. Alle Systeme, die sich unterhalb dieser Linie befinden, sind in der Lage, H^+ -Ionen zu Wasserstoff zu elektronieren (= reduzieren), alle Systeme, die sich oberhalb dieser Linie befinden, können Wasserstoff zu H^+ deelektronieren (= oxidieren), auch wird hier die Analogie zur Säure-Base-Chemie terminologisch vervollständigt.

In der PPM auf den ersten Blick erkennbar ist der Unterschied der Reduzitäten eines Redoxsystems in verschiedenen Lösemitteln, z.B. ändert sich die Reduzität des Systems Ag^+/Ag (grün) um annähernd 60 pe_{abs} -Einheiten (ca. 3,5 V), wenn das System sich einerseits in HF (2) und andererseits in EMIM Br, einer ionischen Flüssigkeit (IL)(3), befindet. Für diese IL berechneten wir, dass Silber unedler ist als Wasserstoff, was in der PPM daran sichtbar wird, dass die Linie des Systems Ag^+/Ag im sauren Bereich unterhalb der Wasserstofflinie liegt. Kleine pe_{abs} -Werte (pH_{abs} -Werte) bedeuten hohe Reduzität (Azidität) und große pe_{abs} -Werte (pH_{abs} -Werte) bedeuten niedrige Reduzität (niedrige Azidität). pe_{abs} -Werte sind über (3)

$$E_{\text{abs}} = 0,05916 \text{ V} \cdot pe_{\text{abs}} \quad 3$$

mit dem absoluten Elektrodenpotential E_{abs} verknüpft. Für die Standardwasserstoffelektrode in Wasser ergeben sich folgende Werte: $pH_{\text{abs}} = 193,5$ ($pH_{\text{Wasser}} =$

0) und $pe_{\text{abs}} = 72,3$ ($E_{\text{abs}} = 4,28$ V). Demnach reicht das protochemische Fenster (Autoprotolysefenster) von Wasser von $pH_{\text{abs}} = 193,5$ bis $207,5$ (± 14 pH-Einheiten) und das elektrochemische Fenster von $pe_{\text{abs}} = 72,3$ bis $93,1$ ($\pm 20,8$ pe_{abs} -Einheiten, also $1,23$ V). Die Grundlage für diese Werte ist die Freie Standardsolvatationsenthalpie des Protons in Wasser von $\Delta_{\text{solv}} G^\circ(\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}) = -1104,5$ kJ mol^{-1} [3].

Im Wesentlichen ist die PPM eine zweidimensionale Energieskala für Elektronen und Protonen, die alle Medien umfasst. In Abb. 2 sind einige Systeme gezeigt, die für die Wasserspaltung zur Diskussion stehen. Abgebildet sind das protoelektrochemische Fenster des Wassers (blaues Parallelogramm), das Photosystem II des Chlorophylls (grün) und zwei Halbleiter, CdS (gelb) bzw. TiO_2 (grau). Für das PS II bedeutet die vertikale Linie den Energieunterschied des Elektrons im Grundzustand seines Reaktionszentrums P680 (oberes Ende) und seines durch Licht ($\lambda = 680$ nm) angeregten Zustandes (unteres Ende). Da ersteres oberhalb der Sauerstofflinie (blau) und letzteres unterhalb der Wasserstofflinie (rot) liegt, ist das PS II in der Lage, Wasser in seine Elemente zu zersetzen. Für den Halbleiter CdS (gelb) gilt ähnliches: die vertikale Linie veranschaulicht seine Bandlücke ($2,75$ eV; $pe_{\text{abs}} = 46,5$) mit der Valenzbandkante (oberes Ende) und der Leitungsbandkante (unteres Ende). Erkennbar anhand der Lage relativ zum protoelektrochemischen Fenster des Wassers ist, dass CdS zur Wasserzerersetzung geeignet sein sollte. Eingetragen als gelbes Kreuz in Abb. 2 ist das Redoxpotential der Deelektronierung des Halbleiters ($\text{CdS} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{S} + e^-$; $E^\circ = 0,321$ V vs. $\text{SHE}(\text{H}_2\text{O})$). Die Reduzität der photogenerierten Leitungselektronen ist hoch genug, um diese Reaktion als Konkurrenz zur Wasserspaltung ablaufen zu lassen. Besonders pH-abhängige Redoxreaktionen lassen sich in der PPM ausgezeichnet darstellen wie das Beispiel des nanokristallinen Halbleiters TiO_2 veranschaulicht, dessen Leitungsbandkante in Abb. 2 gezeigt ist. Über einen weiten pH-Bereich ist die Reduzität der angeregten Elektronen zu gering, um Wasserstoff zu generieren. Erst ab einem pH_{abs} kleiner als etwa 186, an diesem Punkt schneiden sich Wasserstofflinie und Leitungsbandkante, kann der Halbleiter zur Wasserstoffherzeugung genutzt werden, diese Bedingung ist z.B. in neutraler HSO_3F gegeben ($pH_{\text{abs}} = 165,3$; $pe_{\text{abs}} = 100,4$). Für eine detaillierte Diskussion dieser Beispiele und die Literaturangaben zu den verwendeten Daten siehe Originalliteratur [2].

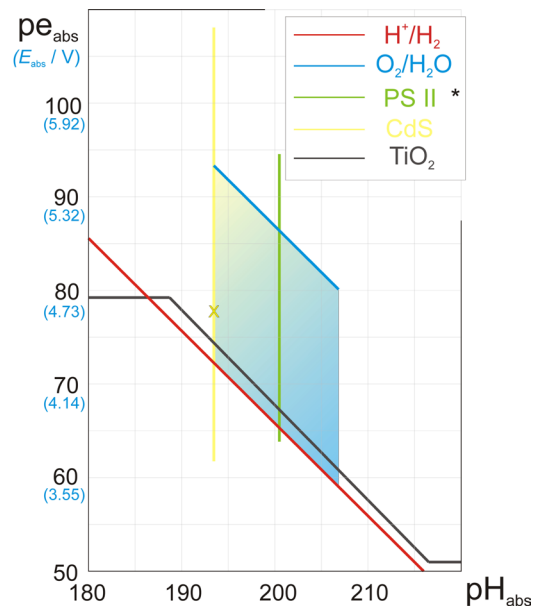


Abb. 2: Einige ausgewählte Beispiele von Systemen, die in der Diskussion stehen zur Wasserspaltung geeignet zu sein, dargestellt in der PPM. Erläuterungen s. Text.

Die auf das absolute chemische Potential des Elektrons bzw. Protons basierende Redox- bzw. pH-Skala ist absolut in dem Sinne, dass der Nullpunkt dieser Skala lösemittelunabhängig ist. Daraus folgt, dass die in diesen Skalen erfassten Systeme auch über Mediengrenzen hinweg direkt miteinander in Beziehung gesetzt werden können. Über die Wasserstoffbildungsreaktion gekoppelt können beide Skalen vorteilhaft kombiniert werden. In dieser Protoelectric Potential Map (PPM) können somit alle Säure-Base- und Redoxreaktionen thermodynamisch erfasst und verglichen werden. Das Projekt umfasst die Bereitstellung dieser Daten auf einer website: www.ppm.uni-freiburg.de

Literatur:

- [1] D. Himmel, S.K. Goll, I. Leito, I. Krossing, *Angewandte Chemie, International Edition* 49, 6885, 2010.
- [2] V. Radtke, D. Himmel, K. Pütz, S. Goll, I. Krossing, *Chemistry – A European Journal*, in press.
- [3] M.D. Tissandier, K.A. Cowen, W.Y. Feng, E. Gundlach, M.H. Cohen, A.D. Earhart, J.V. Coe, *Journal of Physical Chemistry A* 102, 7787-7794, 1998.

The Protoelectric Potential Map (PPM): the two-dimensionale Scale of absolute Redox Potential and of absolute pH

T. Engesser, S. Goll, D. Himmel, K. Pütz, V. Radtke, F. Scholz, M. Schwab, I. Krossing

An absolute Brønsted acidity scale based on the absolute chemical potential of the proton already was published by our workgroup defining pH_{abs} [1]

$$\text{pH}_{\text{abs}} = -\frac{\mu_{\text{abs}}(\text{H}^+)}{RT \ln 10} \quad 1$$

which allows direct comparability of acidities (acidic strenghts) of protons in all media. We introduce an analog electrochemical potential scale, i.e. pe_{abs}

$$\text{pe}_{\text{abs}} = -\frac{\mu_{\text{abs}}(\text{e}^-)}{RT \ln 10} \quad 2$$

which allows direct comparability of reductivities (reduction strenghts) of electrons in all media. The zero point of the scales is the ideal proton gas and ideal electron gas, resp., at 1 bar and 298.15 K. We show that the knowledge of the absolute chemical potential of the electron is not mandatory since it is linked to the absolute chemical potential of the proton [2].

The two dimensional plot of the pH_{abs} and pe_{abs} scale is the Protoelectric Potential Map (PPM, Fig. 1) which can be used to display any redox system (denoted by colors) in any medium (denoted by numerics) and its dependence on pH value. One point in the PPM equates a redox system with a distinct composition. Lines with a slope unequal infinity display redox systems over the whole pH range (autoprotolytic window) of the solvent under consideration. The slope of the line indicates the number of protons transferred per transferred electron in the redox reaction. Vertical lines can be used to display the electrochemical window of a solvent if origin and tail of this line indicate the reductivities of the decomposition reactions of the solvent into their elements. The parallelogram spanned by autoprotolytic and electrochemical window is the protoelectric window of a solvent (e.g. the blue one in Fig. 1 for water), i.e. its thermodynamic stability.

With

$$E_{\text{abs}} = 0,05916 \text{ V} \cdot \text{pe}_{\text{abs}} \quad 3$$

pe_{abs} and the absolute electrode potential E_{abs} are linked. The Standard Hydrogen Electrode (SHE) in water is marked as follows: $\text{pH}_{\text{abs}} = 193.5$ ($\text{pH}_{\text{Wasser}} = 0$) and $\text{pe}_{\text{abs}} = 72.3$ ($E_{\text{abs}} = 4.28 \text{ V}$). Therefore, the protochemical window of water includes $\text{pH}_{\text{abs}} = 193.5$ to 207.5 ($\pm 14 \text{ pH-units}$) and the electrochemical window $\text{pe}_{\text{abs}} = 72.3$ to 93.1 ($\pm 20.8 \text{ pe}_{\text{abs}}\text{-units}$; 1.23 V). The basis for this values ist he Gibbs solva-

tion Energy of the proton in water $\Delta_{\text{solv}} G^\circ(\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}) = -1104.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [3].

Fig. 2 shows the presentation of some systems under discussion for water splitting. The vertical line of the Photosystem II (green) of green plants exemplifies the difference in energy of an electron in the reaction centre P680 between the ground state (upper end) and excited state (lower end). Since the former one lies above the oxygen line (blue) and the latter one below the hydrogen line (red) PS II is able to split water into its elements. A similar case is the CdS line (yellow): the vertical line equates to its band gap (2.75 eV; $\text{pe}_{\text{abs}} 46.5$) with the valence band edge (upper end) and the conduction band edge (lower end). In addition, the yellow cross is assigned to the deelectronation (= oxidation) of the semiconductor ($\text{CdS} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{S} + \text{e}^-$; $E^\circ = 0.321 \text{ V vs. SHE}(\text{H}_2\text{O})$). The reductivity of the excited electron is sufficient high to start this parasitic reaction. The pH dependency of nanocrystalline TiO_2 is represented by means of its conduction band edge (grey), which lies above the hydrogen line in a wide pH range. This means that this semiconductor is not sufficient for hydrogen evolution in media less acidic than about $\text{pH}_{\text{abs}} 186$ where the conduction band edge crosses the hydrogen line. In more acidic media the case is reverted, e.g. in neutral HSO_3F ($\text{pH}_{\text{abs}} 165.3$; $\text{pe}_{\text{abs}} 100.4$) hydrogen can be generated by illuminated nanocrystalline TiO_2 . For a closer discussion of these examples and for referencing the used data see the original publication [2].

Untersuchung des solvatisierten Elektrons in freien Wasserclustern

K. Majer, M. Weigt, B. v. Issendorff

Wird in Wasser z.B. durch Photoionisation ein Elektron freigesetzt, bildet sich in sehr kurzer Zeit (in wenigen Pikosekunden) ein Hohlraum im Wasser aus, in welchem das Elektron lokalisiert wird. Damit wird das Elektron ähnlich wie ein gelöstes Ion solvatisiert; durch die Polarisation der Hydrathülle ist die Bindungsenergie des Elektrons im Hohlraum beträchtlich, sie beträgt über 3 eV.

Solche solvatisierten Elektronen sind sehr reaktiv und spielen eine wichtig Rolle bei strahlungsinduzierten Reaktionen, also z.B. der Strahlungsschädigung von biologischem Gewebe. Um solche Reaktionen beschreiben zu können, muss die Energetik der Anfangs- und Endzustände genau bekannt sein. Dies ist jedoch bei dem solvatisierten Elektron nicht der Fall, weil sich dieses experimentell nicht gut untersuchen lässt. Aufgrund der nicht vernachlässigbaren Konzentration von freien Protonen in Wasser haben solvatisierte Elektronen nur eine Lebensdauer im Mikrosekundenbereich. Daher konnte der bisher

gängige Literaturwert für die Bindungsenergie von Elektronen in Wasser, 3.3 eV, nur indirekt bestimmt werden.

Hier bietet sich die Untersuchung von freien Wasserclustern an. In diesen gibt es keine freien Protonen, weshalb ein solvatisiertes bzw. angelagertes Elektron eine praktisch unendliche Lebensdauer besitzt. Erste Messungen wurden bereits vor über 20 Jahren durchgeführt [1]. Hier wurde bereits Photoelektronenspektroskopie an freien massenselektierten Wassercluster-Anionen eingesetzt, um die Bindungsenergie des angelagerten Elektrons direkt zu bestimmen. Es zeigte sich, dass die Bindungsenergie monoton mit der Clustergröße zunimmt; eine einfache Extrapolation zu unendlicher Clustergröße, also ausgedehntem Wasser, schien den oben erwähnten Literaturwert zu bestätigen. Spätere Messungen [2] zeigten allerdings, dass die Situation komplizierter ist, so konnten durch Variation der Clusterquellen-Parameter Cluster mit sehr unterschiedlichen Elektronenaffinitäten gebildet werden. Mindestens drei verschiedene Strukturklassen mit offenbar unterschiedlichen Bindungsarten der Elektronen wurden gesehen. Diese wurden interpretiert als eine sehr schwache Bindung an einen praktisch unpolarisierten Cluster, als die stärkere Bindung an eine polarisierte Clusteroberfläche, und als die eigentliche Solvatisierung im Inneren des Clusters. Allerdings gab es aus anderen Experimenten Hinweise darauf, dass sich in allen drei beobachteten Strukturklassen das Elektron nicht im Inneren des Clusters befindet.

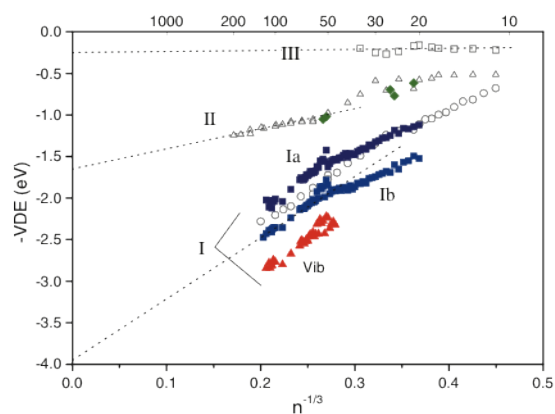


Abb. 1: Größenabhängigkeit der Elektronen-affinitäten von Wassercluster-Anionen. Es sind vier verschiedene Strukturklassen mit unterschiedlichen Bindungsmotiven für das angelagerte Elektron erkennbar [3].

Wir konnten nun vor Kurzem zeigen, dass die bisher bekannten Strukturklassen tatsächlich solche mit oberflächengebundenen Elektronen sind [3]. Hierfür wurden Photoelektronenspektren an massenselektierten Wassercluster-Anionen gemessen, die durch Thermalisierung in einer Radiofrequenz-Ionenfalle auf Temperaturen von etwa 10 K abgekühlt wurden. Die sich daraus ergebene Verbesserung der Auflösung der Photoelektronenspektren erlaubte es,

eine weitere Strukturklasse mit noch höherer Elektronenaffinität als der der drei anderen Klassen zu identifizieren. Das Ergebnis ist in Abb. 1 dargestellt, welche die vertikalen Elektronenaffinitäten der verschiedenen Strukturklassen in Abhängigkeit von der Clustergröße zeigt. Mit Ziffern I-III sind die bisher bekannten Strukturklassen bezeichnet. Wir konnten nun zeigen, dass Klasse I tatsächlich aus zwei Unterklassen besteht, welche wir mit Ia und Ib bezeichnet haben. Die Strukturklasse Ib wird dominant bei Clustergrößen von > 50 , und bleibt es bis zu sehr großen Größen (in diesem Fall mindestens bis Größe 120). Daraus schlossen wir, dass es sich bei dieser Klasse Ib um Cluster mit intern solvatisiertem Elektron handelt.

Damit sollte die Extrapolation der gemessenen Elektronenaffinitäten dieser Strukturklasse eine genaue Bestimmung der Bindungsenergie von Elektronen in ausgedehntem Wasser erlauben; allerdings reichte der vermessene Größenbereich nicht für eine verlässliche Extrapolation aus.

Daher wurde die Apparatur nun optimiert, um auch an deutlich größeren Wasserclustern Messungen durchführen zu können. Dies war sehr erfolgreich; es konnten Cluster mit bis zu 1500 Molekülen vermessen werden. Hieraus lässt sich ein sehr genauer Wert für die Bindungsenergie in ausgedehntem Wasser gewinnen; es ergibt sich ein Wert von 3.6 eV, der erstaunlich deutlich von dem bisher gültigen Literaturwert abweicht. Damit konnte mit Messungen an freien Clustern ein wichtiger Referenzwert für chemische Reaktionen in wässriger Umgebung gewonnen werden. Gegenwärtig werden Messungen negativ geladener Methanolcluster vorbereitet, einem sehr ähnlichen System, bei welchem die entsprechenden Literaturwerte noch widersprüchlicher erscheinen,

Literatur

- [1] J. V. Coe, G. H. Lee, J. G. Eaton, S. T. Arnold, H. W. Sarkas, K. H. Bowen, C. Ludewigt, H. Haberland, and D. R. Worsnop, *J. Chem. Phys.* 92, 3980 (1990)
 [2] J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, and D. M. Neumark, *Science* 307, 93 (2005)
 [3] Lei Ma, Kiran Majer, Fabien Chiro, and Bernd von Issendorff, *J. Chem. Phys.* 131, 144303 (2009)

Study of the solvated electron in free water clusters

K. Majer, M. Weigt, B. v. Issendorff

If electrons are released within water, for example by photoionization, within a very short time (a few picoseconds) a cavity is formed in which the electron localizes. This is similar to the hydration of solvated ions; the polarization of the hydration shell leads to a significant binding energy of the electron in the cavity

of more than 3 eV. Solvated electrons are very reactive and play an important role in radiation induced reactions, so for example in radiation damaging of biological tissue.

In order to describe such reactions one has to know the energies of initial and final states precisely. This is not the case for the solvated electron, as it is not easy to study experimentally. Because of the finite concentration of free protons in water solvated electrons have a lifetime of only a few microseconds. Consequently the current literature value for the electron binding energy in water, 3.3 eV, could only be determined indirectly.

This makes measurements on free water clusters attractive, as in these free protons do not exist, which gives electrons attached to water clusters a practically infinite lifetime.

First measurements have been performed more than 20 years ago [1]. Here already photoelectron spectroscopy on free size-selected water cluster anions was employed to measure the electron binding energy directly. It turned out, that the binding energy increases with the cluster size; a simple extrapolation towards infinite cluster size, that is to bulk water, seemed to support the literature value mentioned above.

Fig. 1: size dependence of the electron affinities of water cluster anions. Four different structural classes with different electron binding energies are marked [3].

Later measurements [2] showed, however, that the situation is more complex; by variation of the cluster source conditions clusters with very different electron affinities could be formed. At least three different structural classes have been identified. These were interpreted as clusters with an electron very loosely bound to the surface, as clusters with strongly bound surface electrons and as clusters with an internal, solvated electron. Nevertheless results from other experiments indicated that in all three of these classes the electron is not localized within the clusters.

Recently we could show that in these known structural classes indeed the electron is bound to the surface [3]. This was done employing photoelectron spectroscopy on mass selected water cluster anions, which have been thermalized in a radio frequency trap to temperatures of about 10 K. The resulting improvement of the resolution of the photoelectron spectra allowed to identify yet another structural class with a higher electron affinity than all known ones. The result is shown in Fig. 1, where the electron affinity of the different structural classes is plotted as a function of the cluster size. The three known classes are indicated by numbers I-III. We could show now, that class I in fact consists of two sub-classes, which we called

Ia and Ib. The structural class Ib starts to be the dominant one at sizes >50, and stays dominant up to very large sizes (in this case at least up to size 120). We therefore concluded that this class Ib consists of clusters with an internal, truly solvated electron.

In principle the extrapolated electron affinities of this structural class should allow to determine the electron binding energy in bulk water; the size interval studied, however, was too small to do a reliable extrapolation. Therefore the experimental setup was optimized for measurements on significantly larger water clusters. This was very successful; clusters with up to 1500 molecules could now be studied.

This allowed to determine a very precise value for the bulk electron binding energy; a value of 3.6 eV was obtained, which is surprisingly far from the generally assumed literature value. This means that with measurements on clusters we could now determine an important reference value for chemical reactions in aqueous solution. Currently a study on negatively charged methanol clusters is in preparation, a very similar system, for which corresponding literature values are even more contradictory

Biomaterialien und bioinspirierte Technologien mit Forum BIONIK

Biomaterials and bioinspired technologies with the BIONICS Forum

Wirkprinzipien der Dämpfung von Pulsationen im Herzkreislaufsystem von Vertebraten als Vorbild für bionisch optimierte Verdrängerpumpen

D. Bach^{1,2}, T. Masselter¹, T. Speck^{1,2,3}

¹Plant Biomechanics Group Freiburg, Botanischer Garten, Fakultät für Biologie, Universität Freiburg,

²Freiburger Materialforschungszentrum (FMF),

³Kompetenznetz Biomimetik und BIONIKON e.V.

Projektförderung: Industriepartner

Im Fokus dieses Forschungs- und Entwicklungsvorhabens steht die bionische Optimierung von Verdrängerpumpen, wie sie in der Mobilhydraulik eingesetzt werden. Ziel ist es, ausgehend von einem systematischen Vergleich von Pumpsystemen in der Natur und Technik und dem Verständnis der zugrundeliegenden Wirkprinzipien, bionische Konzepte zur Dämpfung von Förderstrompulsationen zu entwickeln. Dieses Ziel wird im Hinblick auf eine weitere Reduktion der Leistungsaufnahme, der Geräuschemissionen und eine Steigerung der Robustheit der Pumpen verfolgt.

Pumpen, die auf dem Verdrängerprinzip basieren, haben ein weitreichendes Einsatzfeld in der Technik (z.B. Ölhydraulik von Industrie- und Baumaschinen sowie Nutz- und Personenkraftfahrzeugen). Der Transport von Flüssigkeit wird hierbei durch die periodische Verdrängung eines im Arbeitsraum eingeschlossenen Volumens erreicht [1]. Typische Beispiele für technische Verdrängerpumpen sind Kolbenpumpen (z.B. Fahrradpumpe), Zahnrad und Flügelzellenpumpen (Abb. 1). Aber auch das menschliche Herz zählt physikalisch zu den Verdrängerpumpen. In der Mobilhydraulik werden aufgrund der Anforderungen an die bereitzustellenden Drücke und Volumenströme vielfach volumenstrom- und druckgeregelt Pumpen eingesetzt. Durch eine bedarfsgerechte Regelung lässt sich die Leistungsaufnahme der Pumpen gezielt reduzieren [1]. Verdrängerpumpen haben allerdings einen entscheidenden Nachteil: bauartbedingt liefern sie keinen konstanten Volumenstrom. Durch funktionsbedingte Druckwechsel und kinematisch hervorgerufene Ungleichförmigkeiten kommt es zu Volumenstromschwankungen, die zu Druckpulsationen führen [1,2]. So genannte Förderstrompulsationen

können sich dabei nachteilig, sowohl auf pumpeninterne Bauteile als auf nachgeschaltete Elemente auswirken [1]. In diesem FuE-Projekt steht die durch Untersuchungen an biologischen Vorbildern inspirierte Reduktion von Förderstrompulsationen bei in Abb. 1 gezeigten Flügelzellenpumpen im Zentrum des Interesses.

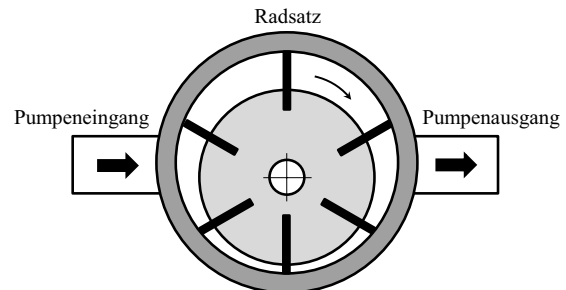


Abb. 1: Querschnitt einer vereinfachten Flügelzellenpumpe: Das Fluid wird über den Pumpeneingang angesaugt und gelangt über die Förderkammer des Radsatzes zum Pumpenausgang. Dabei kommt es bei den einzelnen Kammern während einer Umdrehung periodisch zu einer Volumenvergrößerungen bzw. -verkleinerung.

In der Technik unterscheidet man zwischen primären und sekundären Abhilfemaßnahmen zur Reduktion von Fluidpulsationen [1,3]. Primäre Maßnahmen bekämpfen dabei die Ursache der Pulsationen innerhalb der Pumpe während sekundäre an der Ausprägung der Pulsationen nach der Pumpe ansetzen [1-3]. Eine in der Hydraulik weitverbreitete Maßnahme zur Dämpfung von Pulsationen besteht in einem der Pumpe nachgeschaltetem Dämpfungselement [3]. Oft finden diese Dämpfer allerdings aufgrund des notwendigen Platzbedarfs und hoher Anforderungen an die Dynamik und Bandbreite der Dämpfung keine Anwendung in Ölkreisläufen der Mobilhydraulik.

Auch in der Natur kommt dem Transport von Flüssigkeiten eine entscheidende Bedeutung zu. Ab einer bestimmten Größe eines Organismus kann der Stofftransport nicht mehr allein durch Diffusion bewerkstelligt werden [4]. Dies hat im Laufe der Evolution dazu geführt, dass sich verschiedene Pumpprinzipien herausgebildet haben [5], welche als Vorbilder für die Verbesserung von technischen Verdrängerpumpen dienen können. Dabei lassen sich die Pumpprinzipien, wie auch in der Technik, in Verdränger und Strömungspumpen (fluiddynamische Pumpen) einteilen [6,7]. Beispiele für Verdrängerpumpen in der Natur sind die Speichelpumpe von Wanzen, die Blutsaugpumpe von Moskitos, das Herz von Vertebraten (Abb. 2) und der Jetantrieb von Kalmaren [6, 8-10]. Pumpen in der Biologie decken verschiedenste Aufgaben ab, sind oft hoch integriert und können, wie im Falle der Speichelpumpe der Wanze, sehr klein sein und Fluidvolumen im Mikroliterbereich bewegen [10]. Die Hauptaufgaben biologischer Pumpen liegen

im Stofftransport, der Nahrungsaufnahme sowie in der Lokomotion [6,8-11].

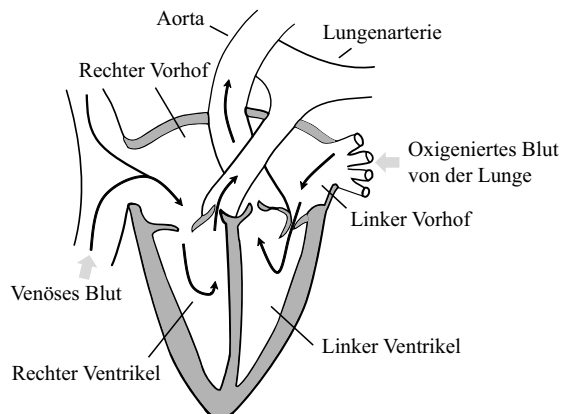


Abb. 2: Schemazeichnung eines menschlichen Herzens: Venöses Blut gelangt über den rechten Vorhof und den rechten Ventrikel in die Lungenarterie. Oxygeniertes Blut wird über den linken Vorhof und den linken Ventrikel durch die Aorta zum Körper hin gepumpt (verändert nach [12]).

Großes Übertragungspotenzial in Hinblick auf die Dämpfung von Pulsationen bietet vor allem das Herzkreislaufsystem von Vertebraten. Ähnlich wie bei einer technischen Pumpe, ist die Strömung in den Blutgefäßen nicht stationär, sondern pulsierend [13]. Die Besonderheit besteht darin, dass die Amplitude der Druckpulsationen durch die Nachgiebigkeit der arteriellen Gefäßwände reduziert wird [14]. Die Energie, die in einem Puls enthalten ist, wird in elastischen Fasern durch deren Längsdehnung zwischengespeichert (Aufbau potenzieller Energie) und zeitverzögert beinahe im vollen Umfang wieder an den Blutstrom abgegeben [14]. Dieses Prinzip wird als "Windkesselprinzip" bezeichnet und findet auch in der Technik Anwendung, um niederfrequente Schwingungen zu dämpfen (Hydrospeicher) [1,2]. Das Resultat ist ein stetigerer, gleichzeitig gesteigerter durchschnittlicher Volumenstrom, da bei jedem Herzschlag weniger Beschleunigungsarbeit geleistet werden muss [13]. Eine Besonderheit der Gefäße stellt dabei deren struktureller Aufbau dar. Die Gefäßwände enthalten neben dem Muskelgewebe sowohl hochelastische (Elastin), als auch hoch steife Fasern (Kollagen), die räumlich unterschiedlich angeordnet sind (Kompositmaterial) [6,14]. Während die elastischen Fasern bereits zu Beginn der Gefäßdilatation Zugspannungen aufnehmen, nehmen die Kollagenfasern durch ihre Zick-Zack-förmige Anordnung erst nach und nach Kräfte auf. Dies führt zu einem progressiven Steifigkeitsanstieg des Gefäßes, der lokale Aussackungen in den Gefäßen verhindert und so entscheidend zur funktionellen Sicherheit des Herz-Kreislaufsystems beiträgt [6,13]. Vergleichbare Dämpfungssysteme in der Hydraulik (Schlauchmembrandämpfer) arbeiten nach einem ähnlichen Prinzip, bestehen im Gegensatz dazu aber überwiegend aus einem elastischen Schlauch, welcher in einem mit Luft oder Stickstoff

gefüllten Rohr verankert ist [2,3].

Es besteht ein großes Potential durch den gezielten Einsatz nicht-linear elastischer Dämpfungselementen nach dem Vorbild der Gefäßwände der Aorta neue bio-inspirierte Ansätze für die Senkung von Förderstrompulsationen zu finden.

Literatur

- [1] H.J. Matthies, K.T. Renius, Springer, (2011)
- [2] D. Hoffmann, VDI-Forschungsheft 575, (1976)
- [3] J. Esser, Aachener Beiträge zum Kraftfahr- und Maschinenwesen, Band 10, (1996)
- [4] M. LaBarbera, S. Vogel, Am. Sci. 70, 54–60, (1982)
- [5] S. Vogel, Am. Sci. 82, 464–471, (1994)
- [6] S. Vogel, Princeton Univ Pr., (2003)
- [7] I.J. Karassik, J.P. Messina, P. Cooper, C.C. Heald, McGraw-Hill, (2008)
- [8] B.H. Kim, H.K. Kim, S.J. Lee, J. Exp.Biol. 214, 1163–1169, (2011)
- [9] E.J. Anderson, M.E. DeMont, J. Exp. Biol. 203, 2851–2863, (2000)
- [10] W. Nachtigall, Spinger, (2005)
- [11] K.R. Sutherland, L.P.Madin, Mar. Biol. 157, 755–764, (2010)
- [12] B.R. Munson, D.F. Young, T.H. Okiishi, John Wiley & Sons, (2010)
- [13] R.F. Schmidt, F. Lang, M.Heckmann, Springer, (2010)
- [14] R.E. Shadwick, J. Exp. Biol. 202, 3305–3313, (1999)

Functional principles of pulsation dampening in the vertebrate cardiovascular system as a role model for biomimetic positive displacement pumps

D. Bach^{1,2}, T. Masselter¹, T. Speck^{1,2,3}

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

²Freiburg Materials Research Center (FMF),

³Competence Network Biomimetic and BIONIKON e.V.

Project funding: Industry partner

A focus in this R&D-project lies on the bio-mimetic optimization of positive displacement pumps used in mobile hydraulics. This project aims at developing biomimetic concepts on how to dampen fluid pulsations in order to reduce the power consumption, acoustic emission and to increase the robustness of the pumps.

Pumps, based on the positive displacement principle, are widely being used in engineering (e.g. oil-hydraulics of industrial machines and construction machines as well as of utility vehicles and passenger cars). In a positive displacement pump the transport of fluid

is achieved by a periodical displacement of enclosed fluid-containing volumes [1]. Typical examples of positive displacement pumps include piston pumps (e.g. bicycle pump), gear- and vane pumps. The human heart represents also a positive displacement pump. Due to the required pressure and volume flow, controlled positive displacement pumps with a variable discharge volume are mostly being used in mobile hydraulics. By the application of controlled pumps it becomes possible to reduce the power consumption [1]. Nevertheless, positive displacement pumps have one fundamental disadvantage: due to their principle of work the delivered flow is not constant. The flow is pulsatile as a consequence of cyclic irregularities induced by the pump kinematics and functional pressure variations [1,2]. Fluid pulsations lead to pressure pulsations which affect the internal parts of the pump and the following components [1]. In this R&D-project the focus lies on the reduction of pressure pulsations in vane pumps.

One can distinguish between primary and secondary measures to reduce fluid pulsations [1,3]. While primary measures are utilized to decrease the fluid pulsations within the pump itself, secondary measures are implemented in regions subsequent to the pump [1-3]. A measure widely applied in hydraulics is the use of post mounted pulsations dampeners to reduce the amount of the fluid pulsations [3]. However, these types of damping devices are not often being used in mobile hydraulic applications due to package limitations and high demands regarding the dynamics and range of operation.

Since the movement of fluids plays a fundamental role in nature, numerous principles for moving fluids have emerged in the course of evolution [4,5]. By learning from these solutions, work principles could be derived to increase the performance of technical positive displacement pumps. As in engineering, the biological pumping systems can be divided into positive displacement pumps and fluid dynamic pumps [6,7]. Examples of positive displacement pumps in nature are the saliva pump of bugs, the blood-sucking mechanism of mosquitoes, the heart of vertebrates, and the jet propulsion of jellyfish [6,8-10]. Pumps in nature are highly integrated and serve different tasks. As in the case of the saliva pump of bugs, they can be very small and transport small amounts of fluid in the microliter range [10]. The main tasks of the pumping systems in nature consist of mass transport, food intake and of locomotion [6,8-11].

The circulatory system of vertebrates holds a high biomimetic potential towards dampening of pressure pulsations. As it is the case for vane pumps, the flow generated by the heart is not stationary but pulsatile [13]. However, the amplitude of the pressure pulses is drastically reduced due to the elastic compliance of the arterial vascular walls [14]. The energy of a pulse is stored elastically by straining of elastic fibres incorporated in the vessel walls. As the vessels recoil elastically most of the energy, stored in the wall, is

returned to the flow [14]. A similar principle is used in technical pumps to dampen low frequency vibrations (hydraulic accumulator) [1,2]. The compliance of the vessel walls helps in increasing the average flow rate and in delivering a more continuous blood flow [13]. A special feature of the vessels is their structural composition. Apart from muscle tissue and other tissue cells, the walls of the arteries consist of highly elastic elastin fibres and very stiff collagen fibres arranged in a complex pattern [6, 14]. While the elastic fibres are being stressed right from the beginning of dilatation, the collagen fibres which are arranged in a zig-zag pattern first need to be unfolded. This leads to a progressive increase of the wall stiffness under stress which reduces the risks of local aneurysms. Therefore the non-linear material properties of the vessel walls are responsible for the functional safety of the circulatory system [6,14]. Comparable systems in technical hydraulics make use of a similar principle (flex-tube dampers). These dampers mostly consist of an elastic tube anchored in a ridged metal tube filled with air or nitrogen [2,3].

The abstraction of the functional principles regarding the dampening of pressure pulsations in the circulatory system of vertebrates offers a high potential to develop innovative bio-inspired technical solutions for the reduction of fluid pulsations.

Kletterpflanzen als Ideengeber für bionische Haft- und Verankerungssysteme: Struktureller Aufbau der Haftpads von *Passiflora discophora*

H. F. Bohn¹, F. Günther¹, T. Speck^{1,2}

¹Plant Biomechanics Group Freiburg, Botanischer Garten, Fakultät für Biologie, Universität Freiburg und Freiburger Materialforschungszentrum (FMF),

²Kompetenznetz Biomimetik und BLOKON e.V.

Projektförderung: BMBF

EINLEITUNG

Ziel dieses Forschungsprojekts ist die Aufklärung der Funktionsprinzipien der Haft- und Verankerungssysteme von Kletterpflanzen und die Beurteilung ihrer technischen Übertragbarkeit in bionische Haftsysteme. Hierbei galt unser Interesse in den letzten Jahren vor allem zwei Haftsystemen: Haftwurzeln [1,2] und Haftpads [3-5]. Durch Untersuchung verschiedener Pflanzenarten sollen die charakteristischen Funktionsprinzipien beider Systeme aufgeklärt und Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede zwischen Haftwurzeln und Haftpads identifiziert werden. Ein aktueller Forschungsschwerpunkt sind die Haftpads der Passionsblume *Passiflora discophora*. Die Besonderheit am Haftsystem dieser Passionsblumen-

Art ist seine ausgeprägte Adaptivität. Auf ebenen Flächen bilden sich scheibenförmige Haftpads, während bei Substraten mit Kavitäten eine Verankerung in diesen Kavitäten durch vollständiges Ausfüllen mit Pflanzengewebe stattfindet. Die Entwicklung der Haftpads und deren struktureller Aufbau wurden mittels mikroskopischer Methoden eingehend untersucht. Zur Aufklärung der zugrunde liegenden Form-Struktur-Funktions-Prinzipien werden die Ergebnisse mit vorhergehenden Untersuchungen an den Haftsystemen des Wilden Weins [4] und des Affenkamms [5] verglichen.

ERGEBNISSE

An jungen Trieben von *Passiflora discophora* bilden sich mehrere Zentimeter lange, filigrane Ranken, die durch Circumnutationsbewegungen in Kontakt mit einem geeigneten Substrat kommen. Die in mehrere Einzeläste aufgespaltenen Ranken verhaken sich mit ihren hakenförmigen Spitzen an Unebenheiten des Substrates. Auf der konvexen Seite der Rankenspitzen beginnt sich ein Gewebe aus papillenförmigen Zellen zu bilden, das in den kommenden zwei bis fünf Wochen zum eigentlichen Haftpad heranwächst (Abb. 1).

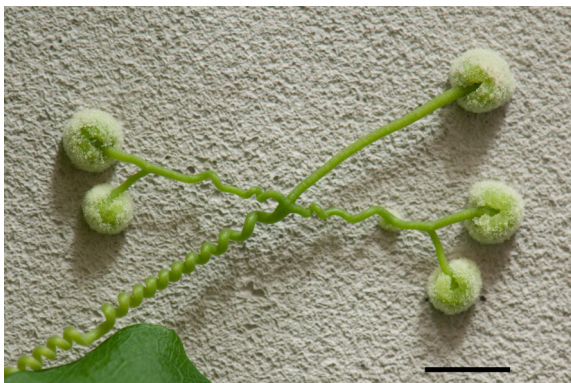


Abb. 1: Haftranke von *Passiflora discophora* an einer rauen Zementoberfläche. Sechs Wochen alte, ausgewachsene Ranke mit terminalen Haftpads und spiralisierten Rankenachsen. Maßstabsbalken 5 mm.

Innerhalb der ersten vier Tage nach dem initialen Kontakt findet darüber hinaus eine Spiralisierung der Rankenachsen statt (Abb. 1). Die spiralisierten Rankenachsen dienen primär als dämpfendes Element, was bei Bewegung der Sprossachse z.B. durch Wind eine überkritische Belastung der Haftpads verhindert. Darüber hinaus hat die Elastizität der Rankenachsen und die Anordnung der Haftpads zur Folge, dass im Falle einer Zugbelastung der Ranke, die Zugkraft ungleichmäßig auf die Haftpads verteilt wird und so ein gleichzeitiges Versagen aller Haftkontakte verhindert wird. Diese „fail-save“ Strategie findet sich ebenfalls beim Wilden Wein [3].

Für den Haftkontakt zum Substrat spielt das aus papillenförmigen, langgestreckten Zellen bestehende äußere Haftpadgewebe eine entscheidende Rolle. Während der Haftpadbildung teilen sich die Zellen

in der Peripherie (apikal), so dass junge, kleinlumige Zellen in direkten Kontakt mit dem Substrat kommen. Aufgrund ihrer geringen Größe können die Zellen einen idealen Formschluss zum Substrat herstellen und dringen auch in kleinste Risse und Hohlräume ein (Abb. 2a,b). Der primäre Haftmechanismus basiert damit auf einer mechanischen Verzahnung auf der Mikroebene, welche auf einer möglichst großen Kontaktfläche realisiert wird. Darüber hinaus zeigen die aktuellen Ergebnisse, dass eine Substanz in der Kontaktzone sezerniert wird, die möglicherweise als Kleber fungiert und den Haftkontakt verbessert (gelb gefärbter Bereich, Abb. 2b). Neben dem Wachstum des äußeren Haftpadgewebes finden auch im Inneren Wachstumsprozesse statt. Insbesondere der aus steifen und zugfesten Faserzellen bestehende Zentralteil vergrößert sich kegelförmig (Abb. 2a). Hierdurch wird möglicherweise eine auf die Rankenachse wirkende Zuglast so innerhalb des Pads verteilt, dass sie gleichmäßig in die Kontaktzone zum Substrat eingeleitet wird.

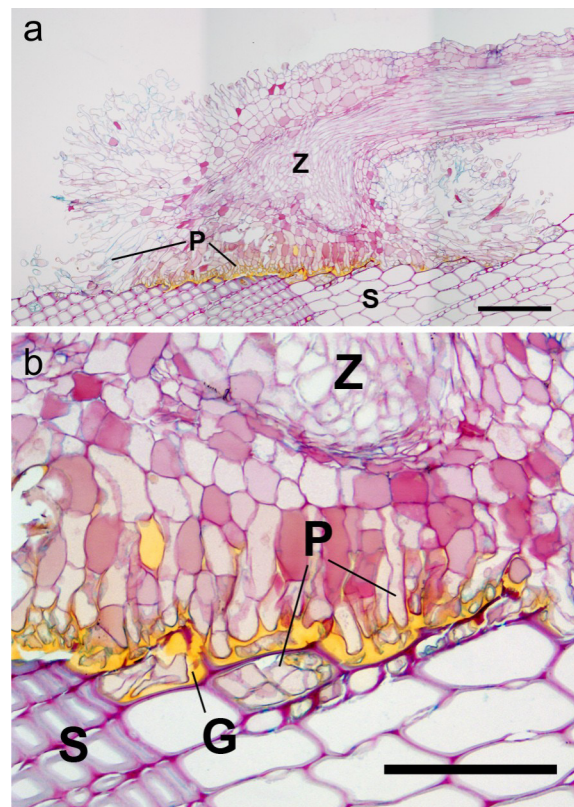


Abb. 2: Querschnitt durch ein ausgewachsenes Haftpad von *Passiflora discophora* angehaftet auf Kiefernholz (S). a) Gesamtansicht des Haftpads mit papillösen Zellen (P), die das periphere Haftpadgewebe und die Kontaktzone bilden. Innenliegend das zentrale Leit- und Festigungsgewebe (Z) welches kegelförmig ausgewachsen ist. b) Detail der Kontaktzone mit senkrecht zum Substrat orientierten und die Hohlräume im Substrat ausfüllenden papillösen Zellen (P). Diese Zellen sind in eine von der Pflanze sezernierte Substanz (gelb gefärbter Bereich, G) eingebettet, die möglicherweise als Kleber fungiert. Schnitte gefärbt

mit FCA. Maßstab in a: 200 µm in b: 100 µm.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Bei den bisher untersuchten Kletterpflanzenarten mit Haftpads sind Gemeinsamkeiten feststellbar, die auf allgemeine Funktionsprinzipien schließen lassen. Beim Wilden Wein, dem Affenkamm und *Passiflora discophora* etablieren papilleöse Zellen den Kontakt zum Substrat und bilden durch ihre hohe Adaptivität einen idealen Formschluss aus. Beim Wilden Wein und *P. discophora* wird zusätzlich eine Substanz in die Kontaktzone sezerniert, wodurch der Formschluss weiter verbessert wird. Ob diese Substanzen bei beiden Arten auch chemisch verwandt sind, gilt es noch zu klären. Neben der Qualität des Kontaktes zum Substrat ist vor allem die Kontaktfläche für die Gesamthaftkraft eines Haftpads entscheidend. Durch das kallusartige und opportunistische Wachstum des Haftpadgewebes können sich die Haftsyste-me von *P. discophora* und des Affenkamms auch an Untergrün-de mit Kavitäten optimal anpassen. Die Haftpads des Wilden Weins sind hingegen nicht in der Lage sich in Kavitäten zu verankern.

Im nächsten Schritt soll nun die Mechanik der Anhaf-tung von *P. discophora* näher charakterisiert werden. Dabei ist von besonderem Interesse, inwiefern die Rauheit des Substrates Einfluss auf die Gesamthaft-kraft hat und ob die innere Struktur des Haftpads für eine gleichmäßige Spannungsverteilung sorgen kann.

Literatur

- [1] Melzer, B.; Steinbrecher, T.; Seidel, R.; Kraft, O.; Schwaiger, R. & Speck, T. (2010). *J. R. Soc. Inter-face*. 7: 1383-1389
- [2] Melzer, B.; Seidel, R.; Steinbrecher, T. & Speck, T. (2012). *J. Exp. Bot.* 63: 191-201
- [3] Steinbrecher, T.; Danninger, E.; Harder, D.; Speck, T.; Kraft, O. & Schwaiger, R. (2010). *Acta Biomater.* 6: 1497-1504
- [4] Steinbrecher, T.; Beuchle, G.; Melzer, B.; Speck, T.; Kraft, O. & Schwaiger, R. (2011). *Int. J. Plant. Sci.* 172: 1120-1129
- [5] Seidelmann, K.; Melzer, B. & Speck, T. (2012). *Am. J. Bot.* 99: 1737-1744

Climbing plants as model systems for biomimetic attachment systems: structural composition of the adhesive pads of *Passiflora discophora*

H. F. Bohn¹, F. Günther¹, T. Speck^{1,2}

¹Plant Biomechanics Group Freiburg, Botanic Garden, Faculty of Biology, University of Freiburg and Freiburg Materials Research Center (FMF),

²Competence Network Biomimetik and BIODON e.V.

Project funding: Federal Ministry of Education and Research (BMBF)

INTRODUCTION

It is the aim of our research to identify the functional principles of attachment systems of climbing plants and to evaluate their potential for a transfer into bio-inspired technical attachment systems. During the last years our studies concentrated on two types of attachment systems: attachment roots [1,2] and adhesive pads [3-5]. By analysing different plant species we aim to identify the characteristic similarities and differences between both systems. Current focus of our research are the adhesive tendrils of the passion flower *Passiflora discophora*. The adhesive pads of *P. discophora* are especially adaptive. They form disc shaped pads on flat surfaces, while on sub-strates with cavities they anchor by completely fill-ing up the cavity with pad tissue. Using microscopic methods the development and structural composition of the adhesive pads was studied. The results are compared with previous research on the attachment systems of Boston ivy [4] and monkey's comb [5].

RESULTS

The filiform tendrils of *Passiflora discophora* get into contact with a substrate by performing circumnuta-tion. The hookshaped tips of the branched tendrils interlock with irregularities of the substrate. Upon contact papillate cells start to emerge on the convex side of the tendril tip. These epidermal cells grow for two to five weeks and form the major part of the adhe-sive pad (Fig. 1). Additionally the tendril axes perform freecoiling establishing a damping system which pro-protects the adhesive pads from overcritical loads.

Fig. 1: Adhesive tendril of *Passiflora discophora* at-tached on a rough concrete surface. Six week old fully grown tendril with adhesive pads and coiled tendril axes. Scale bar 5 mm

The papillate cells mentioned above play a crucial role for the attachment. They show apical growth en-abling them to form an optimal form closure with the substrate and furthermore to grow even into minute fissures and gaps of the substrate (Abb. 2a,b). Thus the primary attachment mechanism is based on me-chanical interlocking on the microscale. Furthermore we found an extracellular substance in the contact zone between pad and substrate, which probably

acts as a glue (yellow stained region, Abb. 2a,b). Apart from the epidermal tissue further growth can be observed in the central vascular tissue. In fully differentiated pads this tissue becomes coneshaped. This shape might be beneficial for evenly distributing mechanical stress within the pad tissue.

Fig. 2: Transversal section of a fully grown adhesive pad of *Passiflora discophora* attached to pine wood (S). a) complete pad. b) detail of the contact zone. The papillate cells (P) are orientated perpendicular to the substrate closely resembling the surface topography. Furthermore cells grow into cavities of the substrate. Cells are embedded in a secreted extracellular substance (stained yellow, G). Scale in a: 200 μm and in b: 100 μm

OUTLOOK

Future research on *Passiflora discophora* will focus on the mechanical properties of the adhesive pads and tendrils. We are especially interested whether the surface roughness of the substrate influences the attachment strength and whether the internal structure of the adhesive pads is optimised for an homogeneous distribution of mechanical stress.

Selbstreparatur bei Pflanzen, die unter extremen ökologischen Bedingungen wachsen

A. Cegna^{1,2}, C. Paul-Victor^{1,2}, T. Speck^{2,3,4},
O. Speck^{1,4}

¹Plant Biomechanics Group Freiburg, Botanischer Garten, Fakultät für Biologie, Universität Freiburg,

²Freiburger Materialforschungszentrum (FMF),

³Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT),

⁴Kompetenznetz Biomimetik und BIONIKON e.V.

Projektförderung: 7. EU-Rahmenprogramm,
Marie Curie Initial Training Network

Dieses Projekt ist Teil des europäischen Marie Curie Trainingsnetzwerkes "Self-Healing Material: from Concepts to Market" (SHeMat). Hauptziel dieses Projektes ist es, Wundversiegelungs- und Wundheilungsprozesse von Pflanzen zu analysieren, die unter extremen Umweltbedingungen wachsen.

Im Laufe der Evolution haben Pflanzen und Tiere verschiedene Strategien für das Versiegeln und Heilen von Wunden entwickelt. Gerade Pflanzen, die unter extremen Umweltbedingungen wachsen, stehen unter besonders hohem Selektionsdruck hinsichtlich der Entwicklung effektiver Selbstreparaturprozesse. Daher kann erwartet werden, dass verschiedene Funktionsprinzipien entlang eines Gradienten abio-

tischer Umweltbedingungen von heiß-trockenen und kalt-trockenen über gemäßigte bis hin zu überfluteten Standorten gefunden werden können. Diese Funktionsprinzipien sind die Grundvoraussetzung für die Entwicklung innovativer bio-inspirierter technischer Materialien mit selbstheilenden Eigenschaften.

Da es keine allgemeingültige Übereinkunft darüber gibt, wie extreme Umweltbedingung zu definieren sind, sollen im Zuge dieses Projekts zunächst relevante Umweltbedingungen in Form abiotischer Faktoren identifiziert und charakterisiert werden. Bei Pflanzen können Umweltstandorte dann als extrem bezeichnet werden, wenn ein Umweltfaktor oder auch mehrere über- oder unterrepräsentiert sind, so dass nur Organismen mit speziellen Anpassungen an diesem Standort leben können [1]. In der Natur kommen Faktoren wie z. B. Dürre, Hitze, Salzgehalt, starker Wind und Überschwemmungen allerdings nie einzelnen, sondern immer in Kombination vor [2].

In einem breit angelegten Screening Prozess haben sich die Pflanzengattungen *Rumex* (Ampfer) aus der Familie der Knöterichgewächse (Polygonaceae) und *Mentha* (Minze) aus der Familie der Lippenblütengewächse (Lamiaceae) als sehr erfolgsversprechende Modellpflanzen herauskristallisiert, da ihre verschiedenen Arten an den jeweiligen natürlichen Standorten entlang solcher Umweltgradienten wachsen (z. B. von semi-arid nach semi-aquatich). Diese Herangehensweise ermöglicht vergleichende Untersuchungen zur Selbstreparatur sowohl innerhalb einer Gattung als auch zwischen zwei verschiedenen Familien.

Um die unterschiedlichen Strategien zur Selbstreparatur nach Verletzungen in Beziehung zu den jeweiligen Umweltbedingungen setzen zu können, sollen in Versuchsreihen die Veränderungen morphologisch-anatomischer und biomechanischer Eigenschaften an nahe verwandten Arten der Gattungen *Rumex* bzw. *Mentha*, die entlang eines Umweltgradienten wachsen, untersucht und quantitativ analysiert werden. Die Ergebnisse hinsichtlich unterschiedlicher Parameter aus den Versuchsreihen können anschließend statistisch ausgewertet und verglichen werden.

Erste Studien wurden am Schild-Ampfer (*Rumex scutatus*), der an heiße, aride Bedingungen angepasst ist, und an der Wasserminze (*Mentha aquatica*), einer Sumpfpflanze, durchgeführt. Die Pflanzen wurde mit einem ca. 400 μm tiefen Schnitt entweder in Längs- oder in Querrichtung zum Stamm mit einer scharfen Rasierklinge verletzt. Nach 4 Wochen wurde die Anatomie der Wundregion untersucht (Abb. 1) und mit unverletzten Kontrollpflanzen verglichen. Als gemeinsames Merkmal konnte bei allen Pflanzenspezies in der Wundregion die Bildung einer Grenzschicht aus lipophilen Substanzen wie z.B. Kutin und Suberin in den Zellwänden beobachtet werden. Wie allgemein bekannt ist, bilden kutinisierte, suberinisierte und lignifizierte (verholzte) Gewebe eine wich-

tige physiologische Grenzschicht, die als Schutzbarriere gegen Wasser- und Nährstoffverlust agiert und vor Strahlung und Pathogene schützt [3,4]. Darüber hinaus stärkt und versteift Lignin die sekundären Zellwände [5]. Eine spezifische Ligninanfärbung (Phloroglucin und Salzsäure) zeigte bei *Rumex scutatus* eine intensive Verholzung an der Grenzschicht in der Wundregion sowohl bei Verletzungen in Längs- als auch in Querrichtung. Bei *Mentha aquatica* konnte keine Lignifizierung im Wundbereich nachgewiesen werden. Nach Verletzungen quer zum Stamm wurde sowohl bei *Rumex scutatus* als auch bei *Mentha aquatica* eine intensive Reaktion beobachtet, bei der es oberhalb und unterhalb der Wunde zu einer starken Zellproliferation kam. Keine der bisher getesteten Versuchspflanzen zeigte jedoch einen vollständigen Wundverschluss.

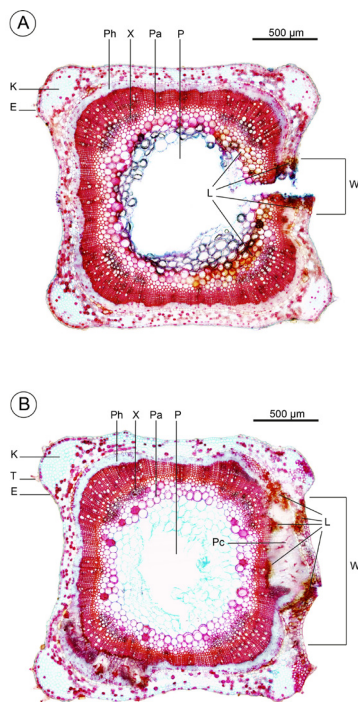


Abb. 1: Stängel-Querschnitte von *Mentha aquatica*, gefärbt mit FCA (Fuchsin-Chrysoidin-Astrablau). Verletzung in (A) Längsrichtung und (B) Querrichtung des Stängels; E: Epidermis, K: Kollenchym, L: lipophile Substanzen, P: Markhöhle, Pa: Parenchym, Pc: proliferierende Zellen, Ph: Phloem, T: Trichome, W: Wundregion, X: Xylem

Im Rahmen weiterer Versuchsreihen werden das Wundgewebe und die in ihm enthaltenen lipophilen Verbindungen genauer charakterisiert. Quantitative Analysen zur Anatomie und Biomechanik werden Aufschluss geben über die Veränderungen verletzter Pflanzen im Vergleich zu unverletzten Kontrollpflanzen.

