

Herstellung und Charakterisierung pyroelektrischer P(VDF-TrFE)-Beschichtungen für Anti-Eis-Anwendungen

vorgelegt von
Dipl.-Ing.
Sabine Apelt
geboren am 04. Februar 1987 in Dresden

Bei der Fakultät Maschinenwesen der
Technischen Universität Dresden
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)
angenommene Dissertation

Promotionskommission

Vorsitzender: Prof. Christoph Leyens
Prof. Hans-Peter Wiesmann (1. Gutachter)
Prof. Dirk Carl Meyer (2. Gutachter)
Prof. Andrés Fabián Lasagni (3. Gutachter)
Prof. Kerstin Eckert

Tag der Einreichung: 27.10.2020

Tag der Verteidigung: 14.07.2021

Impressum

Sabine Apelt

sabine.apelt@googlemail.com

Herstellung und Charakterisierung pyroelektrischer P(VDF-TrFE)-Beschichtungen für Anti-Eis-Anwendungen

Dissertationsschrift

Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden

Tag der Einreichung: 27.10.2020

Originaldokument gespeichert auf dem Dokumenten- und Publikationsservers Qucosa der Sächsische Landesbibliothek – Staats- und Universitätsbibliothek Dresden

Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich gemäß §6 der Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen an der Technischen Universität Dresden, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Erstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

- Dr. Ute Bergmann
- Dr. Susanne Höhne
- Dr. Richard A. Boucher

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden. Die Promotionsordnung der Technischen Universität, Fakultät Maschinenwesen vom 1. Juli 2001 wird anerkannt.

Dresden, den 27.10.2020

Sabine Apelt

Danksagung

Die vorliegende Arbeit orientiert sich thematisch an den zwei BMBF-geförderten Projekten PYROFUNK und EISAB, die von mir von 2013 bis 2018 in der von Dr. Ute Bergmann geleiteten Arbeitsgruppe „Oberflächen und Korrosion“ an der Technischen Universität Dresden bearbeitet wurden. Hiermit möchte ich mich bei Prof. Hans-Peter Wiesmann für die vielen Jahre bedanken, die ich Mitarbeiterin der Professur Biomaterialien der Technischen Universität Dresden sein durfte. Mein größter Dank gilt meiner direkten Vorgesetzten Ute Bergmann, die mich während der gesamten Zeit mit viel Hingabe und Unterstützung sowohl fachlich als auch menschlich begleitet hat. Ich danke Dirk Spitzner für Vorarbeiten zur Vereisungsmessung auf pyroelektrisch aktiven Oberflächen, Dr. Richard A. Boucher für die fruchtbaren Diskussionen und Hilfe bei der elektrischen Charakterisierung von Ferroelektrika, Phil Goldberg für die Diskussionen zu Pyroelektrika sowie Messung der Gefrierverzögerung, Gero Wiemann für die technische Umsetzung und Instandhaltung der Vereisungsmessungen, Silvia Mühle und Axel Mensch für die Hilfe bei der Elektronenmikroskopie (REM), Katja Galle für die große Hilfe im Chemielabor, Susan Heinze und Stephan Gersdorf für die Durchführung unzähliger Vereisungsmessungen, Julia Tondera und Mauritius Kühnöl für Durchführung und Weiterentwicklung der Eisadhäsionsmessung, Dr. Susanne Höhne für die Hilfe bei der Schichtherstellung und Orientierungsbestimmung in P(VDF-TrFE) sowie den Diskussionen zur Eisadhäsionsmessung, Carolin Böhm für die Schichtpräparation und Ellipsometrie an P(VDF-TrFE)-Schichten, Dr. Erik Mehner für Messung und Auswertung der Röntgenreflektometrie XRR sowie dem Austausch über pyroelektrische Polymere, Hannes Kettner für die Anfertigung der Atomkraftmikroskopie-Aufnahmen (AFM), Dr. Dieter Jehnichen für die Messung und Auswertung der Röntgendiffraktometrie (GIWAXS) an P(VDF-TrFE), Dr. Klaus-Jochen Eichhorn und Dr. Mikhail Malanin für die Messung der Infrarotspektroskopie (IRRAS), Ulrike Schulz für die Motivation, sowie Sten Anders, Kerstin und Holger Apelt sowie dem Rest meiner lieben Familie für die ununterbrochene Unterstützung.

Kurzfassung

Herstellung und Charakterisierung pyroelektrischer P(VDF–TrFE)- Beschichtungen für Anti-Eis-Anwendungen

Das unerwünschte Aufwachsen oder Anhaften von Eis an z.B. Windenergieanlagen und Wärmetauschern kann zum Funktionsverlust oder zur temporären Stilllegung der gesamten technischen Anlage führen. Bekannte Abwehrmechanismen sind das aktive Beheizen der Oberflächen oder der Einsatz von Enteisungsschemikalien. Um den Verbrauch der hierfür benötigten elektrischen Energie oder Enteisungsmittel zu minimieren, werden in zunehmendem Maß passive Oberflächenbeschichtungen zur Gefrierverzögerung und Adhäsionsminimierung entwickelt. Der Einsatz pyroelektrischer Materialien bietet einen Lösungsansatz, der über bisher bekannte Abwehrstrategien hinausgeht.

Es wird angenommen, dass pyroelektrisch generierte Oberflächenladungen während der Abkühlung entweder förderlich oder verzögernd auf die Eiskeimbildung wirken können. Dünne Schichten aus pyroelektrischem Poly(Vinylidenfluorid - co - Trifluorethylen) haben wegen ihrer leichten Verarbeitbarkeit, hohen Flexibilität und pyroelektrischen Eigenschaften Interesse an ihrer Anwendung als funktionelle Beschichtung geweckt. Für eine industrielle Anwendung von P(VDF-TrFE) ist jedoch ein vertieftes Verständnis darüber erforderlich, wie sich der Beschichtungsprozess auf die resultierende Kristallinität, kristallographische Orientierung und Rauheit auswirkt. Die Morphologie teilkristalliner P(VDF-TrFE)-Beschichtungen wurde in dieser Arbeit in Abhängigkeit der Beschichtungsmethode, des Lösungsmittels, der Schichtdicke und der Wärmebehandlung mithilfe von Röntgenweitwinkelstreuung, Röntgenreflektometrie und Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie untersucht. Mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie- und Kontaktwinkel-Messungen wurden die resultierende Topographie und Rauheit der Schichten überprüft. Auf Grundlage der Ergebnisse dieser Messungen kann die dominierende edge-on Orientierung der P(VDF-TrFE)-Polymerketten entweder mit einem transkristallin-artigen Mechanismus oder Konfinement-Effekten erklärt werden.

An den P(VDF-TrFE)-Dünnschichten wurde eine Vielzahl von Vereisungsexperimenten mit aufliegenden Wassertropfen durchgeführt, um den Einfluss der verschiedenen Schichtparameter wie Polarisierungsrichtung, Schichtdicke, verwendetes Lösungsmittel, Beschichtungstechnologie, Substrat und Wärmebehandlung auf die erreichbare Gefrierverzögerung unabhängig voneinander zu ermitteln. Die Rauheit der Schichten sowie substratspezifische Entnetzungserscheinungen veränderten hierbei signifikant die Verteilung der Gefriertemperaturen von Wassertropfen in Kontakt mit den P(VDF-TrFE)-Dünnschichten. Im Gegensatz dazu wurde kein signifikanter Einfluss der Dicke, Morphologie oder des pyroelektrischen Effekts auf die erreichbare Gefrierverzögerung gefunden. Es kann demnach geschlossen werden, dass die heterogene Eiskeimbildung stärker durch lokale Rauheiten im nm-Bereich beeinflusst wird als durch integrale Eigenschaften wie beispielsweise Oberflächenladungen. Die Eisadhäsion auf P(VDF-TrFE) wird hauptsächlich durch Rauheiten im μm -Bereich, die Umgebungstemperatur und den Ionengehalt der flüssigen Phase bestimmt. Auch hier konnte kein signifikanter Einfluss geladener Oberflächen auf die Haftfestigkeit von Eis ausfindig gemacht werden. Statistische Tests ergaben, dass die Verteilung der Gefriertemperaturen unabhängiger Tropfen auf Oberflächen einem Spezialfall der Extremwertstatistik, der so genannten Gumbel-Verteilung, entspricht. Dies ermöglicht die Definition neuartiger Temperaturkennwerte für die Weiterentwicklung und Prüfung von Anti-Eis-Oberflächen.

Abstract

Processing and characterization of pyroelectric P(VDF–TrFE) coatings for anti-ice applications

Active de-icing of technical surfaces, such as for wind turbines and heat exchangers, currently requires the usage of heat or chemicals. Passive coating strategies that either postpone the freezing of covering water droplets or lower the ice adhesion strength would be beneficial in order to save costs and energy. One hypothesis is that pyroelectric active materials can either delay or promote heterogeneous ice nucleation because of the surface charges generated when these materials are subject to a temperature change.

Pyroelectric poly(vinylidene fluoride - co - trifluoroethylene) P(VDF-TrFE) thin films have created interest in their application because of their easy processibility, high flexibility and ferroelectric properties. The industrial application of P(VDF-TrFE) requires an understanding of the deposition process of films and in particular the resulting crystallinity, crystallographic orientation and roughness. In this work it has been proposed that an interface-mediated crystallization process occurs when P(VDF-TrFE) thin films are deposited from a solvent, resulting in a dominantly edge-on orientation caused either by a transcrystallinity mechanism or confinement effect. The morphology of the semi-crystalline thin film was studied as a function of the deposition method, solvent, film thickness and annealing temperature by grazing incidence wide-angle X-ray scattering, X-ray reflectometry and infrared reflection absorption spectroscopy. Atomic force microscopy measurements were used to examine the resulting topography and contact angle measurements to additionally verify the low roughness of the coatings.

Freezing experiments with water droplets subjected to a cooling rate of 1 K min^{-1} were made on P(VDF-TrFE) coatings in order to separate the effect of the different film parameters such as the poling direction, film thickness, used solvent, deposition process, underlying substrate and annealing temperature on the achievable supercooling. The topography and substrate-specific dewetting effects significantly changed the distribution of freezing temperatures of water droplets in contact with the P(VDF-TrFE) thin films. In contrast, no significant effect of the thickness, morphology or pyroelectric effect of the as-prepared domain-state on the freezing temperatures was found. Statistical tests revealed that the distribution of freezing temperatures of individual droplets deposited on surfaces match a special case of extreme-value statistics, the so-called Gumbel-distribution. This allows for the definition of novel parameters for the development and testing of anti-icing surfaces. The adhesion strength of ice to P(VDF-TrFE) is mainly determined by the topography, temperature and ion-content of the liquid phase. In contrast, surface charges do not significantly influence the ice adhesion strength.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
2. Stand der Forschung	4
2.1. Pyroelektrika	4
2.1.1. Der pyroelektrische Effekt	6
2.1.2. Pyroelektrische Werkstoffe	7
2.1.3. Stabilität pyroelektrischer Materialien in wässrigen Medien	7
2.1.4. PVDF und P(VDF-TrFE)	8
2.2. Elektrochemische Doppelschicht	11
2.2.1. Aufbau und Modelle	11
2.2.2. Ursachen für Ladungen an Grenzflächen	13
2.2.3. Isoelektrischer Punkt und Ladungsnullpunkt	14
2.2.4. Orientierung von Wassermolekülen in der EDL	15
2.3. Vereisung	17
2.3.1. Wasser und Eis	17
2.3.2. Anti-Eis Strategien	18
2.3.3. Gefrierverzögerung	18
2.3.4. Eisadhäsion	27
2.4. Pyroelektrika in wässrigen Medien	35
2.4.1. Charakterisierungsmöglichkeiten	38
2.4.2. Anwendungsfelder	40
3. Materialien und Methoden	44
3.1. Materialien	44
3.2. Herstellung pyroelektrischer Beschichtungen	45
3.3. Schichtcharakterisierung	47
3.4. Vereisungsneigung	52
3.5. Statistische Methoden	55
4. Ergebnisse	58
4.1. Charakterisierung der P(VDF-TrFE) Beschichtungen	58
4.1.1. Schichtdicke (Ellipsometrie) und mechanische Eigenschaften	58
4.1.2. Morphologie (DSC, GIWAXS, XRR, IRRAS)	61

4.1.3. Elektrische Eigenschaften	71
4.1.4. Topographie (AFM und Kontaktwinkel)	73
4.2. Vereisungsneigung von P(VDF-TrFE)	79
4.2.1. Gefrierverzögerung	79
4.2.2. Eisadhäsion	90
4.3. Vergleichsmessungen auf poliertem Aluminium	92
4.3.1. Kontaktwinkel	93
4.3.2. Gefrierverzögerung	94
4.3.3. Eisadhäsion	99
5. Diskussion	101
5.1. Schichtherstellung, -charakterisierung und -eignung	101
5.1.1. Schichtdicke	101
5.1.2. Eignung der Charakterisierungsmethoden	103
5.1.3. Vergleich von Dip- und Spin-Coating	106
5.1.4. Eignung von P(VDF-TrFE) für Anti-Eis-Beschichtungen	109
5.2. Anti-Eis-Eigenschaften	114
5.2.1. Erreichbare Gefrierverzögerung	114
5.2.2. Eisadhäsion	130
6. Zusammenfassung und Ausblick	138
Literaturverzeichnis	142
Abbildungsverzeichnis	i
Tabellenverzeichnis	iv
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	v
A. Veröffentlichungen	xii
B. Anhang	xiii
B.1. Üblicher Ablauf der Tropfenvereisung	xiii
B.2. Zusammensetzung von Regenwasser	xiv
B.3. Berechnung des Luftspaltes während der Polarisierung	xvi
B.4. Zusätzliche Abbildungen	xvii

1. Einleitung und Motivation

Pyroelektrika sind Keramiken oder Polymere, die auf eine zeitliche Temperaturänderung mit Ladungstrennung und damit einer Oberflächenladung reagieren. Sie werden bereits in Bewegungsmeldern, Infrarotdetektoren und Temperaturfühlern eingesetzt. Die derzeitige Forschung zur Wirkung pyroelektrischer Materialien in wässrigen Medien erschließt neue Anwendungsmöglichkeiten als Pyrokatalysatoren, Sensoren, zur Steuerung von Zelladsorption auf Biomaterialien oder für Anti-Eis-Oberflächen. Ziel dieser Arbeit ist es, polymere pyroelektrische Beschichtungen mittels möglichst einfacher Prozesse auf Oberflächen aufzubringen und die pyroelektrisch aktiven Oberflächen auf ihre Eignung als Anti-Eis-Beschichtung hin zu untersuchen. Laut Ehre et al.^[1] und Spitzner et al.^[2] haben negativ polarisierte pyroelektrische Beschichtungen das Potential, die heterogene Eiskeimbildung zu niedrigeren Temperaturen zu verschieben. Auch eine geringere Eisadhäsion durch geladene Oberflächen ist denkbar^[3]. Da solche Oberflächen ohne zusätzliche Energiezufuhr länger eisfrei bleiben, entsprechen sie den Anforderungen einer passiven Enteisungsstrategie.

Für Windenergieanlagen als potentiell Anwendungsfeld ist dies von großem wirtschaftlichen Vorteil für den Betrieb unter winterlichen Bedingungen^[4,5]. Der Anteil der Windenergie an der deutschen Stromerzeugung betrug im Jahr 2019 bereits knapp ein Viertel (24.7%)¹ mit steigender Tendenz. Vor allem in höheren und damit windreichen Lagen kommt es in Deutschland jedoch mit einer Häufigkeit von bis zu 30 Tagen im Jahr zu Raueisbildung auf den Windenergieanlagen (Abb. 1.1). Trotz hoher Windgeschwindigkeiten müssen die Anlagen dann abgestellt werden, da sich eventuell bildende Eisschichten zu Unwuchten und damit Motorschäden führen und zudem abgeschleuderte Eisbrocken ein Sicherheitsrisiko für Menschen und angrenzende Verkehrswege darstellen. Genau wie bei Flugzeugen, Autos, Brücken und Wärmetauschern in Kühlräumen kann ein verzögertes Vereisen oder eine geringere Eisadhäsion der Oberflächen den Energiebedarf für z.B. das Abtauen deutlich senken. Es erscheint deshalb sinnvoll, durch geeignete Untersuchungen eine umfassende Kenntnis der Eigenschaften von Pyroelektrika als mögliche Anti-Eis-Beschichtungen zu erlangen.

Im ersten Teil der Arbeit (Kapitel 2) wird der Stand der Wissenschaft und Technik in vier großen Themenkomplexen zusammengefasst. Der erste Themenbereich befasst sich

¹Die Zahlen werden vom Fraunhofer ISE auf www.energy-charts.de tagesaktuell zur Verfügung gestellt

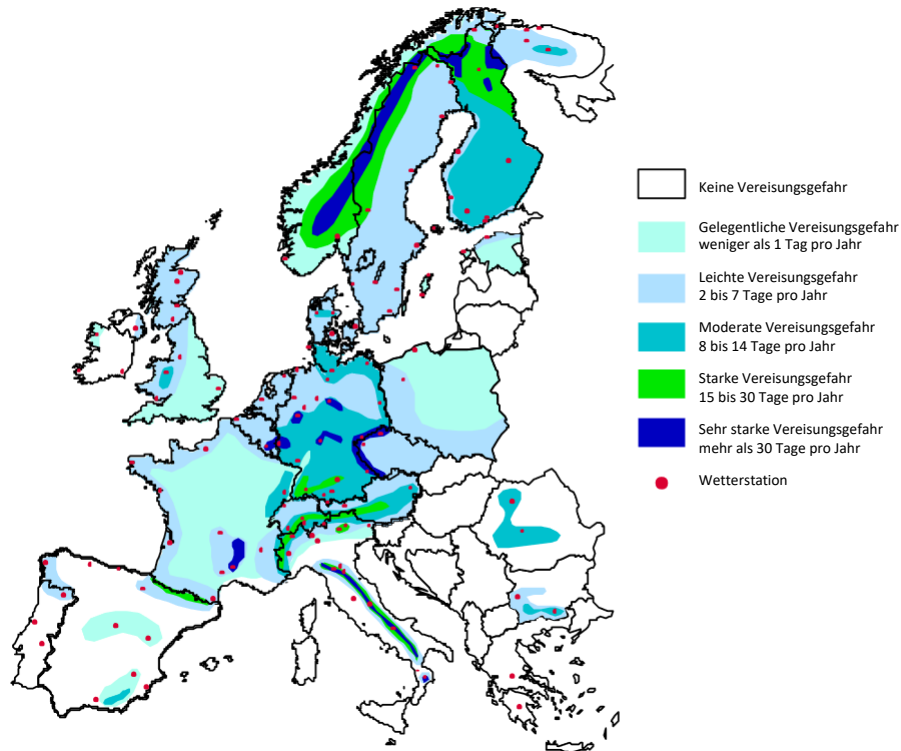


Abbildung 1.1.: Verteilung der Anzahl der Tage mit Raueisgefahr in Europa basierend auf Daten von 1991-1996 aus Tammelin et al. [6]

mit pyroelektrischen Materialien, wobei die Grundlagen des pyroelektrischen Effekts, die Kompensation pyroelektrisch generierter Ladungen, die wichtigsten Vertreter pyroelektrischer Werkstoffe und speziell das Co-Polymer Polyvinylidenfluorid-Trifluorethylen P(VDF-TrFE) genauer betrachtet werden. Der Abschnitt zur elektrochemischen Doppelschicht (EDL) behandelt die wichtigsten Modelle zum Aufbau der EDL, sowie die Ursachen und Charakterisierungsmöglichkeiten geladener Fest-Flüssig-Grenzflächen. Der Abschnitt zur Vereisung fasst die theoretischen Grundlagen der homo- und heterogenen Eiskeimbildung zusammen, gibt einen Überblick über aktuelle Anti-Eis-Strategien und behandelt vertiefter die Bestimmung der erreichbaren Gefrierverzögerung und der Eisdhäsion, sowie eine Vielzahl möglicher Einflussfaktoren. Bisherige Arbeiten zur Wirkung piezo-, pyro- und ferroelektrischer Oberflächen auf wässrige Medien, deren Charakterisierungsmöglichkeiten und Anwendungsfelder, werden im letzten Teil dieses Kapitels vorgestellt.

Aufbauend auf diesem Stand der Wissenschaft lassen sich drei Fragestellungen formulieren, die in dieser Arbeit beantwortet werden sollen. Die häufigste Anwendung dünner PVDF- und P(VDF-TrFE)-Beschichtungen erfolgt derzeit im Mikroelektronikbereich. Erfahrungen zur Beschichtung größerer Flächen mittels einfacher Technologien sind daher kaum vorhanden. Hier ist es zwingend notwendig, die Herstellung dünner P(VDF-TrFE) Beschichtungen mittels Dip- und Spincoating derart zu optimieren, dass homogene Schichten mit genau einstellbarer Dicke, hoher Kristallinität, einem hohen Anteil der py-

roelektrischen β -analogen Zielphase, *edge-on* Orientierung der Polymerketten, möglichst geringer Rauheit und guter Polarisierbarkeit reproduzierbar herstellbar sind. Welche Prozessparameter hierfür gewählt werden müssen, ist die erste Fragestellung dieser Arbeit. In der zweiten Fragestellung wird darauf aufbauend untersucht, ob veränderte Schichtparameter einen positiven Einfluss auf die Anti-Eis-Eigenschaften der Oberflächen haben. Dabei ist besonders darauf zu achten, Scheinkausalitäten auszuschließen und die Effekte der einzelnen Schichtparameter wie der Schichtdicke, Morphologie, Topographie und die pyroelektrisch erzeugten Oberflächenladungen der P(VDF-TrFE)-Beschichtungen auf die Gefrierverzögerung und Eisadhäsion voneinander zu trennen. Speziell die Bewertung der Wirkung pyroelektrisch generierter Oberflächenladungen in ihrem Einfluss auf die heterogene Eiskeimbildung im Vergleich zu anderen möglichen Einflussfaktoren steht hierbei im Fokus, da zu ihrer Wirkung bisher in der Literatur keine einheitliche Meinung herrscht. Die dritte Fragestellung behandelt den Aspekt, inwiefern allgemein Oberflächenladungen, wie sie auch bei nicht-pyroelektrischen Materialien in Kontakt mit wässrigen Elektrolyten auftreten, einen Einfluss auf das Anti-Eis-Verhalten von Oberflächen haben. Zur Beantwortung dieser Frage wurde der pH-Wert eines wässrigen Mediums in Kontakt mit einer Aluminium-Modelloberfläche variiert und der Effekt der dadurch generierten Oberflächenladung auf den Kontaktwinkel, die erreichbare Gefrierverzögerung und die Eisadhäsion untersucht.

Kapitel 3 befasst sich mit den genutzten Materialien und Methoden. Hierbei wird speziell auf die Polarisation im Hochspannungskondensator, die Orientierungsbestimmung in dünnen Polymerbeschichtungen mittels Infrarot-Spektroskopie (IRRAS), die in der Arbeitsgruppe „Oberflächen und Korrosion“ entwickelten Messanlagen zur Bestimmung der erreichbaren Gefrierverzögerung und Eisadhäsion, sowie die genutzten statistischen Verfahren eingegangen. Die Ergebnisse in Kapitel 4 sind gemäß der vorgestellten Fragestellungen gegliedert und werden in Kapitel 5 gemeinsam diskutiert.

2. Stand der Forschung

2.1. Grundlagen der pyroelektrischen Werkstoffe

Pyroelektrika sind polare dielektrische Kristalle, die auf eine zeitliche Temperaturänderung mit einer Ladungstrennung reagieren, sie bilden eine Untergruppe der Piezoelektrika (Abb. 2.1a). Alle Pyroelektrika gehören zu einer der 10 nicht-zentrosymmetrischen Kristallklassen die eine polare Achse aufweisen (1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm oder 6mm)^[7]. Lässt sich die Polarisierung entlang mindestens einer polaren Achse im Kristall durch ein äußeres elektrisches Feld umkehren, spricht man wiederum von ferroelektrischen Materialien, einer Unterklasse der Pyroelektrika^[8]. Die Polarisierung in Abhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes durchläuft eine Hysterese (Abb. 2.2a) und gab den Ferroelektrika damit in Analogie zu ferromagnetischen Werkstoffen ihren Namen, obwohl sie nicht eisenbasiert sind. Alle Ferroelektrika zeigen auch pyroelektrische und piezoelektrische Eigenschaften. Anwendungen, die auf dem piezo- und pyroelektrischen Effekt beruhen, sind z.B. Aktuatoren, Ultraschallemitter und Infrarotdetektoren^[9].

Die sogenannte Curietemperatur T_c trennt bei den meisten Pyro- und Ferroelektrika die anwendungsrelevante polare Phase bei niedrigen Temperaturen von einer hoch geordneten und damit paraelektrischen Hochtemperaturphase. Erst beim Unterschreiten von T_c kommt es zu einer Verschiebung des positiven relativ zum negativen Ladungsschwerpunkt und damit zur Bildung von Dipolmomenten. Die Summe der Dipolmomente pro Einheitsvolumen wird als spontane Polarisierung $\vec{P}_s$ bezeichnet und in C m^{-2} angegeben. Die Dipolmomente sind nur in Nahordnung einheitlich in eine Richtung orientiert, zum Abbau der Gesamtenergie sind benachbarte Bereiche (sogenannte Domänen) jedoch oft entgegengesetzt orientiert und können erst nach Anlegen eines ausreichend hohen elektrischen Feldes unter Durchlaufen einer Hysterese einheitlich polarisiert werden. Die Richtung der polaren Achse ist durch die Kristallstruktur vorgegeben, bei einkristallinen Materialien (Abb. 2.1b links) ist die Richtung der polaren Achse einheitlich in der gesamten Probe ausgerichtet, die Dipole benachbarter Bereiche jedoch entgegengesetzt orientiert. Bei polykristallinen Materialien ist die polare Richtung durch die Ausrichtung der Gitterebenen in den einzelnen Kristalliten bestimmt (Abb. 2.1b rechts). Durch die Polarisierung in einem äußeren elektrischen Feld kommt es zu einer Umverteilung energetisch ungünstiger zu energetisch günstigen Zuständen, bis das Material möglichst einheitlich in eine

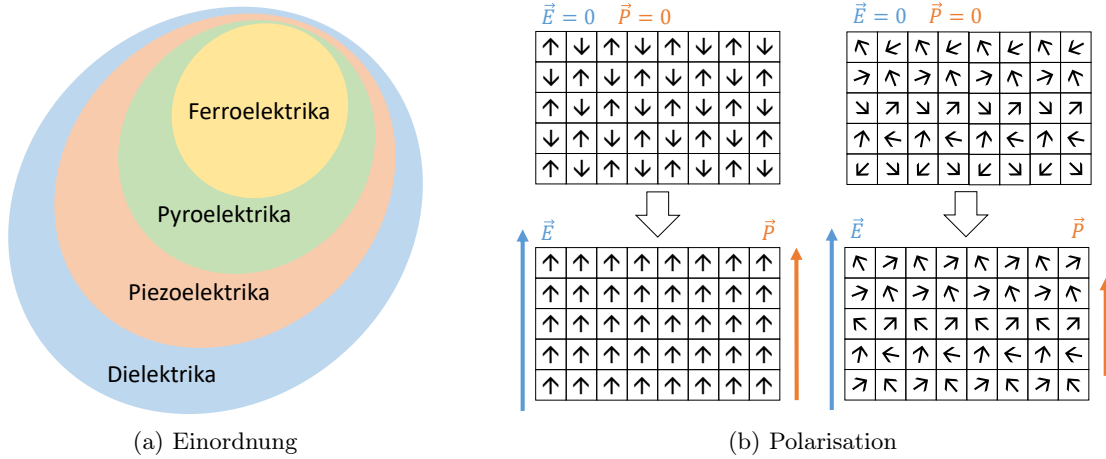


Abbildung 2.1.: (a) Einordnung der pyroelektrischen Materialien, (b) Änderung der Richtung der Dipolmomente in einkristallinen (links) und polykristallinen (rechts) Ferroelektrika durch Polarisation im elektrischen Feld

Richtung polarisiert ist. Bei Einkristallen bildet sich hierdurch eine Monodomäne, bei polykristallinen Materialien führt die Kristallorientierung der einzelnen Kristallite zu einer etwas geringeren Gesamtpolarisation. Wird nun das äußere elektrische Feld bis auf $E = 0$ zurückgenommen, verbleibt das Material in diesem Zustand (Abb. 2.2a). Die erreichbare remanente Polarisation ist somit bei einkristallinen Materialien höher als bei polykristallinen Pyro- und Ferroelektrika. Zur Umpolarisierung ist wieder ein äußeres elektrisches Feld von mindestens der Koerzitivfeldstärke $-E_c$ notwendig. Ein nach außen unpolarer Zustand wird wieder erreicht, wenn das Material erneut aus der paraelektrischen Phase (oberhalb T_c) abgekühlt wird.

An den Kristallflächen, die senkrecht zur Richtung des äußeren elektrischen Feldes orientiert sind, kommt es durch das Fehlen der nächsten Nachbarn im Kristall zur Ausbildung gebundener Ladungen, deren Anzahl von der Dicke des Materials unabhängig ist^[10,11]. Diese Ladungen werden unter normalen (nicht Hochvakuum-)Bedingungen sehr schnell durch innere Strukturänderungen^[12] (Erzeugung von Elektronen und Löchern/Leerstellen an der Oberfläche, atomarer Umbau, Änderung der Oberflächenterminierung oder Erzeugung neuer Elektronenzustände) oder durch Adsorption geladener Spezies aus der Umgebung (Adsorbate wie Stäube, Ionen, Kohlenwasserstoffe oder über Einbau von Fremdatomen wie Wasserstoff- oder Hydroxylionen) kompensiert, da die unkompenzierten Oberflächen energetisch ungünstig sind^[13]. Im (Hoch-)vakuum kann diese Kompensation einige Stunden dauern und läuft bevorzugt durch eine Umstrukturierung der Oberfläche ab, bei der materialeigene Bestandteile wie Sauerstoffatome zur Grenzfläche hin- oder abdiffundieren. Unter normaler Atmosphäre erfolgt die Kompensation deutlich schneller und vorrangig durch äußere Adsorbate. In feuchter Atmosphäre werden Oberflächenladungen meist sehr schnell durch chemisorbierende dissoziierte Wassermoleküle ausgeglichen^[14].

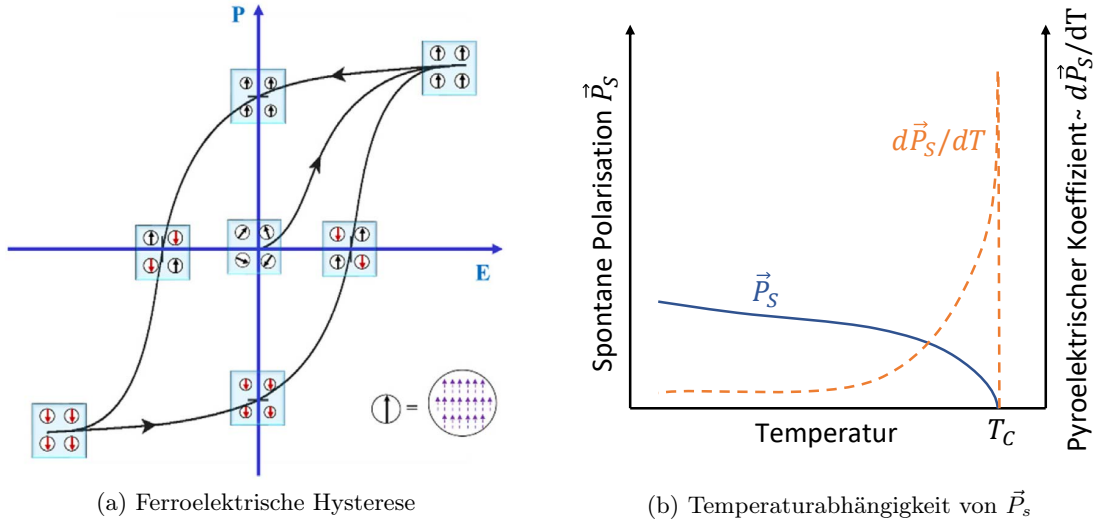


Abbildung 2.2.: (a) Orientierung der Dipolmomente in ferroelektrischen Materialien während des Durchlaufens der Hysteresekurve aus Shen^[15] (b) Änderung der Größe von $\vec{P}_s$ als Funktion der Temperatur, der pyroelektrische Koeffizient ist hierbei proportional zur Änderung $d\vec{P}_s/dT$, nach Lang and Das-Gupta^[16]

2.1.1. Der pyroelektrische Effekt

Unter dem primären pyroelektrischen Effekt versteht man die Änderung der spontanen Polarisation $\vec{P}_s$ durch eine Temperaturänderung ΔT . Bei zuvor polarisierten Ferroelektrika, deren gebundene Ladungen an der Grenzfläche äußerlich kompensiert sind, kommt es durch ΔT zur Störung dieses Ladungsgleichgewichts. Durch die zusätzlichen Ladungen kommt es auf den zwei sich gegenüberliegenden Seiten des Materials senkrecht zur polaren Achse zur Bildung von netto-geladenen Oberflächen entgegengesetzten Vorzeichens^[17]. Pyro- und Ferroelektrika reagieren somit auf eine zeitliche Temperaturänderung mit einer Ladungstrennung. Der sogenannte sekundäre pyroelektrische Effekt wird durch die piezoelektrischen Eigenschaften bestimmt, die jedem Pyroelektrikum innewohnen und ist betragsmäßig kleiner als der primäre Effekt. Durch die Temperaturänderung entstehen mechanische Spannungen im Material, die wiederum über den piezoelektrischen Effekt eine Oberflächenladung generieren^[18]. Die Summe dieser beiden pyroelektrischen Effekte eines Materials wird durch den pyroelektrischen Koeffizienten $\vec{p}$ quantifiziert, der die Änderung des Betrages der spontanen Polarisation $\Delta\vec{P}_s$ und die Temperaturänderung ΔT nach Gl. 2.1 ins Verhältnis setzt^[19].

$$\Delta\vec{P}_s = \vec{p} \cdot \Delta T \quad (2.1)$$

Die Änderung der spontanen Polarisation und somit auch der pyroelektrische Koeffizient sind temperaturabhängig und erreichen bei Temperaturen kurz unterhalb der Curietem-

Tabelle 2.1.: Pyroelektrische Werkstoffe und ihre Kennwerte^[16,19]

Werkstoff	$\vec{p}$ ($\mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$)	Curietemperatur T_c
SBN ($(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ mit $x = 0.5$)	-550	125 °C
PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$)	-380	200 °C
TGS	-280	49 °C
BT (BaTiO_3)	-200	120 °C
LT (LiTaO_3)	-176	665 °C
BFO (BiFeO_3)	90	827 °C
LN (LiNbO_3)	-83	1210 °C
P(VDF-TrFE) 80/20	-31	135 °C
PVDF	-27	80 °C

peratur ihr Maximum (Abb. 2.2b). Befindet sich das Pyroelektrikum während der Temperaturänderung in einem wässrigen Medium, sind ausreichend ionische und polare Spezies präsent, die die geladenen Oberflächen über die Ausbildung/Änderung der elektrochemischen Doppelschicht (EDL) schnell erneut kompensieren können^[20]. Die möglichen Wirkungen ferro- und pyroelektrischer Materialien auf wässrige Umgebungen werden nach der Einführung der theoretischen Modelle zur Flüssig-Fest-Grenzfläche in Abschnitt 2.4 genauer erläutert.

2.1.2. Pyroelektrische Werkstoffe

Entdeckt wurde die Pyroelektrizität an Quarz, der als einer der wenigen Vertreter ausschließlich piezo- und pyroelektrische Eigenschaften zeigt, jedoch kein Ferroelektrikum ist, das heißt die Richtung der spontanen Polarisierung lässt sich im elektrischen Feld nicht umkehren. In Tab. 2.1 sind die wichtigsten polymeren und keramischen Pyro- und Ferroelektrika mit ihrer jeweiligen Curietemperatur aufgelistet, geordnet nach der Größe ihres pyroelektrischen Koeffizienten bei Raumtemperatur.

2.1.3. Stabilität pyroelektrischer Materialien in wässrigen Medien

Um piezo-, pyro- und ferroelektrische Materialien langfristig in wässrigen Medien nutzen zu können, ist eine ausreichende Stabilität der Materialien unverzichtbar. Die Arbeit von Ferris^[21] zeigt jedoch, dass vor allem die keramischen Ferroelektrika mit Perovskitstruktur bei Wasserkontakt teilweise auslaugen. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass es bei BT (BaTiO_3) nach 24 h Inkubation in *Milli-Q* Wasser zum selektiven Auswaschen von Bariumoxid kommt. Dieser Effekt kann unter sauren Bedingungen ($\text{pH} < 7$) so verstärkt werden, dass es fast zur vollständigen Desorption von Barium kommt und stöchiometrisch eine TiO_2 -Oberfläche zurückbleibt^[22]. PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) ist empfindlich in stark sauren Medien ($\text{pH} \leq 4,2$), es kommt zur chemischen Änderung der Oberfläche durch

selektives Auslaugen von Blei. Auch bei LN (LiNbO_3) sinkt die relative Atomkonzentration von Lithium an der Oberfläche, nur bei BFO (BiFeO_3) konnte nach 24 stündiger Inkubation in Milli-Q Wasser keine Veränderung der Oberfläche mittels XPS-Messungen festgestellt werden^[21]. Für PVDF und P(VDF-TrFE) wird bisher nur über eine starke Absorption von Wasser^[23] berichtet, jedoch nicht über Veränderungen der Oberfläche durch den Kontakt mit wässrigen Medien.

2.1.4. PVDF und P(VDF-TrFE)

Das Homopolymer Polyvinylidenfluorid ist nach Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon) das am weitesten verbreitete Fluorpolymer und wird im Korrosionsschutz und als Membranen für die Wasserfiltration angewandt. Aufgrund seiner piezo- und pyroelektrischen Eigenschaften wird es zudem für Lautsprecher, zur Vibrationskontrolle, als Ultraschallermittler, Infrarotdetektoren und in Dehn- und Beschleunigungssensoren eingesetzt^[9]. Es existieren 5 Phasen in denen das Homopolymer PVDF vorliegen kann, wobei die trans gauche α -Phase (TGTG') thermodynamisch am stabilsten ist und nur die all-trans β -Phase (TTTT) pyroelektrische Eigenschaften zeigt. In reinem PVDF lässt sich die pyroelektrische Phase nur durch ein ausreichendes Verstrecken einstellen. In dem statistischen Copolymer P(VDF-TrFE) aus Vinylidenfluorid und $18 \leq w_i \leq 45\%$ Trifluorethylen stellt sich hingegen die all-trans β -ähnliche Phase während der Kristallisation spontan und als thermodynamisch stabile Phase ein^[24,25], da sie durch die TrFE-Einheiten entlang der Kette stabilisiert wird. Bei den TrFE-Einheiten im Vergleich zu den VDF-Einheiten ist ein weiteres Wasserstoffatom durch ein Fluoratom ersetzt. Der Aufbau der P(VDF-TrFE) Makromoleküle ist schematisch in Abb. 2.3a gezeigt.

2.1.4.1. P(VDF-TrFE) für pyroelektrische Anwendungen

Bei reinem PVDF liegt die Curietemperatur bei 195°C bis 197°C und damit oberhalb der Schmelztemperatur T_m ^[25]. Je nach prozentualem Anteil der TrFE-Einheiten im Copolymer P(VDF-TrFE) kann T_c jedoch bis unter die Schmelztemperatur sinken^[24,26]. Die Curietemperatur und damit der Übergang von der ferroelektrischen in die paraelektrische Phase eines 75/25 mol% VDF/TrFE Copolymers liegt bei circa 120°C während des Heizens und bei circa 75°C beim Abkühlen^[27] und lässt sich für jede genaue Polymerzusammensetzung mittels dynamischer Differenzkalorimetriemessung (DSC) bestimmen. Die Schmelztemperatur T_m liegt in Abhängigkeit des Molekulargewichts zwischen 155°C und 192°C .

In ferroelektrischem PVDF und P(VDF-TrFE) wird die Polarisierung durch die starken Unterschiede in den Elektronegativitäten von Fluor und Wasserstoff hervorgerufen^[27]. Die Elektronegativitäten zweier gebundener Atome bestimmen, wie sehr die gemeinsamen

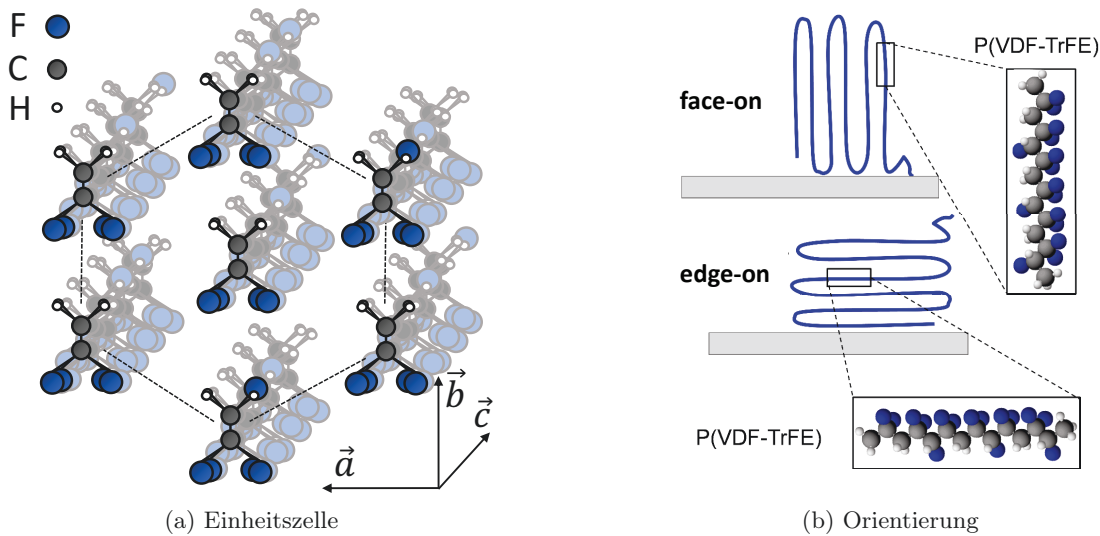


Abbildung 2.3.: a) Richtungen der kristallographischen Achsen in der Einheitszelle von P(VDF-TrFE); b) Vereinfachtes Modell der *face-on* und *edge-on* Orientierung im kristallinen Anteil (Abb. von S. Höhne)

Elektronen stärker von einem Bindungspartner angezogen werden und damit einen elektrischen Dipol entlang der Bindungsachse bilden. Abb. 2.3a zeigt die pseudo-hexagonale Einheitszelle von P(VDF-TrFE), das Dipolmoment ist circa 30° von der kristallographischen $\vec{b}$ -Achse geneigt orientiert^[27,28]. Um eine makroskopische pyroelektrische Reaktion während einer zeitlichen Temperaturänderung des Materials zu erreichen, müssen die CF_2 -Dipole alle möglichst in die gleiche Richtung relativ zur Kettenachse des Polymers ausgerichtet sein^[7]. In einem ausreichend hohen elektrischen Feld ($E > E_c$) ist dies durch Rotation der CF_2 -Dipole um die Kettenachse möglich. Da nur der kristalline Anteil des Polymers zu den pyroelektrischen Eigenschaften beiträgt, wird zudem eine möglichst hohe Kristallinität bei der Anwendung angestrebt. Für PVDF und P(VDF-TrFE) liegt die Kristallinität üblicherweise zwischen 50 und 70%^[29], bei einer Zusammensetzung von 60/40 können in P(VDF-TrFE) sogar bis zu 90% erreicht werden^[15]. Mit der Wärmebehandlung, der Schichtdicke und dem Substratmaterial kann sowohl die Kristallinität als auch die Orientierung der Polymerketten stark beeinflusst werden, was wiederum einen Einfluss auf die pyroelektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften der Beschichtung hat^[30].

2.1.4.2. P(VDF-TrFE) als dünne Schichten

Polymere Pyroelektrika bieten trotz ihres relativ geringen pyroelektrischen Koeffizienten (Tab.2.1) gegenüber keramischen Materialien den Vorteil, dass sie sich einfach und kostengünstig als gleichmäßige und transparente Beschichtung aufbringen lassen. Für gute pyro- und ferroelektrische Eigenschaften müssen die CF_2 -Dipole (annähernd $\vec{b}$ -Achse in

Abb. 2.3a) möglichst senkrecht in den dünnen Schichten orientiert sein, das heißt die Polymerketten ($\vec{c}$ -Achse) sollten vorzugsweise in der Schichtebene liegen. Diese Orientierung der Polymerketten parallel zum Substrat wird auch als *edge-on* Orientierung bezeichnet. Sind die Polymerketten hingegen innerhalb der Schicht bevorzugt senkrecht zum Substrat orientiert, spricht man von *face-on* Orientierung (Abb. 2.3 b). Werden P(VDF-TrFE) Schichten mittels Spin-Coating aus einem geeigneten Lösungsmittel abgeschieden, stellt sich die *edge-on* Orientierung spontan ein^[25,31]. Durch eine Wärmebehandlung in der paraelektrischen Phase ($T_c \leq T \leq T_m$) kann diese bevorzugte Orientierung noch verstärkt werden, geht jedoch verloren, sobald die Schicht einmal den Schmelzzustand erreicht hatte^[30,32–34]. Als Hauptursache für die bevorzugte *edge-on* Orientierung direkt nach der Abscheidung wird die beim Spin-Coating wirkende Zentrifugalkraft gesehen^[27,30,31]. Alternative Erklärungsmodelle sind das Konfinement in dünnen Schichten^[35,36], Effekte durch die Benetzbarkeit des Substrates^[25], Epitaxie^[34,37] oder die Akkumulation mechanischer Spannungen in der Grenzfläche^[38].

Für das ebenfalls stark beforschte Anwendungsfeld der nichtflüchtigen Speichermedien werden P(VDF-TrFE)-Schichten mit einer Dicke unterhalb von 100 nm angestrebt, um die elektrische Spannung, die zur Umpolarisierung bei der Datenspeicherung benötigt wird, im Bereich von 5 V bis 10 V zu halten^[25,30,31,39–41]. Die Koerzitivfeldstärke E_c für P(VDF-TrFE) liegt zwischen 36 MV m^{-1} (Vollmaterial)^[42] und 120 MV m^{-1} (60 nm Dünnschicht)^[15]. Neben dem Spin-Coating ist auch das Abscheiden einzelner Monolagen über die sogenannte *Langmuir-Blodgett*-Technik weit verbreitet. Bei solch dünnen Schichten kann es jedoch vermehrt zu Durchschlägen an Fehlstellen in der Schicht kommen. In der Literatur wird vom Einfluss eines sogenannten *dead-layers*^[27,43] gesprochen, einer dünnen Schicht an der Elektrodenrenzfläche mit veränderten Eigenschaften, die bei ultradünnen Schichten zu einer schlechteren Polarisierbarkeit führt. Der Ursprung der Grenzschicht wird in einer (chemischen) Reaktion des Polymers mit dem Substrat gesehen. Einige Forschungsgruppen untersuchen daher, welchen Einfluss verschiedene Elektrodenwerkstoffe^[44], die Umgebungsfeuchte^[45], die Abkühlgeschwindigkeiten und andere Faktoren auf die Ansprechzeiten, die remanente Polarisierung, die Beständigkeit der Schicht und die Koerzitivfeldstärke haben. Einen guten Review hierfür geben Mai et al.^[41].

Welche Schichtdicken d sich bei der Abscheidung einer Polymerlösung mittels Dip- oder Spin-Coating einstellen, lässt sich mithilfe der Gleichungen 2.2^[46] und 2.3^[47] abschätzen.

$$\text{Spin-Coating } d(t_{so}) = \frac{d_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 d_0^2 t}{3\eta}}} \quad (2.2)$$

$$\text{Dip-Coating } d = 0,94 \left(\frac{\eta V}{\gamma} \right)^{2/3} \quad (2.3)$$

Neben den physikalisch chemischen Eigenschaften der Beschichtungslösungen wie der Viskosität η , der Oberflächenspannung γ_{lg} und der Dichte ρ ist die sich einstellende Dicke beim Spin-Coating abhängig von der spin-off Zeit t_{so} und der Winkelgeschwindigkeit ω und beim Dip-Coating von der Ausziehgeschwindigkeit V .

2.2. Elektrochemische Doppelschicht

Ist ein Festkörper im Kontakt mit einem wässrigen Medium, bildet sich im Grenzbereich die sogenannte elektrochemische Doppelschicht (electric/electrochemical double layer EDL). Man spricht hierbei von einer Doppelschicht, da sich die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen oft nicht in der gleichen Ebene relativ zur Festkörperoberfläche befinden. Vor allem zur Beschreibung und Kontrolle der Stabilität von kolloidalen Systemen und biologischen Makromolekülen (DNA, Proteine), sowie bei Elektrodenprozessen, beim Galvanisieren und bei katalytischen Prozessen ist die EDL-Theorie zentraler Bestandteil.

