



Dipl.-Ing. Olivia Amelie Moser

## **Herstellung funktioneller dünner Schichten**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktorin der Technischen Wissenschaften

eingereicht an der Technischen Universität Graz

Betreuer: Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Robert Saf

Institut für Chemische Technologie von Materialien (ICTM)

Graz, Oktober 2011

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtliche und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....  
(Unterschrift)

## Statutory Declaration

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....  
date

.....  
(signature)

Man muss das Unmögliche versuchen, um das Mögliche zu erreichen.  
(Hermann Hesse)

Für meine Eltern

## Danksagung

Meine Dissertation entstand am Institut für Chemische Technologie von Materialien an der Technischen Universität Graz. Viele Personen haben mich während dieser Arbeit begleitet und so zum Gelingen beigetragen. Mein herzlicher Dank gilt ...

... Robert Saf für die Betreuung der Arbeit, die anregenden Diskussionen, die Unterstützung und das Vertrauen in mich.

... Franz Stelzer für die Möglichkeit diese Arbeit durchzuführen und die finanzielle Unterstützung.

... Colin God für die sehr gute, geduldige Zusammenarbeit und seine Freundschaft.

... dem gesamten Institut für Chemische Technologie von Materialien, im Speziellen Karin, Dorith und David für das entspannte und nette Arbeitsklima.

... Conny, Andrea, Steffi, Laura und Liane, sowie Eli und Nadja für die lustigen und lebensnotwendigen Kaffeepausen, Gespräche und eure Freundschaft.

... Maria, Sonja, Carmen, und Lisi für eine aufregende und abwechslungsreiche Zeit.

... meiner Familie für die mentale Unterstützung und die Möglichkeit meinen Weg zu gehen.

... Harri dafür, dass er mein Göttergatte ist.

## Kurzfassung

Schwerpunkt der Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung funktioneller Schichten unter Verwendung von einer elektrostatisch unterstützten Sprühmethode. Das Interesse galt insbesondere der Verwendung von kommerziell erhältlichen Materialien. Diese sollten zu dünnen Filmen verarbeitet werden, die auf Grund ihrer Morphologie spezielle Funktionen erfüllen können. Einerseits sollten Polymerfilme und -systeme aufgebaut werden, die thermisch irreversibel geschaltet werden können, wobei sich insbesondere optische Eigenschaften ändern sollten. Andererseits sollten dünne anorganische Schichten hergestellt und untersucht werden, die einen Beitrag zur Verbesserung von Akkumulatoren leisten können.

Zu Beginn wurde die verwendete Versuchsanlage weiterentwickelt. Hauptaugenmerk galt der Kontrolle des Gasflusses in der Anlage – insbesondere zwischen elektrostatischen Linien und dem auf einem Positioniertisch befindlichen Substrat. Anschließend erfolgte im Rahmen von Serienversuchen die Ermittlung und Optimierung relevanter experimenteller Parameter.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung dünner Polymerfilme und -systeme, die thermisch irreversibel geschaltet werden können. Der Aufbau erfolgte mit makroporösen Polymethylmetacrylat (PMMA) und Polyethylenglykol (PEG) Filmen. Es konnte gezeigt werden, dass die so hergestellten Systeme durch Erhitzung ihre optischen Eigenschaften verändern. Über das Molekulargewicht der PEG Filme konnte die Schalttemperatur gezielt beeinflusst werden. Weiters wurden alternative Systeme untersucht, z.B. Filme mit makroporösem Celluloseacetat (CA), und reaktive Mehrschichtsysteme.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden dünne anorganische Filme hergestellt und danach charakterisiert. Mit diesen Filmen konnte eine enorme Steigerung der Kapazität und Zyklenstabilität von Lithium-Ionen Batterien erreicht werden.

## Abstract

Focus of the work was the preparation and characterization of functional layers using electrostatic spray deposition (ESD), particularly the use of commercially available materials. These films should have a special morphology and therefore a special functionality. The main interest was in two areas. On the one hand, polymer films and systems should be built, which can be switched thermally irreversible, in particular optical properties should change. On the other hand, inorganic thin films should be produced and characterized in order to improve accumulators.

At the beginning the used experimental apparatus has been further developed. Main attention has been paid to the control of the gas flow in the system - in particular between electrostatic lenses and the positioning table where the substrate is located on. Then the relevant experimental parameters were identified and optimized within a series of tests.

The first part of the work deals with the preparation of thin polymer films and systems, which can be switched thermally irreversible. The systems were built up using macro porous polymethylmetacrylat (PMMA) and polyethylene glycol (PEG) films. It was shown that the produced systems change their optical properties due to heating. The control of the switch temperature was varied by the molecular weight of used PEG. Furthermore, alternative systems have been studied, e.g. films with macro porous cellulose acetate (CA), and reactive multilayer systems.

In the second part of the experiments thin inorganic layers were prepared. The produced layers caused a tremendous increase of cycle stability and capacity of lithium-ion batteries.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Elektrostatisch unterstützte Versprühung von Flüssigkeiten</b> .....	<b>11</b>
2.1	Grundlagen .....	11
2.2	Vorgänge während des Elektrosprayprozesses.....	11
2.3	Modi des Elektrosprayprozesses .....	13
2.4	Der Taylor-Kegel Modus .....	14
2.5	Verwandte Methoden .....	17
2.5.1	Elektroeinkapselung .....	17
2.5.2	Elektrospinning .....	18
2.6	Anwendung des Elektrosprays für die Verarbeitung funktioneller Materialien .....	21
<b>3</b>	<b>Weitere Methoden zur Herstellung dünner poröser Filme</b> .....	<b>23</b>
3.1	Spin coating .....	23
3.2	Chemical und Physical Vapour Deposition .....	24
3.3	Drucktechniken .....	27
3.3.1	Ink-Jet Printing - Tintenstrahldruck .....	27
3.3.2	Rapid Prototyping Techniken .....	28
3.4	Templating Techniken.....	29
3.4.1	Replikationstechniken.....	29
3.4.2	Breath Figure templating .....	31
3.4.3	Temperatur- bzw. Lösungsmittelinduzierte Phasentrennung.....	34
3.5	Nanosphere Lithography .....	36
<b>4</b>	<b>Anwendungen von porösen Polymerfilmen</b> .....	<b>37</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>41</b>
5.1	Charakterisierungsmethoden, Hilfsmittel, Chemikalien.....	41
5.1.1	Optische Mikroskopie .....	41
5.1.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	42
5.1.3	Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	42
5.1.4	UV-VIS Spektroskopie .....	43
5.1.5	Infrarotspektroskopie (IR) .....	44
5.1.6	Cyclovoltammetrie (CV).....	45
5.1.7	Geräte und Hilfsmittel .....	45
5.1.8	Chemikalien und Substrate .....	46
5.2	Apparativer Aufbau .....	47

5.3	Allgemeines zur Durchführung der Experimente .....	50
5.4	Versuchsparameter .....	52
5.4.1	Polymerfilme für thermisch irreversibel schaltende optische Systeme.....	52
5.4.1.1	Vorversuche mit PEG .....	52
5.4.1.2	Herstellung von porösen PMMA-Filmen .....	53
5.4.1.3	PMMA-PEG Doppelschichten.....	55
5.4.1.4	CA-PEG Doppelschichten.....	58
5.4.1.5	Modifizierte PEG Filme .....	59
5.4.2	Funktionelle Filme für Lithium-Ionen Batterien.....	60
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>61</b>
6.1	Polymerfilme für thermisch irreversibel schaltende optische Systeme .....	61
6.1.1	Vorversuche mit PEG.....	62
6.1.2	Herstellung von porösen PMMA-Filmen .....	68
6.1.3	PMMA-PEG Doppelschichten .....	71
6.1.3.1	Einfluss der Schichtdicke des PEG Films .....	75
6.1.3.2	Einfluss des Molekulargewichts des PEG Films .....	77
6.1.4	CA-PEG Doppelschichten .....	82
6.1.4.1	Einfluss der mittleren Schichtdicke des CA Films bzw. des PEG Films ..	85
6.1.5	Modifizierte PEG Filme.....	87
6.2	Funktionelle Filme für Lithium-Ionen Batterien .....	95
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>100</b>
<b>8</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>103</b>
8.1	Detailskizzen der verwendeten Apparatur .....	103
8.2	Abkürzungsverzeichnis .....	106
8.3	Abbildungsverzeichnis .....	108
8.4	Tabellenverzeichnis.....	110
8.5	Literaturverzeichnis.....	111
8.6	Curriculum Vitæ .....	123



## 1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten konnte eine starke Zunahme des Interesses für die grundlegende Natur von Materialien beobachtet werden. Dies ermöglichte effiziente Weiterentwicklungen von bestehenden und neuen Materialien. Große Fortschritte gelangen in Bereichen wie z.B. biologischer und elektroaktiver Materialien, aber auch bei klassischen Systemen, wodurch neue Anwendungsgebiete und Herstellungsmethoden eröffnet wurden. Kontrolliert dünne Filme auf unterschiedlichen Oberflächen herzustellen, und auch Dünnschichttechniken speziell für den Elektronik-Bereich, wurden optimiert.

Oberflächen mit genau definierten funktionellen Eigenschaften gewinnen immer mehr an Bedeutung. Insbesondere sind Materialien mit multifunktionellem Charakter im Bereich von industriellen Bauteilen und technischen Textilien gefragt. Auch der Einsatz von multifunktionalen Oberflächen in der Architektur ist ein präsenes Thema, z.B. für die Herstellung von flexiblen Solarmodulen und deren Einsatz an Fassaden wurde auf Grund von speziellen Dünnschichttechniken zugänglich. Die Art der Herstellung der angesprochenen funktionellen Oberflächen ist neben den Materialien der wichtigste Faktor auf dem Weg zu neuen innovativen Werkstoffoberflächen.

Dünnschichttechniken spielen folglich auch eine immer wichtigere Rolle bei der Verarbeitung von funktionellen Materialien. Die Art und Weise wie diese Materialien verarbeitet werden, ist ebenso wichtig wie die chemische Struktur die sie aufweisen, vor allem wenn mehrere Materialien kombiniert werden, um neuartige Eigenschaften zu erreichen. Heutzutage gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten dünne Filme herzustellen, aber jede Methode hat ihre Vor- und Nachteile, z.B. die Vermischung von mehreren Filmen aus Polymeren mit vergleichbarer Löslichkeit miteinander bei Lösungsmittel basierenden Techniken oder die Verwendung von teuren Vakuum-Techniken.

Eine der oben erwähnten Dünnschichttechniken ist die elektrostatisch unterstützte Versprühung von Flüssigkeiten. Es ist eine sehr vielseitige Methode zur Herstellung von dünnen Filmen. Vorteil dieser Technik ist das Arbeiten bei atmosphärischen Bedingungen, und somit besteht keine Notwendigkeit einer Glovebox-Technologie. Es kann eine Vielzahl von Materialien/chemischen Verbindungen verarbeitet werden. Durch die Aufbringungsmethode werden weder das Substrat noch das abgeschiedene Material beeinträchtigt. Weitere Vorteile dieser Technik sind neben der hohen Abscheidungseffizienz

und den einfachen Aufbau<sup>1</sup>, auch die Möglichkeit der Kontrolle der Morphologie der hergestellten Filme.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung funktioneller Schichten, wobei das Interesse insbesondere der Verwendung von kommerziell erhältlichen Materialien galt. Diese sollten durch eine elektrostatisch unterstützte Sprühmethode zu dünnen Filmen verarbeitet werden, die auf Grund ihrer Morphologie spezielle Funktionen erfüllen können. In Kapitel 2 werden zuerst die grundlegenden Prinzipien und das breite Anwendungsgebiet des Elektrospray Prozesses vorgestellt. Danach werden in Kapitel 3 und 4 ausgewählte andere Methoden zur Herstellung von dünnen porösen Filmen und deren wissenschaftliche und industrielle Anwendungen präsentiert.

Im experimentellen Teil der Arbeit in Kapitel 5 wird die Weiterentwicklung der Versuchsanordnung, die bis dahin nur für die Herstellung von sehr dünnen Filmen im Nanometerbereich verwendet wurde, näher beschrieben. Dazu wird speziell auf die Kontrolle des Gasflusses und die verwendete Kapillare näher eingegangen.

In Kapitel 6.1 werden die Ergebnisse zur Herstellung von irreversiblen thermisch gesteuerten optischen Schaltern vorgestellt und näher erläutert. Hierfür wird eine Doppelschicht durch elektrostatisch unterstützte Versprühung hergestellt, welche sich aus einem makroporösen Polymethylmetacrylat (PMMA) Film als Trägerschicht und einen Polyethylenglykol (PEG) Film zusammensetzt. Durch Erhitzen kommt es zur Änderung der Lichtdurchlässigkeit dieser Doppelschicht. Zusätzlich werden auch funktionelle Schaltsysteme aus mehreren Schichten präsentiert, bei denen chemische Reaktionen durch das Schmelzen der Polymerschichten induziert werden. Die Ergebnisse zum zweiten Teil der Arbeit betreffend die Verwendung der Elektrospray-Abscheidung zur Kapazitätssteigerung von Lithium-Ionen Batterien werden in Kapitel 6.2 gezeigt. Mit einem Schutzfilm modifizierte Elektroden werden erzeugt. Dadurch wird eine deutliche Steigerung der Kapazität und Zyklenstabilität erzielt.

Abschließend fasst Kapitel 7 die experimentellen Ergebnisse und theoretischen Vorhersagen zusammen, macht die Bedeutung der vorliegenden Arbeit deutlich und zeigt offene und unbeantwortete Fragen auf.

## 2 Elektrostatisch unterstützte Versprühung von Flüssigkeiten

### 2.1 Grundlagen

Die elektrostatisch unterstützte Versprühung von Lösungen oder Flüssigkeiten wird im Allgemeinen als Elektrospray bezeichnet. Bei diesem Prozess wird das Zerstäuben der Lösung durch ein elektrisches Feld induziert und resultiert in einem feinen Spray mit geladenen Tröpfchen. Das Grundschemata des Aufbaus eines Elektrosprays ist in Abb. 1 gezeigt. Die zu versprühende Lösung wird durch eine Kapillare gepumpt, der elektrische Energie zugeführt wird. Dies geschieht durch Anlegen einer hohen Potentialdifferenz zwischen Sprühkapillare und Gegenelektrode. Die Energie dient einerseits zum Zerstäuben und andererseits zur Aufladung der entstandenen Tröpfchen.

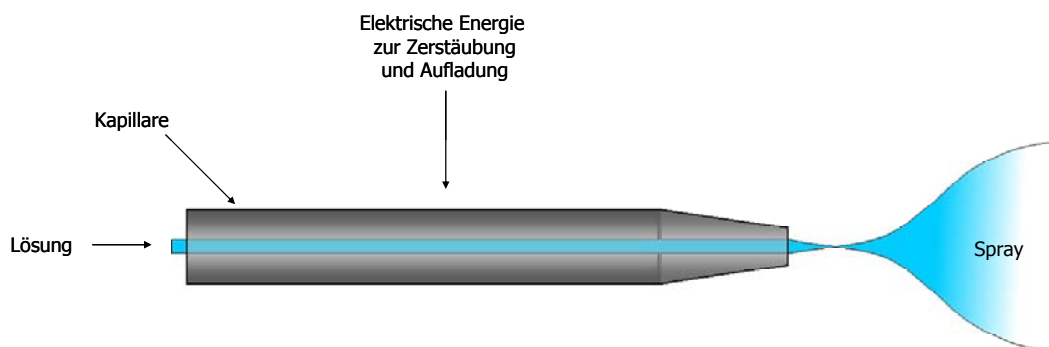


Abb. 1: Schematische Darstellung der elektrostatisch unterstützten Versprühung von Flüssigkeiten<sup>2</sup>

### 2.2 Vorgänge während des Elektrosprayprozesses

Um die Vorgänge während des Elektrosprayprozesses zu erklären, muss man den Aufbau bei der elektrostatisch unterstützten Versprühung von Flüssigkeiten genauer betrachten. Die Lösung wird durch eine Stahl- oder Glaskapillare gepumpt und auf Grund der eingebrachten elektrischen Energie wird an der Kapillarspitze die Lösung zerstäubt bzw. ein Spray erzeugt.

Den Sprayvorgang kann man grob in folgende Teilschritte gliedern (Abb. 2):

- Ausbildung eines Taylor-Konus

- Bildung eines Flüssigkeitsjets
- Zerfall des Jets unter Bildung geladener Tröpfchen, deren Größe unter anderem vom Kapillardurchmesser, Flussrate und Viskosität der Lösung abhängt (Durchmesser nm bis  $\mu\text{m}$  Bereich)
- Bildung geladener Mikrotröpfchen durch Verdampfung von Lösungsmittel
- Bildung von geladenen solvatisierten Ionen
- Bildung von (desolvatisierten) Ionen

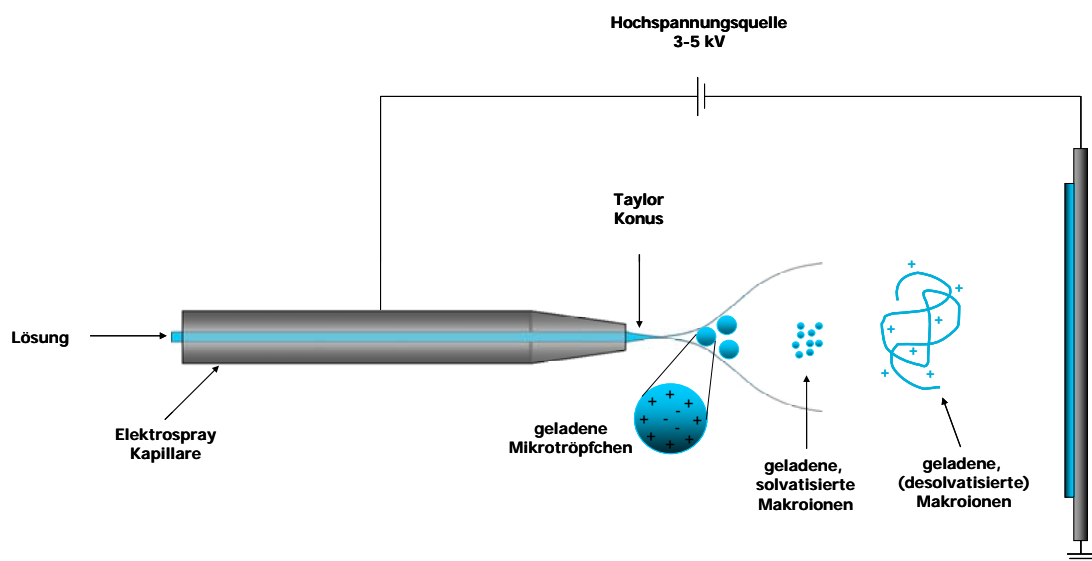


Abb. 2: Schematische Darstellung des Elektrospray Mechanismus

Um den Elektrosprayprozess zu starten, legt man zwischen der Sprühkapillare und einer vorhandenen Gegenelektrode, in dieser Arbeit wurde das Target verwendet, eine Potenzialdifferenz an. Diese muss im Bereich einiger Kilovolt (3-5 kV) liegen, damit an der Kapillarspitze (Durchmesser bis zu  $100 \mu\text{m}$ ) ein entsprechend starkes elektrisches Feld entsteht, und um in der die Kapillare durchfließenden Lösung eine Ladungstrennung zu bewirken. In dieser Arbeit wurde ausschließlich mit Potenzialdifferenzen gearbeitet, die positiv geladene Ionen zur Folge haben.

## 2.3 Modi des Elektrosprayprozesses

Wenn die verwendete Potenzialdifferenz zu niedrig oder zu hoch ist, sprich nicht im optimalen Bereich liegt, kann es zu verschiedenen anderen Spraytypen (Abb. 3) kommen, auf die im folgenden Absatz kurz eingegangen wird. Entnommen aus 3:

„Die ersten drei dargestellten Modi sind diskontinuierlich und beschreiben pulsierende Tropfenbildungsvorgänge. Der Abtropf-Modus (dripping-mode) stellt sich bei sehr geringen Spannungen ein und bewirkt lediglich ein Abtropfen der angesammelten Flüssigkeit, wobei der Tropfendurchmesser deutlich größer als der Kapillardurchmesser sein kann. Wird die Spannung weiter erhöht, so nimmt die Abtropffrequenz bis in den kHz-Bereich zu und der Tropfendurchmesser auf einige Mikrometer im Mikrotropfen-Modus (micro-dripping-mode) ab. Im Spindel-Modus (spindle-mode) wird ein Flüssigkeitsfaden emittiert, der unter Bildung zweierlei Tropfengrößen zerfällt. Dieser Vorgang wiederholt sich periodisch, wobei die Frequenz stark von der Viskosität der Flüssigkeit abhängt.

Wird eine kritische Spannung (Onset-Spannung) überschritten, so treten die kontinuierlichen Zerstäubungsmodi unter Bildung eines permanenten Flüssigkeitsfadens in Erscheinung, die auch als Kegel-Faden-Modi (cone-jet-mode) bezeichnet werden und in zahlreiche Unterformen eingeteilt werden. Der wohl wichtigste Modus für die technische Sprayerzeugung ist der Taylor-Kegel-Modus, der häufig auch als Synonym für den Kegel-Faden-Modus steht. Auf den ersten Blick scheint der Flüssigkeitskegel statisch zu sein. Tatsächlich aber herrschen starke Strömungen an der Flüssigkeitsoberfläche, die zur Emission des Flüssigkeitsfadens von der Spitze aus führen.

Neben dem Taylor-Kegel-Modus treten bei höheren Spannungen verschiedene Unterformen auf. Der chaotische Kegel-Faden-Modus (simple-jet-mode) wird durch den unkontrollierten Zerfall des Fadens in laterale Schwingungen versetzt, wobei die resultierende Tropfengröße nicht mehr eindeutig bestimmbar wird. Der chaotische Kegel-Faden-Modus kann bei Erhöhung der Flussrate in den Multi-Faden-Modus (multi-jetmode) oder in den Multi-Kegel-Faden-Modus (ramified-jet-mode) übergehen, bei dem mehrere Kegel-Emissionsquellen auftreten. Diese befinden sich bei Kapillaremitten vorzugsweise auf dem Kapillarrand (rim-emission-mode) und sind symmetrisch in gleichen Abständen angeordnet. Wird mit der angelegten Spannung die Durchbruchfeldstärke des Umgebungsgases erreicht, so treten Gasentladungen auf, die eine weitere Zerstäubung verhindern und im Extremfall eine Funkenentladung zur Folge haben können.“ (Zitat Ende)<sup>3</sup>

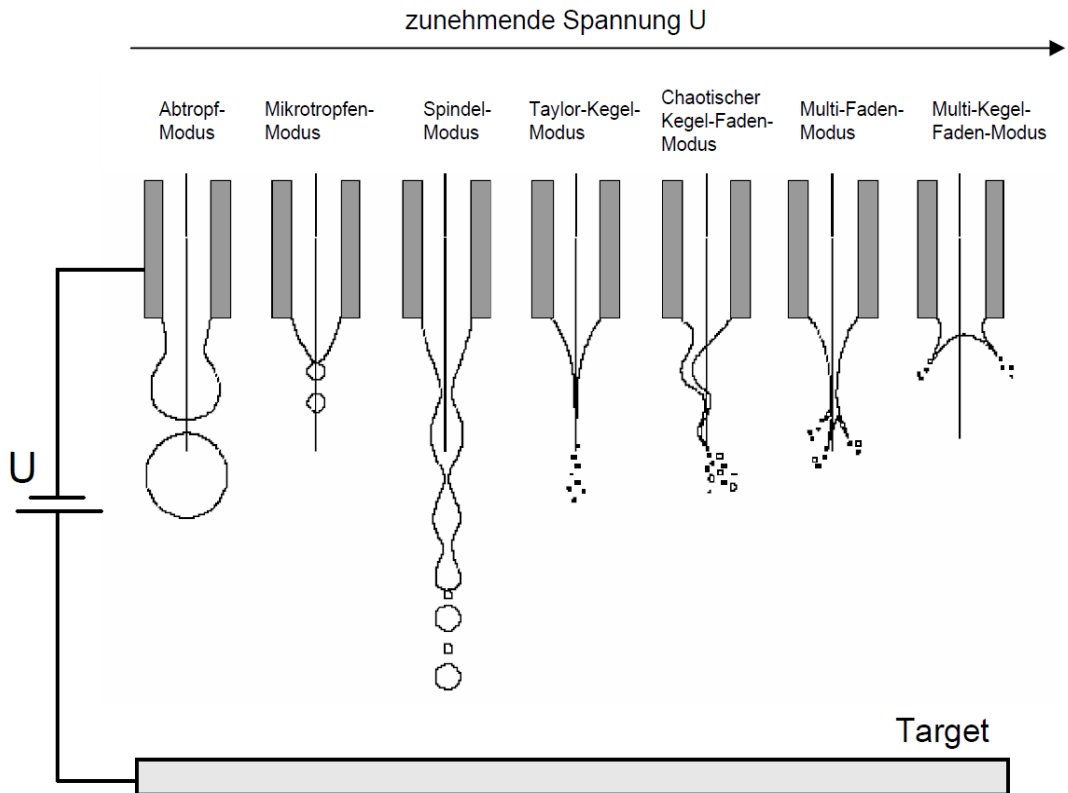
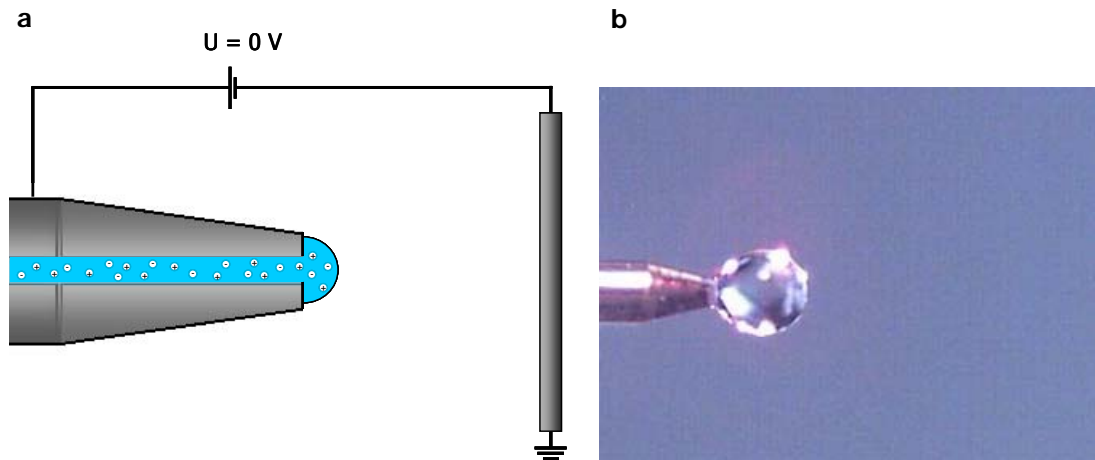


Abb. 3: Zerstäubungsformen, die bei zunehmender elektrischer Spannung auftreten<sup>3</sup>

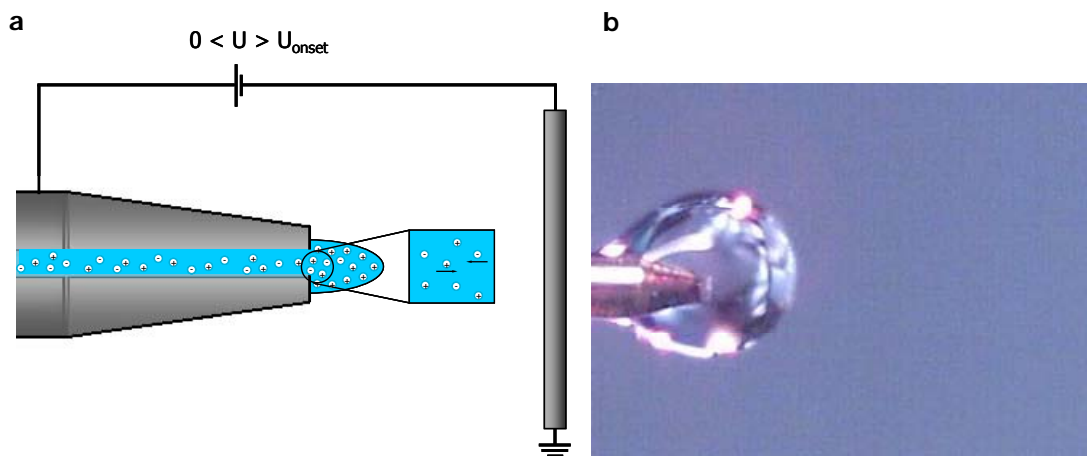
## 2.4 Der Taylor-Kegel Modus

Da der Taylor-Kegel-Modus für viele technische Anwendungen des Elektrosprays der Sprühmodus der Wahl ist, wird hier auf dessen Entstehung und die Vorgänge dahinter näher eingegangen. Zu Beginn sei keine Spannung zwischen der Sprühkapillare und der Gegenelektrode angelegt. Daher sind die Oberflächenspannung und der Druck, mit dem die Lösung durch die Kapillare gepumpt wird, die einzigen Kräfte, die auf die Flüssigkeitsoberfläche am Ende der Kapillare wirken und eine sphärische Form der Flüssigkeit hervorrufen, wie Abb. 4 dargestellt. Die in der Lösung vorhandenen freien Ladungsträger sind statistisch verteilt.



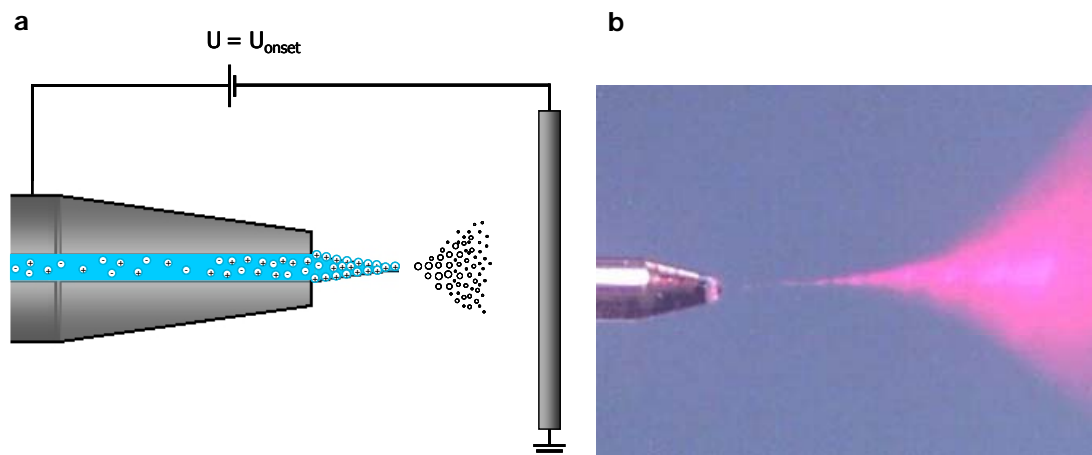
**Abb. 4:** Stufe 1 der Bildung des Taylor-Kegels  
(a) schematische Darstellung (b) Echtzeitbild

Wird eine positive Spannung – für den positiven Modus – an die zu sprühende Lösung angelegt, welche kleiner als die Onset-Spannung ist, dann kommt es zunächst zur Ausbildung einer „gespannten“ fast konischen Oberfläche der Flüssigkeit an der Grenzfläche zur Luft (Abb. 5). Diese Verformung ist das Ergebnis des Gleichgewichts zwischen elektrostatischen Kräften und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und wird mit der Laplace Gleichung berechnet. Ursache hierfür ist die Wanderung von Ladungsträgern in der Flüssigkeit aufgrund des elektrischen Feldes, das durch Anlegen der positiven Spannung an der Kapillarspitze erzeugt wurde. Positive Ladungsträger wandern zum Rand der konischen Ausbildung, negative Ladungen wandern in entgegengesetzter Richtung bis ein stationärer Zustand erreicht ist.



**Abb. 5:** Stufe 2 der Bildung des Taylor-Kegels  
(a) schematische Darstellung (b) Echtzeitbild

Wird die angelegte Spannung weiter erhöht, kommt es zu einer Verdichtung der positiven Ladungsträger an der Oberfläche, und bei einem exakten Gleichgewicht zwischen elektrostatischen Kräften und der Oberflächenspannung wird eine konische Spitze der Flüssigkeit ausgebildet, der sogenannte Taylor-Kegel<sup>4,5,6</sup> (Abb. 6). Nur ein geringe Erhöhung der angelegten Spannung führt zu einer Destabilisierung des Konus, und es treten andere unkontrollierte Kegel-Modi<sup>7,8</sup> auf.



**Abb. 6:** Stufe 3 der Bildung des Taylor-Kegels  
(a) schematische Darstellung (b) Echtzeitbild



## 2.5 Verwandte Methoden

### 2.5.1 Elektroinkapselung

Einkapseln ist ein Prozess bei dem z.B. feste Partikel oder Tropfen (Kern) mit einem anderen, festen oder flüssigen Material (Hülle) umschlossen werden. Durch die Ummantelung des Kernmaterials werden neue physikalische und chemische Eigenschaften erzeugt. Diese können über die Wahl des Materials der Hülle gesteuert werden. Der zusätzliche Einsatz von elektrostatischen Kräften, im Vergleich zu den herkömmlichen Methoden, wirkt sich positiv auf die Effizienz der Einkapselung aus und wird als Elektroinkapselung bezeichnet. In Abb. 7 sind die verschiedenen Umsetzungsmöglichkeiten zur Elektroinkapselung dargestellt. Diese Technik wird unter anderem zur Herstellung von Nanocomposit Materialien<sup>9</sup>, zum Verkapseln von Zellen in der Biotechnologie, oder für pharmazeutische Produkte wie Wirkstoffe bzw. Antikörper, verwendet.

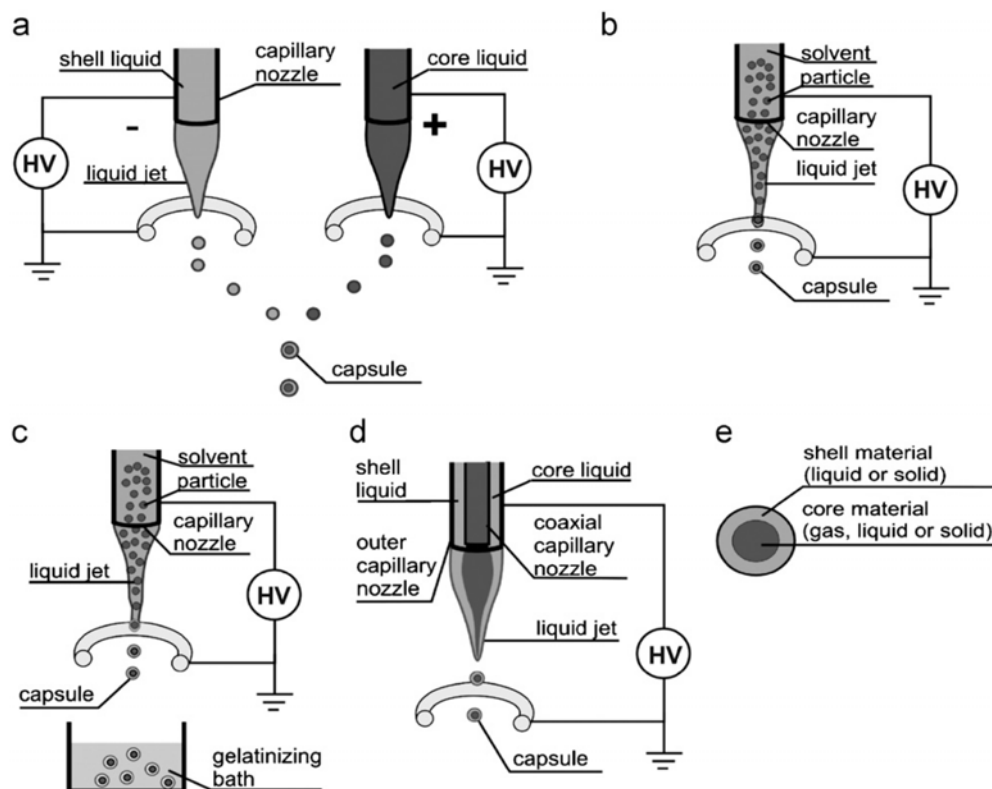


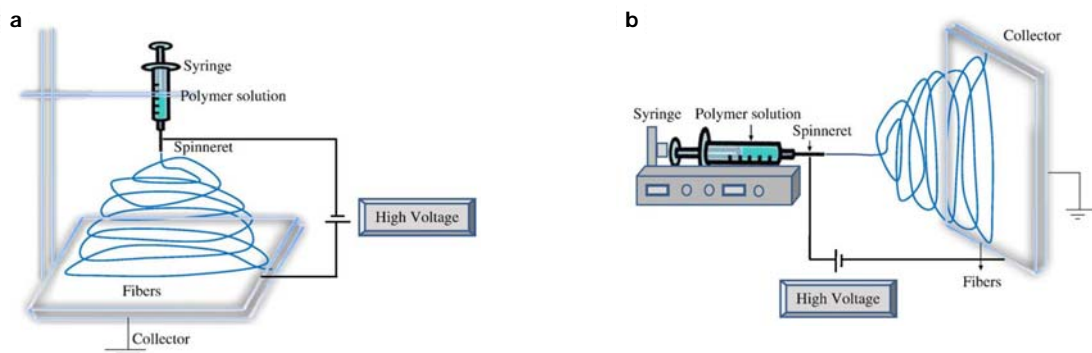
Abb. 7: Verschiedene Prozesse der Elektroinkapselung<sup>10</sup>

(a) Kopplung zweier Elektrospays mit unterschiedlichen Modi (pos./neg.), (b) Elektrospay einer Suspension, (c) Elektrospay gekoppelt mit einem Gelierungsbad, (d) Elektro-Coextrusion, (e) Aufbau einer Mikrokapsel

## 2.5.2 Elektrospinning

Bei Elektrospinning werden elektrostatische Kräfte dazu verwendet Polymerfasern aus Polymerlösungen oder Polymerschmelzen herzustellen. Verglichen mit Fasern, die mit konventionellen Spinnmethoden hergestellt werden, besitzen die so erzeugten Fasern einen geringeren Durchmesser und eine größere Oberfläche.

Derzeit werden häufig zwei Apparaturtypen verwendet – vertikaler und horizontaler Aufbau. Weiters gibt es noch Aufbauvarianten mit rotierendem Kollektor. Das Funktionsprinzip ist bei beiden dasselbe (Abb. 8). Die Anlagen bestehen aus drei Hauptkomponenten: Hochspannungsquelle, Spindüse (Nadelspitze) und geerdeten Kollektor. Zu Beginn wird die Polymerlösung in eine Spritze gefüllt und zur Nadelspitze gepumpt. Der Hochspannungsgenerator induziert eine positive oder negative Ladung in die Polymerlösung oder -schmelze. Dadurch wird die Lösung oder Schmelze zum Kollektor beschleunigt.



**Abb. 8:** Schematische Darstellung der Apparaturtypen bei Elektrospinning<sup>11</sup>

(a) vertikaler Aufbau (b) horizontaler Aufbau

Durch Variation der Prozessparameter können Fasern oder poröse Filme erzeugt werden. Werden Polymerlösungen mit niedrigen Konzentrationen und niedrigen Molekulargewichten verwendet, werden bevorzugt Polymerfilme erhalten. Verwendet man hingegen Lösungen mit höherer Konzentration, werden bevorzugt Fasern gebildet. Ab dem Überschreiten eines Konzentrationslimits, sprich der Verwendung von zu hoch viskosen Lösungen, wird der Elektrospinning Prozess gehemmt.

Die Morphologie der erhaltenen Produkte kann mit verschiedenen Parametern kontrolliert werden. Diese sind ähnlich wie bei Elektrospray-Abscheidung in Prozessparameter, vom

Lösungsmittel abhängige Parameter, und von der Umgebung abhängige Parameter unterteilt. Der jeweilige Einfluss ist detaillierter in Tab. 1 beschrieben.

**Tab. 1:** Einfluss der Prozessparameter auf die Morphologie der Polymeroberfläche<sup>11</sup>

	<b>Parameter</b>	<b>Einfluss auf die Morphologie</b>
Prozess abhängig	Viskosität	bei niederer bevorzugt Beadsbildung; bei hoher bevorzugt Faserbildung <sup>12,13,14,15</sup>
	Polymerkonzentration	Durchmesser der Fasern steigt mit steigender Konzentration <sup>16,17,18</sup>
	Molekulargewicht des Polymers	bei niedrigerem bevorzugt Beadsbildung; bei hohem bevorzugt Faserbildung <sup>19,20,21</sup>
	Leitfähigkeit	Durchmesser der Fasern sinkt mit steigender Leitfähigkeit <sup>22,18,12</sup>
Lösungsmittel abhängig	Spannung	Durchmesser der Fasern sinkt mit steigender Spannung <sup>20,18,16</sup>
	Abstand zwischen Nadel und Kollektor	bei geringem bevorzugt flache Fasern; bei hohem bevorzugt runde Fasern <sup>23,24,25,14,15</sup>
	Flussrate	Durchmesser der Fasern sinkt mit sinkender Flussrate; bei hoher bevorzugt Beadsbildung <sup>26,27,15</sup>
Umgebungs- abhängig	Luftfeuchtigkeit	bei hoher Porenbildung auf den Fasern <sup>28,29,30</sup>
	Temperatur	Durchmesser der Fasern sinkt mit steigender Temperatur <sup>31,30</sup>

Elektrospinning ist eine einfache, vielseitig verwendbare und kostengünstige Methode, um poröse Polymerfilme mit einem hohen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen herzustellen, wenn auch der Schwerpunkt dieser Methode bei der Herstellung von Nano-Fasern liegt. Durch Kontrolle bestimmter Parameter, und durch das Verarbeiten von synthetischen, natürlichen und Hybridmaterialien (siehe Tab. 2) können die Eigenschaften des Polymerfilms gezielt designed werden. Trotzdem hat diese Methode einige Limitierungen, welche kurz erwähnt werden sollen. Dazu zählen die kleine Porengröße und das Fehlen einer echten netzförmigen Infiltration.<sup>11</sup>

Tab. 2: Polymere und verwendete Lösungsmittel für Elektrospinning<sup>32</sup>

Polymer	Lösungsmittel
Polyamid 6.6 (PA-6.6)	Ameisensäure <sup>33</sup>
Polyurethan (PU)	DMF <sup>33,34</sup>
Polybenzimidazol (PBI)	Dimethylacetamid <sup>33</sup>
Polycarbonat (PC)	DMF/THF <sup>33</sup> Dichlormethan <sup>35</sup> Chloroform, THF <sup>36</sup> DMF/THF <sup>34</sup>
Polyacrylnitril (PAN)	DMF <sup>37</sup>
Polyvinylalkohol (PVA)	H <sub>2</sub> O <sup>38,39</sup>
Polyactid (PLA)	DMF <sup>40</sup> Methylenchlorid/DMF <sup>40</sup> Dichlormethan <sup>41,42</sup>
Polyethylenterephthalat (PET)	Dichlormethan <sup>31</sup>
Polymethylmethacrylat (PMMA)	Aceton <sup>36</sup> THF <sup>36</sup> Chloroform <sup>36</sup> H <sub>2</sub> O <sup>43,44,45</sup>
Polyethylenoxid (PEO)	H <sub>2</sub> O/Chloroform <sup>43,44,45</sup> H <sub>2</sub> O/Isopropanol <sup>43,44,45</sup> H <sub>2</sub> O/Ethanol <sup>43,44,45</sup> Chloroform <sup>43,44,45</sup>
Polystyrol (PS)	THF/DMF <sup>36</sup> THF <sup>46</sup>
Polyanilin/Polyethylenoxid (PANI/PEO)	Chloroform <sup>47</sup>
Polyanilin/Polystyrol (PANI/PS)	Chloroform
Silk-like Polymer with Fibronectin functionality (SLPF)	Ameisensäure <sup>25</sup>
Polyvinylcarbazol (PVK)	Dichlormethan <sup>48</sup>
Polyvinylchlorid (PVC)	THF/DMF <sup>49</sup>
Celluloseacetat (CA)	Aceton <sup>50</sup> Essigsäure <sup>50</sup>

## 2.6 Anwendung des Elektrosprays für die Verarbeitung funktioneller Materialien

Die Verarbeitung funktioneller Materialien mittels Elektrospray ist eine sehr vielseitige Methode zur Herstellung von dünnen Filmen. Ein Vorteil der Technik ist das Arbeiten bei Umgebungsbedingungen, es ist keine aufwendige Glovebox- oder Vakuumtechnologie notwendig. Weiters kann eine Vielzahl an chemischen Verbindungen eingesetzt werden, und durch das Sprühen werden weder das Substrat noch das abgeschiedene Material beeinträchtigt.<sup>51</sup> Weitere Vorteile der Technik sind eine hohe Abscheidungseffizienz (>80%)<sup>52</sup>, der einfache Aufbau<sup>1</sup> und die Möglichkeit zur Kontrolle der Morphologie<sup>53</sup>. Zusätzlich ist die Abscheidungsrate verglichen mit Chemical Vapour Deposition (CVD) und Physical Vapour Deposition (PVD) höher.<sup>54</sup>

Durch Variation der Prozessparameter können die Morphologie und die Dicke der entstehenden Filme kontrolliert werden. Die Abscheidungsrate, die Konzentration der Sprühlösung und die Abscheidungsdauer stehen im direkten Zusammenhang mit der Dicke des hergestellten Films. Bei kleinerer Rate, geringer Konzentration und kurzer Sprühdauer entstehen dünnere Filme und umgekehrt.<sup>10</sup> Von den vielen Anwendungsgebieten der Elektrospraydeposition<sup>55</sup> (ESD) wird nachfolgend nur ein kleiner Auszug gezeigt. Die Gebiete sind in fünf Hauptgruppen zusammengefasst, um die Orientierung zu erleichtern.