Das Projekt liefert grundlegende Erkenntnisse über die Selbstreparaturmechanismen von Pflanzen, die

an extreme Standortbedingungen angepasst sind. Diese Erkenntnisse sind sowohl für die biologische Grundlagenforschung als auch für innovative biomimetische Anwendungen bei der Entwicklung von selbstreparierenden Materialien und Strukturen, die auch unter extremen Umweltbedingungen verwendet werden können, von essentieller Bedeutung.

Literatur

[1] Parolin, P. (2013): Functional diversity of plant physiology on extreme sites. *J. Plant Biochem. Physiol.* 1:e112.
 [2] Mittler, R.(2006): Abiotic stress, the field environment and stress combination. *Trends in Plant Science* 11(1): 11-19.
 [3] Franke, R. et al. (2005): Apoplastic polyesters in Arabidopsis surface tissues. A typical suberin and a particular cutin. *Phytochemistry* 66: 2643-2658.
 [4] Evert, R. F. (2006): *Esau's Plant Anatomy*. Third Ed. A John Wiley & Sons, Inc.
 [5] Martone, P. T. (2009): Discovery of lignin in seaweed reveals convergent evolution of cell-wall architecture. *Current Biology* 19: 169–175.

Self-repair of plants growing under extreme ecological conditions

A. Cegna^{1,2}, C. Paul-Victor^{1,2}, T. Speck^{2,3,4}, O. Speck^{1,4}

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

²Freiburg Materials Research Center (FMF),

³Freiburg Center for Interactive Materials and Bio-inspired Technologies (FIT)

⁴Competence Network Biomimetics and BIOKON e.V.

Project funding: European Commission (7th Framework Programme), Marie Curie Initial Training Network

This project is part of the European Marie Curie Initial Training Network for „Self-Healing Material: from Concepts to Market“ (SHeMat). The main aim of this study is to analyse the wound-sealing and wound-healing processes in plants growing under extreme ecological conditions in order to specify novel mechanisms of self-repair.

Over the course of evolution plants and animals have evolved different strategies for sealing and healing wounds. In order to cope with the harsh environmental stress, plants growing in extreme ecological conditions are under especially high selective pressure on the development of effective self-repairing mechanisms. Therefore a variety of different functional principles can be expected following a gradient of abiotic ecological conditions (e.g. from hot-dry or cold-dry to flooding). These functional principles are a prerequisite

site for the development of future biomimetic materials with self-repairing properties.

First, as there is no general agreement on how to define an extreme environment, the term has to be characterised in the framework of this project subject (i.e. abiotic factors). For plants, extreme environments can be considered as sites in which one factor or more are over or under represented in a manner that the organisms can live there only if they possess special adaptations [1]. In natural environments stress factors such as drought, heat, salinity, high wind, freezing and flooding are never isolated and always occurring in combination [2]. In order to explore the different self-repair strategies related to extreme conditions, trait variation along environmental gradients will be analysed (e.g. from semi-aquatic to semi-arid environments).

Second, two systematic genera of promising model plants (*Rumex* and *Mentha*) having species growing across environmental gradients have been screened and selected. This project will allow comparison of self-repair mechanisms within clusters of species belonging to the same genus and comparison between the clusters belonging to different families.

Third, the selected model plants will be quantitatively analysed (1) for their self-repairing properties and dynamics of the self-repairing process, (2) for their biomechanical properties and performance after damage, and (3) for their morphology and anatomy changes over the course of self-repair. The analysis of the model plants will provide a valuable comparison of different self-repair strategies between the different extreme environmental conditions, and between the different plant groups (within and between clusters). These quantitative structural and functional analyses will provide detailed understanding of the underlying principles of self-repairing processes under extreme conditions.

Preliminary studies have been carried out on *Rumex scutatus* (adapted to hot-dry) and *Mentha aquatica* (adapted to flooding). These plants have been injured along the stem in longitudinal and in transversal direction with a sharp razor blade (around 400µm depth). After four weeks the anatomy of the wound region has been analysed (Fig. 1) and compared with control plants. The common feature observed in all the plant species and types of wound is the formation of a boundary layer by deposition of lipophilic substances (as cutin and suberin) on the cell walls in the wound region. As already well-known, cutinised, suberized and lignified cell walls form physiological important plant environment interfaces as they act as barriers limiting water and nutrient loss and protect from radiation and invasion by pathogens [3,4]. Moreover, lignin stiffens and strengthens secondary cell walls [5]. A specific lignin staining (phloroglucin and hydrochloric acid) has revealed an intense lignification in the boundary layer of the wound region in both

types of injuries tested on *Rumex scutatus*. No lignification has been found in *Mentha aquatica* injuries. In stems with transversal cuts as well in *Rumex scutatus* as in *Mentha aquatica* an intense reaction involving cell proliferation above and below the injury has been observed. In all samples tested so far no total wound closure has occurred.

In the following experiments the new growing tissues and the lipophilic compounds will be characterised in more detail. Quantitative analysis of the anatomy of the wound region will be performed, and biomechanical tests will be carried out to describe how the structural properties of injured plants differ from the controls.

Besides detailed new insight in fundamental knowledge of quantitative structural and functional wound repair in plants, these studies will provide a valuable source of bio-inspiration to transfer into innovative biomimetic self-repairing materials that may function under harsh environmental conditions.

Fig. 1: Cross-sections from *Mentha aquatica* stems stained with FCA (Fuchsin-Chrysoidin-Astrablau). Wound in (A) longitudinal and (B) transversal direction of the stem; E: Epidermis, K: Collenchyma, L: lipophilic compounds deposition, P: Pith cavity, Pa: Parenchyma, Pc: Proliferating cells, Ph: Phloem, T: Trichome, W: Wound region, X: Xylem

Selbstreparatur von Pflanzenfasern als Vorbild für selbstheilende faserverstärkte Verbundwerkstoffe

C. Paul-Victor^{1,2}, A. Cegna^{1,2}, K. Schmauder¹,
T. Speck^{1,2,3,4}, O. Speck^{1,4}

¹Plant Biomechanics Group Freiburg, Botanischer Garten, Fakultät für Biologie, Universität Freiburg,

²Freiburger Materialforschungszentrum (FMF),

³Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT),

⁴Kompetenznetz Biomimetik und BIONIKON e.V.

Projektförderung: 7. EU-Rahmenprogramm,
Marie Curie Initial Training Network

Dieses Projekt ist Teil des europäischen Marie Curie Trainingsnetzwerkes "Self-Healing Material: from Concepts to Market" (SHeMat). Hauptziel des vorgestellten Projekts ist es, die Selbstheilungsprozesse verschiedener Pflanzenfasern sowohl unter anatomischen als auch unter biomechanischen Gesichtspunkten quantitativ zu analysieren und hinsichtlich ihres Übertragungspotentials auf bio-inspirierte Anwendungen zu charakterisieren.

Untersuchungsgegenstand dieser Studie sind die zwei am häufigsten vorkommenden Pflanzenfasern: Das Kollenchym und das Sklerenchym. Das Kollenchym ist das Hauptfestigungsgewebe lebender Organe und besteht aus lebenden langgestreckten Zellen mit dehnungsfähigen Zellwänden. Das Sklerenchym hingegen besteht fast immer aus abgestorbenen Zellen mit festen, nicht dehnfähigen Zellwänden und ist in den Teilen der Pflanze zu finden, deren Wachstum abgeschlossen ist [1,2,3].

In einer ersten Studie wurden die Stängel des Echten Herzgespanns (*Leonurus cardiaca* L.), einer krautigen Pflanze aus der Familie der Lippenblütengewächse (Lamiaceae), mit Hilfe einer Rasierklinge verletzt. Mit den verletzten Pflanzen und unverletzten Kontrollpflanzen wurden mechanische Tests (3-Punkt-Biegung) durchgeführt, anschließend die Querschnitte der Pflanzenstängel gefärbt und Form und Gewebeverteilung quantitativ analysiert, so dass eine statistische Auswertung der mechanischen und anatomischen Unterschiede möglich wurde [4]. Nach drei Wochen zeigten die Stängel im Wundbereich eine Akkumulation von lipophilen Verbindungen, jedoch keine Ligninbildung (Verholzung). Die ursprüngliche räumliche Anordnung der Kollenchymfasern konnten nicht wieder hergestellt werden (Abb. 1). Im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften zeigten die verletzten Stämme eine um 57% verringerte Biegesteifigkeit, sowie einen 43% niedrigen Wert für den Young Modulus im Vergleich zu den unverletzten Kontrollpflanzen. Wundverschluss- und Wundheilungsmechanismen sicherten das Überleben der Pflanze, jedoch konnten weder die mechanischen Eigenschaften noch die anatomische Struktur vollständig wiederhergestellt werden.

In einer zweiten Studie wurden Flachs-Pflanzen (*Linum usitatissimum* L.) aus der Familie der Leingewächse (Linaceae) untersucht (Abb. 2A). In der Stängelperipherie findet man mehrere Zentimeter lange Bastfasern aus nicht verholzten Sklerenchymbündeln [5,6]. Sowohl bei Verletzung parallel als auch quer zu den Fasern zeigte sich nach vier Wochen eine lokale Ligninbildung (Verholzung) im Wundbereich. Verletzungen parallel zu den Fasern führten nur zu lokalen Gewebereaktionen (Abb. 2B), während Verletzungen quer zu den Fasern zu einer starken Wundgewebebildung bis zum vollständigen Verschluss der Wunde führten.

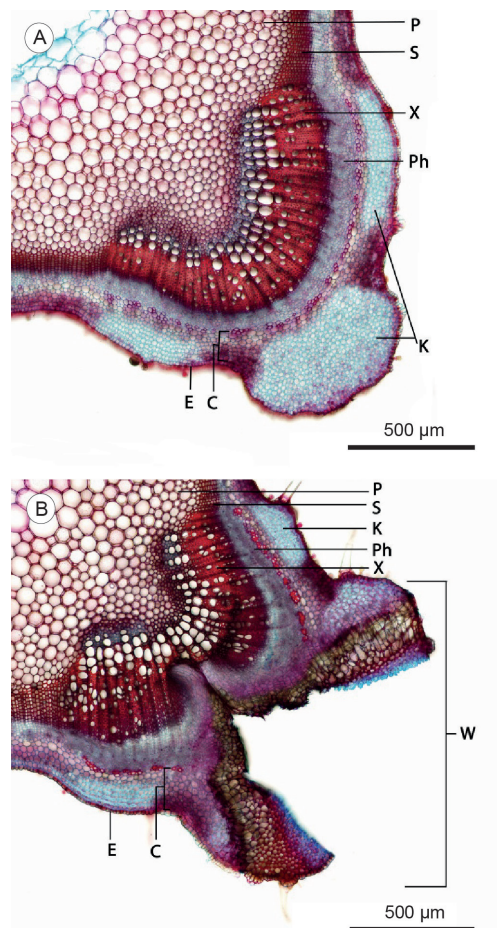


Abb. 1: Stängel-Querschnitte von *Leonurus cardiaca* gefärbt mit FCA (Fuchsin-Chrysoidin-Astrablau). (A) unverletzte Kontrollpflanze. (B) Pflanzenstängel mit faserparalleler Verletzung zeigt eine Akkumulation von lipophilen Verbindungen in der Wundregion (braun angefärbt); C: Rinde, E: Epidermis, K: Kollenchym, M: Markhöhle, P: Parenchym, Ph: Phloem, T: Trichom, S: Sklerenchym, W: Wundregion, X: Xylem Aufgrund dieser vielversprechenden Ergebnisse mit Vertretern der Gattung *Linum* sollen in der nächsten Wachstumsperiode zwei weitere *Linum*-Arten mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften näher untersucht werden.

Zum einen liefern diese ersten Ergebnisse eine Grundlage für das Verständnis, welchen Effekt Fasererletzungen auf die mechanischen Eigenschaften des Stängels haben. Durch die Analyse der Wiederherstellung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zeitdauer nach der Verletzung kann die Effizienz der Selbstreparatur beschrieben werden. Die ausgewählten Versuchspflanzen dienen als Modell für eine Übertragung der gefundenen Reparaturmechanismen in technische Anwendungen.

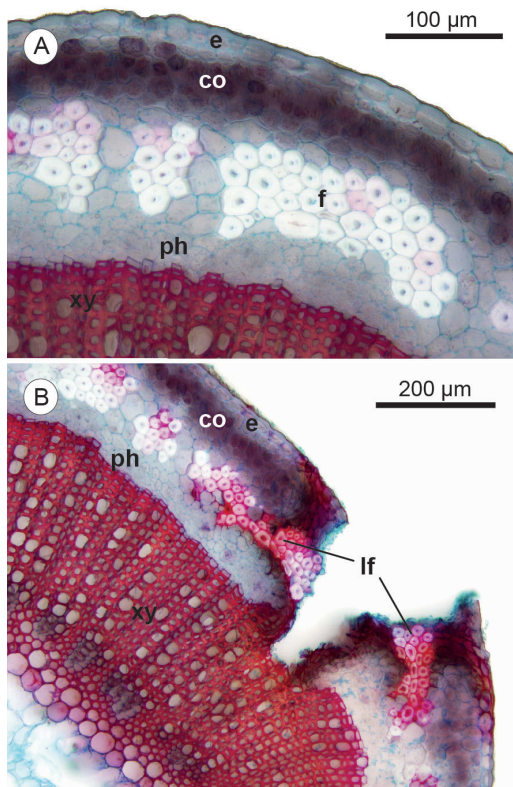


Abb. 2: Stängel-Querschnitte von *Linum usitatissimum* gefärbt mit FCA (Fuchsin-Chrysoidin-Astrablau). (A) unverletzte Kontrollpflanze mit nicht verholzten Sklerenchymbündeln. (B) Pflanzenstängel mit faserparalleler Verletzung zeigt in der Wundregion eine lokale Verholzung (rot angefärbt); co: Rinde, e: Epidermis, f: Fasern, lf: verholzte Fasern, ph: Phloem, xy: Xylem

Zum anderen wird die morphologisch-anatomische und biomechanische Analyse (a) wie die Fasern verletzt und repariert werden, (b) wie viel Material wo in den verletzten Organen verteilt wird und (c) wie dies die mechanischen Eigenschaften beeinflusst ein entscheidender Schritt sein, zum Verständnis der zugrundeliegenden Funktionsprinzipien der Reparatur von Fasern und faserverstärkten Geweben.

Das Projekt liefert grundlegende Erkenntnisse über die Selbstreparaturmechanismen in Pflanzenfasern, welche sowohl für die biologische Grundlagenforschung als auch für innovative biomimetische Anwendungen bei der Entwicklung von selbstreparierenden faserverstärkten Verbundwerkstoffen von essentieller Bedeutung sein werden.

Literatur

- [1] Evert, R.F. (2006): *Esau's Plant Anatomy, Meristems, Cells, and Tissues of the Plant Body: their Structure, Function, and Development*. Third Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
 [2] Taiz, L. & Zeiger, E. (2010): *Plant Physiology*. Fifth Ed. Sunderland, Sinauer & Associates, Inc.
 [3] Leroux, O. (2012): Collenchyma: a versatile me-

chanical tissue with dynamic cell walls. *Ann. Bot.*, 110:1083-1098.

[4] Schmauder, K. (2013): *Selbstreparatur von Pflanzenfasern: Anatomie und Biomechanik*. (Bachelorarbeit Universität Freiburg, unveröffentlicht).

[5] Esau, K. (1943): Vascular differentiation in the vegetative shoot of *Linum*. III. The origin of the bastfibers. *Am. J. Bot.* 30: 579-586.

[6] Gorshkova, T.A., Sal'nikov, V.V., Chemikosova, S.B., Ageeva, M.V., Pavlencheva, N.V. & van Dam, J.E.G. (2003): The snap point: a transition in *Linum usitatissimum* bastfiber development. *Ind. Crops & Products*. 18:213-221.

Self-repair of plant fibres as a role model for self-healing fibre-reinforced composites

C. Paul-Victor^{1,2}, A. Cegna^{1,2}, K. Schmauder¹,
T. Speck^{1,2,3,4}, O. Speck^{1,4}

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

²Freiburg Materials Research Center (FMF),

³Freiburg Center for Interactive Materials and Bio-inspired Technologies (FIT)

⁴Competence Network Biomimetics and BIOKON e.V.

Project funding: European Commission (7th Framework Programme), Marie Curie Initial Training Network

This project is part of the European Marie Curie Initial Training Network for „Self-Healing Material: from Concepts to Market“ (SHeMat). The main aim of this project is to analyse self-repair processes of various fibres in plants with an approach on the interface of biomechanics and anatomy, and the aim to characterize the potential for bio-inspired applications.

Objects of investigation are the two most frequently found plant fibres: collenchyma and sclerenchyma. Collenchyma fibres are the main supporting tissues of growing organs made of elongated living cells with dynamic cell walls. Sclerenchyma fibres mainly consist of dead cells with non-extensible rigid cell walls and are found in parts of the plant where cell expansion ceases [1,2,3].

In a preliminary study, wounded and control stems of *Leonurus cardiaca* L. (Lamiaceae) were analysed on both anatomical and mechanical aspects [4]. After three weeks the injured collenchyma stem tissues showed lipophilic compound accumulation around the wound without lignification. The injured collenchyma fibres could not be restored (fig 1). The mechanical properties of the wounded stems showed a 57% reduction in flexural stiffness and a 43% reduction in the structural Young's modulus compared

Highlights

to the control plants. The wound sealing and healing mechanisms ensured the plant survival but the mechanical properties and anatomical structure were not fully restored.

In a second stage, *Linum usitatissimum* L. plants (Linaceae) known for their bast fibres were studied. These fibres are made of non-lignified sclerenchyma bundles [5,6] distributed in the stem periphery (fig 2A). Wound reaction were investigated both with perpendicular and parallel damages to the *Linum* fibres. Both treatments showed a local lignification of the wound sclerenchyma bundles four weeks after the wounding. The fibre-parallel damage resulted in a local reinforcement (fig 2B). The wound perpendicular to the fibres resulted in a striking stem growth closing the wound.

Following these interesting preliminary results from the promising *Linum* model plants, two additional *Linum* varieties showing different biomechanical properties will be investigated in the next growing season.

First, the results will establish the effect of fibre damages on the mechanical properties (analysis through time of properties relevant for restoring mechanical performance) of the two model plants that are potential role models for technical applications.

Second, the analysis of morphology, anatomy, and biomechanics of (a) how the fibres are damaged and repaired, (b) how much material is allocated where in the damaged organs, and (c) how does this influences mechanical performance will be an important step in discovering exactly the underlying principles of self-repair in fibres themselves and fibre-reinforced composite materials.

The results of this project will provide fundamental knowledge for self-repairing mechanisms in plant fibres providing information relevant to basic re-search and to biomimetic innovations for constructing technical self-healing fibre-reinforced composites.

Fig. 1: Details of cross-section from *Leonurus cardiaca* stems stained with FCA (Fuchsin-Chrysoïdin-Astrablau). (A) Control stem showing collenchyma fibres. (B) Wounded stem with a fibre-parallel cut showing lipophilic compounds accumulation around the wounded region. C: Cortex, E: Epidermis, K: Collenchyma, P: Parenchyma, Ph: Phloem, T: Trichome, S: Sclerenchyma, W: Wound region, X: Xylem.

Fig. 2: Details of cross-section from *Linum usitatissimum* stems stained with FCA (Fuchsin-Chrysoïdin-Astrablau). (A) Control stem showing non-lignified sclerenchyma bundles. (B) Wounded stem with a cut parallel to the fibres showing a local lignification around the wounded region (stained red); co: cortex, e: epidermis, f: fibres, lf: lignified fibres, ph: phloem, xy: xylem.

Funktionale Formgebung, Oberflächen- und Nanostrukturtechnik

Functional processing, surface science and nanostructure engineering

Superkondensatoren durch 3D-Mikroextrusion von Kohlenstoffmaterialien

M. Dold, R. Mülhaupt

Superkondensatoren sind Energiespeichersysteme, die elektrische Energie in Form getrennter Ladung (Doppelschichtkondensatoren), elektrochemischer Reaktionen (Pseudo-kondensatoren) oder einer Kombination aus beiden (Hybridkondensatoren) speichern. Im Vergleich zu Platten-, Folien- und Elektrolytkondensatoren zeichnen sie sich durch eine erhöhte Kapazität sowie Energie- und Leistungsdichten aus. Die Elektroden bestehen üblicherweise aus einem Gemisch aus Aktivkohle, Leitfähigkeitszusatz (carbon black) und einem Bindemittel. Die Herstellung erfolgt entweder durch Siebdruck- oder Walzverfahren [1]. Am FMF wurde ein Verfahren entwickelt um zu Bindemittel und Leitfähigkeitszusatz freien Elektroden zu gelangen [2]. Hierfür wurden Dispersionen von TrGO (thermisch reduziertes Graphitoxid) unterschiedlicher Reduktionstemperatur verwendet. Die verwendeten TrGO Materialien zeichnen sich durch eine hohe spez. Oberfläche von um die $500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ aus. Je nach Reduktionstemperatur konnten Leitfähigkeiten von $1.7 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Reduktion bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$) bis etwa $25 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Reduktion bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) gemessen werden. Desweiteren war es möglich durch starke Scherung innerhalb eines Hochdruckhomogenisators eine Dispersion völlig unfunktionalisierten, exfolierten Graphits zu erhalten. Durch die regellose Struktur der Graphitschichten war allerdings nur eine Leitfähigkeit von $2.4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ erreichbar. Durch anschließende Kompression und somit Orientierung der einzelnen Plättchen konnte diese jedoch um ein vielfaches auf etwa $250 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ gesteigert werden. Dieser Leitfähigkeitszuwachs ist auf eine teilweise Regraphitisierung zurückzuführen. Die hergestellten Dispersionen wurden mittels 3D-Mikroextrusion zu Elektroden verarbeitet. Bei dem am FMF entwickelte Verfahren [3] können dreidimensionale Strukturen durch den Schichtweisen Aufbau unterschiedlichster Materialien hergestellt werden.

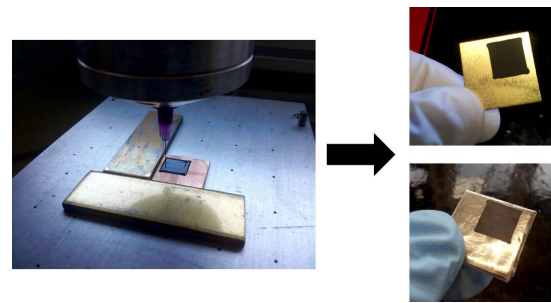


Abb. 1: Mikroextrusion von Dispersionen und erhaltene Elektroden

In Abbildung 1 ist links die Mikroextrusion gezeigt und rechts zwei damit erhaltene Elektroden. Bei der oberen Elektrode handelt es sich um eine TrGO Elektrode auf einem Gold Stromkollektor. Bei der unteren Elektrode wurde neben dem Elektrodenmaterial auch der Stromkollektor über Mikroextrusion und anschließende Kompression erhalten, so dass daraus ein vollständig druckbarer „all-carbon Supercap“ aufgebaut werden kann.

Für die Charakterisierung der Elektroden wurde jeweils ein kompletter Kondensator bestehend aus zwei Elektroden und einem Separator vermessen. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2 gezeigt.

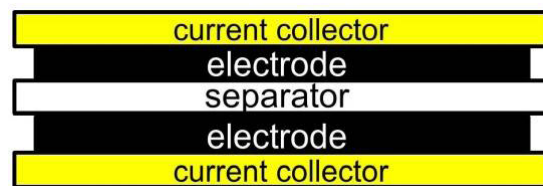


Abb. 2: schematischer Kondensatoraufbau

Es wurden mittels Zweielektrodenmessung Cyclovoltogramme und galvanostatische Lade- und Entladekurven aufgenommen. In Abbildung 3 sind exemplarisch die Ergebnisse eines Superkondensators mit TrGO (Reduktionstemperatur 400°C) und einer 1 molaren, wässrigen Natriumsulfatlösung als Elektrolyt gezeigt. Dabei wurden Kapazitäten von $33 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ bei $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ Beladung erzielt.

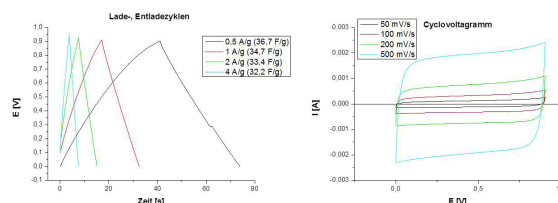


Abb. 3: TrGO (400°C Reduktionstemperatur) und Natriumsulfat (1M) als Elektrolyt. Links: galvanostatische Lade und Entladekurven bei unterschiedlichen Stromstärken, rechts: Zyklovoltogramme mit unterschiedlichen Beladungsgeschwindigkeiten

Durch Verwendung des „all-carbon supercaps“ bei ansonsten gleichen Bedingungen konnten diese Werte annähernd verdoppelt werden ($58 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$). Die Messung des TrGO Materials auf Gold mit 1 molarer Salzsäure anstelle von Natriumsulfat erzielte Werte von $101 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ bei $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ Beladung. Es wurden auch Versuche unternommen die Kapazität durch den Einsatz elektrochemisch aktiver Materialien zu erhöhen. Dazu wurde ein TrGO-Braunstein Komposit hergestellt und wiederum auf Gold mit 1 molarer Natriumsulfatlösung vermessen. Dabei wurden Werte von ca. $73 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht. Diese vielversprechenden Ergebnisse sollten durch die Variation und Kombination der Elektrodenmaterialien, Elektrolyte, Stromkollektoren und Separatoren noch deutlich verbessert werden können.

Literatur

- [1] E. Frackowiak, F. Béguin, *Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2013
 [2] F. J. Tölle, M. Fabritius, R. Mülhaupt, *Advanced Functional Materials* 2012, 22, 1136.
 [3] R. Landers, A. Pfister, U. Hübner, H. John, R. Schmelzeisen, R. Mülhaupt, *Journal of Materials Science* 2002, 37, 3107–3116.

3D-printing of carbon for supercapacitor applications

M. Dold, R. Mülhaupt

Supercapacitors are energy storage devices which store the energy within a double layer (EDLC, electrical double layer capacitor), electrochemical reactions (pseudocapacitor) or a combination of both (hybrid capacitors). Compared to ordinarily used capacitors, supercapacitors exhibit a higher capacity as well as energy- and power densities. Electrodes used, usually consist out of active carbon, conducting agent (carbon black) and a polymeric binder. They are commonly produced via screen printing or rolling techniques.[1]An innovative procedure to get to conducting agent and binder free electrodes was firstly employed at the FMF [2]. For this purpose dispersions of TrGO (thermally reduced graphite oxide) with different reducing temperatures were used. These TrGO Materials have a specific surface area of about $500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. The conductivity depends on the reducing temperature and ranges between $1.7 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (reduction temperature of $400 \text{ }^\circ\text{C}$) and $25 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (reduction temperature of $1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Furthermore it was possible to get a dispersion of unfunctionalized graphite by processing pristine graphite with a high pressure homogenization unit. In this process the graphite exfoliates partially due to the high shear whilst homogenization. The resulting dispersion showed a disappointing low electrical conductivity of $2.4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ which is owed to the random orientation of the graphite platelets. By compressing and therefore orientation of the

platelets, the conductivity could be raised up to $250 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.The electrodes were obtained by a 3D-microextrusion process which was developed at the FMF [3]. Figure 1 shows on the left the microextrusion of a TrGO dispersion and on the right two different supercapacitor electrodes. The upper electrode is TrGO on a gold substrate which works as a current collector. The lower electrode uses the unfunctionalized, compressed graphite dispersion as current collector to ensure a better adhesion of the TrGO material. The lower electrode is part of a completely printable, metal and binder free “all carbon supercap”.

For the electrochemical characterisation a packaged cell was assembled, consisting of two electrodes and a separator. The cell, schematically shown in Fig. 2, was then measured with a two electrode setup. Cyclic voltammetry and galvanostatic charge and discharge measurements were performed. Fig. 3 shows exemplary the results of a TrGO (reducing temperature $400 \text{ }^\circ\text{C}$) with an aqueous sodium sulfate solution (1 M) as electrolyte and a filter paper working as separator. A capacity of about $33 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ was achieved.

The “all carbon supercap” achieved under the same conditions a capacity of $58 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. The measurement of the TrGO material on gold with hydrochloric acid as electrolyte (1 M) lead to a capacity of $101 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, which is owed to the better mobility of the electrolytic protons compared to sodium ions. Further experiments were carried out, using a electrochemical active TrGO, manganese dioxide composite material. The electrolyte used was again sodium sulfate and the current collector was gold, the capacity achieved was $73 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. This promising results should be improvable by a variation and combination of electrode materials, electrolytes, current collectors and separators.

Integrierte Materialien, Mikrosystemtechnik und Detektortechnologie

Integrated materials, microsystems technology and detector technology

Optimale plasmonische Fokussierung auf einer Metallscheibe mit radial polarisierter Terahertz Strahlung

S. Waselikowski, J. Wallauer, K. Kaltenecker,
J. Hodapp, C. Fischer, H. Helm, M. Walther

Spektroskopie und Bildgebung mit Terahertz (THz)-Strahlung verspricht großes Anwendungspotential, beispielsweise in der (bio-)molekularen Analytik, der Sicherheitstechnik oder der industriellen Qualitätskontrolle. Um die spektroskopische Empfindlichkeit in diesen Anwendungen zu erhöhen, ist es von großem Interesse die Strahlung so fokussieren zu können, dass sie in kleinsten Volumina konzentriert werden kann. Leider ist aufgrund der großen Wellenlänge der THz Strahlung (hunderte von Mikrometern bis wenige Millimeter) die räumliche Konzentration von THz Feldern typischer Weise nur bis in den millimeter-Bereich möglich. Oberflächenplasmonen hingegen (gebundene elektromagnetische Wellen, die sich entlang leitender Oberflächen ausbreiten) können in wesentlich kleineren Spots nahe einer Oberfläche konzentriert werden, wodurch das Beugungslimit prinzipiell umgangen werden kann [1,2].

Mit Hilfe einfacher metallischer Scheiben ist es uns möglich eine solche Fokussierung von THz Feldern im Zentrum der Scheiben zu erreichen [3]. Abbildung 1 zeigt plasmonische Linsen mit unterschiedlichen Durchmessern photolithographisch hergestellt auf einem flexiblen Substrat, welches hoch-transparent für THz-Strahlung ist.

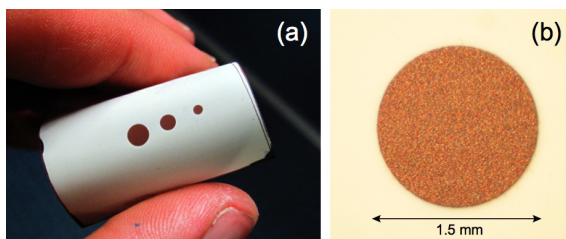


Abb. 1: (a) Plasmonische Linsen mit unterschiedlichen Durchmessern bestehend aus Kupferscheiben auf einem dünnen, flexiblen Teflon Substrat. (b) Nahaufnahme einer einzelnen plasmonischen Linse.

Wird eine solche Linse von ihrer Rückseite mit elektromagnetischer Strahlung beleuchtet, so werden Oberflächenplasmonen auf ihrer Vorderseite erzeugt, welche zum Scheibenzentrum propagieren wo

sie sich konzentrieren. Benutzt man radial polarisierte Strahlung anstatt linearer Polarisation, so kann ein optimaler plasmonischer Fokus erzeugt werden, da die radial polarisierten Wellen die zirkulare Symmetrie des Fokussierelements besitzen. Das Prinzip des zugrunde liegenden Mechanismus ist in Abbildung 2 gezeigt. Unter THz-Beleuchtung werden Oberflächenplasmonen entlang der Kante der metallischen Scheibe erzeugt, welche schließlich im Scheibenzentrum interferieren. Bei Beleuchtung mit linearer Polarisation (linke Spalte) wird eine zweigeteilte Struktur im Fokus erzeugt mit einem Minimum aufgrund destruktiver Interferenz im Zentrum. Verwendet man stattdessen radiale Polarisation erfolgt optimale Fokussierung der Oberflächenwellen mit konstruktiver Interferenz zu einem intensiven, symmetrischen Fokus im Zentrum (rechte Spalte). Die von uns aufgenommenen THz Nahfeld-Bilder bestätigen das durch Theorie und Simulation vorhergesagte fokussierende Verhalten.

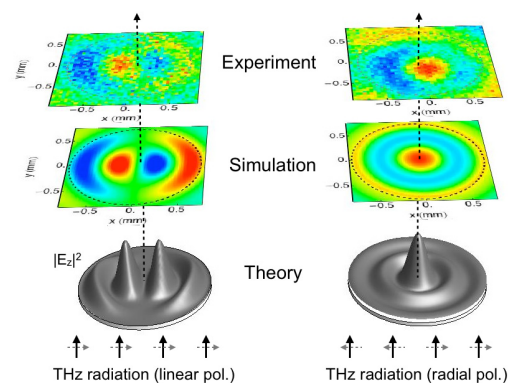


Abb. 2: Plasmonische Fokussierung auf einer Metallscheibe unter linear (linke Spalte) und radial polarisierter Beleuchtung (rechte Spalte). Für radiale Polarisation wird optimale Fokussierung hin zu einem sub-wellenlängen großen Spot erreicht, wie durch Simulation und Experiment gezeigt wird.

Die beachtlichen Fokussierungseigenschaften einer solchen plasmonischen Linse in Kombination mit ihrer einfachen Struktur bieten erhebliches Potenzial, um deutlich höhere Sensitivitäten in THz-spektroskopischen Anwendungen oder auch hohe räumliche Auflösungen bei der THz-Bildgebung zu erreichen.

Literatur

- [1] Chen W.B., Abeyasinghe D.C., Nelson R.L. and Zhan Q.W. "Plasmonic lens made of multiple concentric metallic rings under radially polarized illumination," *Nano Lett.* 9 4320–5 (2009)
- [2] Lerman G.M., Yanai A. and Levy U. "Demonstration of nanofocusing by the use of plasmonic lens illuminated with radially polarized light," *Nano Lett.* 9 2139–43 (2009)
- [3] B S. Waselikowski, C. Fischer, J. Wallauer, and M. Walther "Optimal plasmonic focusing on a metal disc under radially polarized terahertz illumination," *New J. Phys.* 15, 075005 (2013)

Optimal plasmonic focusing on a metal disc under radially polarized terahertz illumination

S. Waselikowski, J. Wallauer, K. Kaltenecker,
J. Hodapp, C. Fischer, H. Helm, M. Walther

Spectroscopy and imaging with terahertz (THz) radiation holds great promise for potential applications, e.g. in (bio-)molecular sensing, security screening or quality control. In order to increase spectroscopic sensitivity for THz sensing, or spatial resolution for THz imaging, it is of great importance to be able to confine the radiation to small volumes or focal spots. Unfortunately, THz field confinement is usually limited to millimeters due to the large wavelength of THz radiation (hundreds of micrometers to millimetres). Focusing THz surface-plasmon-polaritons (bounded electromagnetic waves propagating along conducting surfaces) instead of free-space radiation allows confining fields to a small spot close to a surface, thereby potentially breaking the diffraction-limit [1,2].

Using simple metal discs we are able to demonstrate focusing of THz radiation in the disc center [3]. Figure 1 shows plasmonic lenses of various diameters fabricated by photolithography on a flexible Teflon substrate, which is highly transparent for THz radiation.

Fig. 1: (a) Plasmonic lenses with different diameters consisting of copper discs on top of a thin flexible teflon substrate and (b) a close-up of a single plasmonic lens.

When such a lens is illuminated by electromagnetic radiation from its backside surface-plasmons are launched on its front-side, which propagate towards the disc center where they are concentrated. By using radially polarized radiation instead of linear polarization, optimal plasmonic focusing can be achieved, since the radially polarized waves perfectly match the symmetry of the circular focusing element. The principle of this mechanism is depicted in Fig. 2. When a THz wave illuminates the metallic disc surface plasmon waves are launched around its circumference propagating towards its center where they interfere at a common focus. For illumination by a linearly polarized wave a two-lobe structure is formed with a zero at the center (left panel). Using radial polarization instead, results in optimal focusing of the surface waves forming a strong and symmetric focal spot (right panel). THz near-field microcopy images confirm the focusing behavior predicted by theory and simulation.

Fig. 2: Plasmonic focusing on a metal disc under linearly (left panel) and radially polarized illumination (right panel). Optimal focusing to a single sub-wavelength spot is achieved for radial polarization as demonstrated by simulation and experiment.

The remarkable focusing capabilities of such a plasmonic lens together with its simple structure offer considerable potential for achieving high sensitivities in THz sensing, as well as high spatial resolution in THz imaging applications.

Kopplungseffekte in mikrostrukturierten Terahertz Metamaterialien

K. Kaltenecker, H. Helm, M. Walther

Kooperation:

Dr. B.M. Fischer, Deutsch-Französisches
Forschungsinstitut Saint-Louis (ISL), Frankreich
B.T. Kuhlmeiy, A. Tuniz, Institute of Photonics and
Optical Science (IPOS), University of Sydney,
Australien

In gewöhnlichen bildgebenden Systemen ist die räumliche Auflösung durch das Beugungslimit begrenzt. Diese Systeme können in der Regel keine evaneszenten Wellen transportieren, welche die sub-wellenlängen Information beinhalten. Verschiedene Ansätze wurden deshalb entwickelt, um diese Begrenzung zu überwinden, z.B. Pendry's perfekte Linse [1]. Eine weitere vielversprechende Möglichkeit bietet das sogenannte „wire-medium“, welches ein komplexes, künstlich hergestelltes Material ist (ein Metamaterial), das aus dünnen, parallelen Drähten besteht, die in sub-wellenlängen Abständen angeordnet und in einem dielektrischen Medium eingebettet sind [2,3]. Es verbindet dielektrische und metallische Eigenschaften und kann als ein anisotroper Kristall angesehen werden, dessen elektrische Antwort auf eine eingestrahelte elektromagnetische Welle von deren Einfallrichtung abhängt. Dies führt zu ungewöhnlichen optischen Eigenschaften, die unter anderem beugungsfreie Bildgebung und Fokussierung ermöglichen.

Das zu Grunde liegende Prinzip der bildgebenden Eigenschaften eines wire-mediums basiert auf der Möglichkeit, das gesamte Spektrum der räumlichen Harmonischen, samt der evaneszenten Wellen, in propagierende Eigenmoden des Draht-Arrays zu transformieren, ein Prozess der als „Kanalisation“ bezeichnet wird. Dies erlaubt das Abbilden von sub-wellenlängengroßen Details entlang eines solchen Mediums. Mit Hilfe der THz Nahfeld-Mikroskopie ist es uns möglich Feld Kanalisation durch wire-medium Metamaterialien im THz Frequenzbereich zu untersuchen. Unter Verwendung einer konisch zulaufenden Faser konnten wir THz Bildgebung mit einer potentielle Auflösung von bis zu $\lambda/13$ demonstrieren [4].

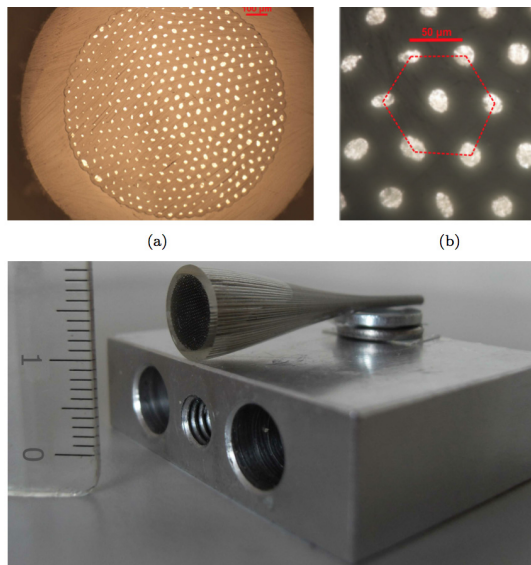


Abb. 1: (a) Mikroskopische Aufnahme der polierten Metamaterial Faser und (b) Nahaufnahme der hexagonalen Anordnung der Indium-Drähte. (c) Konisch zulaufendes Fasersegment aus dem Faserzieh-Prozess.

Die von uns untersuchten Fasern wurden durch ein Faserziehverfahren hergestellt: dabei werden einzelne makroskopische Röhren aus Cyclo Olefin Polymer, was niedrige dielektrische Verluste bei THz-Frequenzen aufweist, mit Indium gefüllt. Die Stäbe werden anschließend bei Temperaturen, bei denen sich das Indium verflüssigt und das Polymer viskos wird, gezogen, in einem Verfahren ähnlich dem „Taylor-wire Prozess“. Die resultierenden Indium-gefüllten Fasern werden in einem hexagonalen Array angeordnet und dann wieder zu einer einzelnen Faser gezogen, wobei die hexagonale Struktur der Preform erhalten bleibt. Unsere Metamaterial-Faser besteht aus hunderten von Indium Drähten mit einem Durchmesser von ca 10 μm , angeordnet in einem hexagonalen Array mit 50 μm Abstand zwischen den Drähten und einem gesamten Durchmesser der Faser von 1 mm. Abschließend wird die Faser in Segmente geschnitten und die Enden poliert. Querschnitte der resultierenden Faser sind in Abb. 1 (a) und (b) gezeigt. Beim Zieh-Prozess entstehen nahe der erwärmten Region automatisch konisch zulaufende Fasersegmente, wie in Abb. 1 (c) gezeigt,

Die THz Nahfeld-Mikroskopie ermöglicht es, das durch die konische Faser transmittierte Feld an deren Ausgang abzubilden, wie in Abb. 2 (a) schematisch dargestellt. Die Feldverteilung wird dabei aufgenommen, indem ein THz Detektor Pixel-für-Pixel über die Oberfläche gescannt wird. Eine gemessene Intensitätsverteilung bei 50 GHz ist in Abb. 2 (b) gezeigt. Mit Hilfe der konisch zulaufenden Faser ist es uns möglich die Strahlung deutlich unterhalb des Beugungslimits zu fokussieren.

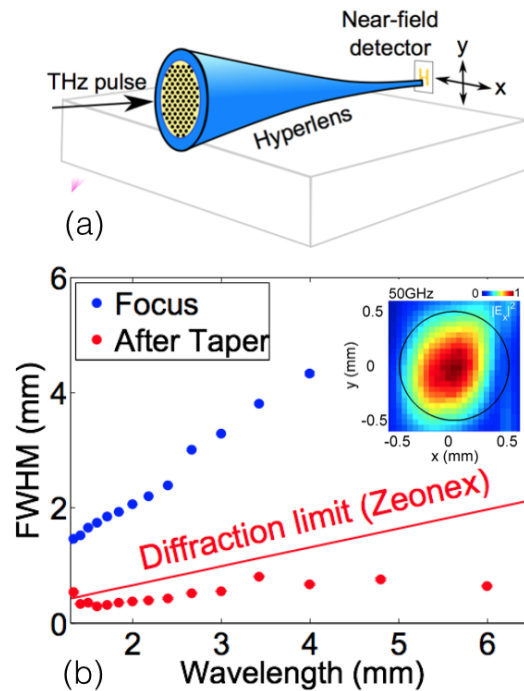


Abb. 2: (a) Skizze des experimentellen Aufbaus. Das Ende mit dem großen Querschnitt wird mit fokussierten Terahertz Pulsen beleuchtet und das transmittierte Feld mit einem Nahfeld-Detektor aufgenommen. (b) Wellenlängenabhängige Größe (FWHM) des THz Fokus vor und nach der Faser im Vergleich zum Beugungslimit $\lambda/2n$. Gezeigt ist außerdem das gemessene Intensitätsprofil am Ende der konischen Faser bei 50 GHz.

Unsere Ergebnisse eröffnen die Möglichkeit THz Felder auf sub-wellenlängen Skalen zu manipulieren und weisen den Weg hin zu neuartigen Anwendungen solcher Wire-Medien zur sub-wellenlängen Bildgebung bei THz Frequenzen und THz-Endoskopie.

Literatur

- [1] J. B. Pendry, "Negative refraction makes a perfect lens," *Phys. Rev. Lett.*, 85:3966–3969 (2000).
- [2] P.A. Belov, C.R. Simovski, and P. Ikonen, "Canalization of subwavelength images by electromagnetic crystals," *Phys. Rev. B*, 71:193105, (2005).
- [3] P.A. Belov, Y. Hao, and S. Sudhakaran, "Subwavelength microwave imaging using an array of parallel conducting wires as a lens," *Phys. Rev. B*, 73:033108, (2006).
- [4] A. Tuniz, K. Kaltenecker, B.M. Fischer, M. Walther, S.C. Fleming, A. Argyros, and B. Kuhlmeier, "Metamaterial fibres for subdiffraction imaging and focusing at terahertz frequencies over optically long distances," *Nature Comm.*, 4, 2706 (2013)

Sub-diffraction imaging in the THz range using wire array metamaterial fibers: Towards THz endoscopy

K. Kaltenecker, H. Helm, M. Walther

Cooperations:

Dr. B.M. Fischer, Deutsch-Französisches
Forschungsinstitut Saint-Louis (ISL), France
B.T. Kuhlmeiy, A. Tuniz, Institute of Photonics and
Optical Science (IPOS), University of Sydney,
Australia

In common imaging systems the resolution is restricted by the diffraction limit. These systems cannot transport evanescent waves, which carry sub-wavelength information. Various proposals, e.g. Pendry's perfect lens [1] were made in order to overcome these limitations. Another promising approach represents the wire medium, which is a type of complex artificial material consisting of parallel, thin wires with sub-wavelength distance embedded within a host medium [2,3]. It combines dielectric and metallic properties and can be considered as an anisotropic crystal, with its electrical response being dependent on the direction of the incoming wave. This leads to unusual optical properties, which allow diffraction-free imaging and focusing.

The basic principle of a wire medium's imaging capability is based on the idea to transform the entire spectrum of spatial harmonics, including evanescent waves, into propagating eigenmodes of the array of metallic rods. This regime of operation is known as "canalization" and enables the propagation of sub-wavelength fine details across such a metamaterial medium. Using THz near-field microscopy, we are able to investigate field canalization through wire array metamaterials at THz frequencies. By using tapered metamaterial fibers we could demonstrate subdiffraction THz imaging with up to $\lambda/13$ resolution through devices several wavelengths long, with arrays up to three orders of magnitude smaller than recent experiments at microwave frequencies [4].

Fig. 1: (a) Optical micrograph of the fabricated cleaved and polished metamaterial fibre. (b) Close-up of the fiber, showing good uniformity and regularity. (c) Photograph of the taper, obtained from the neck-down region of the draw process.

The fibers used in our study are fabricated using fiber-drawing methods: individual macroscopic rods of cyclo-olefin polymer with low dielectric losses in the THz spectrum are filled with indium. These rods are then drawn using a method similar to the Taylor wire process at temperatures at which the indium is liquid and the polymer is viscous. The resulting indium-cored fibers are stacked into a hexagonal array, then drawn again to a single fiber, maintaining the cross sectional geometry of the initial preform. Our metamaterial fiber contains hundreds of indium wires of roughly 10 μm diameter, in a hexagonal array with 50 μm spacing, with the entire wire array cross section forming a 1 mm diameter cylinder. Finally the fibers are cleaved and polished to various lengths. Cross sections of a resulting fiber are shown in Fig. 1 (a) and (b). In the drawing process tapered fiber sections are naturally formed at the neck-down region. Such a taper is shown in Fig. 1 (c).

Fig. 2: (a) Schematic of the experimental setup. The large side of the taper is illuminated by the focus of the terahertz pulse. The transmitted field is measured by the near-field detector. (b) Wavelength-dependent FWHM for the focal point of the THz pulse before and after the taper in comparison to the diffraction limit $\lambda/2n$. The inset shows the measured focal beam intensity profile at 50GHz.

Using THz near-field microscopy we are able to map the transmitted field at the output of the tapered fiber as shown in Fig. 2 (a). The field distribution is scanned by moving the detector over the sample pixel by pixel. A resulting field intensity map measured at 50 GHz is shown in the inset to Fig. 2 (b). Using the taper we are able to focus the radiation well below the diffraction limit.

Our results open up the possibility of manipulating THz fields at the sub-wavelength scale and pave the way towards the application of wire media for sub-wavelength imaging at THz frequencies and THz endoscopy.

X-Ray Imaging Test mit SrI_2 -Szintillator Dünne Schichten

L. Alaribe¹, A. Cecilia², T. Dos Santos Rolo²,
M. Fiederle^{1,2}

¹Freiburger Materialforschungszentrum – FMF

²Karlsruhe Institut für Technologie – KIT

EINFÜHRUNG

Röntgenbilder zeigen Unterschiede in der Zusammensetzung von Materialien. Szintillatorbasierte Detektorsysteme bestehen aus einer dünnen Szintillator-Schicht, einem diffraktionslimitierten optischen System und einer hochauflösenden CCD Kamera. Das Licht des Szintillators wird von dem optischen System zur CCD Kamera geleitet, der Bildkontrast entsteht durch die unterschiedliche Abschwächung der Röntgenstrahlen in verschiedenem Material (Figur 1).

Dünne einkristalline Szintillatoren mit hoher Dichte, hoher Umwandlungseffizienz und guten optischen Eigenschaften sind notwendig um hochauflösende Bildgebungsverfahren zu ermöglichen [1]. Einige der exzellenten Szintillationseigenschaften von Eu aktiviertem SrI_2 für röntgenographische Bildgebungsverfahren sind die hohe Lichtausbeute (~100000 ph/MeV), gute Dichte (4.55 g/cm^3) und die Möglichkeit Einkristalle zu benutzen und damit Streuung an Korngrenzen zu vermeiden.

SrI_2 ist stark hygroskopisch und muss für Langzeitanwendungen hermetisch verkapselt sein.

DETEKTORPRÄPARATION

Die maximal erforderliche Dicke des Szintillators hängt von den Parametern des optischen Systems ab und beträgt $400 \mu\text{m}$. Eine dicke Szintillatorscheibe absorbiert besser hochenergetische Photonen, aber das Bild auf der CCD-Kamera wird unscharf [2]. Eine dünne Szintillatorscheibe produziert scharfe Bilder durch weniger Streuung des Szintillationslichts. Eine Kristallprobe mit 5 mm Dicke wird aus dem gezüchteten Kristall gesägt. Zuerst wird eine Seite poliert und auf eine Aluminium-Scheibe ($210 \mu\text{m}$) mit Crystal Bond (509 Amber) geklebt. Die Oberfläche der Aluminium-Scheibe ist poliert, damit das Licht nicht gestreut wird. Der Szintillator wird auf $400 \mu\text{m}$ geschliffen und poliert. Die Vorderseite des Detektors ist mit Quarzglas bedeckt (max. $170 \mu\text{m}$). Das Quarzglas auf der Vorderseite und die Aluminiumscheibe auf der Rückseite des Detektors werden mit einem Vakuum-Epoxyharz verklebt (Figur 2).

EXPERIMENTE UND ERGEBNISSE

Ein $400 \mu\text{m}$ Szintillationsschirm wurde in einen hochauflösenden Röntgendetektor an der ANKA – Topo Tomo beamline in Karlsruhe (Figur 3) integriert. Der Detektor besteht aus einem hochauflösenden Mikroskop (Optique Peter, France) verbunden mit einer PCO4000 CCD Kamera. Die absolute Vergrößerung des Aufbaus war $5\times$ (Objektiv $2\times/\text{NA}=0.08$ und $2.5\times$ Okular). Die Auflösungsgrenze war $3.8 \mu\text{m}$ und die effektiv genutzte Pixelgröße $1.8 \times 1.8 \mu\text{m}^2$.

Um die Auflösung des Detektors zu untersuchen wurde ein Gitter aus Kupfer aufgenommen. Die Messung wurde bei 16.5 keV Energie und 3.5 s Integrationszeit im Absorptionskontrastmodus durchgeführt. Das Gitter hatte einen Durchmesser von 3 mm und $8 \mu\text{m}$ dünne Drähte (Figur 4).

Mit einer Anregungsenergie von 16.5 keV und einer Integrationszeit von 3.5s , wurden 1200 Projektionen eines Käfers (*trigonopterus vandekampi*) im Phasenkontrastmodus aufgenommen. Die Entfernung des Käfers zum Detektor betrug $23,5 \text{ cm}$. Nach der Bildrekonstruktion wurde das Bildvolumen mit der "ANKA phase" software gerendert. Dieses Programm nutzt ein "single-distance non-iterative phase-retrieval algorithm" [2]. Die Bildauflösung und der Kontrast der aufgenommenen Probe sind in den Figuren 5 - 8 gezeigt.

ZUSAMMENFASSUNG

Zum ersten Mal werden hier Bilder von Röntgenaufnahmen mit einem SrI_2 – Szintillatorschicht gezeigt. Wegen der hohen Hygroskopie des SrI_2 , wurde in dieser Arbeit eine Verkapselungsmethode entwickelt und getestet. Die Verkapselung verhindert die hydration der Szintillatoroberfläche und erlaubt trotzdem hochauflösende Röntgenaufnahmen mit hohem Kontrast. Die exzellenten Bildqualitäten sind auch der hohen Qualität der in dieser Arbeit gezüchteten Szintillatorkristalle zu verdanken.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass der SrI_2 -Szintillator nicht nur ein Kandidat für die Spektroskopie ist, sondern auch ein Kandidat für hochauflösende Röntgenbildgebung.

Literatur

- [1] Thierry Martin und Andreas Koch, "Recent developments in X-ray imaging with micrometer spatial resolution," J. Synchrotron Rad. (2006). 13, 180-194.
- [2] Andreas Koch, Carsten Raven, Per Spanne, Anatoly Snigirev, "X-ray imaging with submicrometer resolution employing transparent luminescent screens", J. Opt. Soc. Am. A/Vol. 15, No. 7/July 1998.
- [3] T. Weitkamp, D. Haas, D. Wegrzynek, A. Rack: ANKAPhase (software for single-distance phase retrieval from inline X-ray phase-contrast radiographs). J. Synchrotron Rad. (2011). 18, 617-629.

X-Ray Imaging Test with SrI_2 -Scintillator thin Screens

L. Alaribe¹, A. Cecilia², T. Dos Santos Rolo²,
M. Fiederle^{1,2}

¹Freiburger Materialforschungszentrum – FMF

²Karlsruhe Institut für Technologie – KIT

INTRODUCTION

X-ray imaging describes the use of x-rays to view non-uniformly composed materials. Scintillator based detector systems are made up of the scintilla-

ting thin screen, diffraction limited optical system and a high resolution CCD camera. The light distribution on the scintillator is conveyed by the optical system to the CCD camera, the image contrast arises from differential attenuation of x-rays in different materials (figure 1).

Thin single crystal scintillators with high densities, high conversion efficiency and good optical properties are very necessary in high – resolution x-ray imaging in order to solve the compromise between x-ray stopping power and spatial resolution [1]. Some of the excellent scintillation properties of the Eu - activated SrI₂ considered for the x-ray imaging test in this work included its high light yield (~100000 ph/MeV), good density (4.55 g/cm³) and the ability to use single crystals in order to reduce light scattering at the grain boundaries.

SrI₂ is strongly hygroscopic, needing hermetic encapsulation for long time applications.

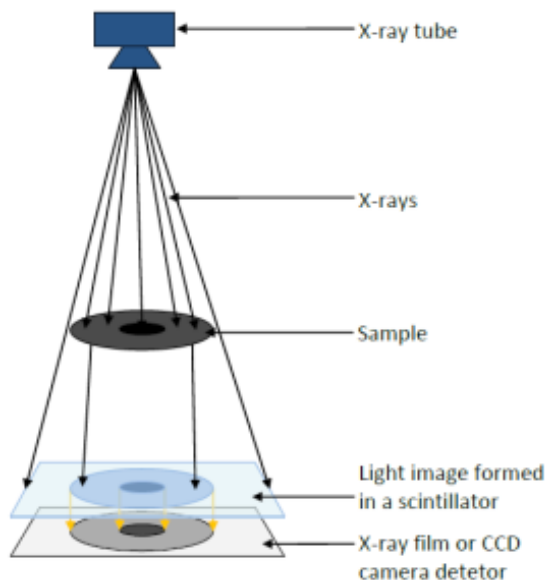


Fig. 1: Working principles of a scintillator – based x-ray imaging detector system.