2.2.1. Aufbau und Modelle

Das erste EDL-Modell von Hermann von Helmholtz^[48] aus dem Jahre 1879 beschreibt geladene Elektroden in Kontakt mit einer Elektrolytlösung, in der die Gegenionen als parallele Schicht analog zu einem Plattenkondensator mit einem Plattenabstand des halben Ionenradius fest an der Elektrodenoberfläche haften. Aktuelle EDL-Modelle wie das *GCSG*-Modell (Gouy-Chapman-Stern-Grahame Modell in Abb. 2.4) unterteilen die angelagerten Ionen vor der Festkörperoberfläche in mehrere Schichten. An eine starre sogenannte *Helmholtz*-Schicht mit linear verlaufendem Potential schließt sich eine mobile *Gouy-Chapman*-Schicht mit exponentiell abfallendem Potentialverlauf an. Die starre *Helmholtz*-Schicht wird auch als *Stern*-Schicht bezeichnet und meist noch weiter in die innere und äußere *Helmholtz*-Schicht unterteilt. Die innere *Helmholtz*-Schicht umfasst die spezifisch adsorbierten Ionen, orientierte Wassermoleküle und dissoziierte Oberflächengruppen. Die spezifisch adsorbierten Ionen streifen bei der Adsorption ihre Solvathülle/Hydrathülle teilweise ab und lagern sich danach so nah an den Feststoff, dass sich keine Lösungsmittelmoleküle mehr zwischen dem Feststoff und den Ionen befinden. Die unspezifisch adsorbierten Ionen in der äußeren *Helmholtz*-Schicht behalten hingegen ihre Solvathülle. Diese intakte Hülle orientierter Wassermoleküle sorgt für einen größeren Abstand zwischen den Ionen und der Festkörperoberfläche.

In der mobilen oder auch diffus genannten *Gouy-Chapman*-Schicht konkurrieren die attraktiven elektrostatischen Kräfte mit der Brown'schen Wärmebewegung der Teilchen in der flüssigen Phase. In diesem Bereich der EDL kommt es somit zur Ausbildung eines

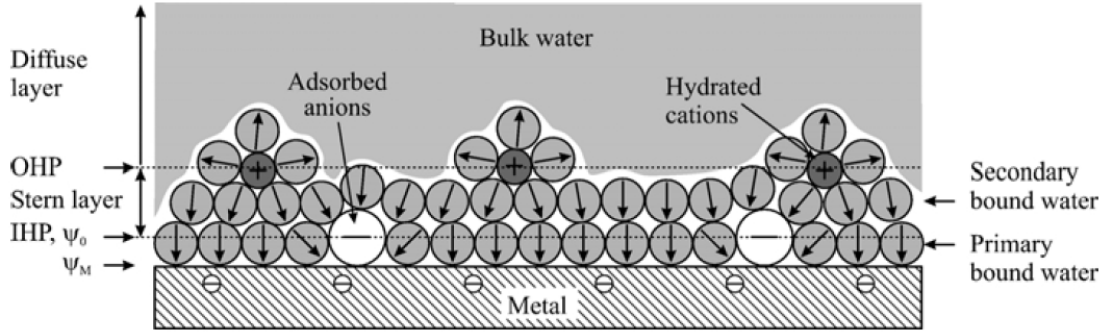


Abbildung 2.4.: *GCSG*-Modell der elektrochemischen Doppelschicht nach Gouy, Chapman, Stern und Grahaime, entnommen aus Butt und Kappl (2013)^[49]

dynamischen Gleichgewichts zwischen der thermischen Bewegung der Teilchen, der Anziehung durch das elektrostatische Feld der Oberfläche, den abstoßenden Kräften durch die bereits in der starren Schicht angelagerten Ionen der gleichen Ladung und einer sterischen Behinderung durch benachbarte Ionen, die ebenfalls versuchen, sich der Oberfläche zu nähern^[50]. Im Gegensatz zum linearen Verlauf des Potentials in der *Helmholtz*-Schicht, fällt es in der diffusen Schicht exponentiell ab und nähert sich asymptotisch dem Potential der flüssigen Volumenphase. Mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche werden die attraktiven elektrostatischen Kräfte kleiner und durch die Wärmebewegung überkompensiert, die zu einer gleichmäßigen Verteilung der Ionen in der Flüssigkeit führt. Mathematisch kann der diffuse Teil der Doppelschicht nach dem *Debye-Hückel*-Ansatz (für schwach geladene Grenzschichten bis 50 mV) als Raumladungsdichte (Gl. 2.4) an einer ebenen Platte beschrieben werden. Hierbei ist $\rho(\psi)$ die Raumladungsdichte vor der ebenen Platte, $z_i e$ die Ladung der Ionen i -ter Sorte, N_A die Avogadrokonstante, und c_{i0} die Ionenkonzentration in der flüssigen Volumenphase weit entfernt von der Grenzfläche. Das Produkt aus der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T beschreibt den Einfluss der thermischen Bewegung^[51].

$$\rho(\psi) = \sum_i z_i e N_A c_{i0} e^{-\frac{z_i e \psi}{k_B T}} \quad (2.4)$$

Als Dicke der diffusen Doppelschicht λ_D (auch *Debye*-Länge) bezeichnet man in der Gl. 2.5 des Potentials ψ den Kehrwert des Exponenten κ . Die *Debye*-Länge (Gl. 2.6) ist daher derjenige Abstand von der Festkörperoberfläche x , bei dem das Potential an der Grenze der starren und diffusen Doppelschicht ψ_0 auf den $1/e$ -fachen Wert abgesunken ist. Hierbei steht e für die Elementarladung, ϵ_0 für die elektrische Feldkonstante und $\epsilon_{r, \text{water}}$ für die stoffabhängige relative Permittivität (hier Wasser).

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (2.5)$$

$$\lambda_D = \kappa^{-1} = \left(\frac{2N_A I e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_{i0} \quad (2.7)$$

Die Ionenstärke der Elektrolytlösung I hat einen großen Einfluss auf die Dicke der Doppelschicht. Unter der Ionenstärke sind alle Ionen der Ladung z_i^2 und Konzentration c_{i0} in der Elektrolytlösung zusammengefasst. Mit zunehmender Ionenstärke und damit höherer Konzentration der Gegenionen sinkt die Dicke der diffusen Doppelschicht. In entionisiertem Wasser erreicht die Doppelschicht hingegen ihre maximale Ausdehnung, die jedoch aufgrund der Eigendissoziation von Wasser und Anwesenheit von ionischen Verunreinigungen auf wenige hundert Nanometer begrenzt ist. Für Elektrolytlösungen mit Ionenkonzentrationen von 1 bis $0,01 \text{ mol l}^{-1}$, wie sie in der Elektrochemie vorrangig zum Einsatz kommen, bewegt sich die Dicke des EDL im Bereich von 1 bis 10 nm^[52].

Einen guten Überblick zur historischen Entwicklung und Konkretisierung des Doppelschichtmodells bis zu seiner heutigen Form geben Hunter^[53] sowie Hamann and Vielstich^[52]. In Butt et al.^[49] werden auch die Grenzen und Einschränkungen des vorgestellten Doppelschichtmodells sehr anschaulich beschrieben. Beispielsweise ist der Einfluss des Wassers als Lösungsmittel nur über die relative Permittivität gegeben, inwieweit die freie Rotation der Wassermoleküle innerhalb der Doppelschicht durch die Anwesenheit der Ionen begrenzt ist, wird kaum berücksichtigt. Zudem wird die diskrete Natur der Ionen in den hier vorgestellten Gleichungen nicht beachtet, wodurch ionenspezifische Effekte, die über die reine laterale Ladungsverteilung hinausgehen, nicht berücksichtigt werden. Aufgrund verbesserter Messmöglichkeiten zur Überprüfung der zugrundeliegenden Modellannahmen wird die EDL-Theorie bis heute weiterentwickelt und in der Literatur kritisch diskutiert^[51,54].

2.2.2. Ursachen für Ladungen an Grenzflächen

Die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht wird maßgeblich von der Oberflächenladung des Festkörpers bestimmt. An der Fest-Flüssig-Phasengrenze können sich durch verschiedene Mechanismen Potentiale ψ und damit Oberflächenladungen σ_o aufbauen. Bei metallischen Materialien kommt es aufgrund einer angelegten Spannung, der unterschiedlichen Permittivität ϵ_r im Vergleich zur flüssigen Phase oder durch Spiegelladungseffekte zur Ausbildung von Oberflächenladungen. In kristallinen Festkörpern weisen zudem die äußersten Atome eine geringere Zahl nächster Nachbarn und somit un-

gleichmäßige Bindungsverhältnisse auf, was zu Partialladungen führen kann^[50]. In festen nichtmetallischen Werkstoffen mit kovalenten Bindungen (vorrangig Salzen und Oxiden) können Ladungen nicht wie bei Metallen schnell verteilt werden. Bei diesen Werkstoffen kommt es somit vorrangig an Heterogenitäten wie Versetzungen und anderen Kristalldefekten zu unausgeglichene Ladungsverhältnissen. Eine weitere Möglichkeit ist eine unterschiedliche Affinität der beteiligten Phasen für Elektronen und/oder Ionen. Auch eine selektive Löslichkeit der Ionen wie beispielsweise bei AgI kann zur Ausbildung einer Oberflächenladung führen, die über die Ionenkonzentration von Ag^+ und I^- im Elektrolyten in ihrer Größe und ihrem Vorzeichen variieren kann. In diesem System werden die Ag^+ und I^- Ionen daher als ladungsbestimmende (gelegentlich auch potentialbestimmende) Ionen bezeichnet. Bei vielen Oxiden, Proteinen und wasserlöslichen Polymeren sind OH^- und H_3O^+ -Ionen aufgrund der Protonierung oft vorhandener Hydroxylgruppen ladungsbestimmend. Die Oberflächenladung reagiert demnach stark auf den pH-Wert (negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffaktivität H_3O^+) der umgebenden Elektrolytlösung. Neben diesen Mechanismen kann es auch durch die spezifische Adsorptionen anderer Ionen (zum Teil auch trotz Abstoßungskräften zwischen gleichsinnig geladenen Festkörperoberflächen) zu komplizierten Potentialverläufen in der EDL kommen^[49]. Es muss bei der Anlagerung von Ionen zudem zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden werden, bei der Chemisorption kommt es neben der physischen Anlagerung auch zu Veränderungen des Adsorbens oder Adsorbats^[55,56]. Für Metall(hydr)oxid-Oberflächen kann über das so genannte *CD-MUSIC* Modell aus der Stöchiometrie des Festkörpers eine Vorhersage über mögliche Bindungsstellen auf der Oxidoberfläche und damit ionenspezifische Adsorptionsvorgänge gemacht werden^[56,57]. Meist sind es Anionen, die bevorzugt spezifisch adsorbieren, da deren Hydrathülle weniger stark gebunden ist als die der Kationen. Viele Oxid- und Polymeroberflächen sind daher auch bei neutralem pH-Wert leicht negativ geladen^[58]. Auch die Adsorption von Polyelektrolyten, Tensiden und anderen Benetzungsmitteln führt zu geladenen Grenzschichten^[59].

2.2.3. Isoelektrischer Punkt und Ladungsnullpunkt

Für Materialien, bei denen OH^- und H_3O^+ ladungsbestimmende Ionen sind, variiert die Oberflächenladung sowohl in ihrer Größe als auch in ihrem Vorzeichen in Abhängigkeit des pH-Wertes des umgebenden wässrigen Mediums. Als sogenanntes Nullladungspotential (point of zero charge pH_{pzc}) wird derjenige materialspezifische pH-Wert bezeichnet, bei dem sich auf der Festkörperoberfläche keinerlei freie Überschussladungen befinden. Zu den Überschussladungen zählen sowohl die Gegenionen in der starren und diffusen EDL, als auch die auf der Festkörperoberfläche spezifisch adsorbierten Ionen^[52]. Bei pH-Werten oberhalb des pH_{pzc} ist die Oberfläche negativ, unterhalb des pH_{pzc} dagegen positiv geladen. Der Wert des Nullladungspotentials erstreckt sich für verschiedene Oxide

über den gesamten pH-Wert-Bereich, beispielsweise liegt der pH_{pzc} für SiO_2 zwischen 1,8 und 3,4 und für Al_2O_3 bei 7 bis 9,7^[60]. Auch der pH_{pzc} für $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, das sich auf Aluminium bei Kontakt mit normaler Atmosphäre bildet, wird häufig ein pH_{pzc} im Bereich von $7 \leq pH \leq 9$ angegeben. Die Schwankungen der gemessenen Werte werden durch unterschiedliche Konzentration weiterer Ionen im Elektrolyten, unterschiedliche Herstellungsprozesse der Materialien, eventuelle Verunreinigungen im Werkstoff und verschiedene Messmethoden zur Bestimmung des pH_{pzc} hervorgerufen. Die meisten polymeren Oberflächen zeigen einen pH_{pzc} in der Nähe von 4, durch die häufiger spezifisch adsorbierten Anionen an der Oberfläche^[58]. Die häufigste Methode zur Bestimmung des pH_{pzc} ist die potentiometrische Titration. Der pH_{pzc} ist dann erreicht, wenn eine Festkörperoberfläche, die in einer Lösung mit diesem pH-Wert gelagert war, getrocknet und in eine frische Lösung des gleichen pH-Wertes gegeben wird und keine Änderung des pH-Wertes in dieser Lösung hervorruft^[53].

Ein weiterer wichtiger pH-Wert ist der sogenannte isoelektrische Punkt pH_{IEP} einer Elektrolyt-Material-Kombination. Strömt ein Elektrolyt an einer geladenen Oberfläche vorbei, wirkt eine Kraft auf die in der Doppelschicht akkumulierten Ionen und Lösungsmittelmoleküle. Der starre Teil (Stern-Schicht) verbleibt auf der Festkörperoberfläche, wohingegen sich der mobile Teil (diffuse Gouy-Chapman-Schicht) relativ zur Oberfläche bewegen kann. Die Grenze zwischen diesen beiden Schichten wird als Scherebene bezeichnet und das Potential an der Scherebene als sogenanntes Zetapotential ζ ^[51,53]. Dieses Potential ist jedoch nicht generell mit dem Potential der Oberfläche gleichzusetzen^[61]. Der pH-Wert, bei dem das ζ -Potential gleich Null wird, wird als pH_{IEP} bezeichnet und ist beispielsweise für die Stabilität kolloidaler Systeme von zentraler Bedeutung. Der isoelektrische Punkt ist von der Art und der Konzentration des verwendeten Elektrolyten und der damit verbundenen spezifischen Adsorption von Ionen an der Oberfläche abhängig. Der pH_{IEP} von Pulvern oder makroskopischen Oberflächen verschiedener Materialien kann mittels elektrokinetischer Messungen wie der Elektrophorese, oder durch die Messung des Strömungspotentials bestimmt werden^[62,63]. Bei einigen Material-Elektrolyt Kombinationen fallen der pH_{pzc} und pH_{IEP} zusammen. Hier kann davon ausgegangen werden, dass die Oberflächenladungen nur durch Adsorption von OH^- und H_3O^+ bedingt werden und es zu keiner spezifischen Adsorption weiterer Ionen aus der Elektrolytlösung kommt.

2.2.4. Orientierung von Wassermolekülen in der elektrochemischen Doppelschicht

Die EDL-Theorie beschäftigte sich bisher vorrangig mit der Akkumulation von (Gegen)-Ionen in der Fest-Flüssig-Grenzschicht. Zunehmend geraten jedoch auch die Lösungsmittelmoleküle in der EDL in der Fokus der Forschung. Simulationen zeigen, dass Was-

sermoleküle aufgrund von Oberflächenladungen bevorzugte Orientierungen einnehmen. Als sehr oberflächenempfindliche Messmethode kommt hierbei vorrangig die Summenfrequenzspektroskopie (SFG) zum Einsatz^[64,65]. Die Orientierung der Wassermoleküle ist nicht unabhängig von den sie umgebenden Ionen. Das Wechselspiel aus Wassermolekülorientierung, Ionenkonzentration und Oberflächenladung führt zu einem nicht-linearen Verlauf der Orientierung^[66]. Das positive Ende eines Wasser-Dipols tendiert dazu, sich in die Richtung von negativen Ionen auszurichten und entsprechend entgegengesetzt bei Anwesenheit positiver Ionen. Je kleiner die Ionen sind, umso größer werden die anziehenden Kräfte. Negative Ionen nehmen auch mit Solvathülle in Lösungen ein kleineres Volumen ein als positive Ionen, da sie näher an das positive Dipolende der Wassermoleküle gezogen werden^[67]. Wassermoleküle reagieren in ihrer Orientierung auch auf geladene makroskopische Oberflächen. Hier kommt es an der Grenzfläche ebenfalls dazu, dass sich die Wassermoleküle an negativ geladenen Oberflächen so ausrichten, dass die Wasserstoffbindungen in Richtung der Oberfläche zeigen (*H-in*) und bei positiv geladenen Oberflächen von diesen weg gerichtet sind (*H-out*). Die Orientierung und Verteilung der Wassermoleküle in der ersten adhärierten Schicht ist zudem von sterischen Wechselwirkungen der Wassermoleküle untereinander^[68], als auch von der Struktur abhängig, die die Oberfläche vorgibt. Toney *et al.*^[69] konnten mit Hilfe von Röntgenstreuung zeigen, dass sich die Wassermoleküle auf einer geladenen (111) Silber-Oberfläche dichter zusammenlagerten, als für die Volumenphase von Wasser bekannt ist. Diese Dichteänderung kann nur über eine Störung des Netzwerkes der Wasserstoffbrückenbindungen realisiert werden. Demzufolge können sich abhängig von der Ladung und weiteren physikalischen und chemischen Eigenschaften die ersten Lagen von Wassermolekülen an Grenzflächen in ihrer Struktur stark von der flüssigen (Wasser) oder auch der festen (hexagonales Eis) Volumenphase unterscheiden. Die Strukturänderung, die durch die Ausrichtung der Dipole hervorgerufen wird, führt zudem zu einer Verminderung der Permittivität des Wassers in der Grenzschicht. So hat ϵ_r von Wasser bei 20 °C normalerweise einen Wert von 80, nimmt an geladenen Elektrodenoberflächen jedoch bedeutend kleinere Werte an^[51]. Im Gegensatz zu hydrophilen Oberflächen, zeigen stark hydrophobe Flächen keine adhärierte Schicht von orientierten Wassermolekülen^[70].

Die Kombination von geladenen Oberflächen und Ionen in der wässrigen Lösung führt auch zu ionenspezifischen Effekten an Substratoberflächen durch eine unterschiedlich starke spezifische Adsorption, die der sogenannten Hofmeister-Reihe^[71] folgt. Die empirische Hofmeister-Reihe entstand aus der Beobachtung, dass unterschiedliche Konzentrationen der verschiedenen Ionen (gleicher Ladung) in wässrigen Lösungen notwendig sind, um Proteine aus einer Lösung auszufällen. Die Ionen beeinflussen hierbei nicht direkt die Strukturierung der Wassermoleküle, sondern zeigen ihre ionenspezifischen (lyotropen) Effekte nur unter Anwesenheit von Makromolekülen (z.B. Proteine) oder Festkörperoberflächen^[72].

2.3. Vereisung

Beim Vereisen von Windenergieanlagen muss zwischen verschiedenen Szenarien unterschieden werden^[4]. Fällt unterhalb von 0°C Niederschlag, kommt es zu unterkühlten Tropfen, die auf die Oberfläche auftreffen oder zum Anfrieren von Schnee. Bei Inversionswetterlagen ist auch das Auftreffen wärmerer Tropfen auf kalte Oberflächen möglich. Bei der Bildung von Eisablagerungen wird nach dem Wetterlexikon des DWD^[73] zwischen Raueis, Klareis und Raureif unterschieden. Raueis bildet sich aus unterkühlten Nebel- oder Wolkentröpfchen bei Temperaturen zwischen -2 und -10°C und bildet körnige, milchig trübe und feste Eisablagerungen. Zu Klareis kommt es bei Temperaturen zwischen 0 und -3°C durch das langsame Anfrieren der unterkühlten Tropfen. Es bilden sich glatte, durchsichtige und sehr fest anhaftende Eisablagerungen^[74], die zu schweren Eislasten anwachsen können. Raureif besteht meist aus locker haftenden und zerbrechlichen Eisnadeln. Er bildet sich fast ausschließlich durch Sublimation bei Temperaturen unter -8°C und sehr hoher Luftfeuchtigkeit. Im Fokus dieser Arbeit steht die Untersuchung von Vereisungsvorgängen und der Eisadhäsion von Wassertröpfchen, die sich beim Gefrieren bereits im Kontakt mit einer (ab)kühlen(den) Oberfläche befinden.

2.3.1. Wasser und Eis

Wasser ist der einzige bekannte Stoff, der in der Natur in allen drei Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig vorkommt. Obwohl unterhalb von 0°C (bei Normaldruck) die feste Phase thermodynamisch stabil ist, wird für die Phasenumwandlung von Wasser eine Unterkühlung von mehreren Kelvin benötigt. Der Gefriervorgang lässt sich in die zwei Teilprozesse der Keimbildung und des Keimwachstums einteilen. Mit steigender Unterkühlung unter 0°C werden die Kräfte zwischen den Wassermolekülen im Vergleich zur Wärmeschwingung so groß, dass sie sich in sogenannten Embryonen oder Schwärmen zusammenlagern und dabei lokal eine Struktur einnehmen, die der hexagonalen Kristallstruktur der festen Eisphase entspricht^[75]. Bis zum Erreichen der kritischen Keimgröße r^* umfassen diese Bereiche je nach Unterkühlung einige hunderte bis tausende Wassermoleküle^[76]. Bleibt die Größe unterhalb von r^* , zerfallen die Schwärme spontan wieder. Erst oberhalb des kritischen Radius werden die Eiskeime wachstumsfähig und es bilden sich über die Anlagerung weiterer Wassermoleküle aus der flüssigen Phase makroskopische Eiskristalle^[77]. Bei endlichen Abkühlraten kann Wasser maximal um einige zehn Kelvin unterkühlt werden, bevor es spontan kristallisiert. Computersimulationen zeigen, dass ohne Erschütterungen oder Fremdkeime die notwendige Schwarmgröße erst bei -48°C so klein wird, dass Wasser durch spontane Dichteschwankungen auch homogen gefrieren kann^[78].

2.3.2. Anti-Eis Strategien

Aufgrund von Funktionseinschränkungen, längeren Wartungs- und Stillstandzeiten technischer Anlagen wie Wärmetauschern, Oberleitungen und Windenergieanlagen und eventuell damit verbundener Personenschäden, wurden bereits verschiedenste Strategien gegen die Bildung von Eisablagerungen entwickelt. Ist eine Enteisungsstrategie mit einem Aufwand an elektrischer Energie oder Chemikalien verbunden, spricht man von aktiver Enteisung, hierzu zählen unter anderem das chemische Enteisen, mechanisches Entfernen des Eises durch elektroimpuls- und ultraschallbasierte Systeme, Formgedächtnislegierungen oder Druckluftsysteme sowie das elektrische Beheizen^[4,79,80]. Beschichtungen, die das Vereisen von Oberflächen passiv verhindern oder verzögern oder durch elastische Oberflächeneigenschaften zum Abplatzen von Eisschichten führen, würden aufgrund der Energieeinsparung einen großen Vorteil gegenüber den aktiven Systemen bieten. In der Literatur wird das anvisierte Optimierungsziel für passive eisabweisende Oberflächen unterschiedlich definiert:

- i) Verzögerung der heterogenen Keimbildung durch Gefrierpunktserniedrigung/ Verstärkung der erreichbaren Gefrierverzögerung während der Abkühlung^[2,81],
- ii) Herauszögern der Vereisung bei konstanter Temperatur unter 0 °C^[82–84],
- iii) Minimierung der Raureifbildung^[85],
- iv) Verminderte Eisadhäsion bereits gebildeter Eisschichten^[86–89],
- v) Schnelles Abführen oder Wegspringen aufprallender Wassertropfen von kalten Oberflächen, noch bevor es zum Vereisen kommt^[90–94] oder
- vi) dem gezielten Energieabbau im System durch Immobilisierung eisnukleierender Proteine an der Oberfläche^[81,95].

Das Herauszögern der Vereisung durch eine höhere erreichbare Gefrierverzögerung (i)) sowie die Verminderung der Eisadhäsion (iv)) verhindern zwar die Bildung von Eis nicht langfristig, können aber die Akkumulation dicker Eisschichten auf der Oberfläche minimieren. Diese beiden Optimierungsziele stehen auch im Fokus dieser Arbeit und sind zusammen mit ihren möglichen Einflussfaktoren Gegenstand der folgenden Kapitel 2.3.3 und 2.3.4.

2.3.3. Erhöhung der erreichbaren Gefrierverzögerung

Eine mögliche Anti-Eis-Strategie ist die Erhöhung der erreichbaren Gefrierverzögerung, damit ist gemeint, dass es beim Abkühlen von Wassertropfen auf Oberflächen erst zu einem Gefrieren bei möglichst tiefen Temperaturen kommt. Im Folgenden werden die

Grundlagen, die Messmethodik und die in der Literatur diskutierten Einflussfaktoren auf die erreichbare Gefrierverzögerung zusammengefasst.

2.3.3.1. Homogene und heterogene Eiskeimbildung

Wird Wasser unterhalb von 0°C gekühlt, befindet es sich in einem metastabilen Zustand. Da ein thermodynamisches System immer einem Minimum der freien Enthalpie zustrebt, entsteht ein überschüssiger Energiebetrag ΔG da $G_{\text{Wasser}} > G_{\text{Eis}}$, der für die Keimbildung zur Verfügung steht^[75]. Die Änderung der freien Enthalpie ΔG setzt sich aus zwei konkurrierenden Termen zusammen. Der erste Term in Gl. 2.8 beschreibt nach Kashchiev^[96] den zu r^3 proportionalen Anteil der Umwandlungsenergie ΔG_V in Abhängigkeit von der Differenz der chemischen Potentiale μ_c von Eis und Wasser. Das chemische Potential ist hierbei definiert als die Änderung der freien Enthalpie G mit der Änderung der Stoffmenge n_{Stoff} dieser Phase. Der zweite Term entspricht dem zu r^2 proportionalen Anteil ΔG_G der Grenzflächenenergie γ zwischen den beiden Phasen, durch die Bildung der Oberfläche des Keims innerhalb der flüssigen Phase.^[75]

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma. \quad (2.8)$$

Der kritische Keimradius r^* ergibt sich aus dem Maximum im Kurvenverlauf von ΔG , der Aktivierungsenergie für die Keimbildung. Keime unterhalb dieser kritischen Größe zerfallen spontan wieder. Überschreitet der Schwarm von Wassermolekülen diese Größe, wird er wachstumsfähig, da die freie Enthalpie G des gesamten Systems mit zunehmendem Radius abnimmt. Der Verlauf der freien Enthalpie ist zudem abhängig von der Unterkühlung. Sowohl die Keimbildungsarbeit als auch die kritische Keimgröße r^* werden mit zunehmender Unterkühlung kleiner und damit auch die notwendige Größe wachstumsfähiger Embryonen^[97].

Bei der homogenen Eiskeimbildung stehen die Eiskeime allein mit der flüssigen Phase in Kontakt und resultieren aus spontanen Dichteschwankungen und dem Zusammenlagern zu Schwärmen. Bei der heterogenen Eiskeimbildung hingegen fungieren Verunreinigungen, Festkörperoberflächen und Dreiphasengrenzen als Ausgangspunkte. Die Anwesenheit einer benetzten Festkörperoberfläche verringert die notwendige Keimbildungsarbeit deutlich und die Keimbildungsrate steigt^[98]. Durch die vereinfachte Keimbildung auf Fremdoberflächen kommt es in der Natur fast ausschließlich zu heterogener Keimbildung. Inwiefern verschiedene Substrate diese befördern oder verzögern, wird über die erreichbare Gefrierverzögerung bestimmt.

2.3.3.2. Messmethodik zur Bestimmung der erreichbaren Gefrierverzögerung

Die erreichbare Gefrierverzögerung auf Oberflächen wird in der Literatur mittels verschiedener experimenteller Methoden gemessen. Häufig werden Tropfen mit einem definierten Volumen^[2,99–101] oder nach Kondensation^[1,102] auf den jeweiligen Probeoberflächen untersucht, die ihrerseits auf temperierbaren/gekühlten Haltern (z.B. Peltier-Elementen) liegen. Um hierbei zum einen den *Wegener-Bergeron-Findeisen-Effekt*¹ und zum anderen ein kollektives Vereisen aller Tropfen durch Reifbildung zwischen den Tropfen zu verhindern, wird teilweise mit Tropfen in Vertiefungen^[101] oder einer Abdeckung mit Silikonöl^[100,103,104] oder Alkanen^[105] gearbeitet. Alternativ zur Kühlung von unten werden auch eine allseitige Temperierung durch Stickstoffdampf^[106–108] oder Nebelkammern^[98] verwendet. Für Experimente, bei denen mit höherer Auflösung untersucht werden soll, inwiefern mikroskopische Oberflächendetails zur Bildung resublimierter Eiskristalle führen können, kann ein ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) genutzt werden^[109,110]. Eher technologische Untersuchungen sind in Klimakammern und Windkanälen möglich. Hier kann beispielsweise gefrierender Regen durch Aufsprühen unterkühlter Tropfen auf verschiedenen Bauteilen bei -1 °C bis -5 °C nachgeahmt werden^[111,112]. Die Detektion, ob ein Tropfen bereits gefroren ist, wird meist über optische Messungen^[2,113,114] mittels Hochgeschwindigkeits-^[115] oder IR-Kameras^[82,116,117] realisiert. Auch eine Detektion über die bei der Vereisung freiwerdende latente Wärme^[118] ist möglich. Interessieren beim Vereisen zudem die genauen Bindungsvorgänge an der Fest-Flüssig-Grenzfläche zentrosymmetrischer Substrate, kann die aufwändigere Summenfrequenzspektroskopie (SFG)^[100,119–122] hilfreich sein. In den meisten Arbeiten wird ausschließlich mit entionisiertem oder destilliertem Wasser gearbeitet, selten mit Leitungswasser^[112], zur Untersuchung des Einfluss gelöster Ionen werden gelegentlich Salzlösungen verwendet^[123–125].

2.3.3.3. Statistik hinter der heterogenen Eiskeimbildung

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten, die erreichbare Gefrierverzögerung auf einer Oberfläche zu bestimmen. Zum Einen kann gemessen werden, bei welcher Temperatur einzelne Tropfen vereisen, wenn sie mit einer konstanten Rate abgekühlt werden, gängige Abkühlraten sind hierbei $0,5\text{ K min}^{-1}$ ^[81], 1 K min^{-1} ^[2,99,126–129], 2 K min^{-1} ^[101,130] oder 5 K min^{-1} ^[100,124]. Die zweite Möglichkeit ist die Bestimmung der Zeit, bis Tropfen auf einer Oberfläche konstanter Unterkühlung gefrieren. Hierbei werden oft Temperaturen von -2 °C ^[113,131], -10 °C ^[112,132–135] oder -20 °C ^[82,114,130,136] genutzt.

Große Unterschiede lassen sich in der Literatur bei der Anzahl der Einzelmessungen fin-

¹durch den höheren Dampfdruck von flüssigem Wasser im Vergleich zu Eis verdunsten die noch flüssigen Tropfen stark und resublimieren als Reif auf den bereits gefrorenen Tropfen

den, die der Bestimmung der Gefrierverzögerung zugrunde gelegt werden. Als Minimalanzahl lässt sich das zweifache Vereisen von 5 Tropfen^[124] finden. Immer mehr setzt sich jedoch ein größerer Versuchsumfang mit Messungen von bis zu 500 Tropfen pro Oberfläche zur Erstellung einer temperatur- oder zeitabhängigen Überlebenskurve^[100,137] durch. Wilson beschäftigt sich mit der statistischen Reproduzierbarkeit von Vereisungswerten und fand in seinen Versuchen^[138], dass mindestens 100 bis 300 Einzelmessungen notwendig sind, bis sich die Verteilung der gemessenen Vereisungstemperaturen auf einer Oberfläche kaum mehr ändert und somit reproduzierbare Kennwerte abgeleitet werden können. Entgegen des häufig genutzten arithmetischen Mittelwertes schlägt er als Kennwert den Median $T_{0.5}$ zur Angabe der mittleren Gefrierverzögerung vor. Zur Angabe der Streuung zudem das Intervall zwischen den Temperaturen $T_{0.1}$ bei der 10% der Tropfen und $T_{0.9}$ bei der 90% der Tropfen gefroren sind. Zu beachten ist hierbei, dass die Streuung von Vereisungswerten davon abhängig ist, ob immer wieder das gleiche Wasservolumen im Kontakt mit immer der gleichen Oberfläche eingefroren wird (die Differenz $T_{0.1}$ zu $T_{0.9}$ sinkt auf minimal $0,7^\circ\text{C}$ ^[139]), oder ob mehrere unabhängige Tropfen auf unterschiedlichen Stellen der Proben vereist werden. Eine große Anzahl unabhängiger Tropfen führt zu einer breiteren Verteilung mit $T_{0.1}$ bis $T_{0.9}$ Intervallen von mehreren Kelvin^[100,103,137].

2.3.3.4. Einflussfaktoren auf die erreichbare Gefrierverzögerung

Nach welcher Zeit oder bei welcher Temperatur ein Tropfen auf einer Oberfläche gefriert, hängt von einer Vielzahl unterschiedlicher Faktoren ab. Welche Faktoren in der Literatur bereits untersucht wurden und welchen Einfluss sie auf die erreichbare Gefrierverzögerung haben, ist in Tab. 2.2 zusammengefasst. In der ersten Spalte ist aufgeführt, wie stark sich der jeweilige Einflussfaktor auf die erreichbare Gefrierverzögerung auswirkt, hierbei bedeutet ++ einen starken nachgewiesenen, + einen mittleren, -- einen vernachlässigbaren Effekt und +--, dass keine eindeutige Tendenz in der Literatur zu finden ist, ob der Faktor einen Einfluss auf die Keimbildung hat. Die farbig gefüllten Kreise in der zweiten Spalte sollen die Richtung der Änderung der erreichbaren Gefrierverzögerung andeuten, die eine Erhöhung des jeweiligen Einflussfaktors nach sich zieht. Wenn ein Bauteil stärker/schneller/bei höheren Temperaturen vereist, wird der Einflussfaktor mit ● gekennzeichnet, vereist das Bauteil schwächer/langsamer/bei niedrigeren Temperaturen dann mit ●. Befindet sich ein ● neben dem Einflussfaktor, verschiebt dieser die Einfriertemperatur nicht, oder die Angaben in der Literatur zur Richtung der Verschiebung gehen zu stark auseinander. Der Einfluss einiger der aufgelisteten Faktoren beschränkt sich auf den Spezialfall von freien Tropfen auf (von unten) gekühlten Substraten.

Tabelle 2.2.: Einflussfaktoren auf die erreichbare Gefrierverzögerung

Thermodynamik/ äußere globale Faktoren		
++ ●	Unterkühlung	Je größer die Unterkühlung von Tropfen ist, umso kleiner ist die kritische Keimgröße r^* und umso höher die Wahrscheinlichkeit der Eiskeimbildung. Zur homogenen Keimbildung in entionisiertem Wasser ist eine Unterkühlung von bis zu -48 °C ^[78] notwendig. Durch die verringerte Keimbildungsarbeit (verringerte Freie Enthalpie ΔG nach Gl. 2.8) bei Anwesenheit einer Grenzfläche ist die heterogene Vereisung oft bereits bei wenigen K unter dem Gefriernullpunkt ($T = 0\text{ °C}$) möglich ^[82,98] .
-- ●	Konvektion durch Verdunstung	Durch Temperaturgradienten beim Abkühlen von unten oder durch Verdunstung können Konvektionsströmungen in den Wassertropfen hervorgerufen werden, diese haben jedoch keinen Einfluss auf die Vereisung ^[116,140]
+ ●	Abkühlgeschwindigkeit	Ein schnelleres Abkühlen führt zu tieferen Vereisungstemperaturen auf gleichen Proben ^[141,142] , der Unterschied beträgt jedoch nur ca. 2 K zwischen 1 K min^{-1} und 10 K min^{-1} ^[128,130] .
+– ●	Kühlung von oben	Werden Tropfen ausschließlich über kalten Stickstoffdampf von oben gekühlt, kann die Vereisung substrat-unabhängig an der kinetisch sonst ungünstigeren Luft-Wasser-Grenze beginnen ^[106,108,122,143] und zu einem spontanen Ablösen der Tropfen führen, hierfür muss jedoch an dieser Grenzfläche eine größere Unterkühlung vorherrschen als an der Substrat-Wasser-Grenzfläche.
+ ●	Luftfeuchtigkeit	Beim Unterschreiten des Taupunktes ^[144] kommt es zur Kondensation von (Mikro-)Tropfen auf einer Oberfläche. Durch diese Wasserfilm- und Reifbildung sinkt der Kontaktwinkel, z.B. von 155° auf unter 120° ^[136] auf superhydrophoben Al-Oberflächen. Die Kontaktfläche und damit die Wahrscheinlichkeit für eine Keimbildung wird dadurch größer. Gefriert einer der kondensierten Tropfen bei sehr hohen Temperaturen, kann es zudem durch den geschlossenen Wasser- oder Reiffilm zum Ausbreiten der Vereisungsfront über die gesamte Oberfläche der Probe kommen, einzelne Tropfen gefrieren dann nicht mehr statistisch unabhängig ^[144,145] . Die Bildung eines Wasserfilms kann durch ein Überströmen der Tropfen mit Stickstoff ^[104] oder in einer Klimakammer mit minimierter Luftfeuchtigkeit ^[82,135] verhindert werden.

+ ● Ultraschall	Die Wirkung von Ultraschall auf Wasser verschiebt die Eiskeimbildung zu höheren Temperaturen ^[146,147] , vermutet wird hier die Bildung feiner Gasblasen durch den Energieeintrag und ein Absenken der Keimbildungsarbeit durch eine Vergrößerung der Grenzfläche.
+- ● Magnetische Felder	In der Literatur findet sich keine eindeutige Tendenz zum Einfluss von Magnetfeldern ^[147] auf das Vereisen, auch der Effekt auf die Korngröße des gebildeten Eises wird angezweifelt ^[148] .
+- ● Elektrische Felder	In der Literatur findet sich keine eindeutige Tendenz zum Einfluss elektrischer Felder und Oberflächenladungen auf das Vereisen ^[147,149–151] , es wird jedoch häufiger von einem unterstützten Gefrieren ^[152–154] durch die gesenkte Keimbildungsarbeit ^[155] und kleinere Korngrößen der gebildeten Eiskristalle ^[156] berichtet. In mehreren Experimenten konnte gezeigt werden, dass äußerlich angelegte Felder (kein Kontakt der Elektroden mit der flüssigen Phase) bis $E = 1,6 \cdot 10^5 \text{ V m}^{-1}$ die homogene Keimbildung nicht beeinflussen ^[155,157] , für ein vollständiges Ausrichten der Wassermoleküle wären sehr viel stärkere Felder notwendig.

Wässrige Phase

+ ● Orientierung der Wassermoleküle	Oberflächen die laut SFG zu einer stärkeren (hexagonalen) Strukturierung von Wassermolekülen an der Grenzfläche führen, vereisen bereits bei höheren Temperaturen ^[92,158] . Auch Oberflächenladungen können zu einer stärkeren Orientierung von Wassermolekülen an der Grenzfläche führen, was laut Finnegan and Chai die heterogene Eiskeimbildung jedoch erschwert (unabhängig vom Vorzeichen der Ladung) ^[98] .
+ ● Gasgehalt	Feine Gasblasen können durch die erhöhte Grenzfläche das Vereisen vereinfachen ^[124,146] .
-- ● Wärmeverbehandlung	Eine Temperaturbehandlung des Wassers vor Beginn des eigentlichen Vereisungsversuchs hat keinen signifikanten Einfluss auf die Vereisung ^[141] .
+ ● Anti-Freeze-Proteine (AFP)	Die Anwesenheit von Anti-Freezing-Proteinen führt zwar zu einem Beginn der Vereisung bei höheren Temperaturen, das Weiterwachsen der Eiskristalle wird jedoch durch Adsorption der Proteine an den Eiskristallflächen gehemmt ^[95] .

++ ● Fremdkeime

Fremdstoffe wie Staub (K- und Na/Ca-Feldspat, Montmorillonite, Quarz, Calcit), Schwebstoffe, Pollen, Bakterien, Pilzkeime, Vulkanasche und Ruß werden auch als INAs (*ice nucleating agents*) bezeichnet und führen zum Einfrieren von Wassertropfen bei höheren Temperaturen^[159,160]. Die Erhöhung der $T_{0.5}$ durch die Zugabe verschiedener Aerosole zu den gefrierenden Tropfen beträgt bis zu 15 K bei 2 K min^{-1} ^[101]. Bei Temperaturen oberhalb von -12°C wirken bevorzugt Bakterien als Fremdkeime^[161] (z.B. bei künstlicher Beschneigung mit Snomax®-versetztem Wasser). Frisch aufgemahlene, hergestellte oder aktivierte Partikel fördern eine Eisbildung stärker als "gealterte", allein aus den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikel lässt sich jedoch bisher nicht ableiten, wie sehr diese die Eiskeimbildung befördern^[160]. Befreit man Oberflächen von organischen Verunreinigungen oder nutzt frisch gespaltenen Glimmer, vereisen Tropfen auf diesen Oberflächen im Mittel bei deutlich niedrigeren Temperaturen als auf technischen (kontaminierten) Oberflächen^[119].

++ ● Ionengehalt

Die Zugabe von Salz zur wässrigen Phase führt zu tieferen Vereisungstemperaturen, erhöht die Dauer bis zum Gefrieren bei konstanter Temperatur und verringert zusätzlich die Geschwindigkeit der wachsenden Eisfront^[124,125]. Eine Ursache ist die sog. Gefrierpunktserniedrigung, eine entropiebedingte Verringerung des Gefrierpunkts proportional zur Molalität b eines gelösten Stoffes^[113,162] (bei Wasser um $\Delta T = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot b$). Bei endlicher Abkühlrate kann ΔT sogar das 3-fache dieses Wertes betragen^[114,133], hierdurch ändert sich beispielsweise $T_{0.5}$ zwischen 0 und 1 mol l^{-1} Salzgehalt von -12°C auf -20°C ^[123]. Über den entropischen Effekt hinaus haben verschiedene Ionen einen unterschiedlich starken Einfluss auf die heterogene Keimbildung^[98,130,163] und folgen einer lyotropen Reihe (*Hofmeister-Effekt*). Ionen können zudem von den Oberflächenladungen unter Ausbildung einer EDL angezogen werden und stören dann die Eiskeimbildung durch den Aufbau der Hydrathüllen um die Ionen, so dass sich die hexagonale Struktur von Wasser nicht ungestört ausbilden kann.

Fest-Flüssig-Grenzfläche

+- ● Epitaxie

Die Gitterparameter der BaF_2 -(111)-Oberfläche zeigen fast perfekte Übereinstimmung mit hexagonalem Eis, müssten daher epitaktisch wirken, jedoch vereist Wasser auf BaF_2 bei tieferen Temperaturen als auf AgI, bei dem die Gitterparameter um einige Prozent von hexagonalem Eis abweichen^[164].

-
- ++ ● Kontaktfläche/
Tropfengröße
- Wird die Kontaktfläche der wässrigen Phase zum Substrat vergrößert, steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sich an der Fest-Flüssig Grenzfläche Keimstellen befinden, die bei höheren Temperaturen wirksam werden. Die Tropfen vereisen dann bereits bei höheren Temperaturen^[81,82,115,116,122,142,165]. Zudem verbessert eine größere Kontaktfläche die Wärmeleitfähigkeit zum (kühleren) Substrat und fördert damit das Abkühlen der Wassertropfen^[166].
- +− ● Fest-Flüssig,
Luft-Wasser- und
3-Phasen-Grenze
- Die Existenz einer Grenzfläche (materialunabhängig) verringert die kritische Keimgröße r^* und erhöht damit die Keimbildungsrate bei gleicher Temperatur^[167,168]. Die Keimbildung findet unter üblichen Bedingungen statistisch verteilt an der Fest-Flüssig-Grenzfläche statt^[115]. Bei einer verminderten Keimbildungsrate an der Fest-Flüssig-Grenzfläche oder gezielter Kühlung von oben (Stickstoff) kann die Keimbildung an der 3-Phasen-Grenze oder der Luft-Wasser-Grenzfläche stattfinden, selten auch homogen^[82,137,169].
- + ● Kontaktwinkel,
Hydrophobie
- Größere Kontaktwinkel verringern die Größe der Fest-Flüssig-Grenzfläche und damit die Wahrscheinlichkeit der Eiskeimbildung. Auf hydrophilen Oberflächen (höhere Oberflächenenergie) gefriert sowohl Leitungs- als auch entionisiertes Wasser bei höheren Temperaturen als auf hydrophoben Oberflächen^[81,82,102,111,135,137,170–172]. Fluorhaltige Beschichtungen mit geringer Oberflächenenergie können $T_{0.5}$ um 7 K im Vergleich zu unbeschichtetem Glas senken, zudem kann auch das Vereisen von aufprallenden Tropfen stark minimiert werden^[84,94]. Die bei der *Cassie-Baxter*-Benetzung^[132] superhydrophober Oberflächen in den Zwischenräumen der Rauheitsspitzen eingeschlossenen Luftpolster führen zu einer stark verringerten Kontaktfläche zwischen Eis und Oberfläche, hierdurch sinkt sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch die Wahrscheinlichkeit für die heterogene Keimbildung^[82]. Die Unterschiede zwischen hydrophilen und hydrophoben Oberflächen gelten nur für μl -Tropfen, mit größerem Tropfenvolumen (300 μl) verschwindet der Effekt^[122]. Der Mechanismus versagt auch beim Übergang zur *Wenzel*-Benetzung (keine Luftpolster) auf superhydrophoben Oberflächen, bei hoher Luftfeuchtigkeit, Raureifbildung, hohem Druck oder dem Vorhandensein niedrigviskoser nichtwässriger Flüssigkeiten^[86,91,173].

- +- ● Oberflächenladung, EDL Wie beim Einfluss elektrischer Felder findet sich in der Literatur keine eindeutige Tendenz zum Einfluss von Oberflächenladungen. Geladene Oberflächen führen zum Aufbau einer EDL und hohen Feldstärken in der unmittelbaren Nähe der Fest-Flüssig-Grenzfläche von bis zu $80 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ [124]. Einerseits zeigen Untersuchungen, dass Tropfen am Nullladungspotential pH_{pzc} von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei einer um 2 K höheren Temperatur vereisen, als bei weiter entfernten pH-Werten [100], bei denen die Oberfläche positiv bzw. negativ geladen ist. Widersprüchlich hierzu wird von bis zu 15 K höheren Vereisungstemperaturen geladener Oberflächen durch das sogenannte *electrofreezing* berichtet [149,174] oder auch, dass eine eisähnliche Anordnung von Wassermolekülen an stark geladenen Oberflächen [158] keinen Effekt auf die Eisbildung hat. Auch der Einfluss des Vorzeichens der Ladung wird diskutiert, so wird an negativ geladenen Oberflächen ein stärkeres SFG-Wasser-Signal und an positiv geladenen Oberflächen ein stärkeres SFG-Eis-Signal detektiert [121]. Einige experimentelle Untersuchungen zeigen, dass Tropfen auf positiven Oberflächen bei 1 K höheren Temperaturen vereisen als auf negativ geladenen Oberflächen [95,130,175]. Oberflächenladungen können zudem den Kontaktwinkel von Wassertropfen stark verringern (electrowetting [176]), die größere Kontaktfläche begünstigt dann das Vereisen [49,124,177].
- +- ● pyroelektrisch
● generierte Oberflächenladung Negativ geladene pyroelektrische Oberflächen vereisen bei tieferen Temperaturen als positiv geladene [1,2,178], der Unterschied zwischen verschiedenen pyroelektrischen Materialien ist jedoch deutlich größer als der Effekt durch positiv/negativ polarisierte Pyroelektrika [99]. Eventuell befördert auch nur das sich während ΔT in Vertiefungen aufbauende elektrische Feld die Eiskeimbildung [131].

Substrateigenschaften

- + ● Wärmeleitfähigkeit Die Wärmeleitfähigkeit des Substrates beeinflusst nur die Geschwindigkeit der fortschreitenden Eisfront [116]. Ein Einfluss auf die eigentliche Gefriertemperatur ist nur durch die verzögerte Abkühlung zu erwarten, wenn die Fest-Flüssig-Kontaktfläche wie z.B. bei superhydrophoben Oberflächen stark verringert ist [102,179].
- +- ● Bindungstyp des Substrates (Polymer, Keramik, Metall) Ein Vereisen von Metallen bei höheren Temperaturen im Vergleich zu dielektrischen Einkristallen wird mit Spiegelladungseffekten erklärt [1], jedoch vereisen bei Häusler et al. Wassertropfen auf Silizium bereits bei -20°C , auf Gold jedoch erst bei -35°C [101].