### Mikro- und Nanofilme

Filme mit einer Dicke <10 µm werden für die Herstellung von Mikro- oder Nanoelektromechanischen Systemen (MEMS/NEMS) in Mikroelektronischen Bauteilen als isolierende, halbleitende oder leitende Schicht verwendet. Als Materialien wurden zum Beispiel CdS, CdSe, SnO<sub>2</sub>, oder TiO<sub>2</sub> für Solarzellen<sup>56,57,58</sup> und Ni-ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Brennstoffzellen<sup>59,60,61</sup> mittels ESD hergestellt. Für Lithium-Ionen Batterien<sup>62,63,64,65</sup> wurden mittels ESD Filme aus LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiCo<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>, LiCo<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, und LiAl<sub>0,25</sub>Ni<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> produziert, für nanoelektronische Bauteile<sup>53,58,66,67</sup> verschiedenste Oxide, unter anderem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, MgO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> verarbeitet.

### Mikro- und Nanopartikel

Partikel mit einer Korngröße <10 µm werden zum Beispiel für keramische Beschichtungen, Farben, zur Emulsionsherstellung oder als Pulver in der pharmazeutischen und kosmetischen

Industrie eingesetzt. Mittels ESD hergestellt wurden unter anderem Oxide wie  $\text{SiO}_2$ <sup>68</sup>,  $\text{SnO}_2$ <sup>69</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>70</sup> und Salze wie  $\text{CaCl}_2$ <sup>71</sup> und  $\text{NaCl}$ <sup>72</sup> mit unterschiedlichen Partikelgrößen. Ein Vorteil der Partikelherstellung mittels Elektrospray ist die große Bandbreite an herstellbaren Partikelgrößen (100  $\mu\text{m}$  bis zu wenigen Nanometern).

### Biotechnologie

Die Möglichkeit biochemisch relevante Substanzen, Suspensionen und Emulsionen verarbeiten zu können vergrößert das Einsatzgebiet abermals. Besonders wichtig ist hierbei die Herstellung von Systemen die später die kontrollierte Abgabe von Wirkstoffen ermöglicht. Hierfür wurden z.B. Insulin<sup>73</sup>, Methylparahydroxybenzoat<sup>74</sup> und Paracetamol<sup>75</sup> mittels ESD verarbeitet. In wissenschaftlichen Arbeiten rund um lebensmitteltechnologische und pharmazeutische Anwendungen ist weiters die Verwendung von Stärke<sup>76</sup> geläufig, da damit geschmacks-, geruchs- und farblose sowie ungiftige Filme erzeugt werden können.

### Strukturierte Abscheidung mittels Elektrospray

Die Elektrospraytechnologie ermöglicht die direkte Formgebung des gesprühten Films, sprich man kann die Oberfläche ohne eine Maske oder andere Hilfsmittel strukturieren. Das angestrebte Bild wird direkt vom Computer auf den Probenstisch übertragen, wobei durch Kontrolle der Bewegung des Tisches eine dreidimensionale Struktur aufgebaut werden kann. Vorteilhaft ist z.B. die erzielte bessere Auflösung im Vergleich zu Ink-Jet Drucken, oder zur konventionellen Lithographie.

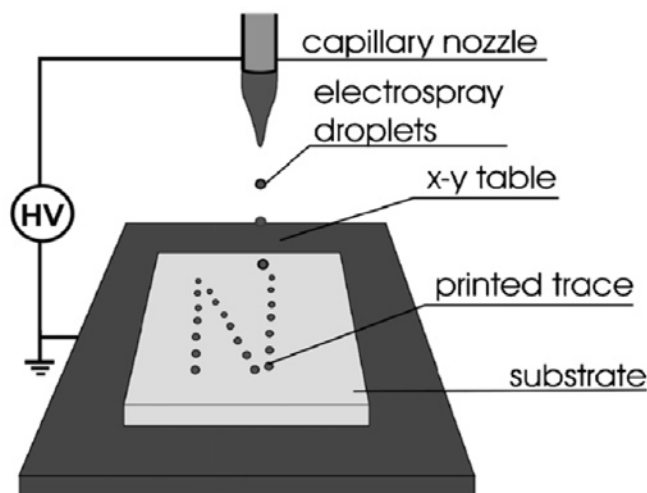


Abb. 9: Schematische Darstellung der strukturierten Abscheidung mittels Elektrospray<sup>10</sup>

### 3 Weitere Methoden zur Herstellung dünner poröser Filme

Es gibt eine Vielzahl anderer Methoden, um poröse Filme herzustellen. Auf einige wird im nachfolgenden Kapitel näher eingegangen.

#### 3.1 Spin coating

Spin coating, oder Rotationsbeschichtung, ist eine weit verbreitete Technik, um homogene Filme auf flachen Trägermaterialien (Substraten) herzustellen.<sup>77,78</sup> Der Ablauf des Verfahrens der Rotationsbeschichtung ist in Abb. 10 dargestellt. Grundsätzlich wird beim Spin coating das Substrat auf einem Drehteller mit Vakuum festgesaugt und danach die Lösung aufgebracht (Abb. 10a). Die gelöste Substanz sollte schwer flüchtig sein und wird in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel gelöst.

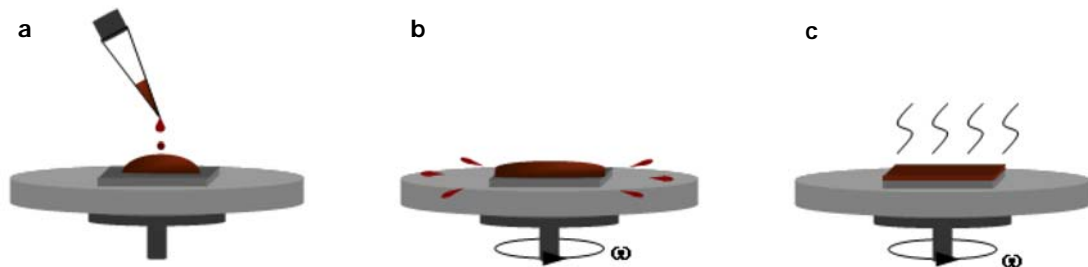


Abb. 10: Schematische Darstellung des Rotationsbeschichtungsverfahrens<sup>79</sup>

(a) Aufbringen der Lösung (b) Verteilen der Lösung (c) Kontrolle der Filmdicke

Zu Beginn wird die Lösung bei niedriger Drehzahl auf Grund der Zentrifugalkraft über die Oberfläche des gesamten Substrates verteilt (Abb. 10b). Danach wird durch eine Erhöhung der Drehzahl die Glattheit und die Dicke des Films<sup>80</sup> eingestellt (Abb. 10c) und die überschüssige Lösung vom Substrat entfernt. Die Drehzahl ist ein wichtiger Parameter, da sie die Verteilung der Lösung und somit die Filmdicke gravierend beeinflusst.

Weitere Parameter, die Einfluss auf die Beschaffenheit des Films ausüben, sind die Polymerkonzentration der zu verarbeitenden Lösung, das verwendete Lösungsmittel<sup>81</sup>, die Oberfläche des Substrates, das zu verarbeitende Material und eine etwaige Nachbehandlung des Films (z.B. nachfolgende Wärmebehandlung).

Sehr häufig Anwendung findet die Methode bei der Beschichtung von Silizium-Wafer mit Photolacken in der mikroelektronischen Industrie. Ein weiteres Gebiet, in dem sich die Rotationsbeschichtung etabliert hat, ist die Aufbringung von dünnen Filmen elektroaktiver Polymere<sup>82,83</sup>, die für die Fertigung von organischen Halbleiterelementen benötigt werden. Ein Vorteil von Spin coating ist, dass es leicht kontrollierbar und mit sehr vielen Materialien durchführbar ist. Substanzen mit ähnlichen Lösungseigenschaften können meistens nicht zu Mehrschichtsystemen verarbeitet werden. Schon bei der Aufbringung kommt es zum Anlösen von bereits aufgetragenen Filmen. Daher sind zuerst Modifikationen der Oberfläche notwendig, um diese unlöslich zu machen, bevor ein weiterer Film aufgebracht werden kann. Dies macht die Rotationsbeschichtung für die Herstellung von Mehrschichtsystemen kosten- und zeitintensiver.

### 3.2 Chemical und Physical Vapour Deposition

Die chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition – CVD) zur Herstellung von dünnen Filmen und Beschichtungen beruht auf der chemischen Reaktion eines gasförmigen Reaktanden auf oder in der Nähe einer geheizten Oberfläche (Substrat) und der Abscheidung darauf. Die Methode ermöglicht eine strukturelle Kontrolle der erzeugten Filme auf atomarer oder nano Ebene. Zusätzlich kann man die Abscheidungstechnik dazu verwenden Ein-, Mehr- und Hybridsysteme herzustellen.

In Abhängigkeit von der verwendeten Heizmethode und den eingesetzten Reaktanden wird die chemische Gasphasenabscheidung in verschiedene Varianten unterteilt. Es gibt z.B. thermisch unterstützte, Plasma aktivierte<sup>84</sup>, Photonen aktivierte und Laser induzierte CVD.

Die Einsatzbereiche lassen sich in vier Hauptgebiete zusammenfassen<sup>85</sup>:

- Beschichtungen zur Oberflächenmodifikation
- Elektronische und Optoelektronische Materialien<sup>86</sup>
- Keramische Fasern und keramische Verbundmaterialien (CMCs)
- Extraktions- und Pyrometallurgie



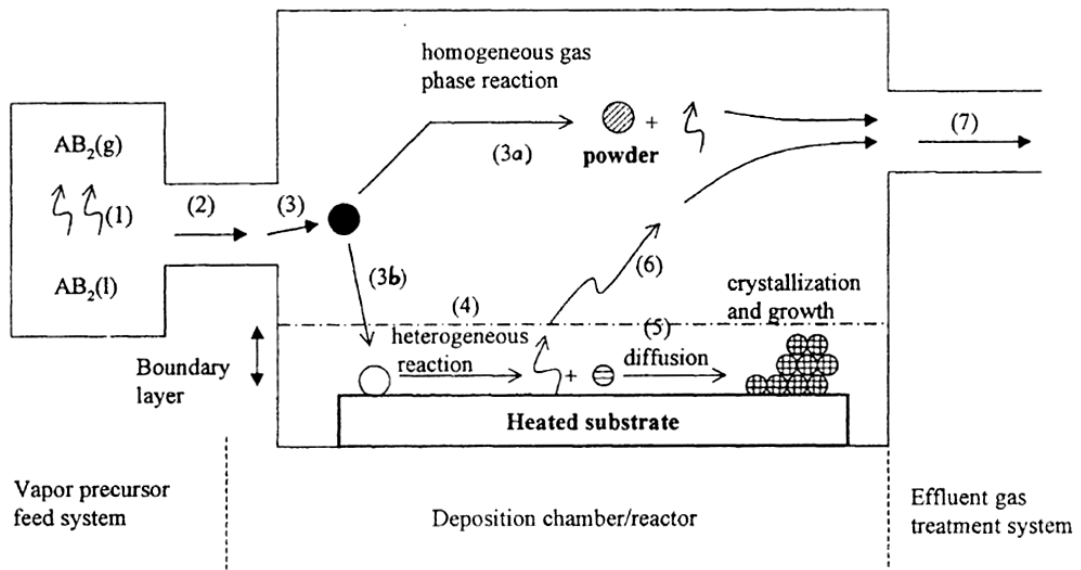


Abb. 11: Teilschritte der chemischen Gasphasenabscheidung<sup>85</sup> (vgl. Text)

Der Ablauf ist für alle Methoden derselbe und wird in sieben Teilschritte (Abb. 11) gegliedert.

- (1) Generierung des gasförmigen Reaktanden
- (2) Transport des verdampften Materials in den Reaktor
- (3) Bildung von „Übergangsprodukten“ in der Gasphase
  - (3a) Homogene Gasphasenreaktionen führen zur Zersetzung und/oder zu chemischen Reaktionen der „Übergangsprodukte“ bei Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur
  - (3b) bei Temperaturen darunter kommt es zur Diffusion bzw. Konvektion der „Übergangsprodukte“ über die Substratoberfläche
- (4) Absorption des gasförmigen Reaktanden oder der „Übergangsprodukte“ auf der Substratoberfläche – Bildung der Abscheidungs- und Nebenprodukte
- (5) Abscheidungsprodukte verbreiten sich auf der Oberfläche – Wachstum des Films
- (6) Flüchtige Nebenprodukte werden durch Diffusion und Konvektion von der Grenzschicht entfernt
- (7) Nebenprodukte und überschüssiges Gas werden aus dem Reaktor entfernt

Wie alle Methoden besitzt auch die chemische Gasphasenabscheidung Vor- und Nachteile. Ein Vorteil gegenüber anderen Methoden ist die gute Kontrolle der Kristallstruktur und Oberflächenmorphologie, sowie die gute Reproduzierbarkeit von sehr dichten und reinen Filmen. Zusätzlich kann man die Filmdicke einfach über die Abscheidungsrate steuern. Ein Nachteil gegenüber anderen Methoden ist, dass die verwendeten Materialien bzw.

Reaktanden flüchtig sein müssen. Häufig sind die eingesetzten Gase toxisch, korrosiv und brennbar. Auch die sehr kostenintensiven Plasma aktivierten und Laser induzierten Abscheidungsvarianten sind nachteilig.<sup>85</sup>

Eine mit der chemischen Gasphasenabscheidung verwandte Methode ist die physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapour deposition – PVD). Die verwendeten Methoden werden nach Art der Generierung der Beschichtung unterteilt. Einige der Methoden sind in Abb. 12 gezeigt. Dazu zählen unter anderem die Verdampfungsverfahren<sup>87</sup>, Sputtern<sup>88</sup>, Ionenplattieren<sup>89</sup> und ionized cluster beam deposition (ICBD)<sup>90</sup>. Bei PVD werden die zum Beschichten verwendeten Partikel zuerst auf Grund von physikalischen Prozessen in die Gasphase überführt, z.B. thermische Verdampfung. Die Abscheidung auf dem Substrat erfolgt danach unter Vakuum bei ca.  $10^{-1}$  mbar.

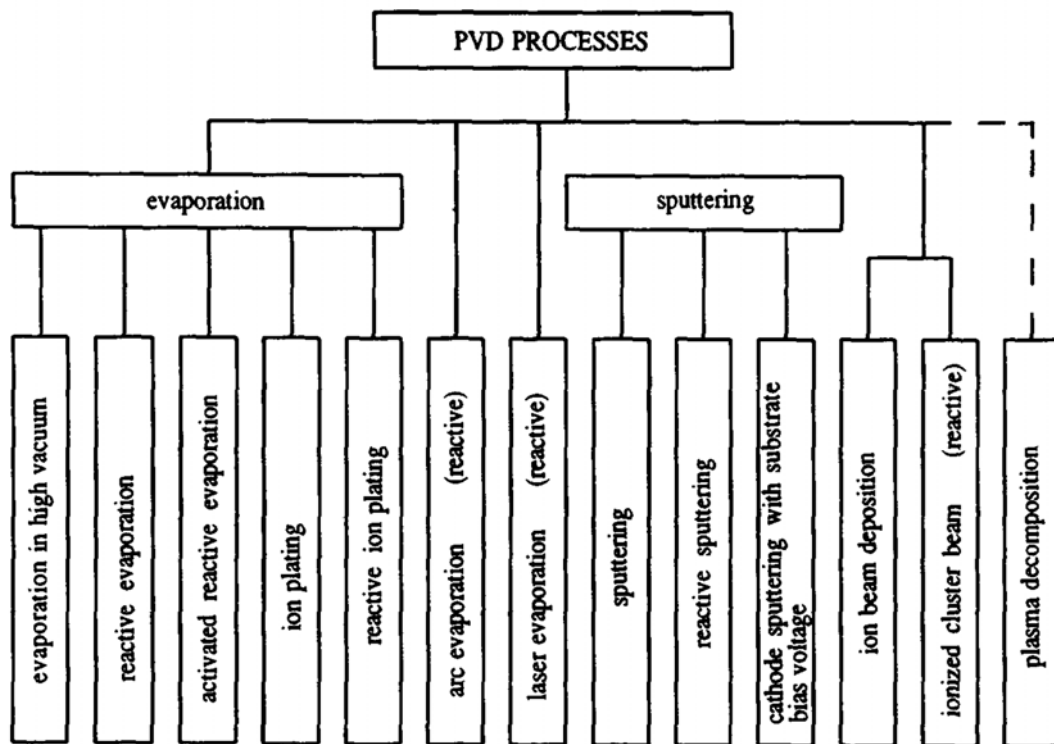


Abb. 12: Arten der Generierung der Beschichtung bei Physikalischer Gasphasenabscheidung<sup>91</sup>

Mittels PVD werden sehr viele Metalle und auch Kohlenstoff verarbeitet. Werden beim Herstellungsprozess Reaktivgase wie z.B. Sauerstoff oder Stickstoff eingesetzt, kann man auch Beschichtungen aus Oxiden und Nitriden herstellen. Daraus ergibt sich ein sehr breites Anwendungsgebiet der Methode. Neben dem Einsatz in wissenschaftlichen Anwendungen findet PVD auch in vielen Bereichen der Industrie Verwendung. Es werden z.B.

Hartstoffschichten auf Basis von Titanitrid, Titancarbonitrid oder Titanaluminiumnitrid hergestellt. In der Mikroelektronik wird PVD auch zum Erzeugen von Metall- oder (organischen) Halbleiterschichten eingesetzt. In der Lebensmittelindustrie werden mittels PVD PE-Folien überzogen. Hier dient die dünne PVD-Schicht als Dampfsperre.

### 3.3 Drucktechniken

#### 3.3.1 Ink-Jet Printing - Tintenstrahldruck

Tintenstrahldruck ist eine Technologie mit einem breiten Anwendungsgebiet für eine Vielzahl von industriellen und wissenschaftlichen Anwendungen.<sup>92</sup> Ink-Jet Printing ist eine Abscheidungstechnik für flüssige Materialien. Diese sind entweder gelöst oder dispergiert im Lösungsmittel – Tinte. Es gibt zwei wesentliche Technologien bei modernen Tintenstrahldrucktechniken: continuous ink-jet (CIJ) und drop-on-demand (DOD). DOD ist weiter in thermische DOD und piezoelektrische DOD unterteilt.

Bei CIJ leitet eine Hochdruckpumpe die flüssige Tinte aus einem Reservoir durch mikroskopische Düsen, wodurch ein kontinuierlicher Tintenstrom erzeugt wird. Ein Piezo-Kristall erzeugt eine akustische Welle und induziert den Zerfall der Flüssigkeit in Tröpfchen. Diese werden durch ein elektrostatisches Feld aufgeladen. Durch elektrostatische Ablenkung werden die geladenen Tröpfchen auf das Substrat gerichtet bzw. gedruckt. CIJ ist eine der ältesten Tintenstrahltechnologien und ziemlich ausgereift. Der wichtigste Vorteil ist die sehr hohe Geschwindigkeit ( $\sim 50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) der Tintentröpfchen, die einen hohen Tropfenausstoß Frequenz, und eine hohe Druckgeschwindigkeit ermöglicht.

Bei der thermischen DOD Technik hingegen erzeugt ein Stromimpuls das Verdampfen der Tinte in der Kammer. Die Oberflächenspannung der Tinte und die Kontraktion der Dampfblase sorgen für Nachschub aus dem Reservoir. Thermische DOD wird vorwiegend in kommerziellen Tintenstrahldruckern eingesetzt.

Viele industrielle Drucker wenden die piezoelektrische DOD Technik an. Hierbei wird ein piezoelektrisches Material für jede Düse anstelle von Thermoelementen eingesetzt. Durch Anlegen von Spannung ändert das piezoelektrische Material seine Form und erzeugt so einen Tropfen. Dadurch ist eine größere Vielfalt an Farben möglich, da keine flüchtige Komponente

nötig ist. Weiters kommt es nicht zur Ablagerung von Rückständen, sprich zur Verstopfung der Düsen.<sup>93</sup>

### 3.3.2 Rapid Prototyping Techniken

Rapid Prototyping Techniken werden zur Herstellung von Bauteilen mit komplexer Geometrie verwendet, welche mit konventionellen Methoden nicht erreicht werden können. Der Herstellungsprozess wird von computerbasierten Entwurfswerkzeugen (CAD) geleitet.<sup>94</sup> Im Wesentlichen ist diese direkte Auftragungsmethode eine Extrusion im Mikromaßstab.

Dazu zählt man unter anderem auch die Pressure-Assisted Microsyringe (PAM) Methode.<sup>94</sup> Bei dieser Methode werden Polymere dazu verwendet, um 2D bzw. 3D Gerüste herzustellen. In Abb. 13 ist der apparative Aufbau dargestellt, dieser besteht aus einer Edelstahlspritze mit einer 10-20 µm Glaskapillarnadel. Das Polymer wird in einem flüchtigen Lösungsmittel gelöst und in die Spritze gefüllt. Durch gefilterte Druckluft wird die Polymerlösung durch die Nadel gedrückt. Die Spritze ist auf der z-Achse zwecks Abarbeitung des CAD-Entwurfs an einer Vorrichtung mit einer zweiachsigen Mikropositionierung befestigt. Als Substrat für den Polymer Film wird beispielsweise Glas verwendet.<sup>95</sup>

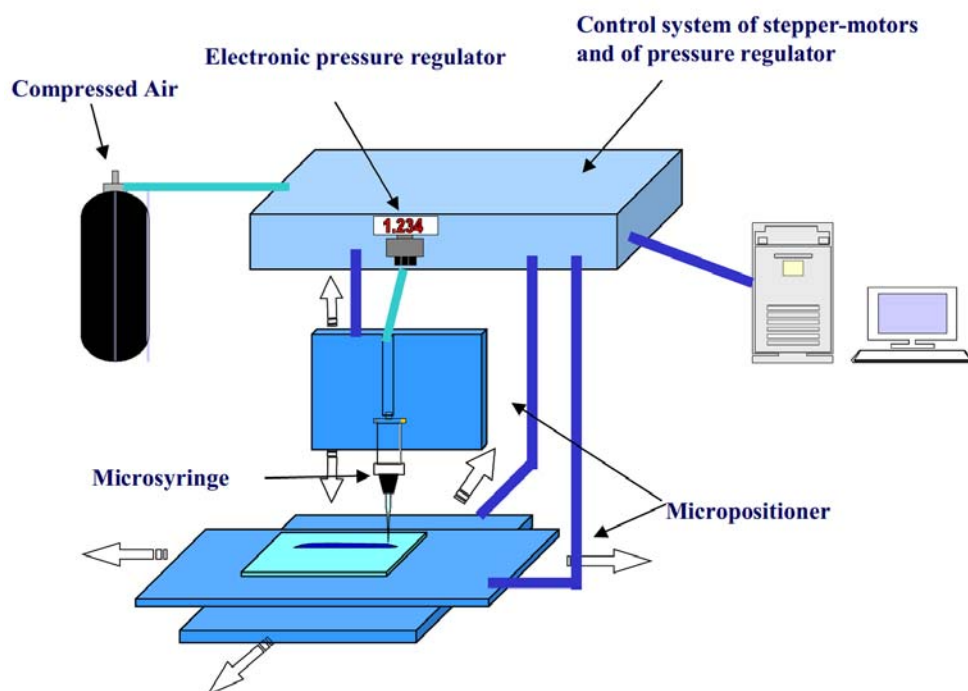


Abb. 13: Schematische Darstellung einer Pressure-Assisted Microsyringe<sup>95</sup>

Das Muster bzw. die Kontrolle der Poren werden mit der Computersoftware gesteuert. Die Dicke des Films wird durch den Druck der auf die Spritze wirkt, die Viskosität der Polymerlösung, die Geschwindigkeit mit der der Tisch bewegt wird, und durch den Durchmesser der Spitze der Nadel reguliert.<sup>95</sup>

Ein Vorteil dieser Methode ist, dass mehrere Schichten übereinander aufgetragen werden können, wobei für jede Schicht ein anderes Polymer verwendet werden kann.<sup>95</sup> Auf diese Weise wurden bereits Poly-L-lactid, Poly- $\epsilon$ -caprolacton und Poly-DL-lactid-co-glycolid Filme hergestellt. Dabei wurde Chloroform als Lösungsmittel eingesetzt.<sup>96</sup>

### 3.4 Templating Techniken

#### 3.4.1 Replikationstechniken

Das Prinzip, das diesem Verfahren zugrunde liegt, ist die Nachbildung eines Formstücks, welches die inverse Geometrie der gewünschten Struktur darstellt. Die Herstellung des Formstückes ist kostenintensiv, aber danach sind wiederholte Nachbildungen möglich.<sup>94</sup>

Mikroimprinting Lithographie<sup>94</sup> ist auch als "hot embossing" oder "compression molding" ein Begriff. Das Werkstück wird als Stempel verwendet, um die Struktur auf das Polymer zu übertragen. Der Polymerfilm wird durch das Auftragen einer Polymerlösung auf einem Glaswafer hergestellt. Der Wafer wird auf dem Stempel platziert und beide Platten werden bis knapp unter den Schmelzpunkt bzw. -bereich des Polymers erhitzt. Das Auftreten von Luftblasen wird verhindert, indem Vakuum angelegt wird. Anschließend wird die Temperatur allmählich verringert, um die unterschiedliche Wärmeausdehnung von Stempel und Polymerfilm zu verringern. Der entstandene Polymerfilm besitzt eine Strukturierung invers zu der des Stempels und kann leicht entfernt werden.

Wie bereits erwähnt, erfolgt die Kontrolle der Struktur der Poren durch das Werkstück. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die teure Produktion für das Werkstück nur einmalig notwendig ist und danach mehrmals kopiert werden kann. Die Methode ist in Summe kostengünstig und ermöglicht einen hohen Durchsatz bei der Herstellung von porösen Filmen. Eine Einschränkung ist, dass nur Thermoplaste verwendet werden können und diese

eine gute thermische Stabilität beim Glasübergangspunkt besitzen müssen. Die Anwendung dieser Methode wurde bereits für Poly- $\epsilon$ -caprolacton<sup>94</sup> und Polymethylmethacrylat<sup>97</sup> gezeigt.

Soft Lithographie<sup>94</sup> ist ein Allgemeinbegriff für verschiedene nicht fotolithografische Techniken, die auf "replica molding" beruhen. Mit einem elastischen Stempel mit gemusterter Struktur wird die Struktur auf die Polymerschicht übertragen. Der Stempel wird durch "cast molding" eines vernetzbaren Elastomeres über eine Vorlage mit strukturierter Oberfläche hergestellt. Häufig wird Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) für den Stempel als Material verwendet. Die Polymerlösung wird auf einen Glaswafer aufgetragen, und der PDMS Stempel wird auf die Flüssigkeit gegen den Wafer gepresst. Das Lösungsmittel verdampft und der Polymerfilm wird vom Stempel abgezogen (Abb. 14).

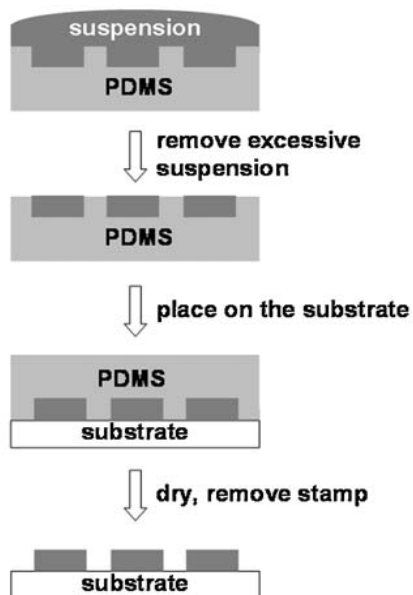


Abb. 14: Schema von Replica Molding<sup>98</sup>

Die Kontrolle der Struktur erfolgt wie bei der Mikroimprinting Lithographie über das Werkstück. Poly- $\epsilon$ -caprolacton und Poly-DL-lactid-co-glycolid wurden bereits mittels Soft Lithographie strukturiert. Auch bei dieser Methode ist ein großer Vorteil, dass das einmal hergestellte Werkstück vielfach verwendet werden kann.

### 3.4.2 Breath Figure templating

Die Breath Figure Methode nutzt die Kondensation von Wasserdampf zu weitestgehend monodispersen Wassertropfen an der Oberfläche von Polymer Lösungen, um Filme mit hexagonaler Anordnung von Poren zu erzeugen (Abb. 15). Das Polymer, gelöst in Lösungsmittel, wird auf ein Substrat aufgetragen, und Wasserdampf wird über die Polymeroberfläche geleitet (Abb. 15a).

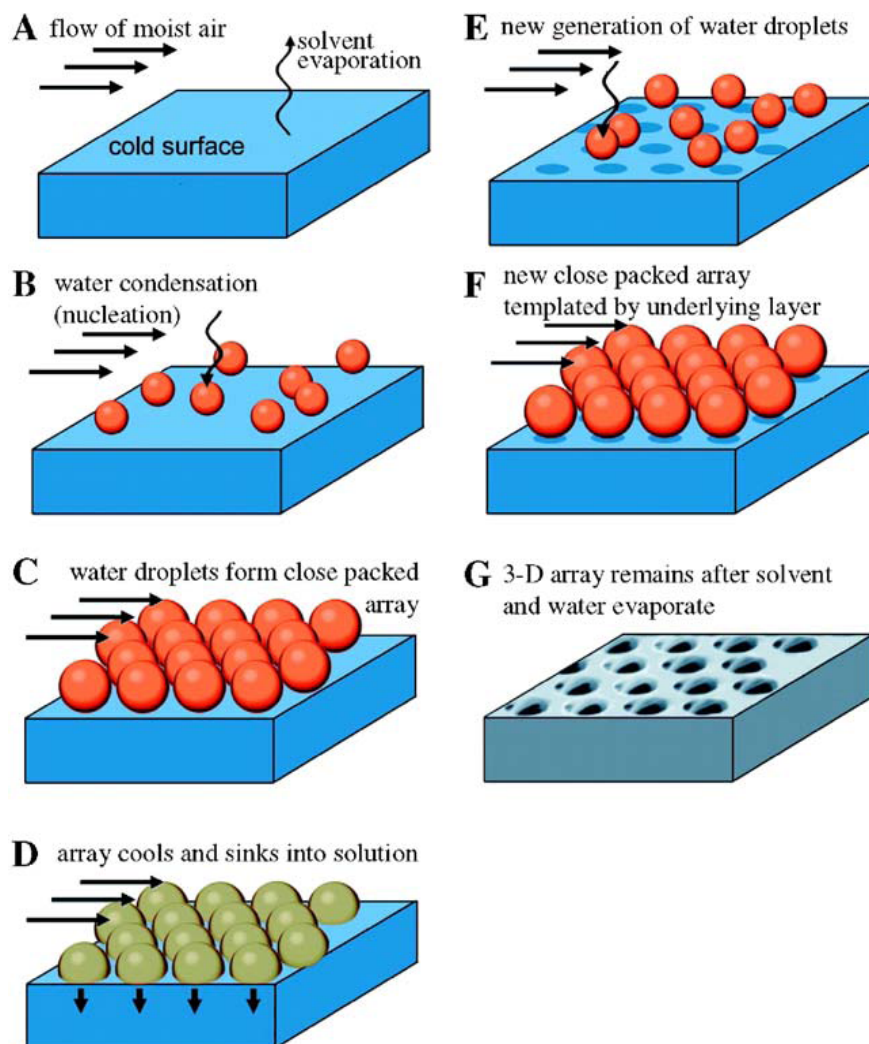


Abb. 15: Schema der Porenbildung bei Breath Figure Templating<sup>99</sup>

Während das Lösungsmittel verdunstet kühlt die Polymeroberfläche ab, wodurch Wassertropfen an der Oberfläche kondensieren (Abb. 15b) und als Template wirken. Wegen der aufkommenden Konvektionsströme durch das Verdampfen des Lösungsmittels, und

durch den Luftstrom entlang der Oberfläche, bilden die Wassertropfen eine hexagonale Anordnung (Abb. 15c).

Laut Literatur sinken die Wassertropfen in dieser hexagonalen Anordnung in die Polymerlösung, wodurch sich an der Oberfläche erneut Wassertropfen bilden (Abb. 15d-f). Während des Verdampfens des Lösungsmittels kühlt die Oberfläche des Polymers wieder ab und ermöglicht das Verdampfen der Wassertropfen und die Bildung der hexagonalen Porenstruktur (Abb. 15g).<sup>99</sup>

Die Porengröße wird über die Luftfeuchtigkeit reguliert. Je genauer diese kontrolliert wird, desto einheitlicher ist die Porengröße. Mit Zunahme der Luftfeuchtigkeit steigt die Porengröße an. Ist diese zu hoch, entstehen Poren in unterschiedlichen Größen. Die Konzentration der Polymerlösung ist eine weitere Möglichkeit die Porengröße zu kontrollieren. Höhere Konzentrationen führen zu kleineren Poren und vice versa.

Eine weitere Möglichkeit die Porengröße zu beeinflussen, ist über die Filmdicke der aufgetragenen Polymerlösung. Die Größe der kondensierten Wassertropfen ist abhängig von der Zeit, in der das Lösungsmittel verdampft. Je länger die Kondensationszeit des Wassers ist, umso größer können die Wassertropfen und damit auch die Poren werden. Je größer die Schichtdicke der Polymerlösung ist, desto länger ist die Kondensationszeit des Wassers. Die Kondensationszeit kann auch durch Ändern des Lösungsmittels beeinflusst werden, und dadurch wird wiederum auch die Porengröße variiert.<sup>99</sup>

Durch die Temperatur beim Auftragen der Polymerlösung kann die Porengröße ebenfalls beeinflusst werden. Wenn das Substrat während des Auftragens der Polymerlösung gekühlt wird, wird das Verdampfen des Lösungsmittels erschwert. Je länger das Verdampfen des Lösungsmittels dauert, desto größer können die Wassertropfen werden, und desto größer werden auch die Poren. In Polymer-Blends kann die Größe der Poren durch das Gewichtsverhältnis der Polymere im System bestimmt werden. Steigt das Verhältnis, steigt auch die Größe und die Regelmäßigkeit der Poren.

Ein Vorteil der Breath figure Methode ist, dass nachträglich kein Template entfernt werden muss, da die Wassertropfen automatisch verdampfen. Dadurch wird die Produktionszeit verkürzt, und die Produktionskosten verringert. Ein weiterer Vorteil der Methode ist die Vielfalt an verwendbaren Polymeren (Tab. 3) und die leichte Kontrolle der Porenstruktur. Das Arbeiten in einer Glovebox ist kostenintensiv, aber notwendig um die beschriebenen



Parameter zu kontrollieren. Die Luftfeuchtigkeit sollte über 40% liegen, da sonst die Entstehung der Poren gehemmt ist. Weiters sollte die Konzentration der Polymerlösung nicht zu hoch sein, da sich sonst unregelmäßige Strukturen bilden.

Tab. 3: Polymere und die verwendeten Lösungsmittel für Breath Figure Templating

Polymer	Lösungsmittel
Polycarbonat (PC)	Chloroform <sup>100</sup> Dichlormethan <sup>100</sup> THF (keine hexagonalen Poren) <sup>100</sup>
Poly(vinylphenol)-b-Polystyrol	THF/Toluol <sup>101</sup>
6-FDA-DMMDA	Chloroform <sup>102</sup>
Polystyrol/Poly(2-vinylpyridin) (PS/PVP)	THF <sup>103</sup>
Polystyrol-ran-Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)	Dichlormethan <sup>104</sup> Kohlenstoffdisulfid <sup>104</sup>
Ethylcellulose-g-Polystyrol	
Ethylcellulose-g-Poly(tert-butylacrylat)	THF <sup>105</sup>
Ethylcellulose-g-Poly(Poly(ethyleneglycol)methylether-metacrylat)	
Poly(N-isopropylacrylamid-co-butylmetacrylat) (PNIBMA)	Chloroform <sup>106</sup>
Polyactid (PLLA)	Chloroform <sup>107</sup> Ethylacetat <sup>107</sup> THF <sup>108</sup>
Polystyrol (PS)	Toluol <sup>109</sup>
Polyethylenterephthalat (PET)	Dichlormethan/ Hexafluoroisopropanol <sup>110</sup>
Polyethylenterephthalat/TX2CL10	
Polyalkylcyanacrylat	Chloroform <sup>111</sup>
6-FDA-4,4'-Methylenedianilin	Chloroform <sup>112</sup>
Polystyrol-b-N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat (PS-b-PDMAEMA)	Kohlenstoffdisulfid <sup>113</sup>
Polystyrol-b-Polyacrylsäure (PS-b-PAA)	THF <sup>114</sup> Chloroform <sup>115</sup>
Polystyrene-block-Poly(N,N-dimethylacrylamid) (PS-b-PDMA)	Dichlormethan/Kohlenstoffdisulfid <sup>116</sup>
poly(phenylquinoline)-block-poly(methylmethacrylat) (PPQ-b-PMMA)	Dichlormethan <sup>117</sup>
Celluloseacetatbutyrat (CAB)	THF <sup>118</sup> Chloroform <sup>118</sup> THF/Chloroform <sup>118</sup>

### 3.4.3 Temperatur- bzw. Lösungsmittelinduzierte Phasentrennung

Poröse Polymerfilme können durch Phasentrennung von Polymerlösungen hergestellt werden. Die Phasentrennung kann durch den Entzug von thermischer Energie – (Thermally Induced Phase Separation (TIPS)), oder durch das Vorhandensein von einem Nichtlöser – (Non-solvent Induced Phase Separation (NIPS)) induziert werden.<sup>119</sup>

Bei TIPS wird eine Polymerlösung bei hoher Temperatur in einem Lösungsmittel gelöst. Die homogene Lösung<sup>120</sup> wird aufgetragen, gekühlt und damit die Phasentrennung erreicht. Nach dem Festwerden der Polymerphase durch Gelieren, Kristallisation oder Glasübergang wird das Lösungsmittel extrahiert, wodurch Poren entstehen. Das Extraktionsmittel wird entweder an der Luft, mittels Gefriertrocknung<sup>120</sup> oder in einem Vakuumtrockenschrank<sup>121</sup> entfernt.

Bei TIPS kann die Größe, Struktur und Verteilung der Poren durch Verändern des Lösungsmittel, des Extraktionsmittel, des Molekulargewichts des Polymers, der Polymerkonzentration oder der Kühlgeschwindigkeit kontrolliert werden. Größere Poren und höhere Porosität werden durch eine geringere Polymerkonzentration und langsames Abkühlen erreicht. Die Porosität, im Bereich 45% bis 80%, steigt linear mit der Menge an verwendetem Lösungsmittel in Volumenprozent an. Die leichte Kontrolle der Porosität ist ein Vorteil gegenüber anderen Methoden.<sup>121</sup> Eine Vielzahl von Polymerklassen können für die Herstellung von porösen Filmen mittels TIPS verwendet werden. Wichtige Vertreter sind in Tab. 4 angeführt.