DETECTOR PREPARATION

The maximum scintillator thickness needed for the given parameters of the optical system used for the experiments was 400 μm. A thicker screen will indeed absorb high energy photons more efficiently, but the image on the CCD camera becomes blurred [2]. A thinner scintillator screen will produce sharper images due to less lateral spreading of the scintillation light. Normally a crystal sample with 5 mm thickness is cut from the grown crystal ingot. At first one side of the sample is polished and glued to an aluminum slide (210 μm) using crystal bond (509 Amber). The aluminum slide is optically polished in order to reduce light scattering at the surface. The other side of the sample is ground to ≤ 400 μm and polished. The detector front side is covered with a quartz glass slide (max 170 μm). The glass slide is normally glued to the

aluminum back cover using a vacuum epoxy (figure 2).

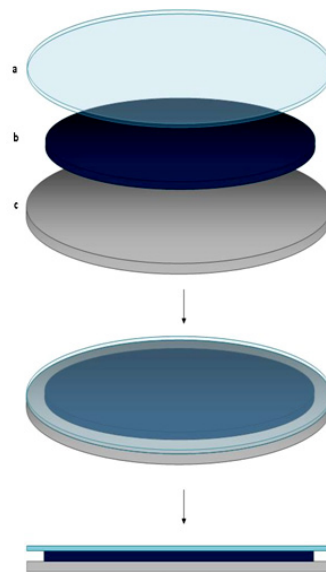


Fig. 2: Hygroscopic thin screen packaging for x-ray imaging. a) is the glass slide, b) is the scintillator thin screen and c) is the aluminum back cover.

EXPERIMENTS AND RESULTS

A 400 μm scintillating thin screen was integrated in a high resolution x-ray imaging detector setup available at the ANKA – Topo Tomo beamline in Karlsruhe (figure 3). The detector is made up of a high resolution microscope (Optique Peter, France) coupled to a PCO4000 CCD camera. The total magnification of the setup was equal to 5x (objective 2x/NA=0.08 and 2.5x eye piece). The resolution limit was equal to 3.8 μm and the effective used pixel size was 1.8 x 1.8 μm².



Fig. 3: The high resolution x-ray imaging setup at the ANKA – Topo Tomo beamline, Karlsruhe.

To check the resolution of the scintillator detector made in this work, an image of a copper grid was recorded at 16.5 keV excitation energy and using 3.5 s integration time in absorption contrast x-ray radiography. The copper grid has a diameter of 3 mm with wires of $\sim 8 \mu\text{m}$ width (figure 4).

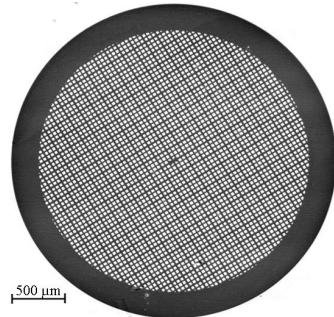


Fig. 4: Radiography image of a copper grid (3mm diameter).

Again, using 16.5 keV excitation energy and 3.5 s integration time, 1200 image projections of a bug (*trigonopterus vandekampi*) were recorded in a phase contrast mode x-ray tomography. The image distance to detector was 23.5 cm. After the reconstruction, image volume rendering was done using software called ANKA phase. This program uses a single-distance non-iterative phase-retrieval algorithm [3]. The image resolution and contrast of the sample recorded are presented in figures 5 - 8.



Fig. 5: Front view of the bug “*trigonopterus vandekampi*” after the reconstruction.

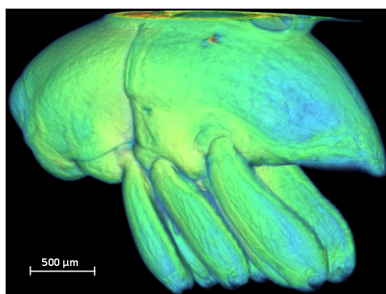


Fig. 6: The density map of the bug.

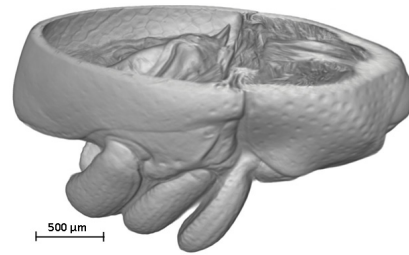


Fig. 7: A good image resolution of the different scales on the internal-/external body, as well as the muscles that control the movement of the head region.

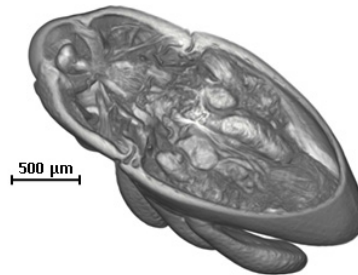


Fig. 8: The shrinking of the brain and internal organs with time.

CONCLUSION

The first ever x-ray imaging employing SrI_2 – scintillator thin screens are presented. Due to the hygroscopic nature of the SrI_2 , a packaging technique was developed and tested in this work. The packaging was adequate to prevent the surface hydration of scintillating thin screens as well as allowed the recording of high resolution and high contrast x-ray images. The excellent image qualities are also attributed to the high qualities of the scintillator detector crystals made in this work.

The results show that the SrI_2 -scintillator is not only a candidate for spectroscopy, but also for high resolution x-ray imaging.

Molekularstrahlepitaxie und Dotierung von In_2O_3 Schichten auf $\text{ZrO}_2\text{:Y(111)}$ und $\text{In}_2\text{O}_3(111)$

C. Haas¹, J. Speck², M. Fiederle¹

¹Freiburger Materialforschungszentrum, University Freiburg, Germany

²Materials Department, University of California Santa Barbara, USA

EINLEITUNG

Indiumoxid (In_2O_3) ist ein n-Typ Halbleiter mit großer Bandlücke ($E_g \approx 3.75 \text{ eV}$) und bedeutender Anwendung in der transparenten Elektronik. Zinn dotiertes Indiumoxid ($\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$) weist hohe Elektronenkonzentrationen bis zu $n = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ bei guter Mobilität der Ladungsträger auf [1]. Aufgrund der Bandstruktur werden keine Photonen im sichtbaren Licht absorbiert und die beweglichen Ladungsträger erfüllen das Kriterium eines elektrischen Leiters [2]. Die Klasse der transparenten leitfähigen Oxide (TCOs) kombiniert demnach zwei sich ausschließende physikalische Eigenschaften. Epitaktische Schichten, die durch moderne Kristallzüchtungsanlagen in Forschungseinrichtungen weltweit hergestellt werden, repräsentieren die oberste Grenze struktureller Güte (qualitativ hochwertige Stapel dünner, atomarer Schichten) und ermöglichen Oberflächen- und Grenzflächenuntersuchungen unter Hochvakuumbedingungen [3].

MBE-WACHSTUM

Dieser Bericht präsentiert MBE-Wachstums und Dotierungsstudien von In_2O_3 auf gitterangepassten $\text{ZrO}_2\text{:Y(111)}$ und einkristallinen $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Substraten. Die experimentellen Untersuchungen wurden am Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) in der Servicegruppe Materialcharakterisierung und Detektortechnologie unter Leitung von Prof. M. Fiederle sowie im Materials Department der University of California Santa Barbara (UCSB) in der Gruppe von Prof. James Speck durchgeführt. Die Wachstumsexperimente zeigen, dass hochenergetisches Sauerstoffplasma das Wachstum von Nanokristallen und perfekt ausgerichteten Nanodrähten mit hoher kristalliner Qualität (Abb.1) und Gleichförmigkeit auf $\text{ZrO}_2\text{:Y(111)}$ bewirkt.

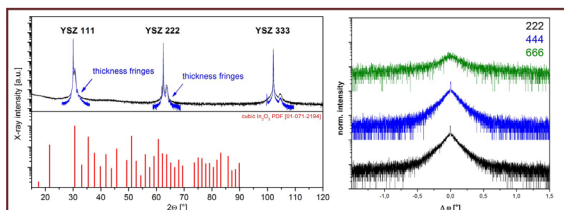


Abb. 1: Hochauflösende XRD $2\theta/\theta$ Aufnahme zeigt einen kubischen $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ Epilayer (12.7 nm Dicke), dessen [111]-Richtung parallel zur [111]-Richtung des YSZ-Substrates verläuft. Rockingkurven mit auflösungslimitierter Komponente bestätigen die hohe kristalline Qualität des epitaktischen $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ Filmes.

Das selbstorganisierte Wachstum der Nanodrähte wird durch das Zusammenspiel eines zweidimensionalen Benetzungsfilmes sowie durch die Zugabe von Zinn hervorgerufen (Abb.2). Flache $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ Schichtoberflächen werden auf $\text{ZrO}_2\text{:Y(111)}$ Substraten in reduziertem Sauerstoffplasma ($p \approx 6.6 \times 10^{-7}$ Torr) realisiert. Dabei wirken sich sowohl die n-Typ Dotierungen als auch die Sauerstoffzugabe positiv auf die Oberflächenstabilität heteroepitaktischer Schichten aus und unterdrücken Entnetzung („dewetting“) und Oberflächenrekonstruktionen.

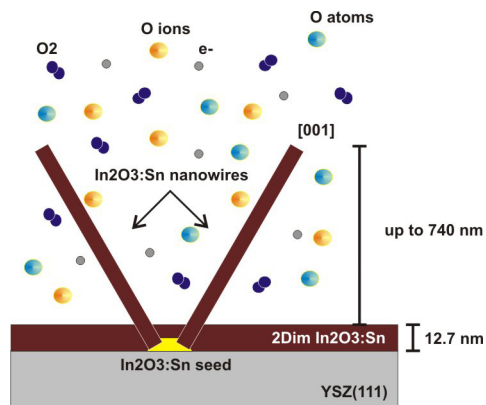


Abb. 2: Schematische Zeichnung des molekularstrahlepitaktischen Wachstums von $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ Nanodrähten auf YSZ(111)

Zudem wurden erstmalig homoepitaktische Wachstumsstudien hochdotierter Mehrschichtenstrukturen von $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Mg}/\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ auf $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Substraten (bereitgestellt vom Institut für Kristallzüchtung, Berlin) unter variierenden Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt. Abbildung 3 zeigt ein Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) Tiefenprofil einer $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Mg}/\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ 2-Schichtstruktur auf $\text{In}_2\text{O}_3(111)$. Die Molekularstrahlepitaxie (MBE) erfüllt hierbei die Anforderungen, die an komplexe Mehrschichtsysteme gestellt werden: Präzise und homogene Dotierung, scharfe Grenzflächen und wohl definierte Schichtdicken.

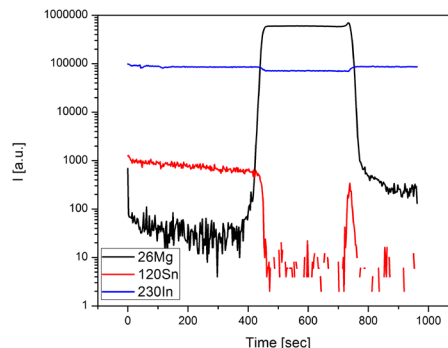


Abb. 3: Tiefenprofil einer $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Mg}/\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ Schicht auf $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ mit Dotierstoffkonzentrationen von $c(\text{Mg}) \approx 1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $c(\text{Sn}) \approx 1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und Schichtdicken von $d(\text{Mg}) \approx 720 \text{ nm}$, $d(\text{Sn}) \approx 1000 \text{ nm}$.

AFM und REM Aufnahmen zeigen, dass (111)-Oberflächenrekonstruktionen innerhalb eines weiten Wachstumsfensters nicht auftreten und folglich auf Gitterfehlpassungen zwischen $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}$ und In_2O_3 zurückzuführen sind. Peakaufspaltungen in HRXRD $2\theta/\theta$ Aufnahmen spiegeln leicht verspannte Epischichten wider, wobei Magnesium zu einer Verkleinerung und Zinn zu einer Vergrößerung des In_2O_3 Gitterparameters führt. Die Ergebnisse ermöglichen eine genaue Einstellung der Bandlücke und damit der optoelektronischen Eigenschaften.

Literatur

- [1] Hartnagel Hans. Semiconducting transparent thin films. 358 (Institute of Physics Pub., 1995).
 [2] King, P. D. C. & Veal, T. D. Conductivity in transparent oxide semiconductors. J.Phys. Condens. Matter 23, (2011).
 [3] Pohl, U. W. Epitaxy of Semiconductors. 325 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013).

Molecular Beam Epitaxial Growth and Doping Studies of In_2O_3 Films on $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}(111)$ and $\text{In}_2\text{O}_3(111)$

C. Haas¹, J. Speck², M. Fiederle¹

¹Freiburger Materialforschungszentrum, University
 Freiburg, Germany

²Materials Department, University of California
 Santa Barbara, USA

INTRODUCTION

Indium oxide (In_2O_3), the benchmark material for transparent electronics, is a wide bandgap ($E_g \sim 3.75$ eV) semiconductor that can be degenerately doped up to electron concentrations $n < 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ with a sufficiently large charge carrier mobility [1]. As a result, indium oxide and tin doped In_2O_3 are non-absorbing to visible light and satisfy the criteria of an n-type conductor of electricity [2]. The pairing of two mutually exclusive physical properties is represented by the fascinating class of transparent conductive oxides (TCOs). Epitaxial films produced by state-of-the-art crystal growth technologies in scientific laboratories around the globe satisfy the needs for supreme structural materials (i.e. high perfection stacks of thin atomic layers) and allow surface and interface studies due to well defined vacuum conditions [3].

EXPERIMENTAL

This report presents molecular beam epitaxial growth and doping studies of indium oxide films on lattice-matched $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}(111)$ and single-crystalline $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ substrates. The exposé combines experimental studies performed at the Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) in Prof. M. Fiederle group and the Materials Department of the University of California Santa Barbara (UCSB) in Prof. James Speck group. The studies showed that high power oxygen plasma molecular beam epitaxy allows the growth

of nanocrystals and perfectly aligned nanowires on $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}(111)$ with supreme crystal quality and uniformity. The self-assembled growth of nanowires is caused by the interplay of a thin, continuous wetting layer and the additive/dopant tin. Flat $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{Sn}$ films on $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}(111)$ have been obtained in low oxygen plasma regimes ($p \approx 6.6 \times 10^{-7}$ Torr). Both, n-type doping and oxygen-supply strengthen the film surface stability and suppress dewetting and film reconstructions on $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}(111)$. The main obstacle that restricts surface science investigations is the lack of available single crystals. This report demonstrates first time growth and doping studies of homoepitaxial $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{Mg}/\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{Sn}$ films on $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ substrates (provided by the Institut für Kristallzüchtung, Berlin) grown under varying oxygen pressures and high doping concentrations. The absence of (111)-surface reconstructions for natural lattice matched growth settings surmounts the impact of lattice misfit induced forces/strain. Peak-splitting in HRXRD $2\theta/\theta$ -scans originates from very high Mg and Sn concentrations and reflects slightly tensely (Mg doping) and compressively (Sn doping) strained epilayers. The results open up the field of bandgap engineering, thus tuning of customized optoelectrical properties.

Medipix-CT mit Si, CdTe und GaAs Sensoren für die Materialcharakterisierung

S. Procz, A. Fauler, M. Pichotka, E. Hamann,
 F. Fischer, K.-A. Wartig, M. Mix, M. Fiederle

EINLEITUNG

Innovative Detektorsysteme für den Einsatz in der nichtdestruktiven Materialanalyse und der medizinischen Diagnostik stellen eine wichtige Entwicklung in der Verbesserung der Leistung und Qualität von radiographischen Untersuchungsmethoden dar. Seit einigen Jahren werden photonenzählende Halbleiter Röntgendetektoren entwickelt, die einfallende Röntgenquanten als Einzelereignisse erfassen und elektronisch verarbeiten können. Dies ermöglicht einerseits eine Dosisreduktion bei diagnostischen Untersuchungen und andererseits erweiterte Objektinformationen bei der nichtdestruktiven Materialanalyse.

Kernbestandteile eines solchen Röntgendetektors sind der photonenzählende Elektronik-Chip und der aus einem Halbleiter bestehende, pixelierte Sensor. Beide Komponenten werden mittels Bump-Bonding [1] in einem Niedrig-Temperatur-Prozess verbunden und bilden mit weiterer Auslese- und Regel-Elektronik ein Röntgendetektor-System.

Standardmäßig wird Silizium (Si) als Sensor-Material für pixelierte Halbleiter-Röntgendetektoren eingesetzt. Aufgrund der hohen Homogenität und Stabili-

tät des Sensor-Materials ermöglichen Si-Detektoren Aufnahmen mit hoher Qualität. Jedoch hat Si wegen seiner niedrigen Kernladungszahl für Energien über 20 keV nur eine geringe Sensitivität und ist deswegen nicht das optimale Sensor-Material für die medizinische Bildgebung (30-120 keV) und auch nicht für die zerstörungsfreie Materialprüfung für Materialien mit hoher Röntgenabsorption.

Die Verbundhalbleiter Galliumarsenid (GaAs, $Z = 31/33$) und Cadmiumtellurid (CdTe, $Z = 48/52$) besitzen eine höhere Kernladungszahl als Si ($Z = 14$) und damit eine deutlich höhere Röntgenabsorptions-Effizienz. Fortschritte bei der Züchtung und Prozessierung dieser Sensor-Materialien ermöglichen den Bau von Röntgendetektoren, deren Qualität an die von Si heranreicht. Damit sind GaAs und CdTe die vielversprechendsten Sensor-Materialien für die Röntgendetektoren der nächsten Generation.

Für die nichtdestruktive Materialanalyse eröffnen solche photonenzählende Halbleiter-Röntgendetektoren neue Möglichkeiten. Zum einen erlaubt die geringe Energieschwelle von typisch 4 keV Messungen an Objekten mit sehr niedrigem Absorptionskontrast und bietet so Objektinformationen, die mit denen der wesentlich aufwändigeren Phasenkontrast-Tomographie vergleichbar sind, ohne dabei den Limitierungen jener Untersuchungsmethode zu unterliegen. Zum anderen ermöglicht der mehrkanalige Aufbau mit mehreren unterschiedlichen Energieschwellen bei Halbleiter-Detektoren wie dem Medipix3 energiewahlweise und multispektrale Röntgenbildgebung und bietet so einen optimierten Bildkontrast und erweiterte Objektinformationen wie z.B. die elementare Materialzusammensetzung.

MEDIPIX-CT MESSPLATZ

Um die neue Generation der Halbleiter-Röntgensensoren, sowie der zugehörigen photonenzählenden Detektor-ICs zu untersuchen, wurden die Sensoren mittels Bump-Bonding mit Medipix ICs verbunden. Der Medipix besitzt 256x256 Pixel mit einem Pixelpitch von $55 \times 55 \mu\text{m}^2$ und ist ein photonenzählender Halbleiter-Detektor IC mit 2 cm^2 Fläche. Er bietet einstellbare Energiekanäle und ermöglicht damit multispektrales Röntgen. Der Medipix Chip wird am CERN im Rahmen der „Medipix2 Collaboration“ und der „Medipix3 Collaboration“ entwickelt [2].

Für zerstörungsfreie Materialprüfung, Charakterisierung von Halbleiter-Detektoren und für die Kleintierbildgebung wurde am FMF ein Medipix Computertomographie (CT) Messplatz aufgebaut [3]. Dieser wurde so erweitert, dass auch die neuesten Röntgendetektor-Entwicklungen eingesetzt werden können. Dies ist zum einen ein neuer Detektor-IC, der Medipix3RX, der bis zu acht separate Energiekanäle sowie vielfältige andere Funktionen bietet, zum anderen die Medipix Hexa Box, bei der sechs Medipix/Timepix-Chips mit einem 12 cm^2 großen, monolithischen Sensor verbunden sind und damit auch das

Röntgen größerer Objekte mit nur einer Aufnahme ermöglichen.

MESSUNGEN MIT CDTE UND GAAS SENSOREN

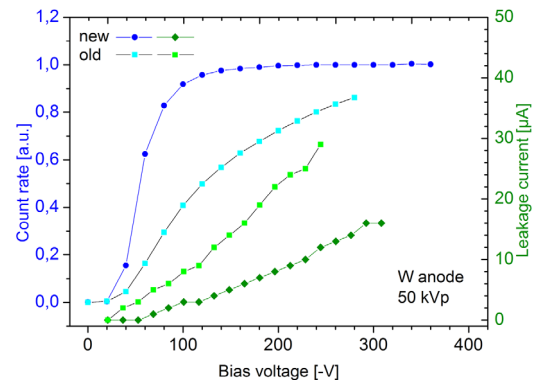


Abb. 1: Zählrate (blau) und Leckstrom (grün) von zwei CdTe-Medipix-Detektoren. Durch eine Verbesserung der CdTe-Prozessierung konnte der Leckstrom gesenkt werden, dabei aber gleichzeitig der Anstieg der Zählrate in Abhängigkeit von der Sensor-Vorspannung erhöht werden.

Durch Fortschritte bei der Prozessierung von CdTe-Sensoren und dem Bump-Bonding konnten Leckströme verringert werden. Gleichzeitig ist der Anstieg der Zählrate in Abhängigkeit von der Sensorspannung steiler und der Sättigungspunkt schneller erreicht. Ein Vergleich der Zählrate und des Leckstroms von CdTe-Medipix Assemblies zwischen alter und neuer Prozessierungstechnik ist in Abbildung 1 dargestellt.

Erstmals konnten neben CdTe auch GaAs Sensoren mit hoher Qualität hergestellt werden. Dabei wurden GaAs-Wafer der Tomsk State University prozessiert, deren spezifischer Widerstand mittels Cr-Kompensation in einen für Detektoranwendungen nötigen Bereich gebracht wurde. Die mit diesem Sensor-material aufgebauten GaAs-Medipix Detektoren ermöglichen hochqualitative Röntgenuntersuchungen von Objekten mit hoher Kernladungszahl wie Metallen. Während das in Abbildung 2 dargestellte Röntgenbild einer Notebook-Festplatte mit einem Single GaAs-Medipix3RX aufgenommen wurde und dazu der Detektor gerastert wurde, wurde Abbildung 3, das Röntgenbild eines Nager-Schädels, mit nur einer Aufnahme erstellt. Dazu wurde erstmalig ein GaAs-Hexa-Timepix, bestehend aus sechs Timepix-Chips und verbunden mit einem einzigen großflächigen GaAs-Sensor, erfolgreich prozessiert.

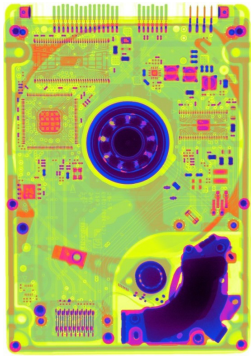


Abb. 2: 2,5" HDD Notebook Festplatte, gemessen mit Medipix3RX mit 500µm GaAs Sensor

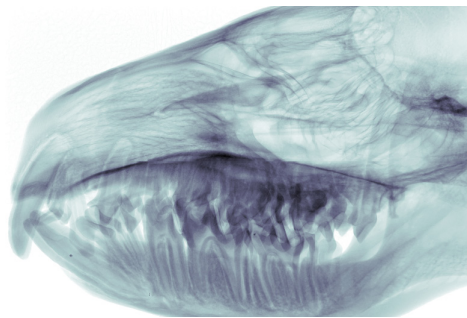


Abb. 3: Röntgenbild eines Nagetier-Schädels. Als Detektor wurde ein Timepix-Hexa mit monolithischem 500µm GaAs-Sensor verwendet, d.h. dass dieses Bild mit nur einer Aufnahme entstanden ist.

MESSUNGEN AN OBJEKTEN MIT NIEDRIGEM ABSORPTIONSKONTRAST

In Zusammenarbeit mit dem AK Mülhaupt wurden CT-Messungen mit Si-Medipix3 Detektoren an unterschiedlichen PP-Polymeren durchgeführt. Ein wichtiges Ziel bei der Herstellung von Verbundpolymeren ist die homogene Verteilung eines Füllstoffs in der Polymermatrix, denn dies ermöglicht eine verbesserte Steifigkeit, höhere elektrische Leitfähigkeit, bessere Flammbeständigkeit.

Abbildung 4 zeigt Querschnitte von CT-Rekonstruktionen dreier verschiedener Polymere. Die Auflösung beträgt dabei 5 µm. Das in Abbildung 4a) gezeigte Polymer enthält keine Additive oder Füllstoffe, das Objekt ist somit sehr homogen. Im Gegensatz dazu enthält das in Abbildung 4b) gezeigte Polymer Antimon (Sb) als Additiv, deswegen ist das gesamte Objekt stärker absorbierend und erscheint damit dunkler, aber es sind auch vereinzelte Sb-Agglomerationen mit 10-20 µm Größe erkennbar. Das in Abbildung 4c) gezeigte Polymer enthält ebenso ein Sb-Additiv, zusätzlich aber noch einen EG Füllstoff, der plättchenförmige Agglomerate mit 5-20 µm Dicke und 50-200 µm Durchmesser bildet.

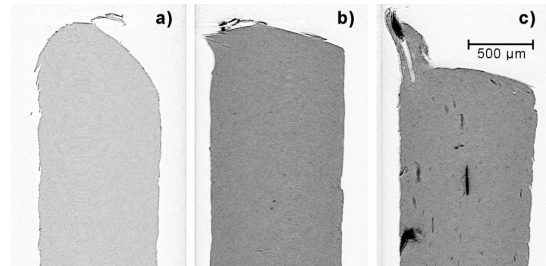


Abb. 4: Querschnitte einer CT Rekonstruktion dreier Polymere mit 5µm Auflösung. Für die Messungen wurde ein Medipix3 Detektor mit Si Sensor verwendet.

- a) PP Matrix ohne Additive
- b) PP mit Additiven, die Antimon enthalten. Agglomerate sind sichtbar
- c) PP mit Sb- und EG40 Additiven. Plättchenförmige Agglomerate sind sichtbar.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Kombination aus niedriger Energieschwelle in Höhe von etwa 4 keV und Einzelphotonen-Prozessierung der Medipix Detektoren ermöglicht hochauflösende Röntgenmessungen an Objekten mit niedrigem Absorptionskontrast wie Pflanzen, Insekten und organischen Materialien, während dies zuvor nur mittels aufwändiger Phasenkontrast-Tomographie möglich war.

In Kombination mit GaAs oder CdTe Sensoren ist der Medipix auch für Röntgenmessungen an Objekten mit hohem Absorptionskontrast wie Elektronikbauteilen oder Metallen optimal geeignet. Durch Verbesserungen bei der CdTe-Prozessierung konnte die Detektorqualität mit diesen Sensormaterialien signifikant gesteigert werden. Erstmals konnten auch großflächige GaAs-Detektoren hergestellt werden. Dabei wurde der Abstand in der Detektorqualität zu Si-Sensoren deutlich verkürzt und eine wesentlich höhere Absorptionseffizienz erreicht.

Eine Verbesserung der Detektorelektronik und weitere Verbesserungen bei der CdTe- und GaAs-Prozessierung sollen in Zukunft Detektorsysteme mit noch höherer Qualität ermöglichen.

Literatur

- [1] Fiederle, M.; Braml, H.; Fauler, A.; Giersch, J.; Ludwig, J.; Anton, G.; Jakobs, K., „Development of flip-chip bonding technology for (Cd,Zn)Te,“ Nuclear Science Symposium Conference Record, 2003 IEEE
- [2] R Ballabriga, J Alozy, G Blaj, M Campbell, M Fiederle, E Frojdh, E H M Heijne, X Llopart, M Pichotka, S Procz, L Tlustos and W Wong, „The Medipix3RX: a high resolution, zero deadtime pixel detector readout chip allowing spectroscopic imaging“, Journal of Instrumentation. 2013
- [3] S. Procz, „Hochauflösende Computertomographie mit Medipix3-Halbleiterdetektoren“, Dissertation Universität Freiburg 2012.

Medipix-CT with Si, CdTe and GaAs Sensors for Material Sciences

S. Procz, A. Fauler, M. Pichotka, E. Hamann, F. Fischer, K.-A. Wartig, M. Mix, M. Fiederle

INTRODUCTION

Innovative detector systems for nondestructive material analysis and for medical diagnosis are an important development to improve the quality and the performance of X-ray examination methods. For some years now photon counting X-ray detectors are being developed to process incoming X-ray photons as single events. Therefore photon counting semiconductor detectors can improve the image contrast and with that the information content, but they also provide the opportunity of reducing the radiation dose in medical examinations.

Main parts of such an X-ray detector are the photon processing electronics chip and the pixelated semiconductor sensor. Both components are connected using a low temperature bumpbonding technology [1]. Together with some further readout and controlling electronic parts they build an X-ray detection system.

The standard semiconductor sensor material for pixelated X-ray detectors is Silicon (Si). Due to its homogeneity and stability it provides a high detector and image quality. However, because of its low Z Si has a low X-ray absorption efficiency at energies above 20 keV and is therefore not optimal as sensor material for medical imaging and nondestructive high Z material analysis.

The compound semiconductor sensor materials GaAs (31/33) and CdTe (48/52) have a higher Z than Si (14) and therefore a much better X-ray absorption efficiency [2]. The recent progress in growing and processing of these materials improved their detector quality and make them interesting as efficient sensor material for X-ray imaging applications.

Such photon processing semiconductor X-ray detectors enable new possibilities for the nondestructive material analysis. The low energy threshold of about 4 keV allows X-ray measurements at objects with a low X-ray attenuation, which was previously only possible with the more demanding phase contrast tomography. Additionally the multichannel design of the Medipix3 detectors permits an energy selective and multispectral X-ray imaging and therefore an optimized image contrast and enhanced material information like the elemental composition as well.

MEDIPIX-CT SETUP

For investigations on these sensor materials as like on the photon processing detectors, they were bump bonded to Medipix readout ICs. The Medipix has 256x256 pixels with a pixel pitch of 55x55 μm^2 , an area of 2 cm^2 and is a photon processing semi-

conductor detector which features adjustable energy thresholds allowing multispectral X-ray imaging. The Medipix chip is under continued development by the "Medipix2 Collaboration" and "Medipix3 Collaboration" at CERN [2].

A Medipix3 CT X-ray measuring station was built up at FMF for detector characterization, small animal X-ray imaging and nondestructive material analysis [3]. It was upgraded to allow measurement with Medipix3RX with 8 individual channels and versatile functions and with the Medipix Hexa Box, which uses six Medipix/Timepix chips together with a 12 cm^2 large, monolithic sensor. This enables X-ray imaging of larger objects with a single acquisition.

MEASUREMENTS WITH CDTE AND GAAS SENSORS

Fig. 1: Count rate (blue) and leakage current (green) of two CdTe Medipix detectors. Due to an improvement in processing of the CdTe sensor the leakage current was reduced in comparison to the older detector. Simultaneously the rise of the count rate in dependency of the bias voltage was improved.

Progress in processing of CdTe sensors and bumpbonding makes lower leakage currents possible. At the same time the steepness of the count rate in dependency of the bias voltage was increased and the saturation point was achieved faster. A comparison of the count rate and the leakage current between the old processing technique and the new one is shown in figure 1.

For the first time it was possible to produce not only CdTe sensors with a high quality, but also GaAs sensors. GaAs wafer material from Tomsk State University was used, where the specific resistance of that material was increased by Cr-compensation to get into the resistance range necessary for detector applications. These GaAs-Medipix detectors allow X-ray imaging of dense high-Z objects like metals with a high quality. Figure 2 shows an X-ray image of a laptop hard disc drive; figure 3 displays a rodent skull. While for the measurement shown in figure 2 a single GaAs Medipix3RX was used and a detector scanning was necessary to acquire the total object, a GaAs Timepix Hexa was used for the measurement displayed in figure 3, thus acquired with a single acquisition. The GaAs Hexa is a large, monolithic GaAs sensor bump bonded to six Timepix chips; it was produced for the first time.

Fig. 2: 2.5" HDD laptop disk drive acquired with Medipix3RX with 500 μm GaAs sensor

Fig. 3: Radiography of a rodent skull. A Timepix-Hexa detector with a monolithic 500 μm GaAs sensor was used here, therefore only one image acquisition was necessary to obtain the total image.

MEASUREMENTS AT OBJECTS WITH LOW ATTENUATION CONTRAST

In cooperation with AK Mülhaupt CT measurements with a Si-Medipix3 detector at polymers were performed. One of the most important targets in polymer compounding is to obtain a homogeneous distribution of filler within the polymer matrix. This will ensure better properties of the manufactured nanocomposites like improved stiffness, higher electrical conductivity, better flame retardancy and others.

Figure 4 shows cross sections from reconstructions of three different polymers. The resolution amounts to 5 μm here. While the polymer shown in figure 4a) contains no additives and fillers and there agglomerations are not present, this is different for the polymer in figure 4b) where an antimony containing additive is in the polymer matrix. Agglomerations are visible as black dots with 10-20 μm diameters, but the major part of the additive is well distributed as the X-ray attenuation of this polymer is higher and homogeneous throughout the polymer. The polymer shown in figure 4c) contains this additive as well, but additionally an EG filler. Agglomerates of this filler appear as small plates with 5-20 μm thickness and 50-200 μm diameter.

Fig. 4: Cross sections from CT reconstructions of different polymers with 5 μm resolution, acquired with Si Medipix3.

- PP matrix without additives.
- PP with additive containing antimony. Agglomerates visible.
- PP with filler and EG40 filler. Platelike agglomerates visible.

SUMMARY AND OUTLOOK

The combination of the low energy threshold of about 4 keV of the Medipix detectors with its photon counting function principle allows for X-ray imaging with very low X-ray photon energies. This enables investigations on objects with low X-ray attenuation like plants, insects or organic materials which was previously possible only with the more complex phase contrast tomography.

The Medipix3 detector is also suited for measurements on high attenuation objects like electronic parts or metals, if used with GaAs or CdTe sensors. Due to improvements in CdTe/GaAs processing the quality of detectors with those sensor materials could be significantly increased. For the first time it was possible to produce GaAs sensors with a large area. At the same time the gap in quality in comparison to Si-sensors was clearly reduced and substantially higher absorption efficiency was achieved.

An improvement of the detector electronics and further improvements of the CdTe and GaAs processing will make possible detectors systems with even higher quality in the fut

Metal-Organic Frameworks für die Anwendung in Alkoholgassensoren

V. Pentyala¹, P. Davydovskaya², R. Pohle²,
G. A. Urban¹, O.Yurchenko¹
¹FMF, ²Siemens AG

Projektförderung: BMBF

Metal-organic frameworks (MOFs) sind eine neue Klasse von hoch porösen, kristallinen Materialien, welche aufgrund einstellbarer Porengröße, extrem großer Oberfläche und reversiblen Sorptionsverhaltens ein großes Potential in der Aufbewahrung [1], Trennung und Aufreinigung [2] von Gasen zeigen. MOFs adsorbieren Gase ohne Bildung kovalenter Bindungen zur Oberfläche, wodurch die Freigabe der Gase bei geringeren Partialdrücken ermöglicht wird. Die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat können messbare Veränderungen der optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften erzeugen, welche zur Detektion geringer Analytkonzentrationen in Flüssigkeiten oder Gasen verwendet werden können.

Es wurden erstmalig die auf der Austrittsarbeit basierenden Gasdetektionseigenschaften von MOFs untersucht, in denen unterschiedliche Metallionen (Co, Al, Cd, Ni) mit einem gleichen organischen Verknüpfen 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (BTC) in einem organisch/anorganischer Netzwerk gebunden waren [3]. Die Carboxylat-MOFs wurden gewählt, weil es möglich war, die Verbindungen mit extra große Poren und relativ großer thermischer Stabilität zu synthetisieren. Außerdem gehören die synthetisierten Materialien zu der Gruppe der "open site" MOFs. Ein besonderer Merkmal dieser Materialien ist, dass einige Koordinationsstellen an den Metallzentren mit schwach gebundenen Lösungsmittelliganden belegt sind. Diese können durch Erwärmen entfernt werden und hinterlassen dabei ungesättigte Metallzentren. Die an den Metallzentren gebundenen, labilen Liganden können ebenso durch die anderen Liganden ausgetauscht werden. Solche Metallzentren zeigen selektives Adsorptionsverhalten beim interagieren mit Gastmolekülen. In dem Fall der untersuchten MOFs (Me-BTC) sind Wassermoleküle an den Metallstellen unter Raumbedingungen (feuchte Luft, 25°C) adsorbiert.

Die Gassensitivität der MOFs wurde bei Raumtemperatur mit einer Kelvinsonde-Messanordnung getestet. Dabei wurden die Änderung der Kontaktpotentialdifferenz (CPD) (ΔU) bei Anwesenheit eines Zielgases zwischen einer Referenzelektrode und einer Sensorschicht aufgezeichnet [4]. Das detektierte ΔU korreliert mit der Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$. Die getesteten Gase waren lineare, monohydrische Alkohole (Methanol, Ethanol, 2-Propanol und n-Butanol).

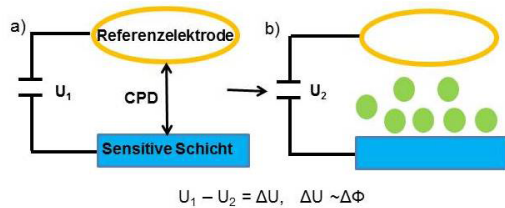


Abb. 1: Schematische Darstellung des Kelvinsonde-Signals: CPD a) vor der Reaktion mit Gas, b) nach der Reaktion mit Gas.

MOFs wurden nach der Beschreibung in [5] synthetisiert und ihre Reinheit mithilfe von Pulver XRD (PXRD) bestimmt. Die PXRD-Analyse zeigte, dass die Produktverbindungen rein sind und keine Unreinheiten enthalten. Für die Kelvinsonde Messungen wurden Sensorschichten durch die Tropfenbeschichtung der MOFs auf TiN beschichteten Al_2O_3 hergestellt und mit REM analysiert. Die REM Aufnahmen von Schichten zeigen, dass die Schichten dicht und gleichmäßig sind (Abb. 2).

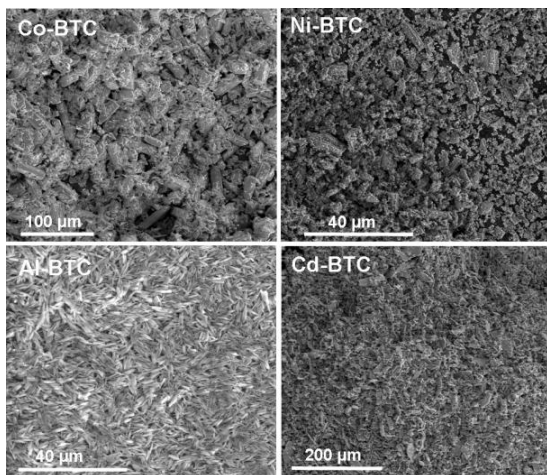


Abb. 2. REM Aufnahmen von den Co, Ni, Al and Cd-BTC Schichten

Die Kelvinsondemessungen an den BTC-gebundenen MOFs wurden bei Gaspulsen von jeweils 10, 25 und 50 ppm Methanol, Ethanol, Isopropanol und n-Butanol in feuchter synthetischer Luft, feuchtem Stickstoff und in trockener synthetischer Luft bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Ergebnisse der Gassensormessungen von verschiedenen Alkoholen sind in Abb. 3 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass alle untersuchten Me-BTC sich ähnlich verhalten. Die Austrittsarbeitreaktion der MOFs auf Alkohole ist konzentrationsabhängig und steigt mit zunehmender Länge der organischen Kette der Alkohole. Der Einfluss des Sauerstoffs auf die Alkoholdetektion ist zu vernachlässigen. Im Gegensatz dazu, sind Höhe und Form des Ausgangssignals stark von der Feuchtigkeit beeinflusst. Die Austrittsarbeitreaktion ist stärker in trockener Luft.

Die Gasreaktion ist bedingt durch die Wechselwirkung zwischen den Metallzentren und den Alkoholen. Die mit zunehmender Länge der Alkohole steigende Austrittsarbeitreaktion kann mit dem positiven induktiven Effekt der Alkohole erklärt werden. Je länger die Alkohol-Kette, desto größer wird die partielle negative Ladung an Sauerstoff und umso stärker ist dessen Wechselwirkung mit den ungesättigten Metallzentren, wodurch ein höheres Ausgangssignal entsteht. Das heißt, $\Delta\Phi$ hängt von Größe und Konzentration der Alkoholmoleküle ab.

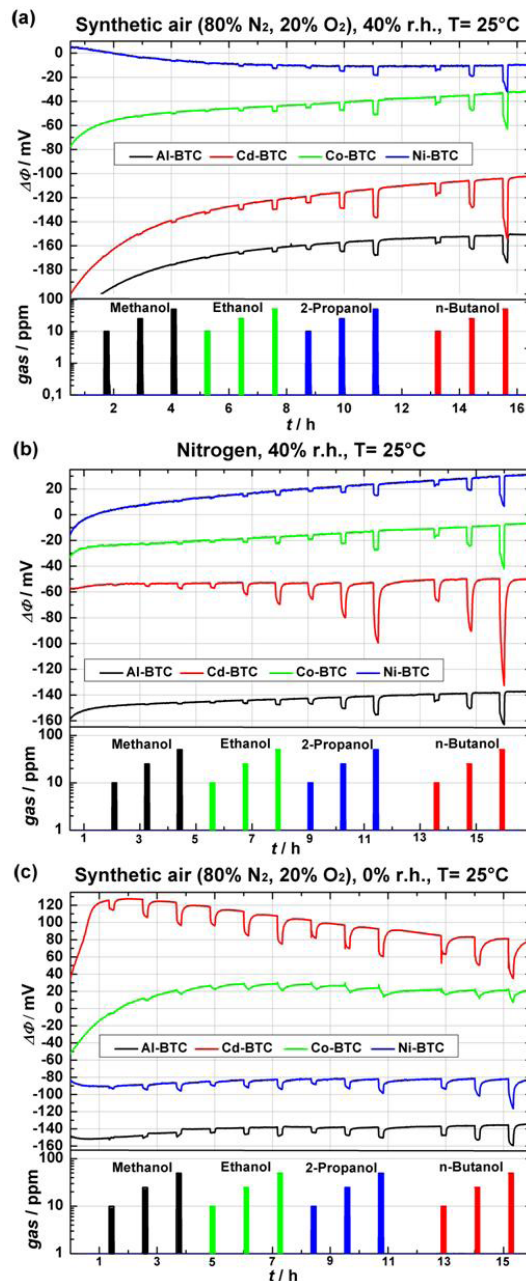


Abb. 3. Austrittsarbeitreaktion von BTC-gebundenen MOFs auf 10, 25 und 50 ppm Methanol, Ethanol, Isopropanol und n-Butanol bei 25°C. a) in feuchter synthetischer Luft (RH 40%), b) in feuchtem Stickstoff (RH 40%), c) in trockener synthetischer Luft.

Die Besetzung der Adsorptionsstellen durch Wassermoleküle beeinträchtigt die Gas-MOFs-Wechselwirkungen und ist für den starken Einfluss der Feuchtigkeit auf das Gasdetektionsverhalten verantwortlich. In feuchter Luft kann die Alkoholadsorption durch die Wasserstoffbindungen zu den Wasserstoffmolekülen erfolgen, die an den Metallstellen adsorbiert werden. Die Alkohol-Wechselwirkung mit den Metallzentren kann dann über die adsorbierten Wassermoleküle bzw. direkt, nach dem Ligandenaustausch erfolgen. In trockener Luft sind terminale Wassermoleküle entfernt worden, wodurch mehr Bindungsstellen für Gastmoleküle verfügbar sind. Werden MOFs Alkoholen ausgesetzt, so können die Metallzentren direkt mit Alkoholen über ihre polare, negativ geladene Hydroxylgruppe, besetzt werden.

Zusammenfassend zeigen die untersuchten MOFs, unabhängig von ihren Metallzentren, ein ähnliches Detektionsverhalten. Die Austrittsarbeit wird stark durch die Feuchtigkeit beeinflusst. Der Feuchtigkeitseffekt kann mit der Besetzung von Adsorptionsstellen durch Wassermoleküle und dem folglich unterschiedlichen Reaktionsmechanismus in trockener und feuchter Luft erklärt werden. Sauerstoff hat einen geringen Einfluss auf das Detektionsverhalten. Deshalb ist anzunehmen, dass Sauerstoff einige Adsorptionsstellen besetzen könnte, aber nicht direkt in die Gas-MOF-Wechselwirkung involviert ist.

Literatur

- [1] Rowsell, J.L.; Yagi, O.M. *Angew. Chem.* 2005, 117, 4748-4758.
 [2] Latroche, M.; Surblé, S.; Serre, C.; Mellot-Darzié, C.; Llewellyn, P.L.; Lee, J.-H.; Chang, J.-S.; Jhung, S.H.; Férey, G. *Angew. Chem.* 2006, 118, 8407-8411.
 [3] P. Davydovskaya et al., *Sens. Actuat. B*, akzeptiert.
 [4] S. Stegmeier, et al., *Proced. Chem.* 2009, 1, 646-649.
 [5] O. M. Yaghi, et al. *J. Amer. Chem. Soc.* 1996 118, 9096-9101.

Metal-Organic Frameworks for Alcohol Gas Sensing Applications

V. Pentyala¹, P. Davydovskaya², R. Pohle²,
 G. A. Urban¹, O. Yurchenko¹
¹FMF, ²Siemens AG

Projektförderung: BMBF

New classes of materials called metal-organic frameworks (MOF's) are highly porous crystalline materials that show great potential for application in gas storage [1], separation and purification [2] because of their tuneable pore sizes, ultra-high surface area and the reversible sorption behaviour. MOFs adsorb gases without covalent bonding to their surface;

adsorbed gases can be released from the surface completely at lower partial pressures. These unique properties make MOFs interesting for the search of gas sensor purposes. The host-guest interactions between MOFs and adsorbed molecules lead to detectable changes in their optical, magnetic or electrical responses, which might be utilized to detect low analyte concentrations in liquid, vapour or gas phases.

We examined the work function based gas sensing properties of MOFs made from different metals ions (Co, Al, Cd, Ni), that are connected with the same organic linker 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (BTC) towards sensing of similar gases for the first time [3]. The carboxylate family was chosen due to the possibility to synthesize the extra-large pore solids with relative high thermal stability. Furthermore, the synthesised materials belong to the group of the open site MOFs. A special feature of these materials is that some coordination sites at the metal centres are occupied with weakly linked solvent ligands, which can be removed from the network by heating leaving the unsaturated metal centres. Such type of unsaturated metal centres are able to interact with guest molecules exhibiting selective adsorptive behaviour [3]. In the case of investigated MOFs (Me-BTC), the water molecules are adsorbed to the metal sites at ambient conditions (humid air, 25°C).

The gas sensitivity of MOFs was tested at room temperature by Kelvin Probe setup, which measures the changing of contact potential difference ($\Delta CPD = \Delta U$) between reference electrode and sensing layer appearing in presence of target gas [4]. The detected ΔU correlates with the changing of work function $\Delta \Phi$ (Fig.1). The tested gases were linear monohydric alcohols (methanol, ethanol, 2-propanol, and n-butanol).

Fig. 1: Scheme of Kelvin Probe response: CPD a) before contact with gas, b) after contact with gas.

MOFs were synthesized as described in [5] and the purity of the products was determined by powder X-ray diffraction (PXRD) measurements. The PXRD analysis showed that the product compounds are pure and do not contain any impurities. For the Kelvin Probe measurements, sensing layers were prepared by drop coating of MOFs on TiN coated Al_2O_3 and analyzed with scanning electron microscope. SEM images of the layers show that films are dense and uniform (Fig. 2).

Fig. 2. SEM images of the drop-coated Co, Ni, Al and Cd-BTC MOF layers

Kelvin probe measurements of BTC-linked MOFs were done by applying of 10, 25 and 50ppm of methanol, ethanol, isopropanol and n-butanol respectively, in humid synthetic air, humid nitrogen and in dry synthetic air at room temperature.

The results of gas sensing towards different alcohols are represented in Fig. 3. The results show that all BTC-linked MOF samples have similar sensing behavior. Work function ($\Delta\Phi$) response to alcohols is concentration dependent and increases with increasing length of the organic chain of the alcohol. The influence of oxygen on the alcohol sensing is negligible. In contrast to that, humidity influences the height and the shape of the signal strongly. $\Delta\Phi$ response is higher in dry atmosphere.

Fig. 3: Work function ($\Delta\Phi$) response of BTC-linked MOFs to 10, 25 and 50ppm of methanol, ethanol, isopropanol and n-butanol respectively, at temperature of 25°C. (a) in humid synthetic air (RH 40%), (b) in humid nitrogen (RH 40%), (c) in dry synthetic air.

The gas response originates from the interaction between metal centers and alcohols. The response enhancement with the increasing length of the alcohol might be explained by the positive inductive effect of alcohols. The longer is the chain of the alcohols the more its oxygen is partially negative charged and the stronger is its interaction with the unsaturated metal sites that lead to the stronger signal. That means that $\Delta\Phi$ depends on the size and concentration of the alcohol molecules.

The occupation of the adsorption sites by water molecules handicaps the gas-MOF interactions and is responsible for the strong influence of humidity on the gas sensing behavior. In the humid air the alcohol adsorption can occur via hydrogen bonds to water molecules that are adsorbed on the metal sites. In the dry air terminal water molecules are removed, more binding sites are available for the guest molecule. When alcohols are exposed, the metal centers can be directly occupied by alcohols via their polar negative charged hydroxyl group.

It can be summarized that investigated MOFs show similar sensing behaviour independent of their metal sites. The humidity level influences the work function response strongly. These effects can be explained by occupation of adsorption sites by water molecules and consequently different reaction mechanism in dry and humid air. Oxygen has minor influence on the sensing behavior, so it can be assumed that oxygen might occupy some adsorption sites but is not directly involved in the gas-MOF (guest-host) interaction.

Katalytische Nanopartikel als ein Instrument zur Erhöhung der Gassensorempfindlichkeit

O.Yurchenko¹, G.C. Mutinati², V.Pentyala¹,
E.Laubender¹, E. Brunet², S. Steinhauer²,
A. Köck^{2,3}, G. Urban¹

¹Freiburger Materialforschungszentrum

²Austrian Institute of Technology

³Materials Center Leoben Forschung GmbH

NanoSmart-Verbundprojekt

Nanomaterialien sind eine feste Größe im Bereich innovativer Technologien und eröffnen vielfältige Möglichkeiten in nahezu allen Industriebereichen. Auf Nanomaterialien basierende Gassensoren versprechen eine erhebliche Effizienzsteigerung durch Sensitivitäts- und Selektivitätserhöhung, und können einen wesentlichen Beitrag zur Ressourcenschonung leisten.

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Projektes „NanoSmart“ werden SnO₂-Dünnschichtsensoren mit unterschiedlichen metallischen, katalytisch aktiven Nanopartikeln (NPs) dekoriert. Die Selektivitätserhöhung der Sensoren gegenüber Kohlenmonoxid ist dabei ein wichtiger Arbeitsschwerpunkt.

Kohlenmonoxid (CO) ist ein stark toxisches, geruchloses Gas, das durch unvollständige Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen in Feuerungsanlagen und Motoren, sowie bei Bränden entsteht, und bei Dauerexposition bereits ab 50 ppm zu gesundheitlichen Schäden führt [1].

SnO₂-Halbleiter-Gassensoren gehören zum Sektor der preiswerten Sensoren. Mangelnde Selektivität und niedrige Stabilität begrenzen jedoch stark ihre praktische Anwendung. Die auch als „Dekoration“ bezeichnete Funktionalisierung der Halbleiterschichten mit Nanopartikeln hat das Potential, die Selektivität der Metalloxid-Gassensoren unter Nutzung der dabei ablaufenden katalytischen Reaktionen [2] zu steuern und auf bestimmte Zielgase abzustimmen. In der Regel wird die Selektivität des Gassensors durch die Erhöhung seiner Empfindlichkeit gegenüber dem Zielgas vergrößert.

Am FMF wurde die Dekoration der durch Spraypyrolyse hergestellten SnO₂-Sensorschichten entwickelt und durchgeführt. Es wurde ein nasschemisches Verfahren gewählt, da hiermit die Metalloxidsensoren auch mit bimetallic Nanopartikeln dekoriert werden können. Die Methode sollte jedoch auch geeignet sein, um die Dekoration von SnO₂-Filmen direkt auf dem Sensorchip durchzuführen. Die metallischen Nanopartikelösungen wurden mittels Mikroemulsionsmethode hergestellt [3]. Die mit einem polymeren Tensid stabilisierten Nanopartikeln konnten anschlie-

ßend mittels Dropcoating und nachfolgender Destabilisierung auf die SnO₂-Filmoberfläche abgeschieden werden.

Die Nanopartikelverteilung auf der SnO₂-Oberfläche wurden mit REM und die Oberflächenzusammensetzung mit XPS untersucht. Es ist möglich, mit der entwickelten Methode eine gleichmäßige Nanopartikel-Verteilung auf dem SnO₂-Film zu erhalten (Abb. 1a). Die erzielte atomare Metallkonzentration liegt zwischen 0,5 und 1,5 Atom-% (Abb. 1b).

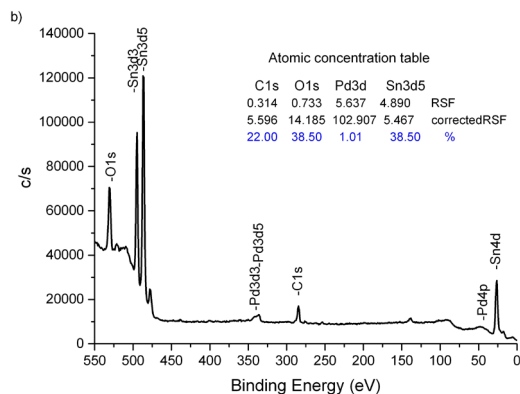
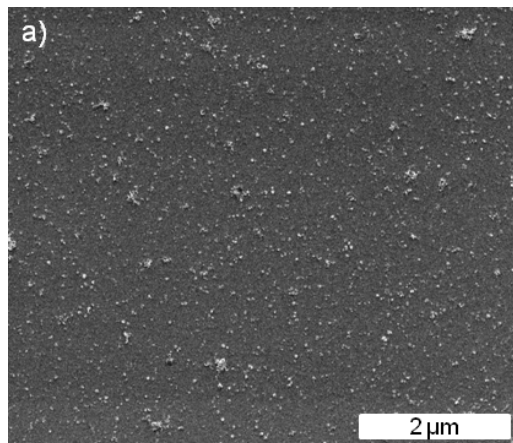


Abb. 1: Analyse der Oberflächenfunktionalisierung von SnO₂-Filmen am Beispiel der Dekoration mit Pd-NPs: a) REM Aufnahme und b) XPS-Spektrum eines funktionalisierten SnO₂-Films, gemessen mit Mg Ka als Röntgenquelle bei 45°.

Die Funktionalisierungsmethode konnte ebenso erfolgreich zur Dekoration von SnO₂-Dünnsfilmsensoren angewendet werden (Abb. 2).

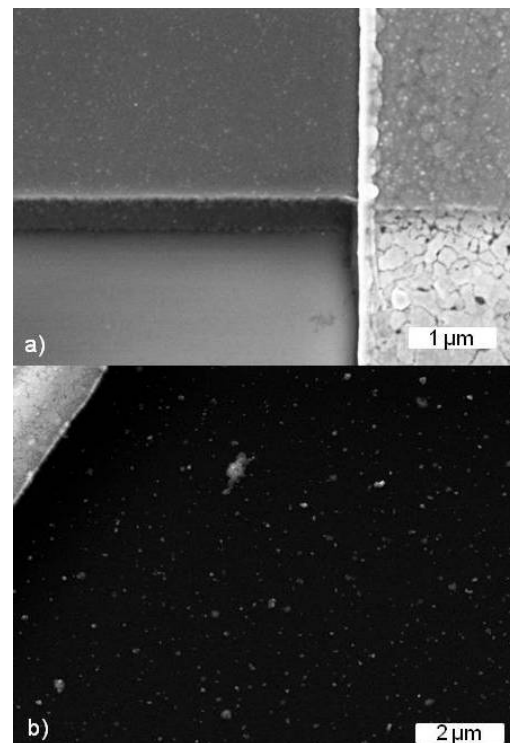


Abb. 2: REM-Aufnahmen von SnO₂-Film-Sensoren: a) ohne NP-Dekoration; b) nach der Dekoration mit Pt-NPs.