++ ● Rauheit, Defekte	Kiselev et al. ^[109] konnten im ESEM zeigen, dass es bei K-Feldspat bevorzugt an Stufen, Rissen oder Vertiefungen zur Bildung von (wenn nebeneinanderliegend oft gleich orientierten) Eiskristallen kommt. Auch in frischen Rillen auf Siliziumwafern sublimieren Eiskristalle vorzugsorientiert ^[110]. Die Geometrie ^[180] der Vertiefung sowie die Krümmung der Oberfläche ^[164] spielt hierbei eine entscheidende Rolle bei der Einsparung der Grenzflächenenergie (Gl. 2.8). Einige bevorzugte Keimstellen sind auch bei mehrfachem Vereisen stabil ^[128]. Werden Silizium, Glas und Glimmer auf unterschiedliche Rauheiten poliert, hat das zwar einen Einfluss auf den Anteil der bei hohen Temperaturen bereits gefrierenden Tropfen, nicht jedoch auf die mittlere Gefriertemperatur $T_{0,5}$ von 100 Tropfen ^[103]. Die nano-Rauheit hat zudem einen entscheidenden Einfluss auf die Hydrophobie und kann bei erfolgreichem Aufrechterhalten der <i>Wenzel</i>-Benetzung die Vereisung deutlich hinauszögern ^[122,132].
-----------------------	--

Es wird deutlich, dass viele Faktoren die Vereisung auf Oberflächen beeinflussen, die meisten verschieben die heterogene Keimbildung jedoch zu höheren Temperaturen. Bei den in Tab. 2.2 mit +- oder ● gekennzeichneten Faktoren ist bisher nicht eindeutig feststellbar, ob sie einen unterstützenden und vermindernden Einfluss auf die heterogene Keimbildung haben, oder ob bisher gefundene Effekte eventuell nur durch eine zu geringe Anzahl an Messungen zustande kamen. Auch die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Effekten und wie stark einzelne Einflussfaktoren durch andere stärkere Einflüsse maskiert werden, ist bisher kaum untersucht. Im Fokus der aktuellen Anti-Eis-Forschung zur Erhöhung der erreichbaren Gefrierverzögerung stehen Oberflächen mit optimierter Topographie, dauerhaft superhydrophobe oder geladene Oberflächen.

2.3.4. Minimierung der Eisadhäsion

Unter Adhäsion versteht man den molekularen Zusammenhalt zwischen zwei kondensierten Phasen (Feststoff oder Flüssigkeit) im Gegensatz zur Kohäsion als Zusammenhalt innerhalb einer Phase. Bei der Adhäsion von Eis auf Festkörperoberflächen wirken vorrangig sogenannte sekundäre Bindungen wie London Dispersionskräfte, Wasserstoffbrückenbindungen an polaren Oberflächen und *Debye*-Kräfte ^[181]. Quantifizieren lässt sich die Adhäsion über die freie Energie, die notwendig ist, um eine definierte Verbindungsfläche wieder voneinander zu lösen.

$$W_A = \gamma_{lg} + \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (2.9)$$

Die Adhäsionsarbeit wird durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_{lg} , die Oberflächenenergie des Festkörpers γ_{sg} und die Grenzflächenenergie (fest-flüssig) γ_{sl} bestimmt (Gl. 2.9). Für den Kontakt einer Festkörperoberfläche mit einer Flüssigkeit ist die Adhäsion eine Funktion des Kontaktwinkels Θ und der Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit γ_{sl} nach Gl. 2.10, der so genannten *Young-Dupré*-Gleichung.

$$W_A = \gamma_{sl}(1 + \cos \Theta) \quad (2.10)$$

Je höher die Grenzflächenenergie (fest-flüssig) ist, umso kleiner ist demnach die Adhäsionsarbeit W_A , bei möglichst kleiner Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Der Kontaktwinkel der Flüssigkeit korreliert jedoch nur mit der Adhäsion von flüssigem Wasser und wenn Oberflächen gleicher Rauheit verglichen werden^[182]. Alternativ zum statischen Kontaktwinkel wird für bessere Ergebnisse bei geringen Adhäsionskräften in Gl. 2.10 oft auch der Rückzugswinkel Θ_{rec} genutzt^[88]. Einige Forschungsgruppen behaupten, dass sich die Adhäsion von Eis auf Festkörpern nicht wesentlich von der Adhäsion von Wasser auf Festkörpern unterscheidet^[182].

2.3.4.1. Messmethodik zur Bestimmung der Eisadhäsion

Für die Bestimmung der Eisadhäsion auf Festkörperoberflächen werden in der Literatur unterschiedliche Methoden genutzt, einen umfangreichen Überblick geben Work and Lian^[183] und Rønneberg et al.^[74]. Beim sogenannten *Centrifuge Adhesion Test* (CAT) wird auf die Probenoberfläche ein definiertes Eisvolumen gefroren und bei -10°C in einer Zentrifuge mit steigender Drehzahl diejenige Umdrehungsgeschwindigkeit ermittelt, bei der das Eisvolumen von der Oberfläche geschleudert wird. Aus dieser Umdrehungszahl lässt sich die Zentrifugalkraft und bei bekannter Fläche die notwendige Scherspannung zum Ablösen des Eises berechnen^[111,179,184–187]. Das Ablösen des Eises kann hierbei optisch oder über Piezosensoren^[184,188] detektiert werden. Eine weitere Möglichkeit ist der sogenannte *pusher test*, bei dem meist wassergefüllte bodenlose Küvetten oder andere Hohlkörper auf einer Oberfläche festgefroren und anschließend abgeschert werden^[88,182,189,190]. Ähnlich funktioniert auch die Bestimmung der Eisadhäsion beim modifizierten Zugversuch, bei dem ein (beschichteter) Stab in einem Eisvolumen eingefroren und anschließend wieder herausgezogen wird^[191,192]. Zur Detektion werden Kraftmessdosen^[88,189,191], Dynamometer^[182] oder INSTRON Universalprüfmaschinen^[193,194] eingesetzt. Die Vorschubgeschwindigkeit liegt meist im Bereich von $0,1 \text{ mm s}^{-1}$ ^[88,195] bis $0,6 \text{ mm s}^{-1}$ ^[196]. Große Unterschiede lassen sich bei den Bedingungen finden, unter denen das Eis erzeugt wird, von 30 min bei -10°C ^[190] oder -35°C ^[191,197] bis zu 24 h bei -18°C ^[88]. Die Werte für die Scherspannung werden meist als Mittelwert aus 3-6 unabhängigen Messungen mit Abweichungen $\leq 15\%$ angegeben^[88,173,186]. Wird die Scherspannung bis zu 20 mal nacheinander an der gleichen Probe bestimmt, kann die Langlebig-

keit der Anti-Eis-Eigenschaften der Oberfläche getestet werden^[182,193]. Eher technische Kennwerte liefern das Wegblasen von Eistropfen im Windkanal bei hohen Windgeschwindigkeiten^[198], das Vereisen von Rotorblättern in Kältekammern^[173] oder das Abprallen von gefrierendem Regen auf unterkühlten Oberflächen bei -10 °C ^[188,199]. Je nachdem, wie weit die Krafteinleitung beim Abscheren von der Eis-Substrat-Grenzfläche entfernt ist, stellen sich stark unterschiedliche Spannungszustände an der Grenzfläche ein. Aus diesem Grund lassen sich die mit den verschiedenen Messmethoden oder bei verschiedenen Geometrien ermittelten Scherspannungen nicht quantitativ vergleichen. Um dieses Problem zu umgehen, wird oft der sogenannte ARF (*adhesion reduction factor*)^[184] genutzt. Zur Ermittlung dieses Kennwertes wird die Eisadhäsion auf einer beliebigen (beschichteten) Oberflächen mit der Eisadhäsion auf einer polierten Aluminiumoberfläche ins Verhältnis setzt. Für PTFE (Teflon) ist der ARF beispielsweise ~ 5 und für Wearalon (Epoxy und Silikone) bei ~ 12 . PDMS zeigt eine außergewöhnlich geringe Eisadhäsion, jedoch auch sehr schlechte mechanische Eigenschaften und ist damit nicht standhaft gegen Erosion^[192]. Erst ein ARF von über 100 ist laut Laforte et al. eine hinreichende Bedingung dafür, dass sich bei gefrierendem Regen bei -1 °C und bei schräg gestellten Substraten dauerhaft kein Eis akkumuliert^[186]. Diese Bedingung erfüllen bisher nur superhydrophobe schmiermittelbasierte Beschichtungen, deren Widerstand gegen Abrieb und damit deren Langlebigkeit für eine reale Anwendung bisher nicht gegeben ist^[186]. Für das Anwendungsszenario gefrierender Regen kann auch der ACCRF (*accumulation reduction factor*) alternativ zum ARF angegeben werden. Diese Kennzahl korreliert häufig mit dem ARF, gibt jedoch das Verhältnis der angehäuften Eismassen auf schrägen (beschichteten) Oberflächen bei 45° oder 80° Neigungswinkel und verschiedenen Umgebungsbedingungen im Vergleich zu unbeschichteten Aluminiumoberflächen an.

Von Golovin and Tuteja wird eine Scherspannung von unter 12 kPa ^[200] als notwendig angegeben, damit sich Eis unter seinem Eigengewicht ohne äußere Krafteinwirkung von einer schrägen Oberfläche löst. Die bisher minimal erreichbaren Scherspannungen liegen bei den meisten Polymerbeschichtungen jedoch im Bereich von 150 kPa bis 300 kPa ^[200].

2.3.4.2. QLL-Theorie

Die Existenz eines *quasi-liquid-layers* (QLL) ist schon länger für die Grenzfläche von Eis zur umgebenden Luft bekannt, darunter versteht man eine dünne Schicht von Wassermolekülen, deren Eigenschaften mehr denen der flüssigen als der festen Phase von Wasser ähneln^[201]. Viele Merkmale der Eisadhäsion lassen sich zufriedenstellend erklären, wenn die Existenz eines solchen QLL auch für die Grenzfläche zwischen Substrat und Eis angenommen wird. Guerin et al.^[188] entwickelten unter Annahme dieses Gleitfilms (Gl. 2.11) eine Gleichung zur Berechnung der Adhäsionsspannung τ_{ad} von aufprallenden und gefrierenden Tropfen auf unterschiedlichen Oberflächen unter Berücksichtigung der Prozess-

und Substrateigenschaften. Hierbei ist R_{Sm} der mittlere Abstand von Rauheitsspitzen der Oberfläche, R_a die mittlere Rauheit (gemessen mit einem Surtronic 25 von Taylor-Hobson), t_n ist die mittlere Dauer bis ein Tropfen gefriert, nachdem er mit der Oberfläche konstanter Unterkühlung in Kontakt gekommen ist, MVD der mittlere Durchmesser des auftreffenden Tropfens, V_A die Aufprallgeschwindigkeit, γ die Oberflächenspannung des unterkühlten Wassers², H die Dicke des QLL³, θ_i der Meniskuswinkel zwischen dem QLL und Eis (hier als 0° und somit ideale Benetzung angenommen) und θ_a der Meniskuswinkel zwischen dem QLL und dem Substrat (als Kontaktwinkel extern bestimmt und als temperaturunabhängig angenommen).

$$\tau_{ad} = \frac{2R_{Sm}R_a\gamma(\cos\theta_i + \cos\theta_s)}{MVD \cdot V_A \cdot t_n \cdot H} \quad (2.11)$$

Somit führt beispielsweise eine hohe Rauheit zu stärker adhätierendem Eis und eine größere Aufprallgeschwindigkeit zu einer geringeren Adhäsion. Der QLL wird in der Literatur abweichend auch als *liquid-like-layer* (LLL), Grenzflächengleitschicht, *liquid interface layer*, wässriger Gleitfilm, *lubricating interfacial layer* oder *premelting layer* bezeichnet.

2.3.4.3. Einflussfaktoren auf die Eisadhäsion

In der Literatur wurde bereits eine Vielzahl von Einflussfaktoren auf die Adhäsion von Eis auf verschiedenen Oberflächen untersucht, immer mit dem Ziel, eine Oberfläche bzw. Beschichtung mit möglichst geringer Eisadhäsion zu entwickeln. Die Ergebnisse sind in Tab. 2.3 zusammengefasst. In dieser Tabelle bedeutet ++ erneut, dass es einen starken, + einen mittleren, -- einen vernachlässigbaren Effekt des jeweiligen Einflussfaktors auf die Eisadhäsion gibt und +--, dass keine eindeutige Tendenz in der Literatur zu finden ist. Die farbig gefüllten Kreise in der zweiten Spalte sollen wie in Tab. 2.2 die Veränderung der Eisadhäsion andeuten, die eine Erhöhung des jeweiligen Einflussfaktors nach sich zieht. Nimmt die Eisadhäsion zu, wird der Einflussfaktor mit ● gekennzeichnet, nimmt sie ab, dann mit ●. Befindet sich ein ● neben dem Einflussfaktor, hat dieser keinen Effekt auf die Größe der Eisadhäsion oder die Angaben in der Literatur zur Einflussrichtung gehen stark auseinander.

²abgeschätzt über $\gamma = -0,17 \cdot T_a + 76,15$ mit T_a als Umgebungstemperatur

³abgeschätzt über $H = a - b \log(T_f - T_a)$ mit $a = 32$ nm und $b = 21$ nm

Tabelle 2.3.: Einflussfaktoren auf die Eisadhäsion von Oberflächenbeschichtungen

Thermodynamik/ äußere globale Faktoren		
++	● Messtemperatur	Bei geringen Unterkühlungen unter dem Gefrierpunkt können Eisvolumina unter geringem Kraftaufwand auf Oberflächen gleiten. Wird die Messtemperatur verringert, kommt es vorrangig zu einem schlagartigen adhäsiven Versagen und je nach Rauheit der Oberfläche bei noch kälteren Temperaturen schließlich zum kohäsiven Versagen im Eis unter erhöhtem Kraftaufwand ^[183,191,197] . Bei welchen genauen Temperaturbereichen der jeweilige Mechanismus zum Tragen kommt, ist von den Eigenschaften der Oberfläche und der wässrigen Phase bestimmt. Oft gibt es im Bereich des Gleitens und des kohäsiven Versagens Zwischenplateaubereiche, in denen die Temperatur keinen Einfluss hat ^[173,202] . Diese Temperaturabhängigkeit wird mit der Abnahme der Dicke des QLL bei tieferen Temperaturen erklärt ^[188] .
+	● Vorschubgeschwindigkeit	Auf rigiden Substraten wie Aluminium hat die Vorschubgeschwindigkeit (zwischen $0,5 \text{ mm s}^{-1}$ und $1,5 \text{ mm s}^{-1}$) keinen Einfluss auf die Eisadhäsion ^[202] . Nur bei flexiblen Schichten wie z.B. Silikon nimmt die Adhäsionskraft mit steigender Verformungsgeschwindigkeit leicht zu ^[192] .
+	● Abstand zwischen Oberfläche und Krafteinleitung	Je weiter entfernt von der Substrat-Eis-Grenzfläche die Kraft im <i>pusher test</i> am Eis angreift, umso größer wird das Drehmoment. Es kommt nicht mehr allein zu Scherkräften und die gemessene Eisadhäsion wird kleiner, ausgelöst durch den veränderten nun mehrachsigen Versagensmechanismus ^[203] .
+	● Untergrundbewegung	Das Enteisen mithilfe von Vibrationen ist eine verbreitete aktive Anti-Eis Strategie ^[4,79,80] . Flüssigkeitsgefüllte Hohlräume in einer flexiblen Matrix, deren Füllung später als das auf der Oberfläche anhaftende Wasser und unter Volumenzunahme gefriert, können zum Abstoßen adhärierter Eisschichten durch die sich bewegende Oberfläche führen ^[204] .

++ ● Wiederholungs-
zyklen

Vor allem bei den schmiermittelbasierten Anti-Adhäsions-Oberflächen kommt es beim wiederholten Enteisen zu einem Verlust von Teilen der Beschichtung, wodurch die Adhäsion nach 10-20 fachem Enteisen wieder auf Werte der Polymerbeschichtungen ohne Schmiermittel ansteigt^[186,205]. Oberflächen mit Reservoirfunktion können die gute Funktionalität etwas länger aufrecht erhalten^[199]. Auch (polymerbasierte) nanostrukturierte superhydrophobe Oberflächen zeigen nur zu Beginn gute anti-adhäsive Eigenschaften, mit mehrfachem Enteisen steigt die KWH sowie die Eisadhäsion^[86,193,206], was einem dauerhaften Einsatz dieser Oberflächen entgegensteht.

Fest-Flüssig-Grenzfläche

+– ● Kontaktwinkel,
Benetzung

Superhydrophobe Oberflächen standen lange im Fokus der Forschung, da vermutet wurde, dass wasserabweisende Oberflächen auch gute eisabweisende Eigenschaften zeigen^[86,185,207,208]. Hohe Kontaktwinkel allein korrelieren jedoch nicht mit einer geringen Wasser-, bzw. Eisadhäsion. Es lassen sich Oberflächen finden, die zwar einen Kontaktwinkel $\geq 150^\circ$, jedoch auch sehr hohe Kontaktwinkelhysteresen aufweisen und damit stark adhätierend auf flüssiges Wasser wirken (der sogenannte *rose petal effect*^[209]). Die Korrelation zwischen niedriger Oberflächenenergie und geringer Eisadhäsion, wie sie in Gl. 2.10 und 2.11^[188] dargestellt ist, besteht nur für vergleichbar glatte Oberflächen^[137,181,182,194,196]. Allein durch eine optimierte Oberflächenenergie (PDMS, PTFE oder unpolare Polymere wie PS und PE) liegt der maximale Kontaktwinkel jedoch bei 115° ^[87]. Es gibt zudem widersprüchliche Berichte, dass glatte, hydrophile Oberflächen die geringste Eisadhäsion zeigen^[179,210]. Superhydrophile und superhydrophobe Oberflächen sind nur über eine zusätzliche Strukturierung der Oberflächen erreichbar, jedoch können diese Rauheiten zu einer stark erhöhten Eisadhäsion führen, wenn das eingeschlossene Luftpilster und damit die *Cassie-Baxter* Benetzung nicht aufrecht erhalten werden kann^[202]. Zudem kann aus einer Messung des Kontaktwinkels bei Raumtemperatur nicht auf die Benetzung mit Wasser bei niedrigeren Temperaturen geschlossen werden^[137].

- | | |
|--|---|
| + ● Kontaktwinkel-
hysterese
(KWH) | Laut Meuler et al. korreliert die Adhäsion von Eis auf Oberflächen mit der Adhäsionsarbeit von Wasser und damit dem Rückzugswinkel bei der dynamischen Kontaktwinkelmessung ^[87,182] . Diese Korrelation zwischen der KHW gilt zwar für eine deutlich größere Zahl an Oberflächen im Vergleich zur Korrelation mit dem statischen Kontaktwinkel ^[185,192,211,212] , ist jedoch laut He et al. nur für Eisadhäsionen $\geq 60 \text{ kPa}$ ^[88] zulässig. Während des Abkühlens ändert sich zudem die KWH der noch flüssigen Tropfen, beispielsweise vergrößert sich der <i>sliding-off</i> -Winkel auf superhydrophoben Al-Oberflächen von $\leq 10^\circ$ bei RT auf $\geq 45^\circ$ bei -10°C ^[200] . |
| ++ ● Schmiermittel,
Zusätze | Da Schmiermittel meist eine stark minimierende Eisadhäsion zeigen, werden bei vielen Anti-Adhäsions-Strategien gefrierpunktsenkende Substanzen oder Schmiermittel zur Beschichtungsmatrix hinzugegeben ^[181,186] . Bei porösen Werkstoffen, die mit fluorierten Schmiermitteln, Silikonen oder hydrophilen Flüssigkeiten gefüllt sind, spricht man auch von SLIPS (<i>slippery liquid-infused porous surfaces</i>) ^[170,196,213,214] . Öle oder andere Schmiermittel können auch direkt feinverteilt den Polymeren der Beschichtung zugegeben werden, die dadurch an Vernetzung und Dichte verlieren, aber mit steigendem Ölgehalt geringere Eisadhäsion zeigen ^[200] . Generell verringern hydrophile Schmiermittel die Eisadhäsion stärker als hydrophobe ^[112] . |
| + ● Oberflächenladung | Petrenko konnte eine geringere Adhäsion von Salzwasser zeigen, wenn an die Oberfläche eine Spannung angelegt wird ^[3,215] . |

Wässrige Phase

- | | |
|--|--|
| + ● Ionengehalt der
wässrigen Phase | Ein erhöhter Salzgehalt der wässrigen Phase verringert die Eisadhäsion. Makkonen erklärt dies mit dispers verteilten eingeschlossenen Brine-Volumina, die dadurch die Kontaktfläche zum Substrat verringern ^[216] . Chernyy et al. konnten zeigen, dass die Eisadhäsion auf hydrophilen und superhydrophilen Polyelektrolyten stark von der Anwesenheit verschiedener Ionen beeinflusst wird. Eine hohe Konzentration von Li^+ und Ag^+ sowie SO_4^- und Cl^- Ionen im QLL führte zu einer Abnahme der Eisadhäsion um bis zu 80% bei -10°C . Hingegen können mehrfach geladene Ionen wie Ca^{2+} und La^{3+} , aber auch die Anwesenheit von H^+ einen adhäsionserhöhenden oder gar keinen Effekt haben. Die Wirkung von Ionen auf die Ausbildung des QLL folgt somit einer lyotropen (<i>Hofmeister</i> -)Reihe ^[190] . |
|--|--|

+- ● Eisdichte	Die Temperatur bei der Eis auf Oberflächen entsteht, beeinflusst die Dichte und Festigkeit des gebildeten Eises und damit sowohl die Adhäsionskraft ^[206] , als auch die notwendige Kraft bis zum kohäsiven Versagen ^[173] . Laut Erbil adhärirt Klareis stärker an Oberflächen, als Raueis ^[196] . Rønneberg et al. fanden die genau gegenteilige Tendenz ^[187] .
Substrateigenschaften	
-- ● Härte, Flexibilität	Laut He et al. besteht keine Korrelation zwischen der Härte eines Werkstoffes und der Eisadhäsion ^[88] , jedoch berichten Irajizad et al. von einer allgemein geringen Eisadhäsion auf Elastomeren. Je flexibler diese sind, umso eher entsteht an der Substrat-Eis-Grenzfläche ein mehrachsiger Spannungszustand, der das Abscheren des Eises erleichtert ^[217] .
+ ● Bindungstyp (Polymer, Metall, Keramik)	Generell zeigt Eis auf Polymeroberflächen eine deutlich geringere Adhäsion als auf Metall- oder Glasoberflächen ^[88,188,189,200] . Dies wird unter anderem mit den Thermospannungen durch die größeren Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten erklärt ^[195] .
++ ● Rauheit, Defekte, Textur	Raue/texturierte Oberflächen zeigen (vor allem bei <i>Wenzel</i> -Benetzung) eine höhere Eisadhäsion im Vergleich zu glatten Oberflächen unabhängig von der gewählten Testmethode. Dies wird mit der größeren Kontaktfläche durch die ausgefüllten Zwischenräume der Rauheitsspitzen erklärt ^[173,192,202,206] . Kann die Kontaktfläche zwischen Eis und einer rauen und damit superhydrophober Oberfläche durch <i>Cassie-Baxter</i> -Benetzung jedoch minimiert werden, verringert dies die Eisadhäsion deutlich ^[208,213] . Der Übergang von <i>Cassie-Baxter</i> zu <i>Wenzel</i> -Benetzung kann auftreten, wenn sich die Tropfengröße (durch Verdunstung) verkleinert, es zu hoher Luftfeuchtigkeit und damit Kondensation in den Kavitäten kommt, oder beim Aufprallen von Tropfen mit hoher Geschwindigkeit ^[185,194,213,218,219] .
+ ● Wasseraufnahme- vermögen des Substrates	Hygroskopische oder hydrophile Polymere unterstützen die Bildung des QLL durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zur flüssigen Phase ^[118,189,198] . Eine hohe Wasseraufnahme kann die Haltbarkeit von Beschichtungen jedoch auch verringern ^[217] .

Durch die Vielzahl der Einflussfaktoren kommt es bei den in der Literatur berichteten Werten zu großen Unterschieden. Work and Lian fanden beispielsweise für das am häufigsten genutzte Referenzmaterial Aluminium eine Standardabweichung der Literaturwerte

von 24.5%^[183], vermutlich verursacht durch die unterschiedliche Messmethodik und Umgebungsbedingungen, unterschiedliche Legierungen, Oberflächenbehandlungen und Lagerungsbedingungen der Al-Proben. Beispielsweise können Eigenspannungen, die Gleichmäßigkeit und Geschwindigkeit der Krafteinleitung, sowie die Umgebungsfeuchte zu großen Schwankungen der Werte führen und damit mögliche Trends verschleiern^[183]. Vor allem bei Messungen mit entionisiertem Wasser spielt auch die genaue Grenzflächentemperatur eine entscheidende Rolle^[220].

Verbesserungen durch neu entwickelte Beschichtungen lassen sich bei stark schwankenden Werten schwerer bewerten^[173] und Effekte durch unterschiedliche Oberflächeneigenschaften deutlich schwerer trennen. Eine Standardisierung der Eisadhäsionsmessung ist daher dringend notwendig^[74,183,217]. Rønneberg et al. schlagen als Standardtest einen horizontalen Schertest bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 80% RH vor, mit einer Geschwindigkeit der Krafteinleitung von $0,5\text{ mm s}^{-1}$, einer Entfernung der Krafteinleitung von der Oberfläche von 1 mm, der Höhe des Eisvolumens von 1 cm, einer Kontaktfläche von 1 cm^2 und einer Gefrierzeit von 2 h. Die so erzielten Ergebnisse sollten weiterhin mit Messungen auf Al als Referenzmaterial ins Verhältnis gesetzt werden^[74]. Zusätzlich sollten wenn möglich die horizontale Richtung der Krafteinleitung, der mechanische Spannungszustand an der Grenzfläche, die Abkühlrate bei der Eiserzeugung, die Gefriertemperatur, Gefrierzeit, die Wartezeit zwischen der Eisherstellung und dem Adhäsionsversuch sowie die Eisdichte kontrolliert und konstant gehalten werden. Auch bei einer Kontrolle all dieser Faktoren ist bei Eisadhäsionsversuchen mit Schwankungen der Adhäsionswerte um $\pm 20\%$ zu rechnen^[74,187], aus diesem Grund sollte eine möglichst große Anzahl von Versuchen auf der gleichen Oberfläche durchgeführt werden.

Bisher zeigen Elastomere sowie schmierungsmittelgefüllte oder nanostrukturierte superhydrophobe Oberflächen in Labor-Eisadhäsions-Versuchen die geringste Eisadhäsion, jedoch verlieren diese beim mehrfachen Enteisen oft schnell ihre Funktionalität. Keine der vorgestellten Möglichkeiten bietet somit eine alleinig wirksame Lösung für alle atmosphärischen Bedingungen und Anwendungsfälle^[213]. Es wird in Zukunft daher stärker im Fokus stehen, wie man bisher entwickelte Lösungen mit den aktiven Strategien (Heizen, Aktorsysteme oder der Einsatz von Chemikalien) kombinieren kann, um deren Kosten-, Energie- und Chemikalienaufwand zu minimieren^[182].

2.4. Pyroelektrika in wässrigen Medien

Piezo-, Pyro- und Ferroelektrika werden für die meisten Anwendungen mit Elektroden bedampft und zur Motorsteuerung, als IR-Detektoren oder Speichermedien in geschlossenen Systemen oder mit Atmosphärenkontakt betrieben. Inwiefern diese elektroaktiven Materialien auch einen Einfluss auf ein angrenzendes wässriges Medium haben können, ist

bisher nur wenig untersucht. Ohne eine Polarisationsbehandlung zerfallen Ferroelektrika beim Unterschreiten der Curietemperatur T_c in entgegengesetzt polarisierte Domänen (Abb. 2.5 Mitte), durch Anlegen eines ausreichend hohen äußeren elektrischen Feldes ($E > E_c$) können die Dipole der spontanen Polarisation gezielt ausgerichtet werden, der Verlauf der Polarisation über dem elektrischen Feld beschreibt eine Hysterese. Aufgrund der Symmetrieunterbrechung der spontanen Polarisation $\vec{P}_s$ kommt es an den zwei gegenüberliegenden Grenzflächen, die senkrecht zur Richtung des äußeren elektrischen Polarisationsfeld liegen, zur Ausbildung gebundener Ladungen^[13]. Ähnlich wie bei Halbleiteroberflächen kann es zudem zu Bandverbiegungen des Leitungs- und Valenzbandes kommen, was zum Anhäufen zusätzlicher Elektronen oder Löcher an der Oberfläche führen kann^[221].

Um diesen energetisch ungünstigen Zustand abzubauen, kommt es zur Bildung von 180° Domänen, zum atomaren Umbau der Materialoberfläche (durch Bewegung freier Ladungsträger, Vakanzen oder Sauerstoffspezies), zur Kompensation durch externe Ladungen aus metallischen Elektroden und/oder zur Adsorption polarer Spezies aus der umgebenden Atmosphäre. Segura et al. konnten zeigen, dass eine vollständige Abschirmung frisch polarisierter Ferroelektrika in Umgebungen mit endlicher Luftfeuchtigkeit nach spätestens 30 min bis 60 min durch die Adsorption polarer Spezies aus der Luft abgeschlossen ist^[14]. Werden Ferroelektrika direkt nach einer Polarisation in Kontakt mit einer wässrigen Phase gebracht, oder während der Anwendung erneut im elektrischen Feld umpolarisiert, verläuft der Energieabbau des Depolarisationsfeldes bevorzugt über die Adsorption von Ionen, orientierten Wassermolekülen oder anderer polarer Spezies aus der wässrigen Phase.

Die Oberflächenladung ferroelektrischer Materialien ergibt sich insgesamt als Summe der Oberflächenladung der (meistens oxidischen) Materialien (im Bereich von $10^3 \mu\text{C m}^{-2}$), sowie der durch die Polarisation induzierten Ladungen, die beispielsweise bei PZT bis zu $3 \cdot 10^5 \mu\text{C m}^{-2}$ betragen können^[222]. Diese Oberflächenladungen können zu einer veränderten Oberflächenchemie führen und die Adsorption von Wassermolekülen und Ionen in der EDL (je nach vorheriger Polarisationsrichtung des Ferroelektrikums) beeinflussen^[14,223]. Durch erneutes Umpolarisieren kann diese Wirkung zudem reversibel moduliert werden^[224]. Dass ein Umpolarisieren von Ferroelektrika sogar im Elektrolytkontakt möglich sein kann, konnten Toss et al. mittels Stromdichte-Potential-Kurven zeigen. Hierfür wurden dünne Schichten aus P(VDF-TrFE) mit nur einer Bodenelektrode in direktem Kontakt mit einem Elektrolyten durch eine zweite Drahtelektrode im Elektrolyt über mehrere kurze Strompulse umpolarisiert^[225]. Auf der linken Seite in Abb. 2.5 ist die Wirkung unpolarisierter (in 180° Domänen zerfallener) Ferroelektrika oben, sowie die Wirkung eines frisch polarisierten Ferroelektrikums auf die Ionenanhäufung in der EDL der angrenzenden wässrigen Phase (links unten) schematisch dargestellt.

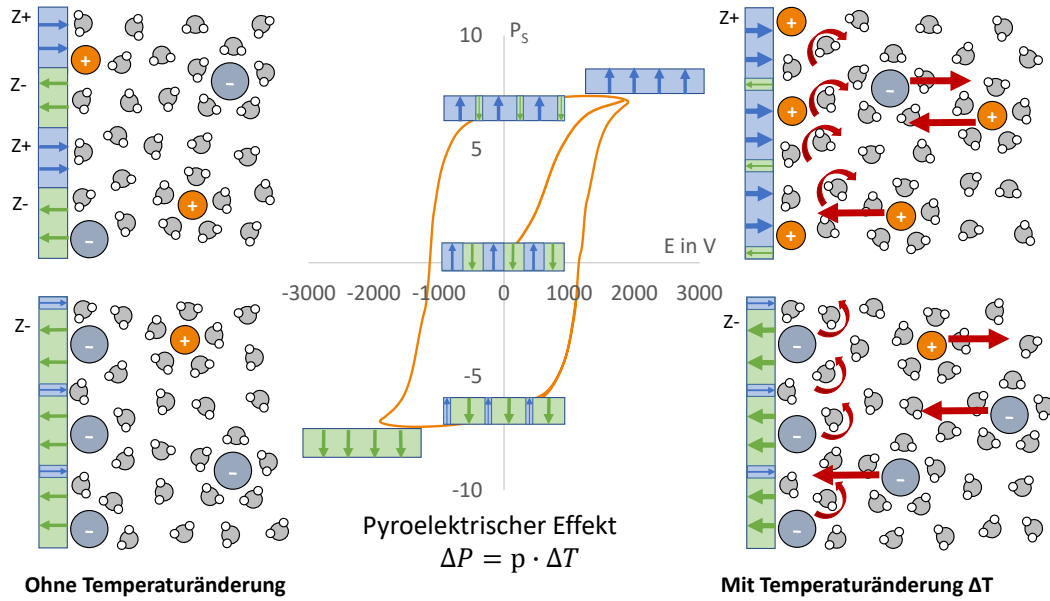


Abbildung 2.5.: Pyroelektrische Hysterese und Wirkung pyroelektrischer Oberflächen in wässrigen Medien mit und ohne Temperaturänderung ΔT

Eine Möglichkeit, die Ausbildung der EDL kurzfristig und ohne das Anlegen elektrischer Felder zu modulieren, ist die Ausnutzung des pyroelektrischen Effekts, den auch alle Ferroelektrika zeigen (Abb. 2.1a). Durch eine Temperaturänderung kommt es auch bei vollständig kompensierten Oberflächen durch die Änderung von $\vec{P}_s$ zu einer Störung des Ladungsgleichgewichts an der Fest-Flüssig-Grenzfläche und einer erneuten Bildung geladener Oberflächen^[226,227], wie es in Abb. 2.5 auf der rechten Seite schematisch dargestellt ist. Die Konsequenz ist eine kurzzeitige positive oder negative Nettoladung der Grenzfläche und damit die Ausbildung kurzzeitig hoher Felder in der EDL. Diese werden wiederum durch einen Umbau im Material selbst oder durch erneute Adsorption/Desorption polarer Spezies abgebaut.

Durch thermisches Zyklieren von PZT in Abhängigkeit der umgebenden Luftfeuchtigkeit kann es sogar zu einer Überkompensation und damit Ausbildung einer entgegengesetzten Oberflächenladung kommen^[14]. Simulationen über *ab initio* DFT-Berechnungen an LN zeigen einen Einfluss der Oberflächenladung auf die Adsorptionsenergie, Bindungskonfiguration und molekulare Beweglichkeit angrenzender Wassermoleküle. Hier ist jedoch zu beachten, dass die berechnete Wirkung durch pyroelektrisch generierte Oberflächenladungen meist einen um Größenordnungen stärkeren Effekt vorhersagt, als er bisher experimentell beobachtet wurde^[228]. Es wird vermutet, dass es durch die Änderungen von $\vec{P}_s$ nicht allein zu einer Anpassung der EDL, sondern auch zu Änderungen der Festkörperoberfläche kommt, die in Simulationen bisher nicht berücksichtigt wurden.

2.4.1. Charakterisierungsmöglichkeiten

Erste Versuche die Wirkung pyro- und ferroelektrischer Oberflächen auf die Adsorption verschiedener Spezies aus der Umgebung zu charakterisieren, wurden mittels **thermischer Desorptionsspektroskopie** durchgeführt. Garra et al. konnte damit eine höhere Wasseradsorption an positiv polarisierten Oberflächen ferroelektrischer Einkristalle messen^[229]. Mittels der Desorptionsspektroskopie lässt sich zudem zeigen, dass polare Spezies wie Essigsäure und 2-Propanol stärker an positiv polarisierten LN Oberflächen adsorbieren, es jedoch keine Unterschiede zwischen der positiv und negativ polarisierten Seite bei der Adsorption unpolarer Spezies wie Dodekan gibt. Durch den pyroelektrischen Effekt ist die Desorption zudem abhängig von der Aufheizgeschwindigkeit^[20].

Eine Weiterentwicklung der Rasterkraftmikroskopie ist die sogenannte **Piezoresponse Force Microscopy (PFM)**. Durch eine AFM-Spitze in Kontakt mit einer ferro- und damit immer auch piezoelektrischen Oberfläche kommt es lokal zur Auslösung des piezoelektrischen Effekts und damit zur Bildung elektrischer Felder als Reaktion auf die mechanische Stimulation. Die PFM kann auch innerhalb eines wässrigen Mediums in Kontakt mit der Oberfläche durchgeführt werden. Durch die bessere Abschirmung der Oberflächenladungen in den wässrigen Medien lassen sich Domänen der Ferroelektrika sogar mit einer besseren lateralen Auflösung darstellen, als es bei Messungen unter trockenen Umgebungsbedingungen möglich ist^[230]. Die Oberfläche von P(VDF-TrFE) Schichten, besonders nach einer Wärmebehandlung oberhalb der Curietemperatur T_c , weist typischerweise eine körnige Struktur mit Durchmessern um die 100 nm bis 500 nm auf, die auch als „nanomesa“ bezeichnet werden. Mittels PFM-Messungen (im Vakuum) lässt sich zeigen, dass diese nanomesa im nicht polarisierten Zustand aus einer Vielzahl von Domänen mit Durchmessern von circa 30 nm bis 40 nm aufgebaut sind^[28], was der erwarteten Lamellendicke von P(VDF-TrFE) entspricht. Choi et al. konnten zeigen, dass die Oberflächenladung von polarisiertem P(VDF-TrFE) unter normalen Umgebungsbedingungen vorwiegend durch externe polare Spezies kompensiert ist, die sich mittels der Charge Gradient Microscopy (CGM), einer speziellen Form der Rastersondenmikroskopie (SPM), quantifizieren lassen^[231].

Bei der **Colloidal Probe Force Microscopy**, wie sie von Ferris et al.^[222] eingesetzt wird, ist eine AFM-Spitze in einem wässrigen Medium durch ein kugelförmiges Partikel ersetzt. Ein negativ geladenes Borosilikat-Partikel erfährt bei negativ polarisierten PZT-Schichten abstoßende und bei positiv geladenen PZT-Schichten anziehende Kräfte. Dieser Effekt ist nur messbar, wenn die Elektrode unter der PZT-Schicht isoliert ist. Wird die Elektrode geerdet, sodass die Gegenladungen abfließen können, zeigen sich nur Effekte wie bei unpolarisierten PZT-Proben. Unpolarisierte PZT-Schichten sind in neutralen Medien leicht positiv geladen. Auch über die spezifische Anlagerung kleiner Polymerpartikel (z.B. PS) an den unterschiedlich polarisierten Bereichen von PZT^[222]

und LN^[232], lässt sich die Wirkung auf die wässrige Phase indirekt zeigen. Laut Ferris et al. wird hier deutlich, dass die Wirkung von den unkompensierten Oberflächenladungen der frisch polarisierten Ferroelektrika herrührt. Zudem konnte gezeigt werden, dass die polarisationsrichtungs-abhängigen Unterschiede im Aufbau der EDL nur bei besonders glatten Proben überhaupt messbar sind. Die Rauheit muss hierfür unterhalb der Doppelschichtdicke (näherungsweise *Debye*-Länge, siehe Gl. 2.6) liegen^[222].

Strömungspotentialmessungen an positiv und negativ polarisierten LN-Oberflächen zeigen Unterschiede im Zetapotential bei frisch präparierten und polarisierten Oberflächen. Positiv polarisiertes LN hat ein leicht positiveres Zetapotential als negativ polarisierte Oberflächen, der pH_{IEP} ist um ca. 0,5 pH-Einheiten verschoben. Zu beachten ist jedoch, dass jede Reinigung der Oberflächen mit Aceton oder etwaige Verunreinigungen aus der Umgebung zu Schwankungen der Zetapotentialwerte führen können, die größer sind als der Unterschied zwischen positiv und negativ polarisierten frischen LN-Oberflächen. Dies kann unter Umständen sogar zu einer Trendumkehr führen^[233].

Inwiefern Wasser oder dissoziierte Wassermoleküle Bindungen zu Festkörperoberflächen eingehen, kann mittels spezieller **Photoelektronenspektroskopie** auch unter Nicht-Vakuum-Bedingungen untersucht werden. Ergebnisse von NAP-XPS-Messungen (*near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy*) an LN zeigen eine OH-Adsorption an, oder sogar einen Einbau von OH-Gruppen in die LN-Oberflächen, unabhängig von ihrer Lage zur äußeren Polarisationsrichtung im elektrischen Feld. Alle Oberflächen der LN-Einkristalle zeigen zudem eine hohe Affinität zu Wasser. Auf negativ geladenen z-cut LN-Oberflächen steigt jedoch die Adsorption von H₂O langsamer mit steigendem Umgebungsdruck im Vergleich zu positiv geladenen z-cut und neutralen y-cut Oberflächen. Die Messungen zeigen zudem, dass die Bedeckung mit H₂O und OH stärker von der Ionenbeweglichkeit auf der Oberfläche beeinflusst wird, als von der Polarisationsrichtung^[234]. Die sehr grenzflächen-sensitive Methode der **Summenfrequenzspektroskopie** (SFG) ist für Pyro- und Ferroelektrika nicht nutzbar. Da diese Materialien per Definition nicht zentrosymmetrisch sind, wird das SFG-Signal nicht erst an der Fest-Flüssig-Grenzfläche, sondern bereits beim Durchstrahlen des Materials generiert und enthält keinerlei Informationen über die Bindungen an der Grenzfläche.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Nachweis der Wirkung pyro- und ferroelektrischer Materialien auf eine angrenzende wässrige Phase mit einem hohen experimentellen Aufwand verbunden ist. Die Unterschiede zwischen den positiv und negativ polarisierten Oberflächen sind meist kleiner als mittels verschiedener Simulationsmethoden ermittelt und werden leicht von Störeffekten überschattet.

2.4.2. Anwendungsfelder

Mögliche Anwendungen für modulierbare geladene Oberflächen in wässrigen Medien reichen von der Sensorik und Katalyse über den Life Science Bereich, die Mikrofluidik bis hin zu Anti-Eis Oberflächen.

2.4.2.1. Sensorik und Katalyse

Bereits 1989 berichten Inoue et al. von einer 10-40 mal stärkeren H_2 -Produktion durch die Unterstützung des photoelektrischen Effekts durch positiv polarisierte PZT-Oberflächen im Vergleich zu negativen^[235]. Die mittels des piezo-, pyro- oder ferroelektrischen Effekts erzeugten elektrischen Felder unterstützten den photoelektrischen Effekt und ermöglichen so Anwendungen in der Wasserspaltung, bei der katalytischen Abscheidung von metallischen Nanopartikeln, bei der Abwasserreinigung und beim Ätzen^[221,236,237]. Der Effekt ist an Korn- oder Domänengrenzen verstärkt^[238]. Denkbar ist auch die Anwendung ferroelektrischer Dünnschichten (*ferroelectric thin films* FETFs) als Sensoren in wässrigen Medien mit der Fähigkeit, die Ausbildung der EDL sowie damit verbundene Grenzflächenkräfte zu kontrollieren^[222]. Neben der remanenten Polarisierung hat die Ionenstärke des wässrigen Mediums sowie die Oberflächenrauheit der Ferroelektrika einen entscheidenden Einfluss auf die Grenzflächenkräfte. Bei erhöhter Rauheit verringern sich die Kräfte deutlich. Sind die erzeugten elektrischen Felder jedoch groß genug, können sie je nach Vorzeichen zu kathodischen oder anodischen Vorgängen an der Grenzfläche führen^[221,237] und katalytische Prozesse beschleunigen. Auch von der Erzeugung freier Radikale an pyroelektrischen Oberflächen während einer Temperaturänderung wird berichtet^[239].

2.4.2.2. Life Science

Eine Erklärung dafür, wie der menschliche Körper den Umbau von Knochen als Reaktion auf eine mechanische Beanspruchung regelt, ist das Vorhandensein piezoelektrischer Bestandteile im natürlichen Knochen und deren Wirkung auf Osteoklasten und Osteoblasten. Betrachtet man die im menschlichen Körper vorhandenen Ionen, so werden negativ polarisierte Oberflächen sehr wahrscheinlich durch eine Anhäufung von Ca^{2+} und Mg^{2+} -Ionen und negativ polarisierte Oberflächen durch HPO_4^{2-} sowie HCO_3^- -Ionen kompensiert, was wiederum einen Einfluss auf das Zellverhalten an der Oberfläche haben kann^[240]. Die Oberflächenladungen beeinflussen zudem die Adsorption bestimmter Proteine und damit die Zellbeweglichkeit und -morphologie^[233]. Kollagenfibrillen sind nachweislich piezoelektrisch, es wird daher davon ausgegangen, dass elektroaktive Materialien und Beschichtungen das Einwachsen von Knochenimplantaten verbessern können^[241].

Die meisten *in vitro* Untersuchungen, die in der Literatur zu finden sind, wurden ohne mechanische Beanspruchung durchgeführt. Gefundene Unterschiede können demzufolge nur auf eine remanente (ferroelektrische) Oberflächenladung zurückgeführt werden. Auf positiv und negativ polarisiertem z-cut LN konnte eine erhöhte Proliferationsrate und verbesserte Osteoblastwirksamkeit durch Mineralbildung nachgewiesen werden, im Vergleich zu unpolaren x-cut LN-Oberflächen und einer Deckglas-Referenz^[240]. Es wurden jedoch bei einigen Studien kaum Unterschiede zwischen elektroaktiven und nicht-aktiven Materialien gefunden, die remanenten Oberflächenladungen scheinen entweder bereits vor dem Versuch durch äußere geladene Spezies kompensiert zu sein, oder die geladenen Oberflächen haben keine signifikante Wirkung auf das Zellverhalten^[233]. Wurde neben der remanenten Polarisierung zusätzlich eine mechanische Belastung der Materialien realisiert, verbesserte sich üblicherweise das Einwachsen von Implantaten^[241].

Auch P(VDF-TrFE) wird aufgrund seiner piezoelektrischen Eigenschaften sowie seiner Bio^[242]- und Zytokompatibilität als mögliches Scaffold-Material getestet, da vermutet wird, dass die piezoelektrisch generierten Oberflächenladungen einen positiven Einfluss auf die Protein- und Zellanhaftung, sowie auf die Differenzierung von Stammzellen haben können^[243]. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist das gezielte Anhaften und enzymfreie Lösen von Zellen (Fibroblasten) aus den bei Zellversuchen standardmäßig genutzten Wellplates. Toss et al. konnten zeigen, dass durch mehrere kurze Pulse mit einer Spannung von -15 V Fibroblasten von der Oberfläche gelöst werden konnten^[42]. Hierfür wurde eine dünne P(VDF-TrFE)-Schicht auf eine Elektrode aufgebracht, die Gegenelektrode bildet ein Draht im Zellkulturmedium, die Zellen sind demnach nur im direkten Kontakt mit der P(VDF-TrFE) Oberfläche. Beim Umpolarisieren wird nur die Oberflächenladung verändert, es kommt zu keiner Ladungsübertragung zwischen P(VDF-TrFE) und dem Zellkulturmedium und somit nicht zu möglicherweise störenden elektrochemischen Reaktionen an der Grenzfläche^[42]. P(VDF-TrFE) eignet sich hierbei besonders als ferroelektrisches Material für die Interaktion mit lebenden Organismen, da es im Vergleich zu keramischen Einkristallen weich und flexibel ist und damit zudem für elektronische Sensoren und Aktoren im Kontakt mit biologischem Gewebe genutzt werden könnte^[225]. P(VDF-TrFE) Oberflächen ohne Polarisationspulse führen hierbei nur zu einer leicht geringeren Viabilität von Fibroblasten im Vergleich zu nicht-elektroaktiven Polystyrol-oberflächen^[42]. Von den in Tabelle 2.1 vorgestellten pyro- und ferroelektrischen Materialien werden vor allem BT^[241], LN^[240] und P(VDF-TrFE)^[42] als biokompatibel bewertet.

2.4.2.3. Selektive Benetzbarkeit und Mikrofluidik

In bestimmten Mustern polarisiertes PZT kann dazu genutzt werden, gezielt positiv oder negativ geladene Mikropartikel aus wässrigen Lösungen anzulagern, dies wäre zum Beispiel in *Lab-on-Chip*-Bauteilen von Vorteil^[222]. Selektive Benetzungsmuster auf pyro-

und ferroelektrischen Oberflächen sind bisher nur für LN unter der Verwendung verschiedener Öle beschrieben. Auf einem mittels Photolithographie und gezielter Polarisierung erzeugten Benetzungsmustern mit Durchmessern von $100\text{ }\mu\text{m}$ formen sich während des Abkühlens mit 20 K min^{-1} optische Mikrolinsen, deren Brennweite gezielt variiert werden kann^[226]. Auch lassen sich Öltropfen auf LN-Einkristallen gezielt mittels des sogenannten *Pyroelektrohydrodynamischen Dispensers* manipulieren, indem sie durch lokale Erwärmung mit einem Laser von unten an den polarisierten Einkristall gezogen und beim Abkühlen wieder abgesetzt werden^[227,244].