Tab. 4: Polymere, Extraktionsmittel und Lösungsmittel für TIPS

Polymer	Extraktionsmittel	Lösungsmittel
HD-Polyethylen-g-maleinsäureanhydrid	Methanol	Di-n-ocetylphthalat <sup>121</sup>
Polyethylen (PE)	Trichloroethylen Pentan Hexan Heptan Cyclohexan Tetrahydrofuran 2-Butanon p-Xylol Toluol Ethylacetat	Mineralöle <sup>120</sup>
Ethen-Acrylsäure Co-Polymere (EAA)	Methanol n-Hexan	Dioctylphthalat <sup>122</sup> Diphenylether <sup>122</sup> Sesamöl <sup>27</sup>

		Sojaöl <sup>27</sup> Erdnussöl <sup>27</sup>
Poly(methylmethacrylat) (PMMA)	Wasser Methanol	Cyclohexanol <sup>119</sup>
Poly(etheretherketon) (PEEK)	Dichloromethan Chloroform N-Methyl-pyrrolidon Dimethylacetamid	Polyetherimid <sup>123</sup>
Isotaktisches Polypropylen (PP)	Methanol	Diphenylether <sup>124</sup>
Poly(vinylidenfluorid) (PVDF)	Ethanol	Glycerintriacetat <sup>125</sup>
Polyethylen High-Density (PE-HD)	Ethanol Hexan	Diisodecylphthalat <sup>126</sup> Mineralöle <sup>126</sup>

Bei NIPS wird die Phasentrennung der Polymerlösung durch das Vorhandensein eines Nichtlösers induziert und es entsteht eine polymerreiche und eine polymerarme Phase. Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten die Phasentrennung bei NIPS zu induzieren – Liquid Non-solvent Induced Phase Separation (LIPS) und Vapor Induced Phase Separation (VIPS).<sup>127</sup>

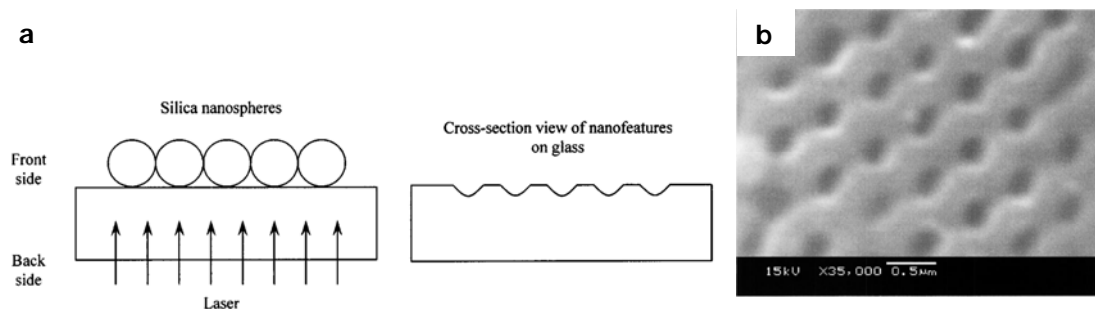
Bei VIPS wird der Nichtlöser über die Gas Phase eingebracht. Durch die Absorption des Nichtlösers in der Polymerlösung wird die Phasentrennung induziert. Zum Herstellen eines porösen Polymerfilms wird das Polymer in einem Lösungsmittel gelöst und auf einem Substrat aufgetragen. Anschließend wird der Polymerfilm in einer Glovebox bei konstanter Gasphasenkonzentration des Nichtlösers platziert. Die Porenstruktur kann durch die Polymerkonzentration, die Temperatur der Atmosphäre und deren Luftfeuchtigkeit kontrolliert werden.<sup>128</sup> Polyethersulfone und Polysulfone sind Beispiele für häufig mit VIPS verarbeitete Polymersysteme. Als Lösungsmittel wird zum Beispiel Dichlormethan und N-Methyl-2-pyrrolidon mit Wasser als Nichtlöser eingesetzt.<sup>128,129</sup>

Für LIPS wird eine homogene Lösung aus Polymer, Nichtlöser und Lösungsmittel hergestellt und auf einem Substrat aufgetragen. Der Polymerfilm wird getrocknet, bis das gesamte Lösungsmittel verdampft ist. Der Nichtlöser wird anschließend extrahiert. Die Porosität wird durch Erhöhen der Konzentration an Nichtlöser erhöht. Poröse Polymethylmethacrylat Filme können auf diese Weise mit Methanol als Extraktionsmittel und 2-Methyl-2,4-pentandiol als Nichtlöser hergestellt werden.<sup>130</sup>

### 3.5 Nanosphere Lithography

Bei dieser Herstellungsmethode für poröse strukturierte Polymerfilme werden kugelförmige Nanoteilchen mit einem Laser bestrahlt, um ein gleichmäßiges Muster auf dem Polymerfilm zu erhalten. Die kugelförmigen Partikel (Durchmesser muss größer als die Wellenlänge des Laserstrahls sein) können als Linse fungieren und damit den einfallenden Laserstrahl verstärken. Nahfeld-Verstärkungen können eine wichtige Rolle spielen, wenn der Durchmesser der kugelförmigen Partikel gleich groß oder kleiner als die Wellenlänge ist.<sup>94</sup>

Ein glatter Film mit einer Oberflächenrauigkeit in der Größenordnung von  $<10$  nm wird als Substrat vorbereitet. Eine kolloidale Lösung aus kugelförmigem Siliziumdioxid wird auf das Substrat getropft, und das Lösungsmittel wird verdampft. Währenddessen wird die Luftfeuchtigkeit kontrolliert. Auf Grund der Kapillarkräfte ordnet sich das Siliziumdioxid in einer hexagonal dichten Kugelpackung auf dem Substrat an und mit demselben Aufbau wie bei der Laser-Mikrobearbeitung werden die Proben mit der zweiten, oder dritten harmonischen Welle von einem Nd:YAG Laser oder einem ArF Excimer Laser bestrahlt.<sup>94</sup> Die meisten Siliziumdioxidpartikel werden durch den Laserpuls abgetragen und es entstehen Löcher in hexagonaler Anordnung (Abb. 16). Diese Anordnung entspricht der vorherigen Anordnung der Siliziumdioxidpartikel auf dem Substrat.



**Abb. 16:** Nanosphere Lithography

(a) Schematische Darstellung (b) REM Aufnahme der entstandenen Löcher in hexagonaler Anordnung<sup>131</sup>

Ein Vorteil dieser Methode liegt in der einfachen Durchführung. Ein Weiterer ist die hohe mögliche Durchsatzrate.

## 4 Anwendungen von porösen Polymerfilmen

Die Anwendungsgebiete von porösen Polymerfilmen sind so vielfältig wie deren Herstellungsmethoden. Sie reichen vom Einsatz in der Optik und Photonik, Elektronik<sup>110</sup>, bis hin zur Verwendung in der Membran- und Biotechnologie, als Sensoren und als hydrophobe Oberfläche<sup>105</sup>. Im Folgenden werden einige Anwendungsgebiete als typische Beispiele angeführt.

### Optik und Photonik

Antireflexbeschichtungen werden eingesetzt, um die Intensität einer möglichen Reflexion zu reduzieren und damit die Qualität des Produkts zu erhöhen. Solche Beschichtungen werden unter anderem bei Solarzellen benötigt, damit deren Effizienz erhöht und maximale Lichttransmission sichergestellt wird. Ein Polymerfilm, der als Antireflexbeschichtung verwendet wird, muss nanoporös sein, sprich die Porengröße muss kleiner als die Wellenlänge des Lichts sein, große optische Transmission und einen niederen Brechungsindex besitzen. Ein Polymer, das diese Anforderungen erfüllt, ist PMMA. Es ist jedoch nicht besonders verschleißbeständig. Fluorpolymere<sup>132</sup> würden sich noch besser für Antireflexbeschichtungen eignen.

Ein weiteres Anwendungsgebiet für poröse Polymerfilme sind photonische Kristalle. Diese sind dielektrische Strukturen mit definierten optischen Eigenschaften. Sie können auf Grund ihrer periodischen dielektrischen Struktur den Lichtfluss beeinflussen und die Ausbreitung von Licht mit bestimmter Frequenz verhindern (photonische Bandlücke).<sup>99</sup> Eine wichtige Eigenschaft, die ein Polymer für den Einsatz als photonischer Kristall<sup>133,134</sup> haben muss, ist ein hoher Brechungsindex<sup>100</sup>. Verwendet werden unter anderem Polycarbonate<sup>100</sup>, Polystyrole<sup>109</sup> und Polyimide<sup>134</sup>.

### Elektronische Bauteile und Speichermedien

Für den Einsatz in elektronischen und mikroelektronischen Komponenten müssen poröse Polymerfilme definierte Eigenschaften wie eine niedere Dielektrizitätskonstante, und gute thermische, chemische und mechanische Stabilität<sup>135</sup>, sowie eine hohe Durchschlagsfeldstärke<sup>121</sup> besitzen. Geeignete Polymere sind zum Beispiel Polyimide<sup>134,135,136</sup>, Polycarbonate<sup>100</sup> und Poly(arylamidether)<sup>137</sup>.

In den vergangenen Jahren stieg die Nachfrage für mobile elektronische Produkte. Lithium-Ionen Akkumulatoren werden auf Grund ihrer hohen Arbeitsspannung, hohen Energiedichte<sup>138</sup> und Zyklenstabilität häufig als Stromquelle für diese Produktgruppe herangezogen. Eine wichtige Komponente dieser Akkus sind poröse Polymerfilme, welche häufig als Polymermembran eingesetzt werden. Die Membran wird in eine Elektrolytlösung getaucht.<sup>139</sup> Dafür müssen die Polymerelektrolyte elektrochemisch stabil sein und eine entsprechende ionische Leitfähigkeit aufweisen. Weiters sollten sie eine ausreichende thermische und mechanische Stabilität besitzen.

Ein zusätzliches Einsatzgebiet der oben beschriebenen Polymerelektrolyte liegt im Bereich Photovoltaik.<sup>140</sup> Häufig verwendete Polymere sind Polystyrole<sup>140</sup>, Poly(urethanacrylate)<sup>139</sup> und Poly(vinylidenfluoride)<sup>141</sup>. Für die Herstellung von Solarzellen, Plasmonen und Datenspeichermedien werden sogenannte Templates eingesetzt.<sup>142</sup> Sie bestehen zum Beispiel aus Polystyrole<sup>143</sup>, Poly(methacrylsäuren)<sup>142</sup> oder Polyimide<sup>134</sup> und sind idealisierte Nanostrukturen, die eine gewünschte Form annehmen und invers weitergeben.<sup>144</sup>

#### **Oberflächenschutz**

Im Bereich von funktionellen Oberflächen sind superhydrophobe Oberflächen<sup>145</sup> mit definierter Benetzbarkeit von großem Interesse. Sowohl industriell, als auch bei landwirtschaftlichen oder alltäglichen Anwendungen liegen selbstreinigende Oberflächen im Trend. Superhydrophobe Oberflächen besitzen eine sehr raue Oberfläche begingt durch die makroporöse Struktur. Dadurch ist eine kontrollierte Benetzbarkeit gegeben. Weiters führt die starke Oberflächenrauhigkeit zu einem hohen Kontaktwinkel von ca. 170° zur Oberfläche, gemessen mit Wasser. Die besondere Bedeutung der superhydrophoben Oberflächen wird näher von Levkin et al. beschrieben.<sup>146</sup>

#### **Membrantechnologie**

Membrane agieren als selektive Barriere, um den Transport von Substanzen zwischen den „Phasen“ zu regulieren.<sup>147</sup> Es gibt eine Vielzahl von industriellen und wissenschaftlichen Anwendungen von Membranen, wie die Gasfiltration, Umkehrosmose, Mikrofiltration, Ultrafiltration<sup>148</sup> oder Nanofiltration<sup>137</sup> und viele mehr. Ein Grund für den weit verbreiteten Einsatz von Membranen ist das einfache Trennprinzip – Transportselektivität. Polymerfilme, die als Membran eingesetzt werden, sollten lösungsmittelresistent und temperaturbeständig sein, was die Auswahl etwas schmälert. Besonders häufig eingesetzt werden

Polyetheretherketone<sup>123</sup>, Poly(arylamidether)<sup>137</sup>, Polystyrole, Polyethylen<sup>143,120</sup>, Ethylenacrylsäure<sup>122</sup> und Polyvinylidenfluoride<sup>149</sup>.

### **Biotechnologie**

Hauptanwendungsgebiete von porösen Materialien in der Biotechnologie sind die Gewebezucht, implantierbare medizinische Geräte, und Wirkstofftransportsysteme.

In der Gewebezucht wird künstlich ein Gewebe aus isolierten Zellen gezüchtet. Normalerweise arbeiten diese Zellen nicht von selbst, wenn das spezifische Milieu nicht gegeben ist. Es werden hierfür Materialien benötigt, die einerseits als adhäsives Substrat dienen, und die andererseits eine mechanische Abstützung während des Wachstums bieten. Es werden dreidimensionale, poröse und mechanisch stabile Strukturen verwendet, da sie den Bedingungen während des natürlichen Zellwachstums, z. B. Knochenwachstum oder Knorpelaufbau<sup>150</sup>, ähnlich sind. Die porösen Polymerfilme, die in der Gewebezucht zum Einsatz kommen, haben folgende Eigenschaften: Sie besitzen eine geeignete Oberflächenstruktur, sind biokompatibel, biologisch abbaubar, und besitzen die vorhin angesprochenen mechanischen Eigenschaften. Verwendet werden unter anderem Poly-L-lactid<sup>108,96,150</sup>, Polycaprolacton<sup>96,151</sup>, Poly(dl-lactid-co-glycolid)<sup>95</sup> und Gelatine-g-poly(methylmetacrylat)<sup>152</sup>.

Bei der Verwendung für implantierbare medizinische Geräte kommen poröse Filme an der Oberfläche des Implantats zum Einsatz, um die Verträglichkeit des Geräts mit dem Organismus zu verbessern. Damit das Einwachsen des Implantates in das Gewebe gewährleistet ist, müssen funktionelle und strukturelle Gradienten am Polymerfilm vorhanden sein. Diese mindern auch die mechanischen Unterschiede zwischen dem Implantat und dem Gewebe.<sup>25</sup> Die Herausforderung bei diesem Anwendungsgebiet besteht darin poröse Filme aus biokompatiblen Polymeren herzustellen. Verwendet wird dafür zum Beispiel ein seidenähnliches Polymer mit Fibronectin Funktionalität (englisch: silk-like polymer with Fibronectin functionality – SLPF)<sup>25,153</sup>.

Für den Einsatz als Wirkstofftransportsystem (drug delivery system – DDS) müssen poröse Filme natürlich auch die bereits angesprochene Biokompatibilität besitzen. Zusätzlich müssen sie auch noch für eine kontrollierte, teilweise milieuspezifische Wirkstoffabgabe sorgen.<sup>154</sup> Diese regulierte Abgabe ist speziell bei chronischen Erkrankungen sehr hilfreich.<sup>155</sup> Zusätzlich kann so eine Überdosierung verhindert werden. Dipentaerythritol-penta-/hexa-acrylat<sup>154</sup> und

Polycaprolacton<sup>94,155</sup> werden bereits als poröse Filme für eine kontrollierte Wirkstoffabgabe eingesetzt.

### **Sensoren**

Auch auf dem Gebiet der Sensorik und Sensortechnologie werden poröse Polymerfilme angewendet. Danesh et al. verwendeten erst kürzlich poröses PMMA zur Detektion von Dichlormethan, Essigsäure, Methanol und Hexan in einem Gassensor auf Grund der schnellen Reaktion und der Leitfähigkeit des Films.<sup>130</sup> Auch in Ammoniak Sensoren werden poröse Polypyrrol-PMMA Filme eingesetzt, insbesondere wegen deren elektrischen Eigenschaften, der großen Oberfläche, der hohen Sensitivität und der schnellen Reaktion des porösen Polymergemisches.<sup>156</sup> Auch in Biosensoren finden poröse Filme aus z.B. Poly(acrylnitril-co-acrylsäure) ein breites Anwendungsgebiet, hier auf Grund der hydrophilen Eigenschaften, der Immobilisierung von Enzymen, und hoher Adsorptionsraten.<sup>157</sup>



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Charakterisierungsmethoden, Hilfsmittel, Chemikalien

#### 5.1.1 Optische Mikroskopie

Bei optischer Mikroskopie wird elektromagnetische Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichtes als „Sonde“ verwendet. Zwei Arten der Beleuchtung sind zu unterscheiden: Durchlicht- oder Auflichtmikroskopie. Bei Durchlichtmikroskopen wird das Licht durch das Objekt geleitet bevor es vom Objektiv aufgefangen wird. Diese Betrachtungsweise wird hauptsächlich für durchsichtige oder teiltransparente Präparate verwendet. Im Auflichtmodus wird das Licht von oben auf das Präparat geleitet, oder von der Seite. Hierbei wird das vom Präparat reflektierte Licht vom Objektiv aufgefangen. Mit dieser Beleuchtungstechnik können daher auch lichtundurchlässige oder sehr dicke Präparate betrachtet werden.

Das verwendete Lichtmikroskop (Olympus BX 60) wurde sowohl im Auflicht-, wie im Durchlichtmodus eingesetzt. Die angewandte Beleuchtungstechnik wird bei den abgebildeten Aufnahmen angeführt. Eine weitere Probenvorbereitung war nicht notwendig. Die Charakterisierungsmethode wurde gewählt, um das Verhalten von hergestellten Polymerfilmen während des Erhitzens on-line zu dokumentieren, wofür ein heizbarer Probenstisch (Mettler Toledo FP 90 mit FP 82 HT) verwendet wurde (Abb. 17). Die Substrate wurden am Probenstisch fixiert und mit definierter Heizrate erhitzt. Die Heizrate wird bei den Aufnahmen angeführt.



**Abb. 17:** Verwendeter Heiztisch (Mettler Toledo FP 90 mit FP 82 HT)

### 5.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Ein großer Vorteil der Rasterelektronenmikroskopie gegenüber anderen elektronenmikroskopischen Methoden ist die schnelle und einfache Probenvorbereitung. Nur wenige Punkte müssen vor der Analyse beachtet werden. Die Probe muss frei von Wasser, Lösungsmitteln und anderen verdampfenden Stoffen sein. Weiters muss die Probe elektrisch leitend sein. Sollte das nicht der Fall sein wird die Probe mit einer dünnen elektrisch leitenden Schicht aus Gold, Palladium oder Kohlenstoff überzogen. Die Beschichtung dient der Verhinderung von Aufladung an der Oberfläche der Probe und für gute Bildqualität erforderlich.

Rasterelektronenmikroskop (Jeol JSM-5410) wurde zur Charakterisierung der Morphologie der hergestellten Filme verwendet. Dazu wurden die Substrate einer kurzen Probenvorbereitung unterzogen. Mit dem Coater (SC 502 Biorad) wurden die hergestellten Spots und Filme mit einer dünnen Goldschicht überzogen. Die Beschichtung erfolgte im Vakuum (10<sup>-1</sup> mbar) mit einem Plasmastrom von 15 mA für 90 Sekunden.

Um eine Bruchkante zu erzeugen wurden die Substrate in Vorversuchen sowohl bei Raumtemperatur (20 °C), als auch tiefgekühlt (flüssiger Stickstoff) gebrochen. Da kein temperaturabhängiges Erscheinungsbild der Bruchkante zu beobachten war, wurde nachfolgend nur mehr der Bruch bei Raumtemperatur ausgeführt. Für die Charakterisierung der Bruchkante wurde diese durch Anritzen des Substrates initiiert und im Anschluss wurde die Beschichtung mit Gold durchgeführt.

Nach Befestigung der Substrate am Probentisch mit elektrisch leitendem doppelseitigem Kohlenstoffklebeband wurden die Bilder mittels digitaler Bilderfassung (SemAfore) erfasst. Geräteparameter wie Aufnahmemodus, Beschleunigungsspannung, Strahldurchmesser, Arbeitsabstand und Vergrößerung werden bei den Aufnahmen angeführt.

### 5.1.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Bei DSC wird der Wärmestrom von oder zu einer Probe als Funktion der Temperatur gemessen. Dadurch können physikalische Umwandlungen und chemische Reaktionen der Probe quantitativ bestimmt werden. Die Probe und eine Referenz werden parallel erhitzt, gekühlt und erhitzt. Findet eine Phasenumwandlung oder Reaktion in der Probe statt, kommt

es zu einem Wärmefluss zwischen Probe und Referenz der gemessen wird. Durch Anwendung der DSC wurde die Glasübergangstemperatur der Polymere bestimmt und deren thermisches Verhalten charakterisiert. Es werden die Daten aus dem zweiten Heizlauf herangezogen.

Tab. 5: Geräteparameter DSC (Perkin Elmer Pyris Diamond)

Parameter	Wert
Trägergas	Stickstoff
Flussrate	20 mL·min <sup>-1</sup>
Erster Heizlauf (0 °C – 70 °C/100 °C)	10 °C·min <sup>-1</sup>
Abkühlen (70 °C/100 °C – 0 °C)	10 °C·min <sup>-1</sup>
Zweiter Heizlauf (0 °C – 70 °C/100 °C)	10 °C·min <sup>-1</sup>

#### 5.1.4 UV-VIS Spektroskopie

UV-VIS Absorptionsspektroskopie ist eine Technik, bei der zunächst Licht im Wellenlängenbereich von 300-1100 nm auf die Probe eingestrahlt wird. Das die Probe durchdringende Licht wird detektiert und man erhält ein Absorptionsspektrum. Dies kann von Lösungen sowie von dünnen Schichten aufgezeichnet werden. Das die Intensität des austretenden Lichtes im Vergleich zur Eintrittsintensität verringert ist, hat verschiedene Gründe. In Lösung wird das Licht einerseits absorbiert. Bei dünnen Schichten treten andererseits Interferenzphänomene und Reflexion auf. In dieser Arbeit werden überwiegend Absorptionsspektren von dünnen Schichten gezeigt.

Diese Methode wurde benutzt, um die optischen Eigenschaften der Schichten zu charakterisieren. Für die Aufnahme eines Spektrums wurde das Substrat am Probenhalter fixiert und folgende Geräteeinstellungen (Tab. 6) eingegeben. Diese wurden, sofern nicht explizit angeführt, für alle in dieser Arbeit gezeigten Absorptionsspektren verwendet. Bei vergleichenden Spektren wurde immer auf die intensivste Absorption normiert, sprich dieselbige wurde auf 1 gesetzt. Die Aufnahmen, aller in dieser Arbeit gezeigten Transmissions-VIS-Spektren, wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Tab. 6: Geräteparameter der UV-VIS Spektroskopie (Shimadzu UV-1800)

Parameter	Wert
Wellenlängenbereich	300-1100 nm
Scan Geschwindigkeit	Fast
Scan Modus	Single
Aufnahmemodus	Absorption
Spalt Weite	1 nm

### 5.1.5 Infrarotspektroskopie (IR)

Bei Infrarotspektroskopie (IR) erfolgt die Bestrahlung der Probe mit elektromagnetischen Wellen im Bereich des infraroten Lichtes ( $\lambda = 780 \text{ nm} - 50 \text{ }\mu\text{m}$ ). Die Methode wird zur quantitativen und qualitativen Identifikation von Proben verwendet. Photonen mit  $\lambda = 1 - 100 \text{ }\mu\text{m}$  werden von Molekülen absorbiert, und es kommt zur Schwingungsanregung von Bindungen. IR-Spektren zeigen charakteristische Absorptionen für die jeweiligen Bindungen. Für die meisten Moleküle zeigt ein IR-Spektrum mehrere Absorptionsbanden. Diese werden von den grundlegenden Schwingungsarten hervorgerufen und sind in zwei Gruppen unterteilt:

- Streckschwingung – symmetrisch und asymmetrisch
- Deformationsschwingung – Schaukel-, Scher-, Dreh- und Wippschwingungen

Die Methode wurde benutzt, um die hergestellten Schichten qualitativ zu charakterisieren. Für die Aufnahme eines Spektrums wurde das Substrat auf einem speziellen ATR-Aufsatz (Perkin Elmer) fixiert und folgende Geräteeinstellungen (siehe Tab. 7) eingegeben. Diese wurden, sofern nicht explizit angeführt, für alle in dieser Arbeit gezeigten Transmissionsspektren verwendet.

Tab. 7: Geräteparameter der Infrarotspektroskopie (Perkin Elmer Spektrophotometer Spectrum)

Parameter	Wert
Wellenzahlbereich	450-4000 $\text{cm}^{-1}$
Scan Type	Sample
Scan Number	10
Aufnahmemodus	Transmission
Auflösung	4 $\text{cm}^{-1}$
Anpressdruck ATIR-Aufsatz	0,91 kg (2 LBS)

### 5.1.6 Cyclovoltammetrie (CV)

Alle in dieser Arbeit gezeigten Cyclovoltammetriemessungen wurden in Zusammenarbeit mit Colin God durchgeführt. Die verwendeten Geräte und die angewandten Parameter sind ausführlich in der Dissertation von God<sup>158</sup> beschrieben.

### 5.1.7 Geräte und Hilfsmittel

Tab. 8: Verwendete Geräte und Hilfsmittel

Gerät/Hilfsmittel	Hersteller
Apparativer Aufbau für elektrostatische Versprühung von Lösungen	Nähere Beschreibung der Komponenten siehe Kapitel 5.2 und Literaturstellen <sup>159,160</sup>
Glaskeramik Macor	RS Components, Österreich
Analysenwaage MC 210P	Sartorius, Deutschland
Minishaker Vortexer IKA MS1	IKA, Deutschland
Ultraschallbad Transsonic 780/H	Elma, Deutschland
Spritze (Gastight Syringe; 1,2,5 und 50 mL)	Hamilton, USA
Filter Anotop 10 (0,2 µm)	Whatman, England
Sprühkapillare (950-954, 100 µm I.D.)	Hamilton, USA
Spritzenpumpe Cole Parmer 74900	Cole Parmer, USA
Flusenfreies Wischtuch	Kimberly-Clark, USA
Elektrisch leitendes doppelseitiges Kohlenstoffklebeband G3939	Christine Gröpl, Österreich
Rasterelektronenmikroskop JSM-5410	JEOL, Japan
Coater SC 502	Biorad Microscience Division, USA
Lichtmikroskop BX 60	Olympus, Deutschland
Kamera E520	Olympus, Deutschland
Heiztisch FP 90 mit FP 82 HT	Mettler Toledo, Schweiz
Spin Coater Karl Suss CT62	SÜSS MicroTec AG, Deutschland
pH-Meter, Seven Multi S47K mit InLab Expert Pro und InLab730	Mettler Toledo, Schweiz
UV-VIS Spektrometer UV-1800	Shimadzu, Japan

Differential Scanning Calorimeter Pyris Diamond	Perkin Elmer, USA
Spektrophotometer Spectrum One mit einem DTGS-Detektor (DTGS = Deuterated Triglycine Sulphate) und ATR-Messaufsatz	Perkin Elmer, USA

### 5.1.8 Chemikalien und Substrate

Die angeführten Chemikalien wurden direkt und ohne weitere Reinigung, sofern nicht anders angegeben, eingesetzt.

Tab. 9: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Bezugsquelle
Aceton	CHROMASOLV, $\geq 99,9$ %	Sigma-Aldrich
Ethanol	CHROMASOLV, $\geq 99,8$ %	Sigma-Aldrich
Wasser deionisiert	$\leq 20$ $\mu\text{S}/\text{cm}$	Entsalzungsanlage Purelab Prima 7/15/30
Celluloseacetat	average $M_n = 30000$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Sigma-Aldrich
Polyethylenglykol	average $M_n = 400$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Sigma-Aldrich
Polyethylenglykol	average $M_n = 900$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Fluka
Polyethylenglykol	average $M_n = 1000$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Sigma-Aldrich
Polyethylenglykol	average $M_n = 2050$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Sigma-Aldrich
Polyethylenglykol	average $M_n = 4600$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Sigma-Aldrich
Polyethylenglykol	average $M_n = 10000$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Sigma-Aldrich
Polyethylenglykol	average $M_n = 35000$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Sigma-Aldrich
Polymethylmethacrylat	average $M_n = 6600$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Polymer Standard Service
Polymethylmethacrylat	average $M_n = 51800$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Polymer Standard Service
Polymethylmethacrylat	average $M_n = 48000$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Polymer Standard Service
Polymethylmethacrylat	average $M_n = 305000$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Polymer Standard Service
8-Hydroxypyren-1,3,6- trisulfonsäure- trinitriumsalz (HPTS)	$\geq 97,0$ %	Sigma-Aldrich
Essigsäure	99,0 %	Roth

Natriumhydroxid	≥97,0 %	Sigma-Aldrich
Siliziumdioxid	99,5 % mit 5-15 nm Partikelgröße	Sigma-Aldrich
Stickstoff	≥99,9 %	AirLiquid

---

### **Substrate**

Für diese Arbeit wurden Indiumzinnoxid (ITO) beschichtete Glassubstrate verwendet. Diese besitzen einen Widerstand von 15-25  $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  und wurden von Delta Technologies (Stillwater, USA) bezogen. Die Substrate wurden zu verschiedenen Größen (3,0x2,0 cm, 1,5x1,5 cm und 1,0x1,0 cm) zugeschnitten.

## **5.2 Apparativer Aufbau**

Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Dissertation war die Weiterentwicklung der am Institut vorhandenen Apparatur, die bisher vorrangig für die Herstellung von sehr dünnen Filmen im Nanometerbereich verwendet wurde<sup>159,160</sup>. Ziel war es den Gasfluss im Herzen der Anlage – zwischen der elektrostatischen Linse und dem am Positioniertisch befindlichen Substrat – zu optimieren. Die Sprühkapillare an sich wurde auch geändert, indem eine Edelstahlkapillare mit einem Innendurchmesser von 100  $\mu\text{m}$  eingesetzt wurde, im Vergleich zu den bisher verwendeten Glaskapillaren mit kleineren Durchmessern. Dadurch wurde ein stabilerer Betrieb, insbesondere bei der Verarbeitung von höhermolekularen Polymeren und Suspensionen, ermöglicht.

In Abb. 18 ist der gesamte Aufbau der Versuchsapparatur dargestellt. Die zu verarbeitende Lösung wird mit einer Spritzenpumpe durch die Stahlkapillare gepumpt und auf Grund der eingebrachten elektrischen Energie (Potentialdifferenz zur zylindrischen Elektrode und der elektrostatischen Linse) zerstäubt. Das Substrat befindet sich unter der Abdeckung am Positioniertisch (in grün abgebildet) und wird in x,y-Richtung bewegt. Alle Komponenten der Apparatur befinden sich in einer Box mit definierter Atmosphäre deren Zusammensetzung (z.B. Sauerstoffgehalt) kontrolliert ist. Die Spannungsversorgung und Steuerung der einzelnen Komponenten erfolgt über Hochspannungsquellen und Messcomputer außerhalb der Box.

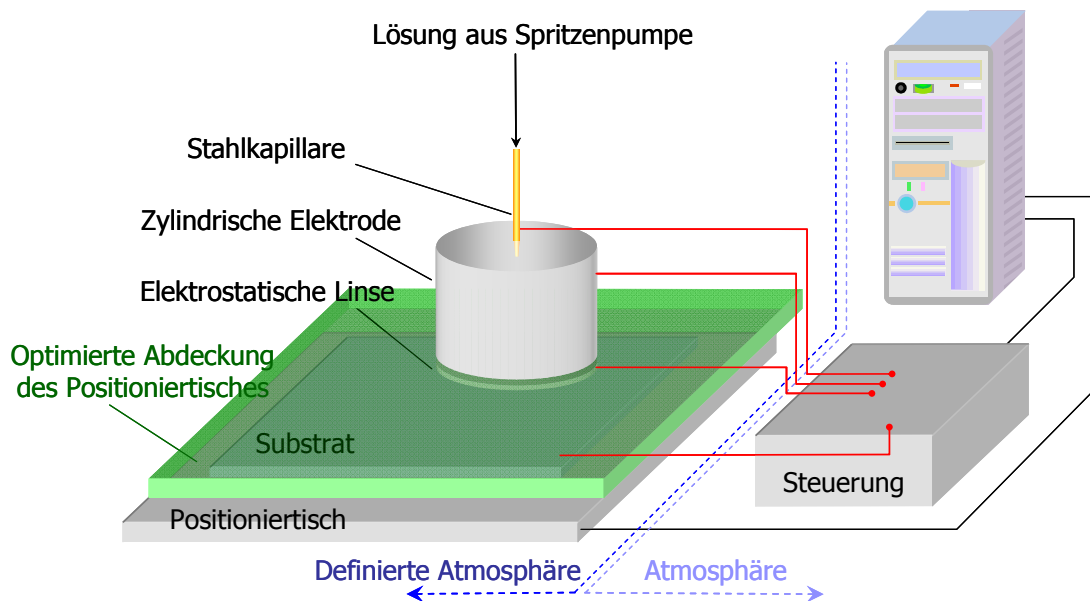


Abb. 18: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung

Die wesentliche Verbesserung der Versuchsanordnung erfolgte an der Abdeckung des Positioniertisches. Wie aus Abb. 19 ersichtlich wird, ist die Sprühkapillare auf einer in  $x,y,z$ -Richtung verstellbaren Halterung montiert. Darunter befindet sich das Herzstück der Apparatur, die Abdeckung des Positioniertisches mit einem „integrierten System für die Kontrolle des Gasflusses“, sowie dem eingebauten Zylinder und der/den elektrostatischen Linsen. Die gesamte Konstruktion ist modular aufgebaut, so dass einzelne Teile bei Bedarf einfach und schnell geändert und ausgetauscht werden können.

Die Kontrolle des Gasflusses erfolgt über die zwei P-förmigen Bauteile (Abb. 19). Das Strömen des Gases mit definiertem Fluss erfolgt über die Gewindeschraube in der Abdeckung des Positioniertisches. Danach wird das Gas über die gefrästen Kanäle im Bauteil 1 und den kreisförmigen Bohrungen im Bauteil 2 gleichmäßig im Zwischenraum von Positioniertisch und Abdeckung verteilt. Die Bohrungen werden nach außen größer, um regelmäßige Strömung des Gases im Zwischenraum zu gewährleisten. Der zentrale Bereich der Abdeckung des Positioniertisches besteht aus isolierender Glaskeramik. Sollte für eine spätere Anwendung das Erhitzen des Substrates am Positioniertisch während des Sprühvorgangs notwendig sein ist das von Vorteil, weil die Abdeckung durch den Glaskeramikkern thermisch isolierend wirkt.

Der Positioniertisch ist in Abb. 19 nicht mehr dargestellt. Er befindet sich direkt unter der Abdeckung und bewegt die Probe nach vorgegebenem Muster in  $x,y$ -Richtung. Detaillierte



Darstellungen der einzelnen Komponenten in Abb. 19 sind im Anhang (Kapitel 8.1) zu finden.

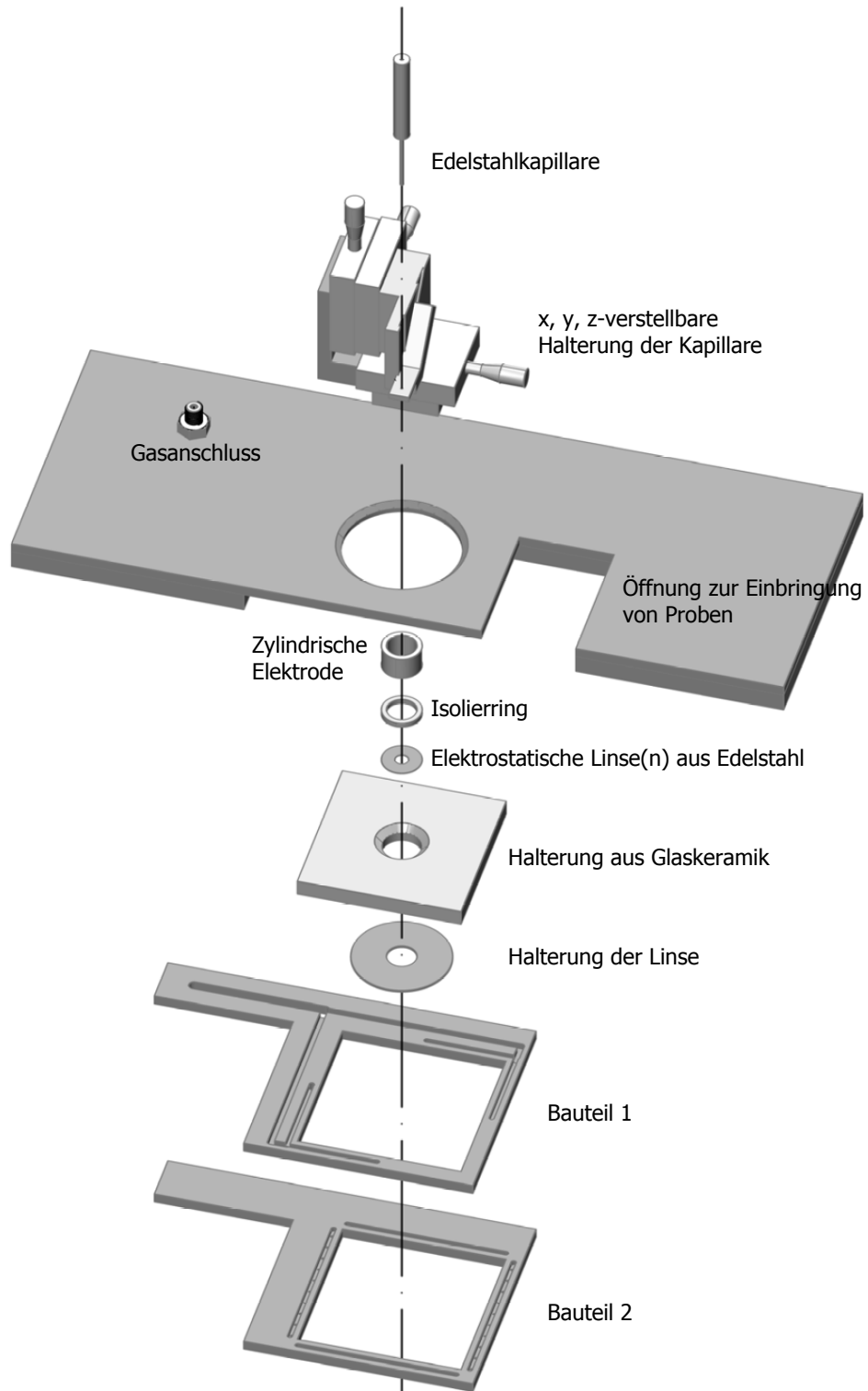


Abb. 19: Optimierte Abdeckung des Positioniertisches

### 5.3 Allgemeines zur Durchführung der Experimente

Zu Beginn wurde eine „Stammlösung“ bekannter Konzentration des zu verarbeitenden Materials hergestellt. Diese wurde auf die für den Versuch jeweils benötigte Konzentration mit dem Lösungsmittel oder -gemisch der Stammlösung verdünnt. Danach erfolgte das Homogenisieren der Sprühlösung mit einem Minishaker Vortexer oder einem Ultraschallbad.

Die allen Versuchen wurde die homogenisierte Lösung in einer gasdichten Glasspritze (Hamilton Gastight Syringe) aufgenommen. Spritzen mit folgenden Volumina wurden verwendet: 1 mL, 2,5 mL und 50 mL. Auf die Spritze wurden Filter (Whatman Anotop 10 0,2  $\mu\text{m}$ ) aufgesetzt, um eine Kontamination der Sprühvorrichtung mit Partikeln zu vermeiden und wurden über einen Teflonschlauch mit der Sprühkapillare verbunden. Für den Betrieb wurde eine Spritzenpumpe (Cole Parmer 74900) verwendet.

Die Kontrolle der Anlage erfolgte mit zwei Steuerrechnern (Tischsteuerung, Spraykontrolle), Hochspannungsquellen für die Linse(n), den Zylinder sowie einer Spannungsversorgung für die Schrittmotoren. Die Einstellung der Potentiale für die Linse(n) und den Zylinder erfolgte direkt an den Hochspannungsquellen. Die Regelung des Nadelpotentials erfolgte über die Steuersoftware am Computer. Die für die Funktion des Sprays notwendigen Spannungen sind mit  $U_K$  für die Kapillare,  $U_Z$  für den Zylinder,  $U_L$  für die Linse und  $U_S$  für das Substrat bezeichnet. Alle Versuche wurden im positiven Modus durchgeführt.

Zunächst wurde der eingestellte Spray, um ein stabiles Verhalten zu gewährleisten, 5 min lang unverändert gelassen. In der Zwischenzeit wurde das Substrat gereinigt, in die Box geschleust, und am Positioniertisch befestigt. Die Kontaktierung der leitfähigen Substratseite erfolgte mittels eines elektrisch leitenden doppelseitigen Kohlenstoffklebebands (Abb. 20).

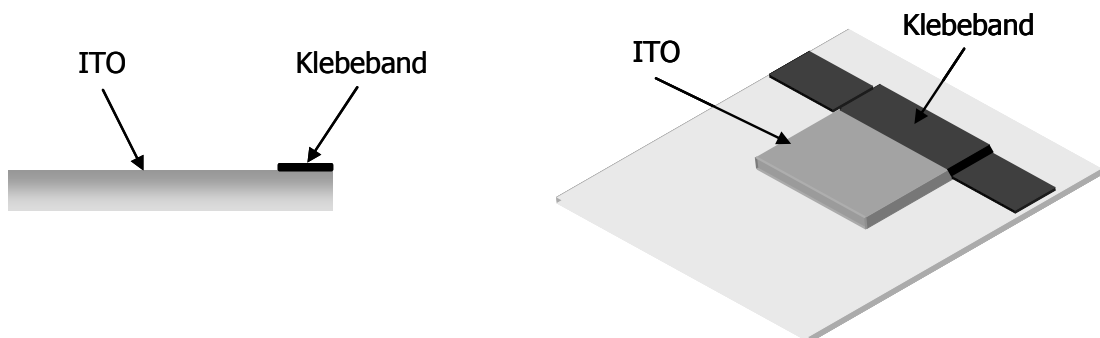
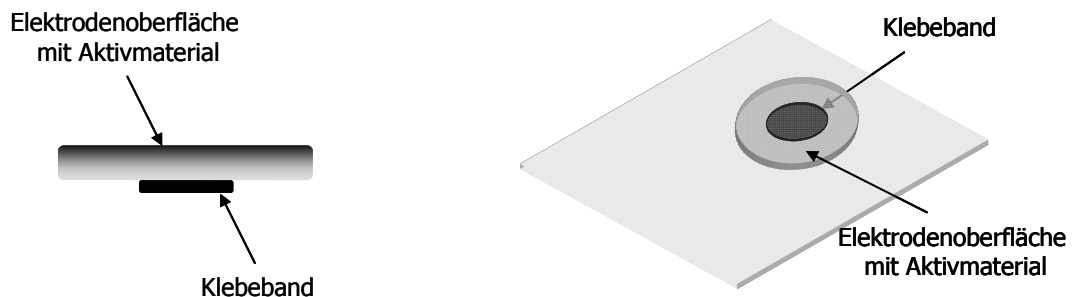


Abb. 20: Befestigung und Kontaktierung der ITO-Substrate

Nachfolgend wird die Beschichtung von Elektroden für Lithium-Ionen Batterien diskutiert. Die Kontaktierung dieser Elektroden erfolgte in Abhängigkeit von der Elektrodenart (gestanzte runde oder rechteckige Flächen) unterschiedlich zu den ITO Substraten. Auf Grund der bereits vorhandenen Aktivschicht auf den Elektroden wurde die Oberfläche der gestanzten runden Elektroden nicht mehr für die Kontaktierung und Fixierung verwendet. Die Kontaktierung erfolgte auf der Unterseite der Elektroden (Abb. 21). Die eingesetzten rechteckigen Elektrodenflächen hatten wie die gestanzten runden Elektroden auch die Aktivschicht auf der Oberfläche. Jedoch wurden die rechteckigen Elektrodenflächen gleich wie das ITO Substrat fixiert und der für die Fixierung verwendete Teil wurde verworfen. Aus der verbleibenden Fläche wurden wiederum runde Elektroden für weitere Charakterisierungen gestanzt.



**Abb. 21:** Befestigung und Kontaktierung von Elektroden für Lithium-Ionen Batterien am Beispiel einer runden Elektrode

Die für die Bewegung des Tisches notwendige Steuerdatei wurde anschließend auf dem Steuerrechner des Tisches gestartet. Es wurde entweder ein einzelner Spot oder ein Film auf das Substrat (ITO oder Elektrode) aufgetragen, in Abhängigkeit von der verwendeten Steuerdatei. Nach Beendigung des Versuches wurde das Substrat aus der Box entnommen, staubgeschützt aufbewahrt, und anschließend charakterisiert. Die Versuchsparameter sind den einzelnen Versuchsbeschreibungen im Kapitel 5.4 zu entnehmen.

## 5.4 Versuchsparameter

Die Verarbeitung von Polymeren und anderen funktionellen Materialien mittels der in dieser Arbeit verwendeten Methode zu dünnen Filmen erfordert die exakte Kontrolle von Parametern wie Lösungsmittel, Flussrate, verwendete Spannungen etc. Selbige besitzen einen starken Einfluss auf die Morphologie der erhaltenen Filme, und somit auf deren Eigenschaften. Nachfolgend werden die deshalb wichtigen Parameter detailliert angeführt.