Für die Untersuchung des Einflusses der NP-Funktionalisierung auf die Sensoreigenschaften wurde die Reaktion des nicht funktionalisierten und des mit Pd-NP funktionalisierten Sensors auf CO verglichen. Dabei wurde die Widerstandsänderung des Sensors bei Gaseinleitung registriert. Der Dünnsfilm-SnO₂-Sensor zeigt bei normaler Umgebungfeuchte von 39% und 350°C ein eindeutiges, jedoch nur relativ schwaches Signal (Abb. 3).

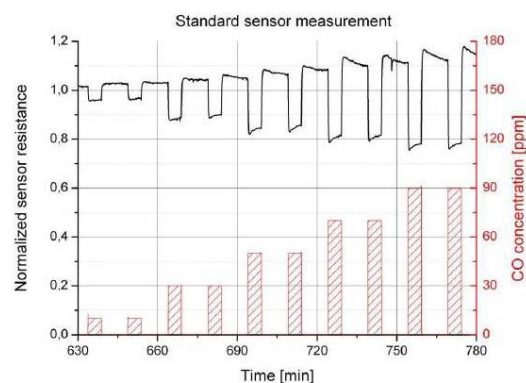


Abb. 3: Signal des SnO₂-(Referenz)Sensors auf CO Gas, aufgenommen in feuchtem synthetischen Luft (RH=39 %) bei 350°C.

Nach der Dekoration mit Pd-NPs nimmt die Sensorempfindlichkeit gegenüber CO signifikant zu (Abb. 4). Der funktionalisierte Sensor zeigt bereits bei 10 ppm unter variierender Luftfeuchtigkeit eine hohe

Antwort auf CO, was ein bemerkenswertes Ergebnis ist. Metalloxidhalbleitersensoren zeigen nämlich im Allgemeinen eine gravierende Querempfindlichkeit auf Luftfeuchtigkeit, wodurch die die Zuverlässigkeit des Sensorbetriebs beeinträchtigt wird. In Abb. 5 ist der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf das Sensorsignal R_s , das nach

$$R_s = \frac{R_{air} - R_{CO}}{R_{air}} * 100\%$$

(R_{air} – Sensorwiderstand an Luft, R_{CO} – Sensorwiderstand bei CO-Einleitung)

ausgerechnet wurde, für die nicht dekorierten und dekorierten Sensoren dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass im Fall des SnO₂-Sensors das Sensorsignal bei Erhöhung der Luftfeuchtigkeit von 0% auf 39% rapide abnimmt, während die Sensorempfindlichkeit im Fall des dekorierten Sensors nur gering durch die Feuchte beeinflusst und sogar etwas erhöht wird.

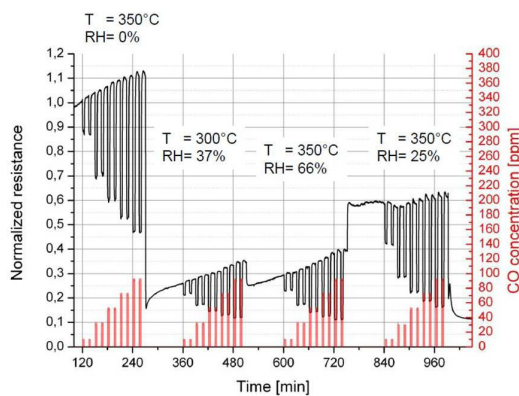


Abb. 4. Signal des mit Pd-NPs funktionalisierten SnO₂-Sensors auf CO-Gas, aufgenommen bei 350°C und verschiedenen Luftfeuchtigkeiten.

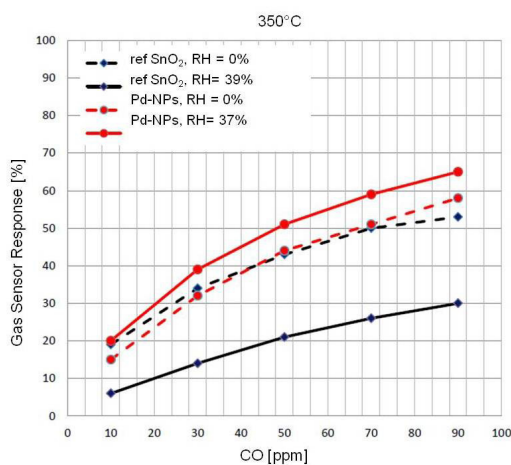


Abb. 5. Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Sensorempfindlichkeit für nicht funktionalisierte und mit Pd-NP funktionalisierte SnO₂-Sensoren.

Die Dekoration des SnO₂-Sensors mit katalytisch aktiven Pd-Nanopartikeln hat somit nicht nur zur Erhöhung der Sensorempfindlichkeit gegenüber CO geführt, sondern auch seine Querempfindlichkeit gegenüber Wasser erniedrigt.

Literatur

- (1) Daunderer, M. In Klinische Toxikologie; Ecomed, 1984; pp. 1–10.
- (2) Vlachos, D. S.; Papadopoulos, C. A.; Avaritsiotis, J. N. Sens. Actuators B 1997, 44, 458–461.
- (3) Habrioux, A.; Vogel, W.; Guinel, M.; Guetaz, L.; Servat, K.; Kokoh, B.; Alonso-Vante, N. Phys. Chem. Chem. Phys. 2009, 11, 3573–9.

Catalytically active nanoparticles as a tool for increasing sensitivity of gas sensors

O.Yurchenko¹, G. Mutinati², V.Pentyala¹, E.Laubender¹, E. Brunet², S. Steinhauer², G. Urban¹, A. Köck²

¹Freiburger Materialforschungszentrum
²Austrian

³Materials Center Leoben Forschung GmbH

NanoSmart-Verbundprojekt

Nanomaterials are firmly established in the field of innovative technologies and offer numerous opportunities in almost all industrial sectors. Nanomaterials-based gas sensors promise a significant increase in efficiency due to higher sensitivity and selectivity, and can make an important contribution to the conservation of resources.

In the framework of the BMBF-funded “NanoSmart”-project, thin-film sensors are decorated with different catalytically active nanoparticles (NPs). The increase in the sensor selectivity with respect to carbon monoxide (CO) is a major focus of our work.

CO is a highly toxic and odourless gas produced by incomplete combustion of carbon compounds in firing systems, combustion engines, as well as fires. Continuous exposure from as low as 50 ppm is harmful to health [1].

SnO₂ semiconductor gas sensors belong to the low-cost sensors category. However, lack of selectivity and poor stability strongly limit their practical applications. The functionalization of the semiconductor sensing layers with nanoparticles, also known as „decoration“, has the potential to control und tune selectivity towards a specific target gas by making use of the involved catalytic reactions. Usually, the enhancement in selectivity towards the target gas can be reached by increasing sensitivity.

At FMF the decoration of the SnO₂ sensor layers,

which were produced by spray-pyrolysis, was developed and implemented. In order to be able to extend the method to the decoration with bimetallic nanoparticles, a wet-chemical process was chosen. Another requirement was that the NPs decoration also could be applied directly onto the SnO₂ films on the sensor chips. The solutions of the metallic nanoparticles were produced by the microemulsion method.[3] The surfactant-stabilized nanoparticles were then deposited onto the SnO₂ films by drop coating and a subsequent destabilizing with solvent.

The distribution of the NPs on the SnO₂ surfaces was investigated by SEM and surface composition by XPS. With the developed method, a uniform particle distribution (Fig.1a) and an atomic metal concentration of 0.5 and 1.5 Atom-% (Fig.1b) can be achieved.

Fig. 1: Example for the surface analysis of SnO₂ films decorated with Pd-NPs: a) SEM image and b) XPS-Spectrum, measured with Mg K α as x-ray source at an angle of 45°.

The developed functionalization method was then also successfully applied to the decoration of SnO₂ thin-film sensors (Fig.2).

Fig. 2: SEM image of the SnO₂ film sensors: a) without NP-decoration; b) after decoration with Pt-NPs.

In order to study the effect of NP-functionalization on the sensors characteristics, the response of the non-functionalized and Pd-NP-functionalized sensors with respect to CO was compared. This was done by monitoring the resistivity change during gas exposure. At a temperature of 350°C and normal humidity of 39% a thin-film SnO₂ sensor shows a clear but only weak signal [Fig. 3].

Fig. 3: Resistivity response towards CO of a SnO₂ sensor, used as a reference sensor, recorded in humid synthetic air (RH=39 %) at 350°C.

After decoration with Pd-NPs the sensitivity towards CO increases significantly (Fig. 4). The functionalized sensor already shows a high response at as low as 10 ppm. This is even true at varying relative humidity, which is quite remarkable, as metal oxide semiconductor sensors have in general a quite high cross-sensitivity towards humidity. This is a typical reliability issue for this sensor type.

In Fig. 5: the influence of humidity on the sensor response, R_s , which is calculated according to the following formula,

$$R_s = \frac{R_{air} - R_{CO}}{R_{air}} * 100\%$$

(R_{air} – resistivity of the sensor in air, R_{CO} – resistivity of the sensor upon exposure with CO)

is shown for both, a decorated and an undecorated sensor.

It can be clearly seen that in the case of the SnO₂ sensor the sensor signal decreases rapidly as humidity increases from 0% to 39%. In contrast, the sensitivity of the decorated sensor is only slightly affected or even increases.

Fig. 4: Resistivity of a Pd-NPs functionalized SnO₂ sensor towards CO, recorded at two different temperatures and four different humidity levels.

Fig. 5: Influence of humidity on the sensitivity of an unfunctionalized sensor and a sensor functionalized with Pd-NPs.

In summary, it can be stated that by decoration of SnO₂ sensors with catalytically active palladium nanoparticles not only the sensitivity towards CO can be increased, but also cross-sensitivity towards humidity can be reduced.

Kohlendioxidkonversion und biobasierte Materialien für den Klimaschutz

Carbon dioxide conversion and biobased materials for climate protection

Katalysatorstudien zur Methanol Synthese aus H₂ und CO₂: Einfluss der Fällungsbedingungen und Alterungstemperaturen mit einem Cu/ZnO/ZrO₂ System

E. Frei, A. Schaadt, T. Ludwig, M. Hill, H. Hillebrecht, I. Krossing

Gefördert durch die Bundesstiftung Umwelt und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung

KURZZUSAMMENFASSUNG

Die Temperatur während des Fällungsprozesses und während der Alterungszeit sind sehr empfindliche Parameter bei der Synthese von Katalysator-Vorläuferverbindungen, die über eine Ko-Fällung hergestellt werden. In der Gruppe von Prof. Dr. Krossing wurde ein Cu/Zn/Zr-Oxid System untersucht [1]. Hierfür wurden die Einflüsse von unterschiedlichen Temperaturen auf die Kristallinität und die Verteilung der entstehenden Zink-Malachit und Aurichalcit Phase untersucht. Als Methoden wurden die Untersuchungen der molekularen Struktur die Pulverröntgendiffraktometrie (pXRD, Phasen und Linienbreite) und die Schwingungsspektroskopie (FT-IR, C-O Schwingungsbanden) angewendet. Zusätzlich wurden die Oberflächen der Vorläuferverbindungen mittels Adsorptionsmethoden untersucht und der aus den Verbindungen erzeugte fertige Katalysator in der Reaktion von CO₂ und H₂ zu Methanol getestet.

EINLEITUNG

In der zurzeit stattfindenden Debatte über Vermeidung von CO₂ wäre die Umwandlung in Methanol [2] zum einen eine gute Methode etwas überschüssiges CO₂ zu binden und dabei eine wichtige chemische Grundsubstanz oder einen möglichen Treibstoff (auch für Brennstoffzellen) zu gewinnen. Neben CO₂ ist Wasserstoff der zweite benötigte Ausgangsstoff, der für diese Reaktion benötigt wird. Dieser könnte aus überschüssigem regenerativ erzeugtem Strom über Elektrolyse gewonnen werden und so auch einen Energiespeicher darstellen [3-5].

Derzeit wird die Methanolsynthese noch mit einem Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysator bei 240-270 °C und aus fossilem Synthesegas (CO+H₂) durchgeführt [6,7]. Sowohl die Methanolsynthese aus CO als auch aus CO₂ sind exotherme Gleichgewichtsreaktionen, die für hohe Ausbeuten, niedrige Temperaturen benötigen. Allerdings sind aus kinetischen Gründen hohe Temperaturen nötig. Der zurzeit maximale Gleichge-

wichtumsatz für die Reaktion von CO₂ und H₂ liegt bei 250 °C und 40 bar bei 15-18 % Methanol. Eine Verringerung der Temperatur auf 200 °C würde eine Verdopplung dieses Wertes bewirken und dies ist auch unser langfristiges Ziel im Projekt.

Für die Umwandlung von H₂ und CO₂ zu Methanol hat sich in den letzten Jahren der Cu/ZnO Kontakt als essentiell herausgestellt, ist aber noch nicht voll erklärbar. Zudem ist der Einfluss weiterer Metalloxide als Additive weiterhin nicht aufgeklärt. Wir haben uns als Katalysatorsystem das Cu/ZnO/ZrO₂ System ausgewählt, da es in der Literatur als sehr aktiv für die Umsetzung von CO₂ und H₂ zu Methanol beschrieben wurde [8-13].

HERSTELLUNG DES KATALYSATORS

Der CuO/ZnO/ZrO₂ Prä-Katalysator, mit einem Metallverhältnis von Cu:Zn:Zr = 4.2:2:1 wurde über ein Ko-Fällung hergestellt. Hierfür wurden zwei Spritzenpumpen mit Na₂CO₃ und Metallnitrat Lösungen verwendet. Die Reaktanden wurden tropfenweise, bei kontrollierter Temperatur und einem konstanten pH Wert von 7 in Wasser gegeben. Nach der Fällung wurde der Katalysator in der Suspension für 24 Stunden unter starkem Rühren gealtert und anschließend gewaschen, über Nacht getrocknet und abschließend unter Stickstoff kalziniert.

ANALYTIKMETHODEN

Für die Analysen der kristallinen Phase wurde ein Stoe Transmission Diffraktometer (STADI P, Modell II) verwendet. Die Proben wurden mit einer speziellen Kollodium-Lösungsmittel-Mixtur (Ethanol / Diethylether / iso-Pentylacetat) befestigt, welche zwischen zwei Folien platziert wurde. Mit diesem Verfahren konnte gut aufgelöste Diffraktogramme erhalten werden.

Um die Reduzierbarkeit des Kupferoxids zu untersuchen, wurden temperaturprogrammierte Oxidationen und Reduzierungen mit einem ThermoFisher vorgenommen (TPDRO 1100, TCD Detektor). Dasselbe Gerät konnte auch für eine N₂O-Titration zur Bestimmung der metallischen Kupferoberfläche des aktivierten Katalysators verwendet werden. Die allgemeine Oberfläche, sowie das Porenvolumen, wurden mit einer ThermoFisher Sorptomatic bestimmt. Abschließend wurde Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) zur Analyse der elementaren Zusammensetzung der Katalysatoren angewendet.

ERGEBNISSE

Allgemein konnten wir feststellen, dass mit höherer Temperatur die Kristallinität der gefällten Katalysatorvorstufe erhöht werden konnte. Es wurden die für das System Cu/Zn üblichen Phasen gefunden, wobei das Zirkonium keinen Einfluss zeigte. Die Temperatur steuerte die Bevorzugung der gebildeten Phasen. Bei Fällungen mit dem von uns gewählten Metallverhältnissen bei 85 °C trat vor allem Aurichalcit auf, bei tieferen Temperaturen wurde hingegen Zink Malachit bevorzugt.

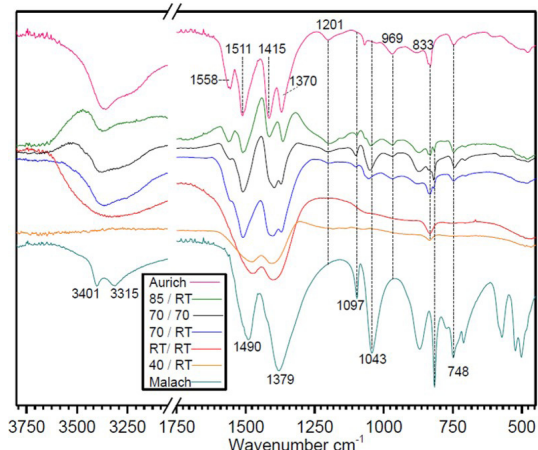


Abb. 1: FT-IR Spektren verschiedener Katalysatorvorstufen, sowie reiner Malachit- und Aurichalcit-Phasen.

Ein weiterer Trend wurde für die Oberflächen der Substanzen beobachtet, die mit erhöhter Temperatur deutlich anstiegen. Jedoch verringerten sich auch gleichzeitig die Partikelgröße und der Porendurchmesser des Vor-Katalysators.

Bei der Messung der temperaturabhängigen Oxidation und Reduktion zeigte sich, dass die kristallineren Proben sich schon bei geringeren Temperaturen oxidieren und reduzieren ließen. Dies könnte auch der Grund sein, dass die stärker kristallinen Katalysatoren, auch wenn sie im Testreaktor niedrigere maximale Umsätze brachten als die Amorpheren, dennoch bei niedrigeren Temperaturen überlegen waren.



Abb. 2: Testreaktor zur Bestimmung der Reaktoraktivität. Test reactor for evaluation of the catalysts activity.

Aktivität und Kupferoberfläche der synthetisierte Katalysatoren. Activity and copper surface of the synthesised catalysts

Catalyst	Activity [mmol(MeOH)/ g(cat)*h]	Copper Surface [m ² /g]
RT/RT	8.1	27.34
40/RT	9.2	29.03
70/RT	7.9	18.00
85/RT	6.9	14.30
70/70	7.8	16.59

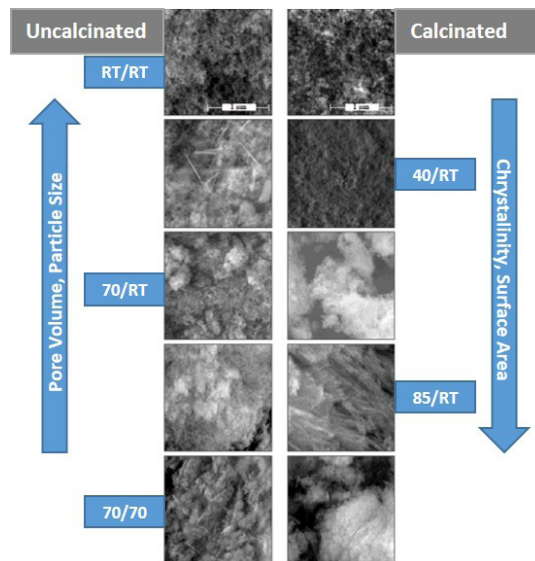


Abb. 3: SEM Bilder der verschiedenen synthetisierten Katalysatorvorstufen.

Literatur

[1] E. Frei, A. Schaadt, T. Ludwig, H. Hillebrecht, I. Krossing, Chemcatchem, in Revision.
 [2] A. Olah, G. K. S. Prakash, A Goepfert, JACS, 2011,133, 12881
 [3]G. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, 2005.
 [4] F. Asinger, Methanol - Chemie und Energierohstoff, 1986.
 [5] G. A. Olah, Angewandte Chemie 2013, 125, 112.
 [6] K. Klier, D.D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz, Advances in Catalysis 1982, Volume 31, 243.
 [7] J. C. J. Bart, R. P. A. Sneed, Catalysis Today 1987, 2, 1.
 [8] F. Arena, G. Italiano, K. Barbera, S. Bordiga, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, Applied Catalysis A: General 2008, 350, 16.
 [9] F. Arena, G. Italiano, K. Barbera, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, Catalysis Today 2009, 143, 80.
 [10] F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, Journal of Catalysis 2007, 249, 185.
 [11] Y. Nitta, O. Suwata, Y. Ikeda, Y. Okamoto, T. Imanaka, Catalysis Letters 1994, 26, 345.
 [12] Y.-W. Suh, S.-H. Moon, H.-K. Rhee, Catalysis Today 2000, 63, 447.
 [13] R. Raudaskoski, E. Turpeinen, R. Lenkkeri, E. Pongracz, R. L. Keiski, Catalysis Today 2009, 144, 318.

Katalysatorstudien zur Methanol Synthese aus H₂ und CO₂: Einfluss der Fällungsbedingungen und Alterungstemperaturen mit einem Cu/ZnO/ZrO₂ System

E. Frei, A. Schaadt, T. Ludwig, M. Hill, H. Hillebrecht, I. Krossing

Gefördert durch die Bundesstiftung Umwelt und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung

ABSTRACT

The temperature during the precipitation process and during the ageing time in the mother liquor is a very sensitive and important parameter for the synthesis of catalyst precursors using a co-precipitation route. In the Krossing Group the temperature effect on a Cu/Zn/Zr system was investigated [1]. The variation of the temperature influenced the ratio and crystallinity of the precursor-phases zincian malachite and aurichalcite. To detect these changes x-ray powder diffraction (pXRD, phases and line width) and Infra-red (FT-IR) spectroscopy were used. Additionally the precatalysts surface area and pore distribution were investigated by adsorption methods and the finished catalyst was tested in the reaction of von CO₂ and H₂ to methanol.

INTRODUCTION

In the currently very active discussion to avoid the emission of CO₂ is the hydrogenation of CO₂ to methanol [2]. Methanol can be used as a fuel, base chemical, in fuel cells or to store hydrogen and energy from regenerative sources through the electrolysis of water [3-5].

Currently the industrial synthesis of methanol is carried out with a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst at 240-270 °C, 40-70 bar and fossil syngas (mixture of CO and H₂ with addition of a few percent of CO₂) [6,7]. Both, the hydrogenation of CO and CO₂, are exothermic reactions, which would prefer low temperatures for high product yield. However, for kinetic reasons, the reactions have to be carried out at these high temperatures. Currently the maximal equilibrium yield of the reaction is at 250 °C and 40 bar 15-18 % methanol. A reduction of the temperature by 200 °C would increase this value to approx. 40 %. This is our long-term goal in this project.

For the conversion of H₂ und CO₂ to methanol, the Cu/ZnO contact turned out to be crucial for successful catalysts. The influence of further metal oxides is still not fully understood. We decided for a Cu/ZnO/ZrO₂ system, because it was reported as a very active catalyst for the methanol synthesis from CO₂ [8-13].

PREPARATION OF THE CATALYST

Samples of Cu/ZnO/ZrO₂ precatalysts with a metal ratio of Cu:Zn:Zr = 4.2:2:1 were prepared by a co-precipitation method: From two syringes on perfusers, one with an aqueous Na₂CO₃ solution, the other with an aqueous metal nitrate solution, the reactants were

added dropwise into water at different well controlled constant temperatures. The pH in the precipitation vessel was kept constant at 7. After the precipitation process, the precursors were aged in the mother liquors for 24 h under vigorous stirring at different well controlled temperatures, filtered, washed, dried overnight and finally calcined under a constant nitrogen flow.

METHODS OF ANALYSIS

For phase analysis, powder X-Ray Diffraction (XRD) Analysis were recorded on a Stoe Transmission-Diffractometer (STADI P, Modell II), with a Ge(111) monochromator and CuKα radiation. The samples were treated with a collodium solvent mixture (ethanol / diethyl ether / iso-pentylacetate) to get a paste, which was fixed between two foils. With this procedure, it was possible to obtain reliable and well defined diffraction patterns. Temperature programmed oxidation and reduction measurements (TPO/TPR) were carried out to evaluate the reducibility of the copper oxide. For this a ThermoFisher (TPDRO 1100) plant with TCD detector was used. The same machine was used for a N₂O-titration to determine the metal copper surface of the catalyst. The catalyst general surface and the pore volume were measured with a ThermoFisher Sorptomatic. Finally Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was used to determine the catalysts elemental composition.

To test the actual performance as catalyst, we used a continuous flow tube reactor system (Miniplant, 40 bar, 180-270 °C, 6 mm ID) to measure the activity of 0.5-1.0 g of catalyst. Before the actual measurement, the catalysts were activated by an increasing concentration of hydrogen to reduce the copper oxide to copper. The products were analyzed by a GC (Agilent 6890 N).

Fig. 2: Test reactor for evaluation of the catalysts activity

RESULTS

A common conclusion is that with an increasing temperature the crystallinity of the precipitate / precursor has also increased. The typical phases and structural peculiarity for the Cu/Zn system was observed, even in the presence of Zr. The temperature guides which type (phase) and kind (crystallinity) of precursors are obtained. A precipitation at 85 °C favours the formation of aurichalcite, whereby lower temperatures indicate a zincian malachite formation at the chosen metal ratios.

Fig. 1: FT-IR spectra of different catalysts precursors and pure malachite and aurichalcite phases.

Another trend was observed for the surface area, which also increased tremendously with the temperature. An opposite development was obtained for the particle size and the pore diameter of the precatalysts.

The temperature depending oxidation and reduction behaviour gave also characteristic information. Generally, the more crystalline samples were oxidizable / reducible at lower temperature and vice versa. The maximum productivity of the amorphous samples was higher than for the crystalline ones. Nevertheless the more crystalline samples showed a higher activity at lower temperatures, especially the catalysts originated from the zincian malachite rich precursors.

Fig. 3: SEM pictures of the different synthesized catalyst precursors.

100% biobasierte Polyethylenester durch katalytische Konversion von Pflanzenöl

B. Rittera^{1,3}, F. Stempfle², M. Heiny³, C. Friedrich¹,
V. P. Shastri³, S. Mecking², R. Mülhaupt^{1,3}

¹Freiburger Materialforschungszentrum

²Universität Konstanz

³Institut für makromolekulare Chemie, Universität Freiburg

Kooperationsprojekt „Thermoplastische Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen mit vollständiger stofflicher Nutzung“ mit der Universität Konstanz gefördert von der Baden-Württemberg Stiftung

Die moderne Synthesechemie, die auf den Prinzipien der grünen Chemie beruht, hat es sich als Ziel gesetzt Produkte energie-, ressourcen- und atomeffizienter herzustellen [1]. Ein besonders wichtiger Aspekt einer nachhaltigen chemischen Produktionskette ist die Verwendung von biobasierten Ausgangsstoffen um die Abhängigkeit der chemischen Industrie von den schwindenden fossilen Energieträgern zu reduzieren und Stoffkreisläufe durch bioabbaubare Produkte zu schließen. Jedoch stellt die Nutzbarmachung von biobasierten Edukten mehr dar als die bloße Imitation der Syntheseleistung konventioneller chemischer Prozesse. Synthesebausteine aus der Natur verfügen über eine inhärente chemische Struktur, die in neuartigen Produkten aufgegriffen werden sollte und aus der einzigartige, in den bisherigen Produkten nicht vorhandene Eigenschaftskombinationen resultieren. Viele Synthesen an biobasierten Bausteinen in der Polymerchemie haben nur Teile eines Moleküls genutzt, in die gewünschten Produkte überführt und dadurch schlechte Werte bei der Atomeffizienz in Kauf genommen [2,3]. Dies führt zwangsläufig dazu, dass Produkte gereinigt werden müssen und Abfall entsteht, dessen Entsorgung sich im Preis dieser Materialien niederschlägt.

Gefördert durch die Baden-Württemberg Stiftung werden am FMF, und am Institut für Makromolekulare

Chemie der Universität Freiburg in Kooperation mit der Universität Konstanz Polyethylenester erforscht, die zu 100% biobasiert sind und die chemische Struktur der zu Grunde liegenden Fettsäuren vollständig in die Polymere überführt. Dies wird durch die isomerisierende Alkoxy-carbonylierung möglich. Bei dieser Reaktion werden Fettsäuren mittels Kohlenstoffmonoxid unter Palladiumkatalyse zu für Polykondensation geeignete Monomere umgesetzt (s. Abb. 1). Insbesondere werden aus diesen Bausteinen Polyester erhalten, die lange Alkylketten besitzen und so polyethylenähnliche Eigenschaften aufweisen. Diese Polyethylenester weisen Schmelzpunkte zwischen 100-110°C auf. Zu Beginn der Arbeiten an diesem Projekt betrug die Molmassen zwischen 10-20 kg/mol und die erhaltenen Materialien waren spröde, d. h. der Bruch erfolgte bei geringster Dehnung [4].

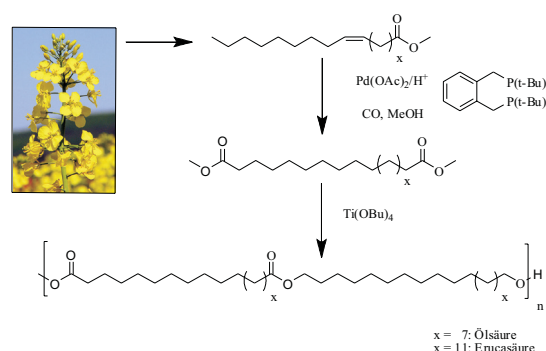


Abb. 1: Polyestersynthese aus Pflanzenölen mittels isomerisierender Alkoxy-carbonylierung.

Am FMF wurden Untersuchungen an diesen Polymeren bezüglich der Verarbeitbarkeit am Miniextruder durchgeführt. Die mechanischen sowie rheologischen Eigenschaften, der reinen Polymere sowie ausgewählter Polymerblends wurden untersucht. Dabei zeigte sich, dass die reinen Polymere in dem zuvor genannten Molmassenbereich E-Module von $1,3 \pm 0,2$ GPa bei sehr hoher Sprödigkeit aufwiesen. Zudem veränderten sich die Proben bei Experimenten im Rheometer, die in Zusammenarbeit mit der Servicegruppe Rheologie durchgeführt wurden. Eine Erhöhung des Molekulargewichts auf mittlerweile 20-40 kg/mol erlaubte die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften. Die Polymere weisen E-Module von 400 MPa bei Bruchdehnungen >600% auf und gehören somit zur Klasse der thermoplastischen Elastomere. Das rheologische Verhalten der Polymere konnte untersucht werden. Masterkurven wurden erstellt (s. Abb. 2). Die Nullscherviskosität für den auf Ölsäure basierten Polyethylenester beträgt $\eta_0 = 3720 \pm 30$ Pas. Polymerblends mit verschiedenen Matrixpolymeren wurden synthetisiert. Es wurden Polyethylene, SEBS, Ecoflex – ein biobasierter Polyester – und Polymilchsäure ausgewählt. Mischbarkeit zeigte sich in keinem der untersuchten Systeme. Eincompoundieren von 45% Talk verdoppelte den Speichermodul.

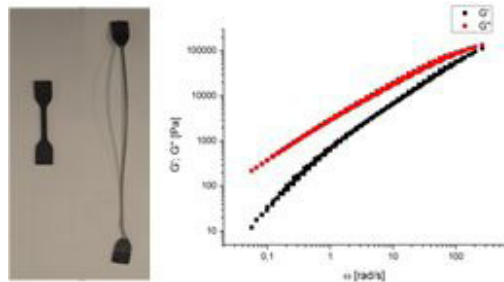


Abb. 2: Zug-Dehnungsknochen vor dem Test (links) nach dem Test (Mitte) und rheologische Masterkurve (rechts, Tref = 150°C).

Des Weiteren konnten Folien und Fasern hergestellt werden, sowie Versuche zur Bioabbaubarkeit als auch zur Zelltoxizität dieser Materialien durchgeführt werden (s. Abb. 3). Die mittels Miniextruder erzeugten Folien weisen eine Gasdurchlässigkeit gegenüber Sauerstoff und Stickstoff, die zwischen den Werten für HDPE und Ecoflex liegt, auf. Dies unterstreicht den poly-ethylenähnlichen Charakter der erzeugten Materialien. Wie in Abbildung 3 zu sehen, ließen sich HeLa-Zellen auf elektrogesponnenen Fasern aus den Polyethylenestern aufbringen.

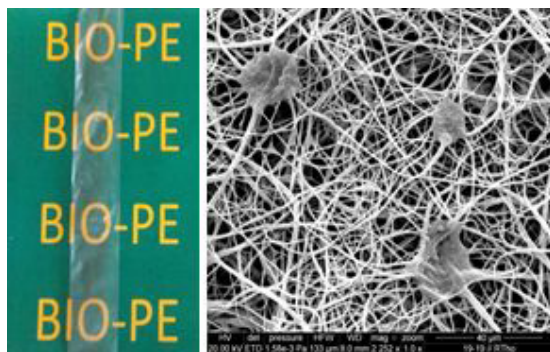


Abb. 3: Folie des biobasierten Polyethylenesters (links) HeLa-Zellen auf elektrogesponnenen Fasern desselben Polymers (rechts).

In einem limitierten Zellverträglichkeitstest konnten zelltoxische Effekte beobachtet werden, die sich für den Polyethylenester aus Ölsäure stärker manifestierten als für den aus Erucasäure. Erste Ergebnisse bezüglich einer eventuellen Bioabbaubarkeit legen einen, falls überhaupt vorhanden, stark verzögerten Abbau nahe. Dies wird durch die Hydrophobierung infolge des Einbaus von Polyethylensegmenten verursacht.

Literatur

- [1] R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* 2013, 214, 159
- [2] D. A. Babb, *Adv. Polym. Sci.* 2012, 245, 315
- [3] Z. S. Petrović, *Polymer Reviews* 2008, 48, 109
- [4] D. Quinzler, S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 4306

100% bio-based polyethylene-like polyesters by catalytic conversion of vegetable oil

B. Rittera^{1,3}, F. Stempfle², M. Heiny³, C. Friedrich¹,
V. P. Shastri³, S. Mecking², R. Mülhaupt^{1,3}

¹Freiburg Materials Research Center

²University of Constance

³Institute for Macromolecular Chemistry, University of Freiburg

Research cooperation project “Thermoplastic materials from renewable resources with high atom economy” between the University of Constance and the FMF promoted by Baden Württemberg Stiftung

Modern synthetic chemistry, based on the principles of green chemistry, has set the target itself to manufacture products more energy-, resource- and atom-efficient [1]. A particularly important aspect of sustainable chemical production is the use of bio-based raw materials in order to reduce the dependence of the chemical industry on diminishing fossil fuels and to close material cycles by biodegradable products. However, the utilization of bio-based reactants represents more than the mere imitation of the synthesis performance of conventional chemical processes. Building blocks from nature have an inherent chemical structure that should be addressed in new types of products that result from a unique, non-existent in previous products, combinations of properties. Many syntheses including bio-based building blocks in polymer chemistry have only used parts of a molecule in the converted product thus bad values in atomic efficiency was put into account [2,3]. This means inevitably that products must be cleaned and waste is produced, whose disposal is reflected in the price of these materials.

Funded by the Baden-Württemberg Stiftung we are investigating at the FMF in cooperation with the Institute of Macromolecular Chemistry of the University of Freiburg and the University of Konstanz polyethylene-like polyesters which are completely bio-based. On top of that the underlying fatty acids are entirely transferred into the polymer structure. This is possible through the isomerizing alkoxy-carbonylation reaction. In this reaction, fatty acids are converted by means of carbon monoxide with palladium catalysis to suitable monomers for polycondensation reactions (Fig. 1). In particular, polyesters are obtained from these building blocks, which have long alkyl chains and offer polyethylene-like properties. These polyethylene esters exhibit melting points between 100-110°C. At the beginning of this project the molecular weights varies between 10-20 kg/mol and the resulting materials were brittle, i.e., fracture occurred at very low elongation [4].

Fig. 1: Polyester synthesis from vegetable oils by means of isomerizing alkoxy-carbonylation reaction.

We are studying at the FMF these polymers with respect to the processability on mini extruders. The mechanical and rheological properties of the pure polymers and selected polymer blends were investigated. It was found that the pure polymers exhibited in the aforementioned molecular weight moduli of 1.3 ± 0.2 GPa at very high brittleness. Experiments which were carried out in collaboration with the Servicegroup Rheology showed that the polymers changes during the experiment therefore no trustworthy data could be created. An increase in molecular weight to 20-40 kg/mol, allowed the determination of the mechanical properties. The polymers have moduli of 400 MPa and show an elongation at break of >600%, and thus these polymers belong to the class of thermoplastic elastomers. The rheological behavior of the polymers was studied. Master curves were constructed (Fig. 2). The zero shear viscosity for polyethylene-like polyesters based on oleic acid is $\eta_0 = 3720 \pm 30$ Pas. Polymer blends with different matrix polymers were synthesized. Different polyethylenes, SEBS, Ecoflex (bio-based polyester) and polylactic acid were selected. Miscibility was found in any of the investigated systems. Adding 45% of talcum doubles the storage modulus.

Fig. 2: Bone-like testing specimens before the test (left), after the test (middle) and rheological master curve (right, $T_{ref} = 150^\circ\text{C}$).

Furthermore, films and fibers could be produced. Experiments on biodegradation as well as cell toxicity of these materials (Fig. 3) were performed. The films were produced by mini extruder. These films show gas permeability to oxygen and to nitrogen which is between the values for HDPE and Ecoflex. This underlines the polyethylene-like character of the materials produced. As seen in Figure 3, it was possible to grow HeLa cells on electrospun fibers which consist of the polyethylene-like polyesters.

Fig. 3: Film of the bio-based polyethylene-like polyester (left), HeLa cells grown of electrospun fibers of the same polymer (right).

However, in a limited cell viability test cytotoxic effects could be observed, which manifested themselves for the polyethylene-like polyester of oleic acid stronger than for the erucic acid-based polyester.

First results regarding a possible biodegradability create a, if present at all, much-delayed degradation. This is caused by the water repellency due to the incorporation of polyethylene segments.

Materialien für Energiespeicherung und -konversion

Materials for energy storage and -conversion

Bestimmung der kritischen Einfanggeschwindigkeit von Partikeln während der gerichteten Erstarrung von Solarsilizium im Weltall (ParSiWal)

T. Jauß, T. Sorgenfrei, A. Cröll

EINLEITUNG

Bei der gerichteten Erstarrung von Solarsilizium, welches immer noch den größten Teil des Photovoltaikmarktes ausmacht, kommt es zum Einbau von Fremdphasenpartikeln, welche sich später negativ auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle und die Präparation der Zelle auswirken. SiC und Si_3N_4 sind die problematischsten Partikelspezies. Die Hauptquellen für Kohlenstoff und Stickstoff stellen die Graphitheizelemente des Ofens und die Siliziumnitridbeschichtung des Quarzguttiegels dar. Kohlenstoff wird in Form von CO in der Ofenatmosphäre transportiert und bei Kontakt mit der Siliziumschmelze in dieser gelöst, Si_3N_4 wird durch die Schmelzbewegung von der Tiegelbeschichtung abgetragen. Die Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten für C, N und O betragen 0.1, 0.0007 und ca. 1 [NOZ70, YAT73]. Hieraus ist ersichtlich, dass Sauerstoff beim Antransport zur Phasengrenze eingebaut wird und somit Sauerstofffremdphasen nicht zu erwarten sind, sofern zu Beginn der Erstarrung die Löslichkeitsgrenze für Sauerstoff nicht erreicht war. Für C und N ist die Situation anders, da auf Grund ihrer Verteilungskoeffizienten eine Anreicherung in der Schmelze stattfindet. Wird die Löslichkeitsgrenze für C und N lokal überschritten, bilden sich SiC- und Si_3N_4 -Fremdphasen. Überschreitet die Größe der Fremdphasen einen gewissen Wert, sorgen die Partikel für Probleme beim Wafering der Siliziumblöcke und können des Weiteren zu Kurzschlüssen zwischen Front- und Rückkontakt der Zelle führen.

Zurzeit existieren theoretische Modelle, die das Verhalten der Partikel in der Schmelze vorhersagen sollen. Hierbei wird der Partikelradius bestimmt, den man mit einer bestimmten Wachstumsgeschwindigkeit vor der Phasengrenze transportieren kann, ohne dass dieser eingebaut wird. Nach derzeitiger Theorie sollten in Silizium Partikel mit einem Durchmesser von bis zu 1.3 mm bei den in der Industrie üblichen Wachstumsraten vor der Phasengrenze transportiert werden, was mit den Experimenten nicht in Einklang zu bringen ist, da der Einbau von wesentlich kleineren Partikeln beobachtet wird.

Um den Einbau der Partikel besser zu verstehen, werden im Rahmen des ParSiWal-Projekts mehrere Experimente mit unterschiedlicher Partikelgröße und -art sowie verschiedenen Wachstumsraten und Kristallorientierungen durchgeführt. Zusätzlich wird eine monokristalline Silizium Probe mit Partikeln definierter Größe, in Mikrogravitation unter rein diffusiven Bedingungen prozessiert, um den Einfluss bestimmter Züchtungsparameter wie Auftriebskonvektion, Marangonikonvektion und Schweresaignerung der Partikel auszuschalten.

EXPERIMENT

Zunächst werden SiC Partikel von $7\mu\text{m}$ und $60\mu\text{m}$ Korngröße in einen 8mm Stab [100] orientiertem Si eingeschmolzen. Anschließend wird der Stab durch Nassoxidation mit einer ca. $5\mu\text{m}$ dicken Oxidschicht versehen, durch die sich die Marangonikonvektion erfolgreich unterdrücken lässt [CRO86]. Danach wird die Probe in eine Quarzglasampulle (Abbildung 1) eingeschlossen, deren Gasatmosphäre 1.5bar O_2 -Überdruck besitzt, um die Stabilität der Oxidhaut zu verlängern.

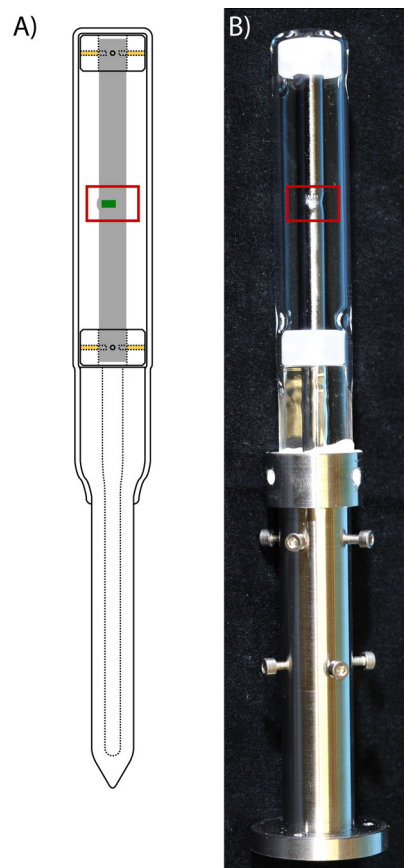


Abb. 1: A: Schematische Darstellung einer Probe in Ampulle mit dem Partikeldepot in grün. B: Foto einer Ampulle im Edelstahlhalter für den Spiegelofen, fertig zur Prozessierung. Das Partikeldepot befindet sich unter der rauhen Fläche innerhalb des roten Rahmens.

Zur Floatzone Züchtung wird ein Monoellipsoidspiegelofen verwendet, indem mittels rotierenden Magnetfeldes vor dem Start des Ziehmechanismus, die Schmelze der Zone gezielt durchmischt werden kann. Dies ist notwendig um die Partikel vor der Züchtung möglichst homogen in der Schmelze zu verteilen. Der kompakte Spiegelofen wird als Modul TEM-02 ELLI, in der Nutzlast der TEXUS 51 Forschungsrakete montiert. Die TEXUS Raketenmissionen werden auf der Esrange, in der Nähe von Kiruna, Nordschweden durchgeführt und bieten während ihres Flugs 6min Mikrogravitation. Nach dem Flug im Mai 2014, können dann für mehre Partikelgrößen die kritischen Einfanggeschwindigkeiten unter rein diffusiven Verhältnissen ermittelt werden. Hierzu werden die unter konstanter Drehrate entstandenen Rotationsstreifen lichtmikroskopisch ausgewertet und so lokal die Wachstumsrate bestimmt (Abbildung 2). Während der Vorbereitungen zum Mikrogravitationsexperiment wurden bisher 27 Proben prozessiert und analysiert. Die gewonnenen Daten dienen zur Kalibrierung und Erweiterung bestehender Modelle zum Partikeleinbau und können somit beitragen, den Partikeleinbau besser vorhersagen zu können.

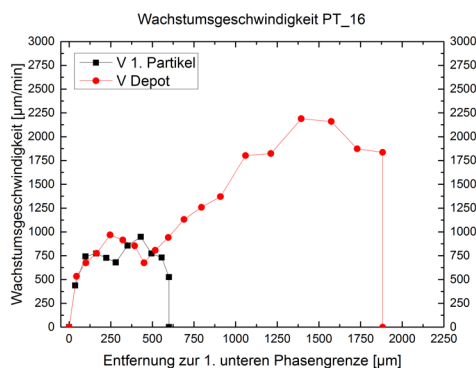
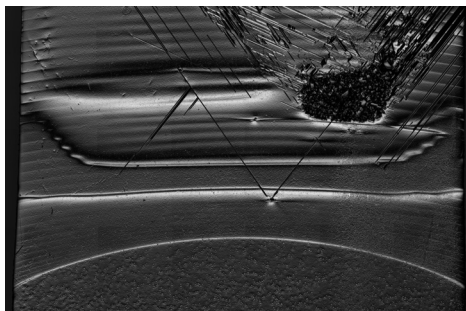


Abb. 2: Die obere Abbildung zeigt eine Interferenzzufnahme einer prozessierten Probe für ein Vorexperiment zum Partikelverhalten. Deutlich erkennbar sind die erste untere Phasengrenze, Rotationsstreifen, sowie eingebaute Einzelpartikel und ein Partikellunker. Ebenso ist erkennbar, dass die Phasengrenzform unmittelbar vor dem eingebauten Objekt lokal von konvex nach konkav umschlägt. Das untere Schaubild zeigt die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls bevor der Partikel und das Depot eingebaut wurden.

Literatur

- [CRO86] Cröll A., Müller W., Nitsche R.: Floating-zone growth of surface-coated silicon under microgravity. *Journal of Crystal Growth* 79, 1986, 65 – 70
 [NOZ70] Nozaki T., Yasturugi Y., Akiyama N., Concentration and Behavior of Carbon in Semiconductor Silicon, *J.Electrochem.Soc.* 117, No. 12, 1970, 1566-1568.
 [YAT73] Yasturugi Y., Akiyama N., Endo Y., Nozaki T., Concentration, Solubility, and Equilibrium Distribution Coefficient of Nitrogen and Oxygen in Semiconductor Silicon, *J.Electrochem.Soc.* 120, No. 7, 1973, 975-979.

Determination of the critical growth rate for particle incorporation during the directional solidification of solar silicon in space

T. Jauß, T. Sorgenfrei, A. Cröll

INTRODUCTION

During the directional solidification of silicon, which still holds the largest share of the PV market, foreign phase particles get incorporated and this has a negative influence on the solar cell's electrical properties and leads to problems during cell preparation. SiC and Si₃N₄ are the most problematic particle species. The main sources for carbon and nitrogen are the graphite heater elements used in the furnace and the silicon nitride coating of the silica crucible. In the furnace's atmosphere, carbon is transported as CO and gets dissolved into the silicon melt, when in contact with the melt surface. Silicon nitride is eroded and dissolved from the Si₃N₄ coating at the crucible walls by the melts movement. The equilibrium segregation coefficient for C, N, and O are 0.1, 0.0007 and about 1 respectively. [NOZ70, YAT73]. This shows that oxygen will be incorporated into the crystal when transported to the phase boundary, provided supersaturation was not reached in the beginning of the growth, and therefore O foreign phases are not expected. The situation is different for C and N, they get enriched in the melt, due to their segregation coefficients. If supersaturation is reached locally for either species, particles are formed. If the size of the particles gets bigger than the thickness of the final solar cell, these particles lead to problems during wafering and can lead to shunts, short circuiting the front and back contacts of the cell.

At this moment, there are theoretical models, which should predict the behaviour of particles in the melt. They determine the radius of a particle which should be transported in front of the phase boundary for a given growth velocity, without being incorporated. According to these theories, particles of approximately 1.3mm diameter should be pushed by the crystal for growth rates in typical industrial processes. However, the experiments show that particles with radii much smaller than predicted get incorporated.

To get a better understanding for the mechanisms in particle incorporation, experiments with different particles sizes and types, different growth rates and crystal orientations are carried out. Additionally a sample of monocrystalline silicon with particles of defined size is processed under purely diffusive conditions in microgravity and therefore process parameters like buoyancy convection, Marangoni convection and gravitational sedimentation are neglected.

EXPERIMENT

To prepare the samples, SiC particles of 7µm and 60µm size are introduced into an 8mm rod of [100] Si. After that an approximately 5µm thick oxide layer is applied by wet oxidation, which suppresses Marangoni convection [CRO86].

In the next step the sample is enclosed in a fused silica ampoule (Figure 1) with 1.5bar O₂ pressure atmosphere to prolong the stability of the oxide layer.

Fig. 1: A: Schematic drawing of a sample enclosed in the ampoule, the particle depot is marked in green. B: Photograph of an ampoule fitted in stainless steel holder, ready to be processed in the mirror furnace. The particles depot is below the rough surface inside the red frame.

For the float zone growth of the sample a mono-ellipsoidal mirror furnace is used. Before the pulling mechanism is started, the melt is stirred by a rotating magnetic field, so that the particles are homogeneously distributed in the melt zone. The compact mirror furnace is mounted as module TEM-02 ELLI into the payload of the sounding rocket TEXUS 51. The TEXUS missions are carried out at Esrange, near Kiruna, northern Sweden, and during the flight of the rocket 6min of microgravity time can be used for scientific purposes. After the flight in May 2014, the critical growth rate under purely diffusive conditions can be determined for several particle sizes. To do this, the rotational striations, created by a constant rotation rate, have to be evaluated and the growth rate calculated for every sample position (Figure 2). During the preparation of the microgravity experiment, 27 samples have been processed and analysed so far. The data from all these experiments serve as calibration data for the improvement of the existing models for particle incorporation, and therefore help to better predict particle incorporation.

Fig. 2: The upper figure shows an interference contrast micrograph of a processed sample, processed for an experiment of the particle behaviour during growth. The first lower phase boundary, rotational striations, incorporated individual particles and large particle agglomerate are clearly visible. Also visible is, that the phase boundary changes its shape locally from convex to concave, shortly before an object is incorporated. The lower figure shows the calculated growth rate of the crystal before the particle and agglomerate were incorporated.

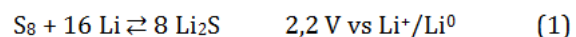
Neuartige Lithium-Leitsalze für Lithium-Ionen und Lithium-Schwefel Batterien

M. Rohde, L. Alvarez Hernandez, P. Eiden, I. Crossing

BASF SE

EINLEITUNG

Die mobile wie auch stationäre elektrische Energiespeicherung wird in Zeiten wachsenden Energiebedarfs weiter an Bedeutung gewinnen. Heutzutage hat sich die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) als Energiespeicher für mobile elektronische Kleingeräte (Notebooks, Tablets, Smartphones, usw.) durchgesetzt. Wegen ihres geringen Gewichts, hohen Energiespeicherkapazität (bis zu 300 mAh g⁻¹)¹ und hervorragenden Wiederbeladbarkeit (>1000 Zyklen) im Vergleich zu anderen kommerziellen Batteriearten ist sie für den mobilen Einsatz in Kleingeräten ausreichend geeignet. Für die Speicherung von großen Mengen an elektrischer Energie, die durch erneuerbare Energien (Windkraft, Solarenergie) gewonnen werden, ist die aktuelle Lithium-Ionen-Batterietechnologie nicht ausreichend. Ebenso sind die Energiedichten von LIB zu gering, um den Anforderungen in der Elektromobilität gerecht zu werden. Eine vielversprechende Art von wieder aufladbaren Batterien ist die Lithium-Schwefel-Batterie (Li/S), die eine theoretische Kapazität von 1675 mAh g⁻¹ aufweist. Im Gegensatz zu den Einlagerungs-Kathodenmaterialien in LIB ist Schwefel extrem billig, ungiftig und in enormen Mengen verfügbar. Dieses Batteriesystem besteht aus einer Lithiummetallanode und einer Schwefelkathode (1).



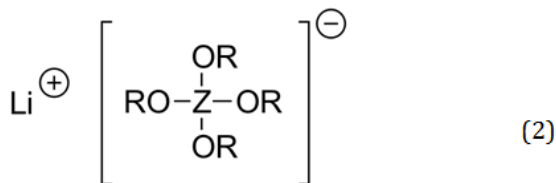
Bei dem Entladevorgang oxidiert Lithium (Li⁰) an der Anode zu einem Lithium-Ion (Li⁺), welches im Elektrolyten gelöst wird. An der Kathode wird Schwefel (S₈) zu löslichen Polysulfiden (Li₂S₈, Li₂S₆, Li₂S₄ und Li₂S₃) reduziert, aus den sich nach weiterer Reduktion unlösliche Sulfide bilden (Li₂S₂ und Li₂S) [1]. Bei dem Ladevorgang wird das Li⁺ wieder zu Lithium reduziert und an der Anode abgeschieden. Die Sulfide Li₂S₂ und Li₂S werden zu den Polysulfiden (Li₂S₃, Li₂S₄, Li₂S₆, Li₂S₈) und diese zu Schwefel an der Kathode oxidiert. Bei diesen Entlade- und Ladevorgängen bewegen sich Ionen. Der Elektrolyt, bestehend aus organischen Lösungsmitteln wie Ethern, gewährleistet diesen Transport. Diesem werden in Lithium-Schwefel-Batterien aber auch sogenannte Leitsalze zugefügt, die den Ladungstransfer verbessern. Die richtige Zusammensetzung des Elektrolyten, d. h. die richtige Wahl eines Lösungsmittels und des Leitsalzes, sind von entscheidender Bedeutung für Verbesserung der Kapazität und Wiederbeladbarkeit von Lithium-Schwefel-Batterien. Ein geeignetes Leitsalz muss deshalb verschiedene Anforderungen erfüllen:

- gute Löslichkeit im dem Lösungsmittel
- elektrochemische und thermische Stabilität
- hohe Ionenleitfähigkeit
- Ungiftigkeit
- kostengünstig
- nicht korrosiv
- geringe Reaktivität

Leitsalze, die alle diese Erfordernisse zufriedenstellend erfüllen, sind rar. Am häufigsten wird momentan LiTFSI (Lithium-bis(trifluormethyl)sulfonylimid) eingesetzt, das aber wegen seines hohen Preises wünschenswerterweise durch günstigere ersetzt werden sollte. Im BASF Battery Material Laboratory des Freiburger Material-forschungszentrums werden daher seit 2010 intensiv neue Leitsalze erforscht und im Folgenden neue Entwicklungen kurz vorgestellt.

ERGEBNISSE

Geeignete Leitsalze, die die oben genannten Anforderungen erfüllen, lassen sich in der Gruppe von Lithiumsalzen komplexer Anionen finden. Dabei wurden komplexe Anionen synthetisiert, die eine geringe Lewis Basizität und Gitterenergie aufweisen, was ihre Tendenz zur Ionenpaarbildung herabsetzt und zu einer hohen Leitfähigkeit führt. Die Anionen bestehen aus einem Lewis-saurem Zentralatom (Z) wie Bor oder Aluminium, das an vier stark elektronenziehenden Gruppen gebunden ist (2), was zu einer Gesamtladung von -1 führt. Bei diesen Gruppen handelt es sich um teil- oder vollständig fluoriierte Alkoxygruppen ($-OR$).



Z = B,Al; R = -alkyl (partially or fully fluorinated)

Die Synthese dieser Lithium-alkoxyborate ($\text{Li}[\text{B}(\text{OR})_4]$) und Lithium-alkoxyaluminat ($\text{Li}[\text{Al}(\text{OR})_4]$) konnten durch die Reaktion von LiAlH_4 oder LiBH_4 mit dem entsprechenden Alkoholen (HOR) in unterschiedlichen Lösungsmitteln realisiert werden (3) [2,3,4].



Z = B,Al; R = -alkyl (partially or fully fluorinated)

Die Lithiumsalze konnten in hohen Ausbeuten und im Multigrammstab hergestellt werden. Die Produkte sind hoch rein und der Wassergehalt der erhaltenen Salze beträgt <100 ppm. Anschließend wurden die Li-Salze mit verschiedenen Lösungsmitteln zu Elektrolyten formuliert, und auf ihre elektrochemischen Eigenschaften getestet. Die erhaltenen Elektrolytformulierungen wurden anschließend in Batterietestzellen eingesetzt und ihre Leistung mit herkömmlichen Referenzelektrolyten verglichen. Dabei konnte unter anderem die Entdeckung gemacht

werden, dass die Verwendung eines neuen Li-Salzes in einem Elektrolyt signifikante Verbesserungen bei der Kapazitätserhaltung zeigte, was ein Fortschritt in der Li/S-Batterieforschung darstellt. Denn eines der Hauptprobleme der Li/S-Batterie ist die schwindende Kapazität (capacity-fading) im Verlauf von Lade-/Entladevorgängen (Zyklisierung).