2.4.2.4. Anti-Eis Oberflächen

Bei Experimenten von Ehre et al. mit Wassertropfen, die auf positiv und negativ polarisierten Oberflächen von LT-Einkristallen kondensiert wurden, zeigte sich, dass die Tropfen auf den positiv polarisierten Oberflächen bei deutlich höheren Temperaturen vereisten, als auf den negativ geladenen Oberflächen^[1]. Diese Unterschiede zwischen den polarisierten Seiten waren nur messbar, wenn die Unterseite der Proben in der Kühlkammer im direkten Kontakt mit einem Kupferzylinder platziert war, nicht jedoch wenn die Proben auf einer isolierenden Zwischenschicht lagen. Die Autoren erklären diesen Effekt mit dem sich aufbauenden elektrischen Feld in den Wassertropfen durch die pyroelektrisch generierten Ladungen auf der Oberseite des Einkristalls und den umverteilten Ladungen im Kupferzylinder von der Gegenseite des Pyroelektrikums. Die Arbeitsgruppe forscht auch an polykristallinen AgI-Pellets, die während der Phasenumwandlung aus der kubischen in die tetragonale Phase in einem elektrischen Feld mit circa 17 V cm^{-1} polarisiert wurden^[178]. Die Proben wurden ebenfalls in einem leitfähigen Kupferzylinder platziert und mit 2 K min^{-1} vereist. Die positive Ag^+ Seite der gepressten polykristallinen AgI Pellets vereiste hierbei bei $-2,7^\circ\text{C}\pm 0,4$ und die negative I^- bei $-4,2^\circ\text{C}\pm 0,4$. Bei den Versuchen kondensiert Wasser durch gleichmäßiges Kühlen der Kristalle und die Vereisungstemperatur wird als Mittelwert aus 10 Wiederholungsmessungen bestimmt. Messungen mit Laser-Anregung bei Raumtemperatur führten zu messbaren Seebeck-Strömen gleichen Vorzeichens auf beiden Seiten des AgI Kristalls. Der pyroelektrische Koeffizient von AgI wurde von Curland et al. daher bei -100°C bestimmt, um den Einfluss des Seebeck-Effektes zu minimieren und wird mit $0,5\text{ }\mu\text{C m}^{-2}\text{ K}^{-1}$ angegeben. Er liegt damit um ca. 2 Größenordnungen unterhalb des pyroelektrischen Koeffizienten von PVDF (vgl. Tab. 2.1). Auch an D,L-Alanin als polarem Aminosäure-Kristall konnte von Mitarbeitern der gleichen Arbeitsgruppe ein pyroelektrischer Koeffizient von $1,5\text{ }\mu\text{C m}^{-2}\text{ K}^{-1}$ gemessen werden^[131]. Die Verschiebung der heterogenen Eiskeimbildung auf diesen Materialien um 2 bis 5 K zu höheren Temperaturen wird jedoch mit der Wirkung pyroelektrisch generierter elektrischer Felder in kleinsten Oberflächenspalten auf den Kristallflächen parallel zur Richtung der spontanen Polarisierung erklärt. Ob zudem

ein Unterschied zwischen der positiv und der negativ polarisierten Seiten des Aminosäure-Kristalls in der Gefrierverzögerung messbar war, wird nicht erwähnt.

Spitzner et al. konnten in Vereisungsversuchen mit 5-fachem Einfrieren von Wassertropfen zeigen, dass entionisiertes Wasser auf positiv geladenen P(VDF-TrFE)-Oberflächen bereits bei höheren Temperaturen gefriert als auf unpolarisierten und negativ polarisierten Oberflächen. Durch erneutes Umpolarisieren ließ sich das Vereisungsverhalten zudem reversibel schalten^[2]. Versuche von Goldberg et al. mit einer Abkühlrate von 1 K min^{-1} auf pyroelektrischen Einkristallen aus SBN, BT, LN und LT zeigen hingegen nur deutliche Unterschiede der Vereisungstemperaturen von Wassertropfen zwischen den verschiedenen Materialien, jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen den positiv und negativ polarisierten Seiten des jeweiligen Materials. Auch die zwischen den unterschiedlichen pyroelektrischen Einkristallen gefundenen Unterschiede der Vereisungstemperaturen korrelieren nicht mit den pyroelektrischen Koeffizienten der Werkstoffe^[99].

Peng et al. berichten von porösem und damit superhydrophoben PVDF-Beschichtungen für Windräder als Anti-Eis Beschichtung. Hierbei wurde jedoch eine mögliche pyroelektrische Wirkung nicht untersucht, sondern die Oberfläche allein auf einen möglichst hohen Kontaktwinkel von Wasser hin optimiert^[245].

3. Materialien und Methoden

3.1. Materialien

Als Substrat- und Vergleichsmaterial kamen Stahl- und Aluminiumbleche, Glas-Deckgläschen, Produktionsmuster von ENERCON-Windrädern, sowie Si-Wafer (Silicon Materials p/Bor $\langle 110 \rangle$ -orientiert und poliert) und Al-bedampfte Si-Wafer (200 nm Schichtdicke Al) der Probengröße 2 cm x 3 cm zum Einsatz. Die Metallbleche wurden stufenweise erst mit SiC Schleifpapier und anschließend mit Diamantsuspensionen mit einer finalen Größe von 1 μm poliert. Die verwendeten Substrate wurden vor einer Beschichtung im Ultraschallbad dreimal für je 10 min in Ethanol gereinigt und danach mittels Sauerstoffplasma (Plasma G440 von Technics Plasma Inc. Kirchheim, Deutschland) bei 100 W für 60 s aktiviert, um die Oberflächenenergie zu erhöhen und organische Reste zu entfernen. Zur Herstellung der Beschichtungslösungen für das Dip- und Spin-Coating wurde ein P(VDF-TrFE) Granulat mit einem Verhältnis von 70:30 der Comonomer-Einheiten PVDF und TrFE (Solvane 250 powder von Solvay) und Lösungsmittel mit 99.9 % Reinheit genutzt. Das P(VDF-TrFE) löst sich nicht in Wasser und Ethanol, jedoch gut in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Durch Variation des Masseanteils von P(VDF-TrFE) Bereich von $w = 0,1$ bis 8% in den Lösungsmitteln Tetrahydrofuran (THF), Butan-2-on (MEK) und Cyclohexanon (CH) konnte die Dicke der resultierenden Schicht reproduzierbar eingestellt werden. Wenn möglich, wurde das Granulat bei Raumtemperatur verarbeitet, nur bei schlechter Löslichkeit wurde die Beschichtungslösung auf maximal 60 °C erhitzt. Die charakteristischen Temperaturen des P(VDF-TrFE)-Granulats wurden mittels dynamischer Differenzwärmestromkalorimetrie (DSC) in einem DSC Q 2000 (TA Instruments) in hermetisch verschlossenen 20 μl Tsero Aluminiumtiegel unter N_2 -Atmosphäre ermittelt. Hierfür wurde die Temperatur mit je 2 K min^{-1} zwischen -80 °C (Haltezeit 5 min) und 150 °C (Haltezeit 0,5 min) variiert und aus den charakteristischen Merkmalen wie Schultern und Peaks im zweiten Heizzyklus die Glasübergangs-, Curie- und Schmelztemperatur des Copolymers ermittelt. Zur Verstärkung der Anti-Eis Eigenschaften wurde das Copolymer P(VDF-TrFE) mit einem von Frau Dr. Susanne Höhne im IPF Dresden e.V. entwickelten Polymer LEG1 in den Verhältnissen 95:5, 90:10 und 85:15 gemischt. Das Polymer LEG1 hat die Zusammensetzung $\text{P}(\text{MMA}_{87}\text{-b-}[\text{MMA}_{62}\text{-co-PEGMA}(22)_{12}])$, weist eine Molmasse von 28 000 g mol^{-1} auf und enthält $w = 46.9\%$ PEG-Seitenketten. Blendschichten aus P(VDF-TrFE) und LEG1 wurden hergestellt, indem entweder P(VDF-

TrFE) und LEG1 gemeinsam in einem Lösungsmittel gelöst und anschließend mittels Spin-Coating auf die Substrate aufgebracht wurden, oder indem die Polymere in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst und nacheinander aufgetragen wurden. Für Vergleichsmessungen an kommerziell erhältlichen Proben wurden bereits polarisierte und unpolarisierte P(VDF-TrFE)-Folien (Copolymer 62-019 70/30 mol-% von PIEZOTECH S.A.S) mit 9 µm Foliendicke und PVDF-Folien mit 10 µm Foliendicke genutzt. Die vom Hersteller angegebenen ferroelektrischen Hysteresekurven konnten in eigenen Versuchen gut reproduziert werden.

Aluminium ist eines der am häufigsten genutzten Referenzmaterialien bei der Bestimmung der erreichbaren Gefrierverzögerung und Eisadhäsion^[183,184]. Für die Vergleichsmessungen auf Aluminium wurde in dieser Arbeit ein 99,5 % reines Aluminiumblech stufenweise bis auf 1 µm poliert, für 10 min in entionisiertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt, mit Ethanol gespült und unter N₂ getrocknet. Für die pH-abhängigen Vereisungsversuche wurde eine $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ KCl-Grundlösung aus 2-fach entionisiertem Wasser genutzt und mit HCl und KOH auf den jeweilig gewünschten pH-Wert eingestellt.

3.2. Herstellung pyroelektrischer Beschichtungen

Polymere Pyroelektrika bieten den Vorteil, dass relativ einfache Beschichtungsverfahren genutzt werden können. In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl Spin- als auch Dip-Coating-Schichten (Verfahrensablauf siehe Abb. 3.1) aus P(VDF-TrFE) genutzt, um den Einfluss des genutzten Lösungsmittels, des Substrates, der Schichtdicke und Wärmebehandlung auf die Schichteigenschaften zu untersuchen.

Dip- und Spin-Coating Für das Dip-Coating (Tauchbeschichtung) stand eine Vorrichtung mit Schrittmotor zur Verfügung, welche die Proben nach 10 s in der Lösung mit einer definierten Ausziehgeschwindigkeit von $1,2 \text{ mm min}^{-1}$ senkrecht aus der Beschichtungslösung mit einem Polymer-Masseanteil von $w = 0,1$ bis 2% zieht. Um einen Dickengradienten über die Höhe der Beschichtung und die Ausbildung einer starken Tropfkante zu vermeiden, wurden die Proben direkt nach dem Dip-Coating in eine horizontale Position gebracht und getrocknet. Für die Herstellung der Spin-Coating-Beschichtungen (Schleuderbeschichtung) wurde zwischen 100 µl und 300 µl der Beschichtungslösung mit einem Masseanteil des P(VDF-TrFE) von $w = 0,1$ bis 8% im jeweiligen Lösungsmittel auf die Substrate pipettiert. Im Spin-Coater (PoloSpin 150i von SPS-Europe B. V., Putten, Niederlande im IPF Dresden e.V.) wurden die Proben anschließend mit 1000 r/min/s auf eine Maximalgeschwindigkeit von 2500 r/min beschleunigt. Die beiden Beschichtungs-technologien sind schematisch in Abb. 3.1 dargestellt. Nach der jeweiligen Beschichtung

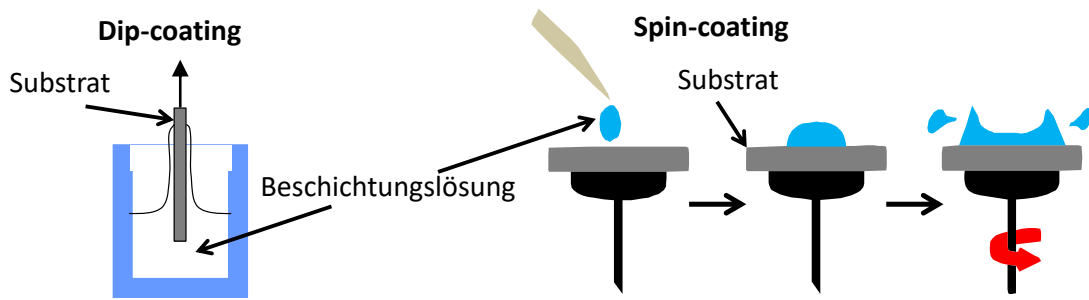


Abbildung 3.1.: Ablauf des Dip- und Spin-Coating zur Beschichtung der Substrate mit P(VDF-TrFE) gelöst in MEK, THF oder CH, Darstellungen von S. Höhe.

wurden alle Proben anschließend entweder in einem Vakuumtrockenschrank im IPF Dresden e.V. oder in einem Trockenofen (Binder GmbH) in der TU Dresden bei den angegebenen Temperaturen zwischen 70 °C und 150 °C für 1 h wärmebehandelt.

Polarisation Um P(VDF-TrFE) Beschichtungen ferroelektrisch zu polarisieren, muss innerhalb der Schicht das Koerzitivfeld E_c überschritten werden, welches für P(VDF-TrFE) zwischen 36 MV m^{-1} (bulk Material)^[42] und 120 MV m^{-1} ^[15] (60 nm Dünnschicht) liegt. Für die Polarisation im Ofen stand ein Hochspannungsgenerator mit $U_{HV} = \pm 10 \text{ kV}$, sowie eine Kondensatoranordnung (Abb. 3.2) zur Verfügung. Die Schichten wurden direkt nach der Temperaturbehandlung in der Hochtemperaturphase (bei $T = 140 \text{ °C}$) während des Abkühlens z^+ oder z^- polarisiert. Zwischen der Kapton-Isolierung der unteren Elektrode und der Beschichtung darf bei dieser Behandlung maximal ein Luftspalt von $63 \mu\text{m}$ sein, damit die Feldstärke innerhalb der Beschichtung die Mindestkoerzitivfeldstärke erreicht. Im Anhang B.3 ist die Berechnung der maximal zulässigen Luftspaltdicke im Detail aufgeführt, nur bei einem kleineren Luftspalt stellt sich ein zur Umkehr der Dipole ausreichend hohes Feld in der P(VDF-TrFE)-Beschichtung ein. Die Größe des während der Messung üblicherweise realisierten Luftspaltes lag zwischen 0,1 mm und 0,6 mm. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass bei den in dieser Arbeit durchgeführten Polarisationen im Hochspannungskondensator diese Luftspaltdicke wenn nur punktuell erreicht wurde und somit die P(VDF-TrFE) Schichten nach dieser Behandlung nicht homogen z^+ oder z^- polarisiert sind. Für Vergleichsmessungen wurden kommerzielle Folien (PVDF und P(VDF-TrFE) von PIEZOTECH) genutzt, die bereits vom Hersteller polarisiert sind. Um den Einfluss der Oberflächenmorphologie und der Polarisationsrichtung auf die Vereisung voneinander zu trennen, wurden $2 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ große Folienstücke mit Silberleitlack auf Stahlsubstraten befestigt und mittels aufgedrückter Elektroden im Hochfeld bei Raumtemperatur umpolarisiert. Es wurde hierfür die gleiche Messanordnung genutzt, die auch für die elektrische Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten P(VDF-TrFE)-Beschichtungen zum Einsatz kam (Abschnitt 3.3).

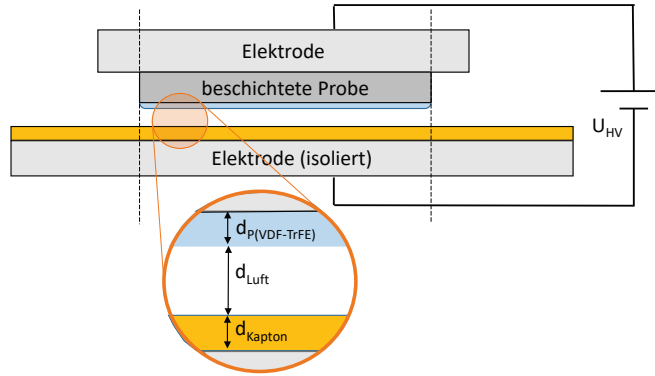


Abbildung 3.2.: Hochspannungskondensator zur Polarisierung der P(VDF-TrFE) Beschichtungen während der Abkühlung im Ofen

3.3. Schichtcharakterisierung

Für die Charakterisierung der Topographie und Morphologie der P(VDF-TrFE) Beschichtungen und Substrate, sowie für die Bestimmung der elektrischen und mechanischen Eigenschaften, standen unterschiedliche Charakterisierungsmöglichkeiten sowohl im IPF Dresden e.V., als auch im IfWW der TU Dresden zur Verfügung. Die jeweiligen Messbedingungen und Auswerteverfahren sind im Folgenden im Detail beschrieben.

AFM und REM Die Höhen- und Phasen-Rasterkraftaufnahmen der P(VDF-TrFE)-Beschichtungen sowie der Substrate wurden im Soft-Tapping-Modus an einem Dimension 3100 nanoScope IIIa und V (Veeco Instruments, In., USA) im IPF Dresden e.V. gemacht. Die hierfür genutzten Si-Kantilever hatten eine Federkonstante von circa 3 N m^{-1} , eine Resonanzfrequenz von 75 kHz und einen Spitzenradius kleiner als 10 nm. Die Rauheit wurde aus den Aufnahmen mit 10 μm Kantenlänge berechnet. Für die Elektronenmikroskopaufnahmen wurde ein Zeiss DSM 982 Gemini (1996 LEO Elektronenmikroskopie GmbH) mit einer niedrigen Beschleunigungsspannung von 1 kV und einem Inlens Detektor (Sekundärelektronen) genutzt.

Ellipsometrie Zur Bestimmung der Schichtdicke der P(VDF-TrFE) Beschichtungen stand ein Ellipsometer SE 402 (SENTECH Instruments GmbH, Berlin, Germany) im IPF Dresden e.V. zur Verfügung. Dieses Einwellenlängen-Gerät misst bei einer Wellenlänge von $\lambda = 633 \text{ nm}$ und einem Einfallswinkel von 70° . In dem zugrunde liegenden optischen Modell wurde für die native SiO_2 -Schicht ein Brechungsindex von $n_{\text{med}} = 1.4598$ und für die optischen Konstanten des Si-Substrates die Werte von Werner et al.^[246] genutzt. Die 200 nm dicke Aluminium-Schicht auf den Al-besputterten Si-Wafern wurde mittels spektroskopischer Ellipsometrie an einem M2000UI (Woollam Co., Inc., Lincoln NE, U.S.A.) charakterisiert und die ermittelten Werte $n_{\text{med}} = 1,0578$ sowie $k_{\text{med}} = 6,3744$ für das optische Modell aller Beschichtungen auf Al-besputterten Si-Wafern genutzt. Für

den Brechungsindex von P(VDF-TrFE) wurde mit der gleichen Methode ein Wert von $n_{med} = 1.43$ gemessen.

Statische und dynamische Kontaktwinkelmessung Sowohl die statische als auch die dynamische Kontaktwinkelmessung wurde an einem OCA15 EC (Dataphysics) und unter Zuhilfenahme der Auswertesoftware SCA20 durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurde bei der statischen Messung ein 5 μ l-Tropfen zweifach entionisierten Wassers auf die zu testende Oberfläche gebracht und der rechte und linke Kontaktwinkel mittels der Tangentenmethode bestimmt. Auf jeder Probe wurden mindestens 5 Einzelmessungen durchgeführt und zu einem Wert arithmetisch gemittelt. Bei der dynamischen Kontaktwinkelmessung wurde ein 5 μ l-Tropfen auf die Oberfläche vorgelegt, wobei die Kanüle im Tropfen verbleibt. Anschließend wird dieser Tropfen mit weiteren 5 μ l aufgefüllt, dieses Volumen für 2 s gehalten und anschließend 5 μ l wieder in die Kanüle gezogen. Der sogenannte Fortschreitewinkel Θ_{adv} (*advancing contact angle* ACA) ergibt sich während der Volumenzunahme und der Rückzugswinkel Θ_{rec} (*receding contact angle* RCE) während der Volumenabnahme des Tropfens. Die Differenz dieser beiden Werte wird als Kontaktwinkelhysterese $\Delta\Theta$ (CAH) bezeichnet. Für die pH-abhängigen Kontaktwinkelmessungen auf den polierten Aluminiumproben wurde statt entionisiertem Wasser eine $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ KCl-Messlösung genutzt, deren pH-Wert mithilfe von HCl bzw. KOH auf den gewünschten Wert eingestellt wurde. Wurde beim Verringern des Volumens kein Plateau erreicht, wird der Rückzugswinkel als Maximalwert angegeben, der wahre Wert würde sich erst bei weiterer Volumenabnahme einstellen und bei noch tieferen Werten liegen. Die Kontaktwinkelmessung bietet bei den in dieser Arbeit entwickelten P(VDF-TrFE)-Schichten zudem eine gute Möglichkeit, auch ohne eine aufwändige AFM-Charakterisierung die Oberflächenqualität zu beurteilen. Durch Defekte wie größere Poren, schlechte Benetzung und μ m-Heterogenitäten kann sich der Kontaktwinkel durch die erhöhte Rauheit um bis zu 30° vergrößern.

GIWAXS und XRR Die Polymerkettenorientierung und der Kristallinitätsindex der P(VDF-TrFE) Beschichtungen wurde mittels 1D- und 2D-Weitwinkelröntgenstreuung unter streifendem Einfall (GIWAXS) bestimmt. Für die 1D-GIWAXS Messung stand im IPF Dresden e.V. ein Röntgendiffraktometer 3003 Θ/Θ (GE Sensing & Inspection Technologies, Ahrensburg) mit monochromatischer $\text{CuK}\alpha$ Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, einem Soller Spaltkollimation mit 0,7° Abweichung und einem Glanzwinkel von 3,5° zur Verfügung. Die radiale Intensitätsverteilung wurde über einen 2Θ -Bereich von 15° bis 25° mit einer Schrittweite von $\Delta 2\Theta = 0,05^\circ$ für je $t = 20 \text{ s}$ gemessen. Zur Bestimmung des Kristallinitätsindex wurde nach Abzug des Untergrunds sowohl die Fläche unter dem kristallinen Peak, als auch die Fläche unter der amorphen Halo mittels einem Pseudo-Voigt Profil gefittet und ins Verhältnis gesetzt. Für die 2D-GIWAXS Messung unter streifendem Einfall wurde ein D8 DISCOVER (BRUKER-axs, Karlsruhe) mit mo-

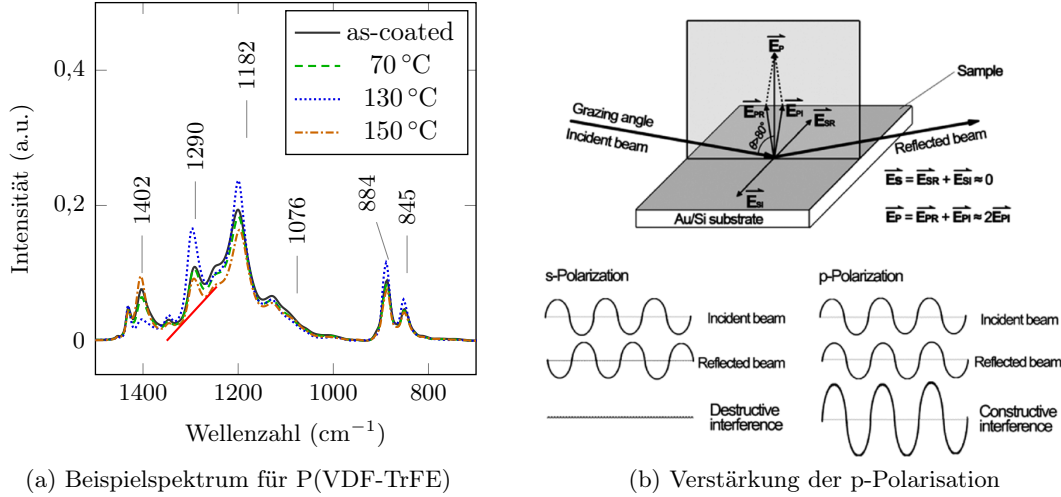


Abbildung 3.3.: a) IRRAS-Spektren gemessen bei RT an 140 nm dicken P(VDF-TrFE) Schichten nach SC ($w = 2\%$ in THF auf Al/Si-Substrat), direkt nach dem Beschichten und nach 1 h Wärmebehandlung bei den angegebenen Temperaturen; b) Verstärkung des p-polarisierten Anteils bei IRRAS unter streifendem Einfall $>80^\circ$ aus Guo et al. [248].

nochromatischer CuK_α Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ und einem Glanzwinkel von $5,5^\circ$ im IPF Dresden e.V. genutzt. Die azimuthale Verteilung der Intensität wurde im Winkelbereich von $\phi = -70^\circ$ bis 70° relativ zur Äquator-Richtung (senkrecht zum Substrat) mit einer Schrittweite von $\Delta\phi = 0,5^\circ$ bestimmt. Ausgehend von der FWHM (*full width at half maximum*) des Haupt-P(VDF-TrFE) Peaks (110)/(200) bei $2\Theta = 19,77^\circ$ wurde die relative Orientierung $O_{rel} = \frac{180^\circ - FWHM}{180^\circ}$ durch Integration des Signals über den gesamten Winkelbereich bestimmt. Der Grad der relativen Orientierung O_{rel} gibt dabei den Anteil der Orientierung des pseudo-hexagonalen Gitters der P(VDF-TrFE) Einheitszelle an, der parallel zum Substrat orientiert ist.

Die Röntgenreflektometriemessungen (XRR) wurden ebenfalls an einem D8 DISCOVER (Bruker, Deutschland) mit Göbel-Spiegel und CuK_α -Strahlung bei Raumtemperatur, jedoch an der TU BA Freiberg durchgeführt. Die gemessenen Reflektivitätskurven wurden mittels der frei verfügbaren software PyXRR [247] gefittet und die Dichte der Schicht aus dem Winkel der Totalreflektion Θ_c bestimmt. Für alle Röntgen-Methoden wurden ausschließlich Spin-Coating P(VDF-TrFE) Beschichtungen auf Si-Wafern genutzt, da die Rauheit der mit Al besputterten Si-Wafer für die Messungen zu hoch war.

IRRAS Die Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) wurde bei Raumtemperatur unter Vakuum mit einem Vertex 80v Spektrometer (Bruker, Deutschland) mit p-polarisiertem Licht unter einem Einfallswinkel von 80° durchgeführt. Die Spektren wurden im Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} to 600 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aus 500 Einzelmessungen ermittelt. Zur Untergrundmessung diente ein unbeschichteter Al/Si-Wafer als Referenz. Ein Beispielspektrum ist in Abb. 3.3a dargestellt. Die IR-

Tabelle 3.1.: Auflistung der IR-aktiven Bande in P(VDF-TrFE) (70:30), der beitragenden Molekülschwingungen und Übergangsdipolmomente (DTM) in der Einheitszelle^[32,33,249]

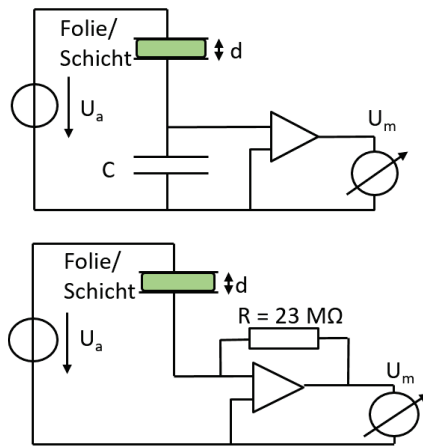
Wellenzahl	1402 cm ⁻¹	1290 cm ⁻¹ <i>a</i>	1182 cm ⁻¹	1076 cm ⁻¹	884 cm ⁻¹	845 cm ⁻¹ <i>b</i>
Schwingung	$w(\text{CH}_2)$ $+v_a(\text{CC})$	$v_s(\text{CF}_2)$ $+v_s(\text{CC})$ $+d_s(\text{CCC})$	$v_a(\text{CF}_2)$ $+r(\text{CF}_2)$	$v_a(\text{CC})$ $+w(\text{CH}_2)$ $+w(\text{CF}_2)$	$r(\text{CH}_2)$ $+v_a(\text{CF}_2)$ $+r(\text{CF}_2)$	$v_s(\text{CF}_2)$ $+v_s(\text{CC})$
Richtung	$\vec{\mu} \parallel \vec{c}$	$\vec{\mu} \parallel \vec{b}$	$\vec{\mu} \parallel \vec{a}$	$\vec{\mu} \parallel \vec{c}$	$\vec{\mu} \parallel \vec{a}$	$\vec{\mu} \parallel \vec{b}$

a mehr als vier aufeinanderfolgende VDF Monomereinheiten (*n*) in Trans-Konformation;
b All-trans mit *T_n* Monomereinheiten, wobei *n* > 3.

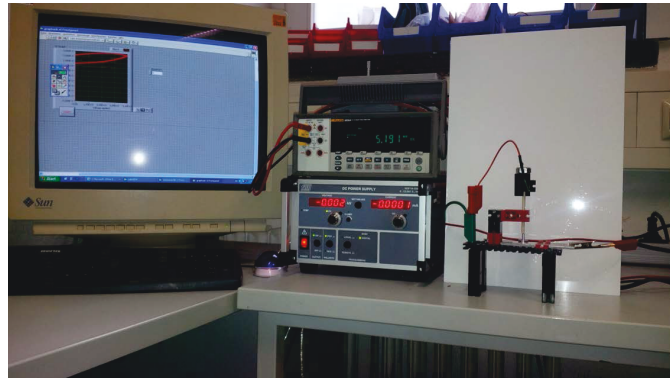
aktiven Bande von P(VDF-TrFE) liegen analog denen der β -Phase des Homopolymers PVDF^[24]. Die von Tashiro and Kobayashi berechneten 6 Haupt-Übergangsdipolmomente (dipole transition moments DTM) von P(VDF-TrFE) sind in der Tab. 3.1 aufgelistet^[33]. Die in der Tabelle aufgeführten Richtungen $\vec{a}$, $\vec{b}$ und $\vec{c}$ beziehen sich auf die in Abb. 2.3 bezeichneten Achsen der P(VDF-TrFE) Einheitszelle. Der $\vec{c}$ -Vektor ist entlang der Kettenachse und $\vec{b}$ 30° geneigt zu der für die pyroelektrischen Eigenschaften wichtigen polaren Achse orientiert^[25,30,31,34,40]. Die Banden bei 1246 cm⁻¹ und 1124 cm⁻¹ werden üblicherweise dem amorphen Anteil der Schicht zugeordnet und überlagern sich mit den kristallinen Banden.

Die IRRAS-Messung mit p-polarisiertem Licht ermöglicht eine Orientierungsbestimmung der Polymerketten innerhalb der dünnen Schichten, da bei streifendem Einfall der p-polarisierte Anteil durch konstruktive Interferenz verstärkt und der s-polarisierte Anteil durch destruktive Interferenz stark abgeschwächt wird^[250], wie in Abb. 3.3b schematisch dargestellt ist. Es werden demzufolge diejenigen DTMs bevorzugt detektiert, die senkrecht innerhalb der Schicht orientiert sind. Zur Bestimmung, inwieweit der Herstellungsprozess, die Schichtdicke und Wärmebehandlung einen Einfluss auf die Orientierung der Polymerketten haben, wurden die Höhen h_i der sechs Haupt-Absorptionsbanden zueinander ins Verhältnis gesetzt und ihre Änderung verfolgt. Die Höhe h_i jeder Bande wurde dabei als senkrechter Abstand zwischen einer Grundlinie der benachbarten Minima (rote Linie) und dem Maximum der Bande bestimmt, wie es in Abb. 3.3a für die Bande bei 1290 cm⁻¹ beispielhaft dargestellt ist. Der Anteil der jeweiligen Bande f_i wurde anschließend berechnet, indem ihre Höhe zur Summe der Höhen der sechs in Tab. 3.1 gelisteten Banden ins Verhältnis gesetzt wurde, wie es in Gl. 3.1 beispielhaft für die Bande bei 1290 cm⁻¹ gezeigt ist.

$$f_{1290} = \frac{h_{1290}}{h_{1402} + h_{1290} + h_{1182} + h_{1076} + h_{884} + h_{845}} \cdot 100 = \frac{h_{1290}}{\sum_{845}^{1402} h_i} \cdot 100 \quad (3.1)$$



(a) Schaltung zur Polarisierung



(b) Messanordnung

Abbildung 3.4.: a) Schaltungen zur Bestimmung der beim Umpolarisieren geflossenen Ladung Q , sowie die Schaltung mit parallelem Widerstand zur Bestimmung des Schaltungsstroms; b) Messanordnung mit auf die Probe gepressten Elektroden.

Elektrische Charakterisierung Zur Polarisierung von Ferro- und Pyroelektrika werden üblicherweise Elektroden auf die kristallinen Materialien aufgedampft und durch mehrfaches Durchfahren der Hysteresekurven mit einer stetig ansteigenden äußeren Spannung U_a zwischen U_0 und $-U_0$ werden die Dipolmomente in Richtung des zuletzt angelegten Feldes ausgerichtet. Zur Quantifizierung der resultierenden Polarisierung wird mittels eines Kondensators bekannter Kapazität C nach Gl. 3.2 und 3.3 bestimmt, wie viele Ladungen beim Umpolarisieren eines Ferroelektrikums der Dicke d zur Kompensation der gebundenen Ladungen an der Oberfläche benötigt werden. Die zugehörige Schaltung ist schematisch in Abb. 3.4a dargestellt, der Messverstärker dient zur Verstärkung des Signals auf U_m .

$$E = \frac{U_a}{d} \quad (3.2)$$

$$Q = C \cdot U_m \quad (3.3)$$

$$i = \frac{U_a}{23 \text{ M}\Omega} \quad (3.4)$$

Der bei der Umpolarisierung fließende Schaltstrom i kann mithilfe eines parallel geschalteten ohmschen Widerstandes bekannter Größe ($23 \text{ M}\Omega$) nach Gl. 3.4 berechnet werden. Im Kurvenverlauf auftretende Maxima können dann auf verschiedene Schaltmechanismen und -vorgänge in der Schicht/ Folie hindeuten. Der Messplatz wurde von Herrn Richard Boucher (TU Dresden) aufgebaut und betreut.

Mechanische Charakterisierung Für die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften wurden die P(VDF-TrFE) Beschichtungen nach der Bestimmung der Eisadhäsion auf Fehlstellen und Kratzer durch den Kontakt mit Eis beziehungsweise der verwen-

deten Aluminiumform lichtmikroskopisch an einem Keyence Lichtmikroskop untersucht. Zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte der freistehenden PVDF und P(VDF-TrFE) Folien mit Dicken von $9\text{ }\mu\text{m}$ beziehungsweise $10\text{ }\mu\text{m}$ wurde am IPF Dresden e.V. ein Zugversuch durchgeführt. Die Folien wurden mit einer Einspannlänge von 60 mm an einer Universalprüfmaschine UPM 1456 im IPF Dresden nach DIN 53504 vermessen. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 10 mm min^{-1} und als Abschaltkriterium kam entweder der Bruch an einem der beiden Probenhalter, oder eine maximale Längenänderung von 300% zur Anwendung.

3.4. Vereisungsneigung

In dieser Arbeit wurden die eisabweisenden Eigenschaften der Oberflächen und Beschichtungen auf zwei unterschiedliche Arten bewertet, zum einen durch die Bestimmung bei welcher Temperatur auf der Oberfläche sitzende Tropfen vereisen, wenn sie mit konstanter Rate abgekühlt werden (erreichbare Gefrierverzögerung) und zum anderen wie viel Kraft notwendig ist, um ein angefrorenes Eisvolumen von der Oberfläche zu schieben (Eisadhäsion).

Gefrierverzögerung Für die Bestimmung der Gefrierverzögerung wurden wiederum zwei unterschiedliche Messanordnungen genutzt. Für die Untersuchungen, inwiefern verschiedene Eigenschaften der P(VDF-TrFE)-Beschichtungen einen Einfluss auf die Vereisung haben, wurde eine LINKAM- Kühlkammer genutzt, die mittels eines stickstoffdurchspülten Silbertisches gekühlt wird. Die Vergleichsmessungen auf Aluminium wurden hingegen in einem zwischen $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ regelbaren ESPEC Klimaschrank durchgeführt.

Die *LINKAM LTS 350 Kühlkammer* wird über die Zusatzgeräte LINKAM TMS 94 und LINKAM LNP gesteuert. Zur Bestimmung der Gefrierverzögerung wird die zu untersuchende Probe auf dem Kühltisch in der Kammer unter dem Sichtfenster positioniert, mittels Luftstrom von möglichem Staub befreit und mit bis zu 3 Tropfen zweifach entionisiertem Wasser mit einem Volumen von je $10\text{ }\mu\text{l}$ sowie einem Referenztropfen mit eingetauchtem Thermoelement versehen (Abb. 3.5a). Der Abstand zwischen den Tropfen und zum Rand der Probe muss dabei mindestens den ein- bis zweifachen Tropfendurchmesser betragen. Das eingebaute LINKAM Thermoelement zur Steuerung der Kühlkammer befindet sich fest installiert innerhalb des Silberkühltesches. Um eine geregelte Abkühl- oder Aufheizrate zu gewährleisten, wird der Kühltisch konstant mit Stickstoffdampf aus einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar durchspült und gleichzeitig zur genauen Temperatureinstellung gegengeheizt. Über ein externes Thermoelement in einem zusätzlich auf der Probenoberfläche gesetzten Referenztropfen lässt sich die Ober-

flächen/Grenzflächentemperatur der Tropfen bestimmen und mit der LINKAM Kühltischtemperatur korrelieren. Dies erlaubt die Bestimmung der Gefrierverzögerung unabhängig von der Dicke und Wärmeleitfähigkeit des jeweiligen Probenmaterials. Die Probe samt Tropfen wird nach Schließen der Kammer auf $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und zur Thermalisierung 10 min gehalten. Anschließend startet der Versuch mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 1 K min^{-1} bis zu einer Endtemperatur von $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, so dass alle Tropfen auf der Oberfläche gefroren sind. Nach dem ersten Gefrieren wird die Kammer mit einem Stickstoffrückführschlauch aus dem Kühltisch gespült, um den Feuchtegehalt der Luft in der Kühlkammer zu reduzieren und unnötige Reifbildung zu verhindern. Die Einfriertemperatur/erreichte Gefrierverzögerung der einzelnen Tropfen lässt sich optisch gut über einen Helligkeitsumschlag der Tropfen von transparent in milchig-weiß/opak erkennen. Nach Einbau der jeweiligen Probe wird diese ohne erneutes Aufsetzen von Tropfen 5-mal hintereinander vereist. Zwischen jeder Messung wird die Kammer mit 5 K min^{-1} auf $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt und dort für 10 min gehalten, bevor ein neuer Vereisungszyklus startet. Bei jedem Zyklus werden beim Vereisen eines jeden Tropfens sowohl die LINKAM Kühltisch-, als auch die Referenztropfentemperatur notiert. Das Vereisen des Referenztropfens bewirkt einen Sprung im Temperaturverlauf durch die geänderte Wärmeleitfähigkeit von Eis im Vergleich zu Wasser. Die Grenzflächentemperatur der Messtropfen die nach dem Referenztropfen vereisen, wird dann aus der LINKAM-Kühltisch-Temperatur berechnet, indem für jeden Versuch eine eigene Kalibriergerade bestimmt wird. In die Auswertung der Vereisungstemperaturen fließen nur die Ergebnisse der 1 bis 3 Messtropfen ein, nicht jedoch die Vereisungstemperatur des Referenztropfens. Wird eine Probe mehrfach vermessen, wird sie zwischen den Versuchen vom restlichen Wasser befreit, im Luftstrom gereinigt und um 90° gedreht. Da die Schwankungen der 5-fachen Einfriertemperatur eines Tropfens deutlich geringer sind als zwischen verschiedenen Tropfen, werden die 5 Werte über die Berechnung des arithmetischen Mittels aggregiert. Zur Auswertung der Vereisungsneigung zwischen unterschiedlichen Oberflächenzuständen werden ausschließlich die aggregierten Werte genutzt, da nur sie statistisch unabhängig sind (siehe Kap. 3.5). Bei der Messung auf den kommerziell erworbenen PIEZOTECH-Folien wurden die $2\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ großen Folienstücke mittels Silber-Leitlack auf Stahlsubstraten befestigt, zum einen für eine bessere Wärmeleitfähigkeit zwischen dem Silbertisch und den Polymerfolien und zum anderen für einen besseren elektrischen Kontakt während der Polarisierung. Auf die Folienstücke wurden pro Vereisungsdurchgang jeweils 2 Mess-, sowie ein Referenztropfen gesetzt und Vereisungsversuche an verschiedenen Tagen durchgeführt.

Die Vergleichsmessung auf Aluminium (für die eine große Anzahl gleichartiger Proben zur Verfügung stand), wurde im *ESPEC Klimaschrank Typ SH-242* durchgeführt. Um gleichbleibende Bedingungen zu gewährleisten und das Vereisen des internen Wärmetauschers im Klimaschrank zu verhindern, wurde die Prüfkammer vor jeder Messung ausgeheizt, indem sie innerhalb von 20 min auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ hochgeheizt, dort bei dann geöffneter Kam-

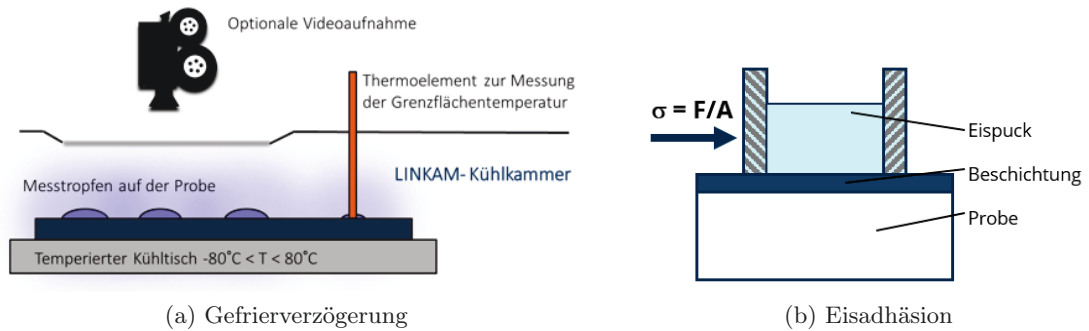


Abbildung 3.5.: In dieser Arbeit genutzte Messmethoden zur Bestimmung der eisabweisenden Eigenschaften von Oberflächen(beschichtungen)

mertür für 10 min gehalten und im Anschluss bei wieder verschlossener Kammertür auf 20 °C abgekühlt wurde. Während des Ausheizens waren alle Einbauten aus dem Klimaschrank entfernt und müssen vor der eigentlichen Messung wieder eingebaut werden. Um die Übertragung von Vibrationen auf den Probenstisch zu vermeiden, ist dieser auf einer extern an der Laborwand verankerten Halterung befestigt, die durch eine Manipulationsöffnung in die Kammer hineinführt. Um das direkte Anströmen und die damit verbundenen hohen Verdunstungsraten der Tropfen zu verhindern, befinden sich vor dem Ventilator des Klimaschranks eine Metallplatte sowie ein grober Polymerschäum als Diffuser. Die zu untersuchenden Proben werden auf den Probenstisch gelegt und mit einer definierten Anzahl von Wassertropfen mit einem Volumen von je 10 µl versehen, der Abstand zwischen den Tropfen beträgt hierbei mindestens 1-2 Tropfendurchmesser. Auf einer separaten Referenzprobe befindet sich ein einzelner Tropfen, in dem ein extern abzulesendes Thermoelement zur Bestimmung der Grenzflächentemperatur positioniert ist. Für die Steuerung des Klimaschranks dient hingegen das fest in der ESPEC Kammer installierte Thermoelement. Nach dem Schließen der Kammer wird diese mit 3 K min⁻¹ auf 5 °C und im Anschluss mit 1 K min⁻¹ auf maximal -35 °C abgekühlt, so dass alle Tropfen auf der Aluminiumoberfläche gefrieren. Hieran schließt sich ein Heizschritt auf 20 °C an. Während der Abkühlphase werden die am externen Thermoelement abgelesenen Einfriertemperaturen der jeweiligen Tropfen notiert. Für diese Versuche wurde jeder Tropfen nur ein einziges Mal vereist, somit kann jede Einfriertemperatur als unabhängiger Einzelwert (ohne Aggregation) für die statistische Auswertung genutzt werden. Zur Bestimmung, inwiefern der pH-Wert des gefrierenden Mediums einen Einfluss hat, wurde eine 10 · 10⁻³ mol l⁻¹ KCl-Lösung verwendet und der pH-Wert über die Zugabe von HCl und KOH direkt vor der jeweiligen Messung auf Werte zwischen 3 und 12 eingestellt. Für jeden pH-Wert wurden 3-5 Messzyklen mit je ca. 40 Einzeltropfen auf den polierten Al-Proben durchgeführt und die jeweilige Mediantemperatur $T_{0.5}$ genutzt, um den Einfluss des pH-Wertes auf die erreichbare Gefrierverzögerung darzustellen.

Eisadhäsion Zur Bestimmung der Eisadhäsion wurde eine in der Arbeitsgruppe in den letzten Jahren entwickelte Messanordnung genutzt, bei der ein definiertes Volumen von

250 μl zweifach entionisierten Wassers in einer Aluminiumform auf der zu untersuchenden Oberfläche aufgefroren und anschließend durch seitliche Krafteinleitung abgeschert wird. Hierfür dienen erneut ein Silberkühltisch mit LINKAM-Steuerung, sowie eine mittels flüssigen Stickstoff temperierte Manschette zur Einstellung des notwendigen Temperaturprofils. Durch die verwendete Aluminiumform mit gefaster Auflagekante ist die Kontaktfläche des Eisvolumens auf genau 78,55 mm begrenzt, als Probengeometrie kommen flache Rundproben mit 16 mm Durchmesser zum Einsatz. Aufgebrachte Wärmeleitpaste zwischen den Rundproben und dem LINKAM-Kühltisch verbessern die Wärmeleitfähigkeit und damit Reproduzierbarkeit der Versuche. Das Wasservolumen wird erst eingefüllt, nachdem sowohl die Probe als auch die Messanordnung auf 5 °C temperiert wurden. Zum vollständigen Vereisen des Wasservolumens wird die Anordnung anschließend mit 1 K min⁻¹ so abgekühlt, dass die Grenzfläche eine Temperatur von -35 °C erreicht und für 20 min bei dieser Temperatur gehalten wird. Für die eigentliche Messung der Adhäsion wird der Kühltisch erneut geheizt, bis eine Grenzflächentemperatur von -10 °C beziehungsweise -15 °C erreicht ist. Zum Abscheren wird manuell eine steigende Kraft seitlich auf die Aluminiumform aufgebracht und über eine Kraftmessdose und einen Wegaufnehmer am Messstößel die notwendige Kraft zum Abscheren und das zugehörige Wegsignal aufgezeichnet (Abb. 3.5b). Hierbei kann es zu einem langsam ansteigenden Wegsignal mit steigender Kraft kommen, was als Gleiten bezeichnet wird. Baut sich jedoch zunächst ohne Änderung des Wegsignals eine Kraft auf, bevor es ab einem bestimmten Kraftmaximum zu einer sprunghaften Änderung des Wegsignals kommt, wird dies als Abriss bewertet. Quantifiziert wird die Eisadhäsion beim Gleiten über die maximale Kraft die notwendig ist, das Eisvolumen in Bewegung zu halten und beim Abriss als diejenige Kraft die notwendig war, damit es zum Abriss kam (Maximum). Aus dieser Kraft geteilt durch die Kontaktfläche wird die zum Entfernen des Eises von der Oberfläche benötigte Scherspannung berechnet.

3.5. Statistische Methoden

Die arithmetische Mittelwerte, empirische Standardabweichungen sowie Histogramme der relativen Häufigkeiten der in dieser Arbeit untersuchten Stichproben wurden nach den Gleichungen 3.5, 3.6 und 3.7 berechnet. Als weitere Möglichkeit wurde der Median $x_{0.5}$ genutzt, derjenige Wert der die nach der Größe geordnete Wertereihe eines stetigen Merkmals halbiert.

Die Ergebnisse zur erreichbaren Gefrierverzögerung wurden zudem in Kastengrafiken^[251] (Boxplots) dargestellt. Die obere und untere Grenze des Kastens entspricht hierbei denjenigen Temperaturen, bei der bereits 25% beziehungsweise 75% aller Tropfen der Stichprobe gefroren sind, sie werden auch als 1. und 3. Quartil beziehungsweise $T_{0.25}$ und $T_{0.75}$

bezeichnet. Das Temperaturintervall zwischen diesen beiden Werten ist der sogenannte Interquartilsabstand IQR. Der Kasten wird durch einen waagerechten Strich bei der Mediantemperatur $T_{0,5}$ geteilt. Der arithmetische Mittelwert $\bar{x}$ ist zusätzlich mittels einer Raute eingezeichnet. Die am Kasten weiterführenden Whisker markieren den Maximal- und Minimalwert der Stichprobe, sofern diese innerhalb des 4-fachen IQR liegen. Haben sie einen größeren Abstand als den 1,5-fachen IQR zu den Kanten des Kastens, werden sie als Ausreißer gewertet und in dieser Arbeit mit einem $\times$ markiert. Unterhalb der Boxplots sind die jeweiligen Stichprobengrößen n notiert.

$$\text{Arithmetisches Mittel } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.5)$$

$$\text{empirische Standardabweichung } s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (3.6)$$

$$\text{relative Häufigkeit } h_j = \frac{n_j}{n} \quad (3.7)$$

Zur Bewertung der Wirkung verschiedener Einflussfaktoren auf die erreichbare Gefrierverzögerung und Eisadhäsion wurden in dieser Arbeit sowohl parameter-gebundene Tests (t -Test und χ^2 -Test), als auch nicht-parametrische/ verteilungsfreie Tests (*Mann-Whitney-U-Test* und *Kruskal-Wallis H-Test*) genutzt. Die Teststatistik hängt bei den verteilungsfreien Tests (in Abb. 3.6¹ mit einem orangen Feld markiert) nicht von der Verteilung der Stichprobenvariablen ab. Aufgrund der höheren Teststärke sollte bei bekannter Verteilung der Stichprobe auf die parametrischen Tests zurückgegriffen werden.^[252] Bei normalverteilten Stichproben hat der t -Test die größte Teststärke. Um zu entscheiden, ob eine Normalverteilung der Stichprobe anzunehmen ist, wurde in dieser Arbeit der *Anderson-Darling-Test* auf Normalverteilung² genutzt. Dieser Test kann ab einer Stichprobengröße von $n \geq 8$ ^[254] eingesetzt werden und bei einem p-Wert unterhalb von 0,05 (5%) sind signifikante Abweichungen der Stichprobe von der Normalverteilung zu erwarten. Beim Vergleich von mehr als 2 normalverteilten Stichproben kam die auf dem F -Test basierende Varianzanalyse (*ANOVA analysis of variance*) zur Anwendung. Wurde der gleiche Probensatz, jedoch zu unterschiedlichen Zeiten vermessen, wurde die Varianzanalyse mit Messwiederholung (siehe Abb. 3.6) genutzt.