### 5.4.1 Polymerfilme für thermisch irreversibel schaltende optische Systeme

#### 5.4.1.1 Vorversuche mit PEG

Wie nachfolgend diskutiert, stellen PEG Filme eine der Hauptkomponenten der untersuchten Systeme dar. Im Rahmen von Vorversuchen wurden unter Verwendung unterschiedlichster Parameter PEG Filme hergestellt. Die den Anforderungen am besten entsprechenden Filmequalitäten wurden mit den in Tab. 10 gezeigten Parametern erhalten.

Tab. 10: PEG 2050 Filme - Parametersatz 1

Parameter	Wert
$U_k$	3000 V
$U_z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_s$	Erdpotential
Ø Linse	8 mm
Lösung	$6 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Ethanol mit 2,5% H <sub>2</sub> O
Flussrate	$5 \cdot \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	2350 s
Mittlere Schichtdicke	2 $\mu\text{m}$

Die hergestellten Filme wurden weiterführend mit einer Heizrate von  $0,5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  erhitzt und eingehender mit dem optischen Mikroskop charakterisiert, weiters mit REM und UV-VIS Spektroskopie.

#### 5.4.1.2 Herstellung von porösen PMMA-Filmen

Poröse PMMA-Filme stellen als „Trägerschicht“ ebenfalls eine Hauptkomponente der in dieser Arbeit untersuchten Systeme dar. In den Tab. 11-Tab. 18 sind wichtige Parameter für die Herstellung dieser Filme zusammengefasst.

Tab. 11: Poröse PMMA 6600 Filme - Parametersatz 2

Parameter	Wert
$U_K$	3070 V
$U_Z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_S$	Erdpotential
∅ Linse	2 mm
Lösung	$5,7 \cdot 10^{-3}$ wt%
Lösungsmittel	Aceton mit 0,5% H <sub>2</sub> O
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	600 s
Substanzmenge abgeschieden	$2 \mu\text{g} \cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

Tab. 12: Poröse PMMA 6600 Filme - Parametersatz 3

Parameter	Wert
$U_K$	2970 V
$U_Z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_S$	Erdpotential
∅ Linse	2 mm
Lösung	$5,7 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Aceton mit 0,5% H <sub>2</sub> O
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	100 s
Substanzmenge abgeschieden	$35 \mu\text{g} \cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

Tab. 13: Poröse PMMA 6600 Filme - Parametersatz 4

Parameter	Wert
$U_K$	2970 V
$U_Z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_S$	Erdpotential
∅ Linse	2 mm
Lösung	$5,7 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Aceton mit 0,5% H <sub>2</sub> O
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	300 s
Substanzmenge abgeschieden	$100 \mu\text{g} \cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

Tab. 14: Poröse PMMA 6600 Filme - Parametersatz 5

Parameter	Wert
$U_k$	2970 V
$U_z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_s$	Erdpotential
∅ Linse	2 mm
Lösung	$5,7 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Aceton mit 0,5% H <sub>2</sub> O
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	600 s
Substanzmenge abgeschieden	$220 \mu\text{g} \cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

Tab. 15: Poröse PMMA 6600 Filme - Parametersatz 6

Parameter	Wert
$U_k$	2970 V
$U_z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_s$	Erdpotential
∅ Linse	2 mm
Lösung	$5,7 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Aceton mit 0,5% H <sub>2</sub> O
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	1200 s
Substanzmenge abgeschieden	$450 \mu\text{g} \cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

Tab. 16: Poröse PMMA 6600 Filme - Parametersatz 7

Parameter	Wert
$U_k$	2970 V
$U_z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_s$	Erdpotential
∅ Linse	2 mm
Lösung	$6 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Aceton mit 0,5% H <sub>2</sub> O
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	100 s; 600 s; 1200 s
Substanzmenge abgeschieden	$40 \mu\text{g} \cdot 400 \text{ mm}^{-2}$ ; $245 \mu\text{g} \cdot 400 \text{ mm}^{-2}$ ; $490 \mu\text{g} \cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

Tab. 17: Poröse PMMA 51800 Filme - Parametersatz 8

Parameter	Wert
$U_k$	2970 V
$U_z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_s$	Erdpotential
∅ Linse	2 mm
Lösung	$6 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Aceton mit 0,5% H <sub>2</sub> O
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	100 s; 600 s; 1200 s
Substanzmenge abgeschieden	$40 \mu\text{g} \cdot 400 \text{ mm}^2$ ; $245 \mu\text{g} \cdot 400 \text{ mm}^2$ ; $490 \mu\text{g} \cdot 400 \text{ mm}^2$

Tab. 18: Poröse PMMA 305000 Filme - Parametersatz 9

Parameter	Wert
$U_k$	2870 V
$U_z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_s$	Erdpotential
∅ Linse	2 mm
Lösung	$6 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Aceton mit 0,5% H <sub>2</sub> O
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	100 s; 600 s; 1200 s
Substanzmenge abgeschieden	$40 \mu\text{g} \cdot 400 \text{ mm}^2$ ; $245 \mu\text{g} \cdot 400 \text{ mm}^2$ ; $490 \mu\text{g} \cdot 400 \text{ mm}^2$

Die hergestellten porösen Filme aus PMMA wurden weiterführend mittels REM charakterisiert.

#### 5.4.1.3 PMMA-PEG Doppelschichten

Bei der Herstellung von Doppelschichten wurde zuerst jeweils die poröse Trägerschicht aus PMMA aufgetragen und darauf die PEG Schichten. Die experimentellen Parameter wurden variiert und sind in Tab. 20 - Tab. 24 aufgelistet. Auch hierbei handelt es sich um optimierte Parameter, die im Rahmen von umfangreichen Serienexperimenten ermittelt wurden.

Tab. 19: PMMA 51800 Film mit 1,0  $\mu\text{m}$  Schichtdicke - Parametersatz 10

Parameter	Wert
$U_k$	3100 V
$U_z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_s$	Erdpotential
$\varnothing$ Linse	2 mm
Lösung	$3 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Aceton mit 0,5% $\text{H}_2\text{O}$
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	2350 s
Mittlere Schichtdicke	1,0 $\mu\text{m}$

Tab. 20: PEG 2050 Film mit 2,0  $\mu\text{m}$  Schichtdicke - Parametersatz 11

Parameter	Wert
$U_k$	3000 V
$U_z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_s$	Erdpotential
$\varnothing$ Linse	8 mm
Lösung	$6 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Ethanol mit 2,5% $\text{H}_2\text{O}$
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	2350 s
Mittlere Schichtdicke	2,0 $\mu\text{m}$

Tab. 21: PEG 2050 Film mit 0,5  $\mu\text{m}$  Schichtdicke - Parametersatz 12

Parameter	Wert
$U_k$	3100 V
$U_z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_s$	Erdpotential
$\varnothing$ Linse	8 mm
Lösung	$1,5 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Ethanol mit 2,5% $\text{H}_2\text{O}$
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	2350 s
Mittlere Schichtdicke	0,5 $\mu\text{m}$



Tab. 22: PEG 2050 Film mit 1,0  $\mu\text{m}$  Schichtdicke - Parametersatz 13

Parameter	Wert
$U_K$	3100 V
$U_Z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_S$	Erdpotential
$\varnothing$ Linse	8 mm
Lösung	$3 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Ethanol mit 2,5% $\text{H}_2\text{O}$
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	2350 s
Mittlere Schichtdicke	1,0 $\mu\text{m}$

Tab. 23: PEG 2050 Film mit 4,0  $\mu\text{m}$  Schichtdicke - Parametersatz 14

Parameter	Wert
$U_K$	3100 V
$U_Z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_S$	Erdpotential
$\varnothing$ Linse	8 mm
Lösung	$6 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Ethanol mit 2,5% $\text{H}_2\text{O}$
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	4774 s
Mittlere Schichtdicke	4,0 $\mu\text{m}$

Tab. 24: PEG Filme mit variierendem Molekulargewicht ( $M_n = 400, 900, 4600, 10000, 35000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )  
Parametersatz 15

Parameter	Wert
$U_K$	3100 V
$U_Z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_S$	Erdpotential
$\varnothing$ Linse	8 mm
Lösung	$6 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Ethanol mit 2,5% $\text{H}_2\text{O}$
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	2350 s
Mittlere Schichtdicke	2,0 $\mu\text{m}$

Die hergestellten Filme wurden weiterführend mit einer Heizrate von  $0,5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  erhitzt und eingehender mit dem optischen Mikroskop charakterisiert, weiters mit REM und UV-VIS Spektroskopie.

#### 5.4.1.4 CA-PEG Doppelschichten

Als Alternative zu PMMA-PEG Systemen wurden Doppelschichten aus Celluloseacetat und PEG hergestellt. Bei den hergestellten Doppelschichten wurde zuerst die Trägerschicht CA aufgebracht, und anschließend die PEG Schicht. Die Aufbringung der PEG-Schicht erfolgte analog zum PMMA-PEG Versuch (vgl. Tab. 20 - Tab. 24). Parameter der Herstellung der CA-Filme sind den Tab. 25 und Tab. 26 zu entnehmen.

Tab. 25: CA 30000 Film mit 1,5  $\mu\text{m}$  Schichtdicke - Parametersatz 16

Parameter	Wert
$U_k$	3300 V
$U_z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_s$	Erdpotential
$\varnothing$ Linse	8 mm
Lösung	$6 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Aceton mit 0,5% $\text{H}_2\text{O}$
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	2531 s
Mittlere Schichtdicke	1,5 $\mu\text{m}$

Tab. 26: CA 30000 Film mit 1,0  $\mu\text{m}$  Schichtdicke - Parametersatz 17

Parameter	Wert
$U_k$	3000 V
$U_z$	1210 V
$U_L$	500 V
$U_s$	Erdpotential
$\varnothing$ Linse	8 mm
Lösung	$3 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Aceton mit 0,5% $\text{H}_2\text{O}$
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	2350 s
Mittlere Schichtdicke	1,0 $\mu\text{m}$

Die hergestellten Filme wurden weiterführend mit einer Heizrate von  $0,5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  erhitzt und eingehender mit dem optischen Mikroskop charakterisiert, weiters mit REM und UV-VIS Spektroskopie.

#### 5.4.1.5 Modifizierte PEG Filme

Für die Herstellung von innovativen Mehrschichtsystemen wurden Parameter aus Kapitel 5.4.1.3 verwendet, und dazu weitere eingeführt (Tab. 27 bis Tab. 29).

Tab. 27: PEG 10000 mit 5 wt% NaOH - Parametersatz 18

Parameter	Wert
$U_k$	3100 V
$U_z$	0 V
$U_L$	0 V
$U_s$	Erdpotential
∅ Linse	8 mm
Lösung	$6 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Ethanol mit 2,5% H <sub>2</sub> O
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	2350 s
Mittlere Schichtdicke	2,0 $\mu\text{m}$

Tab. 28: PEG 2050 mit 0,13 wt% 8-Hydroxypyren-1,3,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz (HPTS) - Parametersatz 19

Parameter	Wert
$U_k$	2500 V
$U_z$	0 V
$U_L$	0 V
$U_s$	Erdpotential
∅ Linse	8 mm
Lösung	$3 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Ethanol mit 2,5% H <sub>2</sub> O
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	2350 s
Mittlere Schichtdicke	1,0 $\mu\text{m}$

Tab. 29: PEG 2050 mit 5 wt% Essigsäure - Parametersatz 20

Parameter	Wert
$U_k$	2700 V
$U_z$	0 V
$U_L$	0 V
$U_s$	Erdpotential
∅ Linse	8 mm
Lösung	$6 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Ethanol mit 2,5% H <sub>2</sub> O
Flussrate	$5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühdauer	2350 s
Mittlere Schichtdicke	2,0 $\mu\text{m}$

Die hergestellten Filme wurden weiterführend mit einer Heizrate von  $0,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  erhitzt und eingehender mit dem optischen Mikroskop charakterisiert, weiters mit REM und UV-VIS Spektroskopie.

#### 5.4.2 Funktionelle Filme für Lithium-Ionen Batterien

Für die Modifikation von herkömmlichen Elektroden für Lithium-Ionen Batterien wurden funktionelle Filme direkt auf das Aktivmaterial aufgebracht. Im Rahmen einer Vielzahl an Vorversuchen wurden die erforderlichen Versuchsparameter ermittelt, mit denen erfolgreich funktionelle Filme aus Suspensionen hergestellt werden konnten. Folgende Einstellungen wurden verwendet.

Tab. 30: SiO<sub>2</sub>-Film mit 70 nm Schichtdicke - Parametersatz 21

Parameter	Wert
U <sub>k</sub>	5200 V
U <sub>z</sub>	1210 V
U <sub>L</sub>	500 V
U <sub>s</sub>	Erdpotential
∅ Linse	2 mm
Suspension SiO <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-1}$ wt%
Lösungsmittel	Ethanol abs.
Flussrate	$5 \text{ } \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
Sprühdauer	1018 s
Mittlere Schichtdicke	70 nm

Die hergestellten modifizierten Elektroden wurden weiterführend mittels REM und Konstantstromzyklisierungen charakterisiert, wobei alle elektrochemischen Messungen von Colin God durchgeführt und in dessen Dissertation ausführlicher beschrieben werden.<sup>158</sup>

## 6 Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Polymerfilme für thermisch irreversibel schaltende optische Systeme

Wie eingangs der Arbeit erläutert, sollten im Rahmen der vorgelegten Arbeit Systeme bestehend aus kommerziellen Polymeren untersucht werden, deren optische Eigenschaften sich thermisch irreversibel schalten lassen. Als eine Komponente dieser Systeme wurden poröse Polymerfilme gewählt. Poröse Polymerfilme haben ein breites Anwendungsgebiet in der Materialchemie, da die Optimierung von Oberflächen mit spezifischen Eigenschaften immer mehr an Bedeutung gewinnt. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass poröse Polymerfilme einfach, schnell und kostengünstig mittels Elektrospray Abscheidung hergestellt werden können.

Es handelte sich hiermit um Arbeiten die dem Gebiet der Herstellung funktioneller Oberflächen/Filme zuzuordnen sind, im Speziellen makroporöse Filme. Tab. 31 gibt einen Überblick der durchgeführten Versuche und den damit verknüpften Zielen und Erkenntnissen. Repräsentative Ergebnisse werden in den nachfolgenden Kapiteln ausführlicher diskutiert.

Tab. 31: Überblick der durchgeführten Experimente

Experiment	Ziele/Erkenntnisse
DSC	Bestimmung der Schmelzbereiche der verwendeten Materialien
PEG Filme	Ermittlung/Optimierung der erforderlichen Versuchsparameter Untersuchung des Verhaltens während des Erhitzens Charakterisierung und Durchführung erster Vorversuche
PMMA Filme	Ermittlung/Optimierung der erforderlichen Versuchsparameter Untersuchung des Einflusses des Molekulargewichtes Etablierung von Charakterisierungsmethoden für PMMA Spots
PMMA Filme	Ermittlung/Optimierung der erforderlichen Versuchsparameter Untersuchung des Einflusses der Abscheidungsmenge
PMMA Filme	Ermittlung/Optimierung der erforderlichen Versuchsparameter Untersuchung des Einflusses der Porosität der Filme Etablierung von Charakterisierungsmethoden für PMMA Filme Untersuchung des Verhaltens während des Erhitzens
PMMA-PEG Doppelschichten	Untersuchung des Verhaltens während des Erhitzens und eingehende Charakterisierung der hergestellten Systeme

CA Filme	Ermittlung/Optimierung der erforderlichen Versuchsparameter Untersuchung des Verhaltens während des Erhitzens Charakterisierung und Durchführung erster Vorversuche
CA-PEG Doppelschichten	Untersuchung des Verhaltens während des Erhitzens Etablierung von Charakterisierungsmethoden für die hergestellten Schaltsysteme
PEG <sub>NaOH</sub> Filme	Ermittlung/Optimierung der erforderlichen Versuchsparameter Charakterisierung und Durchführung erster Vorversuche
PEG <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> Filme	Ermittlung/Optimierung der erforderlichen Versuchsparameter Charakterisierung und Durchführung erster Vorversuche
PMMA-PEG-PEG <sub>NaOH</sub> Multischichten	Untersuchung des Verhaltens während des Erhitzens und eingehende Charakterisierung der hergestellten Systeme
PEG <sub>HPTS</sub> Filme	Ermittlung/Optimierung der erforderlichen Versuchsparameter Charakterisierung und Durchführung erster Vorversuche
PMMA-PEG <sub>HPTS</sub> -PEG <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> Multischichten	Untersuchung des Verhaltens während des Erhitzens und eingehende Charakterisierung der hergestellten Systeme

### 6.1.1 Vorversuche mit PEG

Polyethylenglykole (PEGs) sind wasserlösliche, nicht toxische und chemisch inerte Polymere, die auf Grund ihrer Eigenschaften eine große Vielfalt an industriellen Anwendungen besitzen. Weiters sind PEGs mit unterschiedlicher Kettenlänge, sprich Molekulargewichtsverteilung, verfügbar ( $M_n = 200\text{-}35000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). PEGs mit höherer Molekülmasse werden auch als Polyethylenoxid bezeichnet. Charakteristische Eigenschaften, wie zum Beispiel die Glasübergangstemperatur, stehen in direkten Zusammenhang mit der Molekulargewichtsverteilung. Auch der Schmelzbereich dieser Polymere verändert sich in Abhängigkeit von  $M_n$ .

Auf Grund der Änderung der Schmelztemperatur/des Schmelzbereiches bei Änderung des durchschnittlichen Molekulargewichtes wurden PEGs für die Herstellung von Filmen, deren optischen Eigenschaften sich mit der Temperatur ändern, ausgewählt. Konventionell hergestellte PEG Filme, z.B. mittels Spincoating oder Rakeln, sind transparent, aber „elektrostatisch gesprühte“ Filme, auf ITO-Substrat (vgl. Abb. 22), sind bei geeigneten Bedingungen opak (Dicke 2  $\mu\text{m}$ ). Diese Eigenschaft macht die Filme besonders für die Verwendung für thermische irreversibel schaltende optische Systeme interessant.



Abb. 22: Einschichtsystem mit PEG Film

Das opake Erscheinungsbild ist auf Lichtstreuung zurückzuführen, kann in Transmissions-VIS-Spektren beobachtet werden, und steigt mit zunehmender Schichtdicke an, wie später in Kapitel 6.1.3.1 ausführlicher diskutiert wird. Durch Erhitzen schmelzen „trübe“ PEG Filme und werden transparent. Der Temperaturbereich, in dem die Schicht schmilzt, kann über die Molekülmasse des verwendeten Polyethylenglykols gesteuert werden. So konnten für verschiedenste Temperaturbereiche irreversible Schalter mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften hergestellt werden.

Zu Beginn wurde das Schmelzverhalten für PEG ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mittels DSC untersucht. Aus den in Abb. 23 gezeigten Daten, wurden die für die nachfolgenden Versuche relevanten Parameter ermittelt. Das Onset des Schmelzbereiches von PEG 2050 war bei  $52 \text{ }^\circ\text{C}$ , und das Ende lag bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Weitere Ergebnisse sind in Tab. 32 zusammengefasst. Laut Datenblatt sollte der Schmelzbereich innerhalb von  $52\text{-}54 \text{ }^\circ\text{C}$  liegen aber die erhaltenen Ergebnisse zeigten eine Verschiebung des Schmelzbereiches zu höheren Temperaturen. Diese Verschiebung wird auf die Verwendung einer Heizrate von  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  zurückgeführt.

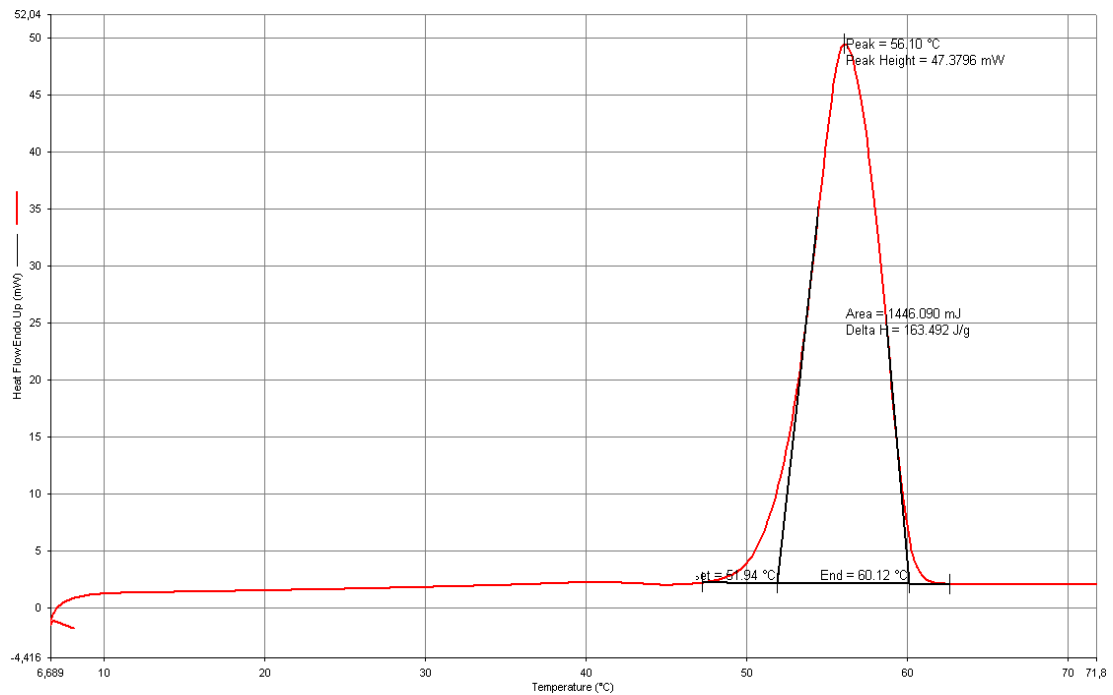


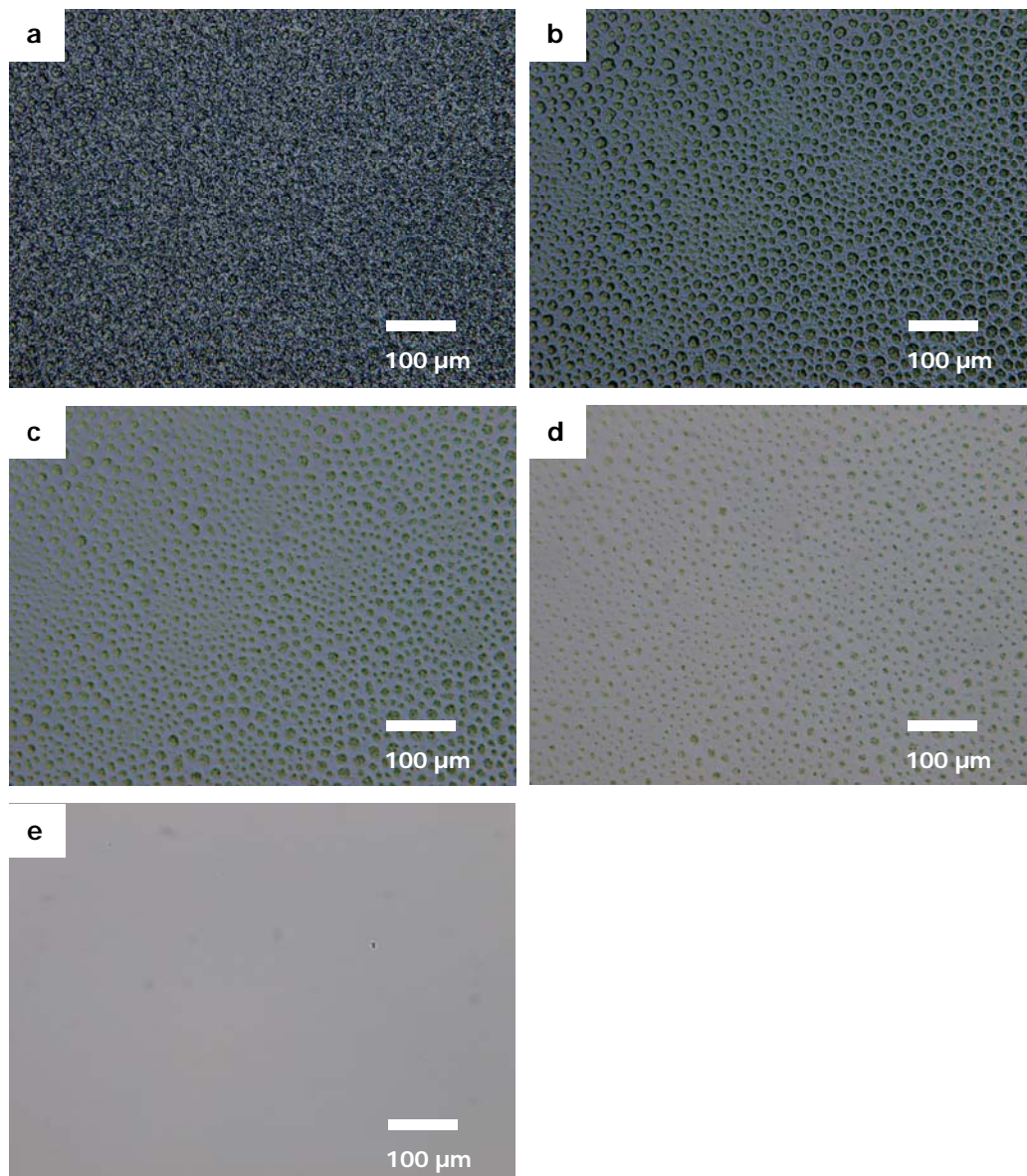
Abb. 23: DSC – Zweiter Heizlauf mit  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  von PEG ( $M_n=2050\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Tab. 32: Mittels DSC ermitteltes Schaltverhalten von PEG ( $M_n=2050\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Parameter	Wert
Peak Onset	51,94 °C
Peak Ende	60,12 °C
Peak	56,10 °C
Peak Höhe	47,38 mW
Peak Fläche	1446,09 mJ
Delta H	163,49 J·g <sup>-1</sup>

Nach der Ermittlung des Schmelzbereiches wurde ein gesprühter PEG Film mit  $2\text{ }\mu\text{m}$  Dicke hergestellt, in einen temperaturgeregelten Proben­tisch eingesetzt, und mittels optischer Mikroskopie das Verhalten während des Aufheizens untersucht. Der Polyethylenglykolfilm ( $M_n=2050\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) wurde mit einer Heizrate von  $0,5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  erhitzt. In Abb. 24 sind die einzelnen Phasen während des Erhitzens abgebildet. Abb. 24a zeigte die noch vorhandene ursprüngliche Morphologie eines bereits auf  $51,0\text{ °C}$  temperierten Films. Im Temperaturbereich von  $51,5\text{--}52,5\text{ °C}$  fand durch den Schmelzvorgang zuerst eine Tröpfchenbildung statt (Abb. 24b), danach flossen die Tröpfchen stark (Abb. 24c,d) und verschwanden bis der gesamte Film geschmolzen war, und die Schicht klar und transparent erschien (Abb. 24e).





**Abb. 24:** Optische Mikroskopie Aufnahmen (200 fache Vergrößerung, Durchlicht);  
PEG Film ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $2 \mu\text{m}$  während des Erhitzens mit  $0,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  
(a)  $51,0 \text{ }^\circ\text{C}$  (b)  $51,5 \text{ }^\circ\text{C}$  (c)  $52,0 \text{ }^\circ\text{C}$  (d)  $52,5 \text{ }^\circ\text{C}$  (e)  $60,0 \text{ }^\circ\text{C}$

Der Schmelzbereich wies im Vergleich zu den DSC Ergebnissen einen Shift von  $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  zur niedrigeren Temperatur hin auf. Diese Verschiebung lässt sich, wie schon erwähnt, mit den unterschiedlichen Heizraten erklären. Bei der DSC wurde eine Heizrate von  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  verwendet, und bei den Untersuchungen des gesprühten Einschichtsystems mittels optischer Mikroskopie eine Heizrate von  $0,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Der Effekt, dass der PEG Film mit  $2,0 \mu\text{m}$  Dicke zuerst opak und nach dem Erhitzen transparent erscheint, wurde zusätzlich auch mittels VIS-Spektroskopie untersucht, um die

Änderung der optischen Eigenschaften zu erfassen. Hierfür wurde die Schicht nach Erreichen einer bestimmten Temperatur abrupt auf Raumtemperatur abgekühlt, wodurch die aktuelle Morphologie weitestgehend eingefroren wurde. Anschließend wurde ein Transmissions-VIS-Spektrum aufgezeichnet, und mit einer nicht erhitzten Schicht verglichen. In Abb. 25 sind die aufgenommenen Spektren abgebildet. Die Beobachtung, dass die Lichtdurchlässigkeit des Films durch Verringerung der Lichtstreuung während des Schmelzens zunimmt, wurde bestätigt. Weiters war zu beobachten, dass es am Ende des Schmelzvorganges bei 60 °C wieder zu einem Anstieg der Absorption kam. Dieser Effekt wurde weiter untersucht, in dem die geschmolzene Schicht mit dem REM charakterisiert wurde.

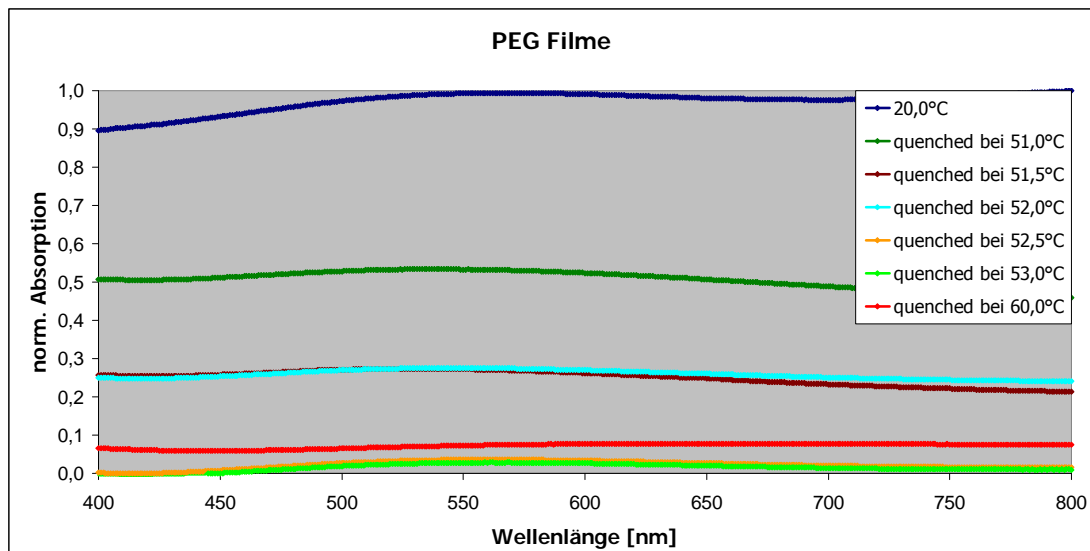
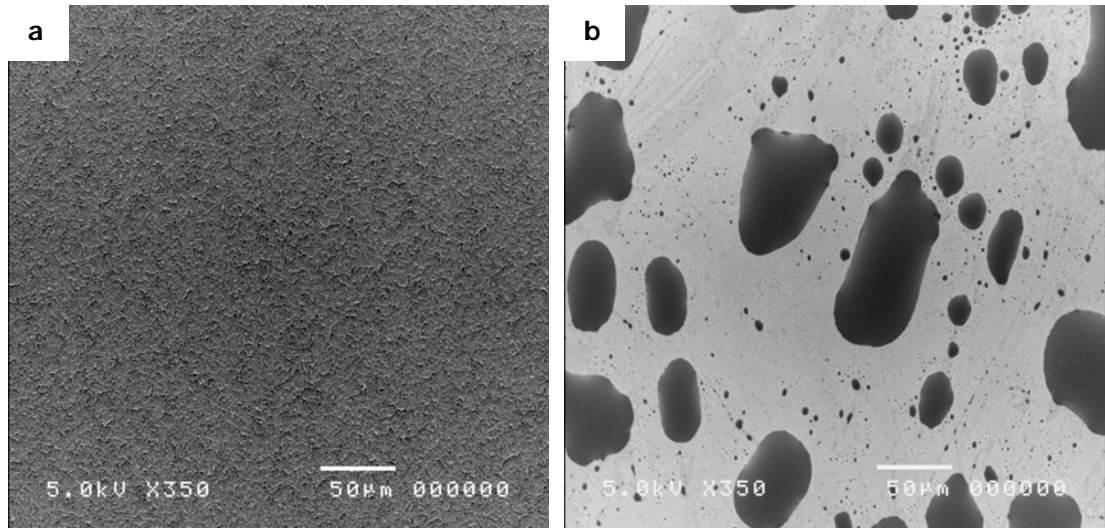


Abb. 25: Transmissions-VIS-Spektren von PEG Filmen ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ); mittlere Schichtdicke  $2,0 \mu\text{m}$ ; erhitzen und quenchen

Auf Grund der Untersuchung mittels REM konnte gezeigt werden, dass ab einer gewissen Temperatur der komplette PEG Film geschmolzen war, und dass es beim Abkühlen erneut zu einer Tröpfchenbildung kam. Allerdings vergleichsweise großen Tröpfchen, weshalb die Absorption der bereits transparenten Schicht durch vermehrte Lichtstreuung wieder etwas zunimmt. Hervorzuheben ist, dass die hierbei niemals die Werte des ursprünglichen Films erreicht wurden, sondern nur deutlich geringere.

In Abb. 26 werden stellvertretend zwei Bilder gezeigt. Abb. 26b zeigte die gebildeten größeren Tröpfchen (dunklen Bereiche im Bild), die für den Anstieg der Absorption verantwortlich sind. Die hellen Bereiche im Bild sind das ITO-Substrat, das durch das Schmelzen zum Vorschein kommt. Abb. 26a hingegen zeigt den nicht erhitzten PEG Film. Der Film war nicht glatt, sondern besaß eine raue Oberflächenstrukturierung auf Grund der

verwendeten Elektrosprayabscheidung. Daher wies er im unerhitzten Zustand eine hohe Absorption/Streuung auf.



**Abb. 26:** REM-Aufnahme mit 350 facher Vergrößerung (5 kV, wd 10);

(a) PEG Film ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 2  $\mu\text{m}$  nicht erhitzt

(b) PEG Film ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 2  $\mu\text{m}$  erhitzt bis 60°C und gequench

Auf Grund der REM-Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass es ab einer gewissen Temperatur, wenn die komplette PEG Schicht geschmolzen ist, beim Abkühlen zu einer Tröpfchenbildung kommt und die Absorption der bereits transparenten Schicht wieder zunimmt. Die mittels Elektrospray hergestellten PEG Filme eignen sich somit für die Erzeugung einer optischen Schaltfunktion. Allerdings muss das System dahingehend weiter entwickelt werden, dass die Tröpfchenbildung während des Abkühlens unterbunden wird.

Als Lösungsansatz für diese Fragestellung wurde ein Doppelfilmsystem auf einem ITO-Substrat gewählt. Bei diesem System sollte eine zusätzliche Schicht unter dem PEG Film auf das Substrat aufgebracht werden. Diese Schicht sollte so konzipiert sein, dass sie das geschmolzene PEG „aufnimmt“, sodass während des Erkaltens keine Tröpfchenbildung mehr möglich ist. Als mögliche Variante wurde eine makroporöse Schicht gewählt, die das geschmolzene PEG aufnehmen sollte. In diesem Fall muss der Brechungsindex der porösen Schicht im Bereich von Polyethylenglykol sein, um optische Transparenz zu gewährleisten. Die Herstellung dieses zusätzlichen Films zur Erzeugung einer irreversiblen Schaltfunktion der optischen Eigenschaften wird im nachfolgenden Kapitel behandelt.

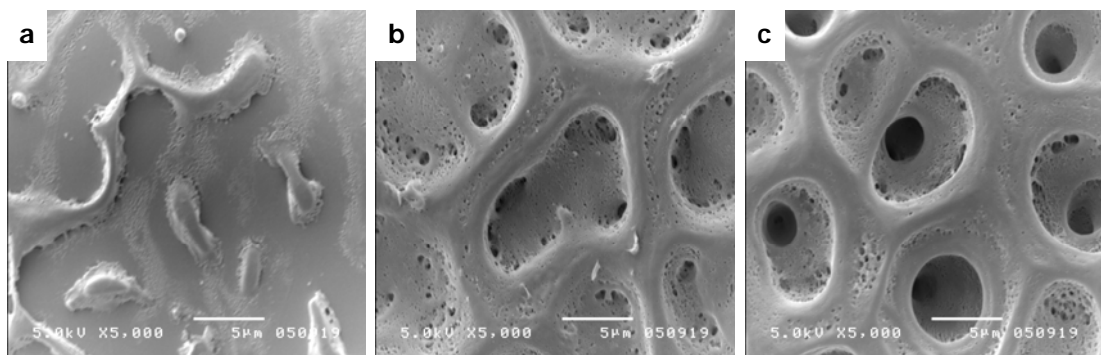
### 6.1.2 Herstellung von porösen PMMA-Filmen

PMMA ist ein synthetischer Thermoplast, der vielseitig verwendet wird, unter anderem werden z.B. poröse Schäume mittels high internal phase Emulsion (HIPE) hergestellt.<sup>161</sup> Das Verarbeiten unter Verwendung von Elektro spray wurde von Saf et. al<sup>1</sup> bereits gezeigt. Der Brechungsindex von PMMA ( $n=1,49$ ) ist nahe dem von PEG ( $n=1,45$ ), daher wurde PMMA als Trägerschicht für die später diskutierten Doppelschichten mit PEG Filmen gewählt.

Zuerst wurden verschiedene Parameter untersucht, die einen Einfluss auf die Struktur und Morphologie des PMMA Films haben. Danach wurde das optimale Setup für die Herstellung von PMMA Filmen ermittelt.

Die Kontrolle der Struktur der entstandenen Polymerfilme wurde durch verschiedene Parameter, wie zum Beispiel der Molekulargewichtverteilung der zu verarbeitenden Substanz, ermöglicht. Die Schichtdicke der Filme wurde über die Sprühdauer, Flussrate und Konzentration der Sprühlösung kontrolliert. Am Beginn wurde die Bildung poröser Strukturen untersucht und optimiert. Es wurde beobachtet, dass mit steigender Abscheidungs menge an PMMA eine porösere Struktur aufgebaut wurde.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 27) zeigen deutlich, dass bei geringer Menge an PMMA der beginnende Aufbau einer Struktur erkennbar ist (Abb. 27a) und bei einer Abscheidungs menge von ca.  $35 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$  sich bereits makroporöse Löcher gebildet hatten (Abb. 27b). Mit der Steigerung der Menge an abgeschiedenem PMMA konnte eine durchgehende makroporöse Strukturierung des erhaltenen Spots erzielt werden (Abb. 27c). (Versuchsparameter vgl. Parametersatz 2-4)



**Abb. 27:** REM-Aufnahmen mit 5000 facher Vergrößerung (5 kV, wd 10);  
 Bildung einer porösen Struktur in Abhängigkeit der Abscheidungs menge an PMMA ( $M_n=6600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  
 (a)  $2 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$  (b)  $35 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$  (c)  $100 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

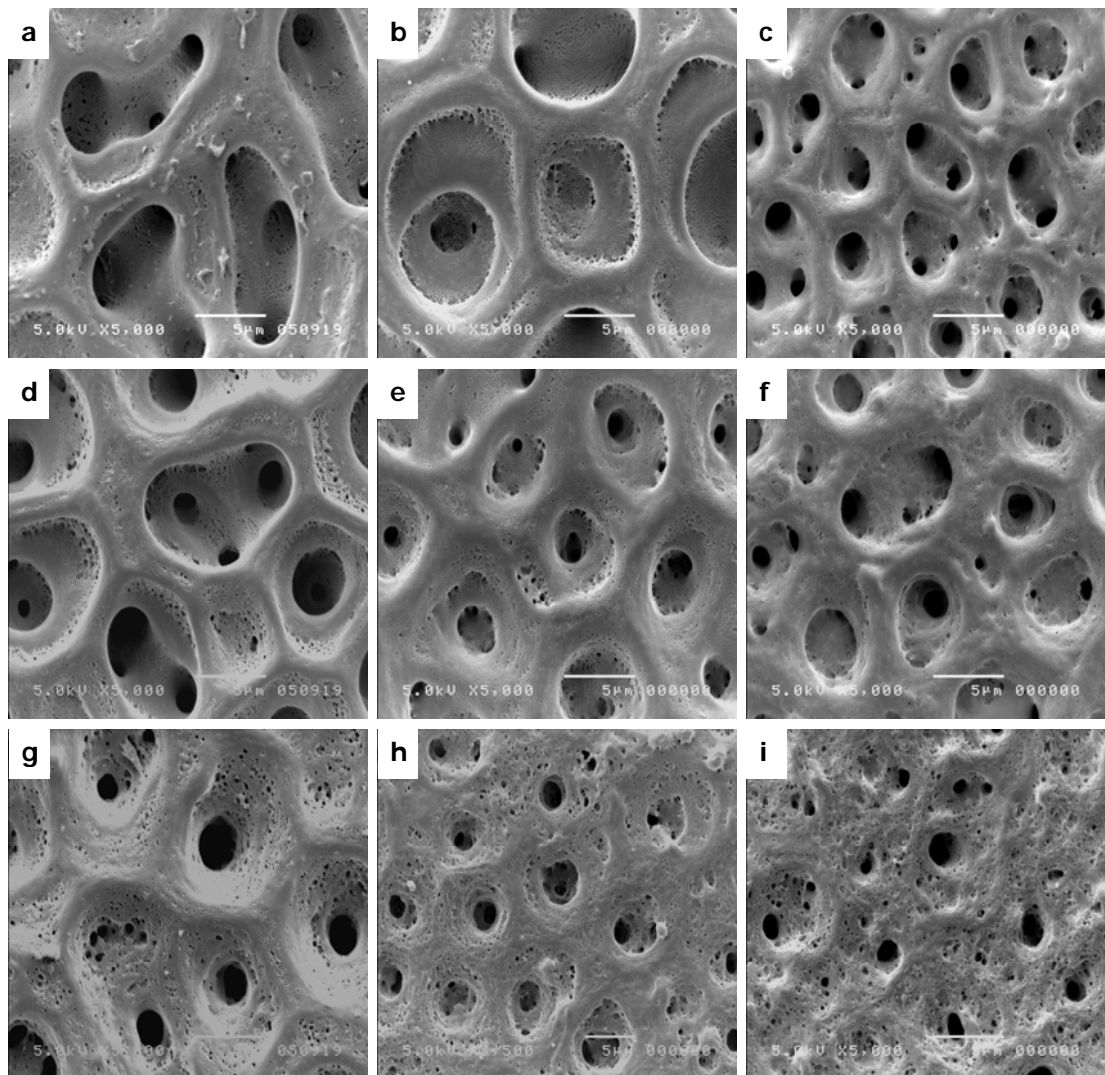
Die entstandene Porosität stand in direkten Zusammenhang mit der Menge an abgeschiedenem Polymer. Zusätzlich wurde auch der Einfluss des Molekulargewichts des eingesetzten Polymers untersucht. Hierfür wurde eine Versuchsmatrix gewählt, die sowohl einen großen Bereich an diversen Molekulargewichtsverteilungen abdeckte, als auch eine unterschiedliche Sprühdauer – und somit mehrere Abscheidungsmengen – berücksichtigte. Repräsentative Vertreter für diese Versuchsmatrix sind in Tab. 33 aufgelistet:

Tab. 33: Versuchsmatrix (vgl. Parametersätze 5-7)

<b>M<sub>n</sub> PMMA [g·mol<sup>-1</sup>]</b>	<b>Abscheidungsmenge [μg·400 mm<sup>-2</sup>]</b>	<b>Sprühdauer [s]</b>
6600	40	100
	245	600
	490	1200
51800	40	100
	245	600
	490	1200
305000	40	100
	245	600
	490	1200

Die makroporöse Struktur war bei allen eingesetzten Molekulargewichten vorhanden. Die nachfolgenden diskutierten Trends waren in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 28) zu erkennen.