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden neuartige Lithiumsalze auf Basis komplexer Anionen synthetisiert, die — im Vergleich zu bekannten anderen Leitsalzen — zu einer signifikanten Verbesserung der Kapazitätserhaltung in Lithium-Schwefel-Batterien beitragen, was für die Weiterentwicklung der Li/S-Batterie einen wichtigen Beitrag darstellt.

Literatur

- [1] J. Besenhardt, C. Daniel, Handbook of Battery Materials, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [2] I. Crossing, Chem. Eur. J. 2001, 7, 490-502.
- [3] S. Bulut, P. Klose, I. Crossing, Dalton Trans. 2011, 40, 8114-8124.
- [4] S. M. Ivanova et. al., Chem. Eur. J. 2001, 7, 503-510.

Novel lithium conducting salts for lithium-ion and lithium sulphur batteries

M. Rohde, L. Alvarez Hernandez, P. Eiden,
I. Crossing

BASF SE

INTRODUCTION

In times of a growing demand for energy, the importance of mobile and stationary electrical energy storage will increase. Lithiumion batteries (LIB) have been established for energy storage in mobile small electronic devices (laptops, tablets, smartphones etc.). In comparison with other commercial battery types the LIB is sufficiently suitable for mobile usage in small devices because of the low weight, high energy storage capacity (up to 300 mAh g^{-1}) and excellent charge/discharge rates (>1000 cycles). But for the storage of large amounts of electrical energy, generated by renewable energy (wind power, solar energy), the LIB technology is not sufficient. Similarly, the energy densities of LIB are too low to meet the requirements for electrical mobility. A promising type of rechargeable battery is the lithium-sulphur battery (Li/S), which has a theoretical capacity of 1675 mAh g^{-1} . In contrast to the intercalation cathode materials in LIB, sulphur is extremely cheap, non-toxic and available in enormous quantities. A Li/S battery consists of a lithium metal anode and a sulphur cathode (1). In the discharge modus lithium (Li^0) oxidizes at the anode to lithium ions (Li^+), which are dissolved in the electrolyte. At the cathode sulphur (S_8) is reduced

to soluble polysulfides (Li_2S_8 , Li_2S_6 , Li_2S_4 and Li_2S_3), which are reduced further to insoluble sulfides (Li_2S_2 and Li_2S) [1]. In the charge modus Li^+ is reduced back to lithium and precipitated on the anode. The sulfides Li_2S_2 and Li_2S are oxidized at the cathode to polysulfides (Li_2S_3 , Li_2S_4 , Li_2S_6 , Li_2S_8) and finally to sulphur. During this charge/dis-charge modi, the ions have to be transferred. Transport is ensured by the electrolyte, consisting of organic solvents such as ethers. To improve the charge transfer, so-called conductive salts are added to the electrolyte in lithium-sulphur batteries. The correct composition of the electrolyte—correct choice of solvent and conductive salt—are crucial for improving the capacity and cyclability of lithium-sulphur batteries. Therefore, a suitable conducting salt must meet several requirements:

- good solubility in the solvent
- electrochemical and thermal stability
- high ion mobility
- low toxicity
- low costs
- non-corrosive
- low reactivity

Conducting salts, that meet all the requirements in a satisfactory manner, are scarce. LiTFSI (lithium bis(trifluoromethyl)sulfonylimid) is commonly used but is comparably expensive and should be replaced. Since 2010 new conduction salts are intensively researched in the BASF Battery Material Laboratory of the Freiburg Materials Research Centre (FMF) and new developments are briefly presented in the following.

RESULTS

Suitable conductive salts that meet the requirements named above can be found in the group of lithium salts of complex anions. Thereby, complex anions were synthesized, having a low Lewis basicity and lattice energy, which lowers the ion pairing tendency and results in a high conductivity. The anions consist of a lewis acidic central atom (Z), such as boron or aluminium, which is bonded to four electron-withdrawing groups (2) resulting in an overall single negative charge. These groups are partially or fully fluorinated alkoxy groups ($-\text{OR}$). The synthesis of lithium alkoxyborate ($\text{Li}[\text{B}(\text{OR})_4]$) and lithium alkoxyaluminate ($\text{Li}[\text{Al}(\text{OR})_4]$) could be realized in different solvents by the reaction of LiAlH_4 or LiBH_4 with the corresponding alcohols (3) [2,3,4]. The lithium salts could be prepared in high yields and in multigram scale. The products are of high purity and the water content of the obtained salts is <100 ppm. Subsequently, the lithium salts have been formulated to electrolytes with different solvents and tested for their electrochemical properties. The electrolytes were used in test cells and their performances were compared with conventional reference electrolytes. The discovery was made that the use of the novel lithium salt in the electrolyte shows a significantly improved capacity retention. Because of the main problem of the Li/S battery, the capacity fading during cyclization, it represents a step forward in the Li/S battery research.

SUMMARY

The use of novel lithium salts in electrolytes, which were synthesized on basis of complex anions, contributes to a significant improvement in the capacity retention in lithium-sulphur batteries. This represents an important contribution to the further development of Li/S batteries.

Analyse der Degradationsmechanismen in ITO-freien organischen Solarzellen unter UV-Beleuchtung

S. B. Sapkota, M. Fischer, A. Spies, J.-P. Reinhardt, S. Schiefer, F. Stelzl, D. Kaduwal, H. Ahme, S. Röttinger, S. Mühlbach, M. Seßler, H.-F. Schieiermacher, C. Veit, J. Schulz-Gericke, M. Kohlstädt, B. Zimmermann, U. Würfel, S. Glunz, E. R. Weber

Diese Arbeit wird teilweise durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) unter der Vertragsnummer 03EK3505H sowie durch die Europäische Union unter der Fördervereinbarungsnummer 286605 gefördert. Subarna B. Sapkota wird durch ein Promotionsstipendium der Heinrich Böll Stiftung gefördert.

Organische Solarzellen besitzen das Potential, aufgrund von niedrigen Prozesstemperaturen und schnellen Beschichtungs- oder Druckverfahren unter atmosphärischen Bedingungen den Zugang zu leichten, flexiblen und kostengünstigen Solarmodulen zu ermöglichen [1]. Der Wirkungsgrad und die Lebensdauer organischer Solarzellen wurden in den letzten Jahren weiter verbessert, liegen aber noch hinter denen von etablierten Photovoltaiktechnologien [2,3]. Die Lebensdauer organischer Solarzellen hängt von mehreren, gleichzeitig stattfindenden Prozessen ab. In dieser Arbeit wurde die Stabilität verkapselter ITO-freier organischer Solarzellen unter UV-Bestrahlung und unter atmosphärischen Bedingungen untersucht.

Die untersuchten Solarzellen bestanden aus einer photoaktiven Schicht aus Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) und Phenyl-C61-Buttersäuremethylester (PCBM), die zwischen einem System aus Chrom- und Aluminiumschichten als Elektronenkontakt und einem Metallgitter als Lochkontakt eingebettet wurde. Als lochselektive Schicht wurde mit Polystyrolsulfonat dotiertes Poly-3,4-ethylen-dioxythiophen (PEDOT:PSS) zwischen photoaktive Schicht und Metallgitter eingebracht. Die Solarzellen wurden auf Glassubstraten prozessiert und mit Epoxidharz und weiteren Glassubstraten verkapselt (Abb. 1).

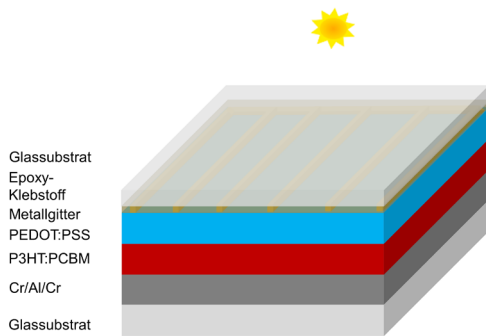


Abb. 1: Schema der in dieser Arbeit untersuchten ITO-freien und verkapselten Solarzellen.

Wie in Abbildung 2 gezeigt ruft die Alterung der Solarzellen eine Abnahme des Füllfaktors und der Kurzschlussstromdichte der Solarzellen hervor, wobei die Alterungsrate entscheidend von der Qualität der verwendeten Verkapselungsmaterialien abhängt. Wir konnten zeigen, dass die Alterung der gleichen Solarzellen unter kontinuierlicher Beleuchtung mit einer Schwefeldampflampe, deren Spektrum einen sehr geringen UV-Anteil aufweist, um Größenordnungen langsamer abläuft (Abb. 2). Dies belegt den großen Einfluss der UV-Strahlung auf die Lebensdauer der Solarzellen.

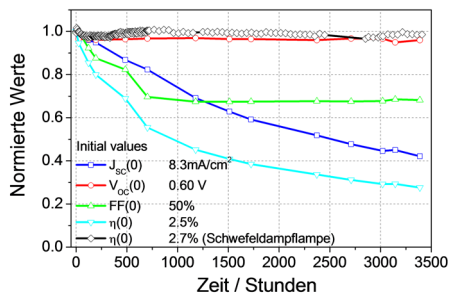


Abb. 2: Zeitlicher Verlauf der Kennwerte der untersuchten Solarzellen unter UV-Strahlung. Zum Vergleich wurde der Wirkungsgradverlauf einer Solarzelle, die kontinuierlich mit einer Schwefeldampflampe beleuchtet wurde, dargestellt.

Als mögliche Ursachen für die Abnahme des Füllfaktors und der Kurzschlussstromdichte kommt ein Anstieg des Serienwiderstands der Solarzellen in Frage, bedingt durch einen Anstieg des Flächenwiderstands der PEDOT:PSS-Schicht oder einer Abnahme der Mobilität innerhalb der photoaktiven Schicht. Der Flächenwiderstand der PEDOT:PSS-Schicht steigt durch UV-Alterung. Dieser Effekt ist vermindert, wenn die UV-Strahlung vor dem Auftreffen auf die PEDOT:PSS-Schicht zunächst durch die photoaktive Schicht tritt (Abb. 3.).

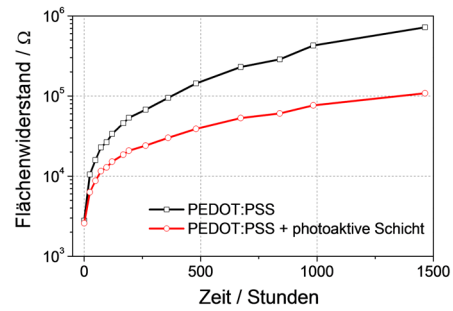


Abb. 3: Verlauf des Flächenwiderstands der PEDOT:PSS-Schicht ohne (schwarz) und mit (rot) davorliegender photoaktiver Schicht.

Wir konnten zeigen, dass in der photoaktiven Schicht bereits 40% der eingestrahlten Photonen absorbiert werden, was zu einem Schutz der PEDOT:PSS-Schicht führt. Die Alterung der photoaktiven Schicht selbst ist auf der untersuchten Zeitskala vernachlässigbar, was wir durch numerische Simulationen und Vergleich mit anderen Zellaufbauten, die robust gegenüber einer Erhöhung des Flächenwiderstands von PEDOT:PSS sind, zeigen konnten.

Durch CELIV-Beweglichkeitsmessungen (Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) wurde die Änderung der effektiven Ladungsträgermobilität der photoaktiven Schicht während der UV-Beleuchtung untersucht (Abb. 4). Die Mobilität nahm in den ersten 1500 Stunden um etwa den Faktor 3 ab.

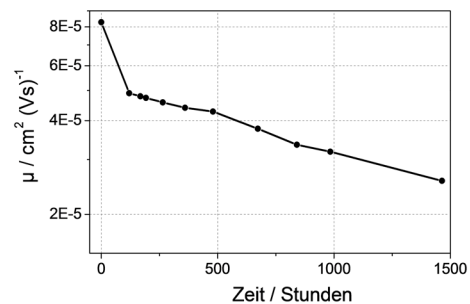


Abb. 4: Verlauf der effektiven Ladungsträgermobilität während der UV-Beleuchtung.

Um den Einfluss beider Faktoren zu quantifizieren wurden die Solarzellen elektrisch simuliert. Die Simulationen zeigen eine im Vergleich zum Experiment schnellere Degradation, wenn sowohl die Erhöhung des Schichtwiderstands als auch die Abnahme der effektiven Mobilität berücksichtigt werden. Wird die Ladungsträgermobilität konstant gehalten und nur der Schichtwiderstand variiert, stimmen die Simulationsergebnisse sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Dies deutet darauf hin, dass die transiente CELIV-Messmethode nicht geeignet ist, um „steady state“-Werte zu erfassen, die bei der Charakterisierung der Solarzellen unter Beleuchtung relevant sind. Die CELIV-Methode scheint jedoch ge-

eignet zu sein, um kleine Änderungen innerhalb der Solarzelle zu detektieren, so beispielsweise die Dichte von Fallenzuständen.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass die Alterung verkapselter ITO-freier organischer Solarzellen unter kontinuierlicher Beleuchtung fast ausschließlich durch UV-Strahlung verursacht wird. Die UV-abhängige Degradation der Solarzellen wird dabei durch eine Erhöhung des Schichtwiderstands der PEDOT:PSS-Schicht hervorgerufen, was durch die Korrelation von Simulationsergebnissen mit experimentellen Ergebnissen gezeigt wurde.

Teile dieser Arbeit wurden bereits in [4] veröffentlicht.

Literatur

- [1] M. Jørgensen, K. Norrman & F. C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008), 686 - 714.
- [2] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta & E. D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 21 (2013), 827 - 837.
- [3] B. Zimmermann, U. Würfel & M. Niggemann, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009), 491 - 496.
- [4] S.B. Sapkota, M. Fischer, B. Zimmermann & U. Würfel, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 121 (2014), 43 - 48.

Analysis of degradation mechanisms in ITO-free organic solar cells under UV illumination

S. B. Sapkota, M. Fischer, A. Spies,
J.-P. Reinhardt, S. Schiefer, F. Stelzl, D. Kaduwal,
H. Ahme, S. Röttinger, S. Mühlbach, M. Seßler,
H.-F. Schleiermacher, C. Veit, J. Schulz-Gericke,
M. Kohlstädt, B. Zimmermann, U. Würfel, S. Glunz,
E. R. Weber

This work was partially financed by the Federal Ministry of Education and Science (BMBF) under Contract number 03EK3505H and the European Union under Grant agreement number 286605.

Subarna B. Sapkota is supported by a PhD scholarship awarded by the Heinrich Böll Stiftung.

Due to low processing temperatures and fast coating or printing processes under atmospheric conditions, organic solar cells hold the potential to enable light-weight, flexible and low-cost solar modules [1]. Power conversion efficiencies and lifetime of organic solar cells have been improved during the last years, but still lack behind established photovoltaic technologies [2,3]. The lifetime of organic solar cells is dependent on several simultaneous processes. The stability of encapsulated ITO-free organic solar cells under UV illumination and atmospheric conditions is investigated.

The investigated devices harbored a photoactive layer made up of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) and phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM), sandwiched between a stack of chromium and aluminum layers used as electron contact and a metal grid electrode used as hole contact. Poly-3,4-ethylene dioxythiophene doped with polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) was introduced between photoactive layer and metal grid, functioning as hole-selective layer. Solar cells were processed on glass substrates and encapsulated with epoxy resin and additional glass substrates (fig. 1).

Fig. 1: Scheme of ITO-free and encapsulated solar cells used in this work.

Aging of the solar cells under UV light causes a decrease of the fill factor and short circuit current density, whereby the rate of aging is decisively dependent on the quality of the encapsulation materials. We could show that the aging of the same solar cells under continuous illumination is lower in the order of magnitudes when using a sulphur plasma lamp as light source, which has a very limited UV proportion (fig. 2). This is an evidence for the big influence of UV radiation on the lifetime of the solar cells.

Fig. 2: Evolution of the figures of merit of the investigated solar cells upon UV illumination. The power conversion efficiency of a solar cell, continuously illuminated by a sulphur plasma lamp, is depicted as reference.

Possible reasons for the decrease of the fill factor and the short circuit current density are an increase in serial resistance of the solar cells, caused by an increase of the sheet resistance of the PEDOT:PSS layer or the decrease of mobility in the photoactive layer. The sheet resistance of the PEDOT:PSS layer is increased by UV aging. This effect is diminished when the UV radiation passes through the photoactive layer before impinging on the PEDOT:PSS layer (fig. 3).

Fig. 3: Evolution of the sheet resistance of the PEDOT:PSS without (black) and with (red) underlying photoactive layer.

We were able to show the absorption of 40% of the photons already in the photoactive layer, protecting the PEDOT:PSS layer. The degradation of the photoactive layer itself is negligible on this timescale, which we could show by numerical simulation and comparison with different cell architectures being more robust against an increase of the sheet resistance of PEDOT:PSS.

Using CELIV-mobility measurements (Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) the evolution of the effective charge carrier mobility inside the photoactive layer was examined (fig. 4). The mobility decreased by a factor of roughly 3 in the first 1500 hours.

Fig. 4: Evolution of the effective charge carrier mobility under UV illumination of the solar cells.

In order to quantify the influence of both factors, the solar cells have been simulated electrically. The simulation results show a faster degradation compared to experimental results, when both the increase of the sheet resistance and the decrease of the mobility are taken into account. When the charge carrier mobility is kept constant and only the sheet resistance is varied, the simulation experiments correlate very well with experimental results. This suggests that transient CELIV measurements are not suitable to record steady state values being relevant during the characterization of the solar cells under illumination. The CELIV method, however, seems to be suitable to detect small changes within the solar cell, like e.g. the density of trap states.

In summary we could show that the aging of ITO-free organic solar cells under continuous illumination is almost only caused by UV radiation. UV dependent degradation of the devices is thereby caused by an increase of the sheet resistance of the PEDOT:PSS layer, which was shown by the correlation of simulation results with experimental ones.

Parts of this work have already been published in [4].

Atomistische Strukturmodelle für Grenzflächen zwischen kristallinem Silizium und Al_2O_3 -Passivierungsschichten

F. Colonna, C. Elsässer

Projektförderung: DFG
Konsortium: FMF, Physikalische Chemie I,
Fraunhofer ISE und IWM

HINTERGRUND

Die Effizienz der Energieerzeugung mit Silizium-Solarzellen ist durch die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren stark reduziert. Diese Rekombination findet hauptsächlich an Oberflächen des Siliziums statt. Die vielen dort gestörten interatomaren Bindungen (dangling bonds) aufgrund von Kristallbaufehlern oder Fremdatomen führen zu lokalisierten elektronischen Energieniveaus (deep levels) in der Bandlücke des Halbleiters, die Rekombinationsprozesse erleichtern. Mithilfe einer dünnen Oxidschicht können diese Energiezustände beseitigt oder zumindest passiviert werden. Dadurch wird die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren vermindert und die Effizienz der Solarzelle erhöht. Unsere Projektpartner haben experimentell nachgewiesen, dass es mittels „atomic layer deposition“ (ALD) möglich ist, nahezu vollständig passivierende Al_2O_3 -Schichten auf

Si-Oberflächen aufzubringen. Der ALD-Prozess ist jedoch aufgrund des langsamen Schichtwachstums noch nicht in industriellem Maßstab anwendbar. Deshalb wird ein verbessertes theoretisches Verständnis der Grenzflächenpassivierungsmechanismen gesucht, um darauf aufbauend industriell geeignete Beschichtungsprozesse für die Passivierung von Silizium zu entwickeln.

VORGEHENSWEISE

Die experimentell abgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten haben eine amorphe Struktur. Zur Modellierung ihrer Grenzflächen zum Si wurden aus der kristallinen $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase abgeleitete Strukturmodelle konstruiert. Diese enthalten wie amorphes Al_2O_3 Al-Atome, die von O-Atomen sowohl oktaedrisch als auch tetraedrisch koordiniert sind. Das Grundprinzip dahinter ist, dass sich alle Grenzflächen aus Kombinationen der wichtigsten lokalen, tetraedrischen bzw. oktaedrischen Struktureinheiten aufbauen lassen. Die Strukturoptimierung wurde mittels ab-initio-Simulationen auf der Basis der Lokale-Dichte-Approximation (LDA) der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Um solche genauen, aber aufwändigen ab-initio-Simulationen durchführen zu können, ist eine Größenbeschränkung der Strukturmodelle auf etwa 100 Atome notwendig. Dazu wurden Supercellen-Modelle mit periodischen Randbedingungen gebaut. Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt eines solchen Modells für die Grenzfläche von Al_2O_3 auf (001)-orientiertem Si.

PROJEKTERGEBNISSE

In diesem Jahr wurde hauptsächlich untersucht, was für atomistische Strukturen an der Grenzfläche von der Oxidschicht zum Silizium vorliegen. Zusätzlich zu reinem Al_2O_3 auf Si wurden auch Modelle mit Wasserstoff an der Grenzfläche behandelt, da experimentelle Ergebnisse unserer Projektpartner deutlich gezeigt haben, dass bei Hochtemperaturbehandlungen der Schichtsysteme Wasserstoff freigesetzt wird.

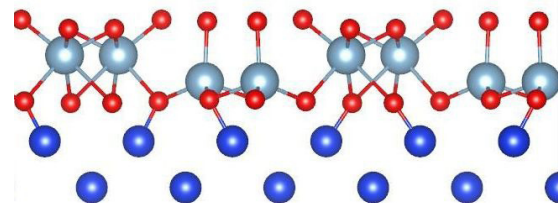


Abb. 1: Detail eines aus der $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase konstruierten Grenzflächenmodells zwischen Al_2O_3 (oben) und Si (unten), vor struktureller Relaxation. Tetra- und oktaedrische Koordinationen der Al-Atome (hellblaue Kugeln) durch O-Atome (rote Kugeln) sind durch die Bindungslinien angedeutet. Dunkelblaue Kugeln sind Si-Atome.

STRUKTURELLE EIGENSCHAFTEN DER GRENZFLÄCHE

Mittels der ab-initio-Simulationen kann die strukturelle Stabilität der Grenzflächen mit und ohne Wasserstoff verglichen werden. Für den Fall der Grenz-

flächen mit Wasserstoff wurde eine Konzentration von 25% (1 H-Atom pro 4 O-Atomen) verwendet. Die Endstrukturen nach der Relaxation ohne bzw. mit Wasserstoff sind in Abb. 2 bzw. 3 dargestellt.

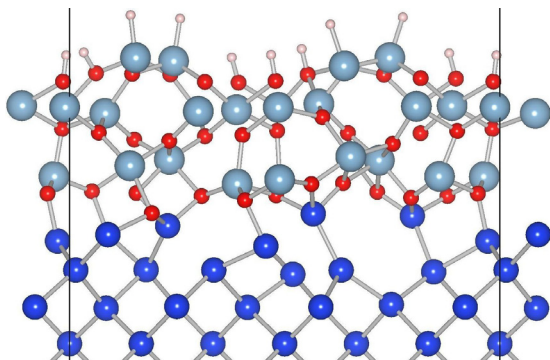


Abb. 2: Strukturell relaxiertes Grenzflächenmodell zwischen reinem Al_2O_3 (oben) und Si (unten). Die schwarze Linien markieren die Größe der Superzelle.

An diesen Strukturen wird verdeutlicht, dass Wasserstoff-Atome an der Grenzfläche die Bewegung der Si-Atome durch die Energielandschaft vereinfachen. In der ohne Wasserstoff relaxierten Struktur (Abb. 2) treten relativ große Fehlernungen im Si nahe der Grenzfläche auf, während die lokale Struktur der Al_2O_3 -Schicht kaum verändert wird.

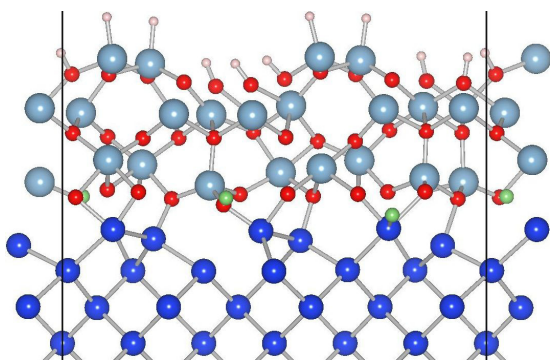


Abb. 3: Strukturell relaxiertes Grenzflächenmodell zwischen Al_2O_3 (oben) und Si (unten) mit zusätzlichen H-Atomen an der Grenzfläche (grüne Kugeln).

Andererseits, wie in Abb. 3 zu sehen ist, ermöglicht der Wasserstoff an der Grenzfläche die Umwandlung von tetraedrisch zu oktaedrisch koordinierten Al-Atomen sowie eine geringere Fehlernung der Si-(100)-Oberfläche. Während der Relaxation bleiben die inneren Ebenen des Siliziums-Kristalls so gut wie ungestört. Eine höhere Wasserstoff-Konzentration (40%) führt zur keiner besseren Grenzfläche, sondern zur Diffusion von H-Atomen in den Si-Kristall hinein. Entsprechende Simulationen legen nahe, dass ein Überschuss an O-Atomen auch in Silizium hinein diffundiert und dadurch an der Grenzfläche Siliziumoxid entsteht.

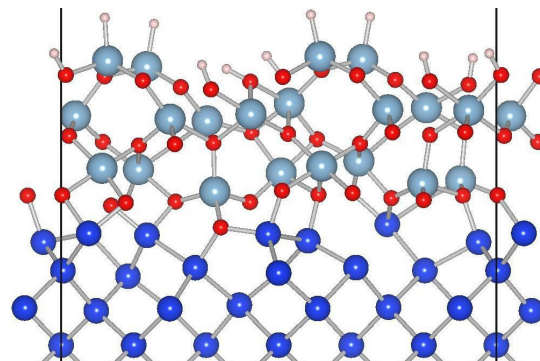


Abb. 4: Strukturell relaxiertes Grenzflächenmodell zwischen Al_2O_3 (oben) und Si (unten) nach Entfernung der H-Atome an der Grenzfläche.

Nach den Versuchen unserer Projektpartner führt eine Hochtemperaturbehandlung der ALD-Schichten zur Freisetzung von Wasserstoff. Um diesem Prozess in unserem Modell nachzubilden, wurden an der mit H relaxierten Grenzfläche (Abb. 3) nachträglich die H-Atome entfernt und die Grenzfläche erneut relaxiert. Es stellte sich heraus, dass die Endstruktur (Abb. 4) gegenüber der ursprünglich ohne Wasserstoff entstandenen Struktur (vgl. Abb. 2) energetisch günstiger ist. Außerdem ist die von Wasserstoff bewirkte Umwandlung von tetraedrischen zu oktaedrischen Koordinationen irreversibel, und sie verringert die atomistische Fehlernung deutlich. Dies bedeutet, dass sich die Anwesenheit von H als Katalysator auf den Relaxationsprozess der Grenzflächen günstig auswirken kann, solange die H Konzentration auf etwa 25% an der Grenzfläche beschränkt bleibt.

AUSBLICK

Im nächsten Jahr wird hauptsächlich untersucht, wie sich die bisher gefundenen lokalen Atomanordnungen auf die lokalen elektronischen Strukturen an den Grenzflächen auswirken. Hierzu werden die räumlichen und energetischen Umverteilungen in Form von Änderungen in elektronischen Ladungs- und Zustandsdichten analysiert. Um für die Analyse der elektronischen Defektzustände eine ausreichend genaue Beschreibung von Defektniveaus in Bandlücken, deren Wert mit LDA stark unterschätzt wird, zu gewährleisten, wird die DFT mit einer über die LDA hinausgehenden „Self-Interaction Correction“ (SIC) eingesetzt.

Atomistic models for structures at interfaces between crystalline Silicon and Al₂O₃-passivation layers

F. Colonna, C. Elsässer

Project funded by the DFG
Consortium: FMF, Physikalische Chemie I,
Fraunhofer ISE und IWM

INTRODUCTION

The efficiency of Silicon solar cells is severely reduced by the recombination of electron-holes pairs, which take place mainly at the Si surface. The large amount of unsaturated dangling bonds at the surface leads to the formation of localized electronic deep levels in the band-gap of the semiconductor, facilitating the process of electron-hole recombination. By applying a thin oxide layer, the deep levels can be removed or at least passivated, which reduces the electron-hole recombination and therefore enhances the overall efficiency of the energy-conversion process in the solar cell. Our project partners showed that, through atomic layer deposition (ALD) of Al₂O₃ it is possible to achieve an excellent passivation. Due to its limited deposition speed, the ALD process is not yet directly applicable for industrial production. The goal of our research work is to improve our theoretical understanding of the physical processes at the interface, in order to gain the necessary knowledge to adapt the current process to the needs of an industrial production.

MODELS AND METHODS

The Al₂O₃ layer has an amorphous structure. For the modeling of its interface with Silicon, we employed a model derived from the crystalline phase κ -Al₂O₃, which contains Al atoms with both tetrahedral and octahedral coordinations with Oxygen. The rationale behind our modelling is that all these structures can be described by a combination of tetrahedrally and octahedrally coordinated Al atoms. The structural optimization of the interface is done by means of ab initio relaxation methods based on the local density approximation (LDA) of the density functional theory (DFT). To be able to use these accurate, but computationally expensive methods, it is necessary to confine the size of the model to about one hundred atoms. Therefore we employed supercell models with periodic boundary conditions. In Fig. 1 we show a detail of such an interface model of κ -Al₂O₃ on a (001)-oriented surface of Si.

PROJECT RESULTS

The research activity in this year was focused on the investigation of atomistic structures at the interface between the oxide and the Silicon. In addition to the pure Al₂O₃/Si contact models we built interfaces containing Hydrogen atoms, because experimental results of a project partner showed indeed that there is

a release of Hydrogen during a heat treatment of the passivated system.

Fig. 1: Detail of the interface model between Al₂O₃ (top) and Si (bottom) before relaxation. The Al₂O₃ model is derived from the crystalline phase κ -Al₂O₃. The drawn bonds highlight the tetrahedral and octahedral coordination of Al-Atoms (light blue spheres) with O-Atoms (red spheres). Si-Atoms are indicated by blue spheres.

STRUCTURAL PROPERTIES OF THE INTERFACE
Ab-initio simulations allow us to relate the structural stability of the interface with its Hydrogen content. For the interface with Hydrogen we used a concentration of 25% (1 H atom per 4 O atoms). In Figs. 2 and 3 we show the relaxed interface structures without and with H respectively.

Fig. 2: Interface model between pure Al₂O₃ (top) and Si (bottom) after structural relaxation. The black lines indicate the size of the supercell.

These two cases show that the presence of H at the interface facilitates the arrangement of Si atoms in the energy-landscape. At the interface without Hydrogen (Fig. 2) relatively large defects are formed, while the local structures of κ -Al₂O₃ are rather stable.

Fig. 3: Fully relaxed interface model between Al₂O₃ (top) and Si (bottom) with additional Hydrogen at the interface (green spheres).

Conversely, as shown in Fig 3, if Hydrogen is present in the interface, then transitions from tetrahedral to octahedral coordination happen. The crystal structure of Si below the surface is distorted only weakly, as compared with the large defects which form at the interface when no Hydrogen is present. A higher concentration of H (about 40%), however, does not lead to a better interface but results in the diffusion of H into the bulk Silicon. Corresponding simulations with an excess of O-Atoms also give that Oxygen diffuses into Silicon, and therefore silicon oxide forms at the interface.

Fig. 4: Fully relaxed interface model between Al₂O₃ (top) and Si (bottom) after the removal of Hydrogen at the interface.

According to the experimental results obtained by a project partner, Hydrogen is released during heat-treatments of the layer deposited by ALD. In order to mimic this process in our modelling, we removed the H atoms from the interface and relaxed the model again. We found that the final structure (Fig. 4) we obtained in this way is energetically favored with respect to the original structure (Fig. 2) optimized without H atoms. We also observe that the transition from tetrahedral to octahedral coordination is apparently irreversible, as it is the reduction of defects at the interface. We conclude that Hydrogen plays an

Highlights

important role in the interface, lowering the barrier for the diffusion and reconstruction processes, as long as its concentration remains below about 25% H in the interface.

OUTLOOK

The research for the coming year will address the relation between the atomistic structures and the localized electronic states at the interface of the models we developed. To this end we will analyze the changes in the electronic charge distribution and density of defect states. In order to achieve a satisfactory accuracy for the description of defect levels in band-gaps, which are strongly underestimated by LDA, we employ a DFT scheme taking a “self-interaction correction” (SIC) of the LDA into account.

Servicegruppe Oberflächen/Grenzflächen

Servicegroup Surfaces/Interfaces

Einfluss der Hochenergie Nanosekunden Puls-Laser Ablation auf Graphit Oberflächen: Eine Methode zur Erzeugung von Nano- Kohlenstoff mit graphenähnlicher Morphologie

M. I. Sierra Trillo, Y. Thomann*, R. Thomann,
I. Krossing, R. Mülhaupt

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

*yi.thomann@mfz.uni-freiburg.de,
maribel.sierra@gmail.com

In dieser Arbeit wird die Laser Ablationstechnik angewendet um Graphen-ähnliche Strukturen auf einer Graphit Oberfläche zu erzeugen. Zwei verschiedenen Methoden wurden getestet. Zum einen wurden reine Graphitflächen unter Inertgasatmosphäre mit einem Laserstrahl bestrahlt, wobei die Laserenergie variiert wurde. Zum anderen wurde Graphit, der von einem dünnen Flüssigkeitsfilm überzogen ist, unter Inertbedingungen mit dem Laser bestrahlt.

1 ABLATION VON REINEM GRAPHIT UNTER ARGONATMOSPHERE

Reiner Graphit wurde mit unterschiedlicher Energie und für unterschiedliche Zeit mit dem Laser bestrahlt. Die SEM Aufnahme in Abbildung 1 zeigt den typischen Krater der bei der Laserbestrahlung gebildet wird. Unterschiedliche Energien erzeugen dabei Krater mit unterschiedlicher Tiefe. Bei genauer Betrachtung kann man in den Kratern vier Zonen unterscheiden, die im Folgenden diskutiert werden.

Zone 1 ist das Reaktionszentrum, in dem der Graphit direkt vom Laserstrahl getroffen wird und wo der Effekt am stärksten ist. Aufgrund der extrem hohen Temperaturen und Drücke die durch den Laser kurzzeitig entstehen wird in dieser Zone flüssiger Kohlenstoff gebildet. Zone 2 ist die Wand bzw. der Rand des Kraters. Zone 3 ist nicht direkt vom Laser getroffen. Aufgrund des geringeren Drucks beginnt der flüssige Kohlenstoff aus dem Zentrum dort zu kochen, zu verdampfen und es entsteht mikrostrukturiertes, vulkanartiges Material. Zone 4 ist der Außenbereich weit außerhalb des eigentlichen Kraters.

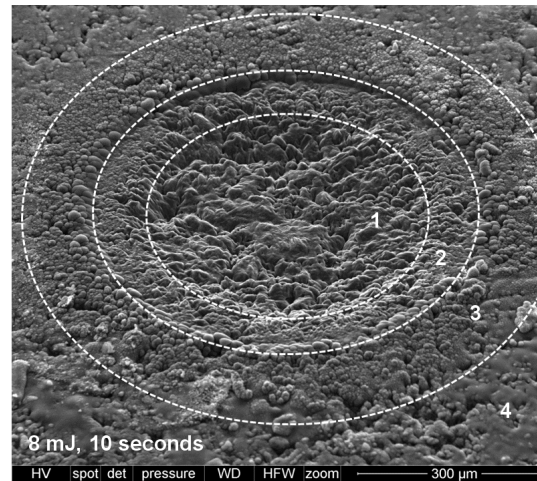


Abb. 1: SEM Bild der verschiedenen Zonen in und um einen Krater, der bei der Laserablation erzeugt wurde. Bestrahlzeit war 10 Sekunden, die Laserenergie 8 mJ. Aufnahmewinkel 45°. (Bildbreite 862µm)

Abbildung 2 zeigt eine typische Wirbelstruktur wie sie in Zone 1 und 2 gefunden wird. Diese Struktur zeigt die Bildung von flüssigem Kohlenstoff an.

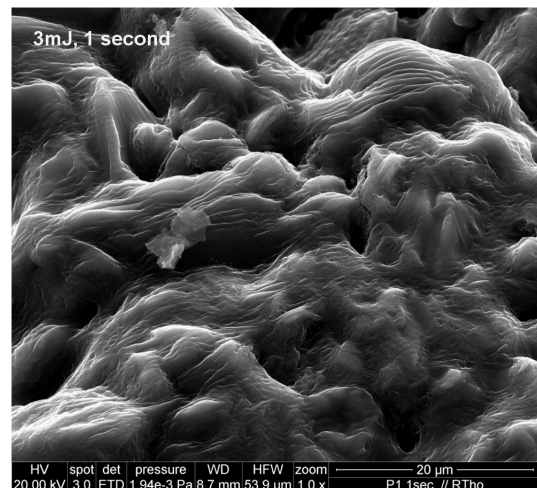


Abb. 2: Wirbelstruktur die durch flüssigen Kohlenstoff erzeugt wurde. 3mJ Puls Laserenergie und eine Sekunde Bestrahlzeit. (Bildbreite 53.9µm)

Zone 2 zeigt wellenartige Strukturen, Anzeichen für Schockwellen und flüssigen Kohlenstoff der sich in Richtung von Zone drei bewegt.

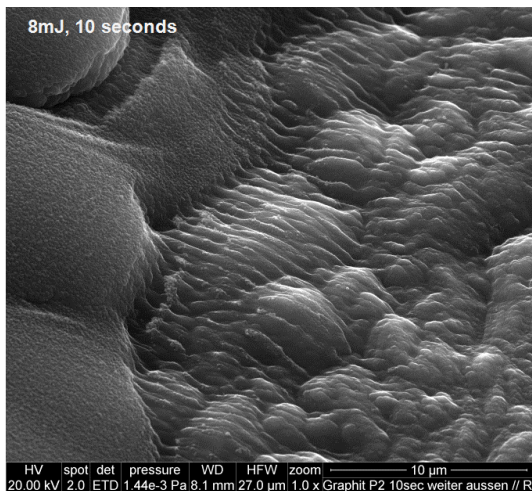


Abb. 3: SEM Bild der Strukturen in Zone 2 die durch flüssigen Kohlenstoff gebildet wurden. (Bildbreite 27μm)

Zone 3 liegt außerhalb des Laserstrahls. Flüssiger Kohlenstoff aus Zone 1 und 2 gelangt jedoch in diesen Bereich. Aufgrund des geringeren Drucks in Zone 3 beginnt der Kohlenstoff hier zu kochen / zu verdampfen und verfestigt sich. Es entstehen nanostrukturierte „Vulkanstrukturen“

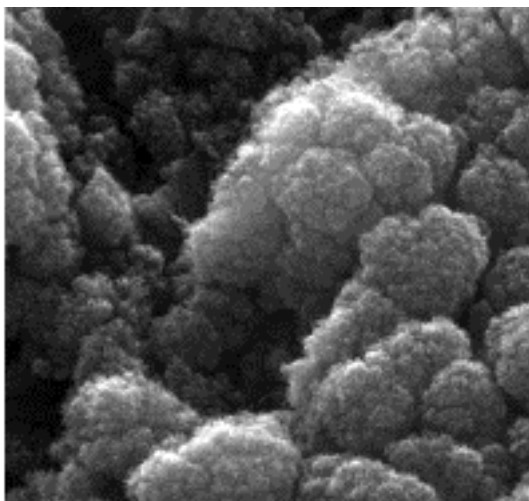


Abb. 4: SEM Bild der „Vulkanstrukturen“ in Zone 3 (Bildbreite 53.9μm)

Zone 4 ist der große Bereich außerhalb des inneren Kreises. Dieser Bereich wird kaum vom Laserstrahl beeinflusst; gasförmiger Kohlenstoff und Nanopartikel aus den inneren Regionen lagern sich jedoch in diesem Areal ab (Abb. 5).

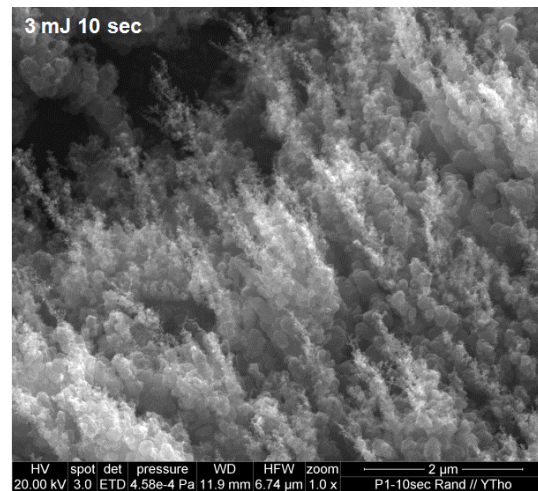


Abb. 5: SEM Aufnahme von nanostrukturierten Ablagerungen in Zone 4 (Bildbreite 6.74μm).

2 BESTRAHLUNG IN ANWESENHEIT EINES FLÜSSIGEN MEDIUMS

Es ist bekannt, dass ein flüssiges Medium die Ablationsrate und –präzision verbessern kann. Der Einfluss der Laserenergie unterscheidet sich dabei komplett von einem Laser ohne Flüssigkeit, so ist z.B. die Amplitude der Schockwellen beim Auftreffen auf die feste Struktur größer. Grund ist ein Plasma Plume der durch den Laser erzeugt wird, der eingeschlossen in einem flüssigen Medium einen höheren Druck erzeugt als in Luft [1].

Der erhöhte Druck in Kombination mit den hohen Temperaturen verbessert z.B. den Ätzeffekt bei Silikon. Ren et al. haben vorgeschlagen, dass durch die Flüssigkeit der Energieverlust geringer wird und der Ätzeffekt daher größer [2].

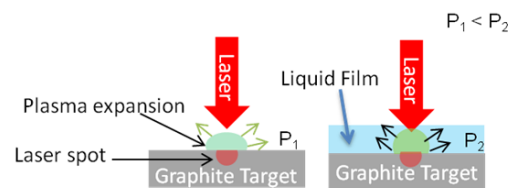


Abb. 6: Links: Laser Ablation ohne Flüssigkeit und die entstehende Ausdehnung des Plasma Plumes. Es entsteht ein Druck P_1 auf die Oberfläche. Rechts: Laser Ablation unter einem dünnen Flüssigkeitsfilm. Das Plasma ist auf den Flüssigkeitsfilm beschränkt. Es entsteht ein höherer Druck P_2 auf die Oberfläche. [nach Ren et al. [2]]

Die Experimente mit Flüssigkeitsfilm wurden mit ähnlichen Parametern durchgeführt wie oben beschrieben. Besonderes Interesse galt dabei interessanten Morphologien, die ohne Flüssigkeit nicht zu erzielen waren. Die Graphitsubstrate wurden mit Filmen aus Wasser oder Toluol bedeckt, die eine Dicke von ca. 0.3 mm hatten, die Pulsenergie war 24 mJ, die Bestrahlzeit eine Minute. Nach der Bestrahlung wur-

den die Substrate getrocknet und im SEM untersucht. Wie erwartet waren die beobachteten Krater mit Toluol oder Wasser tiefer als unter Inertgas. Abbildung 7 zeigt SEM Aufnahmen der Probe nach der Bestrahlung unter Wasser und unter Toluol. Der untersuchte Bereich war die Zone 3. Aus den Bildern kann man schließen, dass es zu Schmelzprozessen und Verdampfen gekommen ist, jedoch wurden unter Wasser und unter Toluol völlig andere Strukturen erzeugt. Für Toluol wurde, im Unterschied zu Wasser, gefunden, dass es bei den hohen Temperaturen und Drücken in der Lage ist zwischen die Graphitschichten zu interkalieren.

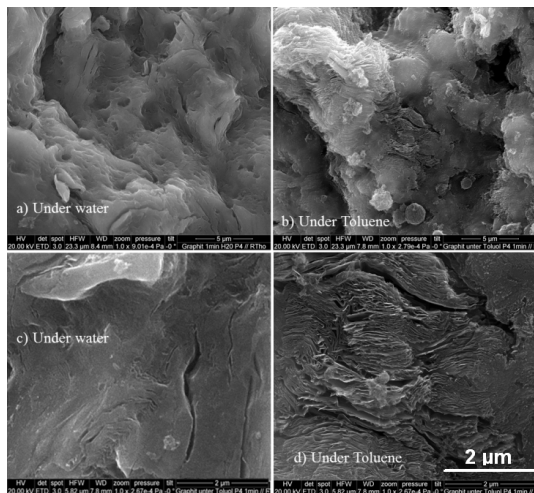


Abb. 7: SEM Bilder von Graphit der unter Wasser und unter Toluol bestrahlt wurde: a/c unter Wasser, b/d unter Toluol; Zone 3 (Bildbreiten 23.3µm oben und 5.82µm unten)

Toluol das zwischen die Schichten interkaliert sollte bei der Druckreduzierung beim Abklingen des Lasers schlagartig verdampfen und Graphen-ähnliche Strukturen bilden, wie sie von TrGO bekannt sind. Diese Exfolierung ist tatsächlich deutlich in den SEM Bildern zu sehen (Abbildung 8). Hingegen wurden keine vulkanartigen Strukturen gefunden, wie sie ohne Flüssigkeit entstehen. Neben den Strukturänderungen des Graphits wurden auch größere Mengen von Material in die Flüssigkeit eingetragen. Diese konnten im MALDI-TOF untersucht werden. Es wurden Kohlenstoff Fragmente gefunden die oxidiertem C_{60} zugeordnet werden können, wie z.B. $C_{54}H_5O_2$, $C_{48}H_4O$, $C_{43}H_6O/C_{42}H_2O_2$ etc.

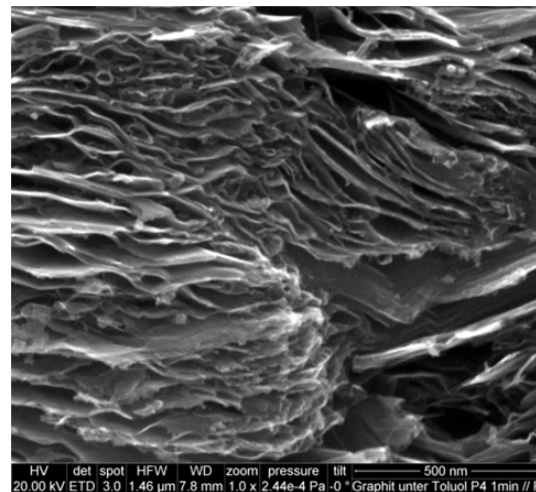


Abb. 8: Hochaufgelöstes SEM Bild aus Zone 3. Man erkennt deutlich graphenartige Morphologien. (Bildbreite 1.46µm)

Die Kohlenstofffragmente wurden auch im TEM untersucht (Abb. 9). Auch hier wurden bei Verwendung von Toluol graphenartige Strukturen gefunden, sowie Cluster aus feinem Nanomaterial das vermutlich das oxidierte Fullerenmaterial ist, das im MALDI-TOF gefunden wurde.

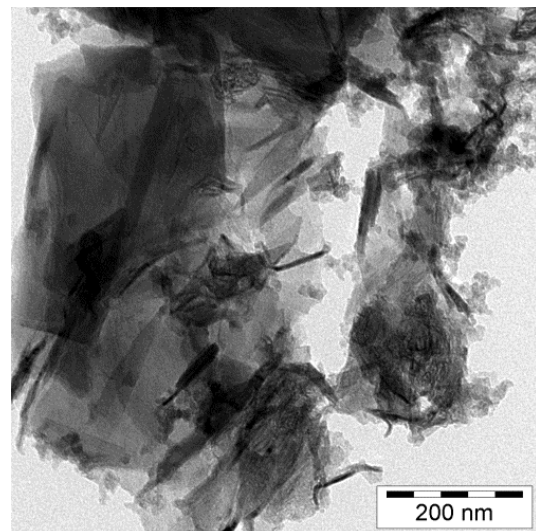


Abb. 9: TEM-Aufnahme, von graphenähnlichen Strukturen und Nano- Kohlenstoffclustern, nach Laser-Ablation unter Toluol.

Obwohl die Untersuchung sich mit den Effekten auf einem einzelnen Punkt beschäftigt, sind die Ergebnisse auch für Laser Scanning Ablationsprozesse interessant, und damit für lithographische Anwendungen, Strukturschreiben oder die Behandlung größerer Flächen.

Literatur

[1] S. Zhu, Y. Lu, M. Hong, and X. Chen, J. Appl. Phys. 89, 2400 (2001).

[2] J. Ren, M. Kelly, and L. Hesselink, Opt. Lett. 30, 1740-1742 (2005)

Surface morphology changes of graphite by high peak power nanosecond pulse laser ablation: an effort to create nano-carbon with graphene-like surface topology

M. I. Sierra Trillo, Y. Thomann*, R. Thomann, I. Krossing, R. Mülhaupt

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

*yi.thomann@mfz.uni-freiburg.de,
maribel.sierra@gmail.com

This work introduced a laser ablation technique to create exfoliated graphene-like structures on a graphite surface. Two different pathways were tested: firstly, pristine graphite targets were irradiated by laser-beam under inert atmosphere, and the exposure time and laser energies were varied. Secondly, graphite covered with a thin film of liquid medium was irradiated by laser under inert atmosphere conditions.

The resulting morphologies were investigated with SEM, TEM and MALDI-TOF.

Without liquids, various morphologies were found, including structures formed by molten carbons (Fig.1 and Fig.2), and volcano material like morphologies formed during the carbon evaporation (Fig.3). If the graphite was covered with toluene or water during the laser ablation process, completely different structures appear (Fig.7). Toluene intercalates into graphite layers under the high temperatures and high pressure by laser ablation process, flash off as soon as the laser ablation stops, which results in graphene like morphologies similar to TrGO (Fig.8).

SERVICEGRUPPEN

Scale-Up

S. Trenkle, K. Tschoppe, M. Stürzel, D. Hofmann,
M. Vielhauer, J. Schwabe, M. Dold, I. Lazar,
A. Warmbold, B. Gloderer, M. Sommer, R. Mülhaupt

Arbeitsgebiete und Forschungsziele

- Herstellung und Entwicklung von maßgeschneiderten Spezialpolymeren
- Synthese und Modifizierung von Polymeren und Füllstoffen im Labor- und halbtechnischen Maßstab
- Mischen und Optimieren von Multikomponentensystemen, Dispersionen und Polymerkompositen
- Gießharztechnologien für die Kunststoffverarbeitung
- Charakterisierung, vor allem von Polymeren, Füllstoffen und Polymerkompositen
- Entsorgung von Altchemikalien
- Kontrolle der Chemikalienbehaushaltung des FMF
- Kontrolle und Einhaltung der Gefahrstoffverordnung

Kurzzusammenfassung

Für eine anwendungsnahe Grundlagenforschung müssen neue Bausteine, Chemikalien, Spezialpolymere, sowie Füllstoffe maßgeschneidert entwickelt und auch in ausreichenden Mengen bereitgestellt werden. Die Servicegruppe Scale-Up leistet auf diesem Gebiet in vielfältiger Weise Unterstützung für Projekte am FMF und macht die benötigten Verbindungen in großem Maßstab zugänglich. Da die Synthesen bis in den Kilogramm-Maßstab reichen, übersteigen diese die Kapazität eines normalen chemischen Labors und bedürfen erhöhter Anforderungen in Bezug auf die Betriebssicherheit. Zur Erfüllung der Aufgaben stehen der Servicegruppe ein Technikum und ein Drucklabor zur Verfügung. Das Aufgabengebiet erstreckt sich hierbei von der Herstellung hoch funktioneller Füllstoffe über die Neuentwicklung von Polymeren bis hin zur Überführung von üblichen Labormaßstäben und -verfahren in den halbtechnischen Maßstab.

Von besonderem Interesse und somit Schwerpunkt der Materialentwicklung sind maßgeschneiderte Polymere mit Architekturen für den Leichtbau, Materialien aus Kohlendioxid (z.B. isocyanatfreie Polyurethane), Pasten und Tinten für den 3D-Druck, funktionalisierte Nanopartikel für Funktionsmaterialien, hyperverzweigte Polymere als Nanotransporter, neue Polymere für funktionelle Folien, funktionalisierte Graphene, sowie Reaktorblends und thermoplastische Hochleistungs-Polyethylenwerkstoffe durch neue Trägerkatalysatoren für eine hohe Wertschöpfung und Ökoeffizienz.

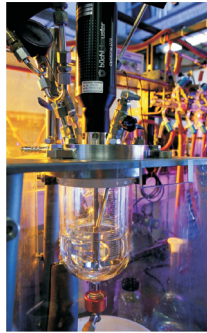
Der Servicegruppe stehen folgende Geräte zur Synthese und Analytik zur Verfügung:

Instrumentelle Basis

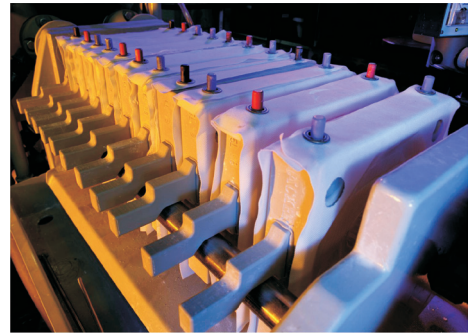
- Chemspeed Syntheseroboter
- Druck- und Hydrierlabor (2 L-Büchi-Autoklav)
- Automatisierte 600 mL und 2 L Druckautoklaven
- 200 mL Miniclave-Syntheseautoklaven zur Reaktionsoptimierung
- Hochvakuumapparaturen für lebende Polymerisationen und Blockcopolymersynthesen
- Autoklav (10 L)
- Doppelmantelrührgefäß (20 L)
- Kammerfilterpresse (12 L)
- Laborzentrifuge (6 kg)
- Sprühtrockner
- Rotationsverdampfer (10 L)
- Rührwerkskugelmühle (Perlmühle)
- Schwingmühle zur Kryogenvermahlung (Cryo-Mill)
- Automatischer Drehrohrföfen bis 1000°C
- Hochdruckhomogenisator
- Planimax Rührwerk
- Heizbarer Dreiwalzenstuhl
- DSC-Analytik
- FTIR mit beheizbarer ATP
- Thermoanalytik (TGA/STA)
- BET-Oberflächenanalytik und Porenbestimmung (Sorptomatic)
- ¹³C- und ¹H-NMR
- Gaschromatographie
- MALDI-TOF
- In-situ-Partikelgrößenmessung mit Lasentec-Sonde
- Partikelgrößenbestimmung (Horiba und Chemsizer)



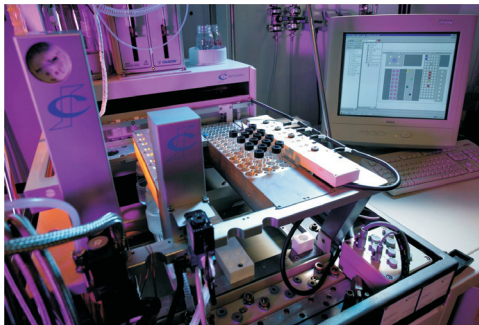
Automatischer Drehrohrföfen



Polymerisationsanlage



Kammfilterpresse (12L)



Chemspeed Syntheseroboter



Sprühtrockner

Rheologie und Verarbeitung

K. Hasis, U. Matthes, Chr. Friedrich, R. Mülhaupt

Arbeitsgebiete und Forschungsziele

- Polymerverarbeitung, insbesondere reaktive Verarbeitung
- Materialentwicklung und Prozessoptimierung
- Blends
- Flüssigkristalline Polymere
- Messung rheologischer Materialfunktionen
- Theorie der Rheologie, z.B. Konstitutivgleichungen, Regularisierungsverfahren
- Entwicklung von Rheometrie kombiniert mit Online-Morphologiedetektion
- Rheologie von flüssigkristallinen Polymeren und Mehrphasensystemen, insbesondere Untersuchung der Wirkung von Phasenvermittlern
- Rheologie von Reaktivharzen und reaktiver Verarbeitung
- Rheologie von Polymerlösungen und Partikeldispersionen

Kurzzusammenfassung

Makromolekulare Materialien werden überwiegend im flüssigen Zustand als Schmelzen, Pasten, Lösungen oder Dispersionen verarbeitet. Das rheologische Verhalten bei der Verarbeitung ist oft entscheidend für die Endigenschaften. Im Unterschied zu niedermolekularen organischen Verbindungen sind Makromoleküle hochmolekular und als Schmelze viskoelastisch. Vielfach ist die Viskosität auch scherschabhängig. Beispielsweise sind Farben, Lacke oder Klebstoffe thixotrop eingestellt, d.h. beim Pinselstrich unter starker Scherung ist die Viskosität gering und steigt nach dem Auftragen mit abnehmenden Scherkräften rasch an. Auf diese Weise kann das Abfließen und die Tröpfchenbildung bei Lacken verhindert werden. Auch bei der Thermoplastverarbeitung durch Spritzguss oder Extrusion ist für die Formgebung komplizierter Strukturen, wie Stegdoppelplatten oder spannungsfreien Platten für die optische Datenspeicherung, die Kontrolle der Scherabhängigkeit der

Viskosität entscheidend. Bei der Entwicklung neuer Hochtemperatur-Kunststoffe zählt die Kombination von niedriger Schmelzviskosität mit hoher Wärmeformbeständigkeit zu den primären Zielen der Forschung und Entwicklung.