Für die Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Gefrierverzögerung wurde als Nullhypothese in dieser Arbeit immer angenommen, dass die Tropfen auf den Proben im Mittel bei den gleichen Temperaturen vereisen, als Alternativhypothese, dass sich die erreichbaren Gefriertemperaturen signifikant unterscheiden. Beim χ^2 -Verteilungstest (auch

¹abgewandelt nach dem Testwahlschema der Universität Zürich (UTH), abgerufen von https://www.methodenberatung.uzh.ch/de/datenanalyse_spss.html

²Zur Berechnung dieser Wahrscheinlichkeit wurde das Berechnungstool auf xuru.org^[253] genutzt.

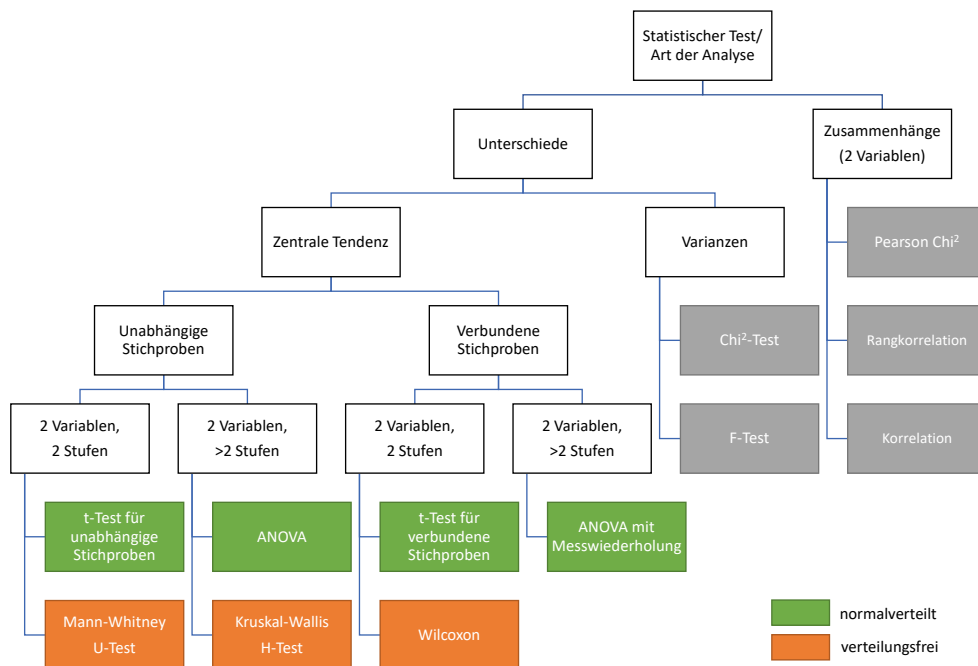


Abbildung 3.6.: Übersicht gebräuchlicher statistischer Tests, um den zur Fragestellung und Stichprobe passenden statistischen Test auszuwählen.

Chi-Quadrat-Anpassungs-Test) wurde die in einer Stichprobe beobachteten Häufigkeiten mit den erwarteten Häufigkeiten einer bestimmten Verteilung verglichen. Hiermit kann getestet werden, ob die Verteilung der Stichprobe mit einer angenommenen Verteilung übereinstimmt (Nullhypothese). Wenn nicht anders angegeben, wurde als Signifikanzniveau immer $\alpha = 0,05$ gewählt. Die sich aus den statistischen Tests an den Messwerten in dieser Arbeit ergebenden p-Werte wurden mithilfe der Berechnungstools auf socscistatistics.com bestimmt^[255–259].

Ein signifikantes Ergebnis beim *Kruskal-Wallis H-Test* oder der Varianzanalyse bedeutet immer, dass mindestens eine der Stichproben signifikant von den anderen abweicht. Sollte zudem untersucht werden, welche der Stichproben sich von den anderen unterscheidet, wurden alle Stichproben *post hoc* paarweise miteinander verglichen. Für diese paarweisen Tests kam erneut ein zweiseitiger *t-Test* oder *Mann-Whitney U-Test*, jedoch mit *Holm-Bonferroni-Korrektur*^[260] zum Einsatz³. Um den quantitative Zusammenhang zwischen zwei Größen zu beschreiben, wurde die Regressionsanalyse genutzt^[262]. Mittels des errechneten Bestimmtheitsmaßes R und der Stichprobengröße n wurde zudem ermittelt, ob die gefundene Korrelation statistisch relevant ist⁴.

³Die p-Werte wurden zunächst mittels des Mann-Whitney U-Test^[258] berechnet und mithilfe des Berechnungstools Multi Comparison Calculator von A. Coppock^[261] nach Holm-Bonferroni korrigiert.

⁴Zur Berechnung des p-Wertes für diesen Test wurde das Berechnungstool für den Pearson (R) score auf socscistatistics.com genutzt^[263].

4. Ergebnisse

Die Versuchs- und Messergebnisse sind im Folgenden anhand der in Kapitel 1 vorgestellten Fragestellungen aufgeführt: Prozessparameter zur Herstellung und Charakterisierung reproduzierbarer P(VDF-TrFE)-Beschichtungen (Kapitel 4.1), Bestimmung der Vereisungseigenschaften pyroelektrischer P(VDF-TrFE)-Beschichtungen in Abhängigkeit der verschiedenen Schichtparameter (Kapitel 4.2) und Wirkung geladener Aluminium-Modelloberflächen auf den Kontaktwinkel, die erreichbare Gefrierverzögerung und Eisadhäsion (Kapitel 4.3).

4.1. Charakterisierung der P(VDF-TrFE) Beschichtungen

Die Polarisierbarkeit und damit die gewünschten pyroelektrischen Eigenschaften von P(VDF-TrFE)- Beschichtungen werden von der Orientierung der Polymerketten in der Beschichtung, dem Anteil der β -Phase und der Kristallinität bestimmt. Für reproduzierbare Schichten ist es notwendig, den Einfluss der verwendeten Lösungsmittel, der Schichtdicke, der Wärmebehandlung, dem unterliegenden Substrat und der Beschichtungsart auf die Eigenschaften der resultierenden Schichten zu kennen. Im Folgenden werden die notwendigen Prozessparameter erarbeitet, mit denen möglichst homogene 100 nm bis 200 nm dicke und damit transparente P(VDF-TrFE) Beschichtungen mit einer möglichst hohen Kristallinität, einer Orientierung der Ketten parallel zum Substrat (*edge-on*), Kristallite in β -Phase und einer möglichst geringen Rauheit herstellbar sind.

4.1.1. Schichtdicke (Ellipsometrie) und mechanische Eigenschaften

Zur Herstellung vergleichbarer Schichten nach der Abscheidung von P(VDF-TrFE) mittels Dip- und Spin-Coating aus unterschiedlichen Lösungsmitteln wurden Konzentrationsreihen für die Lösungsmittel Cyclohexanon (CH), Methylethylketon (MEK) und Tetrahydrofuran (THF) erstellt und die Schichtdicke mittels Einwellenlängen-Ellipsometrie vermessen.¹ Die Ergebnisse der Schichtdickenmessung in Abhängigkeit vom Masseanteil von P(VDF-TrFE) in den drei Lösungsmitteln sind in Abb. 4.1 zusammengetragen.

¹Die Messungen sowie Analysen wurden von Carolin Böhm im IPF Dresden e.V. durchgeführt.

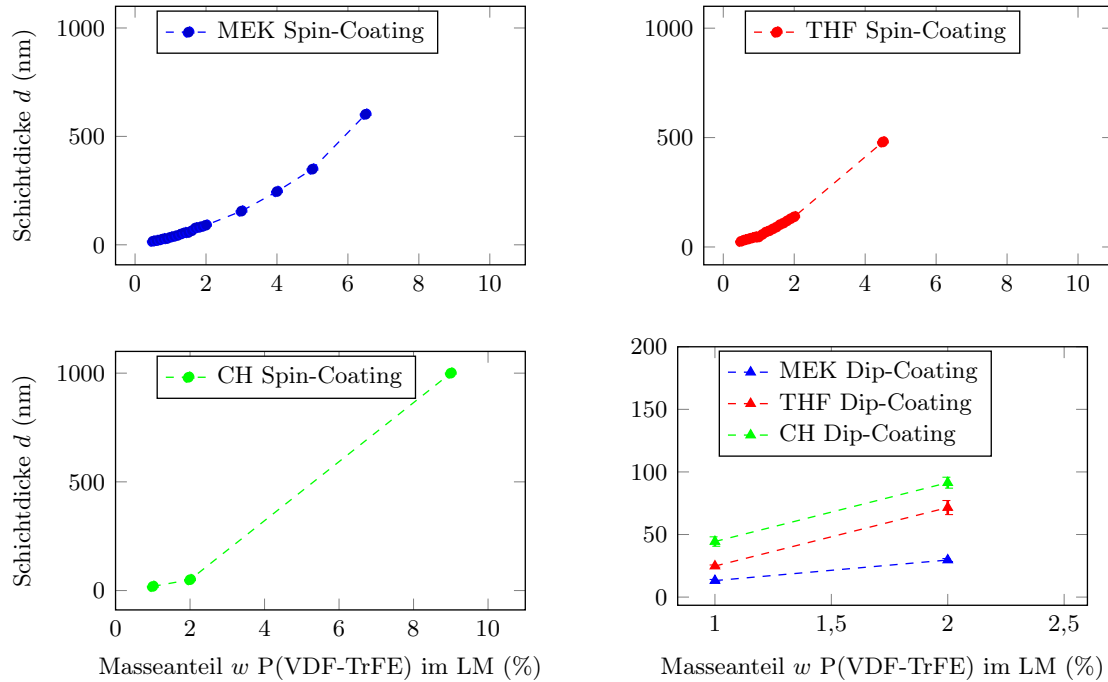


Abbildung 4.1.: Mittels Ellipsometrie bei RT bestimmte Schichtdicken der P(VDF-TrFE)-Beschichtungen auf Si-Wafern nach Spin- (SC) oder Dip-Coating (DC) in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels MEK, THF oder CH; die eingezeichneten Verbindungslinien dienen allein einer optischen Verdeutlichung.

Bei gleicher Polymerkonzentration in den unterschiedlichen Lösungsmitteln stellen sich unterschiedliche Schichtdicken ein, da nicht adhärierte überschüssige Beschichtungslösung in Abhängigkeit der Viskosität beim Spin-Coating von der Probe geschleudert wird. Die dünnsten Schichten entstehen beim Spin-Coating mit CH und Dip-Coating mit MEK. Etwas dickere Schichten entstehen nach dem Spin-Coating von P(VDF-TrFE) in MEK und die dicksten Schichten mit dem geringsten Lösungsmiteinsatz werden über Spin-Coating aus THF erreicht. Zur Quantifizierung des Messfehlers wurde an jeder Probe die Schichtdicke an mindestens drei Stellen gemessen und gemittelt (arithmetischer Mittelwert). Bei den Dip-Coating-Schichten wurden für jede Konzentration drei identische Proben hergestellt und an je drei Messpunkten die Schichtdicke bestimmt und anschließend das arithmetische Mittel der neun Messwerte gebildet. Die Standardabweichungen der Messungen sind so klein, dass die sich daraus ergebenden Fehlerbalken in den Kurvenverläufen in Abb. 4.1 zum großen Teil nicht erkennbar sind, die Fehlerbalken beim Dip-Coating sind etwas größer und besser sichtbar. Proben, die über Spin-Coating oder Dip-Coating mit identischer Konzentration und Prozessparametern hergestellt wurden, zeigen demnach gut reproduzierbare Schichtdicken. Im Allgemeinen verhalten sich die Schichtdicken exponentiell in Abhängigkeit von der eingesetzten Polymermenge im Lösungsmittel. Weder die Spin-Coating noch die Dip-Coating-Schichten zeigen Dickeschwankungen in radialer oder Eintauchrichtung. Die aus CH abgeschiedenen Schichten haben eine deut-

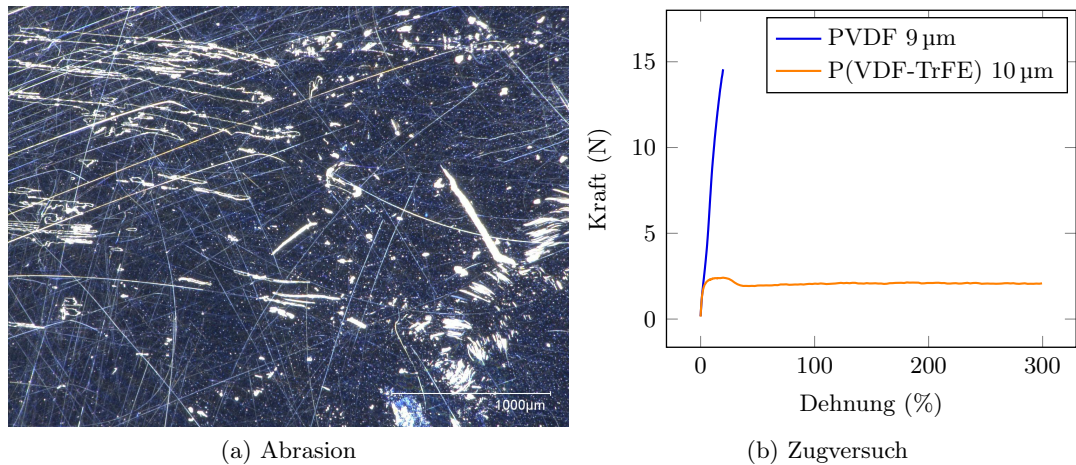


Abbildung 4.2.: a) Zerkraetzte Oberfläche einer 140 nm P(VDF-TrFE) Beschichtung nach dem Eisadhäsionsversuch; b) Zugversuch an PVDF und P(VDF-TrFE) in einer Wärmekammer bei 80 °C mit 1,5 N Vorkraft, 60 mm Einspannlänge und 10 mm min⁻¹ Prüfgeschwindigkeit

lich längere Trocknungszeit, bis sich (z.T. erst über Nacht) eine konstante Schichtdicke einstellt. Dieses Verhalten wird durch den höheren Siedepunkt von CH (155 °C)^[264] im Vergleich zu MEK (79,6 °C)^[264] und THF (65,8 °C)^[265] hervorgerufen, da der Abstand zum Siedepunkt mit dem Dampfdruck bei Raumtemperatur korreliert. Die Schichten aus CH zeigen zudem bereits mit bloßem Auge ein ungleichmäßiges und stellenweise trübes Erscheinungsbild, was auf eine geringere Schichtqualität schließen lässt, im Vergleich zu den Schichten aus MEK und THF.

Die Untersuchungen weiterer Schichteigenschaften wurden vorrangig an 130 nm bis 150 nm dicken P(VDF-TrFE)-Schichten durchgeführt. Sollen Schichten dieser Dicke mittels Spin-Coating (SC) abgeschieden werden, muss ein Masseanteil von $w = 2,8\%$ P(VDF-TrFE) in MEK bzw. $w = 2,0\%$ P(VDF-TrFE) in THF gelöst werden, für Dip-Coating-Schichten (DC) hingegen $w = 3,0\%$ P(VDF-TrFE) in MEK bzw. $w = 3,5\%$ in THF. Aufgrund der auftretenden Inhomogenitäten wurden die aus CH hergestellten Schichten nur in Ausnahmefällen für vergleichende Untersuchungen genutzt.

Zur Beurteilung der Anbindung der P(VDF-TrFE)-Beschichtungen auf den Si-Substraten wurden Rücklösungsversuche im IPF Dresden e.V. durchgeführt. Mittels Ellipsometrie konnte nachgewiesen werden, dass sich nach den Rücklöseversuchen in THF, MEK oder CH keine Beschichtung mehr auf den Substraten befindet. Auch eine vorherige Wärmebehandlung der Schichten bis 140 °C kann nicht verhindern, dass sich die Schichten im eigenen LM wieder vom Substrat ablösen. Es findet demnach nur eine rein physikalische, jedoch keine chemische Anbindung an die Substrate statt. Die hierdurch bedingte geringere Haftfestigkeit der P(VDF-TrFE) Schichten wird besonders an jenen Proben deutlich, die für weitere Versuche (wie z.B. Eisadhäsionsmessungen) genutzt wurden. Durch eine normale Handhabung der Proben entstehen leicht Kratzer in den Beschichtungen, wie

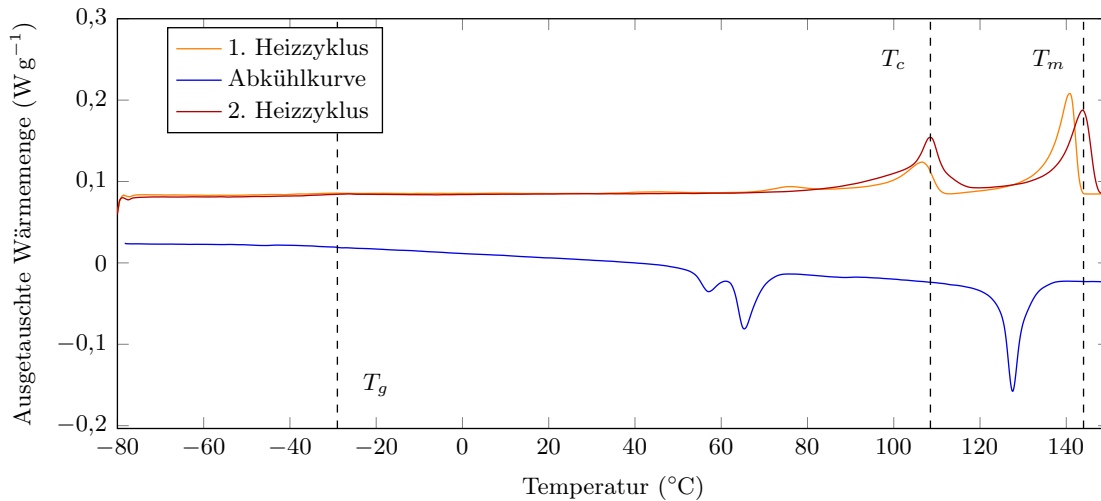


Abbildung 4.3.: Ergebnis der thermischen Analyse von P(VDF-TrFE)-Granulat zur Bestimmung der Glasübergangs- T_g , Curie- T_c und Schmelztemperatur T_m während des zweiten Heizzyklus.

sie in Abb. 4.2a beispielhaft für eine P(VDF-TrFE)-Schicht auf Al gezeigt sind.

Im Zugversuch an den PVDF- und P(VDF-TrFE)-Folien (Abb. 4.2b) zeigen sich zudem die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften des Homo- und Copolymers. Zu Beginn des Zugversuches im elastischen Bereich zeigen das Homopolymer PVDF und das Copolymer P(VDF-TrFE) zunächst einen ähnlichen Verlauf der Kraft-Dehnungskurve. Anschließend kommt es beim Homopolymer zum Reißen der Zugprobe nach einer vorwiegend elastischen Verformung bei knapp 15 N und damit zum Ende des Versuches, die erreichte Dehnung liegt bei unter 25%. Das Copolymer P(VDF-TrFE) hingegen zeigt bereits bei unter 3 N einen Übergang von der elastischen in die plastische Verformung und es greift das Abschaltkriterium der 300%-Dehnung der Zugprobe ohne vorherigen Riss der Folie. Somit hat das Copolymer durch die Zulegierung der TrFE-Einheiten eine signifikant geringere Festigkeit als das Homopolymer PVDF, jedoch eine deutlich höhere Bruchdehnung.

Die rein physikalische Anbindung sowie die geringe Festigkeit des Copolymers bedingen eine geringe mechanische Beständigkeit, jedoch zudem eine hohe Elastizität der P(VDF-TrFE)-Beschichtungen, wie sie für die sich verwindenden Rotorblätter gefordert ist.

4.1.2. Morphologie (DSC, GIWAXS, XRR, IRRAS)

Mittels **dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC)** lassen sich die für die Wärmebehandlung wichtigen charakteristischen Temperaturen des P(VDF-TrFE) Ausgangsmaterials (Granulat) bestimmen. Abb. 4.3 zeigt die ausgetauschte Wärmemenge der ersten beiden Heizzyklen, sowie des zwischenzeitlichen Abkühlens. Aus den charakteristischen Stufen und Maxima des zweiten Heizens können die Glasübergangstemperatur $T_g = -29^\circ\text{C}$,

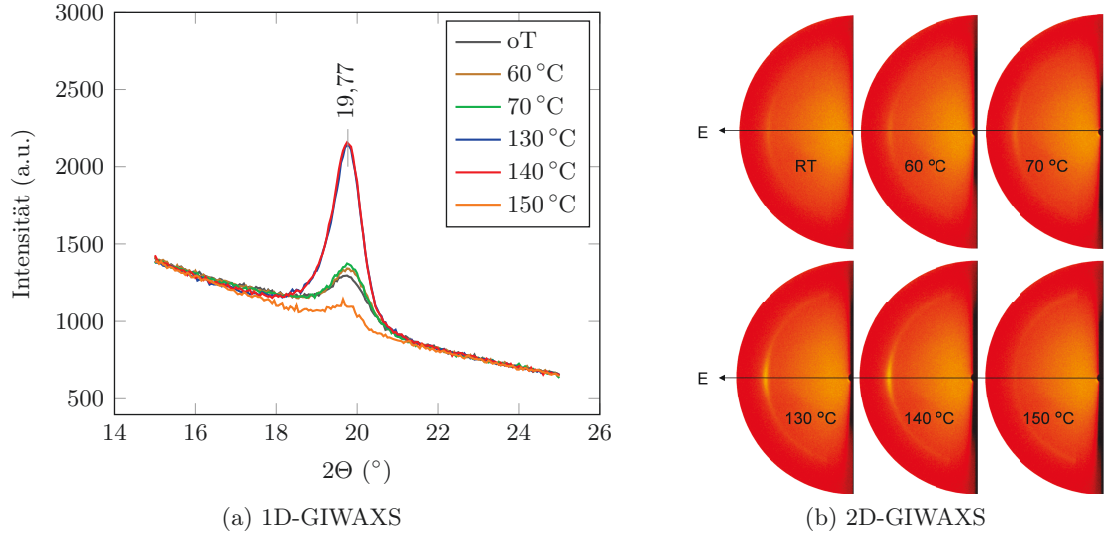


Abbildung 4.4.: 1D (a)- und 2D (b)-Röntgenstreuung unter streifendem Einfall (GIWAXS), gemessen an 140 nm dicken P(VDF-TrFE) Schichten ($w = 2\%$ in THF auf Si), getrocknet bei Raumtemperatur (oT) und nach Abkühlen auf RT nach 1 h Wärmebehandlung bei den angegebenen Temperaturen.

die Curietemperatur $T_c = 108,5^\circ\text{C}$ und die Schmelztemperatur $T_m = 143,8^\circ\text{C}$ ermittelt werden.² Die ermittelten Temperaturwerte stellen jeweils den Wendepunkt der Kurve dar, wobei sich die Phasenübergänge selbst über einen Temperaturbereich von mehreren Kelvin erstrecken, sie liegen zudem beim zweiten Heizdurchgang bei leicht höheren Temperaturen als beim ersten Heizen. Die charakteristischen Temperaturen unterscheiden sich beim Heizen und Abkühlen, P(VDF-TrFE) zeigt somit eine ausgeprägte Temperaturhysterese, sowohl beim Schmelzen T_m als auch beim Curieübergang T_c .

Zur Bestimmung des Kristallinitätsindex sowie des relativen Orientierungsgrads der Polymerketten in den P(VDF-TrFE) Schichten wurden die **ein- und zweidimensionale Röntgenstreuung unter streifendem Einfall (1D- und 2D-GIWAXS)** genutzt. In Abb. 4.4 sind die Ergebnisse der beiden Messungen an 140 nm dicken Spin-Coating P(VDF-TrFE) Schichten auf Si-Substraten nach einer Wärmebehandlung für je 1 h bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.³ Bei allen Schichten zeigt sich in der 1D-Röntgendiffraktometrie-Messung (Abb. 4.4a) ein Bragg-Reflex bei $2\Theta = 19,77^\circ$. Die Lage dieses Reflexes ist sowohl vom genutzten Lösungsmittel, als auch von der Wärmebehandlung der Schichten unabhängig, wenn die Proben bei Raumtemperatur gemessen werden. Über die azimutale Signalverteilung in der 2D-GIWAXS-Messung (Abb. 4.4b) lassen sich Aussagen zur Orientierung der Ebenen im kristallinen Anteil treffen. Das stärkere Signal in äquatorialer Richtung (Sichel in E-Richtung) weist auf eine Vorzugsorientierung der Kristallebenen parallel zum Substrat (*edge-on* Orientierung) hin. In Tab.

²Die Versuche wurden von Liane Häußler im IPF Dresden e.V. durchgeführt und ausgewertet.

³Die 1D- und 2D-GIWAXS Messungen wurden von Dr. Dieter Jehnichen und Michael Göbel im IPF Dresden e.V. durchgeführt und quantifiziert.

Tabelle 4.1.: Kristallinität und relative Orientierung der Netzebenen in 140 nm dicken SC P(VDF-TrFE) Schichten aus THF auf Si, bestimmt aus der 2D-GIWAXS-Messung in Abhängigkeit der Temperatur der einstündigen Wärmebehandlung

Sample	RT	60 °C	70 °C	130 °C	140 °C	150 °C
Kristallinitätsindex	0.46	0.44	0.54	0.64	0.66	0.42
Grad der relativen Orientierung O_{rel}	0.82	0.84	0.84	0.88	0.88	nd

4.1 sind der Kristallinitätsindex und der relative Orientierungsgrad der unterschiedlich wärmebehandelten Proben zusammengefasst. Der Kristallinitätsindex wird aus der 1D-GIWAXS-Messung bestimmt, indem die Flächen unter dem Bragg-Reflex und unter der amorphen Schulter zueinander ins Verhältnis gesetzt werden. Analog hierzu wird der relative Orientierungsgrad aus der 2D-GIWAXS-Messung bestimmt, indem der Anteil des Signals in E-Richtung zum Gesamtsignal über alle Winkel ins Verhältnis gesetzt wird. Der Kristallinitätsindex erhöht sich von 0,46 direkt nach dem Abscheiden durch eine Wärmebehandlung oberhalb T_c auf 0,66, nach dem Durchlaufen der Schmelzphase sinkt er wieder auf 0,42. Der Grad der relativen Orientierung zeigt einen ähnlichen Verlauf, maximale Werte sind bei der 130 °C und 140 °C-Probe erreicht, nach der Wärmebehandlung bei 150 °C ist keine Vorzugsorientierung mehr messbar. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass die Ebenen im pseudo-hexagonalen Gitter des P(VDF-TrFE) bereits direkt nach der Abscheidung bei RT bevorzugt parallel zum Substrat ausgerichtet sind (*edge-on*). Durch eine Wärmebehandlung oberhalb von T_c wird diese Orientierung verstärkt, geht jedoch durch eine Wärmebehandlung oberhalb der Schmelztemperatur T_m verloren. Die Richtungen der Kristallebenen sind dann statistisch in der dünnen Schicht verteilt (gleichmäßige Signalverteilung über den gesamten Raumwinkel). Dieser Verlauf der Kettenorientierung als Funktion der Wärmebehandlungstemperatur wird auch durch die 1D-GIWAXS-Messung bestätigt, bei der die Reflexhöhe bei $2\Theta = 19,77^\circ$ nach den Wärmebehandlungen bei 150 °C deutlich kleiner ist als bei allen anderen Schichten. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass auch bei der 1D-GIWAXS-Messung in äquatorialer Richtung gemessen wird. Dies führt bei Proben mit einer Vorzugsorientierung in dieser Richtung zu deutlich höheren Reflexen und höheren Werten des Kristallinitätsindex (Tab. 4.1) im Vergleich zu unorientierten Proben.

Aussagen zur Kristallinität der Beschichtungen lassen sich auch aus den Ergebnissen einer **Röntgenreflektometrie-Messung (XRR)** ableiten, bei der die Proben unter streifendem Einfall als Funktion des Einfallswinkels vermessen werden. Bei dieser Messung wird die Dichte der P(VDF-TrFE)-Schichten auf Si-Substraten über den kritischen Winkel der Totalreflexion bestimmt. Zusätzlich kann die Rauheit der Schicht aus der Frequenz und Dämpfung der sogenannten Kiessig-Oszillationen abgeschätzt werden, eine beispielhafte Messkurve ist in blau in Abb. 4.5 gezeigt. Zur Auswertung des Kurvenverlaufs wird ein Schichtmodell benötigt, bei dem die Parameter der einzelnen Bestand-

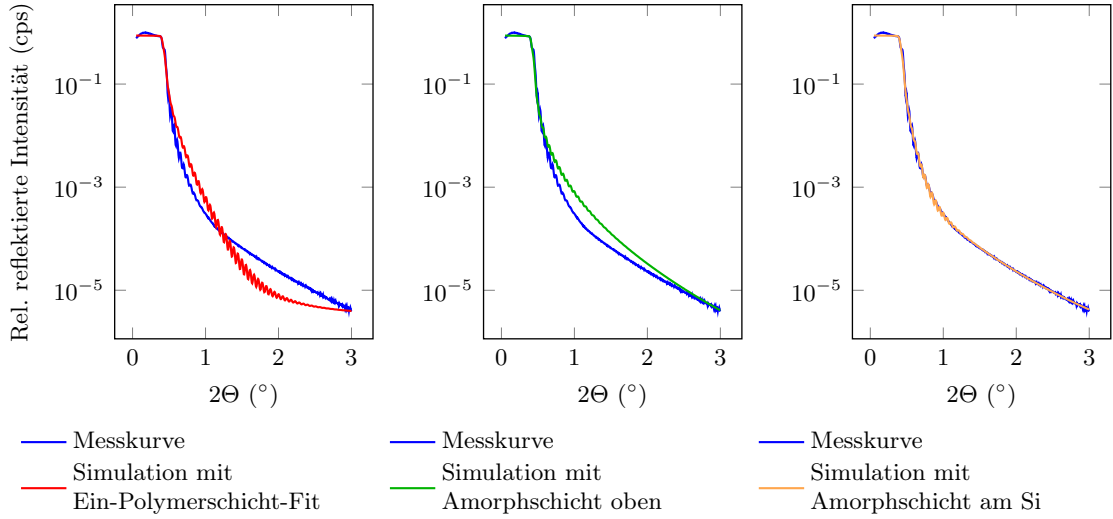


Abbildung 4.5.: Bei Raumtemperatur gemessene XRR Kurven an SC 155 nm P(VDF-TrFE) Schichten ($w = 3\%$ in MEK) auf Si; dreifache Darstellung der Messkurve (blau) mit dem Ergebnis verschiedener Schichtmodelle: Ein-Polymerschicht-Fit mit konstanter Dichte (rot), Zwei-Polymerschicht-Fit mit Anpassungsschicht an der Grenze Schicht-Luft (grün) und Zwei-Polymerschicht-Fit mit Anpassungsschicht an der Grenzfläche zum Si-Substrat (gelb); gemessen und gefittet von Dr. Erik Mehner TUBAF Freiberg.

teile (Dichte, Dicke, Brechungsindex) für einen optimalen Fit angepasst werden müssen⁴. Wie gut verschiedene Modelle die Messkurve für eine 155 nm dicke Spin-Coating-Schicht ($w = 3\%$ P(VDF-TrFE) in MEK auf Si-Substrat) nachbilden, ist anhand von drei verschiedenen Möglichkeiten in Abb. 4.5 dargestellt. Das einfachste Modell mit einer P(VDF-TrFE)-Schicht konstanter Dichte (rot) bildet sowohl den Verlauf als auch die Kiessig-Oszillationen der Messkurve (blau) nur unzureichend ab. Durch eine zugefügte nm-dünne Anpassungsschicht geringerer Dichte im Schichtmodell (d_{amorph}) kann der Fit optimiert werden. Auch die Lage der Anpassungsschicht im Modell hat hierbei einen Einfluss. Eine Anpassungsschicht an der Grenze zwischen der kristallinen P(VDF-TrFE)-Schicht und der umgebenden Luft (grün) formt die Messkurve besser nach als das Ein-Polymerschicht-Modell, ein noch besseres Ergebnis liefert jedoch ein Modell mit der Anpassungsschicht zwischen der kristallinen P(VDF-TrFE)-Schicht und dem Substrat (gelb). Aufgrund der geringeren Dichte kann diese Schicht entweder als amorph oder nanoporös angesehen werden. Die gefitteten Parameter für P(VDF-TrFE)-Schichten aus verschiedenen Lösungsmitteln, unterschiedlicher Dicke und nach 1 h Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen sind in Tab. 4.2 und Tab. 4.3 zusammengefasst. Die mittels XRR bestimmten Dicken stimmen sehr gut mit den Schichtdickenmessungen mittels Ellipsometrie an den gleichen Schichten überein. Auch die aus den XRR-Messungen ermittelten RMS-Rauheitswerten zeigen sehr gut die in AFM-Messungen (Kapitel 4.1.4)

⁴Die Messungen sowie Analysen wurden von Dr. Erik Mehner (TU BA Freiberg) mithilfe der Software PyXRR^[247] durchgeführt

Tabelle 4.2.: Zusammenfassung der XRR-Fit-Parameter dünner P(VDF-TrFE)-Schichten nach Spin-Coating (SC aus THF und MEK) und Dip-Coating (DC aus CH) auf Si-Substraten nach einer Wärmebehandlung für 1 h bei 140 °C, zum Vergleich sind die mittels Ellipsometrie bestimmten Dicken der Schichten gelistet.

Probe		d (Ellip.) (nm)	d XRR (nm)	RMS-Rauheit XRR (nm)	ρ XRR (g cm ⁻³)	d_{amorph} (nm)
CH ($w = 2\%$)	DC	91	nd	nd	nd	nd
MEK ($w = 2\%$)	SC	86	93.2±12.8	3.3±0.5	1.966	1.0±8.1
MEK ($w = 3\%$)	SC	155	152.5±4.2	3.2±0.6	1.980	1.3±1.9
THF ($w = 2\%$)	SC	132	128.4±2.2	2.7±0.4	1.973	1.5±1.7

Tabelle 4.3.: Vergleich der AFM, XRR und Ellipsometrie-Ergebnisse für P(VDF-TrFE) Schichten nach SC ($w = 2\%$ in THF auf Si) und getempert für jeweils 1 h bei verschiedenen Temperaturen.

T	d (Ellip.) (nm)	d (XRR) (nm)	RMS-Rauheit XRR (nm)	ρ XRR (g cm ⁻³)	d_{amorph} (nm)	R_a (AFM) (nm)
60 °C	132,2±1,4	132,0±0,6	0,9±0,1	1,870	2,2±0,6	
70 °C	131,8±0,3	133,0±1,0	1,1±0,3	1,900	2,0±1,0	0,61
130 °C	129,0±1,3	123,6±0,5	2,3±0,6	1,950	4,9±5,2	1,45
140 °C	127,9±5,6	128,4±2,2	2,7±0,4	1,975	1,5±1,7	2,08
150 °C	133,2±1,5	127,3±71	6,2±3,8	1,920	0,6±57	10,10

beobachtete Zunahme der Rauheit mit steigender Temperatur der Wärmebehandlung.

Für erfolgreiche XRR-Messungen sind glatte und homogene Schichten notwendig. Wird CH als LM bei der Schichtherstellung mittels Dip-Coating genutzt, kommt es zu heterogenen und rauen Schichten, die mittels XRR nicht vermessen werden können (Tab. 4.2). Auch Beschichtungen auf den Al-besputterten Si-Wafern weisen eine zu hohe Rauheit für die XRR-Messungen auf. Schichten, die mittels Spin-Coating aus THF und MEK auf Si-Wafer abgeschieden wurden, sind ausreichend glatt. Aus Tab. 4.2 wird zudem deutlich, dass die Dichte der Schichten mit steigender Schichtdicke stetig zunimmt, die Rauheit hingegen leicht sinkt. Im Rahmen der Messgenauigkeit hat die Schichtdicke keinen Einfluss auf die Dicke der Anpassungsschicht (d_{amorph}).

Durch eine Wärmebehandlung oberhalb der Curietemperatur T_c steigt die Dichte der Schicht und erreicht nach einer Wärmebehandlung bei T=140 °C ihr Maximum (Tab. 4.3). Nach Überschreiten der Schmelztemperatur T_m zeigen die Schichten nach Abkühlen auf RT wieder geringere Dichten, jedoch oberhalb der Dichte der Schichten direkt nach der Abscheidung. Die Rauheit steigt mit der Temperatur der Wärmebehandlung deutlich an, wobei die Ergebnisse der AFM-Messungen einen deutlicheren Sprung zeigen, wenn die Schichten einmal die Schmelzphase erreicht hatten, als die mittels XRR bestimmten RMS-Rauheiten. Die Dicke der Anpassungsschicht zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung, jedoch wird der Fehler

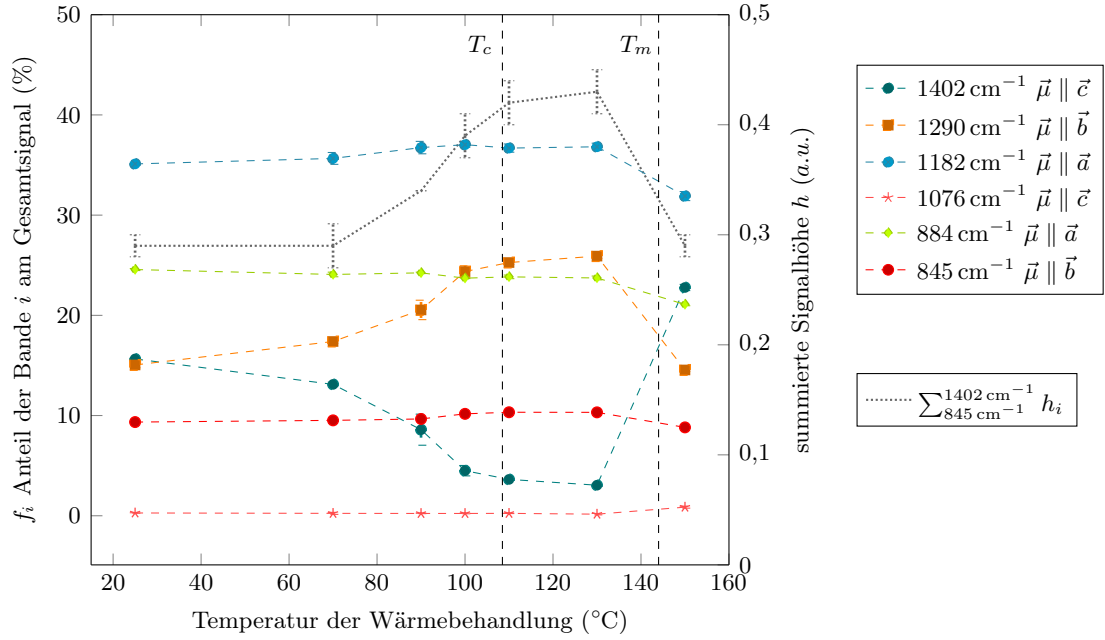


Abbildung 4.6.: Ergebnisse der IRRAS-Messungen als Anteile der einzelnen Banden am Gesamtsignal der aufsummierten Höhen der 6 Hauptbanden einer 140 nm dicken P(VDF-TrFE) Beschichtung bei Raumtemperatur (RT) und nach einer einstündigen Wärmebehandlung bei den jeweiligen Temperaturen, gemessen bei RT nach dem Abkühlen; die Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten dienen allein der optischen Orientierung.

durch die hohe Rauheit der Schichten nach einer Wärmebehandlung bei $T=150^\circ\text{C}$ übermäßig groß. Eine realistische Einschätzung, ob bei den Proben nach der Präparation aus der Schmelze eine Anpassungsschicht notwendig ist und welche Dicke diese aufweist, ist bei dieser Probe nicht möglich. Die Ergebnisse der XRR-Messungen bestätigen die Ergebnisse der 1D-GIWAXS Messungen (Tab. 4.1), wonach die Kristallinität der Schichten nach einer Wärmebehandlung zwischen T_c und T_m ihr Maximum erreicht.

Eine weitere Möglichkeit, die Kristallinität und Orientierung der Polymerketten in den hergestellten P(VDF-TrFE) Schichten zu ermitteln, bietet die **Infrarotspektroskopie unter streifendem Einfall (IRRAS)**. Die den IR-Hauptbanden zugrundeliegenden Molekülschwingungen (Tab. 3.1) können den Richtungen der kristallographischen Achsen in der Einheitszelle von P(VDF-TrFE) zugeordnet werden (Abb. 2.3a). Da die senkrechte Komponente des einfallenden IR-Lichts bei der Reflexion an metallischen Substraten verstärkt wird, wenn der Einfallswinkel über 80° liegt, kann über die Änderung der IR-Bandenhöhe die Orientierung der Polymerketten in den Beschichtungen abgeschätzt werden. Hierfür werden die Bandenhöhen über Gleichung 3.1 zum Gesamtsignal ins Verhältnis gesetzt und die Veränderung dieser Anteile als Funktion der Wärmebehandlung, Schichtdicke und Beschichtungsmethode untersucht.

In Abb. 4.6 ist dargestellt, wie sich die Anteile der sechs IR-Hauptbanden nach einer Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen verändert haben. Den Kurven lie-

gen die arithmetischen Mittelwerte von vier 140 nm dicken P(VDF-TrFE) Schichten auf Si-/Al-Wafern zugrunde, wobei je zwei Schichten mit P(VDF-TrFE) in MEK und zwei in THF mittels Spin-Coating hergestellt wurden. Die Fehlerbalken zeigen $\pm$ eine einfache Standardabweichung dieser vier Messungen, wobei diese so klein sind, dass sie größtenteils hinter den Messpunkten verschwinden. Es ist anzunehmen, dass das verwendete LM bei Schichten gleicher Dicke keinen signifikanten Einfluss auf die Kettenorientierung hat, solange MEK oder THF genutzt wird. Die Ergebnisse der aus CH abgeschiedenen Schichten wurden nicht mit herangezogen, da diese Schichten eine höhere Rauheit und Heterogenität aufweisen. Zur Markierung von T_c und T_m in Abb. 4.6 wurden die mit DSC ermittelten Temperaturen aus Abb. 4.3 genutzt.

Bereits eine Wärmebehandlung unterhalb von T_c führt zu einer leichten Abnahme der 1402 cm^{-1} Bande und einem leichten Anstieg der 1290 cm^{-1} Bande. Diese Tendenz wird durch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen T_c und T_m deutlich verstärkt. Die Abnahme der Bande bei 1402 cm^{-1} korreliert mit einem geringeren Anteil von Molekülschwingungen mit $\vec{\mu} \parallel \vec{c}$, die senkrecht zum Substrat orientiert sind. Da $\vec{c}$ der Richtung der Kettenachse entspricht, ist dies gleichbedeutend mit einer bevorzugten Orientierung der Polymerketten parallel zum Substrat und somit einer bevorzugten *edge-on* Orientierung. Nachdem die Beschichtung oberhalb von T_m wärmebehandelt wurde, zeigt die anschließende Messung bei Raumtemperatur eine klare Trendumkehr, ein größerer Anteil der Polymerketten ist senkrecht in der Schicht orientiert, im Vergleich zu den Beschichtungen direkt nach der Abscheidung. Aus der 2D GIWAXS-Messung ist bereits bekannt, dass die dünnen P(VDF-TrFE) Schichten auch direkt nach der Abscheidung eine bevorzugte *edge-on* Orientierung zeigen, diese Orientierung wird durch die Wärmebehandlung zwischen T_c und T_m verstärkt (Abnahme der Bande bei 1402 cm^{-1}). Eine Zunahme der Bande bei 1402 cm^{-1} für Proben die oberhalb von 150°C wärmebehandelt wurden, kann dann sowohl eine leichte *face-on* Orientierung bedeuten, als auch eine rein statistische Verteilung der Ketten, wenn diese die Schmelztemperatur erreicht hatten.

Der Verlauf der Bande bei 1290 cm^{-1} mit $\vec{\mu} \parallel \vec{b}$ und damit in etwa entlang der polaren Achse, zeigt ein zur Bande bei 1402 cm^{-1} entgegengesetztes Verhalten. Die Wärmebehandlung zwischen T_c und T_m verstärkt demzufolge den Anteil der polaren Achse, die senkrecht in der Schicht orientiert ist, eine vorteilhafte Orientierung für eine anschließende Polarisierung. Die restlichen vier Hauptbanden zeigen bis T_m eher geringe Veränderungen, nur nach dem Schmelzzustand erhöht sich der Anteil der Banden mit $\vec{\mu} \parallel \vec{c}$, wohingegen die Anteile der Banden mit $\vec{\mu} \parallel \vec{a}$ und $\vec{\mu} \parallel \vec{b}$ abnehmen. In der Literatur werden häufig die Veränderungen der Banden bei 1076 cm^{-1} und 845 cm^{-1} zur Abschätzung der Kettenorientierung herangezogen^[32,40]. In den dieser Arbeit zugrunde liegenden Messungen zeigen diese Banden jedoch keine signifikanten Änderungen als Funktion der Temperatur der einstündigen Wärmebehandlung und wurden nicht für die Auswertung herangezogen. Die summierten Höhen der sechs IR-Hauptbanden $\sum_{845\text{ cm}^{-1}}^{1402\text{ cm}^{-1}} h_i$ sind als

zusätzliche Kurve in Abb. 4.6 dargestellt und können zur Abschätzung der Kristallinität der Beschichtungen genutzt werden. Unterhalb von 70 °C ist kaum eine Änderung zu sehen, wohingegen die Kristallinität bei leicht erhöhten Temperaturen auch unterhalb von T_c bereits zunimmt und zwischen T_c und T_m ihr Maximum erreicht. Proben, die bereits den Schmelzzustand erreicht hatten, zeigen ein Gesamtsignal in der gleichen Größenordnung wie die Beschichtungen direkt nach dem Spin-Coating.

Die Änderungen der Anteile der IR-Banden ergeben sich aus einer Überlagerung der sich verändernden Kristallinität und der sich verändernden Kettenorientierung. Die Banden bei 1290 cm^{-1} $\vec{\mu} \parallel \vec{b}$ und 845 cm^{-1} $\vec{\mu} \parallel \vec{b}$ werden Molekülschwingungen zugeordnet, die nur auftreten, wenn mehrere hintereinanderliegende Monomereinheiten in trans-Konformation entlang der Polymerkette auftreten. In der Literatur lassen sich Berichte finden, dass diese Schwingungen im Schmelzzustand nicht detektierbar sind, im Gegensatz zu den restlichen IR-Hauptbanden^[33,40]. Im Schmelzzustand sind die Polymerketten sehr beweglich und verlieren ihren kristallinen Zusammenhalt, der Zustand ist dem amorphen Anteil im Polymer bei Raumtemperatur ähnlich. Es kann demzufolge davon ausgegangen werden, dass die kollektiven Molekülschwingungen, die zu Signalen bei 1290 cm^{-1} und 845 cm^{-1} führen, eher dem kristallinen Anteil von P(VDF-TrFE) zuzuordnen sind. Dann wäre der Verlauf der Banden mit $\vec{\mu} \parallel \vec{b}$ weniger das Resultat einer veränderten Orientierung der Ketten, sondern hauptsächlich das Resultat der sich verändernden Kristallinität, was die Korrelation mit dem Verlauf der Summen der sechs Hauptbanden $\sum_{845\text{ cm}^{-1}}^{1402\text{ cm}^{-1}} h_i$ erklären würde. Die Verstärkung der *edge-on*-Orientierung wird vorrangig durch das Überschreiten der Curietemperatur T_c hervorgerufen. Je weiter oberhalb von T_c (jedoch unterhalb von T_m die Proben wärmebehandelt werden, umso höher wird die Kristallinität nach dem Abkühlen, die Temperatur hat damit indirekt einen Einfluss auf die Kettenorientierung.