Mit zunehmender Abscheidungsmenge, sprich längerer Sprühdauer, wurde die Porenstruktur generell weniger ausgeprägt bzw. kleiner (Abb. 28g-i). Weiters änderte sich die Porengröße auch mit zunehmendem Molekulargewicht. Die Aufnahmen von PMMA (M<sub>n</sub>=305000 g·mol<sup>-1</sup>) zeigten im Vergleich zu den restlichen eine bis zu 50% kleinere Porengröße (Abb. 28c,f,i). PMMA (M<sub>n</sub>=6600 g·mol<sup>-1</sup>) und PMMA (M<sub>n</sub>=51800 g·mol<sup>-1</sup>) Filme besaßen eine durchschnittliche Porengröße von 5-10 μm bei einer Sprühdauer bis zu 600 s (Abb. 28a,b,d,e). Wurde die Dauer hingegen auf 1200 s erhöht, verkleinerte sich die durchschnittliche Porengröße auf 2,5-5 μm (Abb. 28g,h). Die REM Aufnahmen zeigten außerdem, dass PMMA (M<sub>n</sub>=305000 g·mol<sup>-1</sup>) Filme schon bei einer geringeren Sprühdauer von 100-600 s eine kleinere durchschnittliche Porengröße von 2,5-5 μm aufwiesen (Abb. 28c,f) und diese bei ansteigender Sprühdauer (1200 s) verkleinerte sich nochmals auf 1-2,5 μm (Abb. 28i). Diese Diskussion bezieht sich auf die Poren im μ-Bereich. Weiters ist Abb. 28 zu entnehmen, dass mit zunehmendem Molekulargewicht und zunehmender Abscheidungsmenge auch vermehrt Poren im Sub-μ-Bereich gebildet werden, die an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden.



**Abb. 28:** REM-Aufnahmen mit 5000 facher Vergrößerung (5 kV, wd 10);

Makroporöse Strukturierung der PMMA Filme in Abhängigkeit der Molekulargewichtsverteilung und der Abscheidungsmenge;

(a)  $M_n=6600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $40 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

(b)  $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $40 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

(c)  $M_n=305000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $40 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

(d)  $M_n=6600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $245 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

(e)  $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $245 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

(f)  $M_n=305000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $245 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

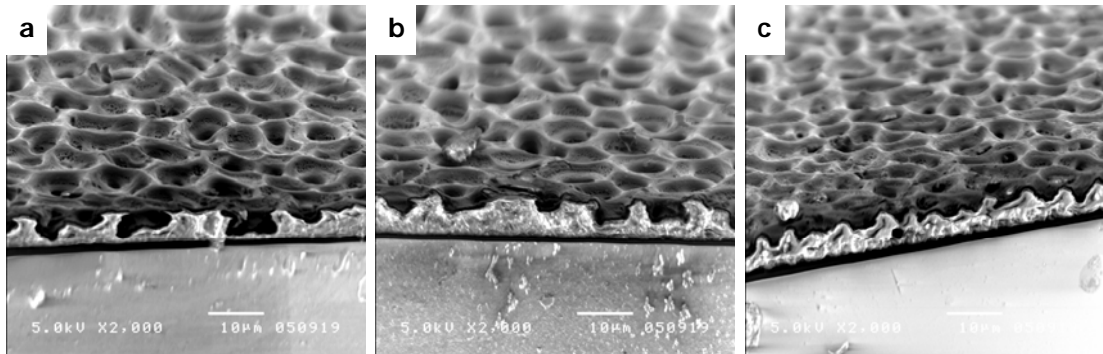
(g)  $M_n=6600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $490 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

(h)  $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $490 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

(i)  $M_n=305000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $490 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

Zusätzlich wird durch Abb. 29 die vorhandene Porenstruktur bestätigt. Die REM-Aufnahmen der Bruchkanten der PMMA ( $M_n=6600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) Filme zeigen, dass mit zunehmender Abscheidungsmenge die Tiefe der Porenstruktur weniger ausgeprägt ist. Bei einer Abscheidungsmenge von  $100 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$  (Abb. 29a) sind die Poren durch den Film durchgängig. Mit steigender Abscheidungsmenge sinkt die Porentiefe und die mittlere Schichtdicke ohne Poren steigt (Abb. 29b,c). Da der Bruch nach dem Überziehen mit der

Goldschicht erfolgte, erscheinen die PMMA Filme an der Bruchkante nahezu weiß. Gegenstand weiterführender Arbeiten könnte die Untersuchung und Charakterisierung des Ausgleichs bzw. Glättens der makroporösen PMMA Filme in Abhängigkeit der mittleren Schichtdicke des PEG Films sein.



**Abb. 29:** REM-Aufnahmen mit 2000 facher Vergrößerung (5 kV, wd 25, gekippt 25°); Makroporöse Strukturierung der PMMA Filme ( $M_n=6600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) Bruchkante; (a)  $100 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$  (b)  $220 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$  (c)  $450 \mu\text{g}\cdot 400 \text{ mm}^{-2}$

Aufgrund der gezeigten Versuchsmatrix und der einfachen Verarbeitbarkeit wurde für die Doppelschicht nachfolgend PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) als Trägerschicht gewählt. Die mittlere Schichtdicke wurde mit  $1 \mu\text{m}$  so gewählt, dass die Abscheidungsmenge nahe jener aus der Versuchsmatrix ermittelten Menge lag. Auf diese poröse PMMA Schicht wurde danach ein PEG Film unter Verwendung der bereits diskutierten Versuchsparameter aufgebracht.

### 6.1.3 PMMA-PEG Doppelschichten

Wie bereits gezeigt wurde, besitzen Polymere charakteristische Eigenschaften in Abhängigkeit ihrer Molekulargewichtsverteilung, der Schmelzbereich ist eine davon. In Kapitel 6.1.1 wurde das Verhalten eines einzelnen PEG Films während des Erhitzens (über den Schmelzbereich) und bei nachfolgendem Erkalten beschrieben. Die Schicht schmolz wie erwartet, jedoch wurde beim Erkalten eine Tröpfchenbildung festgestellt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass PEG während des Erhitzens fließfähig wurde, die Viskosität abnimmt, und es auf Grund der Oberflächenspannung zur Tröpfchenbildung kommt, welche beim Erkalten erstarren. Diese Tröpfchen verursachten auch einen Anstieg der Absorption/Streuung im Transmissions-VIS-Spektrum.

Diese Tröpfchenbildung sollte durch eine zusätzliche Schicht verhindert werden. Anforderungen an die Schicht waren eine poröse Morphologie, ein ähnlicher Brechungsindex wie PEG, und ein Schmelzbereich der deutlich höher wie der des verwendeten PEG lag. PMMA besitzt mit  $n=1,49$  einen ähnlichen Brechungsindex wie PEG ( $n=1,45$ ), und die Glasübergangstemperatur ( $T_g=105\text{ °C}$ ) ist im geforderten Bereich. In Abb. 30 ist der Aufbau der angestrebten Doppelschicht mit PMMA als makroporöse Trägerschicht für irreversible optische Schalter gezeigt.

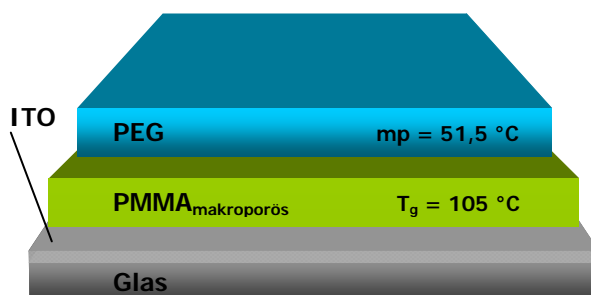


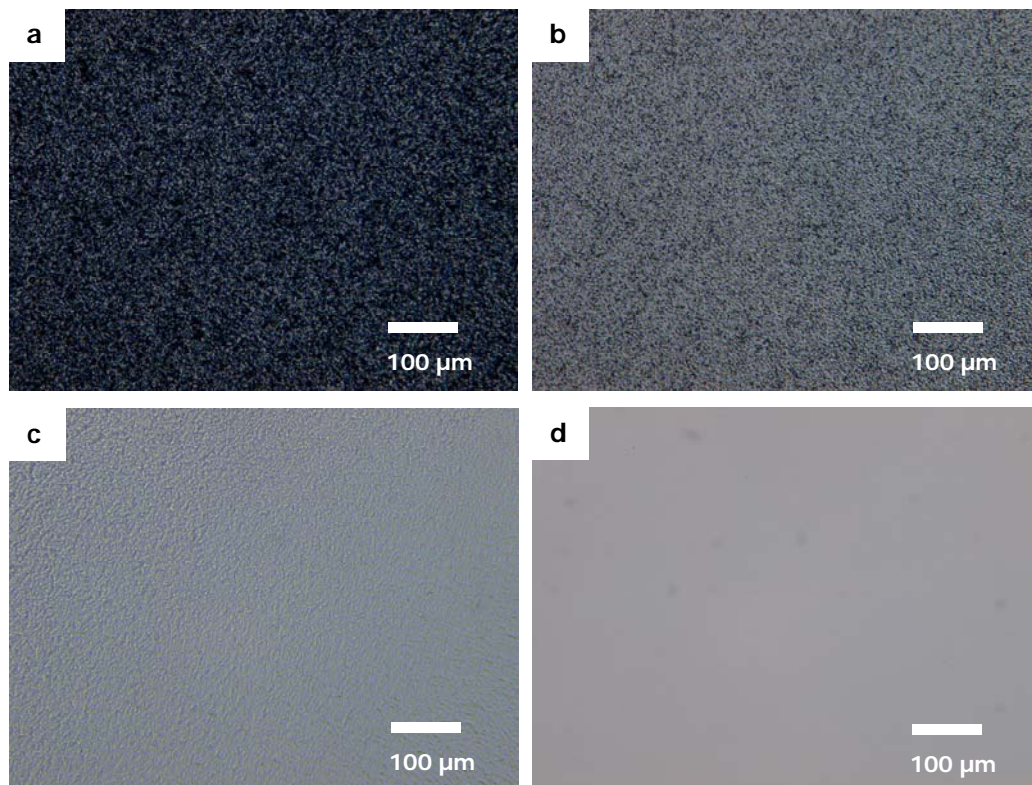
Abb. 30: Schema der PMMA-PEG Doppelschichten

Für den Aufbau wurden die beiden Schichten wie bereits diskutiert hergestellt. Der wichtigste Aspekt für diese Anwendung war, dass das Anlösen des bereits bestehenden Films in diesem Fall nicht stattfand und es daher zu keiner Rückvermischung während der Herstellung kommt. Somit können Nachteile anderer Methoden zu Herstellung makroporöser Filme (vgl. Kapitel 3) umgangen werden.

Zu Beginn wurde eine Doppelschicht mit einer  $1\text{ }\mu\text{m}$  dicken PMMA ( $M_n=51800\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) Trägerschicht und einem  $2\text{ }\mu\text{m}$  dicken PEG ( $M_n=2050\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) Film hergestellt. Diese wurden wie in den Vorversuchen über den Schmelzbereich von PEG hinaus erhitzt, und mittels optischer Mikroskopie betrachtet und bei den bereits ermittelten Temperaturen für REM- und UV-VIS-Untersuchungen gequenchet.

In Abb. 31 sind die optischen Mikroskopie Aufnahmen der PMMA-PEG Doppelschicht während des Erhitzens gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei  $51,0\text{ °C}$  (Abb. 31a) die poröse Morphologie der Doppelschicht noch vorhanden war. Mit steigender Temperatur hingegen wurde die Doppelschicht immer transparenter (Abb. 31b,c) bis keine Strukturierung mehr erkennbar war (Abb. 31d).

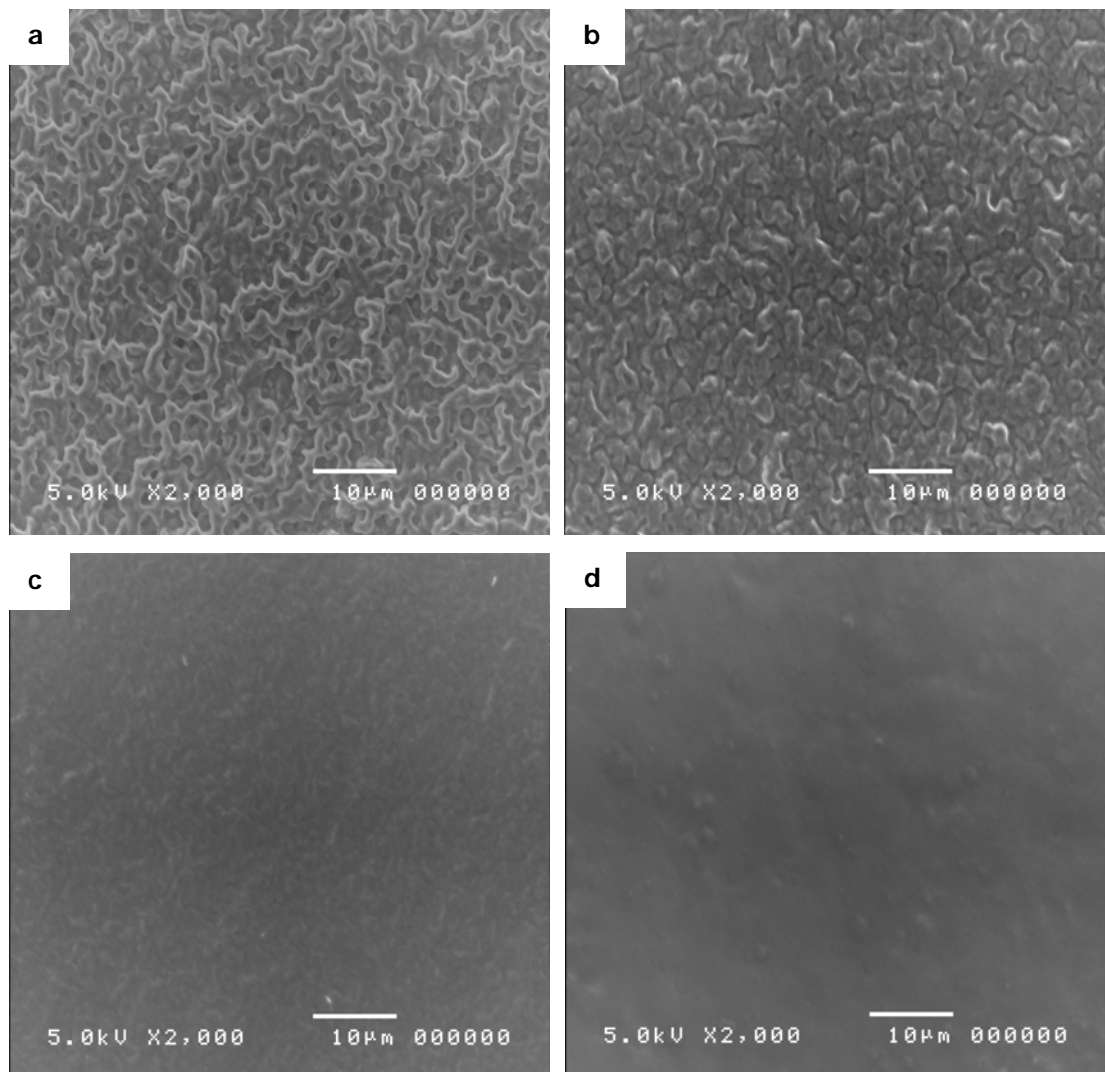




**Abb. 31:** Optische Mikroskopie Aufnahmen (200 fache Vergrößerung, Durchlicht); Verhalten der Doppelschicht PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 1  $\mu\text{m}$  mit PEG Film ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 2  $\mu\text{m}$  während des Erhitzens mit  $0,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; (a)  $51,0 \text{ }^\circ\text{C}$  (b)  $51,5 \text{ }^\circ\text{C}$  (c)  $52,0 \text{ }^\circ\text{C}$  (d)  $60,0 \text{ }^\circ\text{C}$

Die direkte Verfolgung des Heizvorganges wurde mit dem optischen Mikroskop durchgeführt. Ob es beim Erkalten der geschmolzenen PEG Schicht wieder zu Tröpfchenbildung kam, oder diese durch die poröse Trägerschicht unterbunden werden konnte, wurde mittels REM und UV-VIS-Spektroskopie gezeigt.

Die REM Aufnahmen in Abb. 32 zeigten eindeutig, dass die Morphologie des PEG Films am Beginn des Erhitzens sehr ausgeprägt war (Abb. 32a), jedoch mit steigender Temperatur, sprich mit fortschreitendem Schmelzvorgang, verloren ging (Abb. 32b,c). Nach dem vollständigem Schmelzen und nachfolgendem Erkalten war keine Tröpfchenbildung im REM festzustellen. Die Doppelschicht wies eine glatte Oberfläche auf (Abb. 32d).



**Abb. 32:** REM-Aufnahmen mit 2000 facher Vergrößerung (5 kV, wd 10);

Verhalten der Doppelschicht PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $1 \mu\text{m}$  mit PEG Film ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $2 \mu\text{m}$  erhitzt auf (a)  $51,0 \text{ }^\circ\text{C}$  (b)  $51,5 \text{ }^\circ\text{C}$  (c)  $52,0 \text{ }^\circ\text{C}$  (d)  $60,0 \text{ }^\circ\text{C}$  und danach gequench

Zusätzlich unterstützten die aufgenommenen VIS-Spektren (Abb. 33) die Aussage, dass die optische Durchlässigkeit der Doppelschicht während des Schmelzens zunahm. Weiters war zu beobachten, dass am Ende des Schmelzvorganges bei  $60,0 \text{ }^\circ\text{C}$  kein Anstieg der Absorption mehr vorhanden war, das heißt die Tröpfchenbildung hatte während des Abkühlens nicht stattgefunden.

Die Herstellung eines Systems, dessen Funktion die irreversible thermische Schaltung von optischen Eigenschaften ist, ist somit gelungen.

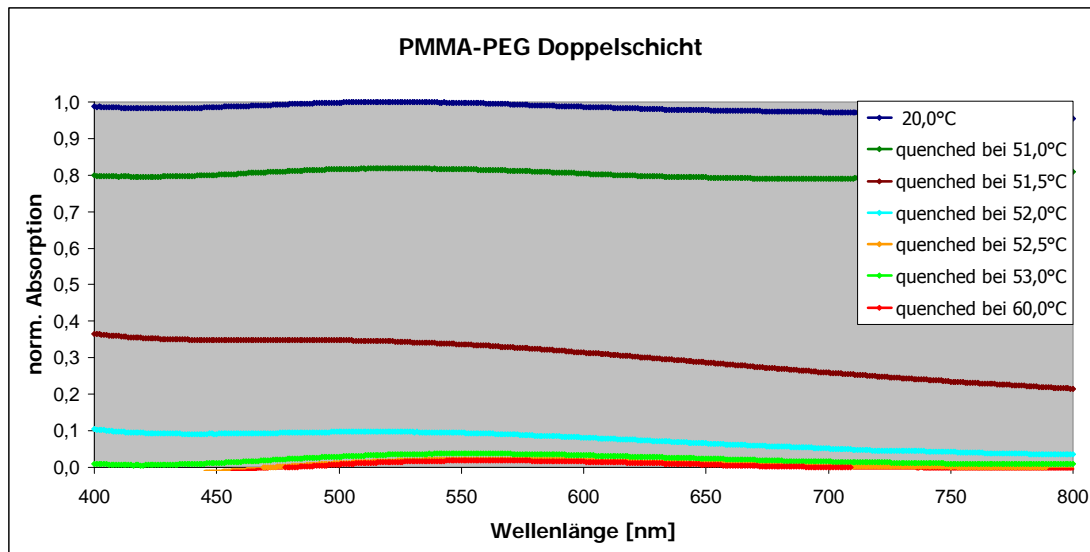


Abb. 33: Transmissions-VIS-Spektren der Doppelschicht PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $1 \mu\text{m}$  mit PEG Film ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $2 \mu\text{m}$ ; nach Erhitzen und Quenchen

### 6.1.3.1 Einfluss der Schichtdicke des PEG Films

Mit der Implementierung einer porösen Trägerschicht für den PEG Film konnte die Tröpfchenbildung während des Erkaltes unterbunden werden und ein irreversibler thermisch gesteuerter optischer Schalter hergestellt werden. Nachfolgend wird der Einfluss wichtiger Parameter, unter anderem die Schichtdicke und das Molekulargewicht des PEG Films, auf die Doppelschicht und ihr charakteristisches Verhalten gezeigt.

Für die erste Versuchsmatrix wurde der poröse Film weiterhin aus PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit  $1 \mu\text{m}$  Schichtdicke verwendet. Variiert wurde die mittlere Schichtdicke des PEG Films (Tab. 34). Der Unterschied in den Schichtdicken wurde absichtlich groß gewählt, damit etwaige Einflüsse gut sichtbar wurden. Die erhaltenen Doppelschichten wurden wieder erhitzt, und sowohl vor dem Erhitzen sowie nach dem Quenchen mittels Transmissions-VIS Spektroskopie charakterisiert.

Tab. 34: Versuchsmatrix zum Einfluss der mittleren Schichtdicke

PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [ $\mu\text{m}$ ]	PEG ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [ $\mu\text{m}$ ]	Gesamtschichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]
1,0	0,5	1,5
1,0	1,0	2,0
1,0	2,0	3,0
1,0	4,0	5,0

Bereits bei den VIS-Spektren der nicht erhitzten Doppelschichten (Abb. 34) konnte man erkennen, dass der PEG Film mit der geringsten Gesamtschichtdicke von 1,5  $\mu\text{m}$  eine deutlich geringere Absorption aufwies, als die restlichen Proben dieser Matrix. Ab einer Gesamtschichtdicke von 2,0  $\mu\text{m}$  kommt es zu keiner Änderung des Absorptionsverhaltens mehr.

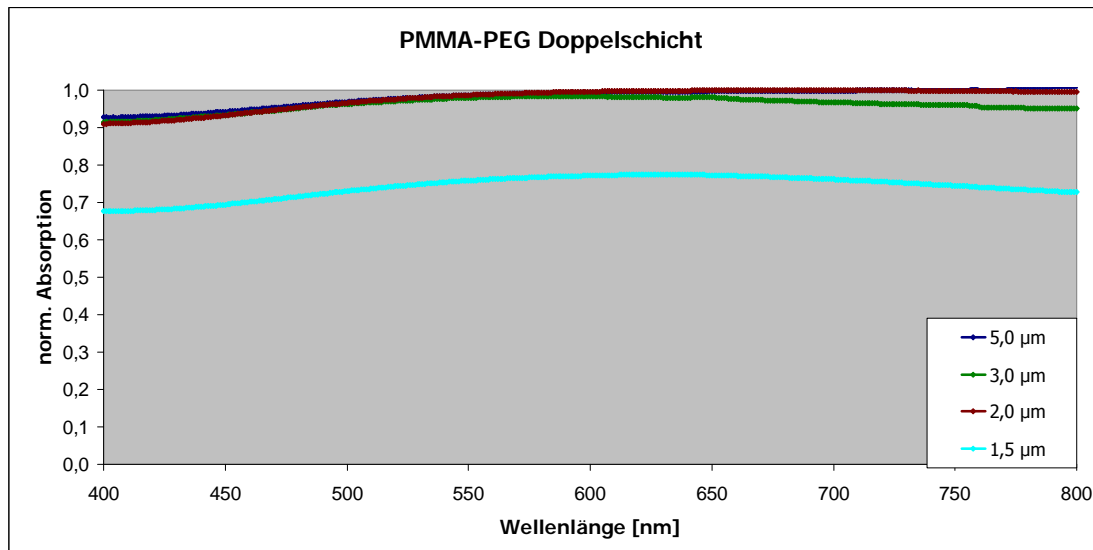


Abb. 34: Transmissions-VIS-Spektren der Doppelschicht PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 1  $\mu\text{m}$  mit variierendem PEG Film ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) nicht erhitzt

Nach dem Erhitzen dieser Systeme wurden weitere Trends, dargestellt in Abb. 35, festgestellt. Wie erwartet, zeigte die dünnste Doppelschicht die geringste optische Transparenz. Die Menge an PEG reichte nicht aus um alle Poren des makroporösen PMMA Films zu füllen und ergab im Vergleich somit keine transparente Doppelschicht. Beim System mit der größten mittleren Gesamtschichtdicke (5  $\mu\text{m}$ ) zeigte das Spektrum etwas Transparenz, jedoch stark verringert, da nach wie vor geringe Restabsorption/Streuung, die auf die extreme Gesamtschichtdicke zurückzuführen ist, vorhanden war.

Das bereits implementierte System mit einem 2  $\mu\text{m}$  PEG Film (Gesamtschichtdicke 3  $\mu\text{m}$ ) und das neue System mit einem 1  $\mu\text{m}$  PEG Film (Gesamtschichtdicke 2  $\mu\text{m}$ ) stellte sich als optimal heraus. Diese Systeme lieferten sowohl vor dem Erhitzen, wie danach die erwarteten Absorptionswerte, sprich beide Systeme waren ein irreversibler thermischer Schalter der optischen Eigenschaften. Im nicht erhitzten Zustand waren beide opak und besaßen hohe Absorptionswerte. Durch das Erhitzen wurden beide transparent, die Absorption sank und blieb es irreversibel.

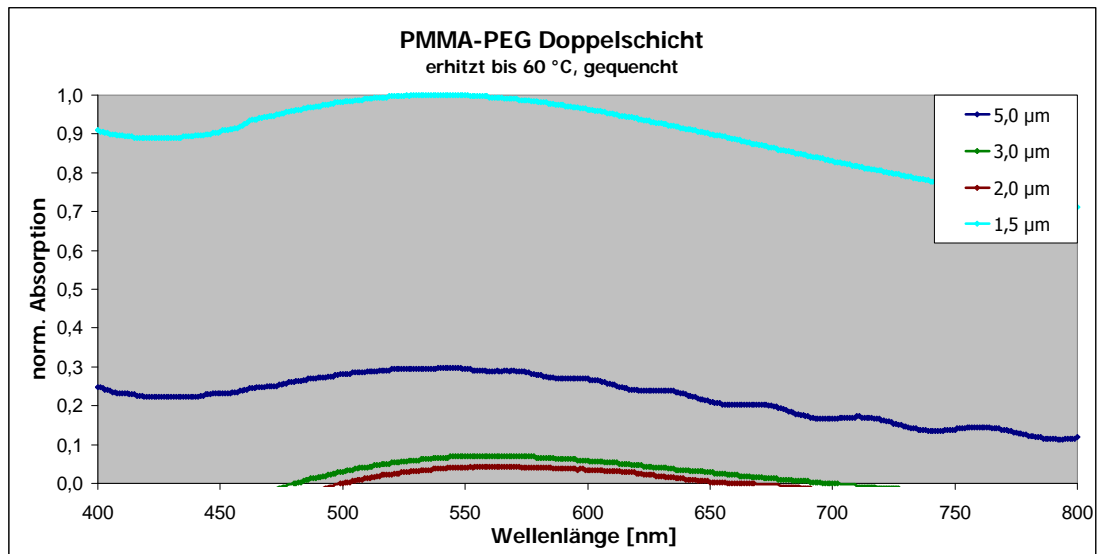


Abb. 35: Transmissions-VIS-Spektren der Doppelschicht PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 1  $\mu\text{m}$  mit variierendem PEG Film ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ); erhitzt bis 60°C und gequench

Das in Abb. 35 auftretende Interferenzmuster bei der 5  $\mu\text{m}$  dicken Doppelschicht, lässt auch Rückschlüsse über die tatsächliche Schichtdicke zu. Mit Hilfe der Form. 1 kann die Schichtdicke näherungsweise berechnet werden. Für die Doppelschicht wurde eine tatsächliche Schichtdicke von 4,8  $\mu\text{m}$  berechnet. Dieser Wert korreliert mit der berechneten mittleren Schichtdicke der Doppelschicht von 5,0  $\mu\text{m}$ .

$$d = \frac{\Delta Z}{2 \cdot n \cdot (\nu_2 - \nu_1)}$$

Form. 1

d	Schichtdicke der Doppelschicht in nm
n	Brechungsindex der Doppelschicht
$\nu$	Wellenzahlen $\text{cm}^{-1}$
$\Delta Z$	Anzahl der Maxima

### 6.1.3.2 Einfluss des Molekulargewichts des PEG Films

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, dass die Schichtdicke des PEG Films einen starken Einfluss auf das Verhalten einer trüben Doppelschicht während des Erhitzens hat. Ein weiterer Parameter der eingehender charakterisiert wurde, war die Temperatur, bei der das Zweikomponentensystem lichtdurchlässig gemacht werden kann, indem PEGs mit unterschiedlichen  $M_n$  eingesetzt werden.

Die Schmelztemperatur bzw. -bereich ist bei Polyethylenglykolen abhängig von der Molekulargewichtsverteilung und kann damit gesteuert werden. Der Schmelzbereich liegt bei höheren Temperaturen, wenn das mittlere Molekulargewicht größer wird. Um den Einfluss verschiedener Molekulargewichte von PEG auf die Doppelschicht eingehender zu untersuchen, wurde die Versuchsmatrix aus Tab. 35 aufgestellt.

Tab. 35: Versuchsmatrix zum Einfluss des Molekulargewichts

$M_n$ von PMMA [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$M_n$ von PEG [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Schmelzbereich PEG [ $^{\circ}\text{C}$ ]
51800	400	4-8
51800	900	32-36
51800	2050	52-54
51800	4600	57-61
51800	10000	63-65
51800	35000	64-66

Die erhaltenen Doppelschichten wurden wie bisher beschrieben erhitzt, und sowohl vor dem Erhitzen sowie nach dem Quenchen mittels VIS Spektroskopie charakterisiert. Die Systeme mit niedrigem Molekulargewicht von PEG, sprich  $400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , waren nach der Herstellung nicht mehr opak, sondern sofort transparent. Dieses Ergebnis wurde vor allem bei PEG 400 erwartet, da der Schmelzbereich bei  $4-8 \text{ }^{\circ}\text{C}$  liegt. Wie in Abb. 36 zu erkennen ist, war auch der Film mit PEG 900 nicht ausreichend trüb, sondern transparent. Mittels eines Schriftzuges der der Doppelschicht hinterlegt wurde, konnten geringe Unterschiede erkannt werden. Im Vergleich zu PEG 2050 (Abb. 36c) konnte man bei PEG 400 (Abb. 36a) den Schriftzug klar und deutlich lesen. Bei PEG 900 (Abb. 36b) hingegen war eine Trübung der schwarzen Schrift erkennbar. Weiters kann man in Abb. 36c den Unterschied zwischen der PMMA Trägerschicht und des PEG Films erkennen. Dieser wurde nur in den ersten zwei Drittel der Probe aufgebracht.

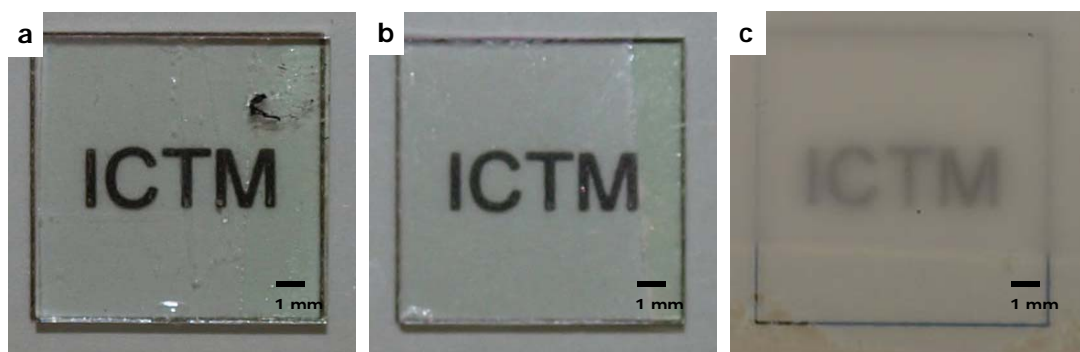
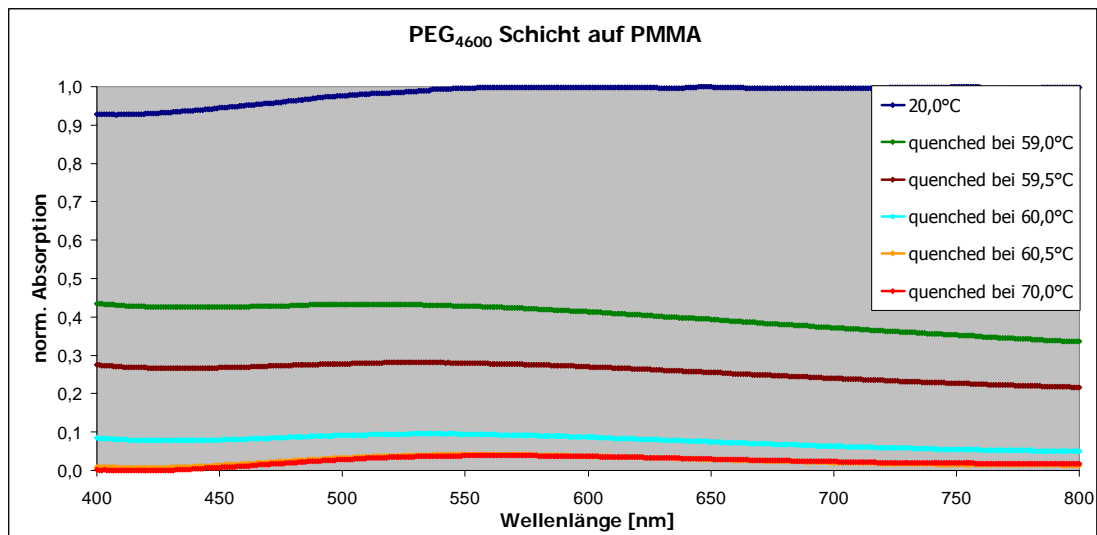


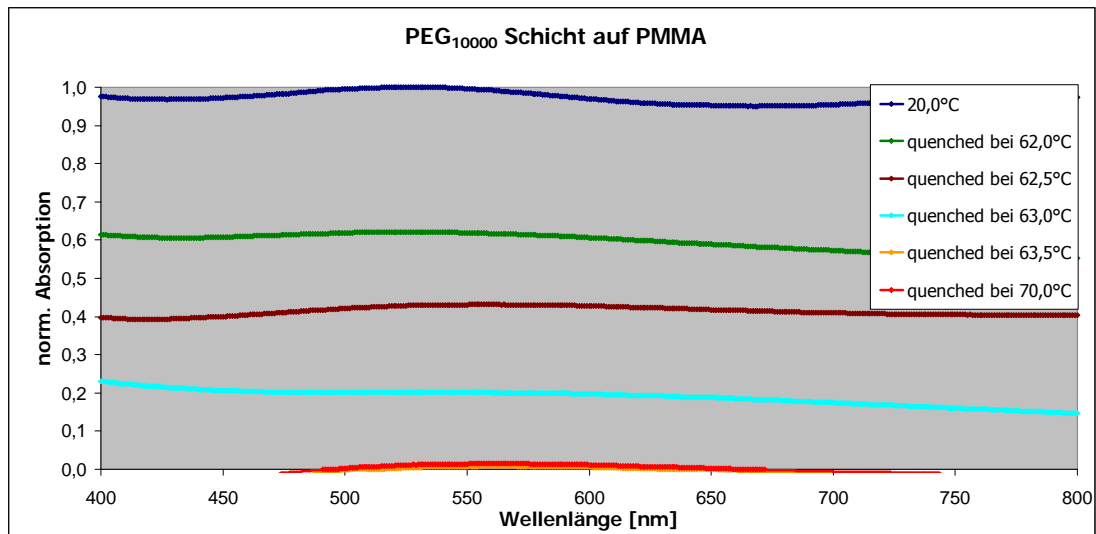
Abb. 36: Doppelschicht PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $1 \mu\text{m}$  mit

(a) PEG ( $M_n=400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (b) PEG ( $M_n=900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (c) PEG ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) Film  $2 \mu\text{m}$

In den Abbildungen Abb. 37, Abb. 38 und Abb. 39 sind die VIS Spektren der Doppelschichten mit höhermolekularen PEG Filmen dargestellt. Aus diesen kann abgelesen werden, dass der Einsatz von höhermolekularen PEG die Temperatur, bei der die Schaltfunktion stattfindet, verändert. Bei PEG 4600 und PEG 10000 war die gleiche Systematik im Bezug auf die optische Schaltfunktion der Doppelschicht vorhanden. Innerhalb von 1,5 °C geschah die irreversible Wandlung von optisch trüb zu transparent auf Grund des Schmelzens des PEG Films. Auch höhere Temperaturbereiche wurden durch einen höhermolekularen PEG Film zugänglich gemacht. Es fand ein Wechsel der Schalttemperatur von 52,5 °C (PEG 2050) zu 60,5 °C (PEG 4600) bzw. 63,5 °C (PEG 10000) statt.



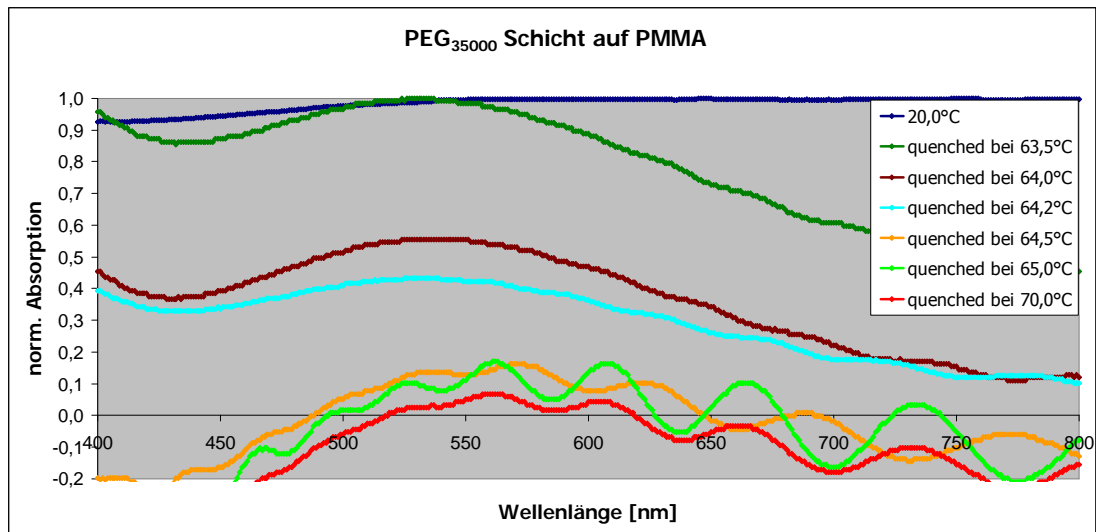
**Abb. 37:** Transmissions-VIS-Spektren der Doppelschicht PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $1 \mu\text{m}$  mit PEG Film ( $M_n=4600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $2 \mu\text{m}$ ; nach erhitzen und quenchen



**Abb. 38:** Transmissions-VIS-Spektren der Doppelschicht PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $1 \mu\text{m}$  mit PEG Film ( $M_n=10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $2 \mu\text{m}$ ; nach Erhitzen und Quenchen

Betrachtet man die VIS-Spektren des PEG 35000-Films (Abb. 39) näher, fällt auf, dass auch hier das Grundprinzip des thermischen Schalters funktioniert und ein Shift der Schalttemperatur auf  $64,5 \text{ °C}$  gelang, jedoch war im Spektrum bei den Graphen für  $64,5\text{--}70 \text{ °C}$  ein Interferenzmuster vorhanden, das auf optische Streuung zurückzuführen ist. Dieses Interferenzmuster erhöhte die Absorptionswerte und beeinflusste somit die Qualität des thermischen Schalters. Da die Schalttemperatur nur ein Grad Celsius höher lag, als bei dem niedermolekularen PEG 10000-Film, ist von einem Einsatz des PEG 35000 ohne weitere Modifikation für thermisch irreversibel schaltende optische Systeme, wie sie in dieser Arbeit hergestellt werden, abzusehen.





**Abb. 39:** Transmissions-VIS-Spektren des Doppelschichtsystems PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $1,0 \mu\text{m}$  mit PEG Film ( $M_n=35000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $2,0 \mu\text{m}$ ; nach Erhitzen und Quenchen

Auf Grund des auftretenden Interferenzmusters in Abb. 39 kann wieder die tatsächliche Schichtdicke mit Form. 1 berechnet werden. Für die Doppelschicht wurde eine tatsächliche Schichtdicke von  $2,9 \mu\text{m}$  berechnet. Dieser Wert korreliert mit der berechneten mittleren Schichtdicke der Doppelschicht von  $3,0 \mu\text{m}$ .

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die PMMA-PEG Doppelschicht als thermisch gesteuerter Schalter für optische Eigenschaften funktionierte. Die poröse PMMA Grundschrift verhinderte eine Tröpfchenbildung des geschmolzenen PEG Films während des Erkaltes. Die mittlere Schichtdicke des PEG Films hatte ebenso wie das Molekulargewicht des eingesetzten PEG's eine Bedeutung. Bei zu dünnen Schichten wurden nicht alle Poren des makroporösen PMMA Films gefüllt, und daher kam es nur zu geringer Transparenz. Eine geringere Transparenz trat auch bei zu hohen Gesamtschichtdicken auf, daher mussten die einzelnen Schichtdicken der Filme gut aufeinander abgestimmt werden. Weiters konnte über das Molekulargewicht des verwendeten PEG's die Schalttemperatur in einem Fenster von ca.  $45\text{-}65 \text{ }^\circ\text{C}$  gesteuert werden.

### 6.1.4 CA-PEG Doppelschichten

Celluloseacetat (CA) wird aus Cellulose hergestellt, und ist ein Thermoplast. Im Gegensatz zur Cellulose hat das Acetat eine bessere Löslichkeit in gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Aceton. Weiters sind viele Anwendungsgebiete in der Materialtechnologie und -chemie von Bedeutung. Diese reichen vom Einsatz als Membran in Filter- und Trenntechnologien, über die Verwendung als Folie in LCDs, bis hin zu synthetischen Fasern die z.B. zur Einkapselung von Wirkstoffen verwendet werden.<sup>162</sup> Elektrospinning (vgl. Kapitel 2.5.2) ist eine der hier beschriebenen Versuche verwandte Methode und wurde z.B. dazu verwendet Filme oder Fasern aus Celluloseacetat herzustellen.<sup>163</sup>

Wegen einem dem PEG sehr ähnlichen Brechungsindex von  $n=1,48$ , und einem Schmelzbereich von 220-250 °C, wurde Celluloseacetat als weiteres Material für die Herstellung makroporöser Trägerschichten gewählt. Abb. 40 zeigt den angestrebten Aufbau einer weiteren möglichen Doppelschicht. Die Möglichkeit der Verwendung als thermischer Schalter wird in diesem Kapitel untersucht.