Neben den anwendungstechnisch relevanten Aspekten hat sich die Rheologie heute als die Methode der Wahl bewährt, um aus den rheologischen Daten wie Deformationsgeschwindigkeit, Scherspannung und Normalspannungsdifferenz direkt über die Materialfunktionen, z.B. Viskosität, Kriech- und Relaxationsfunktion mit den Eigenschaften der Materialien, z.B. Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Kurz- oder Langkettenverzweigung und schließlich auch Überstrukturen zu korrelieren. Oft erweist sich dabei die Messempfindlichkeit der Rheologie allen anderen Methoden der Polymeranalytik überlegen, um für die Endigenschaften wesentliche Änderungen der Strukturen und Überstrukturen zu detektieren.

Im Servicelabor werden die rheologischen Eigenschaften von Polymeren in festen Zustand, in der Schmelze, in Lösungen und Dispersionen charakterisiert. Es werden neue Konzepte entwickelt, um Material- und Verarbeitungseigenschaften gezielt zu beeinflussen. In der Verarbeitungshalle des FMF wird Spritzguß und Extrusion, insbesondere Reaktionsextrusion, betrieben.

Auf der Basis der Messung von rheologischen Materialfunktionen wie z.B. der Relaxationsfunktion, den dynamischen Modulen, der Kriechfunktion und anderer, werden die in Polymerblends, gefüllten Polymeren, konzentrierten Polymerlösungen und flüssigkristallinen Polymeren ablaufenden Prozesse der Morphologieausbildung detektiert. An Homopolymeren wird der Einfluß der Polydispersität und der Kettenverzweigung aufs Fließverhalten analysiert. Mittels dynamisch-mechanischer Analyse werden Relaxationsgebiete und thermische Übergänge sowie durch Zug-Dehnungsuntersuchung die Festigkeitsparameter und Brucheigenschaften von Polymeren in festem Zustand analysiert.

Durch die Modellierung des rheologischen Verhaltens der verschiedenen Materialien werden einerseits die rheologischen Konstitutivgleichungen und andererseits Verfahren zur Auswertung der Messungen (Relaxationszeitspektren, in Zusammenarbeit mit der Servicegruppe Wissenschaftliche Informationsverarbeitung) zur Verfügung gestellt. Ziel aller Untersuchungen ist es, durch das vertiefte Verständnis der in den Materialien unter Deformationsbedingungen ablaufenden Prozesse der Strukturausbildung, zur Entwicklung von Materialien mit optimiertem Eigenschaftsbild beizutragen und Forschungsarbeiten über Reaktionen in Polymerschmelzen zu unterstützen.

Instrumentelle Basis

RHEOLOGIE

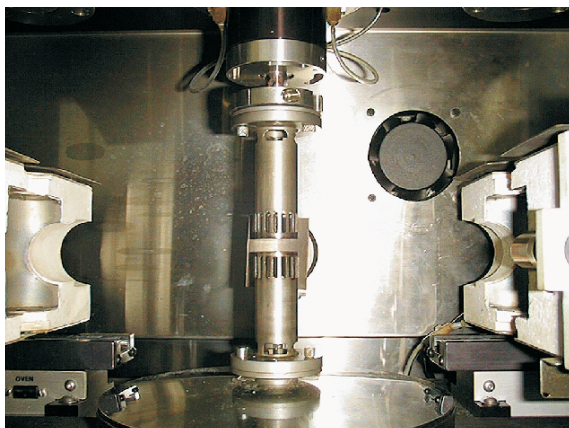
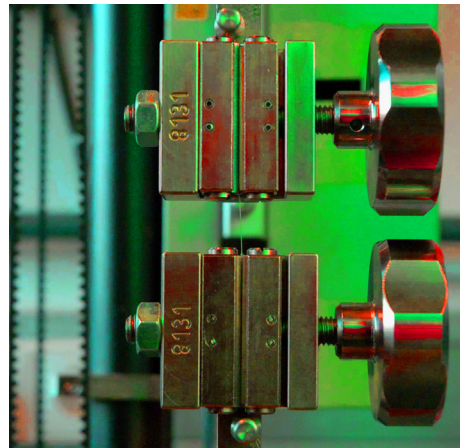
- Rotationsrheometer ARES (Fa. Rheometrics) für konzentrierte Lösungen, Schmelzen und Festkörper in einem breiten Deformations-, Modul- und

Temperaturbereich. Zusätzlich bietet dieses Gerät die Möglichkeiten der Fourier-Transformations-Rheologie (FTR), bei der aus der harmonischen Analyse von Oszillationsmessungen bei grossen Deformationsamplituden zusätzliche und vertiefende Erkenntnisse über die Struktur der zu untersuchenden Materialien gewonnen werden.

- Rotationsrheometer RMS 800 (Fa. Rheometrics) für konzentrierte Lösungen, Schmelzen und Festkörper. Bestimmung der Relaxationsfunktion, der dynamischen Modulen und abgeleiteter Materialfunktionen in Scherung, Deformationskontrolle, große und kleine Deformationen. Temperaturbereich von -150°C bis $+500^{\circ}\text{C}$.
- Rotationsrheometer CVO (Fa. Bohlin Instruments) für konzentrierte Lösungen, Schmelzen und Festkörper. Bestimmung der Relaxationsfunktion, der dynamischen Modulen und abgeleiteter Materialfunktionen in Scherung, Spannungskontrolle. Bestimmung der Kriechfunktion und abgeleiteter Materialfunktionen sowie der Grenzfließspannung bei Scherung, Spannungskontrolle. Temperaturbereich von 20°C bis $+300^{\circ}\text{C}$.
- Rotations-, Schubspannungs-, Kriech- und Oszillationsrheometer (Fa. Physica). Der Meßantrieb eignet sich für Rotations-, Oszillations-, Spannungs- und Relaxationsversuche bei Regelung der vorgegebenen Drehzahl (Schergeschwindigkeit) und Messung des aus dem Fließwiderstand der Messsubstanz auf den Messkörper wirkenden Drehmoments (Schubspannung). Im Schubspannungs- oder Kriechversuch kann bei Regelung der vorgegebenen Schubspannung die Scherdeformation der Messsubstanz über die Winkelauslenkung gemessen werden. Temperaturbereich: -30°C bis $+350^{\circ}\text{C}$.
- Dynamisch-Mechanischer Analysator RSA (Fa. Rheometrics) für Schmelzen (Scherung) und Festkörper (Dehnung und Scherung). Bestimmung der Relaxationsfunktion, der dynamischen Modulen und abgeleiteter Materialfunktionen in Scherung, Deformationskontrolle, große und kleine Deformationen. Temperaturbereich von -150°C bis $+500^{\circ}\text{C}$.
- Thermomechanischer Analysator TMA 202 (Firma Netzsch)
- p-V-T-Messapparatur (Fa. Gnomix)
Temperatur: 25 bis 400°C
Druckbereich: 0 bis 200 MPa
- He-Pyknometer (Fa. Quantachrome)
- Zug-Dehnung Zwick Z 005 (Fa. Zwick) für Festkörper. Durch aufsetzbare Wegaufnehmer erlaubt dieses Gerät die Bestimmung der wahren Deformation in einem großen Deformationsbereich.
- Zug-Dehnung Instron 4204 (Fa. Instron) für Festkörper. Festigkeits- und Bruchparameter, Dehnung, Deformationskontrolle, Biegeversuche, Cycletest
- Schlagpendel (Fa. Zwick)
- Shorehärte (Fa. Zwick)
- Schmelzindex MFI (Fa. Coesfeld)

POLYMERVERARBEITUNG

- Messkneteter Rheocord 90 (Fa. Haake)
- Polylab-System mit Doppel- und Einschneckenextruder (Fa. Haake) sowie Option zur Kapillarrheometrie
- Doppelschneckenextruder ZSK 25 (Fa. Werner & Pfleiderer) Dosierung (1-15 kg^h⁻¹), Flüssigkeiten und Feststoffe
- Dacca Minidoppelschneckencompounder
- Einschneckenextruder RC0250 (Fa. Randcastle) Dosierung (10-100 gh⁻¹) 2-Walzenabzugsvorrichtung Schlauchextrusionsdüse
- Spritzguss K40E (Fa. Ferromatic Milacron) mit 4 Kavitätenwerkzeugen für Zugprüfstab DIN 53455 Nr.3, Kerbschlagzähigkeit ISO 180 und 2 Rheologieprüfkörper
- Labor-Folienblasanlage Type 180/400 (Fa. Collin)
- RIM Zweikomponenten-Verarbeitungssystem
- ELDOMix 301 (Fa. Hilgers u. Kern)
- Doppelschneckenextruder "Teachline" ZK25 (Fa. Collin), gleichläufig, mit konfigurierbarer Schneckenengeometrie, Gravimetrische Dosierung (Fa. Patron)
- 2 Doppelschneckenextruder (Fa. Collin) Baureihe TEACH-LINE, Feststoffdosierung (1-5 kg/h), Rundstrangdüse und Granulierungseinheit, Breitschlitzdüse und 3-Walzenabzugsvorrichtung
- Schmelzpressen (Fa.Schwabenthan / Fa. Collin)
- Präparative Probenkörperherstellung mittels Probenkörperfräse (Fa. Göttfert)
- Stanzwerkzeuge nach DIN / ISO für Zugprüfung und Kerbschlagzähigkeit.



Charakterisierung von Oberflächen und Grenzflächen

A: OBERFLÄCHEN-ANALYTIK

Y. Thomann, R. Thomann, J. Rühle

Arbeitsgebiete und Forschungsziele

Oberflächenmorphologie:

- Dünne organische Filme (Spincoating; LBL Beschichtung etc.)
- Einzelmoleküle synthetischer und biologischer Herkunft
- Polymer-Netzwerke
- Oberflächen mit Zellen, Bakterien und Viren
- Biomaterialien
- Ermittlung der Elastizität- und Viskositätseigenschaften durch dynamische und statische Tip-Oberflächen-Wechselwirkung mittels AFM Cantilever oder Indenter

Dienstleistungen:

- Rasterkraftmikroskopie (AFM/STM)
- Rasterelektronenmikroskopie (ESEM ElectroScan2020)
- Optische Mikroskopie
- Nanoindentation via AFM Technik

Kurzzusammenfassung

Die im Servicelabor verfügbaren Analysemethoden (AFM/STM, ESEM, 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 ESEM die Möglichkeit auch sehr große Probenausschnitte einer rauen Oberflächen mit großer Tiefenschärfe zu untersuchen.

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Probenoberfläche mit einer feinen Spitze, die sich am freien Ende eines Hebelarms befindet, abgetastet. Beim Rastern wird die Probe durch eine xyz-Piezokeramik (Vierquadrantenröhrchen) bewegt, während die Tastspitze fixiert ist. Die Auslenkung des Hebelarms wird durch Laseroptik detektiert und dient als Rückkopplungssignal zur Kontrolle der Piezoscannerbewegung in vertikaler Richtung. Durch Darstellung des Messsignals in z-Position als Funktion der x-y-Position der Rasterbewegung wird ein dreidimensionales Bild erzeugt. Im Rahmen der Rasterkraftmikroskopie unterscheidet man zwei grundsätzliche Verfahren zur Kraftdetektion: Contact Mode und Tapping Mode. 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 Oberflächen eignet. Im Gegensatz zum Contact-Mode werden beim Tapping-Mode laterale Scherkräfte eliminiert, so dass weiche, zerbrechliche oder adhäsive Oberflächen untersucht werden können, ohne sie zu beschädigen. Neben den Abbildungsmethoden können auch quantitativ lokale mechanische Eigenschaften im Mikrometerbereich durch das Indentationsverfahren im AFM ermittelt werden. 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.

Instrumentelle Basis

- Zwei MultiMode AFM Nanoscope IIIa der Firma Digital Instruments (Veeco)
- Quanta 250 FEG (FEI) mit EDX System (Oxford), Multifunktionales SEM/ESEM
- ESEM 2020 (ElectroScan)
- Optische Mikroskope AH2 (Olympus-Vanox)

Die apparativen Einrichtungen des kooperierenden Lehrstuhls „Chemie und Physik von Grenzflächen“ am Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK):

- Ausstattung zur Durchführung konventioneller Mikroskopie
- Ellipsometrieanlagen
- Plasmonenresonanzspektroskopie
- X-ray Reflektometer
- FT-IR Spektrometer (BioRad)
- Kontaktwinkelmessapparatur zur Bestimmung von Oberflächenenergien
- Polymeranalytische Infrastruktur des Instituts (GPC, Lichtstreuung) zur Bestimmung der Molmassen der Polymere

Detaillierte Informationen zur vorhandenen apparativen Ausstattung können unter www.imtek.de/cpi/ www.fm.f.uni-freiburg.de/service/dienstleistungen/mikroskopie eingesehen werden.

B: ELEKTRONENMIKROSKOPIELABOR

R. Thomann, Yi Thomann, R. Mülhaupt

Arbeitsgebiete und Forschungsziele

Grenzflächen- und Bulkmorphologie mittels Querschnittsmethoden:

- Blockcopolymere und Polymerblends
- Latices / Polymerdispersionen
- Polymer Netzwerke
- Funktionelle Nanopartikel

Dienstleistungen:

- Rasterelektronenmikroskopie (SEM/ESEM, Quanta250 FEG mit EDX System)
- Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Kurzzusammenfassung

Die im Elektronenmikroskopielabor befindlichen TEM- und SEM/ESEM-Geräte bieten die Möglichkeiten, Oberflächen und Bulk-Morphologien verschiedenartiger Materialien auf Makro- bzw. Nanometerskala zu untersuchen.

TEM wird als Durchstrahlungsmethode 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.

Um Grenzflächen- und Bulk-Strukturen mittels SEM oder AFM untersuchen zu können, wird in unserem Labor regelmäßig Mikrotomie eingesetzt. So gelingt es z.B. die Innenstruktur mit reinem Materialkontrast abzubilden, was früher nur mit TEM zu erreichen war. Materialkontrast im SEM kann aufgrund der unterschiedlichen Elektronendichte in Proben mittels rückgestreuter Elektronen erzielt werden. So können Strukturinformationen bis zu einigen hundert Nanometern Tiefe von der Oberfläche ermittelt werden, so dass Topographieeffekte kaum noch eine Rolle spielen. Auch chemisches Ätzen kann verwendet werden, um z.B. die Messerspuren des Mikrotomie Verfahrens zu eliminieren. So konnten z.B. extrudierte UHMWPE/EDPE Reaktorblends mit AFM untersucht werden. Durch Schnittflächen senkrecht und parallel zur Extrusionsrichtung konnten so dabei Shishkebab Strukturen und deren Orientierung mit einer Auflösung bis hin zu einzelnen PE-Lamellen abgebildet werden.

Instrumentelle Basis

- TEM Geräte: CEM 902 (Zeiss) und LEO 912 OMEGA (Zeiss)
- PicoSPM II (Molecular Imaging)
- Optische Mikroskope Axioplan 2 mit Digitalkamera und Heiztisch (Zeiss)
- Mikrotomie unter Raum- und Kryobedingungen

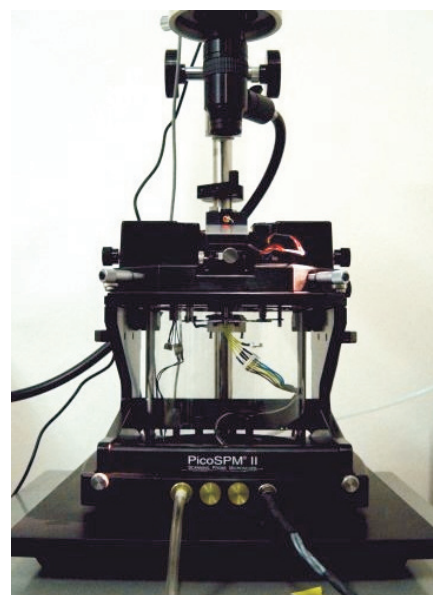
- Geräte: ULTRACUT UCT (Leica) mit Kryokammer EM FCS (Leica)



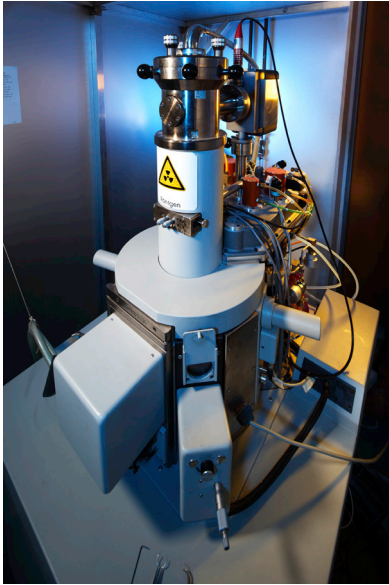
MultiMode AFM Nanoscope IIIa, Veeco



Lm: Axioplan 2 mit Digitalkamera und Heiztisch (Zeiss)



PicoSPM II (Molecular Imaging)



ESEM ElectroScan 2020



TEM: LEO 912 OMEGA (Zeiss)



LM: AH2 (Olympus-Vanox)



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

Materialcharakterisierung und Detektortechnologie

ELEKTRISCHE CHARAKTERISIERUNG

A. Vogt, M. Fiederle

Arbeitsgebiete und Forschungsziele

- Leitfähigkeitsmechanismen
- Dielektrische Eigenschaften
- Dünnschichttechnologie und Mikrostrukturen
- Schichtbildungskinetik
- Verbindungshalbleiter
- Sensor- und Detektormaterialien

Kurzzusammenfassung

Mit Hilfe der elektrischen Charakterisierung werden Dotierungs- oder Defektkonzentrationen sowie ihre elektrischen Einflüsse gemessen. Frequenz- und potentialabhängige sowie optische Messungen zur Bestimmung der Leitfähigkeitsmechanismen und der dielektrischen 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. Photolumineszenzmessungen (PL) 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.

Frequenz- und temperaturabhängige Impedanzmessungen erlauben zu der Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften von Festkörpern, Dünnschichtsystemen und von Phasengrenzflächen eine Analyse tiefer Störstellen in Halbleitern, von Oberflächenzuständen an Grenzflächen sowie eine Bestimmung der Leitfähigkeitsmechanismen.

Mit Hilfe der orts aufgelösten PL und den 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.

Der Aufbau des elektrochemischen Rastertunnelmikroskops (EC-STM) ermöglicht durch die elektrochemische Kontrolle der Substratoberfläche auch die Untersuchung von an Luft nicht stabilen Oberflächen bis in atomare Dimensionen.

Instrumentelle Basis

- Hallmessplatz: T von 77-350 K, Magnetfeld bis 1T, für spez. Widerstand von 10^{-4} - 10^{11} Ωcm .
- μT -Messplatz: zeitl. Auflösung $< 10^{-9}$ s
- CV-Messplatz: Spannungen von 10^{-5} - 10^3 V, Stromauflösung $< 10^{-9}$ A, für Kapazitäten 10^{-12} - 10^{-2} F.
- PICTS: T 77 - 400 K, Energieauflösung 50 meV, Zeitauflösung 10^{-8} s.
- Photostrommessungen: Wellenlänge 200 - 1800 nm, Stromauflösung $< 10^{-9}$ A, T von 77 - 400 K.
- Orts aufgelöste Photolumineszenz: Ortsauflösung < 5 μm , Spektralbereich 200 - 1800 nm, eingestrahlte Leistung 0.02 - 1.5 W (488 nm).
- TDCM: T von RT - 400 K, Ortsauflösung < 500 μm , Widerstandsbereich 10^6 - 10^{12} Ωcm .
- Reflexionsspektroskopie in Kooperation mit Prof. J. Wagner

TECHNOLOGIELABOR FMF

M. Fiederle, K. Jakobs

Arbeitsgebiete und Forschungsziele

- Prozessierung von Halbleiterbauelementen GaAs, CdTe, (Ga,Al)N, GaSb
- Herstellung komplexer Detektorsysteme: Si, GaAs, (Cd,Zn)Te
- Beschichtungen mit Metallen und Isolatoren
- Oberflächenprofilierung

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 Bauelemente im FMF durchzuführen. Durch den variablen und kompakten Aufbau ist man auch in der Lage, kleine Serien oder Einzelstücke zu prozessieren. Dabei werden nicht nur die Standardmaterialien wie Si oder GaAs bearbeitet, sondern gerade die Beschichtung und Prozessierung

von neuen Materialien (Polymere, Halbleiter, Isolatoren) stellen einen wichtigen Aspekt im Serviceprogramm des FMF dar.

Instrumentelle Basis

- Reinraumklasse (100/10000)
- Photolithographie mit Strukturen im µm-Bereich
- Profilometer
- Elektronenstrahlquelle (Au, Pt, Ni, Ge, Cr)
- Sputteranlage für Kontakte (Ti, Al, TiWo) und Passivierungen (SiO, SiO₂, Si₃N₄)
- Plasmaionenätzter mit Argon, Stickstoff und Sauerstoff
- Shinkawa Wirebonder - Ball-Wedge-Verfahren für Pitchgrößen bis zu von 50µm
- Flip-Chip-Bonder
- Reflow Solder Furnace

Technologielabor FMF

Sputter Coater:
v. Ardenne GmbH



Flip-Chip-Bonder
Finetec



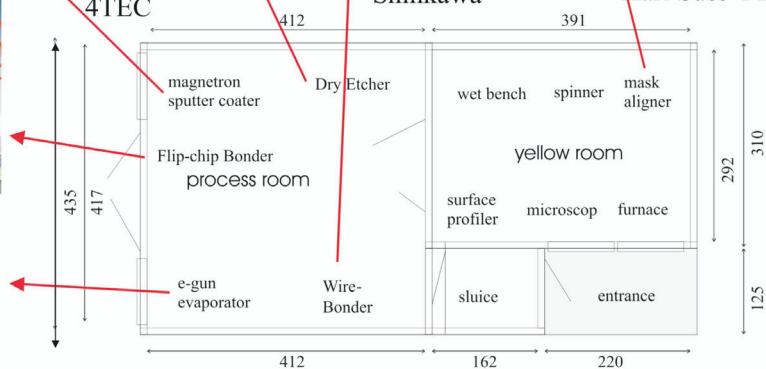
Dry Etcher
4TEC



Wire-Bonder
Shinkawa



Mask Aligner:
Karl Suss MJB 21



RÖNTGENOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG

S. Schütt, M. Fiederle

Arbeitsgebiete 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. Durch die Möglichkeit von Untersuchungen an Pulverproben unter inerten Bedingungen bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken kann das Phasenverhalten von Festkörpern unter wählenden Bedingungen studiert werden. Unterschiedliche Aufnahmegeometrien erlauben die Untersuchung von Pulverproben in Transmissions-, Reflexions- und Kapillartechnik, wodurch Texturercheinungen erkannt, entsprechend berücksichtigt bzw. ausgeschaltet werden können. Die Ausrüstung mit Parallelstrahl-optik (Göbelspiegel) erlaubt die Untersuchung dünner Schichten (auch von Mehrfachschichten) im streifenden Einfall. Dadurch kann eine Separierung der Diagramme einzelner Schichten sowie die Minimierung bzw. Ausblendung des Substratdiagramms erreicht werden. Mit der vorhandenen offenen Eulerwiege ist in Verbindung mit der Parallelstrahl-optik auch die zerstörungsfreie Untersuchung von Werkstücken möglich. Die flexible Probenorientierung erlaubt Texturuntersuchungen zur Bestimmung von Orientierungsverteilungsfunktionen.

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

Instrumentelle Basis

- Pulverdiffraktometer-Messplatz mit fokussierendem K_{α_1} -Germanium-Primärmonochromator für Kapillar- und Flachpräparate und ortsempfindlichem Detektor.
- Pulverdiffraktometer-Messplatz mit Parallelstrahl-optik und offener Eulerwiege
- Pulverdiffraktometer-Messplatz mit fokussierendem K_{α_1} -Germanium-Primärmonochromator für Kapillar- und Flachpräparate und ortsempfindlichem Detektor optimiert für Messungen bei variabler Temperatur (15K-1000K) und Hochdruck ($P_{\max} < 10\text{GPa}$)
- Vierkreisdiffraktometer für Einkristalluntersuchungen bei variablen Temperaturen (150K-400K).

Wissenschaftliche Informationsverarbeitung

J. Meier, J. Korvink

STATISTISCHE DATENANALYSE

Arbeitsgebiete und Forschungsziele

- Schlecht gestellte inverse Probleme
- Empirische Modellbildung
- Zeitreihenanalyse
- Bildverarbeitung
- Datamining

Kurzzusammenfassung

Die modernen experimentellen Analysemethoden der Materialwissenschaft ermöglichen die Charakterisierung neuer Materialien und Blends unter unterschiedlichsten Gesichtspunkten, welche von den experimentellen Servicegruppen des FMF zur Verfügung gestellt werden. Die Messergebnisse solcher Charakterisierungsverfahren sind jedoch in den seltensten Fällen an sich aussagekräftig, sondern müssen entweder mit bestehenden oder zu entwickelnden Modellen der Materialforschung abgeglichen oder zu signifikanten Fingerprints reduziert werden. Die hierfür erforderlichen Algorithmen und mathematischen Verfahren werden von der Servicegruppe Wissenschaftliche Informationsverarbeitung für das jeweilige Forschungsprojekt angepasst und weiterentwickelt. Ziel ist es dabei stets die Algorithmen soweit zu optimieren, dass die häufig benötigte Feinabstimmung algorithmischer Parameter, wie zum Beispiel die Wahl des Regularisierungsparameter für die Lösung schlecht gestellter inverser Probleme oder die Wahl des Schwellwerts bei der Bildverarbeitung, automatisch vorgenommen wird, was wiederum die schnelle Analyse umfangreicher Messcampagnen ermöglicht.

SOFTWAREENTWICKLUNG FÜR DEN LABORALLTAG

Arbeitsgebiete und Forschungsziele

- Domain Specific Languages
- Datenanalyse-Frameworks
- Automatisierung
- IT-Infrastruktur

Kurzzusammenfassung

Damit Wissenschaftler effektiv ihre Primärdaten auswerten können, benötigen sie maßgeschneiderte Software, die Ihnen wiederkehrende Tätigkeiten, wie z. B. das Konvertieren von Datenformaten, abnehmen oder ihnen ermöglichen komplexe Datenanalysealgorithmen in einfacher Weise anzuwenden und ggf. zu modifizieren. Derartige maßgeschneiderte Programme oder auch Domain Specific Languages werden von der Servicegruppe Wissenschaftliche Informationsverarbeitung für die Arbeitsgruppen des

FMF problemspezifisch entwickelt und gepflegt. Die resultierende Software wird kommerziell vertrieben (NLREG, LSSHIFT), oder auch als Open Source Projekt unter Einbindung externer Entwickler ausgebaut (<http://pyphant.sourceforge.net>). Neben dieser rein serviceorientierten Softwareentwicklung betreut die Servicegruppe auch die informationstechnologische Infrastruktur des FMF, indem sie als Schnittstelle zum Universitätsrechenzentrum institutsübergreifende Dienste wie Web-Server und Backup-Server für die Projekt- und Servicegruppen des FMF konfiguriert und pflegt. Als maßgeschneiderter Service für die Mitarbeiter des FMF werden aber auch spezielle Hard- und Softwareinstallationen wie zum Beispiel die Verwaltungs-, und Literaturdatenbanken oder Applikations-, File- und Computerverserver angeboten und betreut. Die Software LabLog zur Dokumentation von Labornutzungszeiten zu Abrechnungszwecken wird von der Servicegruppe wissenschaftliche Informationsverarbeitung entwickelt, gepflegt und betreut.

WISSENSCHAFTLICHES INFORMATIONSMANAGEMENT

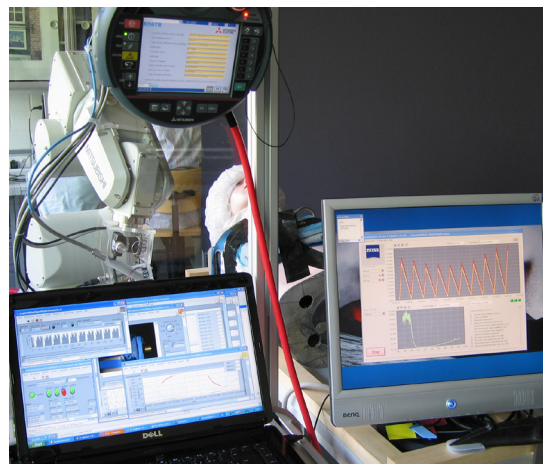
Arbeitsgebiete und Forschungsziele

- Selbstdokumentierende Datenformate
- Scientific Information Repositories
- Elektronische Laborbücher
- Datenbanken

Kurzzusammenfassung

Einhergehend mit den modernen Charakterisierungsmethoden der Materialforschung und der Leistungsfähigkeit aktueller Desktop-Computer müssen Wissenschaftler heutzutage mit weitaus größeren Mengen an Primärdaten umgehen, als es noch vor zehn Jahren der Fall war. Dies erfordert sowohl eine systematische Erfassung von Prozessparametern z. B. durch elektronische Laborbücher, als auch die systematische Dokumentation von Mess- und Analyseergebnissen mittels selbst dokumentierender Datenformate und Scientific Data Repositories. Da sowohl die in der Bioinformatik verbreiteten elektronischen Laborbücher als auch die selbst dokumentierenden Datenformate der Geowissenschaften den Anforderungen der Materialforschung nicht Rechnung tragen, hat die Servicegruppe Wissenschaftliche Informationsverarbeitung in den letzten Jahren umfangreiche Expertisen aufgebaut um diese Werkzeuge für das FMF anzupassen. So wurde z. B. ein benutzerfreundliches wissenschaftliches Datenformat entwickelt, das den Anforderungen materialwissenschaftlicher Datensätze Rechnung trägt und bereits zur Dokumentation der Forschungsarbeiten an Organischen Solarzellen eingesetzt wurde. Es werden Routinen entwickelt, die den Einsatz dieses Datenformats im Zusammenhang mit häufig verwendeter Software vereinfachen. Ein anderes selbst dokumentiertes Datenformat, das sogenannte netCDF, fand in dem elektronischen Laborbuch zur Doku-

mentation reflexionsspektrometrischer Messungen an menschlicher Haut Verwendung, das neben den reinen Primärdaten auch die Ergebnisse der Datenanalyse systematisch erfasst und aufbereitet. Deshalb fällt dieses System in die noch neue Kategorie des Scientific-Data-Repositories. Darüberhinaus arbeitet die Servicegruppe Wissenschaftliche Informationsverarbeitung an Konzepten um die Möglichkeiten zur Langzeitspeicherung von Forschungsprimärdaten bei der Universitätsbibliothek abgestimmt auf die Anforderungen der Materialwissenschaft zu nutzen.



Scientific Data Processing

J. Meier, J. Korvink

STATISTICAL DATA ANALYSIS

Fields and aims of research

- Ill-posed inverse Problems
- Empirical Modeling
- Analysis of time series
- Image processing
- Datamining

Brief summary

Modern experimental methods of analysis in materials research make characterization of new materials and blends possible. Various aspects are provided by the experimental groups at the FMF. Measurement results of such characterization methods merely are meaningful results as they are, but have to be compared to existing or newly fitted or developed models of materials research or melted down to significant fingerprints. The needed algorithms and mathematical methods are enhanced and tailored to the actual research projects by the Service Group for Scientific Data Processing. The aim is optimizing algorithms such that the often needed fine tuning of parameters, for example the regularization parameter for ill-posed

inverse problems or the threshold in image processing, can be done automatically. This improves the fast analysis of large amounts of data.

SOFTWARE DEVELOPEMENT FOR EVERY DAY WORK IN THE LAB

Fields and aims of research

- Domain Specific Languages
- Frameworks for data analysis
- Automation
- IT-Infrastructure

Brief summary

To effectively evaluate primary data, scientists need software, that automates repeating actions, such as converting formatted data, or makes a simple use or even modification of complex algorithms for data analysis possible. The Service Group for Scientific Data Processing maintains and develops such tailor-made programs as well as Domain Specific Languages for the work groups of the FMF. The resulting software is either distributed commercially (NLREG, LSSHIFT) or developed as an open source project together with external developers (<http://pyphant.sourceforge.net>). Besides this service oriented software development, the Service Group for Scientific Data Processing maintains the IT-infrastructure of the FMF. As a link to the Freiburg University IT Services, services like Web- and Backup Servers are configured for the work- and service groups of the FMF. As a tailor-made service for the staff of the FMF, special hard- and software installations are provided, such as the administrative- and literature databases, application-, file- and compute servers. With LabLog, a software for documentation of laboratory utilization times for billing purposes, is developed and maintained by the Service Group for Scientific Data Processing.

SCIENTIFIC INFORMATION MANAGEMENT

Fields and aims of research

- Self-documenting data formats
- Scientific information repositories
- Electronic laboratory journals
- Databases

Brief summary

With modern methods of characterization in materials science and the capacities of modern desktop computers, scientists have to deal with much larger amounts of primary data than just a few years ago. This requires a systematic documentation of process parameters, for example by electronic laboratory journals, as well as a systematic documentation of measurement and analysis results using self-documenting data formats and scientific Data Repositories. Because as well the electronic laboratory journals known from bioinformatics as the self documenting data formats developed for geosciences are not fitted to the requirements of materials research, the Service Group for Scientific Data Processing has developed expertises to fit these tools to the requirements of the FMF. So, for example a scientific data format was developed, that was already used in the documentation of research on organic solar cells. There are routines in development, that will simplify the use this data format together with broadly used software. Apart of that, the Service Group for Scientific Data Processing is working on concepts to use the possibilities of long time storage and publishing of primary research data at the Freiburg University Library tailored to the needs of materials research.

PROJEKTE

Analyse und Modellierung komplexer funktionaler Systeme

Analysis and modelling of complex functional systems

Elektromagnetische Kopplung und Wellenleitung in Metamaterialien untersucht durch Terahertz Nahfeld-Mikroskopie

S. Waselikowski, J. Wallauer, H. Helm, M. Walther

Projektträger: DFG

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieses Projekts soll ein detailliertes Verständnis der Kopplung zwischen den elementaren Strukturen („Meta-Atomen“) in photonischen Metamaterialien und den zugrunde liegenden Kopplungsmechanismen gewonnen werden. Zu diesem Zweck werden Metamaterialstrukturen bei Terahertz (THz)-Frequenzen mithilfe der Kombination aus THz Zeitdomänen-Spektroskopie und einem von uns entwickelten THz-Nahfeld Mikroskopieverfahrens untersucht, welches die Visualisierung elektrischer und magnetischer Feldvektoren in unmittelbarer Nähe der Strukturen mit sub-wellenlängen räumlicher und sub-pikosekunden zeitlicher Auflösung ermöglicht. Aufgrund der moderaten Strukturgrößen und der Verfügbarkeit mächtiger experimenteller Methoden sind Experimente im Terahertz Frequenzbereich in idealer Weise für die Untersuchung der elektromagnetischen Kopplung in Metamaterialien geeignet. So ermöglicht unser THz Mikroskopieverfahren die Darstellung der elektrischen und magnetischen Nah-Felder, welche für die Wechselwirkung zwischen den Mikrostrukturen verantwortlich sind. Durch die zeitabhängige Messung der Felder ist es außerdem möglich die Entstehung und Propagation von Oberflächenwellen entlang gekoppelter Metamaterialstrukturen (Metamaterial-Wellenleiter) direkt auf sub-ps Zeitskalen zu beobachten. Das dabei gewonnene Verständnis der Kopplung in solchen Strukturen leistet einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung optimierter Metamaterialstrukturen und neuartiger auf Metamaterialien basierender Wellenleiter.

Biomaterialien und bioinspirierte Technologien mit Forum BIONIK

Biomaterials and bioinspired technologies with the BIONICS Forum

Towards One-step Production of Nanocellulose from Lignocellulose using Ionic-Liquid Pulping

H. Abushammala, M.-P. Laborie,
Collaboration: I. Krossing

Funding: partially from DAAD- NOPA Program
The ultimate objective of this project is the development of a novel environmentally-friendly process based on ionic liquids to isolate nanocellulose directly from wood.

Cellulose constitutes about 40-60% of wood mass in the form of fibers, which upon extraction, can be defibrillated into Nanocellulose, highly crystalline nanofibers with high aspect ratio and mechanical properties. Nanocellulose is promising for applications such as packaging, tissue engineering as well as building and transportation industry.

Ionic liquids are salts that are mostly liquid at room temperature [1]. They have already shown great promise for the extraction of cellulose from wood because of their variable dissolution selectivity to wood polymers.

In this project an ionic liquid-based process has been designed so that lignin and hemicellulose can be dissolved from raw lignocellulose while cellulose degradation remains minimal.

First, based on swelling and viscoelastic studies of wood, promising ionic liquid systems with high swelling and lignin softening potential have been identified. This is an important prerequisite of the pulping of wood into cellulose nanofibers. Significant disintegration of wood cellular structure has also been evidenced with acetate ionic liquids (Fig. 1).

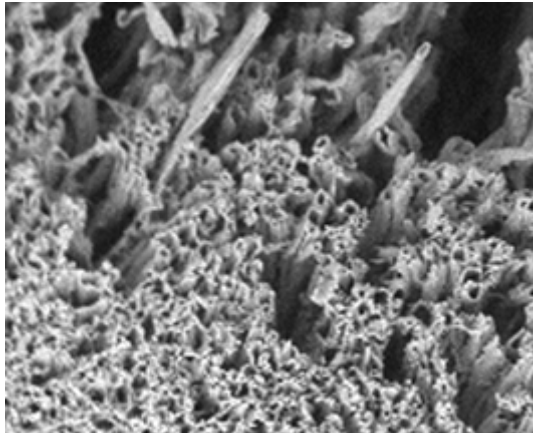


Fig. 1: SEM Image shows the defibrillation effect of acetate ionic liquids on wood cells.

Second, a wood fractionation process was designed to operate at low temperatures and for short amounts of time. Possible delignification of about 50 % was achieved with no cellulose degradation when very mild pulping conditions were used using acetate-based ionic liquids. As a result, a 70 % cellulose-rich product with improved native crystallinity could be obtained in a one stage pulping process (Fig. 2).

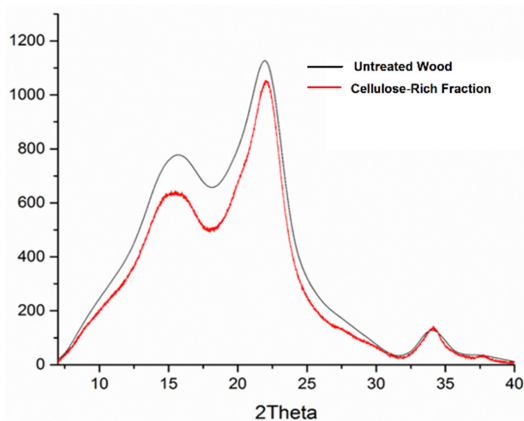


Fig. 2: XRD data shows the native crystalline structure of the treated wood in comparison to the original wood.

Literature

[1] T. Welton, Chemical Reviews, 1999, 99(8): 2071-2084.

Foresnab project – Sustainable Use of Forest Resources as Nanoscale Building Blocks for Functional Biocomposites and Devices

P. Samyn

(sponsored by Robert-Bosch Foundation)

Microfibrillated cellulose (MFC) has high potential to be used as renewable fillers in bio-based composites for construction, or in coatings for packaging, because of its fibrous network structure and high surface area improving mechanical strength and barrier properties. A main emphasis in this project has been put on the production of MFC with variable fiber geometries depending on the number of passages in a microfluidizer (Figure 1a), and the characterization of its processing parameters. Based on rheological measurements, a transition from pseudo-plastic into thixotropic flow behavior of the fiber dispersions was observed depending on the fiber diameter and concentration. The control of flow behavior of different aqueous dispersions allowed for the augmentation of the solid fiber content and the optimization of processing conditions, e.g., for extrusion applications in future. Moreover, a detailed rheological study on mixtures of MFC with hydrophobic nanoparticles in aqueous dispersions revealed a large processing window with good compatibility.

The homogeneous mixture of hydrophilic MFC into a hydrophobic polymer matrix strongly depends on the interface compatibility of both phases. In contrast with traditional chemical surface modification, a more sustainable method has been developed including the adsorption of hydrophobic nanoparticles with encapsulated plant wax onto the surface of MFC by an insitu hydrophobization reaction (Figure 1b). During this reaction, further fiber fibrillation was observed in parallel with the stabilization of a hydrophobic MFC network in aqueous dispersions. The modified MFC fibers could be homogeneously dispersed in a film of polyhydroxyalkanoates (PHA) with concentrations up to 20 wt.-%.

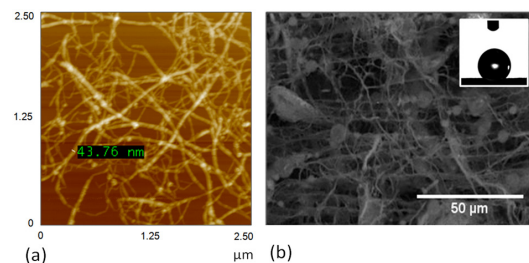


Fig. 1: Production and modification of MFC, (a) morphology after production in microfluidizer, (b) morphology after insitu hydrophobization with adsorption of nanoparticles resulting in high and stable water contact angles on modified MFC films.

Hydroxypropyl tannin derivatives from *Pinus pinaster* (Ait.) bark as novel bio-based building blocks

D.E. García, R. Böhm, W. Glasser, A. Osorio, T. Pizzi, M.-P. Laborie

Project: BIOFOAMBARK, funded by BMELV through FNR

Tannins are polyphenolic compounds, which are widely distributed in the plant kingdom. Traditionally tannins have been used for tanning leather, for medical purposes (antioxidants) or for the adhesive industry. In the BIOFOAMBARK project we aim to valorize polyflavonoids from pine and spruce species in the synthesis of bio-based polymers, in particular bio-based adhesives and foams. Unfortunately, the use of polyflavonoids in polymer applications has been mainly limited by their low solubility in organic solvents and their high reactivity with electrophilic agents such as aldehydes. To overcome these major limitations, we derivatized native tannin of *Pinus pinaster* (Ait.) with propylene oxide (PO) in aqueous alkali at room temperature for the first time (Figure 1).

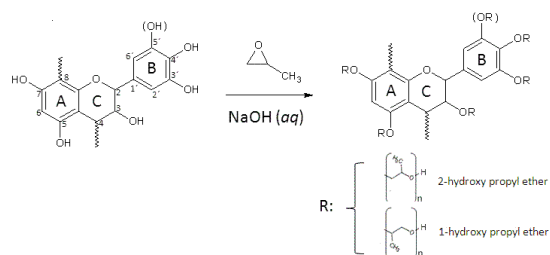
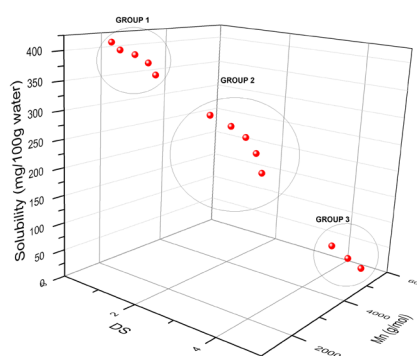


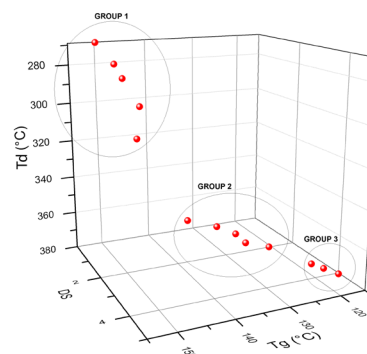
Fig. 1: Reaction of *P. pinaster* bark tannin with propylene oxide to produce hydroxypropyl ethers tannin derivatives (full hydroxypropylation).

The modification reaction was demonstrated to proceed stoichiometrically to a mixture of oligomeric (mostly tri- and tetrameric) derivatives, i.e. with degree of substitution (DS) varying from 0.1 to 4.7. The isolated hydroxypropyl tannins (HPT, DS: 0.1-4.7) were characterized by FT-IR, UV-Vis, elemental analysis, bi-dimensional ¹H-NMR (HMBC, HSQC and COSY) spectroscopies, ¹³C-NMR, GPC, solubility, gelation and thermal properties (TGA and DSC) [1]. Spectroscopic characterizations provided valuable insight into the structural details of HPT. Namely, it was demonstrated that only monosubstituted phenyl-ethers with secondary hydroxyl groups formed. Furthermore, the properties of HTPs were found to be easily tailored with DS [2]. The glass transition temperature (T_g) was reduced by up to 37 °C over unmodified tannin and varied systematically with DS, demonstrating the internal plasticization effect of the hydroxypropyl chains. Thermal stability and solubility in organic solvents also dramatically increased with DS. Interestingly, all physical and thermal properties

displayed a cross-over DS point between 2 and 2.5, at which properties changed dramatically. This was attributed to a conformation change as hydroxypropylation started to proceed on the B-ring. Of further interest, HPT reactivity could be easily tailored by chemical modification. Gel time with formaldehyde increased gradually up to DS=1, at which point HPT lost their capacity to produce a gel with formaldehyde. Multivariate and cluster analyses as a function of DS helped highlight 3 groups for HPT derivatives; each group displayed a distinct set of physico-chemical properties and thus a particular potential for biomacromolecular synthesis (Figure 2).



a)



(b)

Fig. 2: Clusters of HPT-derivatives grouped (a) by DS, solubility in water and molecular weight; and (b) grouped by DS, T_g and PT. Group 1 (HPT 0.1-1.0), Group 2 (HPT 1.5-3.5), Group 3 (HPT 4.0-4.7).

Tannin hydroxypropylation is seemingly inexpensive, simple and efficient. HPT are promising building blocks for the synthesis of bio-based macromolecules, which could be used in green building applications or in bio-based foams [3,4].

Literature

- [1] Danny E. García, Wolfgang G. Glasser, Antonio Pizzi, Anayancy Osorio-Madrazo, Marie-Pierre Laborie. 2013. Hydroxypropyl tannin derivatives from *Pinus pinaster* (Ait.) bark. *Industrial Crops and Products* 49: 730-739.
- [2] Danny E. García, Wolfgang G. Glasser, Antonio

Pizzi, Anayancy Osorio-Madrado, Marie-Pierre Laborie. 2013. Synthesis and physicochemical properties of hydroxypropyl tannins from maritime pine bark (*Pinus pinaster* (Ait.)). *Holzforschung* (in press).
 [3] German High Tech Champion 2012 Green Building Batiment-Durable from Fraunhofer Institute.
 [4] R. Böhm, D.E. García and C. Lacoste, Innovationspreis Schaumstoffe 2013 from the Fachverband Schaumkunststoffe und Polyurethane e.V.

Efficient and environmentally-friendly Production of Cellulose Nanowhiskers

J. Mao, A. Osorio-Madrado, M.-P. Laborie

Due to their low density, renewable nature, high mechanical properties (Young's modulus 140 GPa, and strength of 10 GPA) [1], polyelectrolyte behaviour [2], self-organization potential [3] etc. cellulose nanowhiskers (CNW) are foreseen as the drivers of a nanotechnology revolution in the forest products and bio-based materials industries. Concentrated acid-catalyzed hydrolysis is the most common method for producing CNWs. This process consumes significant amounts of corrosive acids and produces whiskers in low amounts, viz. $\frac{1}{3}$ or $\frac{1}{2}$ of the theoretical yields depending on the source. This hydrolysis reaction therefore needs to be improved. We explored a novel method for the preparation of CNWs in high yield from cellulosic materials (MCC, wood pulp, etc) under mildly acidic conditions involving [Bmim]HSO₄ [4]. With a two stages route, we succeeded in producing cellulose nanowhiskers from a wide range of cellulosic sources in amounts approaching theoretical yields, while needing much lower acid catalysis viz. [H⁺]/[anhydroglucose] ratio. The produced nanowhiskers exhibited similar properties than those obtained under concentrated acid hydrolysis, in terms of dimensions and morphology (Figure 1).

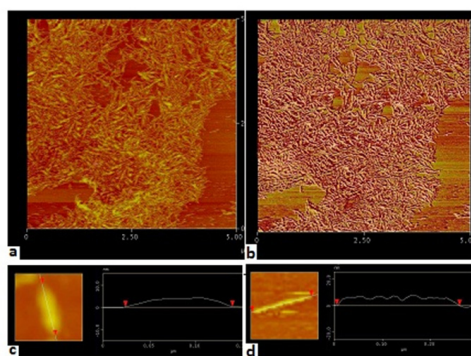


Fig. 1: AFM topography (a) and phase (b) images of CNWs obtained after treatment of MCC with the mixture [Bmim]HSO₄/ H₂O; and height profile of single nanoparticles (c, d).

The IL-mediated nanowhiskers also exhibited low surface sulfate ester groups and therefore enhanced thermal stability. Casting an aqueous suspension of the obtained CNWs yielded films with high transparency as expected for nanocellulose films (Figure 2) [4]. Under SEM, the cross-section of the film appeared layered, exhibiting a sheet-like porous structure similar to that of nanopaper.

Of particular interest, the ionic liquid could be recovered. Upon re-use for the production of nanowhiskers, the recycled ionic liquid maintained an activity of up to 95 %.

Overall this novel synthesis approach is a very promising route for the pilot scale production of cellulose nanowhiskers under environmentally friendly conditions and in close to theoretical yields. Further studies are focusing on the upscaling of this particular synthesis route. Additionally, life cycle analysis studies are ongoing to compare the environmental scores of whiskers obtained with this synthetic route with the traditional routes.

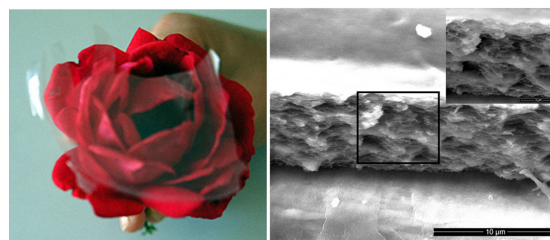


Fig. 2: Transparent film obtained by in-situ casting of the CNWs suspension produced from the [Bmim]HSO₄/H₂O mixture (left) and its cross-section by SEM (right).

Literature

- [1] Y. C. Hsieh, H. Yano, M. Nogi and S. J. Eichhorn, *Cellulose*, 2008, 15, 507-513.
- [2] J. Araki and S. Kuga, *Langmuir*, 2001, 17, 4493-4496.
- [3] T. H. Wegner and P. E. Jones, *Cellulose*, 2006, 13, 115-118.
- [4] J. Mao, A. Osorio-Madrado, M.-P. Laborie. Preparation of cellulose I nanowhiskers with a mildly acidic aqueous ionic liquid: reaction efficiency and whiskers attributes. *Cellulose*, 20:1829–1840.
- [5] H. Yano, J. Sugiyama, A.N. Nakagaito, M. Nogi, T. Matsuura, M. Hikita and K. Handa, *Adv Mater*, 2005, 17, 153–155.

BioLast - Optimierung von chemischen Verbundsystemen für Langzeitstabilität und Erdbebensicherheit durch Anwendung bioinspirierter Prinzipien

H.F. Bohn¹, J. Schätzle², R. Mülhaupt^{3,6}, G. Reiter^{4,6}, R. Schwaiger⁵, O. Kraft⁵, T. Speck^{1,6}

¹Plant Biomechanics Group Freiburg, Botanischer Garten und Lehrstuhl für Botanik:
Funktionelle Morphologie und Bionik

²Fischerwerke GmbH & Co. KG, Waldachtal

³Institut für Makromolekulare Chemie

⁴Experimentelle Polymerphysik

⁵Institut für Angewandte Materialien, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe

⁶Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)

Projektgeber: Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Fördermaßnahme MatRes-source

Forschungsziele

Ziel des Projektes BioLast ist es, chemische Verbundsysteme mit Hilfe bioinspirierter Methoden hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität und Toleranz gegenüber dynamischer Belastung im Erdbebenfall zu ertüchtigen. Die Bearbeitung erfolgt durch eine interdisziplinäre Kooperation der fischerwerke GmbH & Co. KG mit wissenschaftlichen Partnern aus der Biologie/Bionik, Materialforschung, Polymerchemie und Polymerphysik.

Kurzzusammenfassung

Im Bausektor fallen weltweit 30% der globalen CO₂-Emissionen und 40% des globalen Ressourcenverbrauchs an. Vor diesem Hintergrund kommt zukünftig dem Thema „Nachhaltiges Bauen“ eine enorme Bedeutung zu. Eine Reduzierung des Ressourcenverbrauchs kann dabei einerseits über schlankere und leistungsfähigere Bauteile und andererseits über eine Verlängerung der Nutzungsdauer der Bauwerke erfolgen. In beiden Fällen werden leistungsfähige und effiziente Befestigungsmittel benötigt.

Für Schwerlastbefestigungen werden häufig chemische Verankerungssysteme eingesetzt, da Sie einfach in der Anwendung sind und hohen Belastungen standhalten. Schwerlastbefestigungen erweisen sich andererseits als besonders kritisch in Bezug auf Verschleiß und vorzeitiges Versagen, da dies in der Regel mit Gefahr für Leib und Leben verbunden ist. Die Dauerhaftigkeit chemischer Verankerungen kann von den folgenden Bedingungen jedoch stark beeinflusst werden:

I. Bei chemischen Verankerungen tritt unter Belastung typischerweise ein sehr langsames Kriechen auf. Dieses Kriechen kann bei ungeeigneten Systemen über einen langen Zeitraum zu einem Versagen führen.

II. Bei Erdbeben werden Befestigungen einer

extremen zyklischen Laständerung unterworfen, dies kann bereits nach wenigen Zyklen zum Versagen der Verankerung führen.

Die Biologie bietet viele Beispiele für hoch effiziente, der jeweiligen Funktion hervorragend angepasste Haft- bzw. Verankerungssysteme, die unter sehr unterschiedlichen Umweltbedingungen und bei häufig wechselnden Lasten (Wind oder Wasser) mit hoher Zuverlässigkeit und großer Fehlertoleranz permanente Anhaftung gewährleisten. Die biologischen Systeme zeichnen sich durch eine dauerhaft hohe Versagenssicherheit, Mechanismen zur Rissinhibition und Selbstheilung sowie sehr gute Dämpfungseigenschaften und ein gutmütiges Versagensverhalten aus. Ziel des FuE-Vorhabens ist es die diesen Eigenschaften zu Grunde liegenden Funktionsprinzipien zu identifizieren, die Übertragbarkeit innovativer Prinzipien anhand von Modellsystemen zu testen und schließlich nach biologischem Vorbild optimierte Verbundverankerungssysteme zu entwickeln.

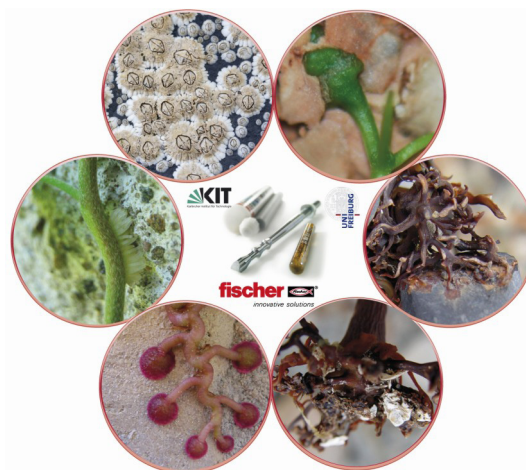


Abb. 1: Beispiele für biologische Haft- und Verankerungssysteme deren Funktionsprinzipien als Ideengeber für die Entwicklung bioinspirierter chemischer Verbundsysteme dienen sollen.