Bisher wurden hauptsächlich Ergebnisse von P(VDF-TrFE)-Schichten vorgestellt, die mittels Spin-Coating hergestellt wurden. Eine Untersuchung der durch Dip-Coating entstandenen Schichtmorphologie ist vor allem wichtig für Bauteile, die aufgrund ihrer Form nicht für das Spin-Coating geeignet sind (z.B. Windradflügel). Mittels Dip-Coating können dreidimensional komplex geformte Bauteile und solche mit Hinterschneidungen in einem Arbeitsschritt beschichtet werden, sofern darauf geachtet wird, die Bildung ausgeprägter Tropfkanten zu vermeiden. In Abb. 4.7 sind die IRRAS-Ergebnisse von 130 nm dicken Dip- und Spin-Coating P(VDF-TrFE) Schichten auf Al-/Si-Substraten als Funktion der Temperatur der Wärmebehandlung vergleichend dargestellt. Jeder Messpunkt ergibt sich aus den IRRAS-Ergebnissen von je einer Probe. Direkt nach der Beschichtung sowie nach einer Wärmebehandlung bei 70 °C und damit unterhalb von T_c zeigen die Dip-Coating-Schichten einen höheren Anteil der Bande bei 1402 cm^{-1} mit $\vec{\mu} \parallel \vec{c}$ und demzufolge eine etwas geringer ausgeprägte *edge-on* Orientierung als vergleichbar dicke Spin-Coating Schichten. Nach einer Wärmebehandlung oberhalb von T_c ist dieser Un-

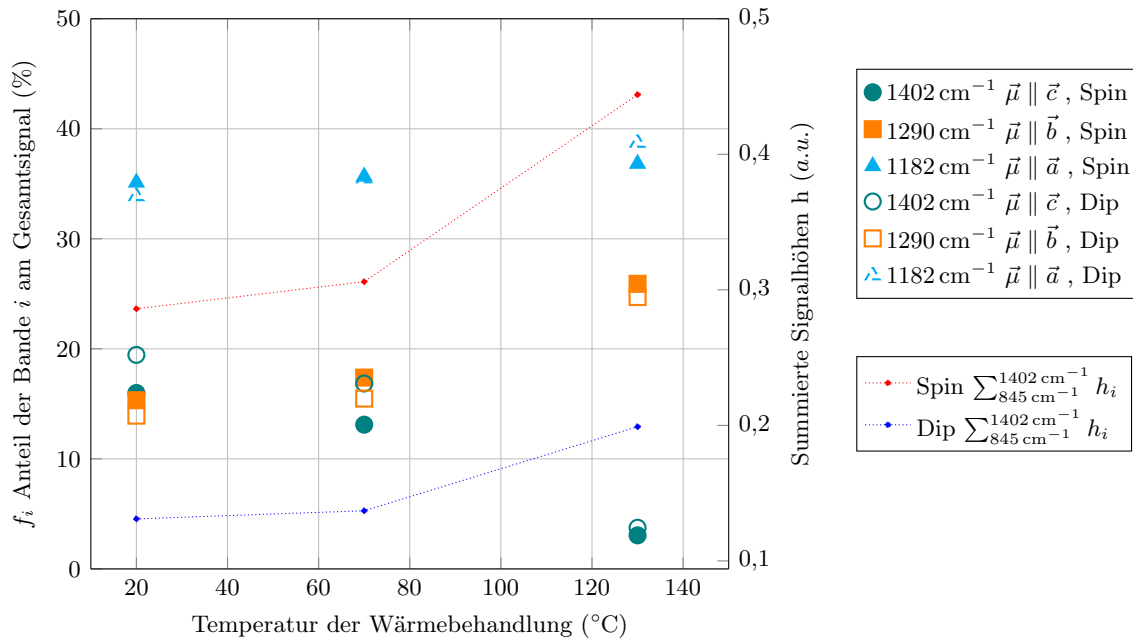


Abbildung 4.7.: IRRAS-Ergebnisse an Spin- und Dip-Coating P(VDF-TrFE)-Schichten. Anteile der drei höchsten Banden von 130 nm dicken P(VDF-TrFE) Schichten nach dem Spin- (gefüllte Symbole) und Dip-Coating (leere Symbole) sowie Summe der 6 Hauptbandenhöhen als Maß für die Kristallinität, nach einer Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen, gemessen nach Abkühlung auf RT; die Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten dienen allein der optischen Orientierung.

terschied jedoch fast verschwunden. Die Verstärkung der *edge-on* Orientierung durch die Wärmebehandlung hat damit einen deutlich größeren Einfluss auf die Polymerkettenorientierung als die Beschichtungsmethode. Im Vergleich zur Polymerorientierung zeigen die Dip- und Spin-Coating Schichten jedoch deutliche Unterschiede in der Höhe der sechs summierten Hauptbande, einem Maß für die Kristallinität der untersuchten Schichten. Die Dichte der Dip-Coating Schichten konnte in den XRR-Messungen nicht bestimmt werden (Tab. 4.2), da mit CH als Lösungsmittel gearbeitet wurde und somit die Schichten eine für die Röntgenuntersuchung zu hohe Rauheit aufweisen. Die Ergebnisse in Abb. 4.7 lassen jedoch vermuten, dass die Schichten nach dem Dip-Coating eine geringere Kristallinität aufweisen als nach dem Dip-Coating. Unabhängig von der genutzten Beschichtungstechnologie lässt sich die Kristallinität jedoch durch eine Wärmebehandlung oberhalb von T_c verstärken. Es lassen sich auch mit Dip-Coating Schichten ausreichender Kristallinität und bevorzugter *edge-on* Orientierung herstellen. Die Ursache für die *edge-on* Orientierung der dünnen Schichten sind demzufolge nicht die während des Spin-Coatings auftretenden Radialkräfte.

In der Literatur wird häufig von einem Qualitätsverlust bei P(VDF-TrFE)-Schichten berichtet, wenn deren Dicke 100 nm unterschreitet. In Abb. 4.8 sind die Ergebnisse der IRRAS-Messungen an unterschiedlich dicken Schichten dargestellt, die über eine Varia-

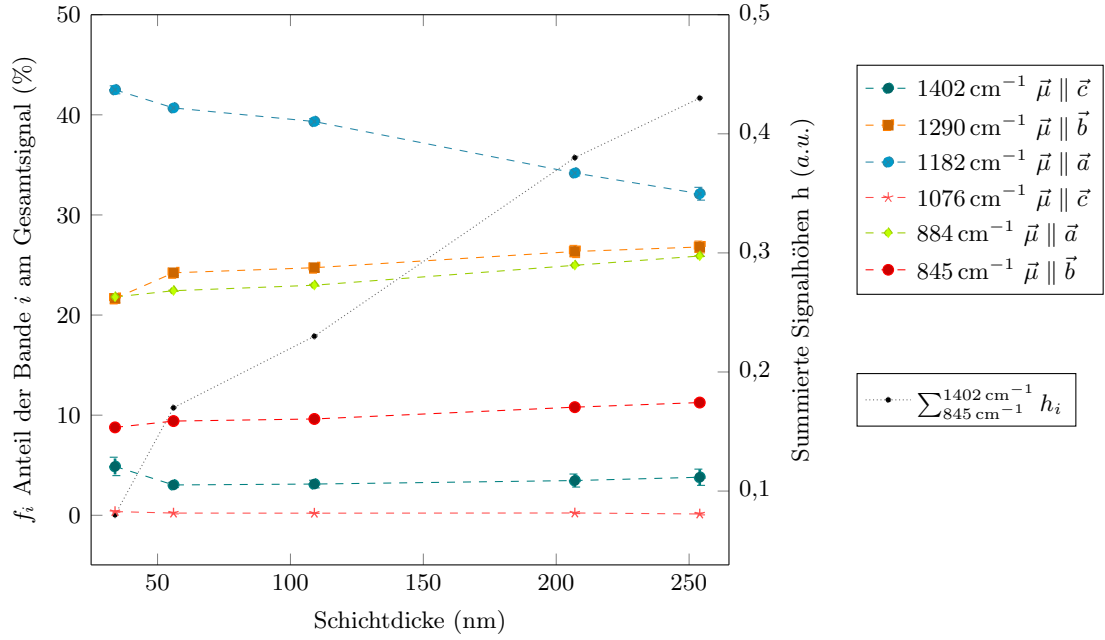


Abbildung 4.8.: Ergebnisse der IRRAS-Messung als Funktion der Schichtdicke, Darstellung der Anteile der sechs Hauptbanden und deren aufsummiertes Signal von Spin-Coating P(VDF-TrFE)-Schichten aus MEK nach einer Wärmebehandlung bei 130 °C und Abkühlen auf RT; die Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten dienen allein der optischen Orientierung.

tion des Masseanteils von P(VDF-TrFE) zwischen $w = 1\%$ und $w = 4\%$ in MEK beim Spin-Coating auf Al-/Si-Substraten realisiert wurden. Die Datenpunkte ergeben sich als Mittelwerte von je zwei Proben, die Fehlerbalken markieren den Maximal- und Minimalwert und damit, inwiefern die beiden zugrundeliegenden Messwerte voneinander abweichen. Für die meisten Punkte verschwinden die Fehlerbalken aufgrund ihrer vernachlässigbaren Größe. Für P(VDF-TrFE) Schichten zwischen 50 nm und 250 nm zeigt sich ein linearer Verlauf sowohl des Gesamtsignals als Maß für die Kristallinität der Schichten, als auch der Anteile der sechs IR-Hauptbanden. Bei den 50 nm-Proben kommt es zu einem Abknicken aller Kurven, was jedoch auch durch das geringe Gesamtsignal der ultradünnen Schichten verursacht wird, was zu größeren Unsicherheiten bei der Auswertung der relativ kleinen Signalthöhen führt.

Die Anteile der Banden bei 1182 cm^{-1} und 884 cm^{-1} , beide mit $\vec{\mu} \parallel \vec{a}$, zeigen gegenläufige Tendenzen mit zunehmender Schichtdicke. Hier ist zu vermuten, dass es erneut zu einem sich überlagernden Einfluss einer veränderten Polymerorientierung und veränderter Kristallinität als Funktion der Schichtdicke kommt. Bis auf den Anteil der Bande bei 1182 cm^{-1} , der mit zunehmender Schichtdicke sinkt, zeigen alle anderen Banden einen leichten Anstieg mit zunehmender Dicke. Alle Schichten zeigen eine *edge-on* Orientierung, wobei die leichte Zunahme der detektierten Molekülschwingungen mit $\vec{\mu} \parallel \vec{c}$ andeutet, dass sich die *edge-on* Orientierung mit zunehmender Schichtdicke eher verringert. Es ist demzufolge möglich, kristalline, *edge-on* orientierte Schichten reproduzierbarer Qualität

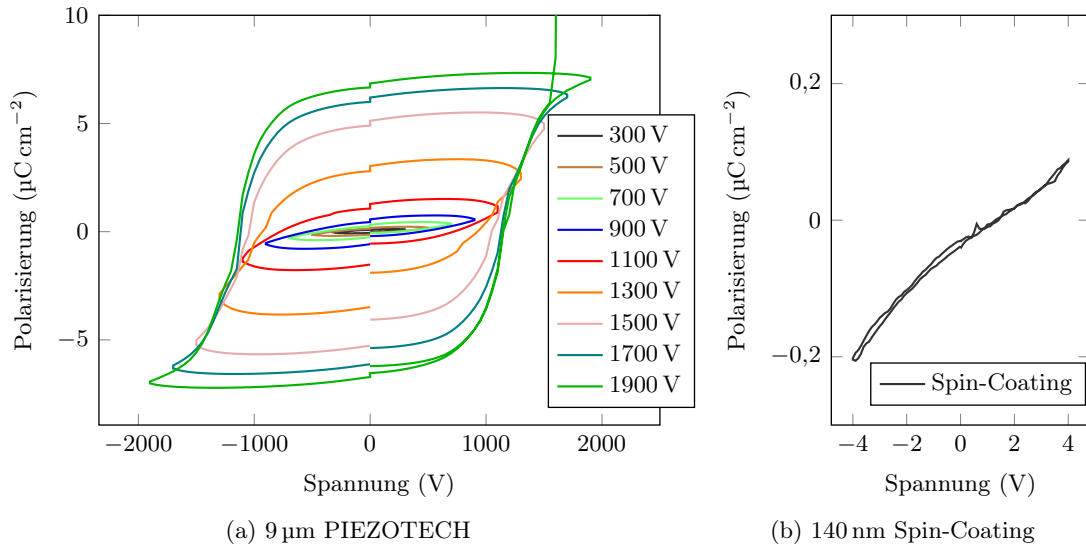


Abbildung 4.9.: Ferroelektrische Hysterese einer 10 µm dicken P(VDF-TrFE) Folie von PIEZOTECH im Vergleich zu einer auf Stahl mittels Spin-Coating abgeschiedenen 140 nm dicken Schicht.

mit Dicken zwischen 34 nm und über 250 nm über die Variation des P(VDF-TrFE) Massenanteils in MEK beim Spin-Coating zu realisieren. Ein signifikanter Sprung bei 100 nm ist in keiner der Messkurven in Abb. 4.8 zu finden.

4.1.3. Elektrische Eigenschaften

Für den Einsatz als pyroelektrisch wirksame Beschichtungen sind die elektrischen Eigenschaften der P(VDF-TrFE)-Schichten ausschlaggebend. Direkt nach der Herstellung oder nach einer Wärmebehandlung oberhalb der Curietemperatur T_c sind die H-F-Dipole entlang der Polymerketten des P(VDF-TrFE) nur lokal innerhalb einzelner Domänen in eine Richtung orientiert. Für eine definierte pyroelektrische Wirkung ist es jedoch notwendig, die Dipole in der gesamten Beschichtung einheitlich auszurichten (vgl. Abb. 2.1b). Hierfür muss an der Beschichtung ein elektrisches Feld mit einer Mindestfeldstärke in Höhe der materialspezifischen Koerzitivfeldstärke angelegt werden. Für die kommerziell erworbenen 9 µm-dicken P(VDF-TrFE) Folien lässt sich mittels aufgedruckter Elektroden die ferroelektrische Hysterese zufriedenstellend nachmessen (Abb. 4.9a). Üblicherweise wird das elektrische Feld schrittweise erhöht, bis sich Hysteresekurven mit hoher remanenter Polarisation (verbleibende Polarisation, wenn das elektrische Feld wieder zurückgenommen wird) messen lassen. Die maximal erreichbare spontane Polarisation P_s der Folien liegt im Bereich von $\pm 7 \mu\text{C cm}^{-2}$ und entspricht damit den Herstellerangaben. Mit Spannungen im unteren kV-Bereich lassen sich die µm-dicken P(VDF-TrFE) Folien demnach reversibel in ihrer Polarisationsrichtung schalten. Für die Vereisungsversuche an den Folien wurden diese mithilfe der aufgedruckten Elektroden umpolarisiert. Vergleicht man

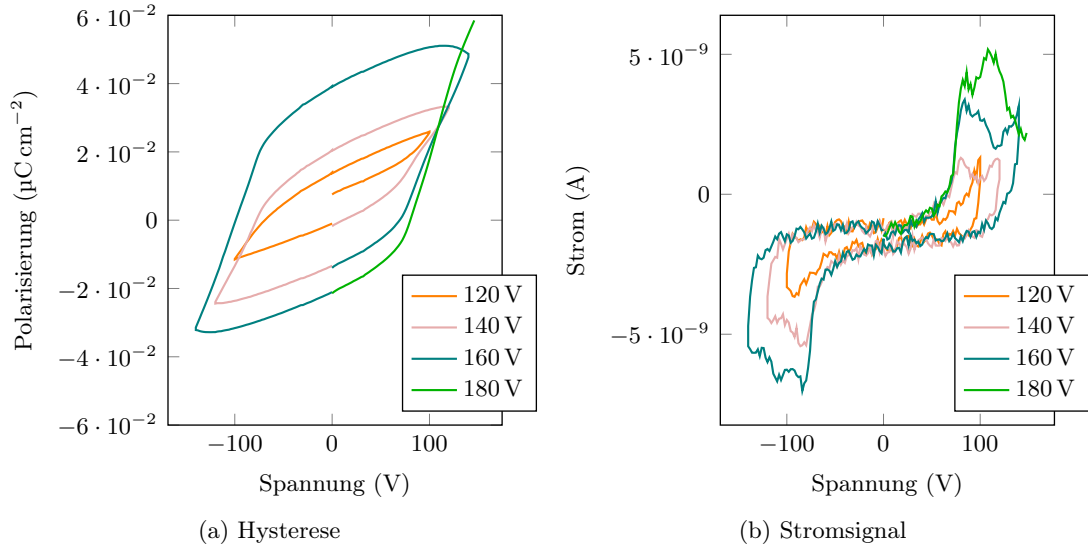


Abbildung 4.10.: Ferroelektrische Hysterese und Stromsignal einer $1\text{ }\mu\text{m}$ dicken mittels Spin-Coating (aus 10% P(VDF-TrFE) in THF) abgeschiedenen Schicht auf poliertem Stahl.

hierzu die Polarisierungsversuche mit aufgedrückten Elektroden auf den in dieser Arbeit hergestellten dünnen P(VDF-TrFE) Beschichtungen, so ist keine Hysterese messbar (Abb. 4.9b). Die 140 nm dicke Spin-Coating Schicht auf poliertem Stahl zeigt ein rein dielektrisches Verhalten. Bei größeren Spannungen kommt es zu elektrischen Durchschlägen und einem Stromfluss durch die Schicht. Dieses Verhalten wurde bei vier Proben unabhängig voneinander festgestellt. Eventuell durchstechen Rauheitsspitzen der Elektroden die sehr dünnen und elastischen P(VDF-TrFE)-Beschichtungen und führen zum Kurzschluss, ohne dass die Schichten polarisiert werden können. Die ferroelektrische Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten Dünnschichten ist somit nicht möglich.

In Abb. 4.10a sind die Ergebnisse der Polarisierung an $1\text{ }\mu\text{m}$ dicken P(VDF-TrFE) Spin-Coating Schichten dargestellt. Statt des rein dielektrischen Verhaltens der 140 nm dicken Schicht (Abb. 4.9b), zeigt sich bei der $1\text{ }\mu\text{m}$ -Schicht eine mit zunehmender Spannung wachsende Hysterese. Bevor die Beschichtung jedoch vollständig polarisiert und in eine Sättigung übergehen kann, kommt es auch hier zu einem elektrischen Kurzschluss. Das zugehörige Stromsignal (Abb. 4.10b) weist nur vereinzelte Maxima im Stromfluss auf, diese werden üblicherweise mit den Umklappvorgängen der H-F-Dipole in der Schicht assoziiert und sind ein Anzeichen für ein funktionierendes Umpolarisieren. Eine Verbesserung dieses Verhaltens könnte man beispielsweise mit aufgedampften Elektroden auf den Schichten erreichen, Gegenstand dieser Arbeit ist es jedoch, die Wirkung der pyroelektrischen Oberfläche in direktem Kontakt mit wässrigen Medien zu untersuchen, es werden demnach polarisierte P(VDF-TrFE)-Beschichtungen ohne aufgedampfte Metallisierung benötigt. Für Proben die in den Vereisungsversuchen genutzt werden, wurde daher auf die kontaktfreie Polarisierung der dünnen P(VDF-TrFE) Schichten im Hochspannungs-

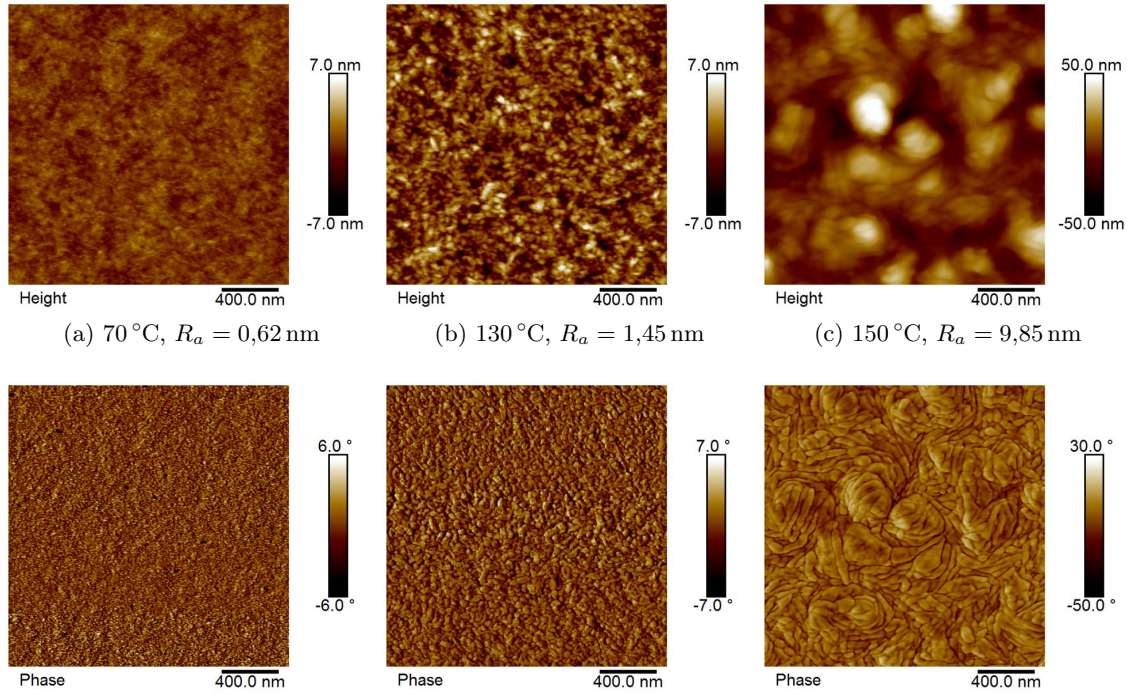


Abbildung 4.11.: AFM Höhen- und Phasenbild von 140 nm dicken P(VDF-TrFE) Schichten nach Spin-Coating aus THF auf Al-/Si-Substraten und getempert für je 1 h bei den angegebenen Temperaturen; gemessen bei RT.

kondensator zurückgegriffen. Hierbei muss die P(VDF-TrFE)-Schicht zum einen wenn möglich auf ein gut leitfähiges Substrat aufgebracht werden und zum anderen muss auf einen minimalen Luftspalt zwischen der zu polarisierenden Probe und der Gegenelektrode geachtet werden, damit ausreichend Feldstärke zum Umpolarisieren zur Verfügung steht (die Berechnung der Luftspaltdicke ist im Anhang B.3 im Detail erklärt).

4.1.4. Topographie (AFM und Kontaktwinkel)

Neben der Morphologie der P(VDF-TrFE) Schichten spielt für die Anwendung in wässrigen Medien auch die Topographie eine entscheidende Rolle. Die Rauheit der Oberfläche sollte unterhalb der Dicke der elektrochemischen Doppelschicht liegen, nur dann kann eine pyroelektrische Wirksamkeit in wässrigen Elektrolytlösungen nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 2.4).

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde als bildgebendes Verfahren zur Darstellung der Topographie und Vermessung der Rauheit genutzt⁵. In Abb. 4.11 sind AFM Höhen- und Phasenbilder von 140 nm dicken P(VDF-TrFE) Schichten nach einer Wärmebehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt sowie die mittleren Rauhei-

⁵Die Aufnahmen wurden von Hannes Kettner im IPF Dresden e.V. angefertigt. Aus den AFM-Messungen wurden zudem die Rauheitswerte ermittelt. Die dargestellten Bilder sind jeweils repräsentativ für die gesamte Probe.

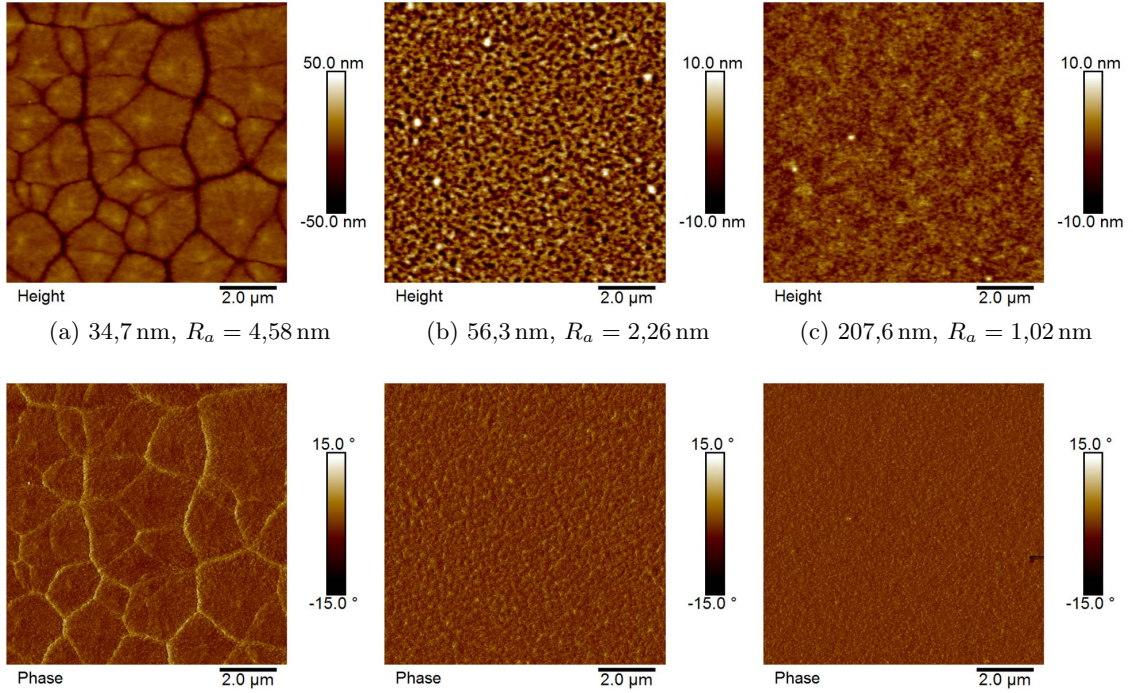


Abbildung 4.12.: AFM Höhen- und Phasenbild von Spin-Coating P(VDF-TrFE) Proben unterschiedlicher Konzentration in MEK auf Si-/Al-Substraten, es ergeben sich Dicken zwischen 35 nm und 208 nm und die Proben wurden bei RT nach einer Wärmebehandlung für 1 h bei 70 °C untersucht.

ten angegeben. Werden die Schichten unterhalb von T_c wärmebehandelt, resultiert dies in einer feinkörnigen und glatten Topographie. Die charakteristische Größe der einzelnen körnigen Strukturen liegt deutlich unterhalb von 100 nm und die Schichten haben eine mittlere Rauheit $R_a < 1$ nm. Die Größe der Oberflächenstrukturen sowie die Rauheit nehmen durch eine Wärmebehandlung zwischen T_c und T_m zu, die kristallinen Bereiche sind anschließend leicht länglich geformt. Nach der Wärmebehandlung oberhalb der Schmelztemperatur T_m verändern sich Form und Größe der Kristallite (sowie die daraus resultierende Rauheit) deutlich stärker. Es sind bis zu 500 nm lange, oft parallel liegende Bereiche (Phasenbild) und eine unterliegende grobkörnige Struktur (Höhenbild) zu erkennen.

Die Höhen- und Phasenbilder in Abb. 4.12 zeigen Spin-Coating-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke. Die Proben wurden bei RT nach einer Wärmebehandlung für 1 h bei 70 °C untersucht. Bei den ultradünnen 35 nm-Schichten sind μm -große spherulit-artige Überstrukturen zu erkennen, mit leichten Erhöhungen in der Mitte der Spherulite (Höhenbild) und einem starken Phasenkontrast an den Spalten. Es ist davon auszugehen, dass die sehr dünnen Schichten das Substrat nicht vollständig bedecken und im Phasenbild die Eigenschaften des darunterliegenden Substrats in den tieferen Spalten detektiert werden. Mit zunehmender Dicke (ab ca. 50 nm) ist das Substrat zwar komplett bedeckt (Abb. 4.12b), jedoch ist die Rauheit weiterhin erhöht im Vergleich zu Schichtdicken

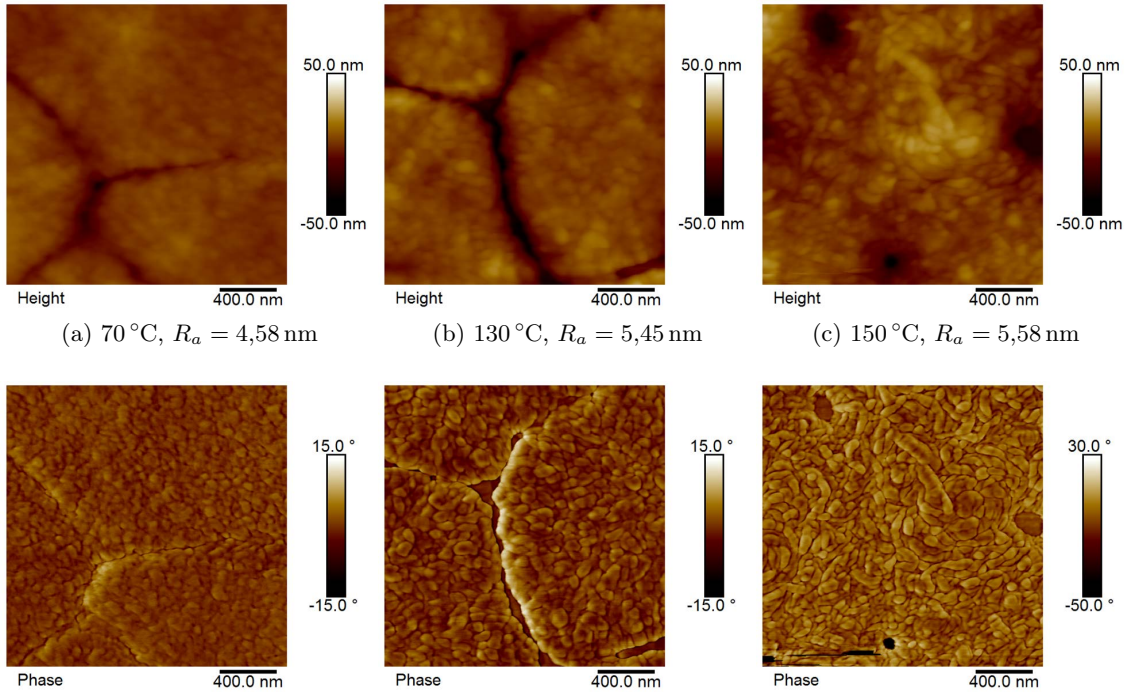


Abbildung 4.13.: AFM Höhen- und Phasenbilder von 35 nm dicken P(VDF-TrFE) Spin-Coating Schichten auf Si-/Al-Substraten nach je 1 h Wärmebehandlung bei den angegebenen Temperaturen, gemessen bei RT.

>100 nm. Die Topographie ist zudem grobkörniger. Die P(VDF-TrFE)-Schicht mit einer Dicke über 200 nm (Abb. 4.12c) zeigt eine sehr glatte und feinkörnige Topographie, identisch zu der in Abb. 4.11a gezeigten Oberfläche der 140 nm dicken Schicht nach einer Wärmebehandlung für 1 h bei 70 °C.

Die Vertiefungen in den ultradünnen Spin-Coating P(VDF-TrFE)-Schichten entwickeln sich als Funktion der Temperatur der Wärmebehandlung, siehe Detailaufnahmen in Abb. 4.13. Nach einer Wärmebehandlung unterhalb von T_c zeigen sich die Vertiefungen zwischen den spherulit-artigen Überstrukturen als feine Risse, die sonstige Oberfläche ist von der typischen körnerartigen Topographie bedeckt, mit Korngrößen im Bereich um die 50 nm bis 100 nm. Durch die Zunahme der Dichte nach einer Wärmebehandlung zwischen T_c und T_m vergrößern sich die Vertiefungen zwischen den Überstrukturen (Abb. 4.13b) und das darunterliegende Substrat wird sichtbar. Wie bei den dickeren Spin-Coating Schichten erhöht sich die Größe der körnerartigen Oberflächenstrukturen leicht durch die Wärmebehandlung. Die Überstrukturen verschwinden durch eine Wärmebehandlung oberhalb der Schmelztemperatur T_m , die mit einer starken Änderung der Topographie verbunden ist, es bilden sich analog zu den dickeren Schichten eher flächige und längliche Strukturen. Zudem werden im Phasenbild kleine Löcher (*pin holes*), sowie größere unbedeckte Bereiche des Substrates sichtbar (Abb. 4.13c).

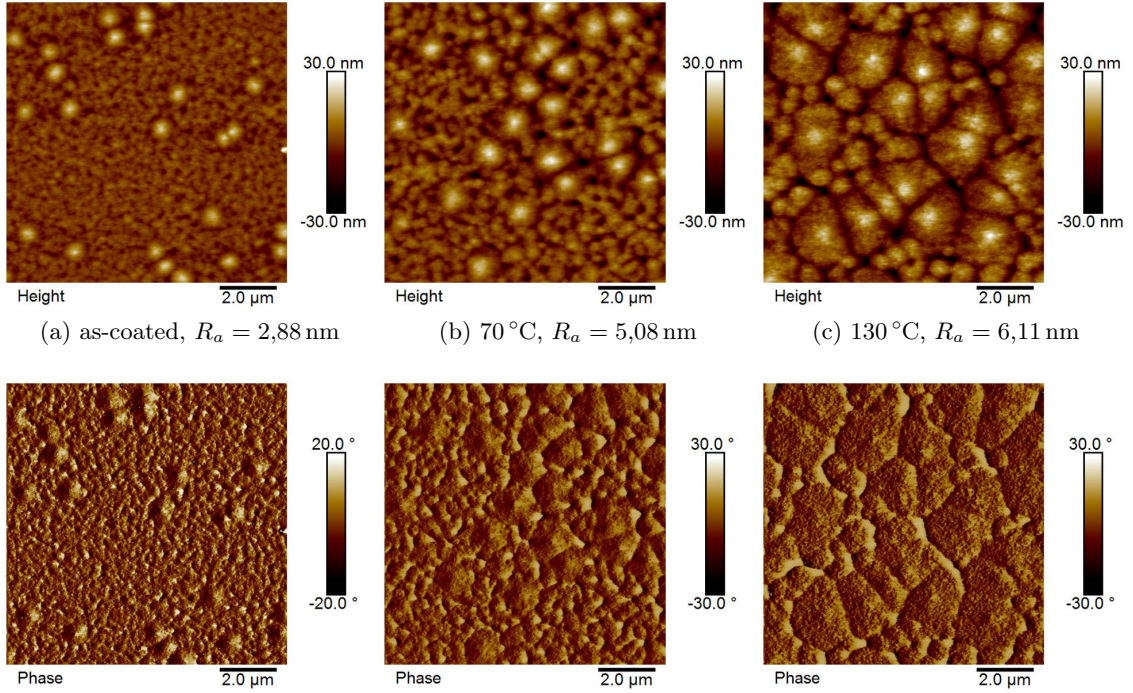


Abbildung 4.14.: AFM Höhen- und Phasenbilder von 130 nm dicken P(VDF-TrFE) Schichten hergestellt mittels Dip-Coating aus MEK auf Si-/Al-Substraten und für je 1 h bei den angegebenen Temperaturen wärmebehandelt, gemessen bei RT.

P(VDF-TrFE)-Beschichtungen, die mittels Dip-Coating auf die Substrate aufgebracht sind, zeigen eine deutlich andere Topographie. In Abb. 4.14 sind 130 nm dicke Dip-Coating Schichten aus MEK auf Si-/Al-Substraten nach verschiedenen Wärmebehandlungen dargestellt. Auffällig sind hier erhabene Bereiche auf der ansonsten eher glatten Oberfläche, mit einer Größe von ca. 300 nm, die bereits direkt nach dem Beschichtungsvorgang vorhanden sind. Bereits durch eine Wärmebehandlung unterhalb von T_c vergrößern sich sowohl die Körner der eher glatten Schicht, als auch diese Erhebungen deutlich (Abb. 4.14b). Durch eine Wärmebehandlung zwischen T_c und T_m wachsen diese Erhebungen bis zu einem Durchmesser von mehreren µm in die Breite und bedecken fast die gesamte Oberfläche (Abb. 4.14c). Die Topographie dieser Strukturen ist den spherulitartigen Überstrukturen der ultra-dünnen Spin-Coating-Schichten (Abb. 4.12a) leicht ähnlich, tritt hier jedoch bei deutlich dickeren Schichten auf. Die Rauheit aller Dip-Coating-Schichten liegt im Vergleich zu den Spin-Coating-Schichten gleicher Dicke deutlich höher und verstärkt sich durch das Wachsen der aufliegenden Strukturen signifikant.

Ultradünne P(VDF-TrFE)-Schichten mit einer Schichtdicke von ca. 50 nm, die über Dip-Coating abgeschieden wurden (Abb. 4.15), zeigen die gleichen spherulitartigen Überstrukturen und Vertiefungen wie die ultradünnen Spin-Coating Schichten (Abb. 4.12a). Kleinere Spherulite werden durch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen unterhalb

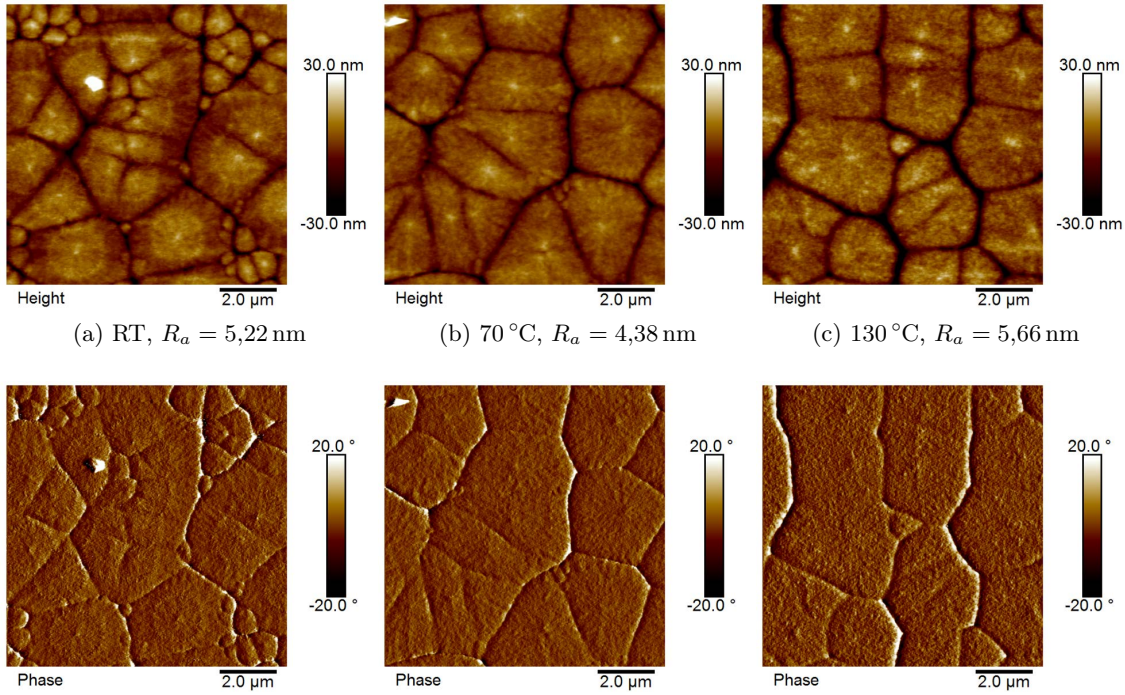


Abbildung 4.15.: AFM Höhen- und Phasenbilder von 50 nm dicken P(VDF-TrFE) Schichten hergestellt mittels Dip-Coating aus MEK auf Si-/Al-Substraten und für je 1 h bei den angegebenen Temperaturen wärmebehandelt, gemessen bei RT.

von T_c auf Kosten der größeren Spherulite abgebaut und wachsen zusammen. Deutlich sichtbar sind auch hier wieder die leicht erhöhten Zentren der Überstrukturen (Höhenbild), sowie die Spalten zwischen den Spheruliten, die bis auf das Substrat reichen (Abb. 4.15b). Durch die signifikante Erhöhung der Dichte (Tab. 4.3) nach einer Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen T_c und T_m verstärken sich erneut einige der Vertiefungen und werden breiter, andere verschließen sich jedoch durch das Zusammenwachsen benachbarter Spherulitstrukturen (Abb. 4.15c).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mittels Spin-Coating und einer Schichtdicke oberhalb von 100 nm die P(VDF-TrFE)-Beschichtungen mit der geringsten Rauheit erreicht werden können. Bei geringeren Schichtdicken kommt es zu einer ungleichmäßigen Bedeckung, der Ausbildung spherulitischer Strukturen, erhöhter Rauheit oder *pin holes*. Dip-Coating-Schichten oberhalb von 100 nm bedecken zwar das Substrat vollständig, weisen jedoch eine deutlich höhere Rauheit auf als die Spin-Coating Schichten. Eine Wärmebehandlung vergrößert bei allen Schichten die Rauheit, wobei es einen sprunghaften Anstieg der Rauheit durch die Änderung der Topographie gibt, wenn die Proben oberhalb von T_m wärmebehandelt wurden.

Kontaktwinkelmessungen sind eine weitere Möglichkeit, die Topographie und Oberflächenenergie der Spin- und Dip-Coating-Beschichtungen abzuschätzen. Die Messung reagiert empfindlich sowohl auf veränderte chemische, als auch topographische Eigenschaften.

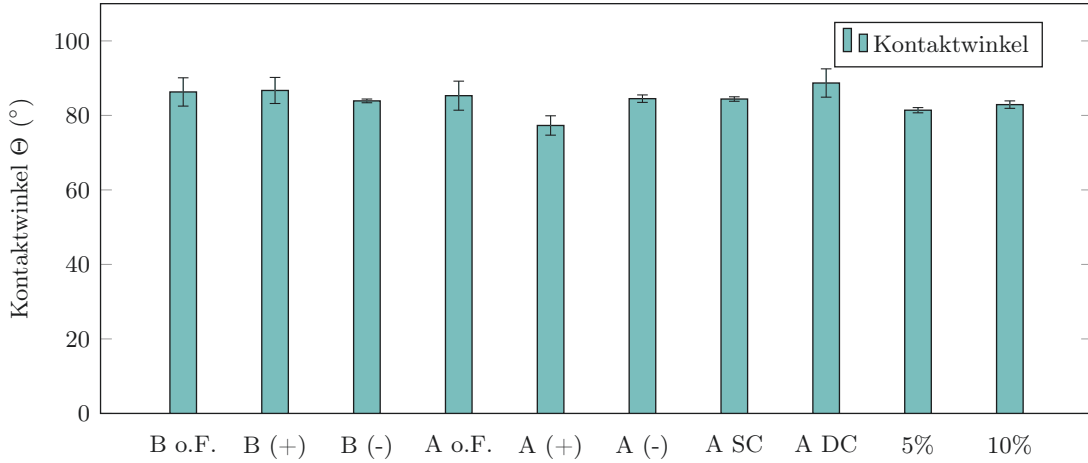


Abbildung 4.16.: Kontaktwinkel von Wasser auf kommerziellen (+)- und (-)-polarisierten PIEZOTECH-Folien (B o.F., B(+), B(-), A o.F., A(+), A(-)) sowie auf selbst hergestellten unpolarisierten Spin- (SC) und Dip-Coating-Schichten (DC) auf Si, sowie SC-Blendschichten aus P(VDF-TrFE) mit LEG1. In der Legende bedeutet B=P(VDF) und A= P(VDF-TrFE).

ten. Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung auf kommerziell erworbenen PVDF- und P(VDF-TrFE)-Folien, eigenen Spin-Coating- und Dip-Coating- P(VDF-TrFE)-Schichten (Abb. 4.16) sowie Spin-Coating Blend-Schichten zeigt, dass sich zwischen den Oberflächen nur geringe Unterschiede zeigen. Abweichungen von bis zu 3° sind Messabweichungen, wie sie oft bei Kontaktwinkelmessungen auftreten. Im Diagramm dargestellt sind die arithmetischen Mittelwerte aus mindestens 5 Messungen mit 2-fach entionisiertem Wasser (jeweils rechter und linker Winkel), sowie die einfache Standardabweichung jeweils nach oben und unten als Fehlerbalken aufgetragen. Die Dip-Coating und Spin-Coating-Schichten wurden aus einer P(VDF-TrFE)-Lösung mit $w = 2\%$ in THF auf Si-Wafer abgeschieden. Die Blend-Schichten sind eine Mischung aus 5% bzw. 10% LEG1 mit P(VDF-TrFE), die gemeinsam mit $w = 2\%$ in THF gelöst und mittels Spin-Coating auf Si-Wafer aufgebracht und für 1 h bei 140 °C wärmebehandelt wurden. Die gekauften Folien haben eine Dicke von 10 μm (PVDF) und 9 μm (P(VDF-TrFE)). Weder die Copolymerisierung mit TrFE, noch die Polarisierung, die Mischung mit LEG1 oder der Unterschied zwischen den kommerziell erworbenen Folien und den eigenen Beschichtungen haben einen signifikanten Einfluss auf die Höhe des Kontaktwinkels. Der Unterschied zwischen den unpolarisierten Dip- und Spin-Coating P(VDF-TrFE)-Beschichtungen (A SC o.F. und A DC o.F.) kann eventuell durch die erhöhte Rauheit der Dip-Coating-Beschichtungen erklärt werden. Eine mögliche Ursache für den geringeren Kontaktwinkel der positiv polarisierten P(VDF-TrFE)-Folie (A (+) in Abb. 4.16) ist gegebenenfalls die unterschiedliche Topographie der Folienoberseite und -unterseite, wie sie im Anhang in Abb. B.3 dargestellt ist. Durch den Herstellungsprozess der Folien ergeben sich eine eher glatte Unterseite mit vereinzelt Kratzern, sowie eine mit runden mehrere μm -großen Spheruliten überwachsene Oberseite der P(VDF-TrFE)-Folie. Ähnliche Kontaktwinkel

der verschiedenen Proben (typischerweise um die 80°) können für die Vereisungsversuche von Vorteil sein, um einen Einfluss der Kontaktfläche zwischen Wasser und Schicht auf die Vereisungsneigung auszuschließen, wenn mit konstantem Tropfenvolumen gearbeitet wird. Weitere Untersuchungen (hier nicht dargestellt) zeigten zudem, dass die Kontaktwinkelmessung sehr empfindlich auf die Ausbildung von Defekten in den Spin- und Dip-Coating Schichten reagiert. Durch eine Vielzahl kleiner Löcher (*pin holes*) oder entnetzter Bereiche steigt der Kontaktwinkel mit Wasser auf Werte oberhalb von 100° , diese Beschichtungen können auch ohne aufwendige AFM-Messungen von weiteren Versuchen ausgeschlossen werden.

4.2. Vereisungsneigung von P(VDF-TrFE)

Ziel dieser Arbeit war es herauszufinden, inwiefern sich die Eigenschaften pyroelektrischer P(VDF-TrFE)- Beschichtungen auf ihr Anti-Eis-Verhalten auswirken. Zur Charakterisierung der Vereisungsneigung wurde sowohl die erreichbare Gefrierverzögerung, als auch die Eisadhäsion an ausgewählten P(VDF-TrFE) Schichten und Folien untersucht.

4.2.1. Gefrierverzögerung

Als erreichbare Gefrierverzögerung wird in dieser Arbeit diejenige Temperatur verstanden, die 10 μl -Tropfen zweifach entionisierten Wassers bei einer Abkühlung mit 1 K min^{-1} erreichen, bevor es zur heterogenen Eiskeimbildung kommt.

Abb. 4.17 zeigt die Ergebnisse eines Versuches, bei dem die Probenpräparation der P(VDF-TrFE)- Beschichtungen sowie die Versuchsbedingungen des Vereisungsversuches analog zu den Versuchen wie sie in Spitzner et al.^[2] beschrieben werden, durchgeführt wurden. Die Schichten wurden jedoch auf ein poliertes Stahlsubstrat aufgebracht, nicht wie bei Spitzner et al. auf einen Glas-Objektträger, um das elektrische Feld in der P(VDF-TrFE)-Beschichtung während der Polarisierung mit aufgedrückten Elektroden zu erhöhen. Die gereinigten Proben wurden jeweils fünffach mittels Dip-Coating ($w = 1,25\%$ P(VDF-TrFE) in CH) beschichtet, zwischen jedem Beschichtungsschritt für 20 min an Luft getrocknet und anschließend für 1 h bei 140°C wärmebehandelt. Für die Vereisungsmessungen wurden je 3 Tropfen mit 10 μl 2-fach entionisiertem Wasser auf die Probe gesetzt und in der LINKAM-Kühlkammer 5-mal direkt hintereinander vereist. Zwei Durchgänge der Vereisungsmessung wurden direkt nach der Beschichtung und Wärmebehandlung an der unpolarisierten Probe durchgeführt. Anschließend wurde diese mittels einer aufgedrückten Elektrode und einer angelegten Spannung von -4 kV umpolarisiert und eine erneute Vereisungsmessung durchgeführt. Insgesamt wurde die Probe mittels der Elektroden 14 mal mit $\pm 4 \text{ kV}$ umpolarisiert, mit jeweils einem Durchgang der Verei-

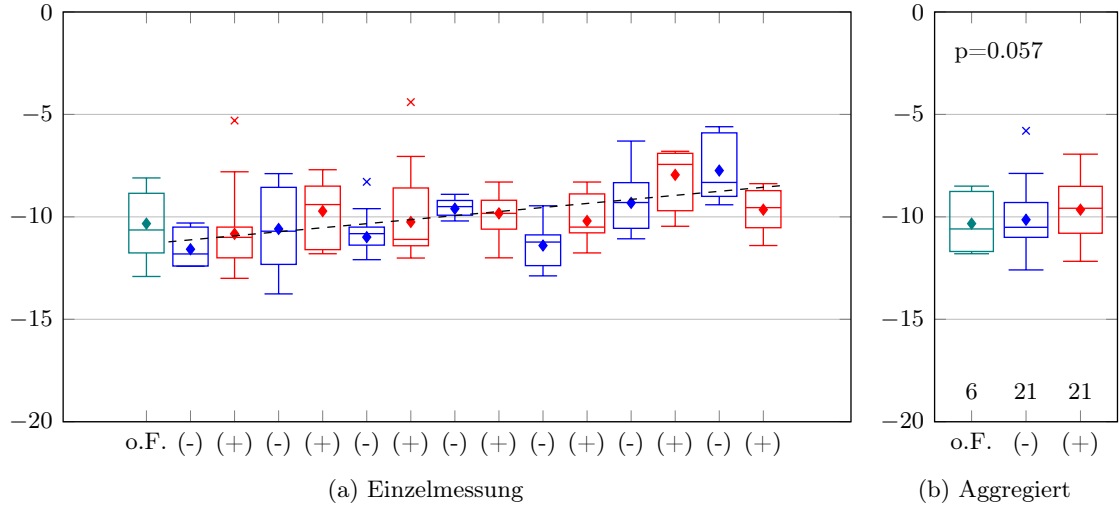


Abbildung 4.17.: a) Erreichbare Gefrierverzögerung auf P(VDF-TrFE)-Schichten fünfmal aus 1,25%iger Polymerlösung in CH auf poliertem Stahl beschichtet und nach einer Wärmebehandlung bei 140 °C mittels aufgedrückten Elektroden mit wechselndem Vorzeichen polarisiert bei ± 4 kV; b) Aggregierte Werte der erreichbaren Gefrierverzögerungen, die zugrundeliegende Anzahl der Messwerte ist jeweils an der unteren Achse vermerkt.

sungsmessung zwischen den Polarisierungen. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind in Abb. 4.17a als Boxplots (vgl. Kapitel 3.5) dargestellt. Im unpolarisierten Zustand wurden 2 Durchgänge mit je 3 Tropfen durchgeführt, die jeweils 5-fach vereist wurden, somit ergeben sich 30 Einzel-Vereisungstemperaturen. Nach dem Umpolarisieren wurde jeweils nur 1 Vereisungsdurchgang mit je 3 Tropfen durchgeführt, was eine Anzahl von je 15 Einzel-Vereisungstemperaturen hinter jedem Boxplot (vgl. Kapitel 3.5) ergibt.