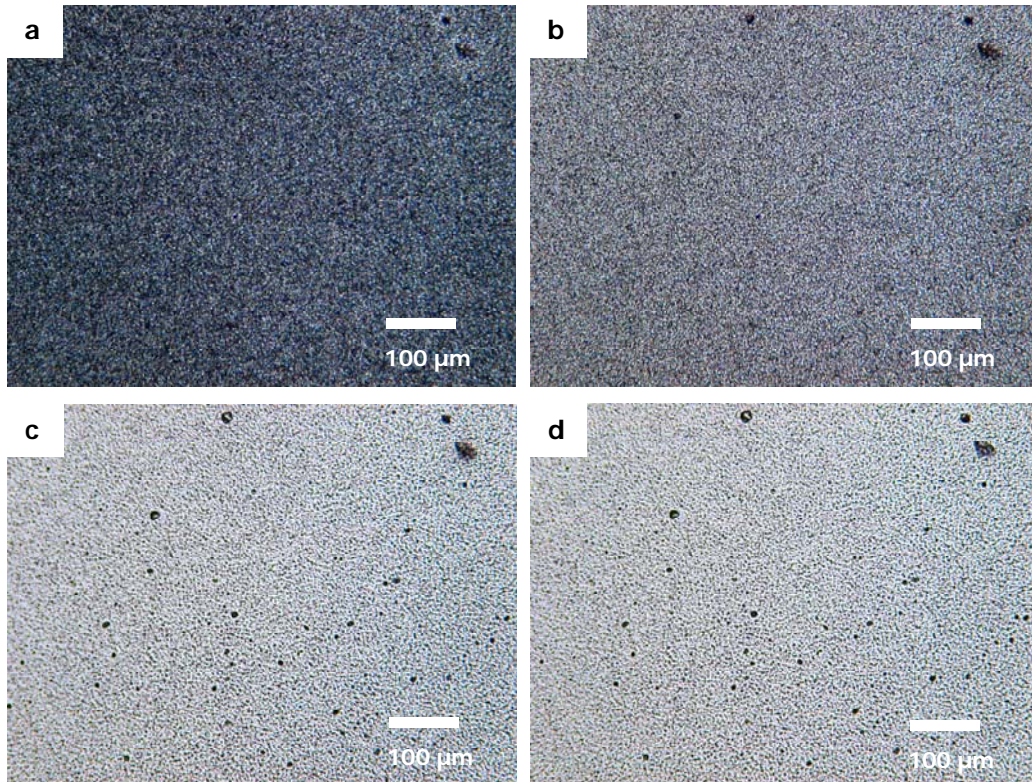


Abb. 40: Schema der CA-PEG Doppelschichten

Zu Beginn wurde eine Doppelschicht mit einer 1,5 µm dicken CA ( $M_n=30000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) Trägerschicht und einen 2,0 µm dicken PEG ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) Film hergestellt. Die Doppelschicht wurde, wie bei den vorangegangenen Versuchen, über den Schmelzbereich von PEG hinaus erhitzt. Während des Erhitzens wurde bei den vorhin bereits für PEG ermittelten Temperaturen gequenchet. So wurden die einzelnen Temperaturstufen für die Charakterisierung mittels REM und VIS Spektroskopie zugänglich gemacht.

In Abb. 41 werden die Optische Mikroskopie Aufnahmen während des Erhitzens gezeigt. Es war zu erkennen, dass bei 51,0 °C (Abb. 41a) die Morphologie der hergestellten Doppelschicht noch vorhanden war. Mit steigender Temperatur hingegen wurde das Erscheinungsbild immer heller, die Morphologie blieb jedoch sichtbar (Abb. 41b,c). Auch bei

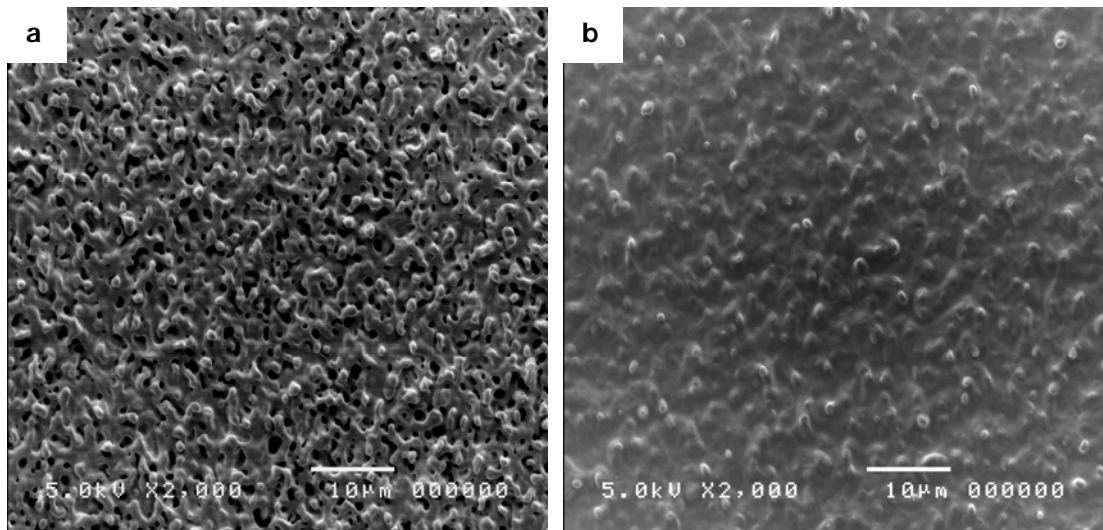
der Endtemperatur von 60 °C war die Morphologie der Doppelschicht noch erkennbar (Abb. 41d).



**Abb. 41:** Optische Mikroskopie Aufnahmen (200 fache Vergrößerung, Durchlicht);

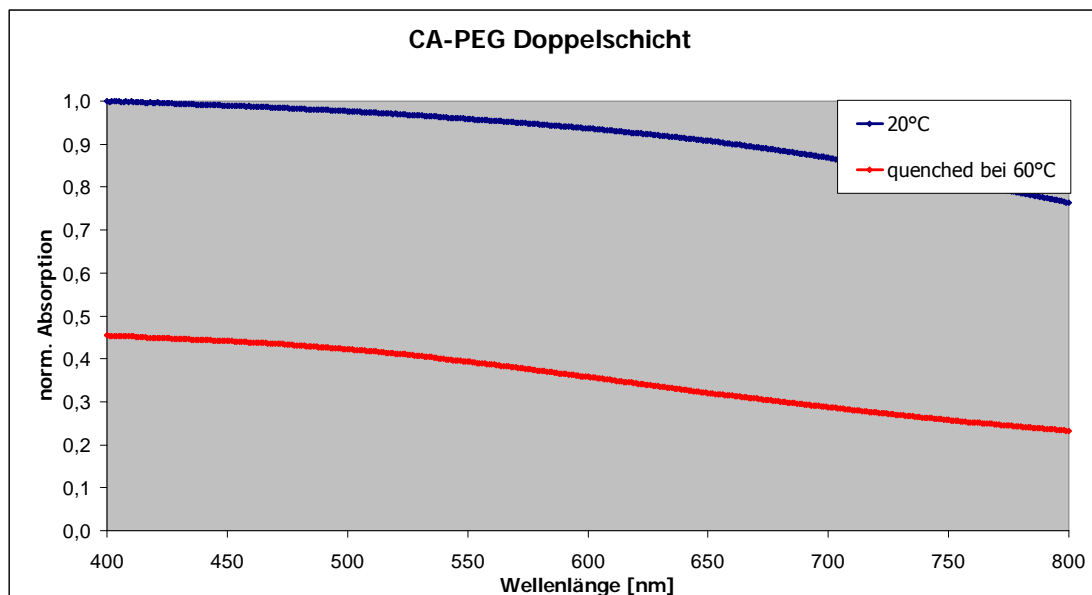
Verhalten der Doppelschicht CA ( $M_n=30000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 1,5 µm mit PEG Film ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 2,0 µm während des Erhitzens mit  $0,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; (a) 51,0 °C (b) 51,5 °C (c) 52,0 °C (d) 60,0 °C

Betrachtete man die Oberfläche genauer mit dem REM (Abb. 42), wurde festgestellt, dass trotz des darüber befindlichen PEG Films die rauhe Strukturierung des darunterliegenden CA Films erkennbar war (Abb. 42a). Nach dem Erhitzen konnte mittels optischer Mikroskopie (Abb. 41) nach wie vor eine strukturierte Morphologie der Oberfläche erkannt werden, und auch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigten, dass die Oberfläche der Doppelschicht an Strukturierung verloren hatte (Abb. 42b), aber verglichen mit der PMMA-PEG Doppelschicht die Oberfläche noch immer rau statt glatt war. Auf Grund der Oberflächenrauigkeit konnte mit der bestehenden Doppelschicht ohne weitere Modifizierung kein thermisch gesteuerter optischer Schalter hergestellt werden.



**Abb. 42:** REM-Aufnahmen mit 2000 facher Vergrößerung (5 kV, wd 10);  
Verhalten der Doppelschicht CA ( $M_n=30000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 1,5  $\mu\text{m}$  mit PEG Film ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 2,0  $\mu\text{m}$ ;  
(a) unerhitzt und auf (b) 60,0 °C erhitzt, und gequencht

Diese Aussage wurde durch das VIS Spektrum in Abb. 43 unterstützt. Die Absorption der Doppelschicht ging durch das Erhitzen um ca. 50% zurück, sprich das System wurde semitransparent, aber eine vollständige Transparenz wie sie die PMMA-PEG Doppelschicht zeigte, wurde nicht erzielt.



**Abb. 43:** Transmissions-VIS-Spektren der Doppelschicht CA ( $M_n=30000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 1,5  $\mu\text{m}$  mit PEG Film ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 2,0  $\mu\text{m}$ ; erhitzt bis 60°C und gequencht

Mögliche Gründe für diesen Trend waren eine zu geringe Porosität der CA Trägerschicht oder das falsche Verhältnis der Schichtdicken der beiden Filme zueinander. Beim funktionierenden PMMA-PEG Schalter war die Trägerschicht mit 1  $\mu\text{m}$  um 0,5  $\mu\text{m}$  dünner als beim CA-PEG Schalter. Hier hatte der CA Film eine Schichtdicke von 1,5  $\mu\text{m}$ . Der Einfluss der Schichtdicke, sowohl von der Trägerschicht, sprich dem CA Film, als auch vom PEG Film, wurde daher eingehender untersucht. Die Ergebnisse sind im nachfolgenden Kapitel zusammengefasst.

#### 6.1.4.1 Einfluss der mittleren Schichtdicke des CA Films bzw. des PEG Films

Für diese Versuchsmatrix wurde der poröse Film aus CA ( $M_n=30000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) von 1,5 auf 1  $\mu\text{m}$  Schichtdicke geändert. Zusätzlich wurde die Schichtdicke des PEG Films (siehe Tab. 36) wie bereits zuvor beim PMMA-PEG Systems variiert. Der Unterschied in den Schichtdicken wurde analog gewählt, um direkte Vergleiche zu erleichtern. Die erhaltenen Doppelschichten wurden erhitzt und sowohl vor dem Erhitzen sowie nach dem Quenchen mittels Transmissions-VIS Spektroskopie charakterisiert.

Tab. 36: Versuchsmatrix zum Einfluss der mittleren Schichtdicke im CA-PEG System

CA ( $M_n=30000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [ $\mu\text{m}$ ]	PEG ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [ $\mu\text{m}$ ]	Gesamtschichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]
1,0	0,5	1,5
1,0	1,0	2,0
1,0	2,0	3,0
1,5 (alt)	2,0	3,5
1,0	4,0	5,0

In Abb. 44 wurde der direkte Vergleich zwischen einer 1  $\mu\text{m}$  und 1,5  $\mu\text{m}$  (Parameter wie Abb. 43) dicken Trägerschicht aus CA dargestellt. Insgesamt änderte sich die Gesamtschichtdicke nur um 0,5  $\mu\text{m}$ , dennoch war deutlich zu erkennen, dass bei gleichbleibender mittlerer Schichtdicke des PEG Films (2  $\mu\text{m}$ ) die Absorption der Doppelschicht mit einer 1  $\mu\text{m}$  dicken CA Trägerschicht stärker abnahm, da die Poren der Trägerschicht ausgefüllt wurden. Verglichen mit dem PMMA-PEG System war jedoch noch immer eine geringe Restabsorption vorhanden, und daher wurde auch der Einfluss der Schichtdicke des PEG Films auf die CA Trägerschicht eingehender untersucht.

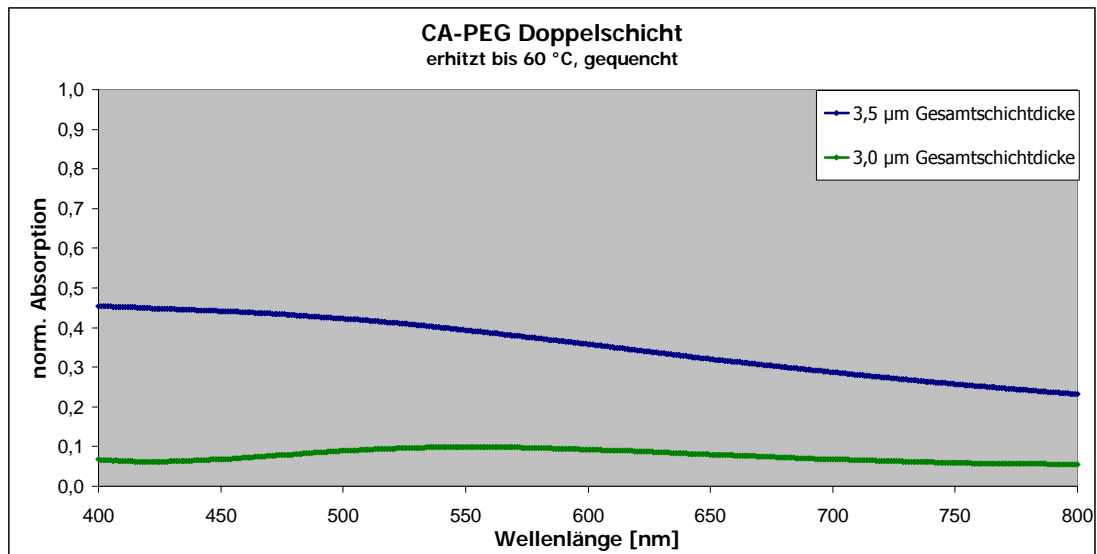
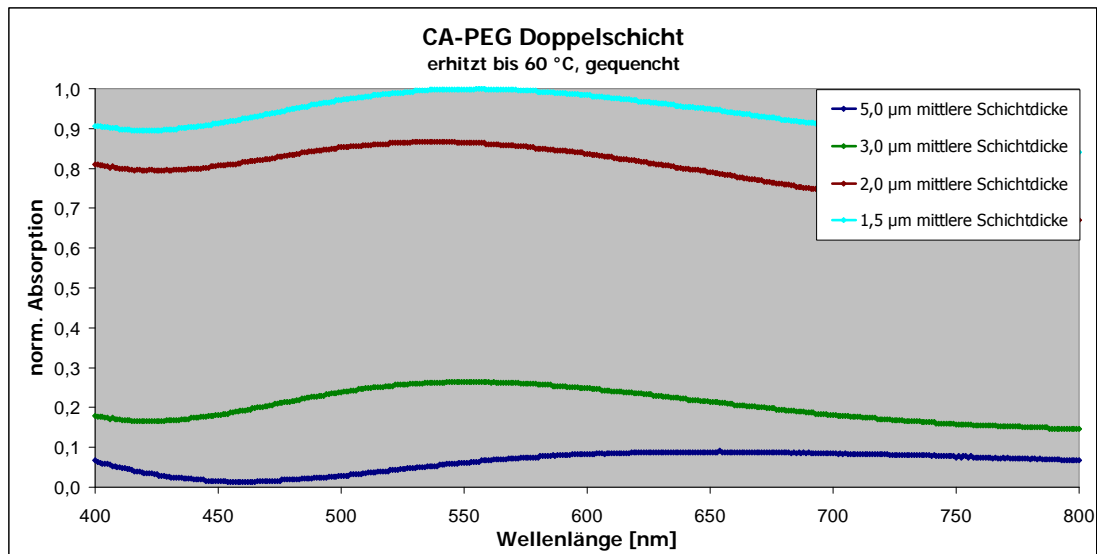


Abb. 44: Transmissions-VIS-Spektren der Doppelschicht CA ( $M_n=30000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit PEG Film ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit variierender CA Filmdicke; erhitzt bis  $60^\circ\text{C}$  und gequencht

Nach dem Erhitzen der Doppelschichten mit variierender PEG Schichtdicke (Versuchsmatrix siehe Tab. 36) wurden ähnliche Trends, wie beim PMMA-PEG Schalter (Abb. 35) festgestellt. Die VIS-Spektren sind in Abb. 45 dargestellt, und wie erwartet zeigte die dünnste Doppelschicht ( $1,5 \mu\text{m}$ ) die geringste Transparenz. Die Menge an PEG reichte nicht aus, um alle Poren der CA Schicht zu füllen, und ergab im Vergleich somit keine transparent werdende Doppelschicht. Auch der  $1 \mu\text{m}$  dicke PEG Film (Gesamtschichtdicke  $2,0 \mu\text{m}$ ) reichte nicht aus, um alle Poren zu füllen und eine transparente Doppelschicht zu erzeugen. Erst eine mittlere Schichtdicke des PEG's von  $2 \mu\text{m}$  war ausreichend für fast vollständige Transparenz. Nur beim System mit der größten Gesamtschichtdicke wurde eine nahezu komplette Transparenz erreicht, und es war im Vergleich zum PMMA-PEG System keine Restabsorption vorhanden, trotz eines  $4,0 \mu\text{m}$  dicken PEG Films.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die optimale Doppelschicht für einen irreversiblen thermisch gesteuerten optischen Schalter mit einer  $1 \mu\text{m}$  dicken CA Trägerschicht und einem  $4 \mu\text{m}$  starken PEG Film möglich ist. Dieses System lieferte sowohl vor dem Erhitzen wie danach die für einen thermisch gesteuerten Schalter notwendigen optischen Absorptions-/Streuungswerte.



**Abb. 45:** Transmissions-VIS-Spektren der Doppelschicht CA ( $M_n=30000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 1,0 µm mit variierendem PEG Film ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ); erhitzt bis 60°C und gequench

### 6.1.5 Modifizierte PEG Filme

In Kapitel 6.1.3.2 wurde gezeigt, dass mit der Änderung des Molekulargewichts des PEG Films die Schalttemperatur für optische Eigenschaften gesteuert werden kann. Der implementierte PMMA-PEG Schalter besteht aus zwei Schichten und wegen des Schmelzens der PEG Schicht wird der zu Beginn trübe Film transparent. Dieser Vorgang ist irreversibel, da das geschmolzene PEG in die poröse PMMA Trägerschicht fließt und die Poren füllt. Nach dem Erkalten des Systems ist die Doppelschicht transparent, da beide Materialien PMMA sowie PEG sehr ähnliche Brechungsindizes haben. Es ist aber auch das Herstellen mehrerer Schichten mit der verwendeten Methode möglich.

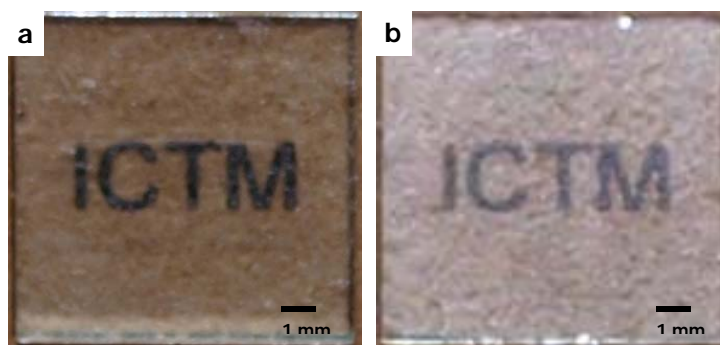
Fügt man einen weiteren Film der bestehenden Doppelschicht hinzu, kann man eine zusätzliche „temperaturgesteuerte“ Eigenschaft hinzufügen, z.B. thermisch induzierte chemische Reaktionen/Umwandlungen. Spezielle Anforderungen werden an den dritten Film gestellt:

- Thermische Steuerung optischer Eigenschaften – Kontrolle über  $m_n$
- Thermische Steuerung chemischer Reaktionen/ Umwandlungen
- Kombination der gesteuerten optischen Eigenschaften mit einer chemischen Reaktion/Umwandlung

Erfüllt der zusätzliche Film diese Anforderungen, ist es möglich optische Schalter mit einer weiteren thermisch kontrollierten Eigenschaft herzustellen. Wie bereits in Abb. 38 gezeigt wurde, ist der Schmelzbereich des PEG 10000 (Doppelschicht bei 63,5 °C transparent) wesentlich höher als der des PEG 2050 (Doppelschicht bei 51,5 °C). Somit eignet sich PEG 10000 als weitere Schicht im Bezug auf die Schmelztemperatur. Aber im Hinblick auf die Absorptionseigenschaften nach der Aufbringung des Films gibt es keinen Unterschied zu PEG 2050, auch der elektrostatisch gesprühte PEG 10000 Film ist opak.

Als weitere Eigenschaft wird der pH-Wert des PEG 10000 Films verändert. Dieser soll sich deutlich vom PEG 2050 Film unterscheiden. Kommt es während des Schmelzvorganges zum Vermischen der Schichten, ist eine pH induzierte chemische Reaktion/Umwandlung, und somit die Änderung der optischen Eigenschaften möglich.

Zu Beginn wurden Vorversuche durchgeführt, um das grundlegende Verhalten eines mit sauren bzw. basischen Substanzen modifizierten PEG Films zu untersuchen. In Abb. 46 ist ein spingecoateter Film aus PEG 10000 mit 5 wt% NaOH (pH Wert = 14,2) vor und nach dem Erhitzen dargestellt. Vor dem Erhitzen war der spingecoatete Film sehr lichtdurchlässig und nach dem Erhitzen war eine deutliche Trübung auf Grund von weißen Kristallen feststellbar. NaOH reagiert mit CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre bevorzugt zu Natriumcarbonat, welches ein weißes kristallines Aussehen hat.



**Abb. 46:** Spingecoateter PEG ( $M_n=10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) Film mit 5 wt% NaOH;  
(a) nicht erhitzt (b) erhitzt bis 70°C und gequench

Zur näheren Charakterisierung der erhitzten Schicht wurde ein IR Spektroskopie verwendet. Das Spektrum ist in Abb. 47 dargestellt, die intensivsten Banden sind in Tab. 37 zusammengefasst.



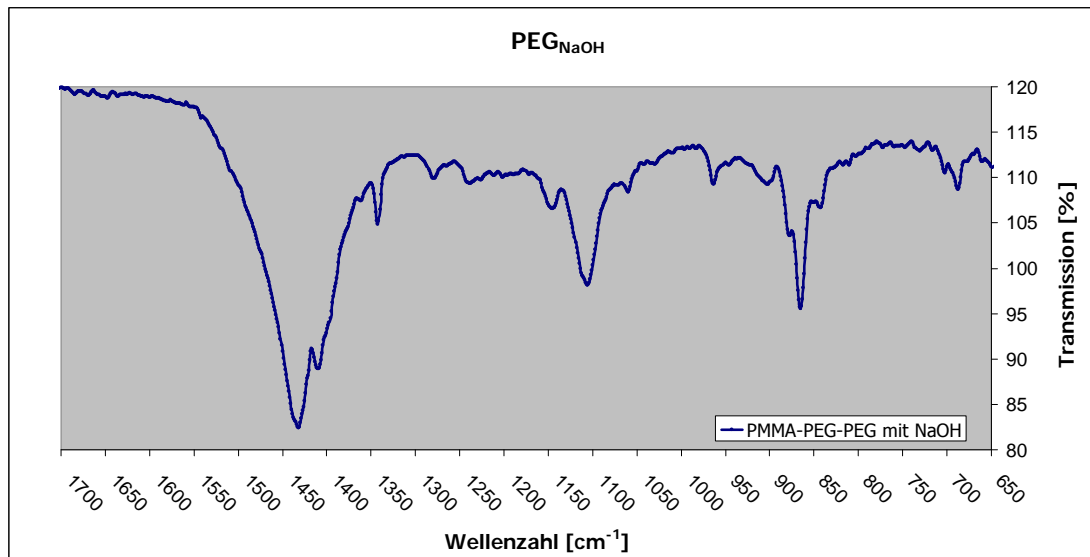


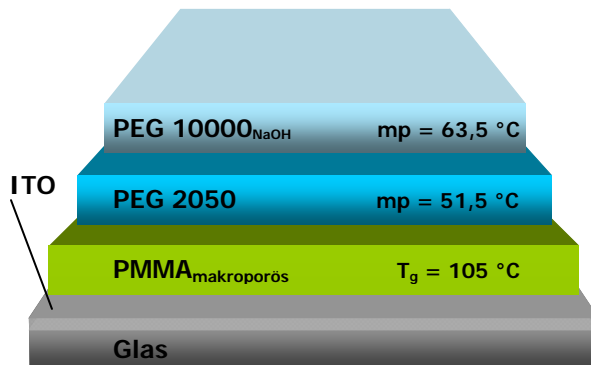
Abb. 47: IR-Spektrum von spingecoateter PEG ( $M_n=10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) Film mit 5 wt% NaOH; erhitzt bis 70°C und gequenchet

Tab. 37: Daten des IR-Spektrums von spingecoateter PEG ( $M_n=10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) Film mit 5 wt% NaOH; erhitzt bis 70°C, danach gekühlt auf Raumtemperatur

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Zuordnung
1431	sehr stark	$\text{CO}_3^{2-}$
1408	sehr stark	$\text{CO}_3^{2-}$
1105	mittel	-
1059	schwach	$\text{CO}_3^{2-}$
864	mittel	$\text{CO}_3^{2-}$
842	mittel	$\text{CO}_3^{2-}$
702	schwach	$\text{CO}_3^{2-}$
686	schwach	$\text{CO}_3^{2-}$

Laut Literatur<sup>164</sup> sind zwischen 1450-1410  $\text{cm}^{-1}$  sehr starke, bei 1090-1020  $\text{cm}^{-1}$  schwache und bei 880-800  $\text{cm}^{-1}$  mittel starke Banden beim Auftreten von Carbonat-Ionen zu beobachten. Zusätzlich können auch zwischen 720-680  $\text{cm}^{-1}$  schwache Banden auftreten. Mit Hilfe der Literaturwerte können die in Tab. 37 zusammengefassten Banden eindeutig Carbonat-Ionen zugeordnet werden. Damit wird die Idee bestätigt, dass der mit NaOH angereicherte Film, durch das Erhitzen auf 70 °C schmolz, und es zu einer Reaktion mit  $\text{CO}_2$  aus der Luft kam. Dadurch wurde Natriumcarbonat gebildet.

Basierend auf den Ergebnissen mit einem spingecoateten PEG 10000 Film mit NaOH wird in Abb. 48 ein weiteres mögliches Mehrschichtsystem vorgestellt. Die unterste PMMA Schicht fungierte wieder als Trägerschicht für den darüberliegenden PEG Film. Als dritte Schicht wurde ein höhermolekularer PEG 10000 Film mit 5 wt% NaOH aufgebracht.

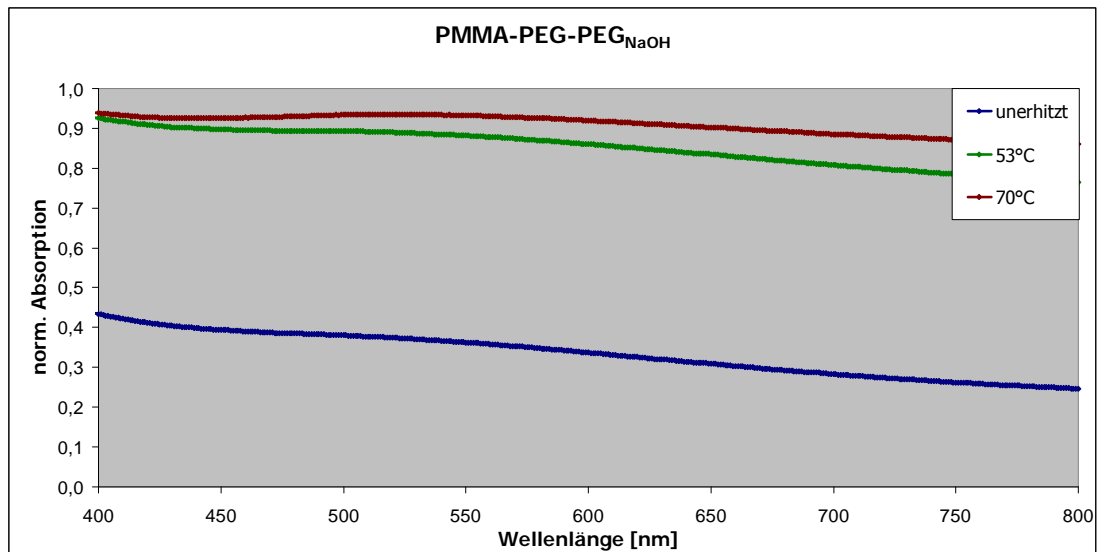


**Abb. 48:** Schema eines Schaltsystems einer thermisch induzierten chemischen Reaktion mit kontrollierten optischen Eigenschaften

Prinzipiell wurde dieses System so konzipiert, dass es zu Beginn opak ist, sprich hohe Absorptionswerte/Streulicht hat. Danach wird in zwei Stufen erhitzt. Zuerst bis knapp über den Schmelzbereich der PEG 2050 Schicht, so dass diese schmilzt und in die Poren des PMMA fließt. Dadurch sinken die Absorptionswerte deutlich, und das System sollte optisch transparent werden. Dann wird weiter bis über den Schmelzbereich des dritten Films aus PEG 10000 mit 5 wt% NaOH erhitzt. Nach dem Erkalten des gesamten Systems sollen Carbonate ausfallen und das System wird stark opak werden. Zusammenfassend sollte das Schaltsystems einer thermisch induzierten chemischen Reaktion mit kontrollierten optischen Eigenschaften wie folgt funktionieren:

- Stufe 1: trüb – Absorption/Streuung von Licht
- Stufe 2: semitransparent – wenig Absorption/Streuung
- Stufe 3: trüb – starke Absorption/Streuung

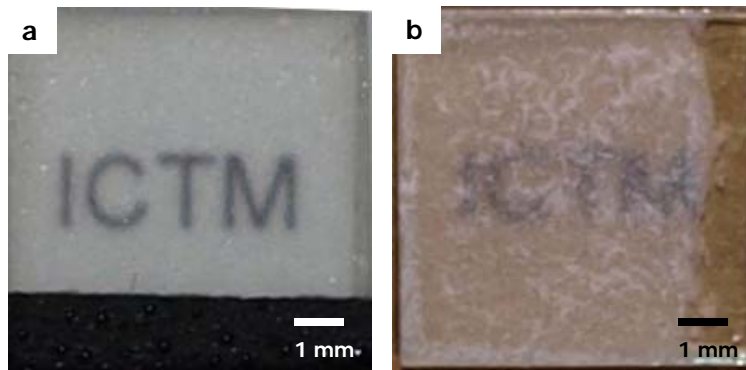
In Abb. 49 sind die VIS Spektren des hergestellten Systems dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass die unerhitzte Probe eine Absorption bzw. Streuung von Licht aufwies, die im Vergleich nach dem Erhitzen um ca. 50% geringer war. Zusätzlich ist auch zu erkennen, dass der gewünschte Unterschied zwischen Stufe 2 und 3 nicht erzielt werden konnte. Beide Erhitzungsstufen zeigten fast gleich hohe Absorption bzw. Streuung von Licht. Diese besaß das Mehrschichtsystem bereits ab 53 °C und änderte sich nicht mehr. Die gewünschte semitransparente Zwischenstufe konnte nicht beobachtet werden.



**Abb. 49:** Transmissions-VIS-Spektren des temperaturgesteuerten Mehrschichtsystems PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $1 \mu\text{m}$ , PEG ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $2 \mu\text{m}$  und PEG ( $M_n=10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit 5 wt% NaOH  $2 \mu\text{m}$ ; erhitzt bis  $70^\circ\text{C}$  und gequenchet

Grund hierfür war, dass bereits bei Erwärmung bis  $53^\circ\text{C}$  deutliche Kristallbildung zu erkennen war (Abb 50). Diese Kristallbildung, zurückzuführen auf das entstehende Natriumcarbonat, fand also schon bei der ersten Heizstufe statt und konnte nicht wie geplant durch ein Aufheizen bis  $70^\circ\text{C}$  gezielt hervorgerufen werden. Insofern wurde mit diesem Aufbau kein temperaturgesteuerter Mehrstufensystem hergestellt, sondern ein irreversibler einstufiger optischer Schalter zwischen transparent und trüb, hervorgerufen durch eine chemische Reaktion. Diesmal arbeitete das System in entgegengesetzter Richtung im Vergleich zur PMMA-PEG Doppelschicht und schaltete in Abhängigkeit von der Temperatur von semitransparent auf stark getrübt. Der der Doppelschicht hinterlegte Schriftzug in Abb 50b ist nicht mehr lesbar.

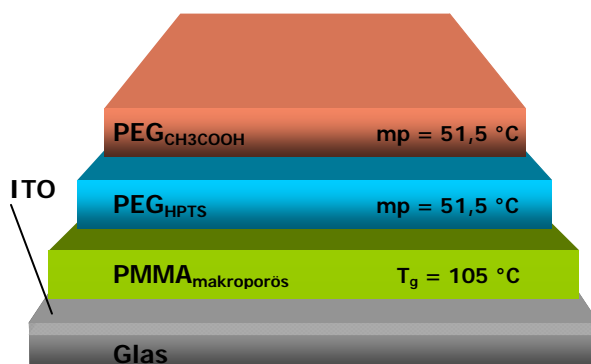
Auf Grund der gezeigten Ergebnisse muss kein Dreischichtsystem hergestellt werden. Ausreichend ist ein Zweikomponentensystem, in dem der vorhandene PEG Film mit NaOH angereichert ist, damit es durch das Erhitzen zur Kristallisation des Natriumcarbonats kommt.



**Abb 50:** Temperaturgesteuertes Mehrschichtsystem PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $1 \mu\text{m}$ , PEG ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $2 \mu\text{m}$  und PEG ( $M_n=10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit 5 wt% NaOH  $2 \mu\text{m}$ ; (a) nicht erhitzt (b) erhitzt bis  $53 \text{ }^\circ\text{C}$  und gequench

Im vorangegangenen Dreischichtsystem wurde durch das Herstellen eines zusätzlichen PEG Films, angereichert mit NaOH, durch den Schmelzvorgang eine chemische Reaktion induziert, die Auskristallisation von Natriumcarbonat. In den nächsten Versuchen wurde gezielt versucht im geschmolzenen Zustand eine chemische Reaktion durchzuführen. Es wird versucht in einen mit Farbstoff angereicherten zusätzlichen Film einen Farbumschlag hervorzurufen.

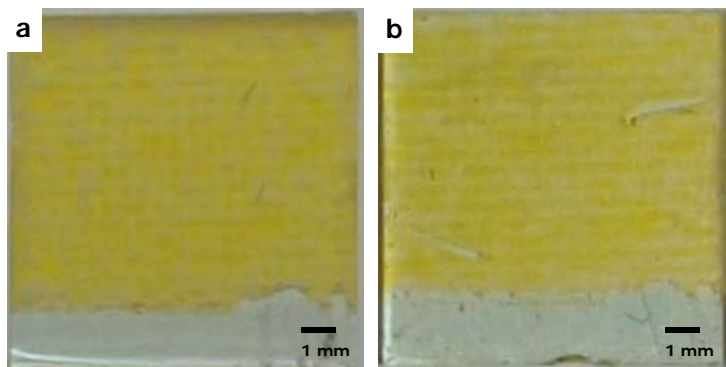
Der Grundaufbau blieb erhalten. Zuerst wurde als Trägerschicht der poröse PMMA Film aufgebracht, danach ein PEG 2050 Film mit dem pH sensitiven Farbstoffs 8-Hydroxypyren-1,3,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz (HPTS), und darauf wurde die dritte Schicht gesprüht, ein mit Essigsäure versetzter PEG 2050 Film ( $\text{pH} = 4$ ) (Abb. 51). Der Farbstoff HPTS hat laut Literatur<sup>165</sup> einen solid state  $\text{pK}_s = 8,43$ . Da die Essigsäure ( $\text{pK}_s = 4,75$ ) eine geringere Säurekonstante besitzt, sollte es möglich sein durch den Schmelzvorgang einen Farbumschlag bei HPTS mit Essigsäure, sprich eine Protonierung der Natriumsulfonatgruppen, hervorzurufen.



**Abb. 51:** Schema eines Schaltsystems einer thermisch induzierten chemischen Reaktion

Nach dem Aufbringen aller drei Schichten war das gesamte Mehrkomponentensystem opak mit gelber Färbung. Durch das Erhitzen schmolzen beide PEG Filme zugleich und vermischten sich. Daher sollte die saure Form des HPTS entstehen und das gesamte System farblos werden. Zusätzlich sollte das Mehrkomponentensystem wie erwartet keine Absorption/Streuung aufweisen, da die miteinander vermischten PEG Filme in die PMMA Poren fließen sollten.

In Abb. 52 ist das erhaltene Mehrkomponentensystem vor und nach dem Erhitzen dargestellt. Die unerhitzte Probe (Abb. 52a) zeigte die erwartete gelbliche Färbung. Diese war aber nach dem Erhitzen auf 60 °C (Abb. 52b) nach wie vor vorhanden und das gesamte System wurde weder farblos noch ganz transparent, wie sowohl die Bilder als auch die Transmissions-VIS-Spektren zeigen.



**Abb. 52:** Schichtsystem einer thermisch induzierten chemischen Reaktion

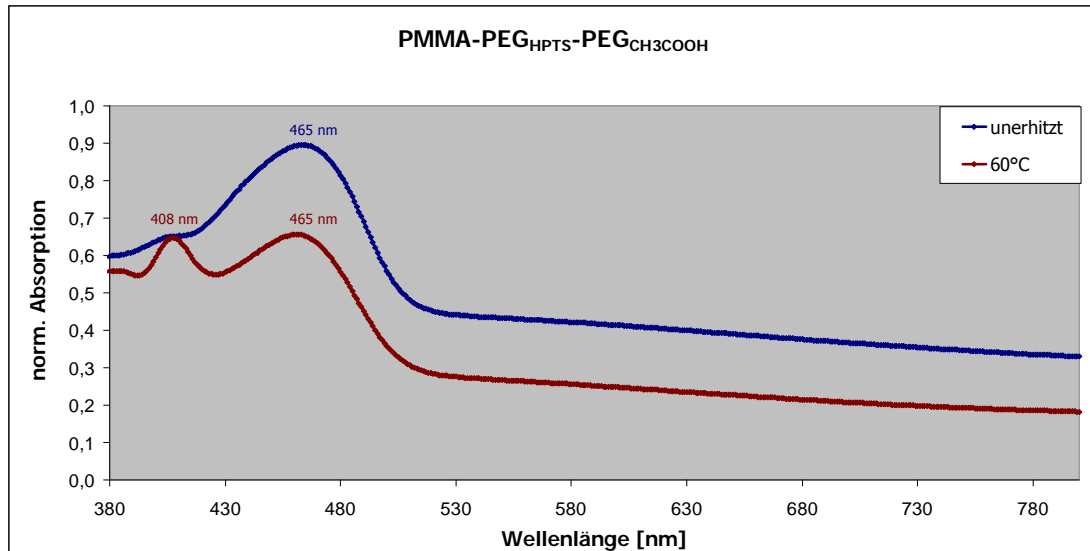
PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 1  $\mu\text{m}$ , PEG ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit 0,13 wt% HPTS 2  $\mu\text{m}$  und PEG ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit 5 wt% Essigsäure 2  $\mu\text{m}$ ; (a) nicht erhitzt (b) erhitzt bis 60°C und gequench

Die Transmissions-VIS-Spektren in Abb. 53 stützten die Aussage der Bildaufnahmen, dass der beabsichtigte Effekt der Farbänderung nicht eintrat und auch die Absorptionsintensität änderte sich nur wenig. Mögliche Gründe für das bis jetzt erzielte Ergebnis könnten sein:

- Verflüchtigung der Essigsäure während der Herstellung des Films auf Grund der verwendeten Methode
- nicht optimiertes Konzentrationsverhältnis von Farbstoff zu Essigsäure
- nicht optimiertes Verhältnis der Schichtdicken des PMMA Films zu PEG Filmen

Aber die 60 °C Kurve zeigte bei 408 nm ein weiteres Maximum. Laut Literatur<sup>165</sup> zeigt HPTS im basischen Milieu ein solid state Absorptionsmaximum bei 468 nm (gemessen 465 nm Abb. 53) und im sauren Milieu ein solid state Absorptionsmaximum bei 404 nm (gemessen 408 nm Abb. 53). Somit ist eine geringfügige Umwandlung des pH sensitiven Farbstoffs

HPTS gelungen. Diese zeigte sich nur im Transmissions-VIS-Spektrum und noch nicht in der optischen Mikroskopie.



**Abb. 53:** Transmissions-VIS-Spektren des chemisch induzierten Schaltsystems PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $1 \mu\text{m}$ , PEG ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit  $0,13 \text{ wt}\%$  HPTS  $2 \mu\text{m}$  und PEG ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit  $5 \text{ wt}\%$  Essigsäure  $2,0 \mu\text{m}$ ; erhitzt bis  $60^\circ\text{C}$  und gequench

Abschließend kann gesagt werden, dass die beiden Dreischichtsysteme nur erste Vorversuche für chemische Reaktionen in dünnen Filmen sind, die thermisch gesteuert werden. Mit dem PMMA-PEG-PEG<sub>NaOH</sub> System ist der inverse Effekt zur PMMA-PEG Doppelschicht, nämlich die Trübung eines transparenten Films durch Erhitzen auf Grund der Reaktion von NaOH mit CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre gelungen. Auch die thermisch kontrollierte Umwandlung des pH sensitiven Farbstoffs HPTS ist gelungen. Jedoch sind weitere Modifizierungen der Konzentrationsverhältnisse von Farbstoff zu Essigsäure notwendig.