Materialien für die Biomedizin mit Freiburger Material & Medizin Verbund (FM&M)

Materials for biomedical applications with the Freiburg Materials & Medicine Forum (FM&M)

IONERA: Hochdurchsatzfähige Chip-Plattform für die Nanoporenbasierte Analytik

G. Baaken, S. Petersen, E. Zaitseva, J.C. Behrends

Projekträger: Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über den Projektträger Jülich (Exist Forschungstransfer-Programm mit Mitteln des Europäischen Sozialfonds für Deutschland der Europäischen Kommission)

Forschungsziele

- Entwicklung einer schnellen und zuverlässigen, automatisierbaren Methode zur Herstellung von synthetischen Phospholipidmembranen (black lipid membranes) für die Rekonstitution von Nanoporen im Array-Format
- Evaluation von Verfahren für die einfache und kostengünstige Herstellung von Mikroelektroden-Kavitäten (MECA)-Arrays
- Vereinfachte Rekonstitution von biologischen Nanoporen und Ionenkanälen in synthetischen Membranen

Kurzzusammenfassung

Porenbildende Membranproteine, sog. biologische Nanoporen, wie alpha-Hämolyisin oder das Porin A des Mycobacterium smegmatis (MspA) spielen eine zunehmend wichtige Rolle als Werkzeuge der Bioanalytik. Über die Blockade des Ionenstroms durch die wenige Nanometer grossen Membranporen können einzelne, ins Innere der Pore diffundierende oder migrierende Moleküle detektiert und z.B. ihre Grösse oder ihr Bindungsverhalten bestimmt werden (molekularer Coulter-counter). Neben der viel diskutierten, wenngleich noch nicht realisierten Anwendung zur DNA-Sequenzierung sind viele weitere Anwendungsmöglichkeiten - von der Massenspektrometrie von Polymeren bis hin zur Detektion von microRNAs oder dem Aptamer-vermittelte Nachweis kleiner Moleküle - gezeigt worden. Diesem neuen und vielversprechenden bioanalytischen Prinzip fehlt allerdings bisher eine Hochdurchsatz-geeignete Plattform, die zwei Anforderungen erfüllt: 1. Präzise Messung des Ionenstroms in einem hochintegrierbaren Format und 2. automatisierte und verlässliche Herstellung der für die Rekonstitution der Porenproteine und für die Messung erforderlichen, freistehenden synthetischen Lipidmembranen (Black Lipid Membranes, BLM).

In den zurückliegenden Jahren wurden in Zusammenarbeit zwischen Physiologie und Mikrosystemtechnik (AG Ruhe) Mikroelektroden-Kavitätenarrays (MECA-Arrays) mit entwickelt, die sich als sehr geeignete Träger für BLMs erwiesen haben (s. highlight Jahresbericht 2011). Zusammen mit einer neuartigen Methode zur automatisierten Herstellung von BLMs, die zum Patent angemeldet wurde, bilden diese polymer-basierten MECA-Arrays die Grundlage des Projektes IONERA, in dem diese Technologie zur Marktreife entwickelt werden soll.

Die MECA-Technologie zeichnet sich gegenüber dem Stand der Technik durch die extrem miniaturisierte Ausführung der mit dem Verstärkereingang verbundenen Elektrode aus. Diese Mikroelektrode mit einem Durchmesser von 10-50 μm bildet den Boden einer Mikrokavität (Volumen < 1 pL) und wird über coplanare mikroskopische Goldleiterbahnen kontaktiert. Diese Mikroelektrodenkavitäten können im Abstand von 200 μm zueinander angeordnet werden (Micro Electrode Cavity Array). Dadurch wird erstmals die Bildung dichter (>10/mm²) Arrays ermöglicht, die für hochauflösende elektrische Messungen schädliche Streukapazität minimiert sowie die Herstellung vereinfacht.

Im Berichtszeitraum ist es gelungen am FMF die wichtigsten Strukturierungsschritte der Polymer-basierten MECA-Chips außerhalb des Reinraums zu etablieren. Dafür wurde ein eigener Mask-Aligner, sowie eine Reinluftwerkbank angeschafft.

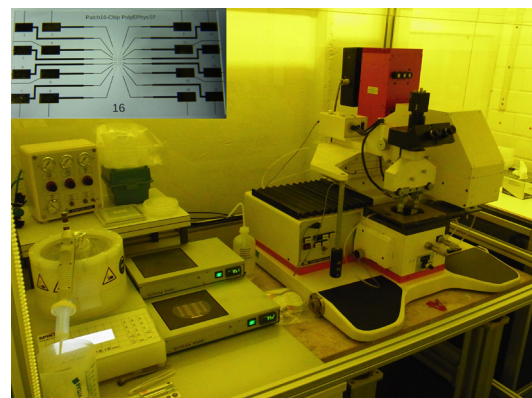


Abb. 1. Versuchsaufbau

Im Januar 2014 erfolgt plangemäß die Gründung der Ionera Technologies GmbH als Ausgründung der Universität Freiburg. Das Entwicklungsprojekt wird ab April 2014 weiterhin über das Exist-Forschungstransfer-Programm (Phase II) gefördert.

IONERA : high-throughput-capable chip platform for nanopore - based analytics

G. Baaken, S. Petersen, E. Zaitseva, J.C. Behrends

Project Sponsor: Federal Ministry of Economics and Technology through the Project Management Jülich (Exist research transfer program funded by the European Social Fund for Germany of the European Commission)

Research objectives

- Development of a fast and reliable automated method for the production of synthetic phospholipid membranes (black lipid membranes) for the reconstitution of nanopores in array formats.
- Evaluation of strategies for the simple and inexpensive production of microelectrode cavities (MECA) arrays.
- Simplified reconstitution of biological nanopores and ion channels in synthetic membranes

Executive Summary

Pore-forming proteins, so-called biological nanopores , such as alpha- hemolysin or the porin of *Mycobacterium smegmatis* A (MspA) play an increasingly important role as tools for bioanalysis. The blockade of the ionic current through such nanoscale membrane pores allows individual molecules diffusing or migrating into the pores to be detected and their size or their binding mode to be determined (molecular Coulter counter). In addition to the much discussed, but not yet realized application for DNA sequencing, many other possible applications have been demonstrated, ranging from mass spectrometry of polymers to the detection of microRNAs or the aptamer - mediated detection of small molecules. However, this new and promising bioanalytical principle still lacks a high-throughput-capable platform that meets two requirements: 1 precise measurement of the ionic current in a highly integrated format and 2: automatic and reliable production of the free-standing synthetic lipid membranes (Black Lipid Membranes, BLM) required for the reconstitution of and measurement from protein pores.

In the past few years, in a collaboration between Physiology and Microsystems Technology (AG Ruhe) microelectrode cavity arrays (MECA- arrays) were developed, which proved to be very suitable carriers for BLMs (see highlight Annual Report 2011). Together with a novel method for the automated production of BLMs, which is patent pending , this polymer-based MECA arrays form the basis of the project IONERA in which this technology is to be developed to market maturity.

The MECA technology is distinguished from the prior art by the extremely miniaturized version of the electrode connected to the amplifier input. This microelectrode with a diameter of 10-50 microns forms the bottom of a micro-cavity (volume <1 pL) and is contacted via coplanar microscopic gold tracks. These microelectrode cavities can be arrayed at a distance of 200 microns from each other (Micro Electrode Cavity Array) . This is the first time the formation of dense (> 10/mm²) arrays becomes possible, minimizing the stray capacitance harmful for high-resolution electrical measurements and simplifying manufacturing.

During the reporting period we succeeded to establish, at the FMF, the most important structuring steps for the polymer-based MECA-chip outside the clean room. For this purpose, a mask aligner and a clean air bench was purchased and installed.

According to schedule, a spin-off of the University of Freiburg, Ionera Technologies GmbH will be founded in January 2014 and from April 2014, the development project will continue to be funded by the Exist research transfer program (Phase II).

Materialien für Energiespeicherung und -konversion

Materials for energy storage and -conversion

Entwicklung von Biobrennstoffzelektroden für Anwendungen im Bereich „Mirco Energy Harvesting“

D. Qazzazie, K. Lehmann, O. Yurchenko, G. Urban

Projekträger und Förderung: DFG Graduiertenkolleg
„Mirco-Energy Harvesting“

Forschungsziele

- Untersuchung der Leistungsfähigkeit und Lebensdauer ausgewählter abiotischer Biobrennstoffzelektroden
- Steigerung der Selektivität durch Verwendung neuer Materialienmodifikationen und Aufbauanordnungen

Kurzzusammenfassung

Abiotische Biobrennstoffzellen leiden unter niedriger Selektivität und einer kurzen Lebensdauer, welche unter anderem aus der Entstehung von Katalysatorgiften als Nebenprodukte resultiert. Um die Entstehung von Nebenprodukten zu verhindern, müssen möglichst vollständige Reaktionen ablaufen. Durch eine Erhöhung der Katalysatorselektivität können Nebenreaktionen unterdrückt werden.

Der Fokus dieses Projektes wird daher auf der Untersuchung der Vorgänge an den Elektroden liegen. Unter Verwendung neuer Katalysatormodifikationen und Aufbauvariationen, soll die Möglichkeit untersucht werden, die Selektivität an den Elektroden zu erhöhen und somit die Leistung und Lebensdauer zu steigern.



RHEIN-SOLAR: Ein Exzellenzcluster für organische Solarzellen am Oberrhein

Projekträger: Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)

Kooperation: Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Universität Straßburg, Universität Mulhouse, RBNano, Pôle Alsace Energivie, ROWO, Centre Suisse Electronique Microelectronique (CSEM), Soprema, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE), Universität Basel, i-net Cleantech

Kofinanzierung: Europäische Union / Europäischer Fond für regionale Entwicklung (EFRE) im Rahmen des Programms Interreg IV A Oberrhein; Regio Basiliensis und Kantone Basel-Landschaft und Basel-Stadt



Ziel des Projekts Rhein-Solar ist es, an der Entwicklung neuartiger organischer Solarzellen mitzuwirken und damit einen entscheidenden Beitrag zur Erzeugung von elektrischer Energie aus Sonnenenergie zu leisten. Vor Projektbeginn waren in der Oberrheinregion zahlreiche Forschungsinstitute unabhängig voneinander in diesem Technologiezweig tätig. Ihre Aktivitäten umfassen ein sehr breit gefächertes wissenschaftlich-technologisches Spektrum, das von der Synthese photoaktiver Moleküle bis hin zu Druckverfahren für Photovoltaikmodule reicht. Durch das Projekt Rhein-Solar sollen die betreffenden Akteure vernetzt und ein grenzüberschreitendes Exzellenz-Cluster für organische Photovoltaik gegründet werden. Zwei bedeutende Standortvorteile sind dabei die hohe Komplementarität der im Konsortium vertretenen Kompetenzen sowie die geografische Nähe. Sie ermöglichen es den Projektpartnern in Synergie zusammenzuarbeiten und einen noch effizienteren

Beitrag zur Entwicklung der organischen Photovoltaik zu leisten. Ferner sorgen die Mitwirkung von zwei Clustern an der Schnittstelle zwischen Forschung und Industrie sowie von mehreren Partnern aus der Industrie für eine enge Verbindung zwischen wissenschaftlicher Forschung und Industrie und schaffen gleichzeitig günstige Rahmenbedingungen für den Technologietransfer.

Auf wissenschaftlicher Ebene werden während der Projektlaufzeit neuartige Materialien und Methoden zur Herstellung sowohl der photoaktiven Schicht als auch von selektiven Fensterschichten für organische Solarzellen entwickelt und optoelektrisch charakterisiert. Darüberhinaus werden Elektrodensysteme eingesetzt, die kein Indium-Zinn-Oxid (ITO) enthalten. ITO ist aufgrund seiner Sprödigkeit und seines Preises nur unzureichend für die kostengünstige Produktion langlebiger organischer Solarzellen geeignet. Als alternative Elektrode werden dünne transparente Silberschichten untersucht, die zwischen selektiven Fensterschichten aus Aluminium-dotiertem Zinkoxid eingebettet sind. Diese weisen eine hohe Transparenz, einen sehr geringen Schichtwiderstand und hohe Biegsamkeit auf. Erste Solarzellen, die das kommerziell erhältliche PTB7 als photoaktives Polymer enthalten, hatten Wirkungsgrade von bis zu 6.1% [1]. Gegenwärtig werden diese Elektrodensysteme aufskaliert, um Solarzellen mit vergrößerter aktiver Fläche herzustellen. Zum Ende des Projekts sollen im Konsortium hergestellte photoaktive Materialien auf diesen und anderen Elektrodensystemen verwendet werden, um flexible und leichte Solarmodule herzustellen.

Literatur

[1] Kohlstädt, M.; Grein, M.; Reinecke, P.; Kroyer, T.; Zimmermann, B. & Würfel, U., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, 117, 98 - 102.

RHINE-SOLAR: A Cluster of Excellence for Organic Solar Cells in the Upper Rhine Region

The overall aim of the Rhein-Solar project is to contribute to the development of new organic solar cells, achieving an important impact on electrical energy generation from sunlight. Before the start of the project, many research institutes in the Upper Rhine region have independently been working in this field of technology. Their activities comprise a broad scientific and technological spectrum, ranging from the synthesis of photoactive molecules to printing techniques for photovoltaic modules. Major outcomes of the Rhein-Solar project are the creation of a network amongst the different actors as well as of a cross border excellence cluster for Organic Photovoltaics. Important locational advantages are the high complementarity between the different competences in the consortium and the geographical vicinity between the

institutions. Both enable the partners to work together synergetically and contribute efficiently to the development of organic photovoltaics. Additionally, the involvement of two clusters at the interface between research and industry as well as of several industrial partners assures a strong connection between scientific research and industry. Favorable frameworks for technology transfer are created at the same time.

On the scientific scale, novel materials and methods for the assembly of both photoactive and selective window layers will be developed and optoelectrically characterized. Beyond this, electrode systems free from indium-tin-oxide (ITO) will be employed in the solar cells. ITO is inadequate for the low-cost production of long-lived solar cells due to its brittleness and price. Transparent thin silver layers embedded between selective layers of aluminium doped zinc oxide (AZO) are examined for their use as alternative transparent electrodes. These show high transparency while having a very low sheet resistance and high ductility. The price for these electrodes is much smaller than for ITO electrodes with similar performance, since the silver layer is only 9 nm thick, compared to 150 nm for the ITO layer. First solar cells using the commercially available PTB7 as photoactive polymer had power conversion efficiencies of 6.1% [1]. Currently, these electrode systems are scaled up in order to produce solar cells with larger active area. Until the end of the project, photoactive materials developed in the consortium will be used together with these and other electrode systems to finally produce flexible and light-weight solar modules.

Solar-Forschungscluster zur Ermittlung des maximalen Wirkungsgradniveaus von multikristallinem Silicium – SolarWinS

W. Kwapil, I. Reis

Projektträger: Pt Jülich, BMU (Förderkennzeichen: 0325270 A-H)

Kooperation: Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE), Universität Konstanz, Institut für Solarenergieforschung Hameln (ISFH), Georg-August-Universität Göttingen, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle, Brandenburgisch Technische Universität Cottbus / Institut für Halbleiterphysik Frankfurt (Oder), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Fraunhofer Institut für Integrierte Systeme und Bauelementetechnologie (IISB)

Stetige Optimierungen in der Industrieprozessierung kristalliner Silicium-Solarzellen während der letzten

Jahre haben zu einer kontinuierlichen Verbesserung der Zellwirkungsgrade geführt. Dadurch erhöht sich der Anspruch an die verwendeten Halbleitersubstrate, die mono- und multikristallinen Siliciumwafer. Früher konnte das Halbleitermaterial von niedrigerer Qualität sein, da dessen Beeinträchtigungen in einer mittelmäßig prozessierten Solarzelle nicht zum Tragen kamen; heutzutage aber lohnen sich aufwändige Zellprozesse, die einen hohen Wirkungsgrad versprechen, nur auf entsprechend guten Siliciumwafern. Eine wesentliche Frage ist dabei, ob sich in Zukunft teures, aber hochwertiges monokristallines Silicium durchsetzen wird, oder ob eine entsprechend hohe Materialqualität auch in multikristallinem Silicium erreicht werden kann.

Aus multikristallinem Silicium hergestellte Solarzellen werden u.a. durch Verunreinigungen beeinträchtigt, die während der Kristallisation aus dem Tiegel und der Tiegelbeschichtung in die Schmelze bzw. in den schon erstarrten Kristall gelangen. Diese Verunreinigungen bleiben zum Teil im gelösten Zustand im Kristall, zum Teil lagern sie sich an Kristalldefekte wie Korngrenzen und Versetzungen an und bilden dort größere Cluster. Gelöste Verunreinigungen lassen sich durch eine angepasste Prozessierung aus dem Material teilweise entfernen und unschädlich machen. Größere Cluster hingegen werden durch den Solarzellenprozess kaum beeinflusst und verringern die Materialqualität.

Im Projekt „SolarWinS“ untersuchen die Forschungspartner, ob sich die Qualität steigern lässt, indem sie so wenige Verunreinigungen wie möglich aus der Prozessumgebung in den Kristall gelangen lassen. Für die in Forschungs-Kristallisationsanlagen hergestellten Kristalle werden hierzu Tiegel aus hochreinem Quarzglas und reinere Tiegelbeschichtungen im Vergleich zu Standardqualitäten eingesetzt.

Durch diese Versuche konnte der Eintrag verschiedener Verunreinigungen während des gesamten Kristallisationsprozesses quantifiziert und deren Herkunft ermittelt werden. Obwohl die Tiegelbeschichtung extrem dünn ist – ihre Dicke beträgt etwa 100 µm – leistet sie einen unerwartet hohen Beitrag zur Kontamination multikristalliner Blöcke. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass sich der Zellwirkungsgrad tatsächlich durch die Unterdrückung des Verunreinigungseintrags steigern lässt. Allerdings gewinnt dann die Anlagerung von Verunreinigungen an Kristalldefekte an Bedeutung, denn ihre verbliebene Konzentration kann die Clusterbildung nicht vollständig verhindern.

Assessment of the maximum cell efficiency level in multicrystalline silicon solar cells – the research cluster “SolarWinS”

W. Kwapil, I. Reis

In recent years, constant optimization in the industrial production of crystalline silicon solar cells has led to a continuing improvement of the cell efficiency. Thus, a higher standard for the semiconductor substrate quality – mono- and multicrystalline silicon wafers – is required. Whereas a low material quality could be accepted for former mediocre cell processes, the benefit of modern elaborate cell processes promising high cell efficiencies can only be expected on high quality silicon wafers. The question is whether in the future, expensive but high grade monocrystalline silicon will prevail, or whether the necessary high quality can also be attained in multicrystalline wafers.

Multicrystalline silicon solar cells suffer from impurities that enter the silicon melt or the solidified crystal from the crucible and the crucible coating. These impurities remain partly in the dissolved state in the silicon crystal and in part precipitate at crystal defects such as grain boundaries and dislocations, forming large clusters. By adapted cell processes, dissolved impurity atoms can be extracted to a certain extent. Large clusters, however, are hardly influenced by the solar cell processes and degrade the material quality. In the project “SolarWinS”, the research partners investigate whether it is possible to increase the multicrystalline silicon quality by suppressing the impurity in-diffusion into the crystal as far as possible. For the crystallization in laboratory crystallization furnaces, high-purity quartz crucibles and purer coating compared to standard industrial grade are used.

In these experiments, the in-diffusion of various elements was quantified and their source could be determined. Although the crucible coating is extremely thin – its thickness being roughly 100 µm – it contributes significantly to the contamination of the multicrystalline blocks. It was shown that the cell efficiency can be improved by suppressing the contamination. Then, however, the clusters become increasingly important because their formation cannot be completely quelled.

Integrierte Materialien, Mikrosystemtechnik und Detektortechnologie

Integrated materials, microsystems technology and detector technology

Evaluation of Various Coplanar Grid (Cd,Zn)Te Sensor Concepts and Detection Capabilities for the REWARD Mobile Spectroscopic System

M. Dambacher, A. Fauler, C. Disch, A. Zwerger,
J.P. Balbuena, S. Kuehn, U. Parzefall, M. Fiederle

INTRODUCTION

The University of Freiburg is working on different National and European projects for the development of detection systems based on (Cd,Zn)Te semiconductor. One of this project is EU REWARD [1], supported by the Seventh Framework Programme of the European Union. The aim of this project is to develop a novel Real-Time Wide Area Radiation Surveillance system for gamma and neutron detection coming from hidden/lost radiation sources. New miniaturized solidstate radiation sensors are integrated in this novel mobile radiation detection system: a (Cd,Zn)Te sensor for gamma detection and a high efficiency neutron detector based on novel silicon technologies [2]. The gamma detector is derived from the high efficiency and high energy resolution Coplanar Grid [3] (Cd,Zn)Te detector presently used in gamma spectroscopy at Freiburg Materials Research Center (FMF) for measuring environmental radiation levels [4].

Several detector concepts and their qualification are evaluated for homeland security applications, as well as simulations on detection capabilities and limits of detection of the final gamma detector unit.

(CD,ZN) TE COPLANAR GRID DETECTOR CONCEPTS

Several Coplanar Grid [3,5] detector concepts have been carried out using pixelated and Coplanar Grid (Cd,Zn)Te detectors from Redlen Technologies.

For the first detector concept we used pixelated detectors with a volume of 19 mm x 19 mm x 5 mm which were reprocessed at FMF. All contacts were removed and replaced by Coplanar Grid contacts on the top side and a planar contact on the backside. They were mounted on PCBs and all electrodes were connected with gold wires.

Figure 1 shows the second detector design with Coplanar Grid detectors from Redlen Technologies with a volume of 10 mm x 10 mm x 10 mm. The detectors

were again mounted on PCBs and the connection was realized with gold wires.

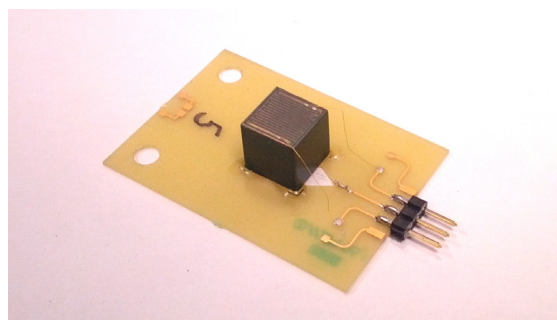


Fig. 1: Photography of a Coplanar Grid (Cd,Zn)Te detector from Redlen Technologies with a volume of 10 mm x 10 mm x 10 mm.

MOBILE GAMMA DETECTION SYSTEM

As it was previously mentioned, the goal of the REWARD project is to design a novel mobile system for radiation surveillance. The sensor unit integrates a gamma and a neutron detection unit and is able to detect lost radioactive sources, possible nuclear threats and radioactive contamination.

The sensing unit also includes a wireless communication interface to send the data remotely to a monitoring base station which also uses a GPS system to determine the position of the tag. Figure 2 shows the schematic of the REWARD data chain and contributing components. It also incorporates middleware and high-level software to provide webservice interfaces for the exchange of information and an expert system to continuously analyze the information from the radiation sensor and correlate it with historical data in order to generate an alarm when an abnormal situation is detected. The system will be useful for many different scenarios such as homeland security, lost radioactive sources, or radioactive contamination due to nuclear accidents. Different radioactive scenarios were simulated by Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN), Lisbon [6] and used in our study of detection capabilities.

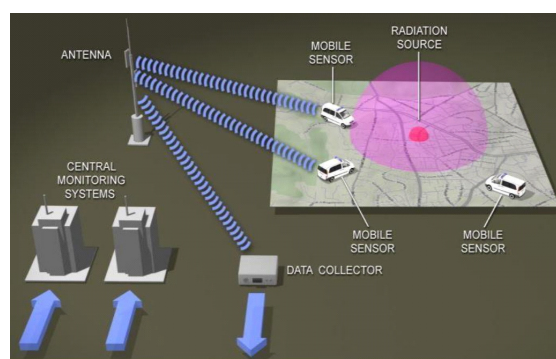


Fig. 2: Schematic of the hardware components and the data chain of the REWARD project [1].

The gamma detector system is based on two stacked coplanar grid (Cd,Zn)Te sensors working in coincidence events connected to a Multi Channel Analyzer (MCA) up to 4 MeV. The volume of every sensor is 10 mm × 10 mm × 10 mm supplied by Redlen Technologies, which operate at a stable temperature of 20 °C thanks to the installed Peltier cooling module. The chosen aluminum housing was altered to be humidity tight. Figure 3 shows a photography of the first prototype detection system.

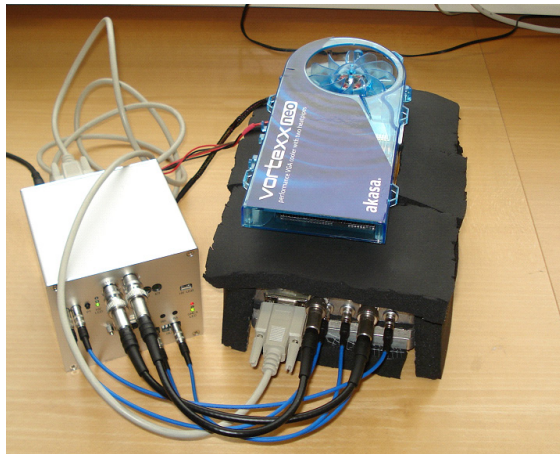


Fig. 3: Photography of the first mobile gamma detection system prototype with two (Cd,Zn)Te detectors and the GMCA for the REWARD project.

To explore the detection limits of the REWARD gamma detection system, various radioactive sources were positioned at different locations from the system:

- 0.5 MBq or 13.5 μCi ^{137}Cs at 40 cm
- 0.03 MBq or 0.8 μCi ^{60}Co at 10 cm
- 0.02 MBq or 0.5 μCi ^{152}Eu at 10 cm
- 0.001 MBq or 0.03 μCi ^{22}Na at 10 cm

The results of this measurement are presented in Figure 4 with the raw data of a single 30 second and the sum spectrum.

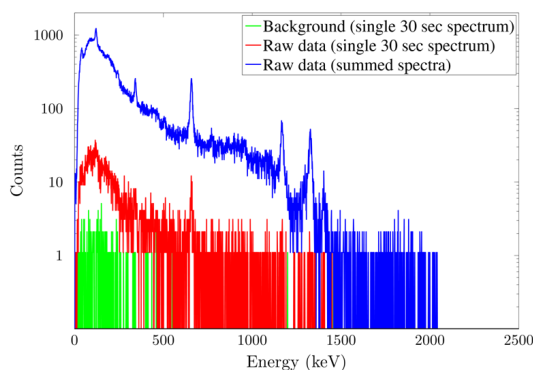


Fig. 4: Single 30 second and sum spectrum measured with the REWARD gamma detection system with various sources at different locations.

The 30 second spectrum in Fig. 4 shows that it is possible to detect weak sources in short distances. ^{137}Cs can be identified easily, the ^{60}Co source with lower activity and higher energies is more difficult to find. ^{152}Eu has several photopeaks at different energies. However, more statistics is needed than provided in 30 seconds to locate this source in this case.

SIMULATION OF DETECTION CAPABILITIES OF THE GAMMA UNIT FOR RDD DETECTION

Several radioactive scenarios have been modeled and simulated by ITN to establish the required capabilities for the radiation detectors. One of them corresponds to a Radiological Dispersal Device (RDD, commonly referred to as “dirty bomb”). A RDD consists on a mixture of radioactive material and explosives, or even an aerosol, used to disperse the radioactive material. The radioactive material used on these simulations is based on the accident that took place in Goiânia, Brazil [7]. In this accident, a ^{137}Cs radiotherapy source with high activity (50.9 TBq) was stolen from an abandoned hospital causing radiological damage to hundreds of people and causing death to four of them. Figure 5 shows the final configuration of the gammarray detector used in the Geant4 simulations for RDD detection.

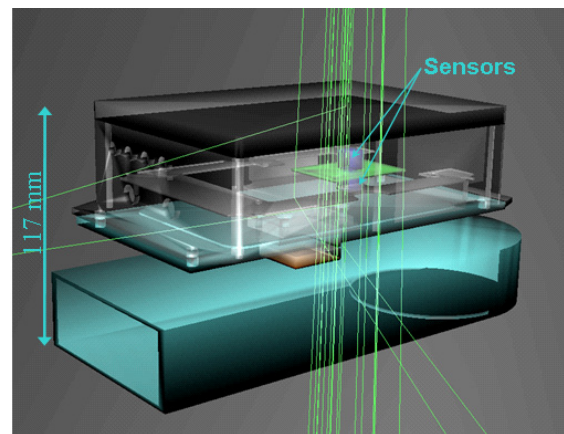


Fig. 5: Design of the Gamma Detector Unit prototype made with SolidWorks and implemented into Geant4 via GDML format. This picture corresponds to one of the sourcedetector setups with the source located at 1 meter on top of both sensors. The gammarray coming from the ^{137}Cs source are displayed in green.

From Geant4 (radiation-matter interaction simulation tool) we obtained the energy deposition (electron-hole pairs) and the interaction points, so next is performing the drifting of the generated charge carriers towards the electrodes. For this purpose we need two things: firstly, obtaining the electric field and weighting potential distribution within the sensor volume, as they are required for the charge carriers drifting and charge induction on electrodes respectively, and secondly, use those parameters for obtaining the induced signals on the electrodes.

Regarding the first point, we have used Synopsys TCAD Sentaurus, which is an advanced commercial computational environment for performing modeling of electronic devices using finite element calculation in tetrahedral meshes, and then applying a smart method for determining the interpolated values of the electric field and weighting potentials within the sensor volume. The drifting has been carried out solving the differential equation of the drift velocity of electrons using finite elements, while for the charge induction on the electrodes we used the Ramo's theorem. The resulting spectra for different sourcedetector distances of a RDD shielded with 2 cm of lead are shown in Figure 6 [8].

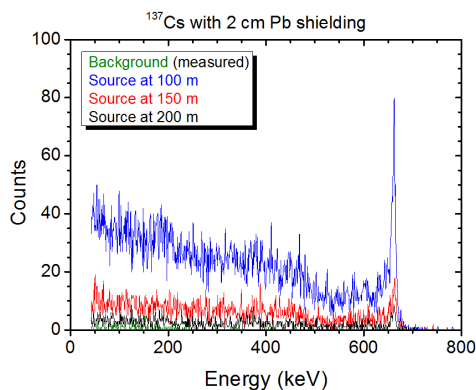


Fig. 6: Resulting spectra of the simulated response of the detector for several detectorsource distances for a RDD shielded with 2 cm lead.

After analyzing all the results and the measured background spectrum from the actual detector we obtained the results shown in Table I.

TABLE I
LIMITS OF DETECTION

Shielding material	Thickness	Detection limit (m)
Lead	2 cm	200
Lead coated with copper	2 cm (Pb) + 8 mm (Cu)	200
Stainless steel	2 cm	250
Tungsten	2 cm	150

CONCLUSION

The investigations with the compact mobile (Cd,Zn) Te system for the REWARD project have shown the detection limits of the system when irradiated with gamma sources. Measurements with a neutron source have proven that the system can deliver additional information for the complete sensor tag. A first mobile test has shown that no disturbances are to be expected due to the vibrations of the vehicles that the systems will be installed in.

Literature

[1] <http://www.reward-project.eu/>
 [2] C. Guardiola, C. Fleta, G. Pellegrini, F. Garcia, D. Quirion, J. Rodriguez and M. Lozano. "Ultrathin 3D silicon sensors for neutron detection", Journal of Instrumentation, Vol. 7, March 2012.
 [3] P. N. Luke, "Single-polarity charge sensing in ionization detectors using coplanar electrodes", Applied Physics Letters 65(22), pp 2884-2886, 1994.
 [4] C. Disch, M. Dambacher, A. Zwerger, A. Fauler, W. Eickhoff, U. Stoehlker, M. Fiederle. "Digital spectroscopic system based on large volume stacked coplanar grid (Cd,Zn)Te detectors", IEEE Trans. Nucl. Sci., vol. 59, Issue 4, part 3, pp 1575-1581, 2012.
 [5] M. Dambacher, "Entwicklung eines digitalen Detektorsystems zur spektroskopischen Überwachung der Umweltradioaktivität auf Basis von (Cd,Zn)Te Detektoren", Dissertation, 2012
 [6] M. Baptista, S. Barros, Y. Romanets, J. Marques, P. Vaz, C. Fleta, C. Jumilla, J. P. Balbuena, M. Dambacher, M. Lozano, U. Parzefall, "Monte Carlo simulations of radiological and nuclear terrorist threat scenarios: preliminary results of REWARD project", presented at the 1st International conference on dosimetry and its applications, Prague, Czech Republic, 23-28 June, 2013.
 [7] IAEA, 1988. The radiological accident in Goiânia. September 1988.
 [8] J.P. Balbuena, U. Parzefal, M. Fiederle, M. Dambacher, C. Disch, A. Zwerger. "Monte Carlo and TCAD Simulation Tools in the Development of Spectroscopy and Pixel Detectors Systems based on CdTe/CZT", presented at the 2013 IEEE NSS/MIC/RTSD Conference in Seoul, South Korea, October 2013.

Internationales Graduiertenkolleg (IRTG)

International Research Training Group (IRTG)



“Soft Matter Science: Concepts for the Design of Functional Materials”

zwischen den Universitäten Freiburg und Strasbourg
mit der Beteiligung von Wissenschaftlern und
Forschern aus Basel und Mulhouse

Der Bereich der „Weichen Kondensierten Materie“ (= Soft Matter) stellt ohne Zweifel eine wachsende und interdisziplinäre Richtung in Forschung und Lehre dar, die Chemiker, Physiker und Ingenieure gleichermaßen fasziniert. Zum Teil beruht dieses Interesse auf den erstaunlichen Eigenschaften von „weichen Materialien“, z. B. deren einzigartiger Fähigkeit auf äußere Reize durch entsprechende Änderungen zu reagieren. Auch schwache Stimuli von außen können erhebliche Veränderungen im Verhalten dieser Materialien und deren Strukturierung auf mesoskopischen Skalen hervorrufen. Während die „Weichheit“ und damit die Veränderbarkeit dieser Materialien das Ergebnis von relativ schwachen Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen ist, erfolgt die Strukturierung auf verschiedenen Längenskalen oft als Konsequenz von Selbstorganisationsprozessen, das heißt der spontanen Bildung von geordneten Bereichen, die oft sehr viel größer sind als die einzelnen Moleküle. Moderne Materialforschung nutzt diese Merkmale zunehmend zur Herstellung von innovativen und funktionellen Materialien. Oft bestehen solche Systeme aus mehreren komplementären Komponenten, die über die verschiedenen Grenzflächen und den damit verbundenen effektiven, aber auch komplexen Wechselwirkungen große Flexibilität und Anpassungsfähigkeit ermöglichen. Es ist eine große wissenschaftliche Herausforderung, ein tiefgehendes Verständnis für das Zusammenspiel dieser Wechselwirkungen und den Synergien zwischen stimulierenden bzw. steuernden Faktoren zu erzielen, damit deren Auswirkungen auf die Materialeigenschaften vorhersagbar und kontrollierbar werden. Fortschritte in dieser Richtung sind somit äußerst dienlich und meistens

unverzichtbar, wenn man neue Materialien mit einem hohen Maß an Funktionalität und mit außergewöhnlichen Eigenschaften herstellen möchte, die denen von der Natur verwendeten Materialien zumindest nahekommen.

Das Ziel des Internationalen Graduiertenkollegs “Soft Matter Science: Concepts for the Design of Functional Materials” ist es, ein attraktives internationales Forschungsangebot für talentierte und motivierte Studenten zu gewährleisten. Der wissenschaftliche Austausch zwischen den Universitäten von Freiburg und Strasbourg, aber auch die Mitarbeit einiger Kollegen aus Basel und Mulhouse, im Bereich moderner Forschung an „weicher kondensierter Materie“ stellt ein wesentliches Ziel dar. Das Forschungsprogramm des Graduiertenkollegs besteht aus drei komplementären, aber eng miteinander verbundenen Themenbereichen, die ein breites Spektrum verschiedenster Aspekte von „Soft Matter Science“ abdecken:

- A. Kontrolle und Steuerung von Selbstordnungsprozessen in Soft-Matter-Systemen
- B. Konzeptionierung und Verbesserung von Soft-Matter Multi-Komponenten-Systemen
- C. Untersuchung und Manipulation von Grenzflächeneigenschaften von Soft-Matter-Systemen

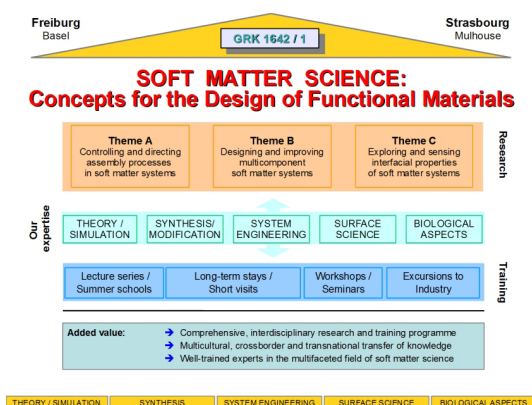
Diese Schwerpunkte beinhalten insgesamt 14 wissenschaftliche Teilprojekte, welche von insgesamt 28 Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern bearbeitet und betreut werden. Langzeitaufenthalte in den Labors der Projektpartner, kombiniert mit mehreren kurzfristigen Besuchen, die sich durch die räumliche Nähe der beteiligten Universitäten leicht durchführen lassen, sind ein integraler Bestandteil dieses Graduiertenprogramms. Die Ausbildung über Forschungsprojekte wurde seit dem Anfang des Graduiertenkollegs durch eine Vielzahl von Zusatzaktivitäten begleitet. Im Jahr 2013 waren dies:

- Ein interner interdisziplinärer Workshop zur Vorbereitung des DFG-Neuantrags für die zweite Förderperiode (ab April 2015)
- Ein „Discussion Meeting“ mit dem Titel „Challenges and Prospects of Soft Matter Science at Interfaces“ mit Beteiligung internationaler Experten, Postersitzungen und einem Schwerpunkt auf themenbezogenen Diskussionen
- Eine Sommerschule zum Thema „Polymers at Interfaces“ mit drei Vorlesungsthemen, Forschungs- und Vertiefungsseminaren, Postersitzungen der Studenten, Master Classes für Doktoranden/-innen und Postdoktoranden/-innen sowie Seminaren zur Karriereplanung

Das Konzept beinhaltet den Austausch von Doktoranden zwischen den Partnerhochschulen („Mobilität“) und eine komplementäre Ausbildung („Qualifikation“) während der Doktorarbeit, begleitet durch eine kontinuierliche Kontrolle der Fortschritte. Im Rahmen dieses zukunftsweisenden Forschungskon-

zepts soll so der wissenschaftliche Nachwuchs in einem geregelter, transparenten und zügigen Promotionsprozess eine exzellente Aus- und Weiterbildung erhalten. Das langfristige Ziel dieses gemeinsamen Ausbildungs- und Forschungsprogramms von Wissenschaftlern aus den Hochschulen der drei Nachbarländer ist die Entwicklung von funktionellen Polymer-Materialien und Oberflächen, das Verständnis und die Kontrolle fundamentaler Selbstorganisationsprozesse, die Entwicklung komplexer Bauteile und funktionaler Systeme für verschiedene Anwendungen und die Herstellung von polymeren Materialien mit neuen Kombinationen von mechanischen, elektrischen, rheologischen und optischen Eigenschaften („Properties-on-Demand“). Das Graduiertenkolleg strebt eine führende Rolle im Bereich der modernen Materialwissenschaften an und wird einen bedeutenden Beitrag zu einem umfassenden Verständnis innovativer, funktioneller Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften liefern. Durch die inneruniversitäre Vernetzung der Bereiche Chemie, Physik, Materialwissenschaften und Biologie unter dem Dach eines internationalen Graduiertenkollegs werden zudem nicht nur die Voraussetzungen für die Entstehung neuer Forschungsschwerpunkte geschaffen, sondern wird auch die nationale und internationale Sichtbarkeit der Universitäten von Freiburg und von der Region des Oberrheintals erhöht.

Das Graduiertenkolleg “Soft Matter Science: Concepts for the Design of Functional Materials” gewährleistet durch seine koordinierten Aktivitäten und die hohe Sichtbarkeit an den Universitäten, Studierende und Forscher zu motivieren, auch außerhalb des Graduiertenkollegs an grenzüberschreitenden Aktivitäten teilzunehmen. Dies wiederum stärkt die wissenschaftlichen und interkulturellen Kompetenzen und treibt letztendlich die Herstellung von Materialien mit einem hohen Grad an Komplexität und Funktionalität voran.



Schematische Darstellung des Internationalen Graduiertenkollegs



“Soft Matter Science: Concepts for the Design of Functional Materials“

between the universities of Freiburg and Strasbourg with the participation of scientists and researchers from Basel and Mulhouse

Soft matter science is without any doubt a growing and interdisciplinary field of research, attracting equal attention from chemists, physicists, biologists and engineers. In part, this appeal comes from the astounding properties of “soft materials”, e.g. from their unique capacity to respond to external stimuli. Even weak stimuli may induce significant changes in behavior due to the “softness” and mesoscopic structuring of the material. While the softness results from weak interactions between the constituents, mesoscopic structuring is often a consequence of self-assembly, i.e. of the spontaneous organization of matter into ordered arrangements much larger in size than the constituent molecules. Modern materials science increasingly exploits these distinctive features for the design of new materials. Many of today’s interesting systems have multiple components, various interfaces, and complex effective interactions. Understanding the synergy of these factors and their impact on materials properties presents a great scientific challenge. Advances in this respect hold the promise of creating novel materials with a level of functionality similar to that existing in nature.

The objective of the International Research Training Group (IRTG) “Soft Matter Science: Concepts for the Design of Functional Materials” between the universities of Freiburg and Strasbourg, with colleagues from Basel and Mulhouse participating, is to promote graduate education and scientific exchange in this modern field of research on soft matter materials. The investigation of advanced functional materials based on soft matter systems involves a thorough understanding of (self-) assembly processes and of the impact of interfaces. Typically, the studied materials consist of more than one component. The properties of these multi-component systems may be tuned by directing assembly processes, for example, via the control of interfacial structures or properties. Thus, the research programme of the IRTG consists of three interconnected themes with 21 PhD projects in total, representing a large spectrum of diverse as-

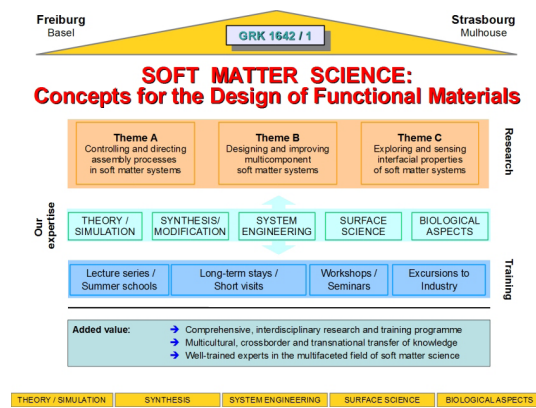
pects of soft matter science:

- A. Controlling and directing assembly processes in soft matter systems
- B. Designing and improving multicomponent soft matter systems
- C. Exploring and sensing interfacial properties of soft matter systems

These focuses include a total of 14 scientific sub-projects, which are executed and supervised by a total of 28 scientists. Long-term stays in the laboratories of the project partners, combined with several short-term visits which can be easily performed due to the spatial proximity of the participating universities, are an integral part of this graduate programme. The training on research projects has been accompanied by a variety of additional activities since the beginning of the graduate programme. In 2013, these were:

- An internal interdisciplinary workshop in preparation of the DFG Renewal Proposal for the second funding period (from April 2015)
- A „Discussion Meeting“ entitled „Challenges and Prospects of Soft Matter Science at Interfaces“ with the participation of international experts, poster sessions and a focus on thematic discussions
- A Summer School on „Polymers at Interfaces“ with three lecture topics, research and rework seminars, poster sessions of the students, master classes for doctoral students and post-docs as well as seminars on career planning

Soft Matter research requires an interdisciplinary approach with input from physics, chemistry, biology and material sciences. The IRTG integrates knowledge from these disciplines into a structured research and qualification programme, adapted to train PhD students who are acquiring an interdisciplinary qualification enabling them to successfully compete in the international job market. The IRTG highly profits from the complementary viewpoints and backgrounds on questions related to soft matter science and the long-standing tradition which the universities from Strasbourg and Freiburg have in this field. A multidisciplinary package of facilities and expertise assures that all participants have optimal working conditions and several partners for discussion or PhD supervisors for the multifaceted problems they are aiming to solve. In short, the IRTG promotes a comprehensive graduate education and scientific exchange on innovative approaches in soft matter science for the conceptual design and realization of advanced materials which exhibit special properties and meet the demands of modern technologies. All PhD projects are transnational and based on a coordinated research programme elaborated by supervisors from the partner countries, who host the PhD student (during short-term visits and long-term stays) and provide their complementary expertise to help the student to advance the research project



Schematic presentation of the International Research Training Group

22. FMF-KOLLOQUIUM IN SCHLUCHSEE / SCHWARZWALD

Dienstag, 15. Oktober 2013

- 10:00 Can Dincer (Urban)
BDD-Nanoelektrodenarrays als Dopamin-Sensor
- 10:20 Alexander Held (Walter)
Dichtefunktionaltheorie mit Lösungsmittel: Stabilisierung von protoniertem Merocyanin in DMSO
- 10:40 Daniel Hofmann (Mülhaupt)
Funktionalisierte Graphene als multifunktionale Nanofüllstoffe für die Schmelzextrusion von Polyamid 12 und Polyolefinen
- 11:00 Martin Lichtenthaler (Krossing)
Applied Gallium(I) Chemistry – Synthesis of Highly Reactive Polyisobutylene
- 11:50 Martin Pitchotka (SG Materialcharakterisierung und Detektortechnologie)
Rekonstruktionsalgorithmen für Medipix-Mikro-CTs
- 12:10 Deekap Kaduwal (Würfel)
Roll-to-roll processed organic photovoltaic
- 12:30 Korbinian Kaltenecker (Helm)
Strategien zur Überwindung des Beugungslimits – Untersuchungen im Terahertzfrequenzbereich
- 12:50 Tobias Engesser (Krossing)
Die Stabilisierung und Chemie des [P9]⁺ -Kations
- 14:00 Alina Chanaewa (von Hauff)
Organic - Inorganic Hybrid Devices for Solar Energy Conversion
- 14:20 Rolf Würdemann (SG Wissenschaftliche Informationsverarbeitung)
Manage your data with version control
- 14:40 Ricarda Böhm (Laborie)
Tannin-basierte Hartschäume und Klebstoffe – Polymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe
- 15:00 Peer Kirsch
Elektrostatisches Kristalldesign für die Organische Elektronik
- 15:50 Dirk Heinrich (Bernstein)
Graphen eingebettet in Polyethylen – ein neuer Gleitpartner in der Endoprothetik?
- 16:10 Michael Walter (Moseler)
Graphit und Graphen(oxid): Neues aus der Simulation
- 16:30 Benjamin Ritter (Mülhaupt)
Langkettige, polyethylenähnliche Polyester aus Pflanzenölen
- 16:50 Adrian Vogt (SG Materialcharakterisierung und Detektortechnologie)
Direktabscheidung dicker polykristalliner CdTeSchichten auf den Medipix Readout Chip

Mittwoch, 16. Oktober 2013

- 09:00 Jens Peter Reinhardt (AK Würfel)
Elektrolumineszenzmessungen zur Bestimmung der Ladungsträgerselektivität von Elektroden in organischen Solarzellen
- 09:20 Markus Stürzel (Mülhaupt)
Selbstverstärkte Polyethylenreaktorblends auf der Basis von Mehrzentrenkatalysatoren geträgert auf funktionalisiertem Graphen
- 09:40 Venkateswarlu Pentyala (Urban)
Metal-Organic Frameworks for gas Sensing Applications
- 10:00 Hesam Taheri (Laborie)
Production and Characterization of Microfibrillated Cellulose (MFC) as Valuable Additive for Bio-composites
- 10:20 Juanpablo Balbuena
Monte Carlo and TCAD Simulation Tools in the Development of Spectroscopy and Pixel Detectors Systems based on CdTe/CZT
- 11:10 Valentin Radtke (Krossing)
The Protoelectric Potential Map (PPM) – An Absolute Chemical Potential Scale of the Proton and Electron in different Media
- 11:30 Martin Dold (Mülhaupt)
Mikroextrusion von Graphenen für Superkondensatoranwendungen
- 11:50 Markus Schumann (Friedrich)
Fish meal replacement by plant protein substitution and guar gum addition in trout feed: Effects on faeces stability and rheology
- 12:10 Markus Dambacher (SG Materialcharakterisierung und Detektortechnologie)
Untersuchung unterschiedlicher Detektor-Systemkonzepte zur spektroskopischen Überwachung von Gammastrahlung mit Coplanar Grid (Cd,Zn)Te Detektoren

PUBLIKATIONEN

AL-NAIB, I.; JANSEN, C.; SINGH, R.; WALTHER, M.; KOCH, M.: Novel THz Metamaterials Designs: From Near and Far Field Coupling to High Q Resonances. In: *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology* 3 (2013), Nr. 6, S. 772-782

ANGARANO, M.; SCHULZ, S.; FABRITIUS, M.; VOGT, R.; STEINBERG, T.; TOMAKIDI, P.; FRIEDRICH, C.; MÜLHAUPT, R.: Layered Gradient Nonwovens of In Situ Crosslinked Electrospun Collagenous Nanofibres Used as Modular Scaffold for Soft Tissue Regeneration. In: *Advanced Functional Materials* 23 (2013), Nr. 26, S. 3277-3285

ANGMA, D.; GONZALEZ-VALLS, I.; VEENSTRA, S.; VERHEES, W.; SAPKOTA, S. B.; SCHIEFER, S.; ZIMMERMANN, B.; GALAGAN, Y.; SWEELSEN, J.; LIRA-CANTU, M.; ANDRIESSEN, R.; KROON, J. M.; KREBS, F. C.: Low-cost Upscaling Compatibility of Five Different ITO-free Architectures for Polymer Solar Cells. In: *Journal of Applied Polymer Science* 130 (2013), S. 944-954

ANTONY, F.; GRIEBHAMMER, R.; SPECK, T.; SPECK, O.: Sustainability assessment of a lightweight biomimetic ceiling structure. In: *Bioinspir Biomim* (2013)

APPEL, A.-K.; THOMANN, R.; MÜLHAUPT, R.: Hydroxyalkylation and Polyether Polyol Grafting of Graphene Tailored for Graphene/Polyurethane Nanocomposites. In: *Macromolecular Rapid Communications* 34 (2013), Nr. 15

ARREDONDO, B.; DE DIOS, C.; VERGAZ, R.; CRIADO, A. R.; ROMERO, B.; ZIMMERMANN, B.; WÜRFEL, U.: Performance of ITO-free inverted organic bulk heterojunction photodetectors: Comparison with standard device architecture. In: *Organic Electronics* 14 (2013), Nr. 10, S. 2484-2490

BALLABRIGA, R.; ALOZY, J.; BLAJ, G.; CAMPBELL, M.; FIEDERLE, M.; FROJDH, E.; HEIJNE, E. H. M.; LOPART, X.; PICHOTKA, M.; PROCZ, S.; TLUSTOS, L.; WONG, W.: The Medipix3RX: a high resolution, zero dead-time pixel detector readout chip allowing spectroscopic imaging. In: *Journal of Instrumentation* 8 (2013)

BARTELS, C.; HOCK, C.; KUHNEN, R.; WALTER, M.; VON ISSENDORFF, B.: Hybridization of angular-momentum eigenstates in nonspherical sodium clusters. In: *Physical Review A* 86 (2013), S. 165402

BAUER, G.; FRIEDRICH, C.; GILLIG, C.; VOLLRATH, F.; SPECK, T.; HOLLAND, C.: Investigating the Rheological Properties of Native Plant Latex. In: *Journal of The Royal Society Interface* 11 (2013), Nr. 20130847

BAUER, P.; SOMMER, M.; THURN, J.; PARS, M.; KOHLER, J.; THELAKKAT, M.: A photoswitchable poly(3-hexylthiophene). In: *Chem Commun* 49 (2013), Nr. 41, S. 4637-4639

BECKERT, F.; ROSTAS, A. M.; THOMANN, R.; WEBER, S.; SCHLEICHER, E.; FRIEDRICH, C.; MÜLHAUPT, R.: Self-initiated free radical grafting of styrene homo and copolymers onto functionalized graphene. In: *Macromolecules* 46 (2013), S. 5488-5496

BEICHEL, W.; EIDEN, P.; KROSSING, I.: Establishing Consistent van der Waals Volumes of Polyatomic Ions from Crystal Structures. In: *Chemphyschem* 14 (2013), Nr. 14, S. 3221-3226

BEICHEL, W.; YU, Y.; DLUBEK, G.; KRUAUSE-REHBERG, R.; PIONTECK, J.; PFEFFERKORN, D.; BULUT, S.; BEJAN, D.; FRIEDRICH, C.; KROSSING, I.: Free volume in ionic liquids: a connection of experimentally accessible observables from PALS and PVT experiments with the molecular structure from XRD data. In: *Phys Chem Chem Phys* 15 (2013), S. 8821-8830

BEICHEL, W.; PREISS, U. P.; BENKMIL, B.; STEINFELD, G.; EIDEN, P.; KRAFT, A.; KROSSING, I.: Temperature Dependent Crystal Structure Analyses and Ion Volume Determinations of Organic Salts. In: *Z Anorg Allg Chem* 639 (2013), S. 2153-2161

BELENKI, L.; STERZIK, V.; SCHULZ, K.; BOHNERT, M.: Analyzing reflectance spectra of human skin in legal medicine. In: *Journal of Biomedical Optics* 18 (2013), S. 1-7

BELENKI, L.; STERZIK, V.; BOHNERT, M.: Similarity Analysis of Spectra Obtained via Reflectance Spectrometry in Legal Medicine. In: *Journal of Laboratory Automation* (2013)