Es wird deutlich, dass sich entgegen der Messungen von Spitzner et al. ^[2] und Ehre et al. ^[1] keine eindeutige Tendenz zeigt, die positiv polarisierten Proben vereisen nicht bei deutlich höheren Temperaturen als die negativ polarisierten Proben und das Verhalten zeigt kein reversibles Schalten des Gefrierverhaltens. Es ist jedoch eine leichte Tendenz mit zunehmender Zahl der Polarisierungs- und Vereisungsdurchgänge zu einem Vereisen bei höheren Temperaturen zu erkennen (die schwarze Linie in Abb. 4.17a entspricht der linearen Regression der Mediantemperaturen), unabhängig von der Polarisationsrichtung.

Während der in Abb. 4.17a vorgestellten Versuche wurde deutlich, dass die fünf Einzel-Vereisungstemperaturen eines Tropfens im Mittel geringere Abweichungen voneinander zeigen, als die erreichbaren Gefrierverzögerungen unterschiedlicher Tropfen⁶. Es ist davon auszugehen, dass die 5 Einzel-Vereisungstemperaturen eines Tropfens nicht als statistisch unabhängige Werte in der Gesamtstichprobe mehrerer Tropfen betrachtet werden können. Zur statistischen Analyse, inwiefern die positiv oder negativ polarisierten Proben signifi-

⁶Die Standardabweichung der 5 Einzel-Vereisungstemperaturen eines Tropfens liegt im Mittel bei $\bar{x}(s) = 0,66$ K. Vergleicht man jedoch die Mittelwerte der verschiedenen Tropfen, so haben diese Mittelwerte eine Standardabweichung von $s=1,49$ K.

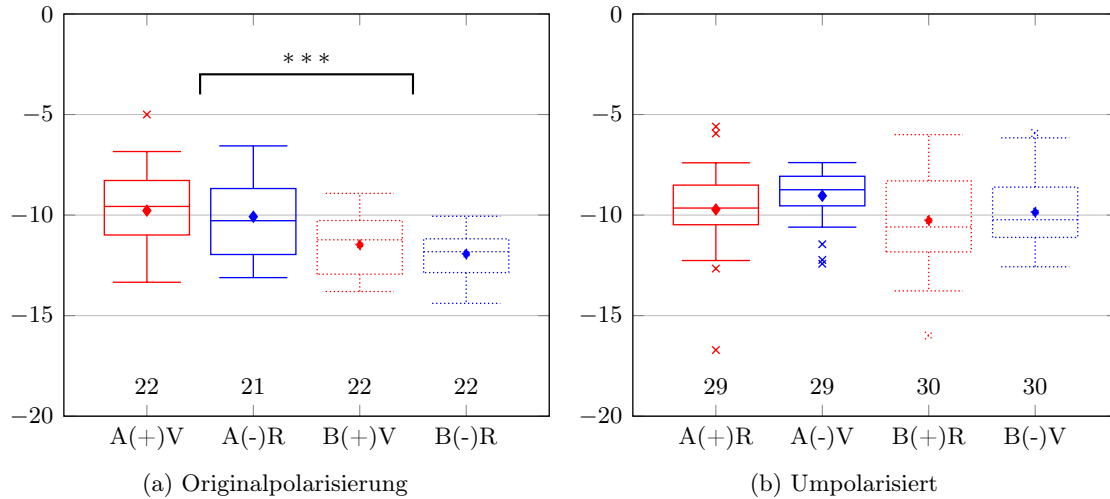


Abbildung 4.18.: Erreichbare Gefrierverzögerung auf kommerziell erhältlich und bereits polarisierten sowie unpolarisierten PIEZOTECH-Folien, A = P(VDF-TrFE), B = PVDF, V = Vorderseite, R = Rückseite, aggregierte Vereisungswerte. * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$

kant eher oder später vereisen, wurden demnach die 5 Einzel-Vereisungstemperaturen eines jeden Tropfens über arithmetische Mittelwertbildung zu je einem Vereisungswert pro Tropfen aggregiert. Abb. 4.17b stellt die aggregierten Werte pro Tropfen jeweils zusammengefasst für alle (-) polarisierten und (+) polarisierten Zustände als Boxplot dar, die als Grundlage für den statistischen Test (vgl. Kapitel 3.5) genutzt wurden. Der *Anderson-Darling Test auf Normalverteilung* ergibt für die aggregierten Werte eine 46,5%-ige Wahrscheinlichkeit für eine Normalverteilung der (-)-Werte und 61,2%-ige Wahrscheinlichkeit für eine Normalverteilung der (+)-Werte. Die Voraussetzung zur Nutzung des t-Test (Normalverteilung) werden somit als gegeben angesehen. Als Test wurde der einseitige t-Test für zwei unabhängige Mittelwerte gewählt, mit der Nullhypothese H_0 , dass es keinen Unterschied zwischen den Mittelwerten gibt und als Alternativhypothese, dass die positiv polarisierten Proben signifikant eher vereisen. Als Ergebnis konnte zum Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$ kein signifikanter Einfluss der Polarisationsrichtung auf die Vereisungstemperatur gefunden werden, $t(39) = -1,62$, $p = 0,057$, obwohl Wassertropfen auf den positiv polarisierten Proben im Mittel bei etwas höheren Temperaturen vereisen ($\bar{x} = -9,65^\circ\text{C}$, $s=1,35\text{ K}$) als auf den negativ polarisierten Proben ($\bar{x} = -10,14^\circ\text{C}$, $s=1,39\text{ K}$).

Wie bereits im Kapitel 4.1.3 beschrieben wurde, ist eine Polarisierung mittels aufgedrückter Elektroden vor allem für die sehr dünnen in dieser Arbeit hergestellten P(VDF-TrFE)-Schichten nicht immer erfolgreich. Um auszuschließen, dass der fehlende Unterschied zwischen den positiv und negativ polarisierten P(VDF-TrFE)-Schichten (Abb. 4.17) nicht in einer unzureichenden Ausrichtung der Dipole während der Polarisierung begründet ist, wurden Vergleichsmessungen an kommerziell erworbenen und nachweislich polarisierten P(VDF-TrFE) und PVDF-Folien durchgeführt. Die Ergebnisse sind in

Tabelle 4.4.: Ergebnisse der statistischen Untersuchung der erreichbaren Gefrierverzögerung an positiv und negativ polarisierten P(VDF-TrFE)-Folien (PIEZOTECH)

Proben	MW(+)	s(+)	MW(-)	s(-)	Test	Testgröße	p-Wert
A(+)/V /A(-)/R	-9,78	1,99	-10,08	1,86	t	t(40)=0,54	0,296
B(+)/V /B(-)/R	-11,48	1,46	-11,94	1,53	t	t(42)=1,16	0,252
A(+)/R /A(-)/V	-9,72	2,09	-9,04	1,33	U	z(56)=-1,86	0,063
B(+)/R /B(-)/V	-10,27	2,43	-9,86	1,65	t	t(58)=-0,76	0,450

Tabelle 4.5.: Ergebnisse der statistischen Untersuchung der erreichbaren Gefrierverzögerung als Vergleich der Vorder- und Rückseiten (V gegen R), Vergleich zwischen original- (or.) und umpolarisierten (um.) Folien und Vergleich zwischen P(VDF-TrFE) (A) und PVDF (B). (*) $p < 0,05$, (**) $p < 0,01$, (***) $p < 0,001$

Proben	MW_1	s_1	MW_2	s_2	Test	Testgröße	p-Wert
A V /A R	-9,27	1,64	-9,87	1,98	t	t(99)=1,66	0,100
B V /B R	-10,55	1,76	-10,98	2,14	t	t(102)=1,12	0,266
A or. /B or.	-9,70	1,92	-11,71	1,32	t	t(85)=5,37	<0,000 01 (***)
A um. /B um.	-9,20	1,76	-10,06	2,07	U	z(118)=-2,34	0,019 (*)
A or. /A um.	-9,70	1,92	-9,20	1,76	U	z(99)=1,53	0,126
B or. /B um.	-11,71	1,32	-10,06	2,07	t	t(102)=-4,64	0,000 01 (***)

Abb. 4.18 zusammengefasst. Aufgrund des Herstellungsprozesses zeigen die Ober- und Unterseite der PIEZOTECH-Folien stark unterschiedliche Topographien (Ergebnisse der AFM-Untersuchung sind im Anhang in Abb. B.3 gezeigt). Um einen Effekt dieser Topographieunterschiede auf die Vereisungsneigung auszuschließen, wurden die Folien sowohl in ihrer Originalpolarisierung (Abb. 4.18a), als auch nach einem Umpolarisieren mittels aufgedruckter Elektroden (Abb. 4.18b) auf ihre erreichbare Gefrierverzögerung in der LINKAM-Kammer untersucht. Die Zahlen unterhalb der Boxplots in Abb. 4.18 geben erneut die Anzahl der zugrundeliegenden aggregierten Vereisungswerte je Tropfen an.

Die statistische Auswertung der in Abb. 4.18 vorgestellten Ergebnisse, inwieweit die Polarisationsrichtung, das verwendete Material, die Vorder- oder Rückseite beziehungsweise das Umpolarisieren selbst einen Einfluss auf das Gefrierverhalten haben, ist in den Tabellen 4.4 und 4.5 zusammengefasst. Ergab der *Anderson-Darlin Test auf Normalverteilung* für die jeweiligen Stichproben eine Wahrscheinlichkeit $\geq 5\%$ wurde der t-Test genutzt, bei $< 5\%$ der *Mann-Whitney U-Test*. Es wird deutlich, dass die Polarisationsrichtung der gekauften PIEZOTECH-Folien keinen signifikanten Effekt auf die Gefrierverzögerung hat (keiner der p-Werte liegt unterhalb des Signifikanzniveaus $\alpha = 0.05$). Zwar vereisen bei den Folien in Originalpolarisierung die Tropfen auf der positiv polarisierten Seite im Mittel etwas eher, nach dem Umpolarisieren ist jedoch ein umgekehrter Trend zu erkennen. Trotz der großen Unterschiede in der Topographie der Vorder- und Rückseiten der Proben hat diese weder bei den P(VDF-TrFE)- noch bei den PVDF-Folien einen signifikanten Einfluss, die Ergebnisse sind in Tab. 4.5 mit A V/A R gekennzeichnet, wenn die P(VDF-TrFE)-Vorderseite mit der P(VDF-TrFE)-Rückseite verglichen wurde und mit B V/B R

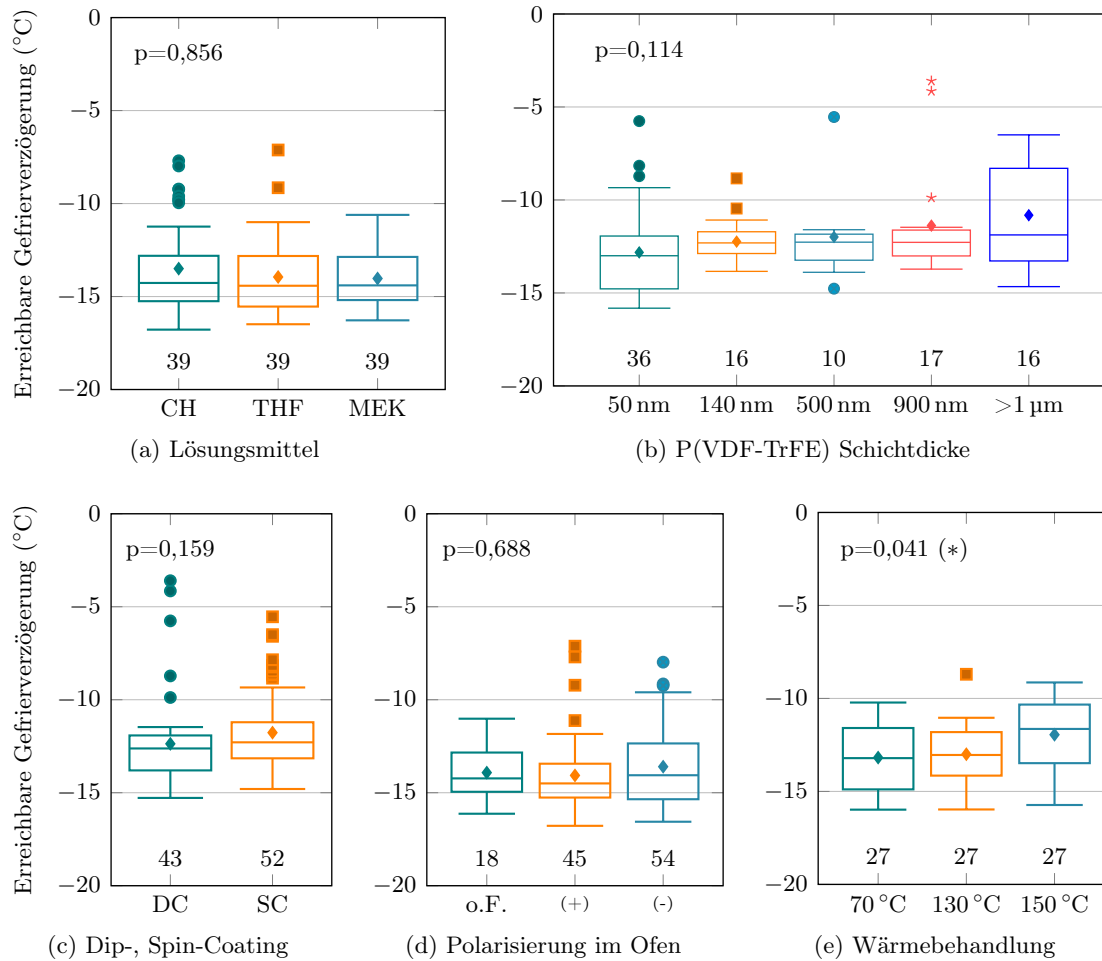


Abbildung 4.19.: Übersicht der Parametervariationen von P(VDF-TrFE)-Beschichtungen, die **keinen signifikanten** Einfluss auf die erreichte Gefrierverzögerung haben. Die p-Werte ergeben sich aus den im Text beschriebenen statistischen Tests.

gekennzeichnet, wenn es sich um den Vergleich der PVDF-Vorderseite und der PVDF-Rückseite handelt. Das genutzte Folienmaterial (P(VDF-TrFE)=A und PVDF=B), sowie das Umpolarisieren bei den PVDF-Folien, gekennzeichnet mit or./um. (Originalpolarisierung gegen Umpolarisierung) haben hingegen einen statistisch signifikanten Effekt. Wassertropfen auf den Folien des Homopolymers PVDF vereisen bei signifikant niedrigeren Temperaturen als Tropfen auf den Folien des Copolymer P(VDF-TrFE), der Effekt ist in der Originalpolarisierung (A or. gegen B or.) stärker als nach dem Umpolarisieren (A um. gegen B um.). Bei den PVDF-Folien führt zudem das Umpolarisieren (B or. gegen B um.) zu einem Vereisen der Wassertropfen bei signifikant höheren Temperaturen, als bei den Folien in Originalpolarisierung (unabhängig von der Polarisationsrichtung).

Neben der Polarisationsrichtung (und damit dem Vorzeichen der pyroelektrisch generierten Oberflächenladungen während ΔT) sollte auch untersucht werden, inwiefern andere Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten P(VDF-TrFE)-Beschichtungen einen Ein-

fluss auf die Anti-Eis Eigenschaften haben können. Diese Schichteigenschaften wie Rauheit, Kettenorientierung und Kristallinität lassen sich über eine Vielzahl von Faktoren wie der Beschichtungsart, Wärmebehandlung, Schichtdicke und weiteren gezielt variieren, wie in Kapitel 4.1 bereits vorgestellt. Die Abb. 4.19 und 4.20 fassen die Ergebnisse von Vereisungsversuchen in der LINKAM-Kammer auf diesen Schichten sowohl nach den variierten Schichteigenschaften zusammen, als auch danach, ob diese Eigenschaften einen nachweisbaren Effekt auf die erreichbare Gefrierverzögerung haben (signifikante Parameter in Abb. 4.20), oder nicht (nicht signifikante Parameter in Abb. 4.19). Es wurde darauf geachtet, dass zum Vergleich immer nur die Vereisungswerte auf solchen Proben genutzt wurden, die sich nur in dem zu untersuchenden Parameter unterscheiden, ansonsten jedoch identisch (hergestellt) sind. Zum Vergleich der erreichbaren Gefrierverzögerungen wurde auch hier mit den aggregierten Werten gearbeitet, die Größe der jeweiligen Stichprobe ist unter den Boxplots vermerkt. In Abb. 4.19 und in der folgenden Aufzählung werden die fünf Schichtparameter vorgestellt, die **keinen signifikanten Einfluss** auf die erreichbare Gefrierverzögerung auf P(VDF-TrFE) haben:

- a) Für die Bestimmung des Einflusses des zur Beschichtung genutzten Lösungsmittels (hier CH, MEK oder THF) wurden die Proben analog zu den in Abb. 4.17 vorgestellten Versuchen fünffach mittels Dip-Coating aus einer Beschichtungslösung mit $w = 1,25\%$ P(VDF-TrFE) im jeweiligen Lösungsmittel beschichtet. Als Substrate wurden Al-Substrate benutzt, die mit $1\text{ }\mu\text{m}$ Diamantsuspension poliert wurden. Bereits anhand der Boxplots (Abb. 4.19a) wird deutlich, dass sich kaum Unterschiede in den Vereisungsergebnissen zeigen, nur die aus CH abgeschiedenen Proben vereisen im Mittel bei etwas höheren Temperaturen ($\bar{x} = -13,50\text{ }^{\circ}\text{C}$) als die P(VDF-TrFE)-Schichten aus THF ($\bar{x} = -13,95\text{ }^{\circ}\text{C}$) und MEK ($\bar{x} = -14,03\text{ }^{\circ}\text{C}$). Der *Anderson-Darling-Test auf Normalverteilung* liegt sowohl für die aus CH als auch aus THF abgeschiedenen Proben unterhalb einer Wahrscheinlichkeit von 5%, als statistischer Test kommt aus diesem Grund der *Kruskal-Wallis H-Test* zu Einsatz. Dieser ergibt ein $p = 0,856$, die Nullhypothese wird bestätigt. Damit gibt es zum gewählten Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ keinen signifikanten Unterschied der erreichbaren Gefrierverzögerung von Wassertropfen auf P(VDF-TrFE)-Schichten, die aus verschiedenen Lösungsmitteln abgeschieden wurden.
- b) In Abhängigkeit der Polymerkonzentration im Lösungsmittel sowie der Beschichtungsart lassen sich P(VDF-TrFE) Schichten unterschiedlicher Schichtdicke herstellen (Abb. 4.1). In Abb. 4.19b sind die Ergebnisse von Vereisungsversuchen an Proben unterschiedlicher Schichtdicken zusammengefasst. Alle Schichten wurden auf poliertem Stahl abgeschieden, das P(VDF-TrFE) ausschließlich in THF gelöst und die Proben für mindestens 1 h bei $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ wärmebehandelt. Die Proben mit 50 nm Schichtdicke wurden mittels Dip-Coating aus einer Lösung mit $w = 2\%$, die Proben mit 140 nm mittels Spin-Coating aus einer Lösung mit $w = 2\%$, die Proben mit

500 nm mittels Spin-Coating aus einer Lösung mit $w = 5\%$, die Proben mit 900 nm mittels Dip-Coating aus einer Lösung mit $w = 10\%$ und die Proben mit Schichtdicken oberhalb von 1 μm mittels Spin-Coating aus einer Beschichtungslösung mit $w = 10\%$ aufgebracht. Man erkennt an den Boxplots deutlich, dass die Vereisungswerte auf den sehr dünnen sowie sehr dicken Schichten stärker schwanken, jedoch ergibt der *Kruskal-Wallis H-Test*, dass sich die 5 Stichproben zum Konfidenzniveau $\alpha = 0,05$ nicht signifikant unterscheiden ($H(91)=7,45$ und $p=0,114$).

- c) Neben der Schichtdicke hat auch das Beschichtungsverfahren zur Herstellung der P(VDF-TrFE) Schichten einen gewissen Einfluss auf die Kettenorientierung (Abb. 4.7), sowie die Topographie der resultierenden Oberfläche (Abb. 4.14 im Vergleich zu Abb. 4.11). Zur Untersuchung, inwiefern das Beschichtungsverfahren einen Einfluss auf die Gefrierverzögerung hat, wurden die Vereisungswerte aus Versuch 4.19b danach unterteilt, ob die Schichten mittels Spin- oder Dip-Coating aufgebracht wurden. Das Ergebnis in Abb. 4.19c zeigt zwar, dass die mittels Spin-Coating aufgetragenen Schichten im Mittel etwas eher gefrieren, der Unterschied ist jedoch nicht statistisch signifikant. Im *zweiseitigen Mann-Whitney U-Test* wird die Nullhypothese bestätigt, beide Stichproben zeigen im Mittel die gleichen erreichbaren Gefrierverzögerungen ($z(93)=1,41$ und $p=0,159$).
- d) In Spitzner et al. [2] wurde beschrieben, dass es möglich ist, die Dipole der spontanen Polarisation des ferroelektrischen P(VDF-TrFE) gezielt senkrecht zum Substrat auszurichten, wenn die Proben direkt nach einer Wärmebehandlung bei 140°C in einem Hochspannungskondensator mit einem angelegten Feld von $\pm 5\text{ kV}$ bis unterhalb ihrer Curietemperatur T_c abgekühlt werden. Die Ergebnisse der zugehörigen Vereisungsversuche an P(VDF-TrFE)-Beschichtungen die auf 1 μm poliertem Al mittels Dip-Coating aus einer Lösung mit $w = 1,25$ sowohl aus CH, MEK und THF abgeschieden wurden, sind in Abb. 4.19d dargestellt. Da es keinen signifikanten Einfluss des genutzten Lösungsmittels gibt, wurden die Ergebnisse aller Lösungsmittel zu einer Stichprobe zusammengefasst. Im Mittel vereisen die Tropfen in diesem Versuch auf den negativ polarisierten Proben bei etwas höheren Temperaturen ($\bar{x} = -13,60^\circ\text{C}$) als auf den unpolarisierten Proben ($\bar{x} = -13,92^\circ\text{C}$) und auf den positiv polarisierten Proben bei etwas tieferen Temperaturen ($\bar{x} = -14,07^\circ\text{C}$). Dieser Versuch zeigt damit sowohl einen umgekehrten Trend zu den in Abb. 4.17 vorgestellten Versuchen, als auch mittels des *Kruskal-Wallis H-Test*, dass die Unterschiede zwischen den 3 Stichproben zum Konfidenzniveau $\alpha = 0,05$ nicht signifikant sind ($H(114)=0,75$ und $p=0,688$), ein Einfluss der Polarisationsrichtung auf das Gefrierverhalten konnte somit nicht nachgewiesen werden.
- e) Die Temperatur der Wärmebehandlung von P(VDF-TrFE)-Schichten beeinflusst eine Vielzahl von Schichteigenschaften. Sie hat sowohl auf die Orientierung der Poly-

merknetten (GIWAXS-Ergebnisse in Tab. 4.1), die Kristallinität (IRRAS-Ergebnisse in Abb. 4.6), als auch die Topographie und Rauheit (AFM-Bilder in Abb. 4.11) einen Einfluss. Wie in Abb. 4.20e dargestellt, hat die Temperatur der Wärmebehandlung auch einen Effekt auf die erreichbare Gefrierverzögerung von Wassertropfen auf diesen Oberflächen. Für diese Versuche wurde P(VDF-TrFE) mittels Spin-Coating aus einer Beschichtungslösung mit $w = 2,8\%$ Polymer in MEK auf Si abgeschieden und für je 1 h bei den angegebenen Temperaturen wärmebehandelt. Der *Kruskal-Wallis H-Test* aller drei Stichproben ergibt, dass sich die Stichproben signifikant in ihrer Gefriertemperatur unterscheiden ($H(79)=6,39$ und $p=0,041$). Um zu identifizieren, ob es signifikante Unterschiede aller drei Zustände gibt, oder sich nur ein Probensatz von den anderen unterscheidet, wurden post-hoc Tests als *zweiseitige Mann-Whitney U-Tests* mit *Holm-Bonferroni-Korrektur*^[260] durchgeführt. Ohne Korrektur ergeben sowohl die 70 °C- ($p=0,021$), als auch die 130 °C-Proben ($p=0,043$) einen leicht signifikanten Unterschied zu den 150 °C-Proben, jedoch nicht untereinander ($p=0,810$). Nach Anwendung der *Holm-Bonferroni-Korrektur* liegen die beiden zuvor leicht signifikanten p -Werte jedoch oberhalb des Konfidenzniveau $\alpha = 0,05$, nämlich bei $p=0,064$ und $p=0,087$. Es besteht eventuell ein marginaler Effekt der Wärmebehandlung auf die erreichbare Gefrierverzögerung von Wasser auf den P(VDF-TrFE)-Schichten, dieser konnte jedoch mit den durchgeführten Experimenten und statistischen Tests nicht zuverlässig bestätigt werden.

Während der Vereisungsversuche an den P(VDF-TrFE)-Schichten wurden auch Parameter identifiziert, die die Vereisung nachweislich zu höheren oder tieferen Temperaturen verschieben können. Die Versuche mit **signifikanten** Testergebnissen sind in Abb. 4.20 und in der folgenden Aufzählung zusammengefasst:

- a) Unabhängig von einer Beschichtung zeigen sich Unterschiede im Gefrierverhalten von 2-fach entionisiertem Wasser auch auf den unbeschichteten Substraten (Abb. 4.20a). Als Vergleichssubstrate dienen hier mit 1 μm Diamantsuspension polierter rostbeständiger Stahl, mit 1 μm Diamantsuspension poliertes Aluminium, Si-Wafer, Al-besputterte Si-Wafer und Si-Wafer beschichtet mit Füllgrund und PU-Lack als Modellsystem für Windradflügel (WRF). Der *Kruskal-Wallis H-Test* der Vereisungswerte ergibt zum Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$, dass es hoch signifikante Unterschiede zwischen dem Gefrierverhalten von Wasser auf den unterschiedlichen Substraten gibt ($H(74)=17,83$ und $p=0,001$). Der Trend in den erreichbaren Gefrierverzögerungen korreliert jedoch weder eindeutig mit der Rauheit der Substrate, noch mit deren Wärmeleitfähigkeit⁷.

⁷Zudem wurde bei der Ermittlung der Gefriertemperaturen mit den Grenzflächentemperaturen gearbeitet (ermittelt über ein Thermoelement in einem Referenztropfen direkt auf der zu vermessenden Oberfläche), um den Einfluss der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten und Probendicken zu minimieren.

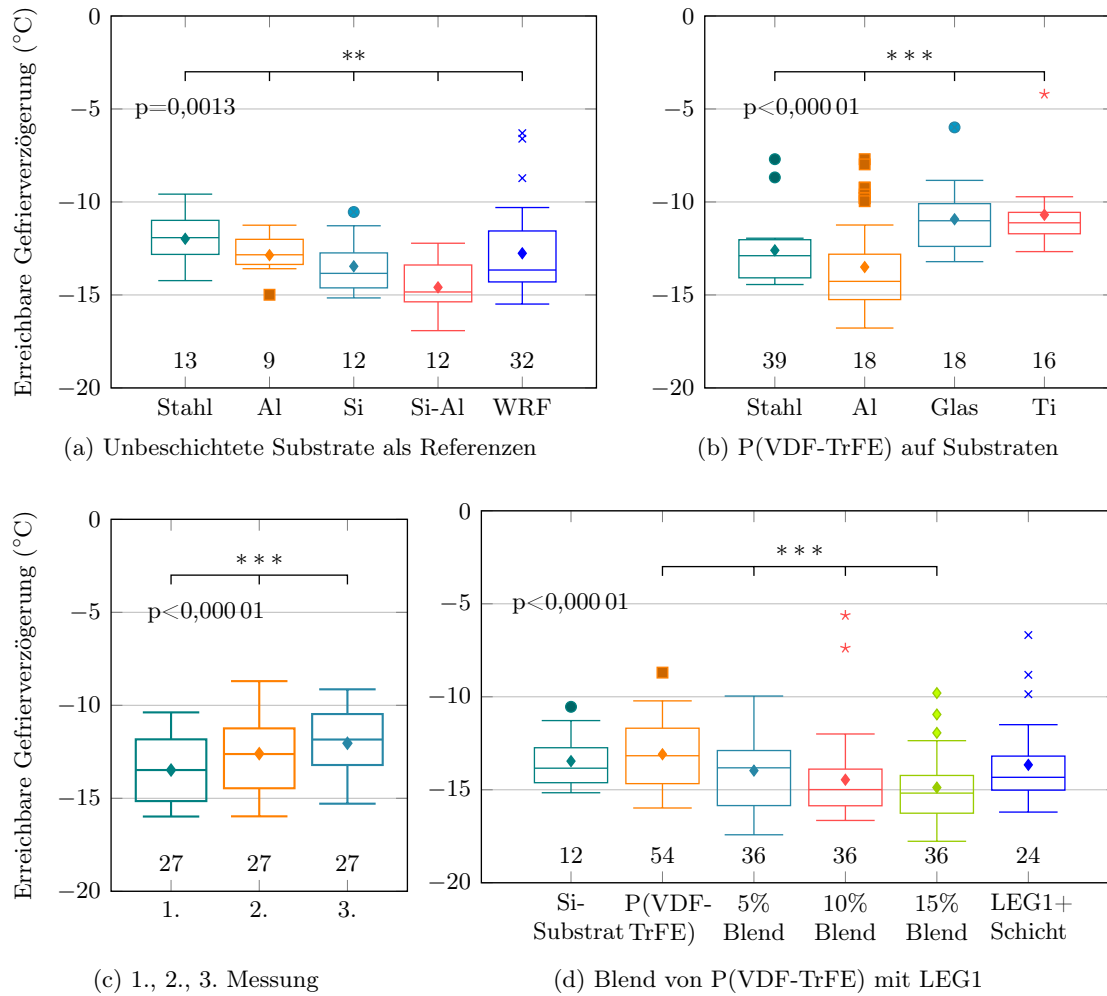


Abbildung 4.20.: Übersicht der Parametervariationen von P(VDF-TrFE)-Beschichtungen, die einen **signifikanten** Einfluss auf die erreichte Gefrierverzögerung haben. Die p-Werte ergeben sich aus den im Text beschriebenen statistischen Tests. $*p < 0,05$, $**p < 0,01$, $***p < 0,001$

b) Bereits in Abb. 4.19 wurden Messungen vorgestellt, bei denen analog zu den von Spitzner et al.^[2] beschriebenen Versuchen die P(VDF-TrFE) -Schichten mittels fünffachen Dip-Coating und einer Beschichtungslösung mit $w = 1,25\%$ P(VDF-TrFE) gelöst in CH hergestellt wurden. Werden diese Schichten auf unterschiedliche Substrate aufgebracht und für mindestens 1 h bei 140°C wärmebehandelt, zeigen sich deutliche Unterschiede in den erreichbaren Gefrierverzögerungen auf den Beschichtungen, wie in den Boxplots in Abb. 4.20b deutlich zu erkennen ist. Die Stichproben auf Stahl, Al und Ti ergeben im *Anderson-Darling Test* eine 0%-ige Wahrscheinlichkeit für eine Normalverteilung, aus diesem Grund wird erneut der *Kruskal-Wallis H-Test* genutzt. Dieser ergibt, dass sich die erreichbare Gefrierverzögerung von Wasser auf P(VDF-TrFE)-Schichten, die auf unterschiedlichen Substraten appliziert sind, höchst signifikant unterscheiden ($H(88)=26,3375$ und $p<0,00001$). Post-hoc Analysen mittels *zweiseitiger Mann-Whitney U-Tests* und

Holm-Bonferroni-Korrektur ergeben signifikante Unterschiede (*) zwischen Stahl und Al ($p=0,029$), sowie zwischen Stahl und Glas ($p=0,015$) und hoch signifikante Unterschiede (**) zwischen Stahl und Ti ($p=0,001$), Al und Glas ($p=0,001$) und Al und Ti ($p=0,002$). Die Vereisungswerte von P(VDF-TrFE) appliziert auf Glas oder Ti unterscheiden sich hingegen nicht signifikant voneinander ($p=0,795$). Die Tendenz folgt auch hier keiner Korrelation mit der Wärmeleitfähigkeit oder Rauheit der Substrate, da beispielsweise die Ti-Substrate deutlich rauer sind als die Glas-Proben und sowohl die Stahl- als auch die Al-Proben mit $1\text{ }\mu\text{m}$ Diamantsuspension poliert wurden. Eine mögliche Erklärung der Vereisungsunterschiede wäre, dass die Eigenschaften der Substrate einen Einfluss darauf haben, wie hoch die Kristallinität, Rauheit und Homogenität der resultierenden P(VDF-TrFE) Beschichtungen ist. Auch ein Entnetzungseffekt ist denkbar, da es sich um Schichten mit Schichtdicken deutlich kleiner als 100 nm handelt. Die dadurch entstehenden 3-Phasen-Grenzen zwischen Wasser, Substrat und P(VDF-TrFE) könnten unterschiedliche Vereisungsneigungen zeigen. Messungen mit Al-besputterten Si-Wafern waren nicht möglich (obwohl diese bereits unbeschichtet (Abb. 4.20a) die größtmögliche Unterkühlung zeigen). Nach ersten Vereisungsversuchen auf diesen Substraten zeigten sich Abplatzungen und Unterwanderungen unter der aufgedampften Al-Schicht, die an Filiform-Korrosion erinnern. Die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Al, Si und P(VDF-TrFE) führen wahrscheinlich zu Spannungen während der Temperaturwechsel von Raumtemperatur auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und damit zu Abplatzungen und Grenzflächenversagen.

- c) Bereits bei den ersten Versuchen mit abwechselnd polarisierten Proben, wie sie in Abb. 4.17 vorgestellt wurden, gab es eine Tendenz zum Vereisen bei immer höheren Temperaturen mit zunehmender Nutzungsdauer der gleichen Probe. In Abb. 4.20c sind Ergebnisse von Messungen an P(VDF-TrFE)-Beschichtungen auf Si vorgestellt, die mittels Spin-Coating aus einer Beschichtungslösung mit $w = 2,8\%$ Polymer gelöst in MEK hergestellt wurden. Nach einer Wärmebehandlung bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden die Proben dreimal hintereinander für Vereisungsversuche genutzt und zwischen den Versuchen lediglich im Luftstrom gereinigt und in trockener Atmosphäre gelagert. Die Versuche fanden teilweise mit einigen Tagen Abstand statt. Alle drei Stichproben zeigen im *Anderson-Darling Test* eine Wahrscheinlichkeit für Normalverteilung $\geq 5\%$. Da in diesem Fall der gleiche Probensatz, jedoch zu unterschiedlichen Zeiten vermessen wurde, kommt eine ANOVA mit Messwiederholung zum Einsatz. Zum Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$ ergibt diese Varianzanalyse, dass die Nutzungsdauer einen höchst signifikanten Effekt ($F(80)=112,03$ und $p<0,00001$) auf die erreichbare Gefrierverzögerung auf P(VDF-TrFE)-Schichten hat. Als *post hoc* Test, ob mit zunehmender Nutzungsdauer Wassertropfen bei immer höheren Temperaturen auf den Proben gefrieren, wurden die Stichproben der

1. und 2. sowie der 2. und 3. Messung mittels *einseitigen t-Test* für abhängige Stichproben überprüft^[266]. Zum Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$ ergibt der Vergleich zwischen dem ersten und zweiten Durchgang, dass die Tropfen in der 2. Messung ($\bar{x} = -12,60\text{ °C}$, $s=2,01\text{ K}$) bei signifikant höheren Temperaturen vereisen als bei der 1. Messung ($\bar{x} = -13,48\text{ °C}$, $s=1,66\text{ K}$) mit $t=9,63$ und $p<0,000\,01$ (***) . Der Vergleich des zweiten und dritten Durchgang ergibt analog, dass die Tropfen in der 3. Messung ($\bar{x} = -12,04\text{ °C}$, $s=1,65\text{ K}$) erneut bei signifikant höheren Temperaturen vereisen als bei der 2. Messung mit $t=4,98$ und $p=0,000\,02$ (***) . Es kann also davon ausgegangen werden, dass der wiederholte Kontakt zu Wasser, sowie mögliche Verunreinigung durch die Handhabung der Proben, einen großen Einfluss auf die erreichbare Gefrierverzögerung von Wassertropfen auf P(VDF-TrFE)-Beschichtungen auf Si haben.
- d) In Kooperation mit dem IPF⁸ wurden die funktionellen P(VDF-TrFE)-Schichten als Blend mit einem hydrophilen Polymer kombiniert, um den gefrierverzögernden Effekt der Oberflächen zu verstärken. Als Legierungspolymer LEG1 wurde ein Copolymer mit einem Polymethylmethacrylatblock (PMMA) und einem hydrophilen Block (Polyethylenglycol -Funktionalisierung PEG) genutzt. Für die in Abb. 4.20d vorgestellten Versuche wurde das Legierungspolymer LEG1 mit einem Masseanteil von $w = 5\%$, 10% oder 15% mit dem P(VDF-TrFE) gemischt und diese Polymermischung mit $w = 2,8\%$ in MEK gelöst und mittels Spin-Coating auf Si-Wafer abgeschieden. Für Vergleichsmessungen der erreichbaren Gefrierverzögerung dienen zum einen unbeschichtete Si-Substrate, P(VDF-TrFE)-Schichten nach Spin-Coating mit $w = 2,8\%$ in MEK, sowie eine Versuchsreihe mit Proben bei denen erst eine Schicht reines P(VDF-TrFE) aus MEK und anschließend eine Schicht LEG1 aus Methanol appliziert wurde. Alle Proben wurden anschließend für 1 h bei 70 °C beziehungsweise 130 °C wärmebehandelt. Die Temperatur der Wärmebehandlung der Schichten hat auch bei diesen Proben keinen signifikanten Effekt auf die erreichbare Gefrierverzögerung (Ergebnisse hier nicht gezeigt), die Werte wurden aus diesem Grund gemeinsam ausgewertet. In Abb. 4.20d wird deutlich, dass die Beschichtung mit P(VDF-TrFE) im Vergleich zu unbeschichteten Si-Wafern keine Verbesserung bringt, jedoch die Wassertropfen auf Schichten mit steigendem Anteil an LEG1 im Mittel erst bei deutlich tieferen Temperaturen vereisen. Vergleicht man die vier Stichproben (P(VDF-TrFE), 5% Blend, 10% Blend und 15% Blend), so ergibt der *Kruskal-Wallis H-Test* zum Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$, dass Wassertropfen auf diesen Proben bei signifikant unterschiedlichen Temperaturen vereisen ($H(159)=25.90$ und $p<0,000\,01$) (***) . Die Proben mit 15% LEG1 im P(VDF-TrFE) vereisen dabei im Mittel bei den niedrigsten Temperaturen ($\bar{x} = -15,18\text{ °C}$) und zeigen damit deutlich bessere Anti-Eis Eigenschaften als

⁸im BMBF-geförderten Projekt EISAB mit Dr. Susanne Höhe, Carolin Böhm und Dr. Petra Uhlmann

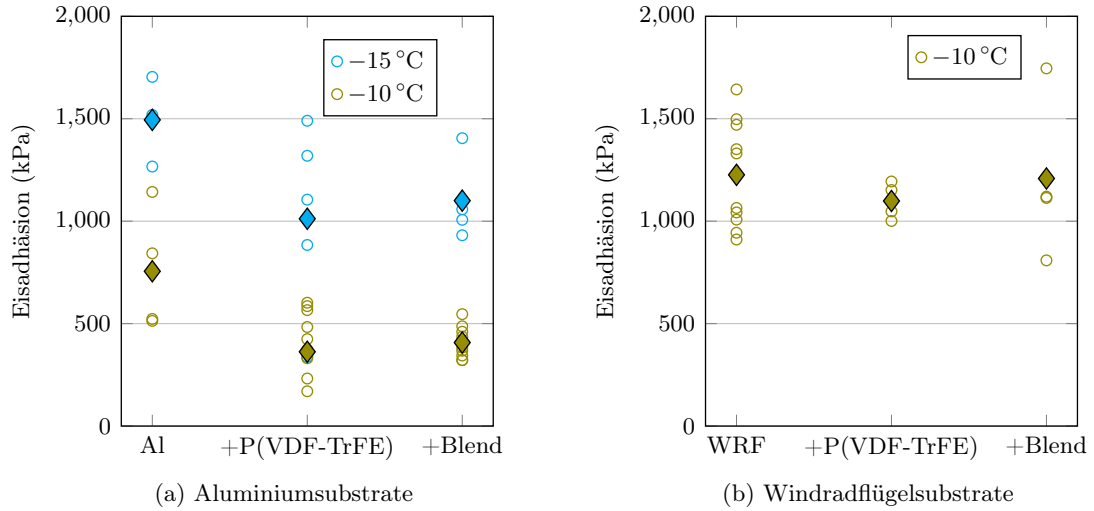


Abbildung 4.21.: Eisadhäsion von entionisiertem Wasser bei -10°C und -15°C auf P(VDF-TrFE) und Blendbeschichtungen (10% LEG1 in P(VDF-TrFE)) nach Spin-coating auf polierten Al-Substraten sowie auf WRF-Proben.

die unlegierten P(VDF-TrFE) Schichten oder die Substratmaterialien. Die übereinander applizierten Schichten LEG1 auf P(VDF-TrFE) zeigen im Vergleich zu den LEG1-P(VDF-TrFE)-Blends höhere Vereisungstemperaturen, jedoch gefrieren die Wassertropfen auf diesem Schichtsystem im Mittel bei tieferen Temperaturen ($\bar{x} = -14,33^{\circ}\text{C}$) als auf reinem P(VDF-TrFE) ($\bar{x} = -13,07^{\circ}\text{C}$).

Die heterogene Keimbildung in Wassertropfen lässt sich durch geeignete Beschichtungen verzögern, in den hier vorgestellten Versuchen sind Unterschiede von etwa 5 K möglich. Die Hypothese, dass pyroelektrisch generierte positive Oberflächenladungen die Vereisung zu höheren und negativ geladene Oberflächen die Vereisung zu tieferen Temperaturen verschieben können, konnte nicht bestätigt werden. Das Substrat unter den Beschichtungen, die wiederholte Nutzung der Proben oder das Zulegieren eines hydrophilen Polymers beeinflussen die mittleren Gefriertemperaturen von Tropfen auf P(VDF-TrFE)-Beschichtungen deutlich stärker.

4.2.2. Eisadhäsion

Neben der Erhöhung der erreichbaren Gefrierverzögerung ist die Minimierung der Adhäsion bereits gefrorener Eisvolumina eine weitere passive Anti-Eis Strategie (vgl. Kap. 2.3.2). In Abb. 4.21 sind die Ergebnisse der Eisadhäsionsmessungen mit 2-fach entionisiertem Wasser auf P(VDF-TrFE)-beschichteten und unbeschichteten Substraten zusammenfassend dargestellt. Die Substrate wurden mittels Spin-Coating und einer Beschichtungslösung von $w = 2,8\%$ Polymer in MEK beschichtet. Als Polymer wurde hierfür entweder ausschließlich P(VDF-TrFE)-Granulat genutzt, oder eine Legierung aus

P(VDF-TrFE) und 10% LEG1 (einem hydrophilen PMMA-PEG Block-Copolymer, welches im IPF Dresden e.V. entwickelt und synthetisiert wurde). Als Substrate dienen mittels 1 μm Diamantsuspension poliertes Al oder Windradflügelproben (von ENERCON bereitgestellte Proben aus GFK mit Füllgrund und PU-Lack). Die Abscherversuche in der LINKAM-Kammer wurden sowohl bei einer Temperatur von -10°C , als auch bei -15°C durchgeführt, da bekannt ist, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf die Scherspannungen hat. Der Test der Adhäsionswerte vergleichend für -10°C und -15°C für alle beschichteten und unbeschichteten Al-Proben (Abb. 4.21a) ergibt beim *Mann-Whitney U Test* einen p-Wert $<0,000\,01$ (***) und ist damit höchst signifikant zum Konfidenzniveau $\alpha = 0,05$. Demnach ist die Eisadhäsion bei einer Messtemperatur von -15°C signifikant höher als bei -10°C , was der in der Literatur berichteten Tendenz entspricht.

Zur Einschätzung, inwiefern die in dieser Arbeit untersuchten Polymerbeschichtungen einen Einfluss auf die Eisadhäsion von zweifach entionisiertem Wasser haben, wurden die Stichproben der Eisadhäsionsmessungen auf signifikante Unterschiede getestet. Der *Kruskal-Wallis H-Test* ergibt für den Vergleich der unbeschichteten Al-Substrate mit den P(VDF-TrFE) und Blend-Beschichtungen auf Al⁹ einen p-Wert von 0,0187 (*) und ist damit statistisch signifikant zum Konfidenzniveau $\alpha = 0,05$. Beschichtet man poliertes Al mit einer dünnen Schicht aus den Polymeren P(VDF-TrFE) oder LEG1-Blend, führt dies zu einer signifikant geringeren Eisadhäsion auf diesen Oberflächen. Der Unterschied zwischen den beiden unterschiedlichen Polymerbeschichtungen ist hingegen nach den Ergebnissen des *zweiseitigen Mann-Whitney U-Test* mit $z(27)=-0,05$ und $p=0,960$) nicht signifikant. Im Gegensatz zu den in Abb. 4.20d vorgestellten Ergebnissen der erreichbaren Gefrierverzögerung wird bei diesen Versuchen mit den Blend-Beschichtungen kein besseres Anti-Eis-Verhalten erzielt.

Beschichtet man WRF-Modellsubstrate mit den beiden Beschichtungen P(VDF-TrFE) und P(VDF-TrFE)-LEG1-Blend, kann im Gegensatz zu den Al-Proben keine verringerte Eisadhäsion beobachtet werden. Testet man das unbeschichtete WRF-Substrat gegen die mit Polymer beschichteten WRF-Proben (für eine ausreichende Stichprobengröße wurden die Messwerte der P(VDF-TRFE)- und Blend-Beschichtungen zusammengefasst), so ergibt sich kein signifikanter Unterschied in der Eisadhäsion zwischen den beschichteten und unbeschichteten WRF-Proben (*Mann-Whitney U-Test* mit $p=0,286$ und damit oberhalb des gewählten Signifikanzniveau $\alpha = 0.05$). Eine Erklärung, warum die in dieser Arbeit entwickelten Polymerbeschichtungen auf polierten Al-Substraten eine Verringerung der Eisadhäsion bewirken können, auf WRF-Modellsubstraten hingegen keinen Effekt zeigen, ist die stark unterschiedliche Oberflächentopographie der Al- und WRF-Substrate. Das

⁹Für den *Kruskal-Wallis H-Test* sind mindestens 5 Werte pro Stichprobe notwendig, aufgrund der geringen Datenlage für poliertes Aluminium wurden die bei -10°C und -15°C gemessenen Adhäsionswerte je Beschichtungssystem zu einer Stichprobe zusammengefasst, der Test verliert somit an Teststärke, große Effekte sind jedoch weiterhin detektierbar

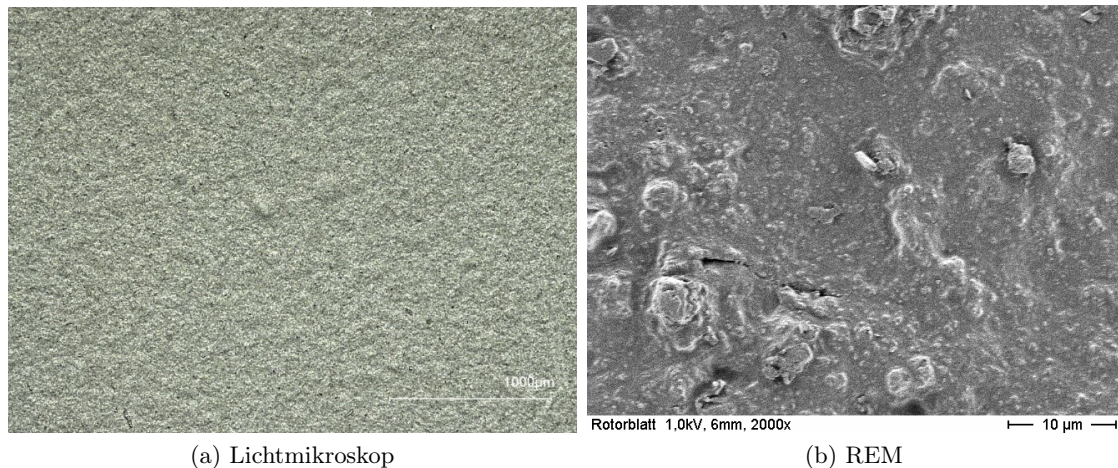


Abbildung 4.22.: Oberflächentopographie im Lichtmikroskop (100x) und im Raster-elektronenmikroskop (2000x) auf Enercon-WRF-Proben (Polyurethan-Lackbeschichtung (PU) auf Füllgrund auf glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK))

polierte Al hat eine mittlere Rauheit $R_a < 5 \text{ nm}$, wie in den AFM-Bildern in Abb. B.2 im Anhang zu sehen ist. Die Rauheit der WRF-Substrate liegt hingegen im μm -Bereich und ist damit um Größenordnungen größer. Auf den sehr glatten Al-Proben bilden die Polymerbeschichtungen eine homogene ca. 140 nm dicke Beschichtung, bei den sehr rauen WRF-Proben reicht eine 140 nm dünne Beschichtung nicht, die Unregelmäßigkeiten der Oberfläche auszugleichen. Die dann unbedeckten Rauheitsspitzen des Untergrundes erhöhen die Eisadhäsion deutlich und der Anti-Eis-Effekt der Polymerbeschichtungen wird überschattet. Licht- und Elektronenmikroskopie-Bilder der WRF-Proben sind in Abb. 4.22 gezeigt. Die verstärkende Wirkung der Rauheit auf den WRF-Proben führt bereits bei -10°C zu Adhäsionswerten, wie sie auf den glatten Al-Proben erst durch eine Temperaturänderung von -10°C auf -15°C zu beobachten war (Abb. 4.21b), die Erhöhung der Rauheit hat demzufolge einen ähnlich starken Effekt auf die Eisadhäsion wie eine Verringerung der Messtemperatur.