## 6.2 Funktionelle Filme für Lithium-Ionen Batterien

Ein Hauptaugenmerk der Automobilhersteller in den letzten 10 Jahren lag auf der Entwicklung und Markteinführung von Elektroautos und Hybridtechnologien. Lithium-Ionen Akkumulatoren wurden unter anderem als Stromquelle für diese Transportsysteme herangezogen, insbesondere wegen der hohen Arbeitsspannung, hohen Energiedichte und deren Zyklenstabilität.<sup>166</sup>

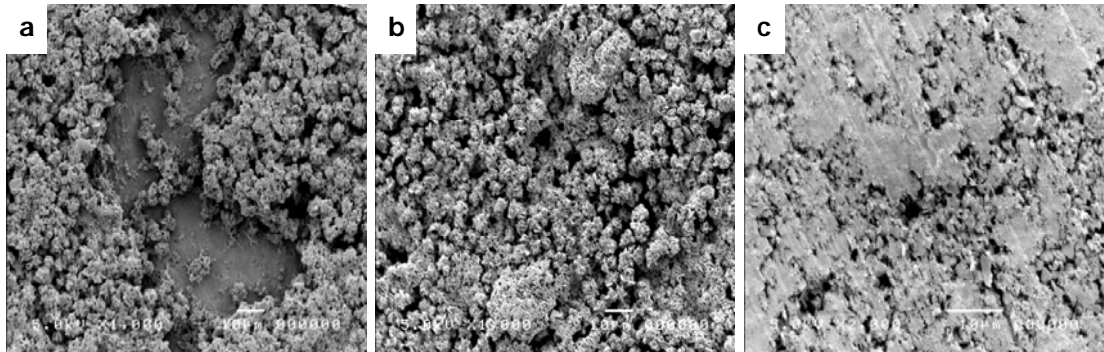
Seit die ersten kommerziellen Lithium-Ionen Batterien<sup>167</sup> in den frühen 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts produziert wurden, wurde die Batteriekapazität und Stabilität durch intensive Forschung laufend verbessert. Zwei Bereiche sind im Focus der Forschung und Entwicklung. Einerseits betrifft dieser die Elektrochemie selbst und andererseits die Herstellungsprozesse der einzelnen Komponenten der Batterie. Die Verbesserung und Optimierung von großformatigen Akkumulatoren für den Automotivebereich bezüglich Kostenoptimierung, Sicherheit, Energiedichte und Langlebigkeit steht im Vordergrund.<sup>168</sup>

Im Folgenden wird die Optimierung und Weiterentwicklung der in Lithium-Ionen Akkus verwendeten Kathode näher besprochen. Ausgangspunkt der Arbeiten war eine Kooperation mit der Lithium Power Group vom Institut für chemische Technologie von Materialien und der BASF.

Die gegebene Problematik war die Ablösung des Aktivmaterials am Stromabscheider der Kathode, einer Aluminiumfolie. In Abb. 54a ist eine REM Aufnahme der Kathode nach deren Zyklisierung gezeigt. Deutlich zu sehen ist die Entstehung von Löchern. Das Aktivmaterial bröckelt teilweise komplett ab, so dass die Aluminiumfolie darunter zum Vorschein kommt. Ein möglicher Grund für das Auftreten dieser Löcher ist einerseits eine schlechte Haftung des Aktivmaterials und andererseits durch das Auflösen des darin enthaltenen Mangans.<sup>158</sup>

Der erste Lösungsansatz<sup>158</sup> für diese Problematik war das Kalandrieren bzw. Verdichten des Aktivmaterials nach der Herstellung der Aktivschicht bevor die Elektrode in eine Zelle eingebaut wurde. Abb. 54b zeigt die Oberfläche einer kalandrierten Kathode. Im direkten Vergleich ist erkennbar, dass die Ablösung des Aktivmaterials von der Stromsammeleroberfläche nicht mehr geschah, und das Aktivmaterial dicht gepackt war. Wurde die Kathode nicht einmal, sondern ein zusätzliches Mal kalandriert, so entstand eine Oberfläche wie sie in Abb. 54c dargestellt war. Das Aktivmaterial wurde durch das starke Kalandrieren richtig zusammengepresst, und es entstand teilweise eine glatte Oberfläche,

auf der die Verarbeitungsspuren des Kalenders erkennbar sind, so genannte Kalendarriefen. Eine detailliertere Beschreibung dieser Optimierungen der Kathode befindet sich in der Dissertation von C. God.<sup>158</sup>



**Abb. 54:** REM-Aufnahmen mit 1000 facher Vergrößerung (5 kV, wd 10);  
Kathode einer Lithium-Ionen Batterie mit unterschiedlicher Nachbearbeitung;  
(a) nicht nachbearbeitet (b) kalandriert (c) stark kalandriert adaptiert aus<sup>158</sup>

Eine weitere wichtige Komponente in Lithium-Ionen Batterien ist das auf der Anode gebildete Solid Electrolyte Interphase (SEI), an der Grenze zwischen Elektrode und Elektrolyt. Dieses wurde bereits sehr häufig untersucht, da diese Zwischenphase einerseits den Elektrolyten vor Korrosion schützt, andererseits verursacht die Bildung der SEI auch einen irreversiblen Kapazitätsverlust der Batterie.

In Abb. 55 werden die Entladezyklen einer herkömmlichen Kathode gezeigt. Die Graphen machen deutlich, dass die spezifische Enladekapazität nach dem 10. Zyklus stark abnimmt und auf knapp  $40 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  sinkt. Dies ist auf die langsame Zerstörung der Kathode durch das Auflösen des Mangans zurückzuführen.

Die auf der Anode entstehende SEI spielt eine wichtige Rolle im Bezug auf die Kapazität bzw. Zyklenbeständigkeit von Lithium-Ionen Batterien. Diese dünne Schicht hat eine typische Dicke von  $\sim 20 \text{ \AA}$  bis zu einigen hundert  $\text{\AA}$ ngströms.<sup>169</sup> Die Herstellung einer künstlichen SEI auf der Kathode ist eine Gratwanderung. Einerseits muss die SEI dicht genug sein, um die Elektrode vor korrodierender Elektrolytlösung zu schützen, aber andererseits muss die Durchlässigkeit für Lithium-Ionen gegeben sein.



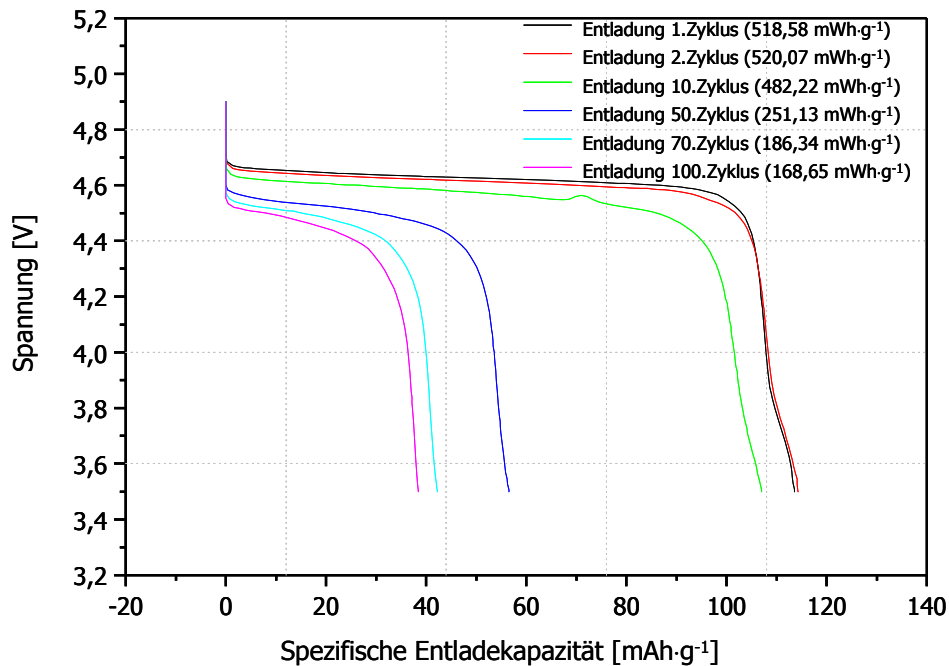
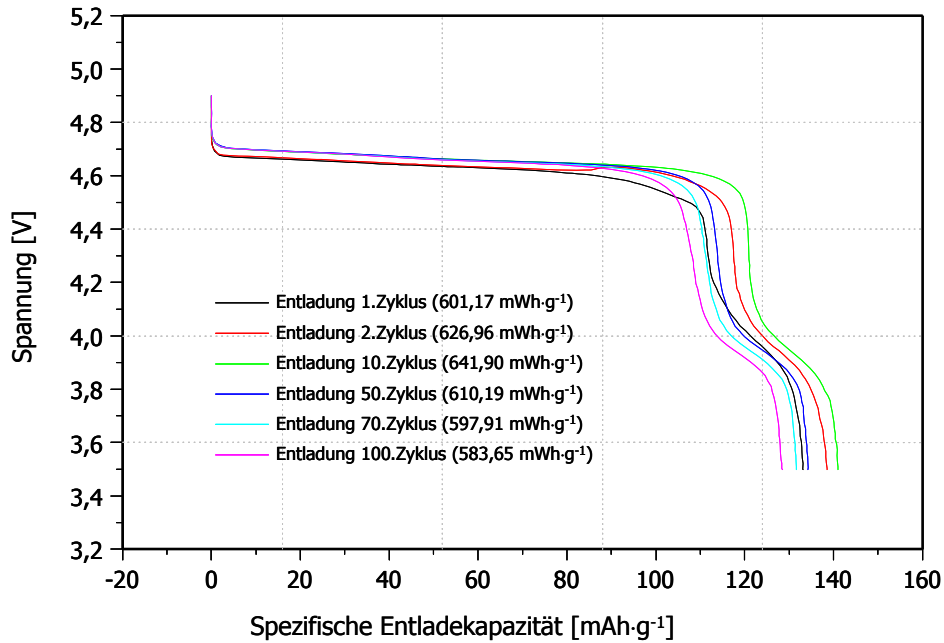


Abb. 55: Konstantstromzyklisierung einer nicht modifizierten Kathode;

Elektrolyt: EC/PC, 1:1, v/v, 1 M LiPF<sub>6</sub><sup>158</sup>

Als weiterer Lösungsansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht eine dünne Schutzschicht (künstliche SEI) auf die Kathode mit der bereits diskutierten Elektro spray-Abscheidung aufzubringen, um die Elektrode vor der korrodierenden Elektrolytlösung zu schützen. Die herkömmlich hergestellten Elektroden wurden dafür nach dem Kalandrieren einem weiteren Bearbeitungsschritt unterzogen, während dem die Schutzschicht aufgebracht wurde.

In Abb. 56 werden die Entladezyklen der modifizierten Kathode gezeigt. Im Vergleich zu den nicht modifizierten Elektroden sank der Wert für die Entladekapazität wesentlich langsamer. Nach 100 Zyklen war die spezifische Entladekapazität nach wie vor bei knapp 130 mAh·g<sup>-1</sup>, im Vergleich zu knapp 40 mAh·g<sup>-1</sup> bei der unbehandelten Kathode. Eine deutliche Verbesserung der spezifischen Kapazität konnte daher mit der gewählten Beschichtung der Elektrode erzielt werden. Ausführlichere Diskussionen der modifizierten Kathode, insbesondere die elektrochemische Charakterisierung befinden sich in der Dissertation von C. God.<sup>158</sup>



**Abb. 56:** Konstantstromzyklisierung einer modifizierten Kathode;  
Elektrolyt: EC/PC, 1:1, v/v, 1 M LiPF<sub>6</sub><sup>158</sup>

Zusätzlich wurde auf Grund der künstlichen SEI auch eine enorme Verbesserung der Zyklenstabilität beobachtet. Der Vergleich einer herkömmlichen und einer modifizierten Elektrode ist in den nachfolgenden Abb. 57 und Abb. 58 dargestellt.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass durch die Einführung eines Schutzfilms im Nanometerbereich die Kathoden bedeutend verbesserte Eigenschaften besaßen, was auf erfolgreichen Schutz vor der Zerstörung durch Elektrolytzersetzungsprodukte (wie z.B. Fluorwasserstoffsäure) zurückgeführt wird. Die Elektrode hatte bei den Konstantstromzyklisierungen eine wesentlich höhere spezifische Entladekapazität, und die Zyklenstabilität konnte enorm verbessert werden.

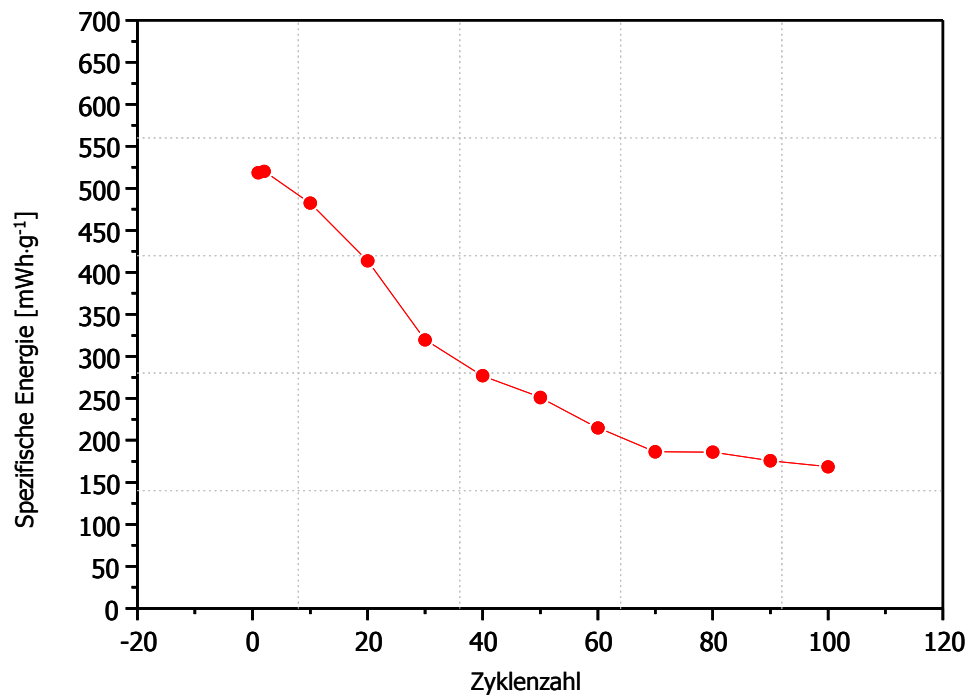


Abb. 57: Zyklenstabilität während der Konstantstromzyklisierung einer nicht modifizierten Kathode;  
Elektrolyt: EC/PC, 1:1, v/v, 1 M LiPF<sub>6</sub><sup>158</sup>

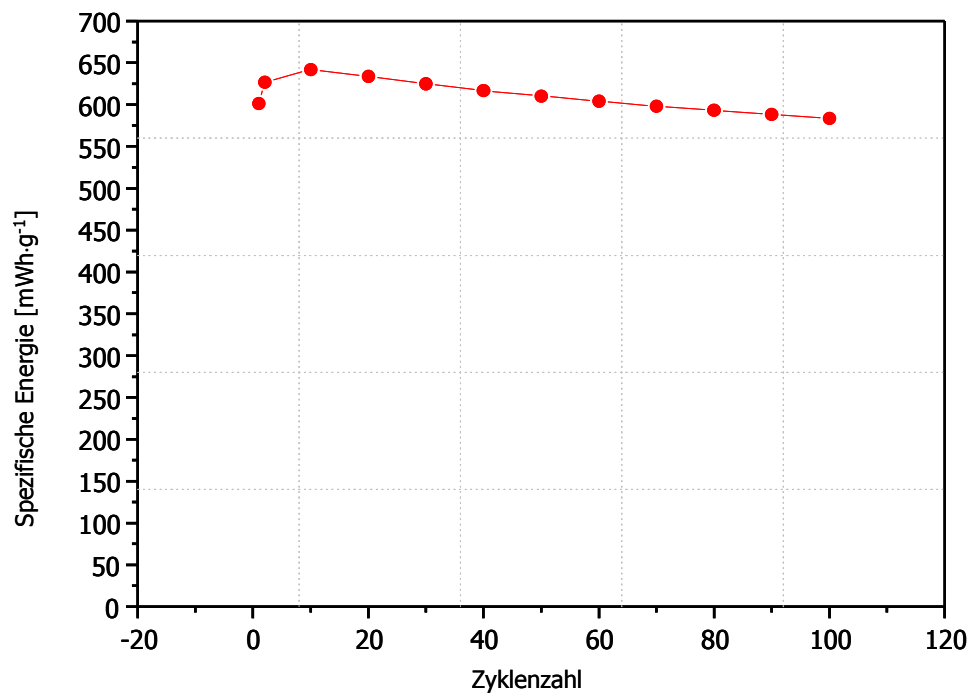


Abb. 58: Zyklenstabilität während der Konstantstromzyklisierung einer modifizierten Kathode;  
Elektrolyt: EC/PC, 1:1, v/v, 1 M LiPF<sub>6</sub><sup>158</sup>

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung funktioneller Schichten, wobei das Interesse insbesondere der Verwendung von kommerziell erhältlichen Materialien galt. Diese sollten durch eine elektrostatisch unterstützte Sprühhmethode zu dünnen Filmen verarbeitet werden, die auf Grund ihrer Morphologie spezielle Funktionen erfüllen können. Die Arbeit ist demnach dem Gebiet „Kontrolle physikalischer und chemischer Eigenschaften dünner Filme durch deren Morphologie“ zuzuordnen.

Das Hauptinteresse galt zwei Bereichen. Einerseits sollten Polymerfilme und -systeme aufgebaut werden, die thermisch irreversibel geschaltet werden können, wobei sich insbesondere optische Eigenschaften ändern sollten. Andererseits sollten dünne anorganische Schichten hergestellt und untersucht werden, die einen Beitrag zur Verbesserung von Lithium-Ionen Batterien leisten können.

Für die Erzeugung der thermisch regulierten Schalter wurde die elektrostatisch unterstützte Abscheidung zur Herstellung gewählt und die nachfolgende Charakterisierung erfolgte mittels Optischer- und Elektronenmikroskopie sowie Spektroskopischen Analysemethoden. Zu Beginn wurde die Versuchsanlage, die bisweilen nur für die Herstellung von sehr dünnen Filmen verwendet wurde<sup>159,160</sup>, für den Einsatz zur Herstellung von makroporösen Filmen weiterentwickelt. Dazu wurde die Kontrolle des Gasflusses im Herzen der Anlage – zwischen elektrostatischen Linsen und dem am Positioniertisch befindlichen Substrat – verbessert. Die Kapillare an sich wurde geändert indem eine Stahlkapillare mit 100 µm Innendurchmesser eingesetzt wurde im Vergleich zu den bisher verwendeten Glaskapillaren. Dadurch wurde ein stabilerer Betrieb, insbesondere bei der Verarbeitung von höhermolekularen Polymeren und Suspensionen, ermöglicht. Die weiterentwickelte Versuchsanlage wurde danach auf die Anwendbarkeit bei der Herstellung zweier unterschiedlicher Produktgruppen untersucht.

Der erste Teil der Arbeit behandelte die Implementierung eines thermischen irreversiblen schaltenden optischen Systems. Hierfür wurde eine elektrostatisch aufgebrachte Doppelschicht hergestellt. Diese setzte sich aus einem makroporösen Polymethylmethacrylat (PMMA) Film als Trägerschicht und einen Polyethylenglykol (PEG) Film zusammen. Es konnte gezeigt werden, dass die hergestellte Doppelschicht durch Erhitzen die Lichtdurchlässigkeit änderte. Weiters wurden die für den Schalter wichtigen Parameter, wie das

Molekulargewicht des PEG Films oder das Verhältnis der einzelnen Schichtdicken zueinander, eruiert und eingehender charakterisiert. Es wurde gezeigt, dass über das Variieren des Molekulargewichtes des PEG Films die Schalttemperatur gezielt beeinflusst werden kann. Weiters wurde das Verhältnis der Schichtdicken der makroporösen PMMA Trägerschicht zum PEG Film eingehender untersucht. Dieses Verhältnis wurde dahingehend optimiert, dass der Schalter im unerhitzten Zustand eine möglichst hohe Lichtundurchlässigkeit besaß und durch das Erhitzen durchgehend transparent wurde, wie die Transmissions-VIS-Spektren bestätigten. Die bis jetzt am besten funktionierenden Doppelschichten waren ein 1 µm dicker makroporöser PMMA Film mit einem 2 µm oder 1µm dicken PEG Film. Erfolgreich eingesetzt wurden Polyethylenglykole mit variierenden Molekulargewichten im Bereich von 2000 – 10000 g·mol<sup>-1</sup>.

Durch den Wechsel von PMMA zu makroporösen Celluloseacetat (CA) als Trägerschicht konnte eine weitere Doppelschicht für den Einsatz als thermisch irreversibel schaltendes optisches System hergestellt werden. Den größten Einfluss auf die optischen Eigenschaften hatte wieder das Verhältnis der einzelnen Schichtdicken zueinander. Hier konnte gezeigt werden, dass im Unterschied zum vorherigen PMMA-PEG System die optimalen Parameter für die Schaltfunktion eine 1 µm dicke CA Trägerschicht mit einem 4 µm dicken PEG Film waren. Diese Doppelschicht zeigte als einzige der untersuchten Systeme im unerhitzten Zustand eine möglichst hohe Lichtundurchlässigkeit und wurde durch das Erhitzen durchgehend transparent.

Basierend auf den bisherigen Ergebnissen wurden auch modifizierte Schaltsysteme aus mehreren Schichten erzeugt, bei denen eine chemische Reaktion durch den Schmelzvorgang induziert wurde. Ein weiterer PEG Film angereichert mit 5wt% NaOH wurde aufgebracht. Durch das Erhitzen kam es zur Auskristallisation von Natriumcarbonat. Insofern wurde mit diesem Aufbau kein temperaturgesteuertes Mehrstufensystem hergestellt, sondern ein irreversibler einstufiger optischer Schalter zwischen transparent und trüb, hervorgerufen durch eine chemische Reaktion. Diesmal arbeitete das System in entgegengesetzter Richtung im Vergleich zur PMMA-PEG Doppelschicht und schaltete in Abhängigkeit von der Temperatur von semitransparent auf stark getrübt.

Weiters wurde versucht gezielt einen Farbumschlag durch chemische Reaktion durch Aufbringen einer dritten Schicht hervorzurufen. Die thermisch kontrollierte Umwandlung des pH sensitiven Farbstoffs HPTS ist gelungen. Jedoch sind weitere Modifizierungen hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse von Farbstoff zu Säure notwendig.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Anwendbarkeit der elektrostatisch unterstützten Abscheidung zur Kapazitätssteigerung in Lithium-Ionen Batterien gezeigt. Herkömmliche Elektroden, genauer Kathoden wurden mit einem Schutzfilm aus Siliziumdioxid Nanopartikel modifiziert, um den Abbau der natürlichen SEI durch Elektrolytzersetzungsprodukte zu vermeiden. Auf Grund des implementierten Schutzfilms konnte eine modifizierte Elektrode hergestellt werden, die eine enorme Steigerung hinsichtlich der Kapazität und der Zyklenstabilität aufwies, wie die Konstantstromzyklisierungen bewiesen.

## **Ausblick**

Das Spektrum an zu verarbeitenden löslichen Materialien (anorganisch, organisch und biologisch) und Suspensionen ist sehr groß. Daher gibt es viele Möglichkeiten hinsichtlich neuer Applikationen der elektrostatisch unterstützten Versprühung von Lösungen, unter anderem das Gebiet der optischen Sensoren, sowie für den Bereich rund um Modifizierungen von Akkumulatoren.

Für zukünftige Arbeiten ist die Weiterentwicklung der in dieser Arbeit hergestellten thermisch gesteuerten Schaltsysteme hinsichtlich anderer kommerziell erhältlicher Materialien, z.B. Polymere, vorstellbar. In dieser Arbeit wurden bewusst Systeme mit ähnlichem Brechungsindex hergestellt. Die Abänderung der thermisch gesteuerten Schalter hin zu Systemen mit unterschiedlichen Brechungsindices ermöglicht ein neues breites Anwendungsgebiet. Weiters könnten reaktive Farbsysteme wie sie in dieser Arbeit gezeigt wurden hinsichtlich thermisch regulierter Sicherheitssysteme weiter optimiert werden.

Die Optimierung von großformatigen Akkumulatoren für den Automobilbereich bezüglich Kostenoptimierung, Sicherheit, Energiedichte und Langlebigkeit steht im Vordergrund zahlreicher Diskussionen. Dieses Forschungsgebiet stellt eine Reihe an Herausforderungen dar. Ein weiterer Schritt könnte die Implementierung weiterer anorganischer Materialien z.B. Oxide sein. Dabei sollte speziell der Schwerpunkt auf der Kontrolle der Morphologie der hergestellten Filme liegen.

## 8 Anhang

### 8.1 Detailskizzen der verwendeten Apparatur

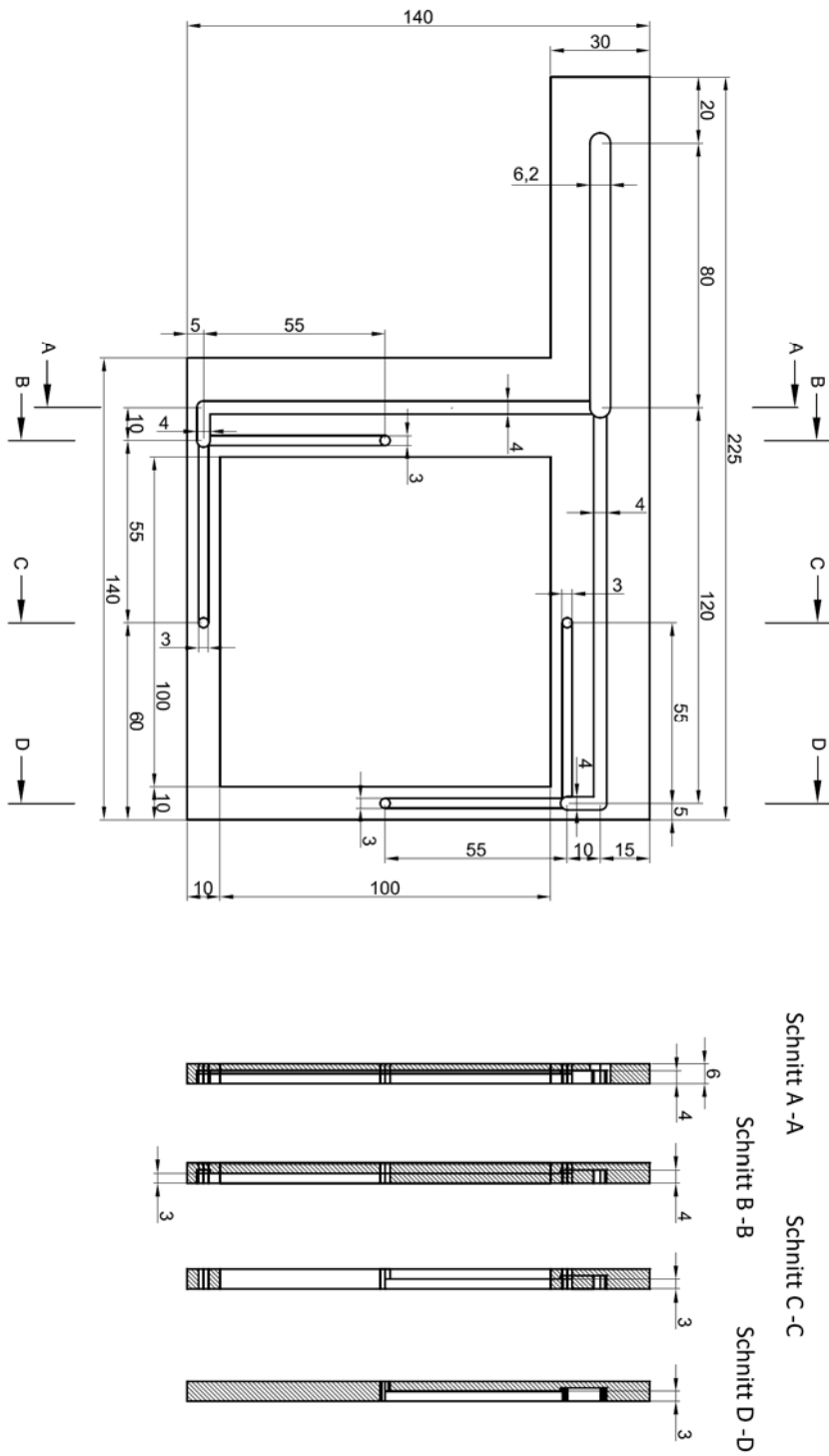


Abb. 59: Bauteil 1 (vgl. Abb. 19)

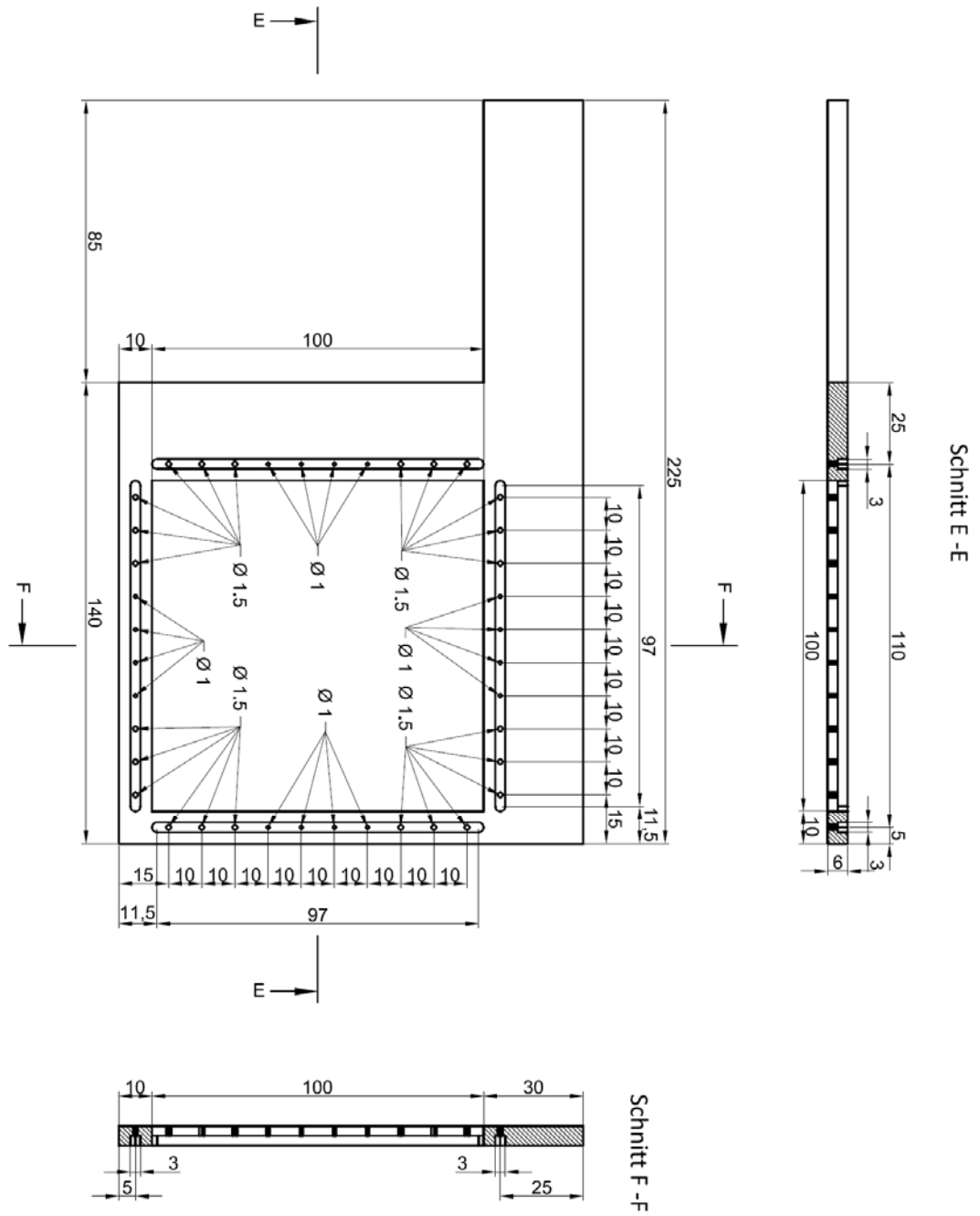
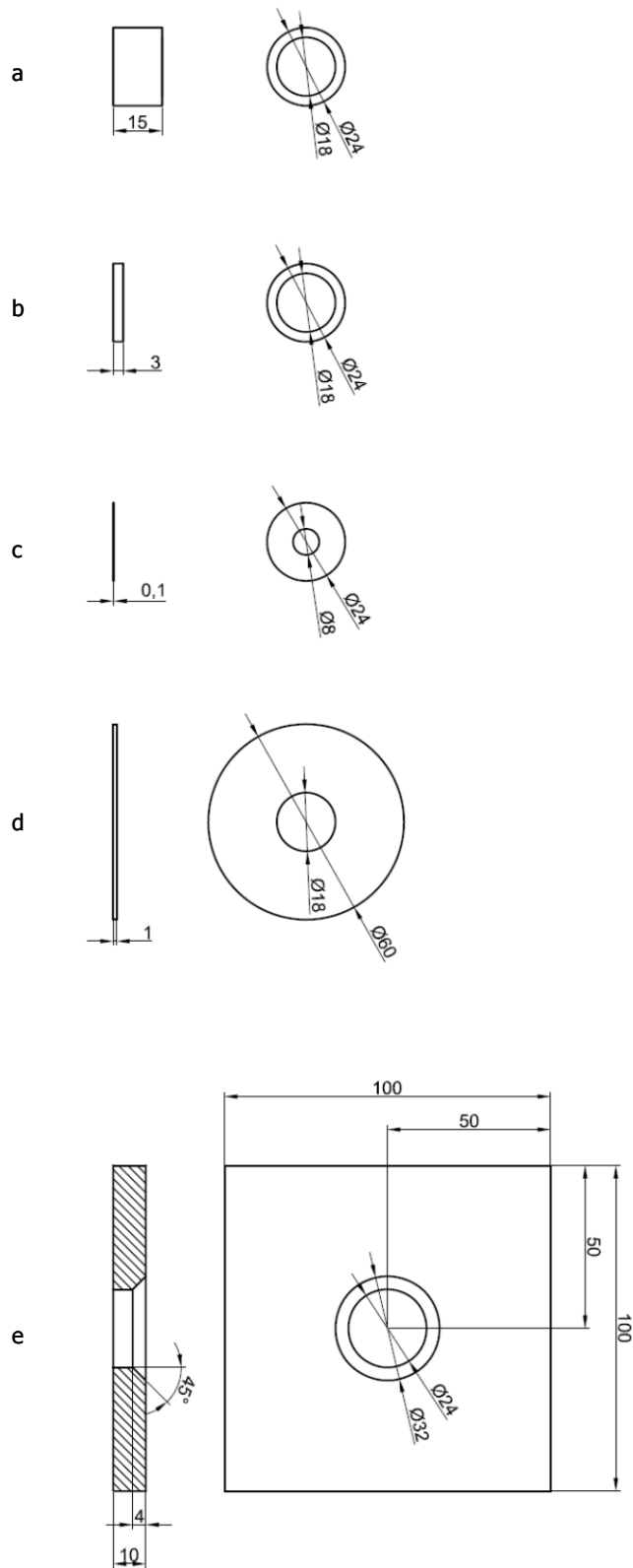


Abb. 60: Bauteil 2 (vgl. Abb. 19)





**Abb. 61:** Weitere Komponenten (vgl. Abb. 19)

- (a) Elektrode (Edelstahl) (b) Isolerring (Glaskeramik) (c) Linse (Edelstahl) (d) Halterung der Linse (Edelstahl) (e) Halterung der Elektrode (Glaskeramik)

## 8.2 Abkürzungsverzeichnis

CA	Celluloseacetat
DMF	Dimethylformamid
EAA	engl. ethylene acrylic acid
EC	Ethylencarbonat
HPTS	8-Hydroxypyren-1,3,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz
ITO	Indiumzinnoxid
PA	Polyamid
PAN	Polyacrylnitril
PANI	Polyanilin
PBI	Polybenzimidazol
PC	Propylencarbonat
PC	Polycarbonat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PEG	Polyethylenglykol
PE-HD	Polyethylen High-Density
PEO	Polyethylenoxid
PET	Polyethylenterephthalat
PLA	Polylactid
PMMA	Polymethylmetacrylat
PP	Isotaktisches Polypropylen
PS	Polystyrol
PU	Polyurethan
PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVK	Polyvinylcarbazol
SLPF	engl. silk-like polymer with fibronectin functionality
THF	Tetrahydrofuran
ATR	engl. attenuated total reflection
CAD	engl. computer-aided design
CMC	engl. ceramic matrix composites
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	engl. chemical vapour deposition
DDS	engl. drug delivery system
DSC	engl. differential scanning calorimetry
ESD	engl. electrospray deposition
HIPE	engl. high internal phase emulsion
ICBD	engl. ionized cluster beam deposition
IR	engl. infrared spectroscopy
ICTM	Institut für Chemische Technologie von Materialien

LCD	engl. liquid crystal display
LIPS	engl. liquid non-solvent induced phase separation
MEMS	Mikroelektromechanisches System
ND:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
NEMS	Nanoelektromechanisches System
NIPS	engl. non-solvent induced phase separation
PAM	engl. pressure assisted microsyringe
PVD	engl. physical vapour deposition
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SEI	engl. solid electrolyte interface
TIPS	engl. thermally induced phase separation
UV-VIS	engl. ultraviolet-visible spectroscopy
VIPS	engl. vapour induced phase separation
$\lambda$	Wellenlänge
$\Omega$	Widerstand
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
$m_p$	engl. melting point
$n$	Brechungsindex
pH	negativ dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Konzentration
pKs	negativ dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
$T_G$	Glasübergangstemperatur
U	Spannung
$U_k$	Spannung Kapillare
$U_L$	Spannung Linse
$U_s$	Spannung Substrat
$U_z$	Spannung Zylinder

### 8.3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Schematische Darstellung der elektrostatisch unterstützten Versprühung von Flüssigkeiten <sup>2</sup> .....	11
Abb. 2:	Schematische Darstellung des Elektrospray Mechanismus .....	12
Abb. 3:	Zerstäubungsformen, die bei zunehmender elektrischer Spannung auftreten <sup>3</sup> .....	14
Abb. 4:	Stufe 1 der Bildung des Taylor-Kegels.....	15
Abb. 5:	Stufe 2 der Bildung des Taylor-Kegels.....	15
Abb. 6:	Stufe 3 der Bildung des Taylor-Kegels.....	16
Abb. 7:	Verschiedene Prozesse der Elektroeinkapselung <sup>10</sup> .....	17
Abb. 8:	Schematische Darstellung der Apparaturtypen bei Elektrospraying <sup>11</sup> .....	18
Abb. 9:	Schematische Darstellung der strukturierten Abscheidung mittels Elektrospray <sup>10</sup> .....	22
Abb. 10:	Schematische Darstellung des Rotationsbeschichtungsverfahrens <sup>79</sup> .....	23
Abb. 11:	Teilschritte der chemischen Gasphasenabscheidung <sup>85</sup> (vgl. Text) .....	25
Abb. 12:	Arten der Generierung der Beschichtung bei Physikalischer Gasphasenabscheidung <sup>91</sup> .....	26
Abb. 13:	Schematische Darstellung einer Pressure-Assisted Microsyringe <sup>95</sup> .....	28
Abb. 14:	Schema von Replica Molding <sup>98</sup> .....	30
Abb. 15:	Schema der Porenbildung bei Breath Figure Templating <sup>99</sup> .....	31
Abb. 16:	Nanosphere Lithography .....	36
Abb. 17:	Verwendeter Heiztisch (Mettler Toledo FP 90 mit FP 82 HAT) .....	41
Abb. 18:	Schematische Darstellung der Versuchsanordnung .....	48
Abb. 19:	Optimierte Abdeckung des Positioniertisches .....	49
Abb. 20:	Befestigung und Kontaktierung der ITO-Substrate .....	50
Abb. 21:	Befestigung und Kontaktierung von Elektroden für Lithium-Ionen Batterien am Beispiel einer runden Elektrode .....	51
Abb. 22:	Einschichtsystem mit PEG Film.....	63
Abb. 23:	DSC – Zweiter Heizlauf mit 10 °C·min <sup>-1</sup> von PEG (M <sub>n</sub> =2050 g·mol <sup>-1</sup> ) .....	64
Abb. 24:	Optische Mikroskopie Aufnahmen (200 fache Vergrößerung, Durchlicht); .....	65
Abb. 25:	Transmissions-VIS-Spektren von PEG Filmen (M <sub>n</sub> =2050 g·mol <sup>-1</sup> ); mittlere Schichtdicke 2,0 µm; erhitzen und queren.....	66
Abb. 26:	REM-Aufnahme mit 350 facher Vergrößerung (5 kV, wd 10);.....	67
Abb. 27:	REM-Aufnahmen mit 5000 facher Vergrößerung (5 kV, wd 10); .....	68
Abb. 28:	REM-Aufnahmen mit 5000 facher Vergrößerung (5 kV, wd 10); .....	70
Abb. 29:	REM-Aufnahmen mit 2000 facher Vergrößerung (5 kV, wd 25, gekippt 25°);.....	71
Abb. 30:	Schema der PMMA-PEG Doppelschichten.....	72
Abb. 31:	Optische Mikroskopie Aufnahmen (200 fache Vergrößerung, Durchlicht); .....	73
Abb. 32:	REM-Aufnahmen mit 2000 facher Vergrößerung (5 kV, wd 10); .....	74
Abb. 33:	Transmissions-VIS-Spektren der Doppelschicht PMMA (M <sub>n</sub> =51800 g·mol <sup>-1</sup> ) 1 µm mit PEG Film (M <sub>n</sub> =2050 g·mol <sup>-1</sup> ) 2 µm; nach erhitzen und queren.....	75
Abb. 34:	Transmissions-VIS-Spektren der Doppelschicht PMMA (M <sub>n</sub> =51800 g·mol <sup>-1</sup> ) 1 µm mit variierendem PEG Film (M <sub>n</sub> =2050 g·mol <sup>-1</sup> ) nicht erhitzt.....	76
Abb. 35:	Transmissions-VIS-Spektren der Doppelschicht PMMA (M <sub>n</sub> =51800 g·mol <sup>-1</sup> ) 1 µm mit variierendem PEG Film (M <sub>n</sub> =2050 g·mol <sup>-1</sup> ); erhitzt bis 60°C und queren .....	77
Abb. 36:	Doppelschicht PMMA (M <sub>n</sub> =51800 g·mol <sup>-1</sup> ) 1 µm mit.....	78