- BOHN, H.;RUBACH, S.;GÜNTHER, F.;MELZER, B.;SPECK, T.: Highly resilient biomimetic attachment systems inspired by plants. In: Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) (2013), Nr. 2012
- BÖHRER, H.;TRAPP, N.;SCHERER, H.;KROSSING, I.: Synthesis and oxidation of hexafluoroisopropoxyborylferrocenes. In: Pure Appl Chem 84 (2013), Nr. 11, S. 2317-2324
- BUCHNEV, O.;WALLAUER, J.;WALTHER, M.;KACZMAREK, M.;ZHELUDEV, N. I.;FEDOTOV, V. A.: Controlling intensity and phase of terahertz radiation with an optically thin liquid crystal-loaded metamaterial. In: Applied Physics Letters 103 (2013), S. 141904
- BUNTE, C.;HUSSEIN, L.;URBAN, G.: Performance of Non-Compartmentalized Enzymatic Biofuel Cell Based on Buckypaper Cathode and Ferrocene-Containing Redox Polymer Anode. In: J Power Sources (2013)
- BURHENNE, L.;MESSMER, J.;AICHER, T.;LABORIE, M.-P.: The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. In: Journal Anal.Appl.Pyrolysis, 101 (2013), S. 177-184
- CALIARO, M.;SCHMICH, F.;SPECK, T.;SPECK, O.: Effect of drought stress on bending stiffness in petioles of *Caladium bicolor* (Araceae). In: American Journal of Botany 100 (2013), Nr. 11, S. 2141-2148
- CAMERON, T. S.;DECKEN, A.;KROSSING, I.;PASSMORE, J.;RAUTIAINEN, J. M.;WANG, X. P.;ZENG, X. Q.: Reactions of a Cyclodimethylsiloxane (Me₂SiO)₆ with Silver Salts of Weakly Coordinating Anions; Crystal Structures of [Ag(Me₂SiO)₆][Al] ([Al] = [FAI{OC(CF₃)₃}]₃, [AI{OC(CF₃)₃}]₄) and Their Comparison with ([Ag(18-Crown-6)]₂)[SbF₆]₂. In: Inorg Chem 52 (2013), Nr. 6, S. 3113-3126
- CANTOW, H. J. and MÜLHAUPT, R.: Hermann Staudinger and Polymer Research in Freiburg (2013), S. 21-38
- CHANDRASEKARAN, S.;FAIELLA, G.;PRADO, L. A. S. A.;MÜLHAUPT, R.;SCHULTE, K.: Thermally reduced graphene oxide acting as a trap for multiwall carbon nanotubes in bifiller epoxy composites. In: Compos Part A-appl S 49 (2013), S. 51-57
- CHENG, Y.;ALTAPOVA, V.;HELFEN, L.;XU, F.;DOS SANTOS ROLO, T.;VAGOVIC, P.;FIEDERLE, M.;BAUMBACH, T.: Multi-contrast computed laminography at ANKA light source. In: Journal of Physics: Conference Series 463 (2013)
- CHO, C. W.;RANKE, J.;ARNING, J.;THOMING, J.;PREISS, U.;JUNGNICKEL, C.;DIEDENHOFEN, M.;KROSSING, I.;STOLTE, S.: In silico modelling for predicting the cationic hydrophobicity and cytotoxicity of ionic liquids towards the Leukemia rat cell line, *Vibrio fischeri* and *Scenedesmus vacuolatus* based on molecular interaction potentials of ions. In: Sar Qsar Environ Res 24 (2013), S. 863-882
- COLONNA, F.;FASOLINO, A.;MEIJER, E. J.: Graphitization of single-wall nanotube bundles at extreme conditions: Collapse or coalescence route. In: Physical Review B 88 (2013)
- DAMMAK, A.;MOREAU, C.;BEURY, N.;SCHWIKAL, K.;WINTER, H.;BONNIN, E.;SAAKE, B.;CATHALA, B.: Elaboration of multilayered thin films based on cellulose nanocrystals and cationic xylans: application to xylanase activity detection. In: Holzforschung 67 (5) (2013), S. 579-586
- DASSOW, C.;ARMBRUSTER, C.;FRIEDRICH, C.;SMUDDE, E.;GUTTMANN, J.;SCHUMANN, S.: A method to measure mechanical properties of pulmonary epithelial cell layers. In: Journal of Biomedical Material Research Part B 101B (2013), S. 1164-1171
- DAVYDOVSKAYA, P.;PENTYALA, V.;HUSSEIN, L.;YURCHENKO, O.;POHLE, R.;URBAN, G.: Work Function Based Sensing of Alkanes and Alcohols with Benzene Tricaroxylate Linked Metal Organic Frameworks. In: Sensor Actuat B-chem (2013)
- DITTRICH, B.;WARTIG, K.-A.;HOFMANN, D.;MÜLHAUPT, R.;SCHARTEL, B.: Carbon black, multiwall carbon nanotubes, expanded graphite and functionalized graphene flame retarded polypropylene nanocomposites. In: polymers advanced technologies 24 (2013), Nr. 10, S. 916-926
- DITTRICH, B.;WARTIG, K.-A.;HOFMANN, D.;MÜLHAUPT, R.;SCHARTEL, B.: Flame retardancy through carbon nanomaterials: Carbon black, multiwall nanotubes, expanded graphite, multi-layer graphene and graphene in polypropylene. In: Polymer Degradation and Stability 98 (2013), Nr. 8, S. 1495-1505

DREHER, A.;MEYER, S.;NÄTHER, C.;WESTPHAL, A.;BRODA, H.;SARKAR, B.;KAIM, W.;KURZ, P.;TUCZEK, F.: Reduction and Protonation of Mo(IV) Imido Complexes with depe Coligands: Generation and Reactivity of a S = 1/2 Mo(III) Alkylnitrene Intermediate. In: *Inorg Chem* 52 (2013), Nr. 5, S. 2335-2352

FLEISCHER, M.;BLATTMANN, H.;MÜLHAUPT, R.: Glycerol-, pentaerythritol- and trimethylalpropane-based polyurethanes and their cellulose carbonate composites prepared via the non-isocyanate route with catalytic carbon dioxide fixation. In: *Green Chem* 15 (2013), Nr. 4, S. 934-942

FORGET, A.;CHRISTENSEN, J.;LUDEKE, S.;KÖHLER, E.;TOBIAS, S.;MATLOUBI, M.;THOMANN, T.;SHASTRI, V. P.: Polysaccharide hydrogels with tunable stiffness and provasculogenic properties via alpha-helix to beta-sheet switch in secondary structure. In: *PNAS* 110 (2013), Nr. 32, S. 12887

FOURCADE, D.;RITTER, B. S.;WALTER, P.;SCHÖNFELD, R.;MÜLHAUPT, R.: Renewable resource-based epoxy resins derived from multifunctional poly(4-hydroxybenzoates). In: *Green Chem* 15 (2013), Nr. 4, S. 910-918

GAMP, K.;THOMANN, Y.;FRIEDRICH, C.;HEBEL, A.;MARKGRAF, K.;HÜCKSTÄDT, H.;KURZ, K. a. M. R.: Improving Melt Flow of Polyoxymethylene („High-Speed POM“): Additive Design, Melt Rheology, and In Situ Composition Gradient Formation. In: *Macromolecular Materials and Engineering* (2013)

GERATHS, C.;EICHSTÄDTER, L.;GÜBELI, R. J.;CHRISTEN, E. H.;FRIEDRICH, C.;WEBER, W.: Synthesis and characterization of a stimulus-responsive L-ornithine-degrading hydrogel. In: *Journal of The Royal Society Interface* 165 (2013), S. 38-43

GOLDBERG-OPPENHEIMER, P.;DINESH, K.;VIGNOLINI, S.;HÜTTNER, S.;SOMMER, M.;NEUMANN, K.;THELAKKAT, M.;STEINER, U.: Hierarchical Orientation of Crystallinity by Block-Copolymer Patterning and Alignment in an Electric Field. In: *Chem Mater* 25 (2013), S. 1063-1070

HABERLAND, H.: Looking from both sides. In: *Nature* 494 (2013), Nr. 7435, S. E1-E2

HALLER, H.;HOG, M.;SCHOLZ, F.;SCHERER, H.;KROSSING, I.;RIEDEL, S.: [HMIM][Br9]: a Room-temperature Ionic Liquid Based on a Polybromide Anion. In: *Z Naturforsch B* 68b (2013), S. 1103-1107

HALLER, H.;SCHRÖDER, J.;RIEDEL, S.: Structural Evidence for Undecabromide [Br11]? In: *Angew Chem Int Edit* 52 (2013), Nr. 18, S. 4937-4940

HANFLAND, R.;FISCHER, M. A.;BRUTTING, W.;WÜRFEL, U.;MACKENZIE, R. C. I.: The physical meaning of charge extraction by linearly increasing voltage transients from organic solar cells. In: *Applied Physics Letters* 103 (2013), Nr. 6-063904

HIGELIN, A.;KELLER, S.;GÖHRINGEN, C.;JONES, C.;KROSSING, I.: Unusual Tilted Carbene Coordination in Carbene Complexes of Gallium(I) and Indium(I). In: *Angew Chem Int Edit* 52 (2013), Nr. 18, S. 4941-4944

HILL, M.;BARON, P.;COBRY, K.;GOLL, S. K.;LANG, P.;KNAPP, C.;SCHERER, H.;WOIAS, P.;ZHANG, P. C.;KROSSING, I.: Direct Fluorination of Cyclic Carbonates and closo-K2[B12H12] in a Slug-Flow Ministructured Reactor. In: *Chem Plus Chem* 78 (2013), S. 292-301

HOFMANN, D.;WARTIG, K.-A.;THOMANN, R.;DITTRICH, B.;SCHARTEL, B.;MÜLHAUPT, R.: Functionalized graphene and carbon materials as additives for melt-extruded flame retardant polypropylene. In: *Macromolecular Materials and Engineering* 298 (2013), Nr. 12, S. 1322-1334

JAHANSHAH, K.;BOTIZ, I.;REITER, R.;THOMANN, R.;HECK, B.;SHOKRI, R.;STILLE, W.;REITER, G.: Crystallization of Poly(gama-benzyl L-glutamate) in Thin Film Solutions: Structure and Pattern Formation. In: *Macromolecules* 46 (2013), Nr. 4, S. 1470-1476

JAHANSHAH, K.;BOTIZ, I.;REITER, R.;SCHERER, H.;REITER, G.: Reversible Nucleation, Growth and Dissolution of Poly(?-benzyl L-glutamate) Hexagonal Columnar Liquid Crystals by Addition and Removal of a Nonsolvent. In: *Cryst Growth Des* 13 (2013), S. 4490-4494

JOHNSON, K.;HUANG, Y. S.;HUETTNER, S.;SOMMER, M.;BRINKMANN, M.;MULHERIN, R.;NIEDZIALEK, D.;BELJONNE, D.;CLARK, J.;HUCK, W. T.;FRIEND, R. H.: Control of Intrachain Charge Transfer in Model Systems for Block Copolymer Photovoltaic Materials. In: *J Am Chem Soc* (2013)

KAFTELEN, H.;TUNCER, M.;REPP, S.;TU, S.;GOECMEZ, H.;THOMANN, R.;WEBER, S.;ERDEM, E.: Mn-substituted spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ materials studied by multifrequency EPR spectroscopy. In: *J.Mater.Chem.A* 1 (2013), Nr. 34, S. 9973-9982

KERSCHER, B.;APPEL, A. K.;THOMANN, R.;MÜLHAUPT, R.: Treelike Polymeric Ionic Liquids Grafted onto Graphene Nanosheets. In: *Macromolecules* 46 (2013), Nr. 11, S. 4395-4402

KERSCHER, B.;SCHÜLER, F.;APPEL, A. K.;SCHADT, K.;MÜLHAUPT, R.: Nanostructured polymeric ionic liquids (2013)

KIEFER, R.;WEIS, D. G.;AABLOO, A.;URBAN, G.;HEINZ, J.: Dependence of Polypyrrole Bilayer Deflection Upon Polymerization Potential. In: *Synthetic Met* 172 (2013), S. 37-43

KIRIJ, N. V.;WIELAND, T.;SCHERER, H.;YAGUPOLSKII, Y. L.;PATENBURG, I.;NAUMANN, D.: On the reactions of trialkyl(trifluorovinyl)silanes with isocyanates and isothiocyanates - Expected and surprising results. In: *J Fluorine Chem* 147 (2013), S. 22-30

KLINGELE, J.;KAASE, D.;HUXEL, T.;GOTZMANN, C.;LAN, Y.: 3-2(Pyrazyl)-[1,2,4]triazolo[4,3-a]-pyridine - a versatile ligand: ambidenticity and coordination isomerism in mono- and polynuclear 3d transition metal complexes. In: *Polyhedron* (2013)

KOHLSTÄDT, M.;GREIN, M.;REINECKE, P.;KROYER, T.;ZIMMERMANN, B.;WÜRFEL, U.: Inverted ITO- and PEDOT:PSS-free polymer solar cells with high power conversion efficiency. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 117 (2013), S. 98-102

KOHN, P.;RONG, Z.;SCHERER, K. H.;SEPE, A.;SOMMER, M.;MÜLLER-BUSCHBAUM, P.;FRIEND, R. H.;STEINER, U.;HÜTTNER, S.: Crystallization-Induced 10-nm Structure Formation in P3HT/PCBM Blends. In: *Macromolecules* 46 (2013), S. 4002-4013

KORYTA, R., D.;VAGOVIC, P.;VEGSÖ, K.;SIFALOVIC, P.;DOBROCKA, E.;JARK, W.;V.ÁC;Z. ZÁPRAZNÝ;FERRARI, C.;CECILIA, A.;HAMANN, E.;P.MIKULÍK;BAUMBACH, T.;FIEDERLE, M.;JERGEL, M.: Potential use of V-channel Ge(220) monochromators in X-ray metrology and imaging. In: *Journal of Applied Crystallography* 46 (2013)

KRAFT, A.;POSSART, J.;SCHERER, H.;BECK, J.;HIMMEL, D.;KROSSING, I.: The $\text{Al}(\text{ORF})_3/\text{H}_2\text{O}/\text{phosphane}$ [$\text{RF} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$] system - protonation of phosphanes and absolute Bronsted acidity. In: *Eur J Inorg Chem* 17 (2013), S. 354-3062

KROSSING, I.: Weakly Coordinating Anions: Fluorinated Alkoxyaluminates. In: *Comp Inorg Chem II* 1 (2013), S. 681-705

KUREK, A.;XALTER, R.;STÜRZEL, M.;MÜLHAUPT, R.: Silica Nanofoam (NF) supported single- and dual-site catalysts for ethylene polymerization with morphology control and tailored bimodal molar mass distributions. In: *Macromolecules* 46 (2013), Nr. 23, S. 9197-9201

KURZ, Ph.: Trendberichte 2012 – Bioanorganische Chemie. In: *Nachr Chem* 61 (2013), Nr. 3, S. 247-251

KURZ, R.;COBO, M. F.;DE AZEVEDO, E. R.;SOMMER, M.;WICKLEIN, A.;THELAKKAT, M.;HEMPEL, G.;SAALWACHTER, K.: Avoiding bias effects in NMR experiments for heteronuclear dipole-dipole coupling determinations: principles and application to organic semiconductor materials. In: *Chemphyschem* 14 (2013), Nr. 13, S. 3146-3155

LACOSTE, C.;BASSO, M. C.;PIZZI, A.;LABORIE, M.-P.;GARCIA, D.;CELZARD, A.: Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde. In: *Industrial Crops and Products*, 45 (2013), S. 401-405

LACOSTE, C.;BASSO, M. C.;PIZZI, A.;LABORIE, M.-P.;CELZARD, A.: Pine tannin based rigid foams: mechanical and thermal properties. In: *Industrial Crops and Products*, 43 (2013), S. 245-250

- LICHTENTHALER, M. R.;HIGELIN, A.;KRAFT, A.;HUGHES, S.;STEFFANI, A.;PLATTNER, D. A.;SLATTERY, J. M.;KROSSING, I.: Univalent Gallium Salts of Weakly Coordinating Anions – Effective Initiators/Catalysts for the Synthesis of Highly Reactive Polyisobutylene. In: *Organometallics* 32 (2013), S. 6725-6735
- LOHWASSER, R. H.;GUPTA, G.;KOHN, P.;SOMMER, M.;LANG, A. S.;THURN-ALBRECHT, T.;THELAKKAT, M.: Phase Separation in the Melt and Confined Crystallization as the Key to Well-Ordered Microphase Separated Donor–Acceptor Block Copolymers. In: *Macromolecules* 46 (2013), S. 4403-4410
- MAO, J.;OSORIO-MADRAZO, A.;LABORIE, M.-P.: Preparation of cellulose I nanowhiskers with a mildly acidic aqueous ionic liquid: reaction efficiency and whiskers attributes. In: *Cellulose*, 20 (2013), S. 1829-1840
- MARQUARDT, D.;BECKERT, F.;PENNETREAU, F.;TÖLLE, F.;MÜLHAUPT, R.;RIANT, O.;HERMANS, S.;BARTHEL, J.;JANIAK, C.: Hybrid materials of platinum nanoparticles and thiol-functionalized graphene derivatives. In: *Carbon* (2013)
- MENARD, G.;GILBERT, T. M.;HATNEAN, J. A.;KRAFT, A.;KROSSING, I.;STEPHAN, D. W.: Stoichiometric Reduction of CO₂ to CO by Phosphine/AiX₃-Based Frustrated Lewis Pairs. In: *Organometallics* 32 (2013), Nr. 15, S. 4416-4422
- MÜLHAUPT, R.: Graphen - Ultradünne zweidimensionale Kohlenstoffriesenmoleküle für multifunktionelle Materialien und Kunststoff. In: *Nanotechnology* 6 (2013), Nr. 2
- MÜLHAUPT, R.: Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics: Dreams and Reality. In: *Macromol Chem Phys* 214 (2013), Nr. 2, S. 159-174
- MÜLHAUPT, R.: Green Polymers for Sustainability. In: *VIP Visions in Plastics* 1 (2013), S. 22-23
- MÜLHAUPT, R.: Is the Future of Plastics Green? In: *Kunststoffe international* 1 (2013), S. 42
- MÜLHAUPT, R.: Is the Future of Plastics Green? In: *Kunststoffe international* 2 (2013), S. 17
- MÜLHAUPT, R.: Is the Future of Plastics Green? In: *Kunststoffe international* 5 (2013), S. 44
- MÜLHAUPT, R.: Ist die Zukunft der Kunststoffe „grün“? In: *Kunststoffe* 1 (2013), S. 60
- MÜLHAUPT, R.: Ist die Zukunft der Kunststoffe „grün“? In: *Kunststoffe* 2 (2013), S. 34
- MÜLHAUPT, R.: Ist die Zukunft der Kunststoffe „grün“? In: *Kunststoffe* 5 (2013), S. 74
- MÜLHAUPT, R.: Multitalent für hochwertige, nachhaltige Anwendungen. In: *Kunststoffe* 12 (2013), S. 105
- MÜLHAUPT, R. and BÄHR, M.: Polyurethanes from orange peel and CO₂. In: *Bioplastics Magazine* 7 (2013), S. 40
- MÜLHAUPT, R.: Structured Semifluorinated Polymer Ionic Liquids for Metal Nanoparticle Preparation and Dispersion in Fluorous Compartments. In: *Macromolecules* 46 (2013), Nr. 12, S. 4799-4804
- MÜLHAUPT, R.: Versatile Material for High-Quality, Sustainable Applications. In: *Kunststoffe international* 12 (2013), S. 81
- NGUYEN, A.;YIN, T.;REYES, D.;URBAN, G.: A Microfluidic Chip with Integrated Electrical Cell-Impedance Sensing for Monitoring Single Cancer Cells Migration in 3D Matrices. In: *Anal Chem* (2013)
- OSMAN, N.;MCDONALD, A. G.;LABORIE, M.-P.: Characterization of Water-soluble Extracts from Hot-pressed Poplar. In: *European Journal of Wood and Wood Products*, 71,3 (2013), S. 343-351
- PARTEL, S.;URBAN, G.;MOTZEK, K.: Simulation Model Validation of Two Common i-Line Photoresists. In: *Microelectron Eng* 1 (2013), S. 1-5

PREISS, U. P.;STEINFELD, G.;SCHERER, H.;ERLE, A. M. T.;BENKMIL, B.;KRAFT, A.;KROSSING, I.: Fluorinated Weakly Coordinating Anions [M(hfip)₆] (M = Nb, Ta): Syntheses, Structural Characterizations and Computations. In: *Z Anorg Allg Chem* 639 (2013), Nr. 5, S. 714-721

PROCZ, S.;WARTIG, K. A.;FAULER, A.;ZWERGER, A.;LUEBKE, J.;BALLABRIGA, R.;BLAJ, G.;CAMPBELL, M.;MIX, M.;FIEDERLE, M.: Medipix3 CT for material sciences. In: *Journal of Instrumentation* 8 (2013)

RAMPF, M.;SPECK, O.;SPECK, T.;LUCHSINGER, R.: Investigation of a fast mechanical self-repair mechanism for inflatable structures. In: *International Journal of Engineering Science* 63 (2013), S. 61-70

RINK, K.;OELFKE, U.;FIEDERLE, M.;ZUBER, M.;KOENIG, T.: Investigating the feasibility of photon-counting K-edge imaging at high x-ray fluxes using nonlinearity corrections. In: *Medical Physics* 40 (2013)

RINK, K.;KOENIG, T.;ZUBER, M.;ZWERGER, A.;FAULER, A.;FIEDERLE, M.;OELFKE, U.: Saturation effects of CdTe photon counting detectors under high photon fluxes. In: *Journal of Instrumentation* 8 (2013)

RUDOLPH, T.;KEMPE, K.;CROTTY, S.;PAULUS, R. M.;SCHUBERT, U. S.;KROSSING, I.;SCHACHER, F. H.: A strong cationic Bronsted acid, [H(OEt)₂]⁺[Al{OC(CF₃)₃]₄⁻, as an efficient initiator for the cationic ring-opening polymerization of 2-alkyl-2-oxazolines. In: *J Polym Sci Pol Chem* 4 (2013), Nr. 3, S. 495-505

SAHAF, A.;LABORIE, M.-P.;ENGLUND, K.;GARCIA-PEREZ, M.;MCDONALD, A.: Rheological properties and tunable thermoplasticity of phenolic rich fraction of pyrolysis bio-oil. In: *Biomacromolecules*, 14 (4) (2013), S. 1132-1139

SAMYN, P.;VAN ERPS, J.;THIENPONT, H.;SCHOUKENS, G.;STANSSENS, D.;VONCK, L.;VAN DEN ABEELE, H.: Gloss hydrophobicity and surface texture of papers with organic nanoparticle coatings. In: *Nordic Pulp and Paper Research Journal* (2013), Nr. Vol. 28 No. 1, S. 28-41

SAMYN, P.: Wetting and hydrophobic modification of cellulose surfaces for paper applications. In: *Journal of Materials Science* (2013), Nr. Vol. 48 No. 19, S. 6455-6498

SCHADT, S.;KERSCHER, B.;THOMANN, R. a. M. R.: Structured Semifluorinated Polymer Ionic Liquids for Metal Nanoparticle Preparation and Dispersion in Fluorous Compartments. In: *Macromolecules* 46 (2013), Nr. 12

SCHAEFER, J.;HIMMEL, D.;KROSSING, I.: „[Au(C₂H₄)₃]⁺[Al(OR)₄]⁻ a Stable Homoleptic Ethene-Gold Complex. In: *Eur J Inorg Chem* (2013), Nr. 5, S. 2712-2717

SCHAEFER, J.;KRAFT, A.;REININGER, S.;SANTISO-QUINONES, G.;HIMMEL, D.;TRAPP, N.;GELLRICH, U.;BREIT, B.;KROSSING, I.: A Systematic Investigation of Coinage Metal Carbonyl Complexes Stabilized by Fluorinated Alkoxy Aluminates. In: *Chem-eur J* 19 (2013), Nr. 37, S. 12468-12485

SCHIEFER, S.;ZIMMERMANN, B.;WÜRFEL, U.: Layout optimization of organic wrap through solar cells by combined electrical and optical modeling. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 115 (2013), S. 29-35

SCHLÜTER, B.;MÜLHAUPT, R.;KAILER, A.: Synthesis and Tribological Characterization of Stable Dispersions of Thermally Reduced Graphite Oxide. In: *Tribol Lett* (2013)

SCHNEIDER, J.;JALLOUK, A. P.;VASQUEZ, D.;THOMANN, R.;FORGET, A.;PINO, C. J.;SHASTRI, V. P.: Surface Functionality as a Means to Impact Polymer Nanoparticle Size and Structure. In: *Langmuir* 29 (2013), Nr. 12, S. 4092-4095

SCHOLZ, F.;HIMMEL, D.;HEINEMANN, F. W.;SCHLEYER, P. v. R.;MEYER, K.;KROSSING, I.: Crystal Structure Determination of the Nonclassical 2-Norbornyl Cation. In: *ACS Chemical & Engineering News* 341 (2013), S. 62-64

SCHOLZ, F.;HIMMEL, D.;SCHERER, H.;KROSSING, I.: Superacidic or Not...? Synthesis, Characterisation, and Acidity of the Roomtemperature Ionic Liquid [C(CH₃)₃]⁺[Al₂Br₇]⁻ In: *Chem-eur J* 19 (2013), Nr. 1, S. 109-116

SCHOPP, S.;THOMANN, R.;RATZSCH, K.-F.;KERLING, S.;ALTSTÄDT, V.;MÜLHAUPT, R.: Functionalized Graphene and Carbon Materials as Components of Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites Prepared by Aqueous Dispersion Blending. In: *Macromolecular Materials and Engineering* (2013)

SCHOUKENS, G.;MARTINS, J.;SAMYN, P.: Insights in the molecular structure of low- and high-molecular weight poly(styrene-maleic anhydride) from vibrational and resonance spectroscopy. In: *Polymer* (2013), Nr. Vol. 54 No. 1, S. 349-362

SCHÜLER, F.;KERSCHER, B.;BECKERT, F.;THOMANN, R.;MÜLHAUPT, R.: Hyperbranched Polymeric Ionic Liquids with Onion-like Topology as Transporters and Compartmentalized Systems. In: *Angewandte Chemie, International Edition* (2013) 52 (2013), Nr. 1, S. 455-458

SCHÜLER, F.;KERSCHER, B.;BECKERT, F.;THOMANN, R.;MÜLHAUPT, R.: Hyperverzweigte polymere ionische Flüssigkeiten mit zwiebelartiger Topologie als Transporter und kompartimentierte Systeme. In: *Angew Chem Int Edit* 125 (2013), S. 473-476

SOMMER, M. and KOMBER, H.: Spiropyran main-chain conjugated polymers. In: *Macromol Rapid Comm* 34 (2013), Nr. 1, S. 57-62

SPECHT, M.;DEMPWOLFF, F.;SCHAETZLE, S.;THOMANN, R.;WAIDNER, B.: Localization of FtsZ in *Helicobacter pylori* and consequences on cell division. In: *J.Bacteriol.* 195 (2013), Nr. 7

SPECK, T.;BAUER, G.;FLUES, F.;OELKER, K.;RAMPF, M.;SCHÜSSELE, A. C.;VON TAPAVICZA, M.;BERTLING, J.;LUCHSINGER, R.;NELLESEN, A.;SCHMIDT, A. M.;MÜLHAUPT, R.;SPECK, O.: Bio-inspired self-healing materials (2013), S. 359-389

SPECK, T.;MÜLHAUPT, R.;SPECK, O.: Self-healing in plants as bio-inspiration for self-repairing polymers (2013), S. 61-89

STARKOVA, O.;CHANDRASEKARAN, S.;PRADO, L. A. S. A.;TÖLLE, F.;MÜLHAUPT, R.;SCHULTE, K.: Hydrothermally resistant thermally reduced graphene oxide and multi-wall carbon nanotube based epoxy nanocomposites. In: *Polym Degrad Stabil* (2013)

STEVENS, G.;SILVER, D.;ZGAGA-GRIESZ, A.;BESSLER, W.;VASHIST, S.;PATEL, P.;ACHAZI, K.;STROTMEIER, J.;WORBS, S.;DORNER, M.;DORNER, B.;PAULY, D.;RUMMEL, A.;URBAN, G.;KRUEGER, M.: Bioluminescence Assay for the Highly Sensitive Detection of Botulinum Neurotoxin A Activity. In: *Analyst* (2013)

STÜRZEL, M.;KUREK, A.;ANSELM, M.;HALBACH, T.;MÜLHAUPT, R.: Polyolefins: 50 Years after Ziegler and Natta II - Polyolefin Nanocomposites and Hybrid Catalysts. In: *Adv Polym Sci* 258 (2013), S. 279-309

STÜRZEL, M.;KUREK, A.;ANSELM, M.;HALBACH, T.;MÜLHAUPT, R.: Polyolefin nanocomposites and hybrid catalysts (2013), S. 257

THAPPER, A.;STYRING, S.;SARACCO, G.;RUTHERFORD, A. W.;ROBERT, B.;MAGNUSON, A.;LUBITZ, W.;LLOBET, A.;KURZ, P.;HOLZWARTH, A.;FIECHTER, S.;DE GROOT, H.;CAMPAGNA, S.;BRAUN, A.;BERCEGOL, H.;ARTERO, V.: Artificial Photosynthesis for Solar Fuels – an Evolving Research Field within AMPEA, a Joint Programme of the European Energy Research Alliance. In: *Green Chem* 3 (2013), Nr. 1, S. 43-57

TUNIZ, A.;KALTENECKER, K.;FISCHER, B. M.;WALTHER, M.;FLEMING, S. C.;ARGYROS, A.;KUHLMEY, B.: Sub-diffraction-limited guiding and focussing at terahertz frequencies in a metamaterial fiber. In: *Nature Communications* 4 (2013), S. 2706

URBAN, G.: Florinel-Gabriel Banica: Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications. In: *Anal Bioanal Chem* (2013)

VAGOVIC, P.;KORYTAR, D.;CECILIA, A.;HAMANN, E.;SVEDA, L.;PELLICCIA, D.;HARTWIG, J.;ZAPRAZNY, Z.;OBERTA, P.;DOLBANYA, I.;SHAWNEY, K.;FLESCHIG, U.;FIEDERLE, M.;BAUMBACH, T.: High-resolution high-efficiency X-ray imaging system based on the in-line Bragg magnifier and the Medipix detector. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 20 (2013), Nr. Part 1 (January 2013), S. 153-159

VAVRIK, D.;FAULER, A.;FIEDERLE, M.;JANDEJSEK, I.;JAKUBEK, M.;TURECEK, D.;ZWERGER, A.: Dynamic defectoscopy with flat panel and CdTe Timepix X-ray detectors combined with an optical camera. In: *Journal of Instrumentation* 8 (2013)

- VENT-SCHMIDT, T.; HUNT, D. R.; ANDREWS, L.; RIEDEL, S.: Formation and Characterization of HUF and DUF in Solid Argon. In: *Chem Commun* 49 (2013), Nr. 37, S. 3863-3865
- VIELHAUER, M.; BODENDORFER, S.; LUTZ, P. J.; FRIEDRICH, C.; MÜLHAUPT, R.: Isotactic Polystyrene Reactor Blends with Tailored Bimodal Molar Mass Distribution. In: *Macromolecules* 46 (2013), S. 8129-8135
- VIELHAUER, M.; LUTZ, P. J.; REITER, G.; MÜLHAUPT, R.: Linear and Star-Shaped POSS Hybrid Materials Containing Crystalline Isotactic Polystyrene Chains. In: *J Polym Sci Pol Chem* 51 (2013), S. 947-953
- VULTO, P.; KUHN, P.; URBAN, G.: Bubble-Free Electrode Actuation for Micro-Preparative Scale Electrophoresis of RNA. In: *Lab Chip* (2013)
- WALLAUER, J. and WALTHER, M.: Fano line shape and phase reversal in a split-ring resonator based metamaterial. In: *Physical Review B* 88 (2013), Nr. 19, S. 195118
- WALSH, M. F.; NIK, S. J.; PROCZ, S.; PICHOTKA, M.; BELL, S. T.; BATEMAN, C. J.; DOESBURG, R. M. N.; DE RUITER, N.; CHERNOGLAZOV, A. I.; PANTA, R. K.; BUTLER, A. P. H.; BUTLER, P. H.: Spectral CT Data Acquisition with Medipix3.1. In: *Journal of Instrumentation* 8 (2013)
- WANG, X.; ANDREWS, L.; BROSI, F.; RIEDEL, S.: Matrix Infrared Spectra and Quantum-Chemical Calculations for the Coinage Metal Fluorides: Comparisons of Ar-AuF and Ne-AuF, and the MF₂ and MF₃ Molecules. In: *Chem-eur J* 19 (2013), Nr. 4, S. 1397-1409
- WASELIKOWSKI, S.; FISCHER, C.; WALLAUER, J.; WALTHER, M.: Optimal plasmonic focusing on a metal disc under radially polarized terahertz illumination. In: *New Journal of Physics* 15 (2013), S. 075005
- WEISS, D.; GREINER, A.; LIENEMANN, J.; G KORVINK, J.: SPH BASED OPTIMIZATION OF ELECTROWETTINGDRIVEN DIGITAL MICROFLUIDICS WITH ADVANCED ACTUATION PATTERNS. In: *Int J Mod Phys C* 24 (2013), Nr. 12, S. 1340012
- WELTIN, A.; SLOTWINKSI, K.; KIENINGER, J.; MOSER, I.; JOBST, G.; WEGO, M.; EHRET, R.; URBAN, G.: Cell Culture Monitoring for Drug Screening and Cancer Research: a Chip-Based, Transparent, Microfluidic, Multi-Sensor Microsystem. In: *Lab Chip* (2013)
- WESTPHAL, A.; KLINKEBIEL, A.; BERENDS, H.-M.; BRODA, H.; KURZ, P.; TUCZEK, F.: Electronic Structure and Spectroscopic Properties of Mononuclear Manganese(III) Schiff Base Complexes: A Systematic Study on [Mn(acen)X] Complexes by EPR, UV/Vis and MCD Spectroscopy (X = Hal, NCS). In: *Inorg Chem* 52 (2013), Nr. 5, S. 2372-2387
- WITHAYACHUMNANKUL, W.; SHAH, C. M.; FUMEAUX, C.; KALTENECKER, K.; WALTHER, M.; FISCHER, B. M.; ABBOTT, D.; BHASKARAN, M.; SRIRAM, S.: Terahertz localized surface plasmon resonances in coaxial microcavities. In: *Advanced Optical Materials* 1 (2013), Nr. 6, S. 443-448
- WÜLKER, M.; BÖHLER, M.; BOHNERT, M.; LIEHR, A. W.: A Robot-Based Measurement System for the Reflectance-Spectroscopic Characterization of Livores Mortes. In: *Mechatronics (MECATRONICS)*, 9th France-Japan 7th Europe-Asia Congress on and Research and Education in Mechatronics (REM) (2013), S. 313-318
- ZAJICEK, J.; JAKUBEK, J.; BURIAN, M.; VOBECKY, M.; FAULER, A.; FIEDERLE, M.; ZWERGER, A.: Multimodal imaging with hybrid semiconductor detectors Timepix for an experimental MRI-SPECT system. In: *Journal of Instrumentation* 8 (2013)
- ZENIIEH, D.; BAJWA, A.; LEDERNEZ, L.; URBAN, G.: Effect of Plasma Treatments and Plasma-Polymerized Films on the Adhesion of Parylene-C to Substrates. In: *Plasma Process Polym* (2013)
- ZHANG, S.; ZHU, S.; HAN, K.; FENG, X.; MA, Y.; YU, M.; REITER, G.: Toughening Plastics by Crack Growth Inhibition Through Unidirectionally Deformed Soft Inclusions. In: *Polymer* 54 (2013), S. 6019-6025

PRÄSENTATIONEN

ABUSHAMMALA, H.; OSORIO-MADRAZO, A.; WINTER, H.; KROSSING, I.; LABORIE, M. P.: Organosolv Pulping of Norway Spruce for Nanocellulose; Production: Kinetic and Mechanistic Study. TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials; KTH, Stockholm; Sweden, 2013

ABUSHAMMALA, H.; HENRIQUE, G.; OSORIO-MADRAZO, A.; KROSSING, I.; PEREIRA, F.; LABORIE, M.-P.: Swelling and Viscoelastic Studies of Norway Spruce: Combining Tools to Study Ionic Liquid-Wood Molecular Interactions Towards Organosolv Pulping. IUFRO International Conference, Memowood, 2013

ABUSHAMMALA, H.; KROSSING, I.; LABORIE, M.-P.: Towards Organosolv Pulping of Norway Spruce for the Production of Nanocellulose. EPNOE Conference: Polysaccharides and polysaccharide-derived products from basic science to applications, 2013

ALARIBE, L.; FAULER, A.; CECILIA, A.; DOS SANTOS ROLO, T.; FIEDERLE, M.; BURGER, A.: High Resolution X-Ray Imaging with Thin SrI2-Scintillator Screens., 2013

BERGMANN, M.; LEDERNEZ, L.; DAME, G.; URBAN, G.: Magnetron Enhanced Plasma Process for Antibacterial Coating of Rigid and Hydrogel Contact Lenses., 2013

BÖHM, R.; BOURGEOIS, N.; WINTER, H.; FRIEDRICH, C.; PIZZI, A.; LABORIE, M. P.: Tailoring the mechanical properties of tannin-based foams with natural additives. TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, KTH, Stockholm; Sweden, 2013

BRIOUDE, M.; HAIDARA, H.; ROUCOULES, V.; LABORIE, M.-P.: Novel processes towards the self-assembly of cellulose nanowhiskers and polymers into microstructured nanocomposite thin films. 244rd ACS Annual Meeting, Cellulose and Renewable Materials Div., 2013

BRIOUDE, M.; HAIDARA, H.; ROUCOULES, V.; LABORIE, M.-P.: Surface morphologies of thermo- and water-sensitive ultra-thin nanocomposite films manufactured by plasma polymerization of maleic anhydride and cellulose nanowhiskers. International Conference on Nanoscience and Technology and 19th International Conference in Plasma Process, 2013

BRIOUDE, M.; ROUCOULES, V.; HAIDARA, H.; LABORIE, M.-P.: Surface morphologies of thermo- and water-sensitive ultra-thin nanocomposite films manufactured by plasma polymerization of maleic anhydride and cellulose nanowhiskers. 19th International Vacuum Congress and International Conference on Nanoscience and Technology, 2013

BRIOUDE, M.; HAIDARA, H.; ROUCOULES, V.; LABORIE, M.-P.: Thermo-sensitive ultrathin nanocomposite films manufactured with cellulose nanowhiskers and maleic anhydride plasma polymerization. TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, 2013

DAMBACHER, M.; FAULER, A.; DISCH, C.; ZWERGER, A.; BALBUENA, J. P.; STÖHLKER, U.; FIEDERLE, M.: Evaluation of Various Coplanar Grid (Cd,Zn)Te Detector Concepts for the Application in Gamma Radiation Surveillance and Environmental Monitoring Detection Systems. IEEE NSS/MIC/RTSD Conference, Seoul, 2013, 2013

DAMBACHER, M.; ZWERGER, A.; FAULER, A.; DISCH, C.; ALARIBE, L.; HARMS, W.; STÖHLKER, U.; FIEDERLE, M.: Spectroscopic Environmental Radiation Monitoring with (Cd,Zn)Te Detectors. Joint International Workshop on Off-site Gamma Dose Rate and Ground Contamination Measurements, 2013

DAVYDOVSKAYA, P.; PENTYALA, V.; HUSSEIN, L.; POHLE, R.; URBAN, G.: Work Function Based Gas Sensing with Benzene Tricarboxylate Linked Metal Organic Frameworks - a Comparison Study., 2013

DISCH, C.: Drift Time Dependent Interaction Depth Correction in Coplanar Grid Detectors. IEEE NSS, MCI & RTSD 2013, 2013

FERRO, D. C.; PONTES, J. F.; PEREIRA, F. V.; OSORIO-MADRAZO, A.; LABORIE, M.-P.; THIRÉ, R. M.: Effect of addition of nanocellulose on chitosan/silver nanoparticles membranes. MRS Meeting, 2013

GARCIA-MARRERO, D. E.; GLASSER, W.; OSORIO-MADRAZO, A.; PIZZI, T.; LABORIE, M.-P.: Poly-flavonoids derivatives as potential sustainable bio-based building blocks. TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, 2013

GILLIG, C.; TONHAUSER, C.; WILMS, D.; FREY, H.; FRIEDRICH, C.: Linear vs hyperbranched polymers including hydrogen bonds: Is there a difference in thermorheological properties? AERC - Annual European Rheology Conference, Leuven, Belgien, April 2013

GILLIG, C.; TONHAUSER, C.; WILMS, D.; FREY, H.; FRIEDRICH, C.: Rheological differences of interacting linear and hyperbranched polymers in melt. Annual Meeting of the German Rheological Society, Nürnberg, July 2013

GILLIG, C.; TONHAUSER, C.; WILMS, D.; FREY, H.; FRIEDRICH, C.: Rheological fingerprint of hyperbranched polymers in comparison to linear polymers. IRTG Summer School, Middelwihr, September 2013

GILLIG, C.; TONHAUSER, C.; WILMS, D.; FREY, H.; FRIEDRICH, C.: Thermorheological properties of associating polymers with varying branching density. IRTG Discussion Meeting on Polymer Interfaces, Schluchsee, April 2013

HAAS, C.; SCHÜTT, S.; VOGT, A.; THOMANN, Y.; KIRSTE, L.; BENZ, K. W.; FIEDERLE, M.: MBE- ϵ -Wachstum und Charakterisierung von In₂O₃ und In₂O₃:Sn auf YSZ(111). DKT (Deutsche Kristallzüchtungstagung), Campus der Technischen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), 2013

HAMANN, E.; CECILIA, A.; ZWERGER, A.; FAULER, A. T. O.; TYAZHEV, A.; SHELKOV, G.; GRAAFSMA, H.; BAUMBACH, T.; FIEDERLE, M.: Characterization of photon counting pixel detectors based on semi-insulating GaAs sensor material., 2013

HELD, A.; WALTER, M.: Dichtefunktionaltheorie mit Lösungsmittel: Stabilisierung von protoniertem Merocyanin in DMSO. 22. Internes FMF-Kolloquium, 79859 Schluchsee, Germany, October 2013

HELD, A.; HASSAN, M.; WALTER, M.: Implementation and first Applications of a Continuum Solvent Model for the DFT Package GPAW. DPG-Fruehjahrstagung der Sektion AMOP (SAMOP), 2013

JOSE, J. M.; CERMAK, P.; STEKL, I.; SHITOV, Y. A.; RUKHADZE, E. N.; RUKHADZE, N. I.; BRUDANIN, V. B.; FIEDERLE, M.; FAULER, A.; LOAIZA, P.: Pixel detectors in double beta decay experiments, a new approach for background reduction., 2013

KADUWAL, D.; ZIMMERMANN, B.; WÜRFEL, U.: Roll to Roll Processable ITO-Free Laminated Concept for Organic Photovoltaic. Next Generation Organic Photovoltaics Conference, June 2013

KOHLSTÄDT, M.; GREIN, M.; REINECKE, P.; KROYER, T.; ZIMMERMANN, B.; WÜRFEL, U.: Inverted ITO- and PEDOT:PSS-free polymer solar cells with high power conversion efficiency. 5th International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics, May 2013

KOHLSTÄDT, M.: Roll-to-Roll processing of ITO-free inverted organic solar cells. Research & Industry Forum on Organic Photovoltaics 2013, November 2013

KROSSING, I.: Absolute Bronsted-Azidität: Vom Konzept zur Anwendung in Supersäuren., Berlin, FRG, June 2013

KROSSING, I.: Chemistry with Weakly Coordinating Anions., Edinburgh, GB-SCT, July 2013

KROSSING, I.: Ionische Flüssigkeiten als Elektrolyte für Superkondensatoren: Limitierungen und Chancen. Rundgespräch „Supercap“, Dresden, FRG, January 2013

KROSSING, I.: Neues zur Chemie mit schwach koordinierenden Anionen: von der Direktfluorierung zum Phosphorkation., Berlin, FRG, June 2013

KROSSING, I.: Novel Main Group Clusters with Weakly Coordinating Anions. ChemComm/Dalton Transactions Symposium, Regensburg, FRG, March 2013

KROSSING, I.: Von der Chemie mit Schwach Koordinierenden Anionen zur Absoluten Bronsted Azidität...! AC Kolloquium, München, FRG, January 2013

KROSSING, I.: Wie das Anion dem Kation hilft ...! Subvalente Gruppe 13 Chemie, Brønsted Supersäuren und noch mehr., Münster, FRG, November 2013

LABORIE, M.-P.; REINIATI, I.; OSMAN, N.; MCDONALD, A.: Modeling the molecular-scale behavior of wood polymers during heat compression of hybrid poplar: impact on bulk wood viscoelastic and physical responses. IUFRO International Conference, Memowood, Oct. 1-4., Nancy, France, 2013

LACOSTE, C.; GARCIA-MARRERO, D. E.; PIZZI, A.; LABORIE, M.-P.: Tannin-based foams: innovation in building insulation. World Congress Construmat, 2013

MAO, J.; OSORIO-MADRAZO, A.; LABORIE, M.-P.: Novel preparation route for cellulose nanowhiskers. 244rs ACS Annual Meeting Cellulose and Renewable Materials Div., 2013

MAO, J.; OSORIO-MADRAZO, A.; LABORIE, M.-P.: Optimization of the production of cellulose nanowhiskers from wood pulp fibres by means of an ionic liquid/water system. TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, 2013

MAO, J.; BARCELLA, L.; OSORIO-MADRAZO, A.; LABORIE, M.-P.: Swelling Behavior of Wood Pulp Fibres in an Acidic Ionic Liquid (IL)/Water Systems. TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, 2013

MÜLHAUPT R.: Functionalized graphenes and graphene dispersions for advanced materials., Firma Solvay NOH Brüssel, 2013

OSTERBERG, N.; ARAVINDALOCHANAN, K.; KIENINGER, J.; URBAN, G.; WEYERBROCK, A.: Development and Evaluation of an Electrochemical Nitric Oxide Sensing On-Chip Cell Culture System for Measurement of Pericellular NO in Glioma Cell Cultures., 2013

PENTYALA, V.; DAVYDOVSKAYA, P.; POHLE, R.; URBAN, G.: Work Function Based Gas Sensing with Luminescent Metal-Organic Frameworks., 2013

PICHOTKA, M.; PROCZ, S.; MIX, M.; FIEDERLE, M.: Iterative Cone-Beam Reconstruction for Medipix-Detectors. Medipix Meeting, Freiburg, 2013

PICHOTKA, M.; PROCZ, S.; MIX, M.; FIEDERLE, M.: New Algorithms for Spectroscopic CT-Imaging. FMF Kolloquium, Schluchsee, 2013

PICHOTKA, M.; PROCZ, S.; LUEBKE, J.; MIX, M.; FIEDERLE, M.: Rekonstruktionsalgorithmen für Medipix-Mikro-CTs. 44. Jahrestagung Deutsche Gesellschaft für Medizinische Physik, Köln, 2013

POGODINA, N.; GILLIG, C.; BODENDORFER, S.; KERSCHER, B.; JACOB, C.; FRIEDRICH, Ch.: Structure and dynamics of novel hyperbranched polymeric ionic liquids. Annual European Rheological Conference, Leuven, April 2013

RASTOGI, V.; TAHERI, H.; SAMYN, P.: A novel production method for hydrophobized microfibrillated cellulose. 4th International Conference of Biodegradable and Biobased Polymers (Biopol), 2013

REINHARDT, J. P.: Elektrolumineszenzmessungen zur Bestimmung der Ladungsträgerselektivität von Elektroden in organischen Solarzellen. FMF-Kolloquium 2013, October 2013

REINHARDT, J. P.; GREIN, M.; WÜRFEL, U.: Evaluating the Selectivity of Electrode Systems with Electroluminescence Measurements. EU PVSEC 2013, October 2013

ROY, U. N.; BOLOTNIKOV, A. E.; CAMARDA, G. S.; CUI, Y.; HOSSAIN, A.; YANG, G.; JAMES, R. B.; FAULER, A.; FIEDERLE, M.; SOWINSKA, M.; HENNARD, G.; SIFFERT, P.: Growth and characterization of CdTeSe for room-temperature radiation detector applications., September 2013

SAMYN, P.; TAHERI, H.: Rheology and stability of waterborne nanoparticle dispersions for paper coating. 85th Annual Meeting of the Society of Rheology, 2013

SAMYN, P.: Sustainable interface engineering for polymer-wood composites based on bio-inspired nanomaterials. International Conference on Wood Adhesives, 2013

SAPKOTA, S. B.; FISCHER, M.; ZIMMERMANN, B.; WÜRFEL, U.: Analysis of the degradation mechanism of organic solar cells under UV radiation. E-MRS 2013 Spring Meeting, May 2013

SCHUETT, S.; VOGT, A.; HAAS, C.; FISCHER, F.; FEYRER, J.; FIEDERLE, M.: Direct Deposition of Thick Polycrystalline CdTe Films on the Medipix3 Readout Chip. IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference and Workshop on Room-Temperature Semiconductor X-Ray and Gamma-Ray Detectors, 2013

SCHUHMANN, M.; BRINKER, A.; FRIEDRICH, C.: 11. Fish meal replacement by plant protein substitution and guar gum addition in trout feed: Effects on faeces stability and rheology. FMF-Kolloquium, Schluchsee, 2013

SPECK, T.; SPECK, O.; MASSELTHER, T. o.; BOHN, H.; MÜLHAUPT, R.: Plants as concept generators for biomimetic self-healing and self-adaptive materials, structures and surfaces., 2013

STERZIK, V.; BOHNERT, M.; BELENKI, L.; LIEHR, A.; RATAJCZAK, C.; WÜLKER, M.: Ein Roboter für automatisierte Reihemessungen an Leichenhaut. 92. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Rechtsmedizin, 2013

TAHERI, H.; COVAS, J. A.; SAMYN, P.: Effect of temperature and drawing ration on the mechanical properties of polypropylene monofilaments. 29th International Conference of the Polymer Processing Society, 2013

TAHERI, H.; RASTOGI, V.; SAMYN, P.: Production and rheology of microfibrillated cellulose (MFC) dispersions under different homogenization conditions. 4th International Conference of Biodegradable and Biobased Polymers (Biopol), 2013

TAHERI, H.; FRIEDRICH, C.; STANSSENS, D.; SAMYN, P.: The Effect of Temperature on Rheological Characteristics of Aqueous Nanoparticle Dispersion. Annual European Rheology Conference, 2013

TAHERI, H.; COVAS, J. A.; SAMYN, P.: The rheological characteristics of pure and palm-oil filled organic nanoparticle dispersions. 29th International Conference of the Polymer Processing Society, 2013

TOERI, J. R.; OSORIO-MADRAZO, A.; HILLEBRECHT, H.; LABORIE, M.-P.: Chitosan derivatives nanoparticles for removal of toxic metal ions from industrial wastewater. TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, 2013

TYAZHEV, A.; BUDNITSKY, D.; MOKEEV, D.; NOVIKOV, V.; ZARUBIN, A.; TOLBANOV, O.; SHELKOV, G.; HAMMANN, E.; FAULER, A.; FIEDERLE, M.; PROCZ, S.: GaAs Pixel Detectors., 2013

VOGT, A.; SCHÜTT, S.; FISCHER, F.; FIEDERLE, M.: Direktabscheidung dicker polykristalliner CdTe Schichten auf den Medipix Readout Chip. DKT (Deutsche Kristallzüchtungstagung), Campus der Technischen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), 2013

WINTER, H.; HOFMANN, N.; ABUSHAMMALA, H.; ROJAS, O. J.; LABORIE, M. P.: Influence of residual lignin and specific surface of nanocellulose fillers on urea-formaldehyde bonding of wood. TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials; KTH, Stockholm; Sweden, 2013

WÜRDEMANN, R.; WALTER, M.: From the dimer to bulk - Chromium bonding revisited. DPG-Frühjahrstagung der Sektion AMOP, Hannover, FRG, March 2013

WÜRDEMANN, R.; MEIER, J.: Manage your data with open source tools. Internes FMF-Kolloquium, Schluchsee, FRG, October 2013

WÜRFEL, U.: Differences and Similarities in the Impact of Traps and Doping on the Performance of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells: a Theoretical Study. Next Generation Organic Photovoltaics Conference, June 2013

WÜRFEL, U.: Identifying the Selectivity of Contacts in Organic Solar Cells by Electroluminescence and Modeling. MRS Spring Meeting, April 2013

YURCHENKO, O.; XAVIER, D.; SUSHANK, S.; HUSSEIN, L.; OLCAYTUG, F.; URBAN, G.: Study of the Influence of the Morphology of the Nanostructured Carbon on Performance of Supercapacitors., 2013

ZENIEH, D.; BAJWA, A.; OLCAYTUG, F.; URBAN, G.: Parylene-C Thin Film For Biocompatible Encapsulations With Very Strong Adhesion And Superior Barrier Properties., 2013

ABSCHLUSSARBEITEN

ALARIBE, L.: Development of SrI₂:Eu²⁺ - Scintillators for Gamma Ray Spectroscopy and High Resoluton X-Ray Imaging. Freiburg: FMF - Freiburger Materialforschungszentrum, Doktorarbeit (2013)

APPEL, A.-K.: Funktionalisierte Graphene aus Graphit und Kohlenstoffhybride für Polyurethan-Nanocomposite. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Doktorarbeit (2013)

BÄHR, M.: Isocyanatfreie Polyurethane auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen und Kohlenstoffdioxid. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Doktorarbeit (2013)

BRODT, D. M.: Einfluss von Kristallisationseigenschaften auf die Oberflächenbeschaffenheit von Polyamid 6. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Bachelorarbeit (2013)

BURHENNE, L.: Fixed bed biomass gasification. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Doktorarbeit (2013)

DILL, A.: Einfluss unterschiedlicher kohlenstoffhaltiger (Nano-) Füllstoffe auf die Eigenschaften von schlagzähmodifiziertem Polypropylen. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Bachelorarbeit (2013)

DISCH, C.: Entwicklung von großvolumigen CdTe- und (Cd,Zn)Te-Detektorsystemen. Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften(2013)

FABRITIUS, M.: Funktionale Formgebung durch zwei- und dreidimensionalen Druck von Graphendispersionen. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Doktorarbeit (2013)

FISCHER, M. A.: Untersuchung organischer Solarzellen mit numerischen Simulationen und CELIV. Freiburg, Germany: Fakultät für Mathematik und Physik der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau / Freiburger Materialforschungszentrum(2013)

FLEISCHER, M.: Polyfunktionelle, cyclische Carbonate und isocyanatfreie Polyurethane auf Basis nachwachsender Rohstoffe und CO₂. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Doktorarbeit (2013)

GAMP, K.: „High Speed POM“: Additive zur Steigerung der Fließfähigkeit und Graphen-Nanofüllstoffe für Polyoxymethylen. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Doktorarbeit (2013)

GÜNTHER, F.: Ontogenie und Funktionsmorphologie des Haftsystems von Passiflora discophora. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Bachelorarbeit (2013)

HAMACHER, M.: Funktionelle Morphologie und Biomechanik von Hoftüpfeln mit runden Torus und Porus bei Picea abies und Abies alba. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Bachelorarbeit (2013)

HOFFMAN, N.: Wood adhesives reinforced with nanocellulose. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Masterarbeit (2013)

JAHANSHAH, K.: Reversible Crystallization and Dissolution of Poly(γ -benzyl L-glutamate) in Thin Film Solutions via Addition and Removal of a Nonsolvent. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Doktorarbeit (2013)

KERSCHER, B.: Nanostrukturierte polyionische Flüssigkeiten auf Basis hypervverzweigter Polyoxetane als Transporter, Dispergiermittel und Hybridmaterialien. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Doktorarbeit (2013)

LAULE, S.: Zusammenhang zwischen Morphologie der Füllstoffphase und thermorheologischen Eigenschaften der Komposite Carbon black und Spherglass 5000 in Polystyrol. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Diplomarbeit (2013)

SCHMAUDER, K.: Selbstreparatur von Pflanzenfasern: Anatomie und Biomechanik. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Bachelorarbeit (2013)

SCHMIDT, S.: Cyclische Carbonate auf Basis von Butadien und Sorbitol für biobasierte isocyanatfreie Polyurethane. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Diplomarbeit (2013)

SCHÖTTNER, T.: Mikroskopische Analyse poröser Oberflächenschichten aus der Natur. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Bachelorarbeit (2013)

STELZL, F. F.: 2-dimensionales Donator/Akzeptor-Modell für organische Solarzellen und experimentelle Untersuchungen mittels Nanoelektroden. Freiburg, Germany: Fakultät für Mathematik und Physik der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau / Freiburger Materialforschungszentrum, Doktorarbeit (2013)

TRENKLE, S.: Styrol-Butadien-Nanokomposite mit Graphen und anderen kohlenstoffbasierten Füllstoffen. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Doktorarbeit (2013)

VIELHAUER, M.: Isotaktisches Polystyrol und teilkristalline POSS Hybridmaterialien. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Doktorarbeit (2013)

WALTER, L.: Funktionelle Morphologie der karnivoren Gleitfallenpflanze *Cephalotus follicularis*. Freiburg: Freiburger Materialforschungszentrum, Bachelorarbeit (2013)

PATENTE

FAULER, A.;DISCH, C.;ZWERGER, A.;DAMBACHER, M.;FIEDERLE, M., DETECTOR AND METHOD FOR DETECTING IONIZING RADIATION, US 13/684,285, US20130134317 A1, (30-5-2013)

HASHAIKEH, R.;ABUSHAMMALA, H., Cellulosic Gel Material As A Pharmaceutical Excipient, 13/228,168, US20130064892 A1, (14-3-2013)

KROSSING, I.;ALVAREZ, L.;EIDEN, P.;ROHDE, M.;BITGÜL, F., ZEE20130115, EP13177155

KROSSING, I.;ALVAREZ, L.;EIDEN, P.;ROHDE, M.;BITGÜL, F., ZEE20130423, EP13177159

KROSSING, I.;EIDEN, P.;SANDER, M.;REININGER, S., ZEE20131114

MÜLHAUPT, R.;THIELBEER, F., ZEE20130613

TÖLLE, F. J.;FABRITIUS, M.;MÜLHAUPT, R., Graphendispersionen, DE102011109457.5, DE102011109457.5, (7-2-2013)

Impressum

Freiburger Materialforschungszentrum

Redaktion: Dr. Stefanie Meisen
Dipl.Ing.(FH) Leonhard Falk

Bibliografie: Dipl. Phy. Rolf Würdemann

Druck: Druckerei R. Heizler Freiburg