Abb. 37: Transmissions-VIS-Spektren der Doppelschicht PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 1 $\mu\text{m}$ mit PEG Film ( $M_n=4600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 2 $\mu\text{m}$ ; nach Erhitzen und Quenchen.....	79
Abb. 38: Transmissions-VIS-Spektren der Doppelschicht PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 1 $\mu\text{m}$ mit PEG Film ( $M_n=10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 2 $\mu\text{m}$ ; nach Erhitzen und Quenchen.....	80
Abb. 39: Transmissions-VIS-Spektren des Doppelschichtsystems PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 1,0 $\mu\text{m}$ mit PEG Film ( $M_n=35000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 2,0 $\mu\text{m}$ ; nach Erhitzen und Quenchen.....	81
Abb. 40: Schema der CA-PEG Doppelschichten.....	82
Abb. 41: Optische Mikroskopie Aufnahmen (200 fache Vergrößerung, Durchlicht); .....	83
Abb. 42: REM-Aufnahmen mit 2000 facher Vergrößerung (5 kV, wd 10); .....	84
Abb. 43: Transmissions-VIS-Spektren der Doppelschicht CA ( $M_n=30000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 1,5 $\mu\text{m}$ mit PEG Film ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 2,0 $\mu\text{m}$ ; erhitzt bis 60°C und gequencht.....	84
Abb. 44: Transmissions-VIS-Spektren der Doppelschicht CA ( $M_n=30000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit PEG Film ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit variierender CA Filmdicke; erhitzt bis 60°C und gequencht.....	86
Abb. 45: Transmissions-VIS-Spektren der Doppelschicht CA ( $M_n=30000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 1,0 $\mu\text{m}$ mit variierendem PEG Film ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ); erhitzt bis 60°C und gequencht.....	87
Abb. 46: Spingecoateter PEG ( $M_n=10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) Film mit 5 wt% NaOH; .....	88
Abb. 47: IR-Spektrum von spingecoateter PEG ( $M_n=10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) Film mit 5 wt% NaOH; erhitzt bis 70°C und gequencht.....	89
Abb. 48: Schema eines Schaltsystems einer thermisch induzierten chemischen Reaktion mit kontrollierten optischen Eigenschaften.....	90
Abb. 49: Transmissions-VIS-Spektren des temperaturgesteuerten Mehrschichtsystems PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 1 $\mu\text{m}$ , PEG ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 2 $\mu\text{m}$ und PEG ( $M_n=10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit 5 wt% NaOH 2 $\mu\text{m}$ ; erhitzt bis 70°C und gequencht.....	91
Abb. 50: Temperaturgesteuertes Mehrschichtsystem PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 1 $\mu\text{m}$ , PEG ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 2 $\mu\text{m}$ und PEG ( $M_n=10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit 5 wt% NaOH 2 $\mu\text{m}$ ; (a) nicht erhitzt (b) erhitzt bis 53 °C und gequencht.....	92
Abb. 51: Schema eines Schaltsystems einer thermisch induzierten chemischen Reaktion.....	92
Abb. 52: Schaltsystems einer thermisch induzierten chemischen Reaktion.....	93
Abb. 53: Transmissions-VIS-Spektren des chemisch induzierten Schaltsystems PMMA ( $M_n=51800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 1 $\mu\text{m}$ , PEG ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit 0,13 wt% HPTS 2 $\mu\text{m}$ und PEG ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit 5 wt% Essigsäure 2,0 $\mu\text{m}$ ; erhitzt bis 60°C und gequencht.....	94
Abb. 54: REM-Aufnahmen mit 1000 facher Vergrößerung (5 kV, wd 10); .....	96
Abb. 55: Konstantstromzyklisierung einer nicht modifizierten Kathode; .....	97
Abb. 56: Konstantstromzyklisierung einer modifizierten Kathode; .....	98
Abb. 57: Zyklusstabilität während der Konstantstromzyklisierung einer nicht modifizierten Kathode; .....	99
Abb. 58: Zyklusstabilität während der Konstantstromzyklisierung einer modifizierten Kathode; .....	99
Abb. 59: Bauteil 1 (vgl. Abb. 19).....	103
Abb. 60: Bauteil 2 (vgl. Abb. 19).....	104
Abb. 61: Weitere Komponenten (vgl. Abb. 19).....	105

## 8.4 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Einfluss der Prozessparameter auf die Morphologie der Polymeroberfläche <sup>11</sup> .....	19
Tab. 2: Polymere und verwendete Lösungsmittel für Elektrospinning <sup>32</sup> .....	20
Tab. 3: Polymere und die verwendeten Lösungsmittel für Breath Figure Templating .....	33
Tab. 4: Polymere, Extraktionsmittel und Lösungsmittel für TIPS .....	34
Tab. 5: Geräteparameter DSC (Perkin Elmer Pyris Diamond) .....	43
Tab. 6: Geräteparameter der UV-VIS Spektroskopie (Shimadzu UV-1800) .....	44
Tab. 7: Geräteparameter der Infrarotspektroskopie (Perkin Elmer Spektrophotometer Spectrum) .....	44
Tab. 8: Verwendete Geräte und Hilfsmittel .....	45
Tab. 9: Verwendete Chemikalien .....	46
Tab. 10: PEG 2050 Filme - Parametersatz 1.....	52
Tab. 11: Poröse PMMA 6600 Filme - Parametersatz 2.....	53
Tab. 12: Poröse PMMA 6600 Filme - Parametersatz 3.....	53
Tab. 13: Poröse PMMA 6600 Filme - Parametersatz 4.....	53
Tab. 14: Poröse PMMA 6600 Filme - Parametersatz 5.....	54
Tab. 15: Poröse PMMA 6600 Filme - Parametersatz 6.....	54
Tab. 16: Poröse PMMA 6600 Filme - Parametersatz 7.....	54
Tab. 17: Poröse PMMA 51800 Filme - Parametersatz 8.....	55
Tab. 18: Poröse PMMA 305000 Filme - Parametersatz 9.....	55
Tab. 19: PMMA 51800 Film mit 1,0 µm Schichtdicke - Parametersatz 10 .....	56
Tab. 20: PEG 2050 Film mit 2,0 µm Schichtdicke - Parametersatz 11 .....	56
Tab. 21: PEG 2050 Film mit 0,5 µm Schichtdicke - Parametersatz 12 .....	56
Tab. 22: PEG 2050 Film mit 1,0 µm Schichtdicke - Parametersatz 13 .....	57
Tab. 23: PEG 2050 Film mit 4,0 µm Schichtdicke - Parametersatz 14 .....	57
Tab. 24: PEG Filme mit variierendem Molekulargewicht ( $M_n = 400, 900, 4600, 10000, 35000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) Parametersatz 15.....	57
Tab. 25: CA 30000 Film mit 1,5 µm Schichtdicke - Parametersatz 16 .....	58
Tab. 26: CA 30000 Film mit 1,0 µm Schichtdicke - Parametersatz 17 .....	58
Tab. 27: PEG 10000 mit 5 wt% NaOH - Parametersatz 18.....	59
Tab. 28: PEG 2050 mit 0,13 wt% 8-Hydroxypyren-1,3,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz (HPTS) - Parametersatz 19..	59
Tab. 29: PEG 2050 mit 5 wt% Essigsäure - Parametersatz 20.....	59
Tab. 30: SiO <sub>2</sub> -Film mit 70 nm Schichtdicke - Parametersatz 21 .....	60
Tab. 31: Überblick der durchgeführten Experimente .....	61
Tab. 32: Mittels DSC ermitteltes Schaltverhalten von PEG ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).....	64
Tab. 33: Versuchsmatrix (vgl. Paramtersätze 5-7).....	69
Tab. 34: Versuchsmatrix zum Einfluss der mittleren Schichtdicke.....	75
Tab. 35: Versuchsmatrix zum Einfluss des Molekulargewichts.....	78
Tab. 36: Versuchsmatrix zum Einfluss der mittleren Schichtdicke im CA-PEG System .....	85
Tab. 37: Daten des IR-Spektrums von spingecoateter PEG ( $M_n=10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) Film mit 5 wt% NaOH; erhitzt bis 70°C, danach gekühlt auf Raumtemperatur.....	89

## 8.5 Literaturverzeichnis

1. Saf, R., Goriup, M., Steindl, T., Hamedinger, T.E., Sandholzer, D., Hayn, G. Thin organic films by atmospheric-pressure ion deposition. *Nature Materials* **3**, 323-329 (2004).
2. Bailey, A.G. *Electrostatic Spraying of Liquids*. (Research Study Press Ltd.: Tounton, 1988).
3. Hamedinger, T.E. Entwicklung von auf Hochspannungspulsen basierenden Detektionssystemen. *Diplomarbeit*, Technische Universität Graz (2003).
4. Taylor, G. Disintegration of water drops in an electric field. Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences **280**, 383-392 (1964).
5. Taylor, G. Electrically driven jets. Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences **313**, 453-475 (1969).
6. Cloupeau, M. & Prunet-Foch, B. Electrohydrodynamic spraying functioning modes: a critical review. *Journal of Aerosol Science* **25**, 1021-1036 (1994).
7. Jaworek, A. & Krupa, A. Classification of the Modes of Ehd Spraying. *Journal of Aerosol Science* **30**, 873-893 (1999).
8. Jaworek, A. & Krupa, A. Forms of the multijet mode of electrohydrodynamic spraying. *Journal of Aerosol Science* **27**, 979-986 (1996).
9. De, S., Pritchett, M., Mazumder, M., Yurteri, C.U. & Egorov, O. Electrostatic microencapsulation technique for producing composite particles. *Particulate Science and Technology* **20**, 169-185 (2002).
10. Jaworek, A. & Sobczyk, A.T. Electro spraying route to nanotechnology: An overview. *Journal of Electrostatics* **66**, 197-219 (2008).
11. Bhardwaj, N. & Kundu, S.C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* **28**, 325-347 (2010).
12. Jiang, H., Fang, D., Hsiao, B.S., Chu, B. & Chen, W. Optimization and characterization of dextran membranes prepared by electrospinning. *Biomacromolecules* **5**, 326-333 (2004).
13. Huang, L., Nagapudi, K., Papkarian, R. & Chaikof, E.L. Engineered collagen PEO nanofibers and fabrics. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **12**, 979-993 (2001).
14. Zhao, Z., Li, J., Yuan, X., Li, X., Zhang, Y., Sheng, J. Preparation and properties of electrospun poly(vinylidene fluoride) membranes. *Journal of Applied Polymer Science* **97**, 466-474 (2005).
15. Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y. & Sheng, J. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. *European Polymer Journal* **41**, 423-432 (2005).

16. Kim, B., Park, H., Lee, S. & Sigmund, W. Poly(acrylic acid) nanofibers by electrospinning. *Materials Letters* **59**, 829-832 (2005).
17. Son, W., Youk, J., Lee, T. & Park, W. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer* **45**, 2959-2966 (2004).
18. Jun, Z., Hou, H., Schaper, A., Wendorff, J. & Greiner, A. Poly-L-lactide nanofibers by electrospinning- Influence of solution viscosity and electrical conductivity on fiber diameter and fiber morphology. *e-Polymers* **9**, 1-9 (2003).
19. Chen, V.J. & Ma, P.X. Nano-fibrous poly(L-lactic acid) scaffolds with interconnected spherical macropores. *Biomaterials* **25**, 2065-2073 (2004).
20. Demir, M., Yilgor, I., Yilgor, E. & Erman, B. Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer* **43**, 3303-3309 (2002).
21. Gupta, P., Elkins, C., Long, T. & Wilkes, G. Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polymer* **46**, 4799-4810 (2005).
22. Koski, A., Yim, K. & Shivkumar, S. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters* **58**, 493-497 (2004).
23. Ki, C., Baek, D.H., Gang, K.D., Lee, K.H., Um, I.C., Park, Y.H. Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution. *Polymer* **46**, 5094-5102 (2005).
24. Geng, X., Kwon, O.-H. & Jang, J. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. *Biomaterials* **26**, 5427-5432 (2005).
25. Buchko, C.J., Chen, L.C., Shen, Y.S. & Martin, D.C. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer* **40**, 7397-7407 (1999).
26. Sill, T.J. & von Recum, H.A. Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials* **29**, 1989-2006 (2008).
27. Zuo, W., Zhu, M.F., Yang, W., Yu, H., Chen, Y.M., Zhang, Y. Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning. *Polymer Engineering & Science* **45**, 704-709 (2005).
28. Casper, C.L., Stephens, J.S., Tassi, N.G., Chase, D.B. & Rabolt, J.F. Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process. *Macromolecules* **37**, 573-578 (2004).
29. Li, D. & Xia, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Advanced Materials* **16**, 1151-1170 (2004).



30. Mit-uppatham, C., Nithitanakul, M. & Supaphol, P. Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of Solution Conditions on Morphology and Average Fiber Diameter. *Macromolecular Chemistry and Physics* **205**, 2327-2338 (2004).
31. Reneker, D.H. & Chun, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology* **7**, 216-223 (1996).
32. Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M. & Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology* **63**, 2223-2253 (2003).
33. Schreuder-Gibson, H., Gibson, P., Senecal, K., Sennett, M., Walker, J., Yeomans, W. Protective textile materials based on electrospun nanofibers. *Journal of Advanced Materials* **34**, 44-55 (2002).
34. Tsai, P.P., Schreuder-Gibson, H. & Gibson, P. Different electrostatic methods for making electret filters. *Journal of Electrostatics* **54**, 333-341 (2002).
35. Bognitzki, M., Hou, H., Ishaque, M., Frese, T., Hellwig, M., Schwarte, C., Schaper, A., Wendorff, J. H., Greiner, A. Polymer, Metal, and Hybrid Nano- and Mesotubes by Coating Degradable Polymer Template Fibers (TUFT Process). *Advanced Materials* **12**, 637-640 (2000).
36. Megelski, S., Stephens, J.S., Chase, D.B. & Rabolt, J.F. Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers. *Macromolecules* **35**, 8456-8466 (2002).
37. Wang, Y., Serrano, S. & Santiago-Aviles, J. Conductivity measurement of electrospun PAN-based carbon nanofiber. *Journal of Materials Science Letters* **21**, 1055-1057 (2002).
38. Ding, B., Kim, H. Y., Lee, S.-C., Shao, C.-L., Lee, D.-R., Park, S.-J., Kwag, G.-B., Choi, K.-J. Preparation and characterization of a nanoscale poly(vinyl alcohol) fiber aggregate produced by an electrospinning method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **40**, 1261-1268 (2002).
39. Morozov, V., Morozova, T.Y. & Kallenbach, N.R. Atomic force microscopy of structures produced by electrospaying polymer solutions. *International Journal of Mass Spectrometry* **178**, 143-159 (1998).
40. Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B. S., Chu, B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer* **43**, 4403-4412 (2002).
41. Caruso, R.A., Schattka, J.H. & Greiner, A. Titanium Dioxide Tubes from Sol-Gel Coating of Electrospun Polymer Fibers. *Advanced Materials* **13**, 1577-1579 (2001).
42. Kenawy, E.-R., Bowlin, G.L., Mansfield, K., Layman, J., Simpson, D.G., Sanders, Elliot H.W., Gary E. Release of tetracycline hydrochloride from electrospun poly(ethylene-co-vinylacetate), poly(lactic acid), and a blend. *Journal of Controlled Release* **81**, 57-64 (2002).
43. Shin, Y.M., Hohman, M.M., Brenner, M.P. & Rutledge, G.C. Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Polymer* **42**, 9955-9967 (2001).

44. Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J.D., Hirvonen, J.K. & Beck Tan, N.C. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer* **42**, 8163-8170 (2001).
45. Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D. & Beck Tan, N.C. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer* **42**, 261-272 (2001).
46. Stephens, J., Frisk, S., Megelski, S., Rabolt, J. & Chase, D.B. "Real Time" Raman Studies of Electrospun Fibers. *Applied Spectroscopy* **55**, 1287-1290 (2001).
47. Norris, I.D., Shaker, M.M., Ko, F.K. & MacDiarmid, A.G. Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends. *Synthetic Metals* **114**, 109-114 (2000).
48. Bognitzki, M., Czado, W., Frese, T., Schaper, A., Hellwig, M., Steinhart, M., Greiner, A., Wendorff, J. H. Nanostructured Fibers via Electrospinning. *Advanced Materials* **13**, 70-72 (2001).
49. Lee, K.H., Kim, H.Y., La, Y.M., Lee, D.R. & Sung, N.H. Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and N,N-dimethylformamide on electrospun poly(vinyl chloride) nonwoven mats. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **40**, 2259-2268 (2002).
50. Liu, H. & Hsieh, Y.-L. Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **40**, 2119-2129 (2002).
51. Rietveld, I.B., Kobayashi, K., Yamada, H. & Matsushige, K. Process parameters for fast production of ultra-thin polymer film with electrospray deposition under ambient conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* **339**, 481-488 (2009).
52. Wilhelm, O., Madler, L. & Pratsinis, S. Electrospray evaporation and deposition. *Journal of Aerosol Science* **34**, 815-836 (2003).
53. Chen, C., Emond, M., Kelder, E., Meester, B. & Schoonman, J. Electrostatic Sol-Spray Deposition of Nanostructured Ceramic Thin Films. *Journal of Aerosol Science* **30**, 959-967 (1999).
54. Jaworek, A. Electrospray droplet sources for thin film deposition. *Journal of Materials Science* **42**, 266-297 (2007).
55. Salata, O. Tools of nanotechnology: Electrospray. *Current Nanoscience* **1**, 25-33 (2005).
56. Chandrasekhar, R. & Choy, K. Electrostatic spray assisted vapour deposition of fluorine doped tin oxide. *Journal of Crystal Growth* **231**, 215-221 (2001).
57. Choy, K. & Su, B. Titanium dioxide anatase thin films produced by electrostatic spray assisted vapor deposition (ESAVD) technique. *Journal of Materials Science Letters* **18**, 943-945 (1999).
58. Choy, K. & Su, B. Growth behavior and microstructure of CdS thin films deposited by an electrostatic spray assisted vapor deposition (ESAVD) process. *Thin Solid Films* **388**, 9-14 (2001).

59. Chen, C., Nord-Varhaug, K. & Schoonman, J. Coating of yttria-stabilized zirconia (YSZ) thin films on gadolinia-doped ceria (GCO) by the electrostatic spray deposition (ESD) technique. *Journal of Materials Synthesis and Processing* **4**, 189-194 (1996).
60. Perednis, D., Wilhelm, O., Pratsinis, S.E. & Gauckler, L.J. Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis. *Thin Solid Films* **474**, 84-95 (2005).
61. Wilhelm, O., Pratsinis, S.E., Perednis, D. & Gauckler, L.J. Electrostatic spray deposition of yttria-stabilized zirconia films. *Thin Solid Films* **479**, 121-129 (2005).
62. Chen, C., Kelder, E., Jak, M. & Schoonman, J. Electrostatic spray deposition of thin layers of cathode materials for lithium battery. *Solid State Ionics* **86-88**, 1301-1306 (1996).
63. Cao, F. & Prakash, J. A comparative electrochemical study of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel thin-film and porous laminate. *Electrochimica Acta* **47**, 1607-1613 (2002).
64. Kim, Y.-T., Gopukumar, S., Kim, K.-B. & Cho, B.-W. Performance of electrostatic spray-deposited vanadium pentoxide in lithium secondary cells. *Journal of Power Sources* **117**, 110-117 (2003).
65. Kobayashi, Y., Miyashiro, H., Takeuchi, T., Shigemura, H., Balakrishnan, N., Tabuchi, M., Kageyama, H., Iwahori, T. All-solid-state lithium secondary battery with ceramic/polymer composite electrolyte. *Solid State Ionics* **152-153**, 137-142 (2002).
66. Kim, S.G., Kim, J.Y. & Kim, H.J. Deposition of MgO thin films by modified electrostatic spray pyrolysis method. *Thin Solid Films* **376**, 110-114 (2000).
67. Kim, S.G., Choi, K.H., Eun, J.H., Kim, H.J. & Hwang, C.S. Effects of additives on properties of MgO thin films by electrostatic spray deposition. *Thin Solid Films* **377-378**, 694-698 (2000).
68. Lenggoro, I.W., Xia, B., Okuyama, K. & de la Mora, J.F. Sizing of Colloidal Nanoparticles by Electrostatic Spray and Differential Mobility Analyzer Methods. *Langmuir* **18**, 4584-4591 (2002).
69. Borra, J., Camelot, D., Marijnissen, J. & Scarlett, B. A new production process of powders with defined properties by electrohydrodynamic atomization of liquids and post-production electrical mixing. *Journal of Electrostatics* **40-41**, 633-638 (1997).
70. Nakaso, K., Han, B., Ahn, K.H., Choi, M. & Okuyama, K. Synthesis of non-agglomerated nanoparticles by an electrostatic assisted chemical vapor deposition (ES-CVD) method. *Journal of Aerosol Science* **34**, 869-881 (2003).
71. Dudout, B., Marijnissen, J. & Scarlett, B. Use of EHDA for the production of nanoparticles. *Journal of Aerosol Science* **30**, S687-S688 (1999).
72. Wang, D.Z., Edirisinghe, M.J. & Jayasinghe, S.N. Solid Freeform Fabrication of Thin-Walled Ceramic Structures Using an Electrohydrodynamic Jet. *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 1727-1729 (2006).

73. Gomez, A., Bingham, D., de Juan, L. & Tang, K. Production of protein nanoparticles by electrospray drying. *Journal of Aerosol Science* **29**, 561-574 (1998).
74. Ijsebaert, J., Geerse, K., Marijnissen, J.C.M., Lammers, J.W.J. & Zanen, P. Electro-hydrodynamic atomization of drug solutions for inhalation purposes. *Journal of Applied Physiology* **91**, 2735-2741 (2001).
75. Kaerger, J. & Price, R. Processing of spherical crystalline particles via a novel solution atomization and crystallization by sonication (SAXS) technique. *Pharmaceutical Research* **21**, 372-381 (2004).
76. Pareta, R. & Edirisinghe, M. A novel method for the preparation of starch films and coatings. *Carbohydrate Polymers* **63**, 425-431 (2006).
77. Burroughes, J., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burns, P.L., Holmes, A.B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **347**, 539-541 (1990).
78. Mihi, A., Ocaña, M. & Miguez, H. Oriented Colloidal-Crystal Thin Films by Spin-Coating Microspheres Dispersed in Volatile Media. *Advanced Materials* **18**, 2244-2249 (2006).
79. [http://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physikalische\\_chemie/praktikum/scripts\\_neu.pdf](http://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physikalische_chemie/praktikum/scripts_neu.pdf). am 07.10.2011
80. Cecchi, M., Smith, H. & Braun, D. Method to optimize polymer film spin coating for polymer LED displays. *Synthetic Metals* **121**, 1715-1716 (2001).
81. Lawrence, C.J. The mechanics of spin coating of polymer films. *Physics of Fluids* **31**, 2786-2795 (1988).
82. Hall, D., Underhill, P. & Torkelson, J.M. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering & Science* **38**, 2039-2045 (1998).
83. Walsh, C.B. & Franses, E.I. Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions. *Thin Solid Films* **429**, 71-76 (2003).
84. Sabnis, R.W., Cazeca, M., DiMenna, L.W., Spencer, M.J., Guerrero, D.J., Sheu, M.-S. Organic polymeric coatings deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **19**, 2184-2189 (2001).
85. Choy, K. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science* **48**, 57-170 (2003).
86. Danafar, F., Fakhru'l-Razi, a, Salleh, M.A.M. & Biak, D.R.A. Fluidized bed catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes—A review. *Chemical Engineering Journal* **155**, 37-48 (2009).
87. Henini, M. Molecular beam epitaxy: from research to manufacturing. *Thin Solid Films* **306**, 331-337 (1997).
88. Martin, P. Ion-based methods for optical thin film deposition. *Journal of Materials Science* **21**, 1-25 (1986).

89. Mattox, D.M. Ion Plating and Ion Beam Assisted Deposition. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* 426-471 (1998).
90. Seshan, K. Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment and applications. (William Andrew Publishing: Noyes, 2002).
91. Reichelt, K. & Jiang, X. The preparation of thin films by physical vapour deposition methods. *Thin Solid Films* **191**, 91–126 (1990).
92. Tekin, E., Smith, P.J. & Schubert, U.S. Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles. *Soft Matter* **4**, 703-713 (2008).
93. Singh, M., Haverinen, H.M., Dhagat, P. & Jabbour, G.E. Inkjet printing-process and its applications. *Advanced Materials* **22**, 673-685 (2010).
94. Lu, Y. & Chen, S.C. Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* **56**, 1621-1633 (2004).
95. Vozzi, G., Flaim, C., Ahluwalia, A. & Bhatia, S. Fabrication of PLGA scaffolds using soft lithography and microsyringe deposition. *Biomaterials* **24**, 2533-2540 (2003).
96. Vozzi, G., Previti, A., De Rossi, D. & Ahluwalia, A. Microsyringe-based deposition of two-dimensional and three-dimensional polymer scaffolds with a well-defined geometry for application to tissue engineering. *Tissue Engineering* **8**, 1089–1098 (2002).
97. Chou, S.Y., Krauss, P.R. & Renstrom, P.J. Imprint lithography with 25-nanometer resolution. *Science* **272**, 85-87 (1996).
98. Holthaus, M.G., Treccani, L. & Rezwan, K. Comparison of micropatterning methods for ceramic surfaces. *Journal of the European Ceramic Society* **31**, 2809-2817 (2011).
99. Hoa, M.L.K., Lu, M. & Zhang, Y. Preparation of porous materials with ordered hole structure. *Advances in Colloid and Interface Science* **121**, 9-23 (2006).
100. Zhao, B., Zhang, J., Wu, H., Wang, X. & Li, C. Fabrication of honeycomb ordered polycarbonate films using water droplets as template. *Thin Solid Films* **515**, 3629-3634 (2007).
101. Tung, P., Huang, C., Chen, S., Hsu, C. & Chang, F. Regular honeycomb porous polymer films based on amphiphilic block copolymer. *Desalination* **200**, 55-57 (2006).
102. Han, X., Tian, Y., Wang, L., Xiao, C. & Liu, B. Ordered porous films based on fluorinated polyimide derived from 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride and 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane. *European Polymer Journal* **43**, 4382-4388 (2007).
103. Cui, L., Peng, J., Ding, Y., Li, X. & Han, Y. Ordered porous polymer films via phase separation in humidity environment. *Polymer* **46**, 5334-5340 (2005).

104. Hernandez-Guerrero, M., Davis, T.P., Barner-Kowollik, C. & Stenzel, M.H. Polystyrene comb polymers built on cellulose or poly(styrene-co-2-hydroxyethylmethacrylate) backbones as substrates for the preparation of structured honeycomb films. *European Polymer Journal* **41**, 2264-2277 (2005).
105. Liu, W., Liu, R., Li, Y., Wang, W., Ma, L., Wu, M., Huang, Y. Self-organized ordered microporous thin films from grafting copolymers. *Polymer* **50**, 2716-2726 (2009).
106. Hou, S., Ma, Y., Li, X., Feng, X., Zhang, Y., Dong, X., Fang, Y. Porous film fabricated by a thermoresponsive polymer poly(N-isopropylacrylamide-co-butylmethacrylate) with enhanced hydrophobicity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **346**, 164-169 (2009).
107. Servoli, E., Ruffo, G.A. & Migliaresi, C. Interplay of kinetics and interfacial interactions in breath figure templating – A phenomenological interpretation. *Polymer* **51**, 2337-2344 (2010).
108. Zhao, B., Zhang, J., Wang, X. & Li, C. Water-assisted fabrication of honeycomb structure porous film from poly(L-lactide). *Journal of Materials Chemistry* **16**, 509-513 (2006).
109. Peng, J., Han, Y., Yang, Y. & Li, B. The influencing factors on the macroporous formation in polymer films by water droplet templating. *Polymer* **45**, 447-452 (2004).
110. Pilati, F., Montecchi, M., Fabbri, P., Synytska, A., Messori, M., Toselli, M., Grundke, K., Pospiech, D. Design of surface properties of PET films: effect of fluorinated block copolymers. *Journal of Colloid and Interface Science* **315**, 210-222 (2007).
111. Li, X., Wang, Y., Zhang, L., Tan, S., Yu, X., Zhao, N., Chen, G., Xu, J. Fabrication of honeycomb-patterned polyalkylcyanoacrylate films from monomer solution by breath figures method. *Journal of Colloid and Interface Science* **350**, 253-259 (2010).
112. Tian, Y., Liu, S., Ding, H., Wang, L., Liu, B., Shi, Y. Formation of deformed honeycomb-patterned films from fluorinated polyimide. *Polymer* **48**, 2338-2344 (2007).
113. Ke, B.-B., Wan, L.-S., Chen, P.-C., Zhang, L.-Y. & Xu, Z.-K. Tunable assembly of nanoparticles on patterned porous film. *Langmuir* **26**, 15982-15988 (2010).
114. Wang, C., Mao, Y., Wang, D., Qu, Q., Yang, G., Hu, X. Fabrication of highly ordered microporous thin films by PS-b-PAA self-assembly and investigation of their tunable surface properties. *Journal of Materials Chemistry* **18**, 683-690 (2008).
115. Li, L., Chen, C., Zhang, A., Liu, X., Cui, K., Huang, J., Ma, Z., Han, Z. Fabrication of robust honeycomb polymer films: a facile photochemical cross-linking process. *Journal of Colloid and Interface Science* **331**, 446-452 (2009).
116. Wong, K.H., Davis, T.P., Barner-Kowollik, C. & Stenzel, M.H. Honeycomb structured porous films from amphiphilic block copolymers prepared via RAFT polymerization. *Polymer* **48**, 4950-4965 (2007).

117. Lin, C.L., Tung, P.H. & Chang, F. Synthesis of rod-coil diblock copolymers by ATRP and their honeycomb morphologies formed by the "breath figures" method. *Polymer* **46**, 9304-9313 (2005).
118. Park, M.S., Joo, W. & Kim, J.K. Porous structures of polymer films prepared by spin coating with mixed solvents under humid condition. *Langmuir* **22**, 4594-4598 (2006).
119. Matsuyama, H., Takida, Y., Maki, T. & Teramoto, M. Preparation of porous membrane by combined use of thermally induced phase separation and immersion precipitation. *Polymer* **43**, 5243-5248 (2002).
120. Matsuyama, H., Kim, M. & Lloyd, D.R. Effect of extraction and drying on the structure of microporous polyethylene membranes prepared via thermally induced phase separation. *Journal of Membrane Science* **204**, 413-419 (2002).
121. Zhang, H., Zhou, J., Zhang, X., Wang, H., Zhong, W., Du, Q. High density polyethylene-grafted-maleic anhydride low-k porous films prepared via thermally induced phase separation. *European Polymer Journal* **44**, 1095-1101 (2008).
122. Zhang, J., Fu, J., Wang, X., Wang, B., Xu, Z., Wen, J. Effect of diluents on hydrophilic ethylene-acrylic acid co-polymer membrane structure via thermally induced phase separation. *Desalination* **192**, 151-159 (2006).
123. Mehta, R.H., Madsen, D.A. & Kalika, D.S. Microporous membranes based on poly(ether ether ketone) via thermally-induced phase separation. *Journal of Membrane Science* **107**, 93-106 (1995).
124. Matsuyama, H., Maki, T., Teramoto, M. & Asano, K. Effect of polypropylene molecular weight on porous membrane formation by thermally induced phase separation. *Journal of Membrane Science* **204**, 323-328 (2002).
125. Rajabzadeh, S., Maruyama, T., Sotani, T. & Matsuyama, H. Preparation of PVDF hollow fiber membrane from a ternary polymer/solvent/nonsolvent system via thermally induced phase separation (TIPS) method. *Separation and Purification Technology* **63**, 415-423 (2008).
126. Matsuyama, H., Okafuji, H., Maki, T., Teramoto, M. & Kubota, N. Preparation of polyethylene hollow fiber membrane via thermally induced phase separation. *Journal of Membrane Science* **223**, 119-126 (2003).
127. Menut, P., Su, Y.S., Chinpa, W., Pochat-Bohatier, C., Deratani, A., Wang, D.M., Huguet, P., Kuo, C.Y., Lai, J.Y., Dupuy, C. A top surface liquid layer during membrane formation using vapor-induced phase separation (VIPS)—Evidence and mechanism of formation. *Journal of Membrane Science* **310**, 278-288 (2008).
128. Liu, W., Zhao, Z., Sun, L. & Wang, M. Formation of Polyethersulfone Film with Regular Microporous Structure by Water Vapor Induced Phase Separation. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **18**, 529-532 (2010).
129. Lee, H.J., Jung, B., Kang, Y.S. & Lee, H. Phase separation of polymer casting solution by nonsolvent vapor. *Journal of Membrane Science* **245**, 103-112 (2004).

130. Danesh, E., Ghaffarian, S.R. & Molla-Abbasi, P. Non-solvent induced phase separation as a method for making high-performance chemiresistors based on conductive polymer nanocomposites. *Sensors and Actuators B* **155**, 562-567 (2011).
131. Theppakuttai, S. & Chen, S. Nanoscale surface modification of glass using a 1064 nm pulsed laser. *Applied Physics Letters* **83**, 758-760 (2003).
132. Walheim, S., Schäffer, E., Mlynek, J. & Steiner, U. Nanophase-separated polymer films as high-performance antireflection coatings. *Science* **283**, 520-522 (1999).
133. Bertone, J.F., Jiang, P., Hwang, K.S., Mittleman, D.M. & Colvin, V.L. Thickness Dependence of the Optical Properties of Ordered Silica-Air and Air-Polymer Photonic Crystals. *Physical Review Letters* **83**, 300-303 (1999).
134. Yabu, H., Tanaka, M., Ijio, K. & Shimomura, M. Preparation of Honeycomb-Patterned Polyimide Films by Self-Organization. *Langmuir* **19**, 6297-6300 (2003).
135. Hedrick, J.L., DiPietro, R., Plummer, C.J.G., Hilborn, J. & Jerome, R. Polyimide foams derived from a high T<sub>g</sub> polyimide with grafted poly ( $\alpha$ -methylstyrene). *Polymer* **37**, 5229-5236 (1996).
136. Krishnan, P.S.G., Cheng, C.Z., Cheng, Y.S. & Cheng, J.W.C. Preparation of Nanoporous Polyimide Films from Poly(urethane-imide) by Thermal Treatment. *Macromolecular Materials and Engineering* **288**, 730-736 (2003).
137. Gan, D., Lu, S. & Cao, W.W. Formation of nanoporous poly(aryl amide ether) (PAAE) films by selective removal of poly(ethylene glycol) (PEG) from PEG/PAAE composite films. *European Polymer Journal* **40**, 2481-2486 (2004).
138. Subramania, A., Sundaram, N.T.K. & Kumar, G.V. Structural and electrochemical properties of micro-porous polymer blend electrolytes based on PVdF-co-HFP-PAN for Li-ion battery applications. *Journal of Power Sources* **153**, 177-182 (2006).
139. Huang, X., Ren, T. & Tang, X. Porous polyurethane/acrylate polymer electrolytes prepared by emulsion polymerization. *Materials Letters* **57**, 4182-4186 (2003).
140. Chen, C.-M., Shiu, H.-S., Cherng, S.-J. & Wei, T.-C. Preparation of polymer film of micro-porous or island-like structure and its application in dye-sensitized solar cell. *Journal of Power Sources* **188**, 319-322 (2009).
141. Magistris, A., Mustarelli, P., Quartarone, E., Piaggio, P. & Bottino, A. Poly (vinylidene fluoride) -based porous polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* **46**, 1635-1639 (2001).
142. Zhang, T., Qian, J., Tuo, X., Yuan, J. & Wang, X. Fabricating ordered porous monolayers from colloidal monolayer and multilayer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **335**, 202-206 (2009).



143. Hamley, I.W. Ordering in thin films of block copolymers: Fundamentals to potential applications. *Progress in Polymer Science* **34**, 1161-1210 (2009).
144. Crossland, E.J.W., Cunha, P., Scroggins, S., Moratti, S., Yurchenko, O., Steiner, U., Hillmyer, M.A., Ludwigs, S. Soft-etch mesoporous hole-conducting block copolymer templates. *ACS nano* **4**, 962-966 (2010).
145. Zheng, J., He, A., Li, J., Xu, J. & Han, C.C. Studies on the controlled morphology and wettability of polystyrene surfaces by electrospinning or electrospraying. *Polymer* **47**, 7095-7102 (2006).
146. Levkin, P. A., Svec, F. & Frechet, J.M.J. Porous polymer coatings: a versatile approach to superhydrophobic surfaces. *Advanced Functional Materials* **19**, 1993-1998 (2009).
147. Ulbricht, M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer* **47**, 2217-2262 (2006).
148. van de Witte, P., Dijkstra, P.J., van den Berg, J.W.A. & Feijen, J. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. *Journal of Membrane Science* **117**, 1-31 (1996).
149. Young, T.-H., Cheng, L.-P., Lin, D.-J., Fane, L. & Chuang, W.-Y. Mechanisms of PVDF membrane formation by immersion-precipitation in soft (1-octanol) and harsh (water) nonsolvents. *Polymer* **40**, 5315-5323 (1999).
150. Zoppi, R.A., Contant, S., Duek, E.A.R., Marques, F.R., Wada, M.L.F., Nunes, S.P. Porous poly(l-lactide) films obtained by immersion precipitation process: morphology, phase separation and culture of VERO cells. *Polymer* **40**, 3275-3289 (1999).
151. Nishikawa, T., Nonomura, M., Arai, K., Hayashi, J., Sawadaishi, T., Nishiura, Y., Hara, M., Shimomura, M. Micropatterns Based on Deformation of a Viscoelastic Honeycomb Mesh. *Langmuir* **19**, 6193-6201 (2003).
152. Liu, Y., Liu, X. & Wang, X. Porous copolymer film materials by using free radical copolymerization and its side reaction product, homopolymer, as template. *European Polymer Journal* **46**, 1679-1687 (2010).
153. Buchko, C.J., Kozloff, K.M. & Martin, D.C. Surface characterization of porous, biocompatible protein polymer thin films. *Biomaterials* **22**, 1289-1300 (2001).
154. Yan, W., Hsiao, V.K.S., Zheng, Y.B., Shariff, Y.M., Gao, T., Huang, T.J. Towards nanoporous polymer thin film-based drug delivery systems. *Thin Solid Films* **517**, 1794-1798 (2009).
155. Yen, C., He, H., Lee, L.J. & Ho, W.S.W. Synthesis and characterization of nanoporous polycaprolactone membranes via thermally- and nonsolvent-induced phase separations for biomedical device application. *Journal of Membrane Science* **343**, 180-188 (2009).
156. Han, G. & Shi, G. Porous polypyrrole/polymethylmethacrylate composite film prepared by vapor deposition polymerization of pyrrole and its application for ammonia detection. *Thin Solid Films* **515**, 6986-6991 (2007).

157. Shan, D., He, Y., Wang, S., Xue, H. & Zheng, H. A porous poly(acrylonitrile-co-acrylic acid) film-based glucose biosensor constructed by electrochemical entrapment. *Analytical Biochemistry* **356**, 215-221 (2006).
158. God, C. *Dissertation*, Technische Universität Graz (2011).
159. Steindl, T. Atmospheric Pressure Ion Deposition - Anlagenoptimierung und Anwendungen. *Dissertation*, Technische Universität Graz (2005).
160. Hamedinger, T.E. Direct Patterning of Functional Materials by Atmospheric – Pressure Ion Deposition. *Dissertation*, Technische Universität Graz (2005).
161. Zhang, S. & Chen, J. PMMA based foams made via surfactant-free high internal phase emulsion templates. *Chemical communications* 2217-2219 (2009).
162. Tsiptsias, C., Sakellariou, K.G., Tsivintzelis, I., Papadopoulou, L. & Panayiotou, C. Preparation and characterization of cellulose acetate–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite nanofibrous materials. *Carbohydrate Polymers* **81**, 925-930 (2010).
163. Ritcharoen, W., Supaphol, P. & Pavasant, P. Development of polyelectrolyte multilayer-coated electrospun cellulose acetate fiber mat as composite membranes. *European Polymer Journal* **44**, 3963-3968 (2008).
164. Socrates, G. *Infrared characteristic group frequencies*. (Wiley New York: Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1994).
165. Oter, O., Ertekin, K., Topkaya, D. & Alp, S. Emission-based optical carbon dioxide sensing with HPTS in green chemistry reagents: room-temperature ionic liquids. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **386**, 1225-1234 (2006).
166. Lee, D.-J., Lee, K.-S., Myung, S.-T., Yashiro, H. & Sun, Y.-K. Improvement of electrochemical properties of Li<sub>1.1</sub>Al<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.85</sub>O<sub>4</sub> achieved by an AlF<sub>3</sub> coating. *Journal of Power Sources* **196**, 1353-1357 (2011).
167. Nishi, Y. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *Journal of Power Sources* **100**, 101-106 (2001).
168. Li, J., Daniel, C. & Wood, D. Materials processing for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **196**, 2452-2460 (2011).
169. Andersson, A.M. & Edström, K. Chemical Composition and Morphology of the Elevated Temperature SEI on Graphite. *Journal of the Electrochemical Society* **148**, A1100-A1109 (2001).

## 8.6 Curriculum Vitæ

Dipl.-Ing. Olivia Moser

Reitschulgasse 10

A-8010 Graz

Tel. +43 650 2679286

E-Mail: olivia.moser@gmx.at



---

### Persönliche Daten

Geburtsdatum: 17. April 1983

Geburtsort: Leoben, Stmk.

Staatsangehörigkeit: Österreich

### Ausbildung

10/2007 Doktoratsstudium der Technischen Wissenschaften am Institut für Chemische Technologie von Materialien (ICTM) an der Technischen Universität Graz;

10/2001 – 07/2007 Diplomstudium der Technischen Chemie an der Technischen Universität Graz, Schwerpunkt: Allgemeine Chemie;  
2. Diplomprüfung am 24.07.2007 bestanden  
Titel der Diplomarbeit:  
„Identifikation und Lokalisierung von posttranslatorischen Modifikationen an Proteinen mittels FT-MS“  
Betreuer: Ao.Univ.-Prof. DI Dr.techn. Ernst Lankmayr (Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie)  
Durchgeführt am Joanneum Research Graz (Bioanalytik und Metabolomics) unter Univ.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. Frank Sinner

10/1993 – 06/2001 BG und BRG Leoben 1  
Matura mit Gutem Erfolg am 16.06.2001 bestanden

## Veröffentlichungen

“Processing of functional materials to thin films”

Moser,O.; God,C.; Meischler,D.; Bartl,K.; Saf,R.; *MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, 26.04.2011 (Vortrag)*

“Investigation of the oxidative stability of electrolyte systems on 5V cathode materials”

God,C.; Moser,O.; Bayer,C.; Stangl,C.; Koller,S.; Leitner,K.; Schulz-Dobrick,M.; *Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells, Brünn, Tschechien, 21.09.2010 (Vortrag)*

“Investigation of the oxidative stability of electrolyte systems on 5V cathode materials by insitu mass spectrometry”

God,C.; Moser,O.; Bayer,C.; Hohl,R.; Stangl,C.; Sternad,M.; Koller,S.; Leitner,K.; Schulz-Dobrick,M.; *International Meeting on Lithium Batteries, Montréal, Canada, 27.06.2010 (Poster)*

“Processing and Characterization of Functional Materials”

Schnitzer,O.; Meischler,D.; Bartl,K.; Saf,R.; *NAWI Graz Doctoral School Chemistry - 1st Doc Day Graz, Österreich, 24.06.2009 (Poster)*

“Nitrile transforming enzymes in enantioselective synthesis of non-proteinogenic amino acids”

Winkler,M.; Meischler, D.; Knall,A.-C.; Schreiner,U.; Kulterer,M.-R.; Koller,S.; Kremser,G.; Auner,C.; Schnitzer,O.; Schmuck,M.; Enko,B.; Leitgeb,A.; Harum,B.; Hlina,J.; Richter,U.; Stickler,B.; Klempier,N.; *ACIB Research Days, Fürstenfeld, Österreich, 09.02.2009 (Poster)*

“Sensitive insulin analysis in interstitial fluid: Influence of mobile phase additives on insulin b chain loading efficiency in cap-HPLC/MS”

Pickl,K.; Schnitzer,O.; Magnes,C. ; Pieber,T.R.; Sinner,F.M.; *Monolith Summer School and Symposium on Biochromatography, Bioconversion, and Solid Phase Synthesis, Portoroz, Slowenien, 30.05.2008 (Poster)*

„Identifikation und Lokalisierung von posttranslatorischen Modifikationen an Proteinen mittels FT-MS - Beiträge zur immunochemischen Probenvorbereitung und massenspektrometrischen Analyse“

Schnitzer, O.; *Technische Universität Graz, 2007 (Diplomarbeit)*