4.3. Vergleichsmessungen auf poliertem Aluminium

Neben der Wirkung pyroelektrisch aktiver Oberflächen auf das Vereisungsverhalten sollte in dieser Arbeit zudem untersucht werden, inwiefern anderweitig erzeugte Oberflächenladungen sowohl die erreichbare Gefrierverzögerung als auch die Eisadhäsion auf Oberflächen beeinflussen. Aluminium ist das am häufigsten genutzte Referenzmaterial bei der Entwicklung eisabweisender Oberflächen. Variiert man den pH-Wert der zu vereisenden wässrigen Lösung auf Werte ober- bzw. unterhalb des pH_{pzc} von Al, lassen sich sowohl positive als auch negative Oberflächenladungen auf den sonst topographisch identischen Proben erzeugen.

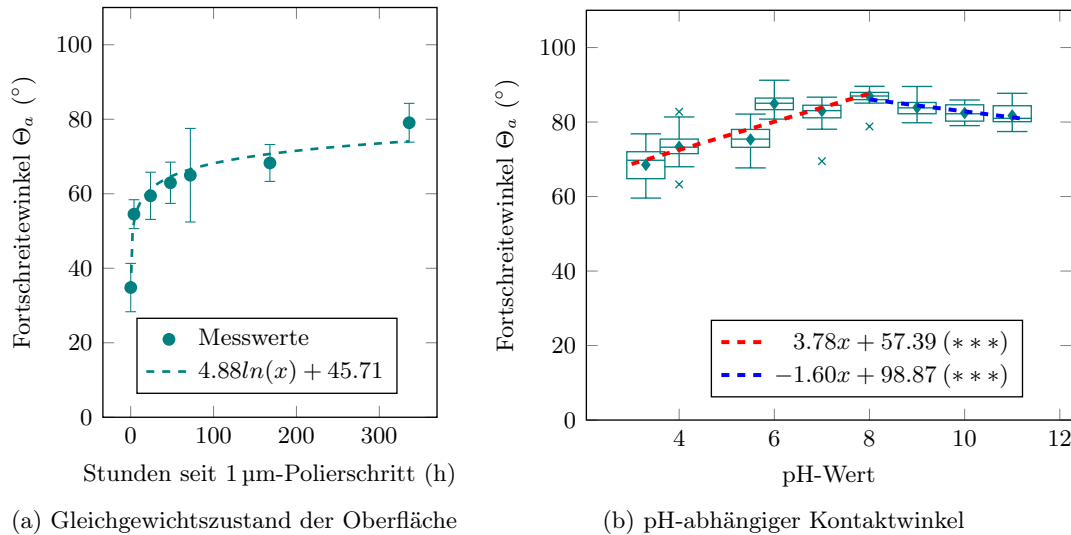


Abbildung 4.23.: (a) Zeitliche Entwicklung des Fortschreitewinkel Θ_a mit $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ KCl (pH=7,05) auf poliertem Aluminium als Funktion der Zeit zwischen der Reinigung nach dem Polieren und der Kontaktwinkelmessung, (b) pH-abhängiger Kontaktwinkel auf Al, gemessen 28 Tage nach dem letzten Polierschritt.

4.3.1. Kontaktwinkel

Neben einem möglichen Einfluss auf die Vereisungsneigung haben Oberflächenladungen auch einen Effekt auf die Grenzfläche zwischen der wässrigen Lösung und der Al-Oberfläche, der über eine Kontaktwinkelmessung darstellbar ist. Vorversuche haben gezeigt, dass zudem die Kohlen(wasser)stoffbelegung einer Al-Oberfläche einen entscheidenden Einfluss auf den Kontaktwinkel hat. In Abb. 4.23a ist dargestellt, wie sich der Fortschreitewinkel der dynamischen Kontaktwinkelmessung über den Verlauf von 14 Tagen nach dem zuletzt durchgeführten Polierschritt ändert. Als Messflüssigkeit wurde eine auf pH=7,05 eingestellte $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ KCl-Lösung genutzt, der vorgelegte Tropfen hatte ein Volumen von $11 \mu\text{l}$ und es wurde mit einer Dosiergeschwindigkeit von $4 \mu\text{l s}^{-1}$ gemessen. Als Substrat diente Al, welches mit einer $1 \mu\text{m}$ Diamantsuspension poliert und anschließend für 10 min in entionisiertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt und unter einem N_2 -Strom getrocknet wurde. Zu jedem Zeitpunkt in Abb. 4.23 wurden mindestens 3 Proben mit je 8 Messtropfen vermessen, die Fehlerbalken geben in jede Richtung die zweifache Standardabweichung dieser Messwerte an. Direkt nach dem Polieren zeigt die Aluminiumoberfläche eine sehr hohe Oberflächenenergie und damit einen sehr kleinen Kontaktwinkel. Nach ca. 14 Tagen hat sich ein Gleichgewichtszustand geringerer Oberflächenenergie eingestellt, der Kontaktwinkel nähert sich einem Plateau. Der Verlauf der Messpunkte lässt sich mit einer logarithmischen Funktion abbilden.

Im Folgenden wurde die pH-Abhängigkeit des Kontaktwinkels untersucht und damit auch inwiefern sich Oberflächenladungen auf den Kontaktwinkel auswirken. Hierfür wur-

den nur Al-Substrate genutzt, die für mindestens 20 Tage in trockener Laboratmosphäre gelagert waren. Als Messlösung wurde eine $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ KCl-Lösung genutzt, die mittels HCl auf pH-Werten bis 3 bzw. mit KOH auf pH-Werten bis 12 eingestellt wurde. Für jeden pH-Wert wurden mindestens 3 Proben mit je 8 Tropfen vermessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.23b als Boxplots dargestellt. Der Ladungsnullpunkt pH_{pzc} bzw. bei Abwesenheit spezifisch adsorbierter Ionen auch der isoelektrische Punkt pH_{iep} von Aluminium wird häufig im Bereich von pH=7-9 angegeben^[60]. Die hier vorgestellte Messung bestätigt, dass der Fortschreitewinkel am Ladungsnullpunkt (hier pH=8) ein Maximum durchläuft und unabhängig vom Vorzeichen mit zunehmender Oberflächenladung geringere Kontaktwinkel auftreten. Für pH-Werte ≤ 8 (positiv geladene Oberfläche) ergibt sich aus dem Streudiagramm aller gemessenen Kontaktwinkel ein *Korrelationskoeffizient* von $R^2 = 0,650$ und damit bei N=171 ein $p < 0,00001$, die Korrelation ist damit höchst signifikant ($***$) zum Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$. Auch für die Messungen bei pH-Werten oberhalb von 8 (negativ geladene Oberfläche) ergibt sich eine höchst signifikante Korrelation aus dem Streudiagramm ($***$) zwischen dem pH-Wert und dem Fortschreitewinkel ($R = 0,953$, N=92 und $p < 0,00001$). In Abhängigkeit des pH-Wertes verändert sich der Kontaktwinkel um mehr als 15° , der pH-Wert hat somit auch einen Einfluss auf die Kontaktfläche zwischen Tropfen und Substratoberfläche.

4.3.2. Gefrierverzögerung

Die pH-abhängigen Vereisungsversuche wurden in der ESPEC-Klimakammer durchgeführt. Hierfür wurden mehrere polierte Al-Substrate auf 5°C temperiert, mit bis zu 40 Einzeltropfen und einem Referenztropfen mit Thermoelement versehen und anschließend mit einer Geschwindigkeit von 1 K min^{-1} bis -35°C abgekühlt. Für jeden Tropfen wurde notiert, bei welcher Temperatur der Gefriervorgang beginnt. Die Messung wurde pro pH-Wert 4 bis 6-fach mit neuen Proben und frischer Messlösung wiederholt, die Kammer wurde zwischen den Versuchen für je 30 min bei 80°C ausgeheizt, um Reifbildung auf den Proben im nachfolgenden Messdurchgang zu verhindern. Der pH-Wert, der für die Messung genutzten $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ KCl-Lösung, wurde erneut mittels HCl bis zu pH-Werten von 3 bzw. mit KOH bis zu pH-Werten von 12 variiert. Für jeden Durchgang wurde aus den maximal 40 Einzel-Vereisungstemperaturen der Median T_{50} der erreichbaren Gefrierverzögerung bestimmt. Durch die Zugabe der Säure bzw. Lauge erhöht sich bei der pH-Einstellung die Ionenkonzentration der wässrigen Lösung. Da die Anwesenheit von Ionen einen Einfluss auf die erreichbare Gefrierverzögerung haben kann (Tab. 2.2), sind in Abb. 4.24a die Mediantemperaturen T_{50} über die Ionenkonzentration der jeweiligen Messlösung aufgetragen. Die Korrelation ist mit $n=42$ und $p=0,046$ signifikant ($*$), entgegen der Berichte in der Literatur führt in den hier vorgestellten Vereisungsversuchen eine erhöhte Ionenkonzentration zum Gefrieren der wässrigen Lösung bei leicht höhe-

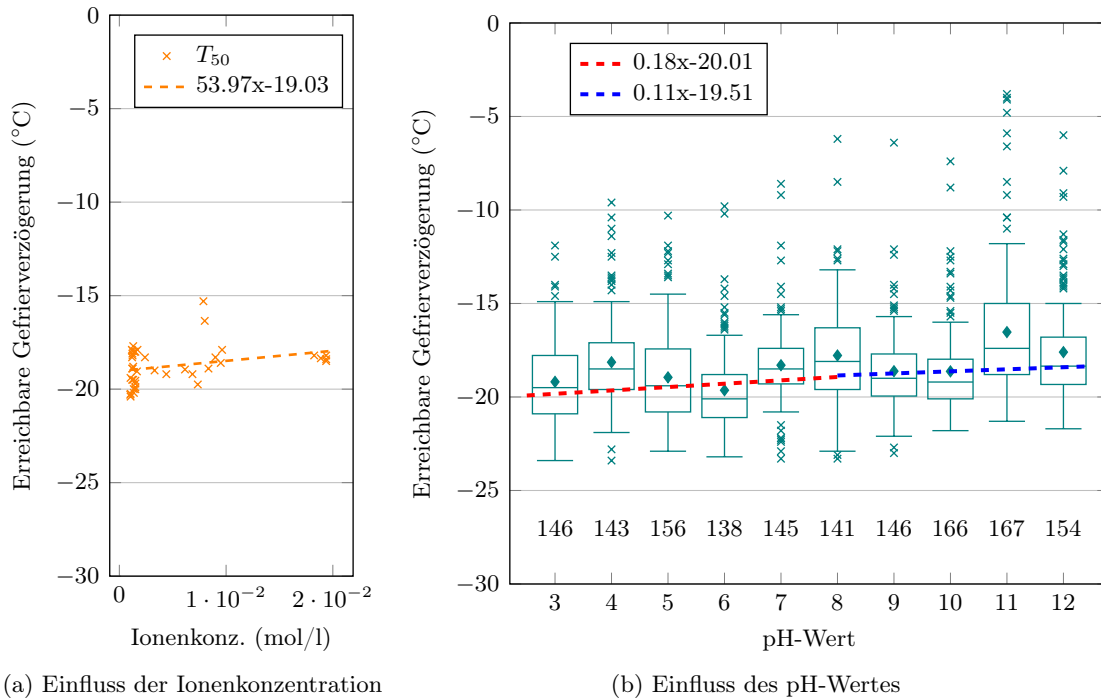


Abbildung 4.24.: (a) Abhängigkeit der Mediantemperatur T_{50} der erreichbaren Gefrierverzögerung auf poliertem Aluminium von der Ionenkonzentration der verwendeten KCl-Lösung; (b) Abhängigkeit der erreichbaren Gefrierverzögerung vom pH-Wert der KCl-Lösung, die Zahl n unter den Boxplots gibt die Anzahl der zugrundeliegenden Einzelwerte an.

ren Temperaturen. Über den Bereich der untersuchten Ionenkonzentrationen verursacht dieser Effekt eine Änderung der Mediantemperatur von weniger als 1 K.

Die Ergebnisse der pH-abhängigen Untersuchungen der erreichbaren Gefrierverzögerung sind in Abb. 4.24b als Boxplots aller Einzelwerte des jeweiligen pH-Wertes zusammengefasst. Da in der Messanordnung in der ESPEC-Kammer jeder Tropfen nur einmal vereist wurde, sind die einzelnen Werte statistisch unabhängig und fließen ohne Aggregieren in die Stichproben ein. Alle Stichproben erzielten im *Anderson-Darling Test auf Normalverteilung* nur Werte zwischen 0 und 1%, zur Beurteilung wird daher statt des arithmetischen Mittels der Median der Stichproben genutzt. Die Mediantemperaturen $T_{0.5}$ der Messungen bei verschiedenen pH-Werten zeigen weder für den pH-Bereich $3 \leq pH \leq 8$ (positiv geladene Oberfläche, Korrelationskoeffizient $R=0,44$, $n=6$, $p=0,383$), noch für den pH-Bereich $8 \leq pH \leq 12$ (negativ geladene Oberfläche, Korrelationskoeffizient $R=0,240$, $n=5$, $p=0,0697$) eine signifikante Abhängigkeit als Funktion des pH-Wert der KCl-Lösung. Mit zunehmendem pH-Wert steigen die Mediantemperaturen zwar im Mittel leicht an, jedoch beeinflussen weder positiv noch negativ geladene Oberflächen die erreichbare Gefrierverzögerung auf Al in einem nachweisbaren Maß.

Bei einem Großteil der in dieser Arbeit durchgeführten Vereisungsversuche zeigen die Ergebnisse laut *Anderson-Darling Test* keine Normalverteilung der Gefriertemperatur-

ren, weder auf den in dieser Arbeit entwickelten P(VDF-TrFE)-Beschichtungen noch auf polierten Al-Proben. Für die statistische Auswertung wurde aus diesem Grund vorrangig auf statistische Tests zurückgegriffen, bei denen die zugrundeliegende Verteilung nicht bekannt, jedoch bei den zu vergleichenden Stichproben identisch sein muss. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Vereisungsdaten aus Versuchen, in denen eine bestimmte Zahl von Tropfen mit definiertem Volumen in Kontakt zu einer Oberfläche mit einer Abkühlrate von 1 K min^{-1} beaufschlagt werden, nicht einer Normalverteilung, sondern einer Extremwertverteilung (z.B. Fréchet, Weibull oder Gumbel) folgen kann^[165].

Nach den Versuchen zur erreichbaren Gefrierverzögerung in Abhängigkeit des pH-Wertes (Abb. 4.24) liegen Vereisungstemperaturen von Messungen bei einer Abkühlrate von 1 K min^{-1} von $n=1503$ Einzeltropfen auf poliertem Al vor. Da sich in dieser Untersuchung keine signifikanten Unterschiede als Funktion des pH-Wertes oder der Ionenstärke der KCl-Lösung ergeben haben, können diese Vereisungstemperaturen für die Untersuchung der Verteilung zu einer Stichprobe zusammengefasst werden. Bei der Darstellung der Überlebenskurven in Abb. 4.25a wurde aufgetragen, wie viele der 1503 Tropfen bei der jeweiligen Unterkühlung bereits gefroren sind (skaliert auf Werte zwischen 0 und 1). Zu der Kurve mit den Messdaten sind zudem drei auf die Daten angepasste mögliche Verteilungsfunktionen dargestellt. Als mögliche Verteilungsfunktionen wurden die Normalverteilung (Gleichung 4.1), sowie zwei Extremwertverteilungen (Weibullverteilung laut Gleichung 4.2 und Gumbelverteilung laut Gleichung 4.3) ausgewählt.

$$\mathcal{N}(T) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^T \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right) dx \quad (4.1)$$

$$F_W(T) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{T}{T_W}\right)^k\right) \quad (4.2)$$

$$F_G(T) = 1 - \exp\left(-\exp\left(-\frac{(T-T_G)}{\beta}\right)\right) \quad (4.3)$$

Die Parameter zur Anpassung der jeweiligen Verteilungsfunktionen an die Messdaten sind in Tab. 4.6 aufgelistet. Die Parameter Erwartungswert μ und Varianz σ der Normalverteilung $\mathcal{N}(T, \mu, \sigma)$ wurden über den arithmetischen Mittelwert $\bar{x}$ und der empirischen Standardabweichung s der Stichprobe geschätzt. Die Parameter der Weibull-Verteilung wurden mittels linearer Regression grafisch aus der doppelt-logarithmischen Auftragung der Messdaten ermittelt und die Parameter der Gumbel-Verteilung wurden über die *method of moments* nach Mahdi and Cenac^[267] berechnet. Bei dieser Methode werden die Parameter mittels der Gleichungen 4.4 und 4.5 abgeschätzt, für γ_{EM} wird die Euler-Mascheroni-Konstante (0,577 215) und für $J \approx 1,978$ genutzt. Die Momente erster und

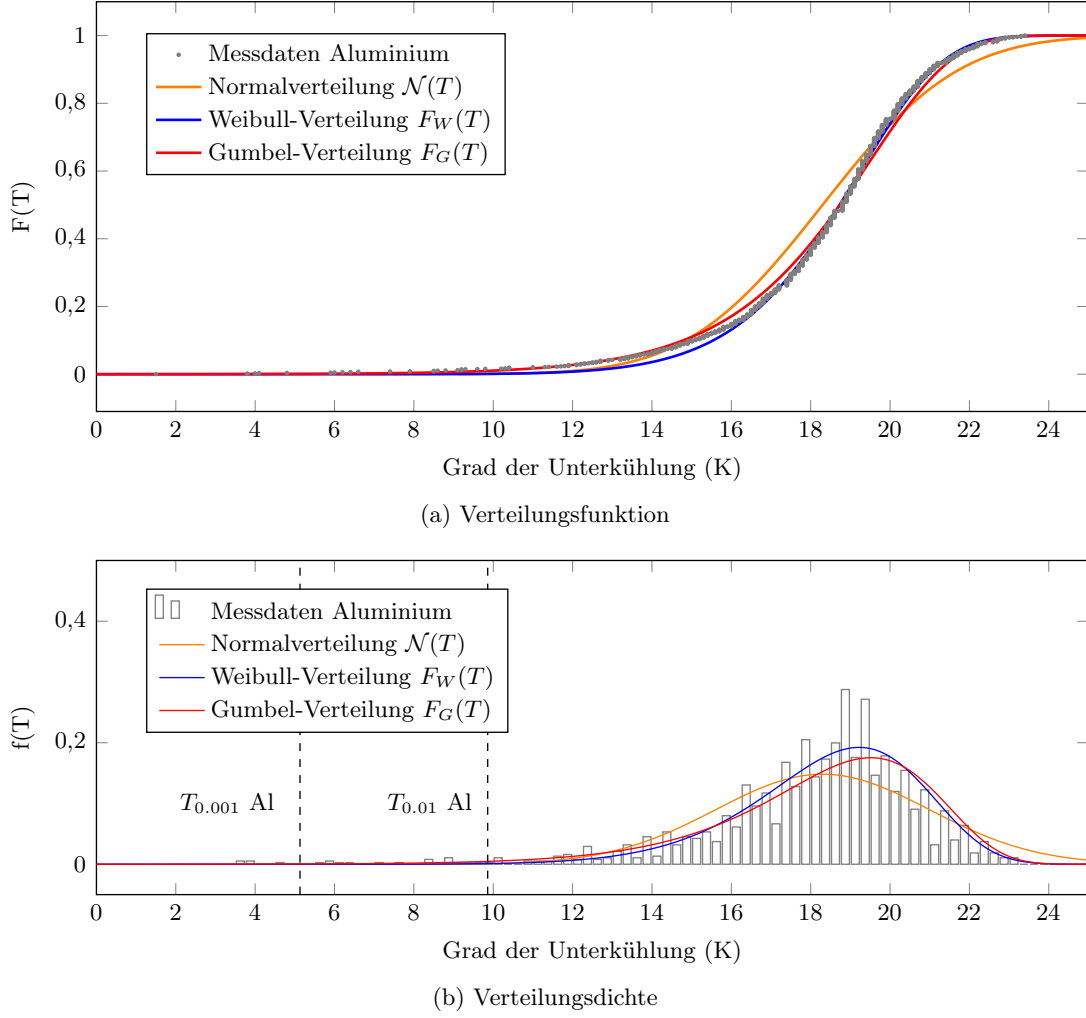


Abbildung 4.25.: Empirische Verteilungsfunktion der erreichbaren Gefrierverzögerung auf polierten Aluminiumproben, eine auf die Messdaten angepasste Normalverteilung sowie angepasste Extremwertverteilungen (Weibull- und Gumbel-Verteilungsfunktionen)

zweiter Ordnung ($\bar{x}$ und $\bar{x}^2$) können über den arithmetischen Mittelwert und die empirische Streuung aus der Stichprobe abgeschätzt werden.

$$\hat{\beta}_{MOM} = \left[\frac{\bar{x}^2 - \bar{x}^2}{J - \gamma_{EM}^2} \right]^{0,5} \quad (4.4)$$

$$\hat{T}_{G,MOM} = \bar{x} - \gamma_{EM} \hat{\beta}_{MOM} \quad (4.5)$$

Aus Abb. 4.25a lässt sich bereits abschätzen, dass die Extremwertverteilungen die gemessene Überlebenskurve besser abbilden als eine Normalverteilung. Über einen χ^2 -Anpassungstest lässt sich aus der empirischen Verteilungsdichte $f(T)$ der Messdaten (1. Ableitung der Verteilungsfunktion $F(T)$) die Güte der jeweiligen Anpassungen ma-

Tabelle 4.6.: Geschätzte Parameter der 3 möglichen Verteilungen

Verteilungsfunktion		
$\mathcal{N}(T)$ Normal	$\mu \approx \bar{x} = 18,30 \text{ K}$	$\sigma \approx s = 2,692$
$F_W(T)$ Weibull	$T_W = 19,42 \text{ K}$	$k = 10,10$
$F_G(T)$ Gumbel	$\hat{T}_{G,MOM} = 19,51 \text{ K}$	$\hat{\beta}_{MOM} = 2,0987$

thematisch bewerten. Hierdurch kann entschieden werden, welche der 3 gewählten Verteilungsfunktionen die Verteilung der Messdaten besser abbildet. Zur Abschätzung der Verteilungsdichte von Messdaten werden üblicherweise Histogramme erstellt. Die Vereisungstemperaturen der Tropfen auf Al werden hierfür in Temperaturintervalle von 0,25 K geteilt, so dass die Häufigkeit für mehr als 80% der Intervalle über 5 liegt. Aus den relativen Häufigkeiten der Messdaten in diesen Intervallen (vgl Kapitel 3.5) ergibt sich das Histogramm in Abb. 4.25b.

Als Nullhypothese für den χ^2 -Anpassungstest wird angenommen, dass die empirische Verteilungsdichte der Messdaten (relative Häufigkeiten im Histogramm) der Verteilungsdichte der Normal-, Weibull- oder Gumbelverteilung entspricht. Die Verteilungsdichten dieser drei Verteilungsfunktionen sind mit in Abb. 4.25b eingezeichnet. Die Abweichung der relativen Häufigkeiten der Messdaten von den theoretischen Verteilungen werden für den statistischen Test aufsummiert und der sich hieraus ergebende χ^2 -Wert mit dem tabellierten Grenzwert für den jeweiligen Freiheitsgrad zum Konfidenzintervall $\alpha = 0.05$ verglichen^[268]. Für die Normal- und Weibull-Verteilung mit den in Tab. 4.6 gelisteten Parametern ergibt sich ein $\chi^2=102\,455,18$ für die Anpassung an die Normalverteilung und ein $\chi^2=38\,163,85$ für die Anpassung an die Weibullverteilung. Diese Werte liegen weit oberhalb des Grenzwertes für einen Freiheitsgrad von $f=112$, der p-Wert ist $<0,0001$ (***), die Nullhypothese muss abgelehnt werden. Es bestehen signifikante Unterschiede zwischen den theoretischen und den relativen Häufigkeiten der Messdaten, die Normal- oder Weibullverteilung kommen somit nicht als mögliche Verteilungsfunktionen in Frage. Für die Gumbelverteilung mit den über die *method of moments* abgeschätzten Parametern (Tab. 4.6) ergibt sich $\chi^2=92,48$ und damit ein $p=0,9105$, die Nullhypothese wird angenommen. Der Anpassungstest ergibt somit, dass die relativen Häufigkeiten der Vereisungstemperaturen nicht signifikant von einer Gumbelverteilung abweichen.

Das Wissen über die zugrundeliegende Verteilungsfunktion ermöglicht es nun, z.B. charakteristische Unterkühlungen für die Vereisung von Tropfen auf poliertem Al abzuschätzen, jenseits derer nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit mit einem Vereisen zu rechnen ist. In Abb. 4.25b sind beispielhaft die charakteristischen Unterkühlungen $T_{G0,01} = 9,86$ und $T_{G0,001} = 5,13$ dargestellt. Bei geringeren Unterkühlungen ist nur mit einer Wahrscheinlichkeit von $<1\%$ beziehungsweise $<0,1\%$ mit einem Vereisen einzelner Tropfen auf poliertem Aluminium zu rechnen (wenn die Tropfen mit 1 K min^{-1} abgekühlt werden).

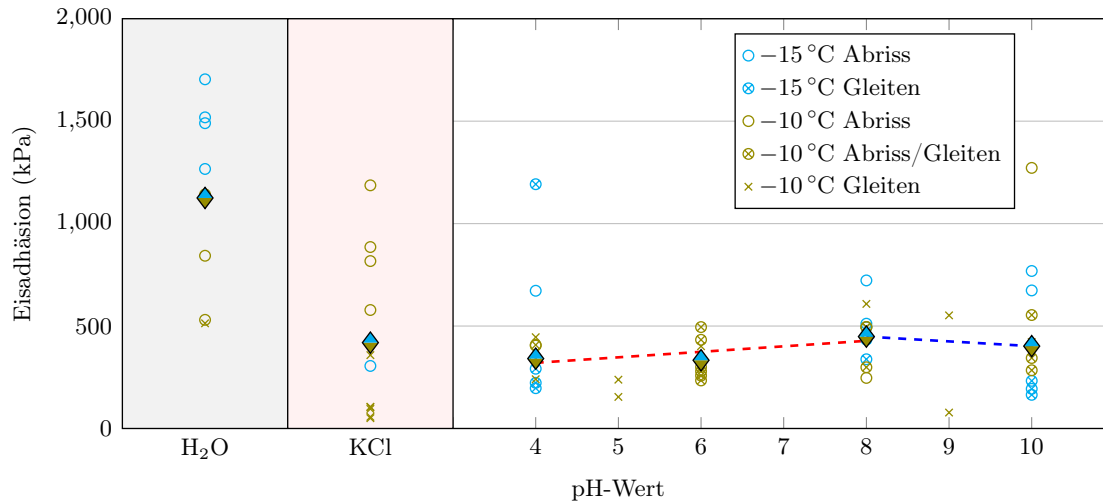


Abbildung 4.26.: Eisadhäsionsmessung auf poliertem Aluminium in Abhängigkeit von Ionen und Ladungen in der elektrochemischen Doppelschicht, pH(KCl Grundlösung)=7.4

4.3.3. Eisadhäsion

Die in Kapitel 4.2 und 4.3 vorgestellten Ergebnisse konnten bereits zeigen, dass (pyroelektrisch generierte) Oberflächenladungen die heterogene Eiskeimbildung nicht nachweisbar beeinflussen. Ein Effekt geladener Oberflächen auf die Adhäsion bereits gebildeter Eisvolumen durch die Beeinflussung des *quasi liquid layer* QLL ist jedoch weiterhin denkbar, da geladene Grenzflächen die Art und Anzahl der Bindungen zwischen Substrat und Wasser/Eis beeinflussen können. Aus diesem Grund wurde untersucht, inwiefern sich die Eisadhäsion auf poliertem Al verändert, wenn statt entionisiertem Wasser KCl-Lösungen mit variiertem pH-Wert genutzt werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.26 zusammengefasst. Zunächst ist deutlich zu erkennen, dass ein erhöhter Ionengehalt im wässrigen Medium die Eisadhäsion zu deutlich tieferen Werten verschiebt. Die Eisadhäsion auf den polierten Al-Proben (zusammengefasst für beide Messtemperaturen) ist durch die Verwendung von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ KCl-Lösung signifikant niedriger (zwei-seitiger t-Test, $p=0,0024$ (**)), als bei der Verwendung von 2-fach entionisiertem Wasser. Bei der Verwendung der KCl-Lösungen verschwindet zudem der bei entionisiertem Wasser deutlich erkennbare Temperatureinfluss, die Messungen bei -15°C zeigen kaum mehr höhere Adhäsionskräfte als die Messungen bei -10°C .

Durch die Variation des pH-Wertes der für die Adhäsionsmessungen genutzten wässrigen Lösung zeigt sich ein leichter Verlauf in den arithmetischen Mittelwerten der Adhäsionskräfte. Die im Mittel stärkste Adhäsion ist bei pH=8 zu finden, was in etwa dem Ladungsnullpunkt pH_{pzc} von Al entspricht. Sowohl für höhere pH-Werte (negativ geladene Oberflächen), als auch für niedrigere pH-Werte (positiv geladene Oberflächen), sinkt die Adhäsionskraft leicht. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass die gelade-

nen Oberflächen mehr Ionen in der EDL anhäufen und somit die Ausbildung eines QLL unterstützen, der als Gleitfilm für das gebildete Eis wirken kann. Bei diesen Messungen kommt es teilweise zum Gleiten des Eisblocks (in Abb. 4.26 mit einem $\times$ gekennzeichnet), was sich im Kraft-Weg Diagramm der Adhäsionsmessung (vgl. Abb. B.5b im Anhang) durch ein langsam ansteigendes Wegsignal mit mehreren lokalen Kraftmaxima bemerkbar macht. Ein Abriss ist hingegen durch eine sprunghafte Änderung des Wegsignals gekennzeichnet, die genau dann auftritt, wenn die notwendige Kraft ein Maximum hat und dann schlagartig wieder absinkt (vgl. Abb B.5a im Anhang). Die nach Pearson berechneten Korrelationskoeffizienten (siehe Kap. 3.5) für die Eisadhäsion als Funktion des pH-Wertes (Abb. 4.26) sind jedoch aufgrund der großen Streuung der Adhäsionswerte nicht signifikant zum Konfidenzniveau $\alpha = 0,05$, weder für $4 \leq pH \leq 8$ ($p=0,360$) noch für $8 \leq pH \leq 10$ ($p=0,072$).

5. Diskussion

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung reproduzierbarer pyroelektrischer P(VDF-TrFE)-Beschichtungen, die Untersuchung der Anti-Eis-Eigenschaften dieser Schichten mit besonderem Fokus auf dem Einfluss pyroelektrisch generierter Oberflächenladungen auf die Gefrierneigung kleiner Wasservolumen und schlussendlich der Vergleich der Anti-Eis-Eigenschaften mit Oberflächen, deren Oberflächenladung sich nicht pyroelektrisch, sondern aufgrund eines pH-gesteuerten Mechanismus aufbauen. Die Ergebnisse aus Kapitel 4 werden in zwei Abschnitten diskutiert. Der erste Abschnitt behandelt die Herstellung reproduzierbarer P(VDF-TrFE)-Beschichtungen mittels Dip- und Spin-Coating, die Vor- und Nachteile der genutzten Charakterisierungsmöglichkeiten, verschiedene Kristallisationsmodelle zur Aufklärung der sich bei Dünnschichten ausbildenden *edge-on* Orientierung und aufgrund welcher ihrer Eigenschaften sich P(VDF-TrFE)-Beschichtungen gut oder weniger gut für Anti-Eis-Anwendungen eignen. Im zweiten Teil der Diskussion werden die verschiedenen Einflussfaktoren auf die erreichbare Gefrierverzögerung und Eisadhäsion auf P(VDF-TrFE)-Oberflächen im Vergleich zu den in der Literatur gefundenen Abhängigkeiten diskutiert. Es wird im Besonderen auf die möglichen Gründe eingegangen, weshalb in dieser Arbeit die Wirkung pyroelektrisch generierter Oberflächenladungen auf die erreichbare Gefrierverzögerung nicht nachgewiesen werden konnte. Die Ergebnisse in dieser Arbeit lassen den Schluss zu, dass die erreichbare Gefrierverzögerung vorrangig von Oberflächensingularitäten, weniger jedoch von integralen Oberflächeneigenschaften beeinflusst wird und dass die Einfriertemperaturen unabhängiger Tropfen einer Extremwertverteilung folgen. Die Untersuchungen zur Minimierung der Eisadhäsion als mögliche Anti-Eis-Strategie bestätigen vollständig die in der Literatur beschriebenen Abhängigkeiten. Es werden mögliche Mechanismen beleuchtet, um die Wirkung geladener Al-Referenzoberflächen auf die Eisadhäsion zu erklären.

5.1. Schichtherstellung, -charakterisierung und -eignung

5.1.1. Schichtdicke

Die in dieser Arbeit hergestellten P(VDF-TrFE)-Schichten zeigen unterschiedliche Schichtdicken (Abb. 4.1) in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittel (LM) und der genutz-

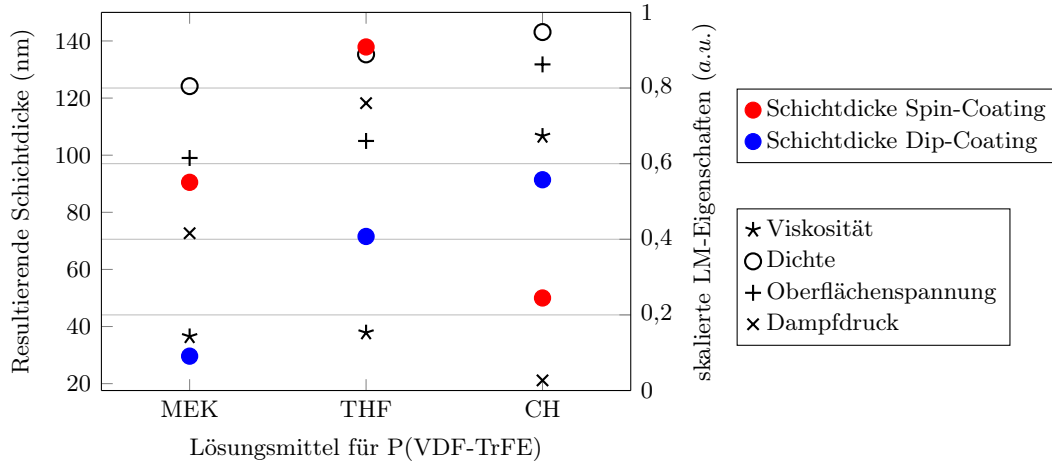


Abbildung 5.1.: Schichtdicken nach dem Dip- und Spin-Coating von $w = 2\%$ P(VDF-TrFE) aus MEK, THF und CH und mögliche Korrelationen zu den chemisch-physikalischen Eigenschaften der reinen Lösungsmittel

ten Beschichtungstechnologie (Dip- oder Spin-Coating). Setzt man die Eigenschaften der reinen LM¹ in die Gleichungen (Seite 10) zur Berechnung der resultierenden Schichtdicken nach dem Spin- und Dip-Coating ein, müsste sich nach dem Spin-Coating ein Verhältnis der Schichtdicken $h(MEK):h(THF):h(CH)$ von 1:1:2 (Gl. 2.2) und nach dem Dip-Coating von 1:1:2,2 (Gl. 2.3) einstellen, da sich die LM hauptsächlich in ihrer Viskosität unterscheiden und diese direkt proportional in beiden Gleichungen eingeht. Vergleicht man die experimentellen Ergebnisse der Schichtdicken exemplarisch für Schichten aus $w = 2\%$ P(VDF-TrFE) im jeweiligen LM mit den theoretisch berechneten Verhältnissen, zeigen sich deutliche Abweichungen von diesen berechneten Werten, wie es in Abb. 5.1 sowohl für Spin-Coating als auch Dip-Coating-Schichten dargestellt ist.

Die Ergebnisse nach dem Dip-Coating korrelieren entgegen der Erwartungen^[46,47] weniger gut mit den Viskositäten und Oberflächenspannungen als mit den Dichten der reinen LM, nach dem Spin-Coating zeigt sich eine gute Korrelation mit dem Dampfdruck der LM bei 20 °C. Es ist demnach zu vermuten, dass sich die Schichtdicke durch ein komplexeres Wechselspiel der Lösungseigenschaften ergibt, als durch die Gl. 2.2 und 2.3 abgebildet werden kann, vor allem der Einfluss der Verdunstung wird in den Gleichungen nicht beachtet. Für die Erstellung der Abb. 5.1 wurden tabellierte Werte der reinen LM^[269] genutzt. Es wird hierbei davon ausgegangen, dass es keine LM-spezifischen Wechselwirkungen mit dem Polymer gibt und die Eigenschaften der Beschichtungslösungen vorrangig von den LM-Eigenschaften bestimmt werden. Die größte Abweichung von den theoretisch berechneten Werten zeigt sich nach dem Spin-Coating von P(VDF-TrFE) in CH, zudem wirken die Schichten optisch inhomogener. Beim Spin-Coating einer CH-

¹Viskositäten^[269]: $\eta(MEK)=0,40$ mPa s, $\eta(THF)=0,48$ mPa s, $\eta(CH)=2,02$ mPa s;
Dichte^[269]: $\rho(MEK)=0,805$ g cm⁻³, $\rho(THF)=0,890$ g cm⁻³, $\rho(CH)=0,950$ g cm⁻³;
Oberflächenspannung^[270]: $\gamma(MEK)=24,6$ mN m⁻¹, $\gamma(THF)=26,4$ mN m⁻¹, $\gamma(CH)=34,5$ mN m⁻¹;
Dampfdruck bei 20 °C^[269]: $p(MEK)=105$ mbar, $p(THF)=173$ mbar, $p(CH)=4,55$ mbar

basierten Beschichtungslösung steht aufgrund des niedrigen Dampfdrucks und damit dem langsameren Verdunsten von CH mehr Zeit zur Verfügung, in der die Beschichtungslösung abgeschleudert wird als bei den MEK und THF-basierten Lösungen. Trotz der deutlich höheren Viskosität entstehen somit geringere Schichtdicken. Diese geringen Schichtdicken und die deutlich längere Zeit bis CH bei RT verdunstet, begünstigen zudem Entnetzungserscheinungen und die Ausbildung einer höheren Rauheit. In der Literatur wird zudem eine mögliche Aufnahme von Wasser(dampf) und eine daraus folgende Phasentrennung (vapour induced phase separation VIPS)^[271,272] als mögliche Ursache für eine geringe Schichtqualität nach langsamer Trocknung diskutiert.

Bei gleichem Masseanteil des Polymers im LM sind mittels Spin-Coating aus THF die dicksten Schichten mit dem geringsten Lösungsmiteinsatz erreichbar. Aufgrund ihrer eventuell gesundheitsschädlichen Wirkung soll die Emission flüchtiger organischer Verbindungen (*volatile organic compounds VOC*) bei Beschichtungen möglichst minimiert werden, eine möglichst dicke Schicht bei minimalem Lösungsmiteinsatz ist daher wünschenswert. Auch die Toxizität und Ökotoxizität der Lösungsmittel spielt für eine mögliche Anwendung eine Rolle, sowohl bei oraler Aufnahme als auch in Gewässern ist diese für MEK am geringsten, gefolgt von THF und abschließend CH mit der größten Toxizität, die sich in der geringsten letalen Dosis zeigt^[269]. Da für die Verarbeitung von P(VDF-TrFE) ein organisches LM notwendig ist, sind MEK und THF aufgrund der Qualität der resultierenden Schichten sowie der geringeren Toxizität CH vorzuziehen.

5.1.2. Eignung der Charakterisierungsmethoden

Für eine mögliche Anwendung polymerer pyroelektrischer P(VDF-TrFE)-Schichten sind eine hohe Kristallinität (vgl. Abb. 2.1), ein hoher Anteil der pyroelektrischen β -analogen Zielphase, *edge-on* Orientierung^[34–37,273] und eine möglichst geringe Rauheit^[222] notwendig.

Die Kristallinität der in dieser Arbeit hergestellten Schichten wurde über verschiedene Methoden ermittelt. Als Größen zur Abschätzung der Kristallinität dienen bei der 2D-GIWAXS-Messung der Kristallinitätsindex (Tab. 4.1), bei den XRR-Messungen die Dichte (Tab. 4.3) und bei den IRRAS-Messungen die summierten Höhen der sechs Hauptbanden (Gl. 3.1 und Abb. 4.6). Die Ergebnisse dieser drei Messgrößen sind für 130 bis 140 nm dicke P(VDF-TrFE)-Schichten aus MEK oder THF in Abhängigkeit der Temperatur der Wärmebehandlung vergleichend in Abb. 5.3 dargestellt. Alle drei Kurven bestätigen, dass sich die Kristallinität durch die Wärmebehandlung erhöht, nach einer Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen T_c und T_m ihr Maximum erreicht und die Kristallinität wieder deutlich abnimmt, sobald die Schmelztemperatur T_m erreicht wurde. Sowohl die 2D-GIWAXS als auch die XRR-Messungen deuten darauf hin, dass es bereits

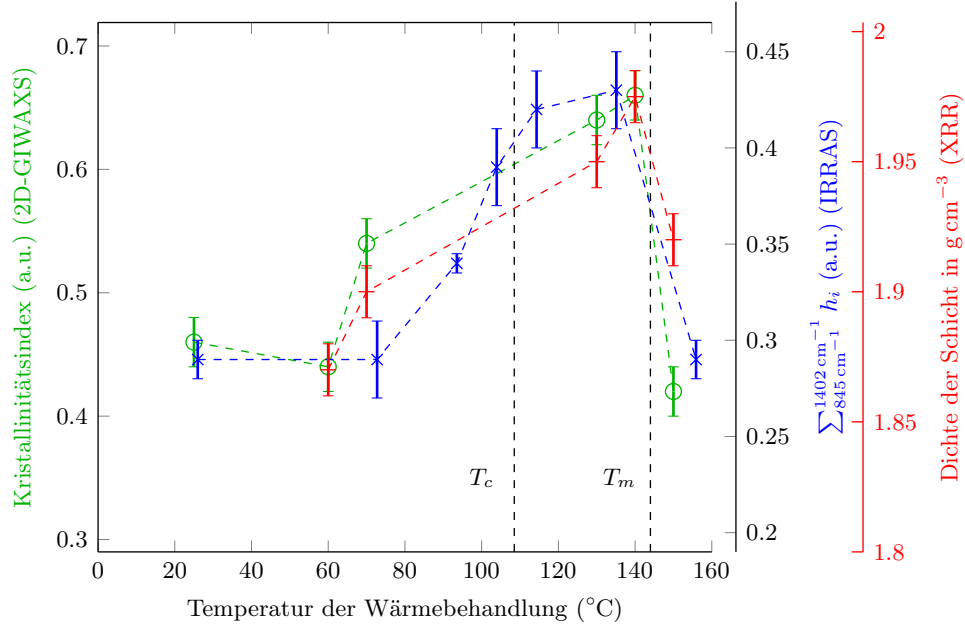


Abbildung 5.2.: Vergleichende Darstellung der verschiedenen Maße für die Kristallinität der P(VDF-TrFE)-Beschichtungen aus den 2D-GIWAXS, IRRAS- und XRR-Messungen, als Funktion der Wärmebehandlungstemperatur; die Verbindungslinien dienen allein der optischen Orientierung.

durch eine Wärmebehandlung bei 60 °C zur Erhöhung der Kristallinität kommt, laut der IRRAS-Ergebnisse sind hierfür mindestens 70 °C notwendig. Eventuell liegen diese Unterschiede in den verwendeten Substraten unter den P(VDF-TrFE)-Schichten begründet. Für die 2D-GIWAXS und XRR-Charakterisierung sind die Schichten auf Si-Wafern präpariert, für die IRRAS-Messung muss mit reflektierenden Substraten gearbeitet werden, aus diesem Grund kamen bei dieser Messung Al-bedampfte Si-Wafer zum Einsatz. Einen weiteren deutlichen Unterschied zeigen die resultierenden Kristallinitäten der oberhalb von T_m wärmebehandelten P(VDF-TrFE)-Schichten, laut der 2D-GIWAXS und IRRAS-Messungen fällt die Kristallinität auf Werte unterhalb derjenigen Kristallinität, die für die Beschichtungen direkt nach der Präparation ermittelt wurde. Die mittels XRR bestimmte Dichte liegt hingegen deutlich oberhalb der Dichte der Schichten direkt nach der Beschichtung. Bei der Interpretation ist zu beachten, dass sowohl die Ergebnisse der 2D-GIWAXS als auch der IRRAS-Messung nicht allein durch die Kristallinität, sondern auch durch die Orientierung der Polymerketten in der Schicht beeinflusst werden. Die aus der XRR-Messung ermittelte Dichte der Schichten² kann hingegen als isotropes Maß angesehen werden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die mittels XRR ermittelten Dichten als Maß für die Kristallinität besser geeignet sind als die über 2D-GIWAXS und IRRAS bestimmten Größen, wenn Beschichtungen mit unterschiedlich orientierten Polymerketten verglichen werden sollen.

²Die Dichte der kristallinen Phase in PVDF liegt laut Literatur zwischen $1,92 \text{ g cm}^{-3}$ und $1,97 \text{ g cm}^{-3}$, die der amorphen Phase bei $1,68 \text{ g cm}^{-3}$. Die höchste Kristallinität von circa. 90% kann mit dem Zulegen von 40 mol-% TrFE-Einheiten erreicht werden, bei 70/30 liegt sie bei maximal 85%^[15].

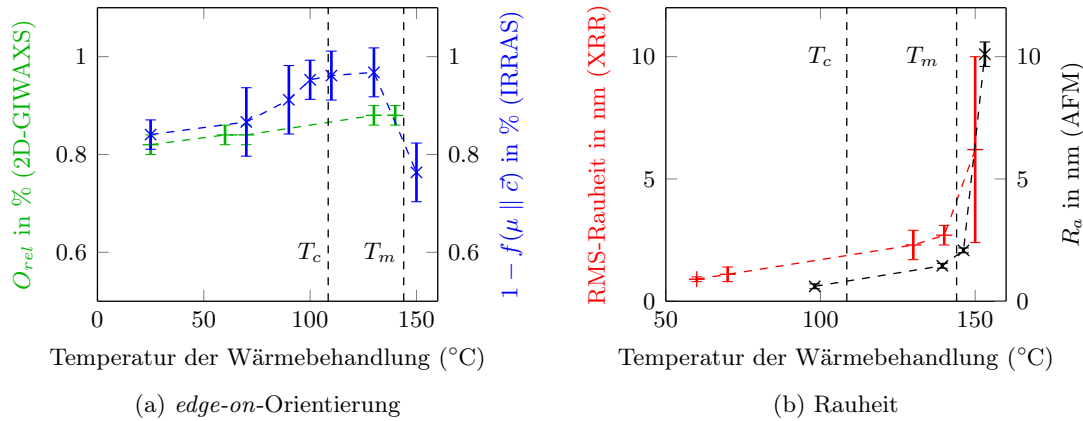


Abbildung 5.3.: Vergleichende Darstellung der verschiedenen Maße für die a) Orientierung der Polymerketten in den P(VDF-TrFE)-Beschichtungen und für die b) Rauheit der resultierenden Schichten als Funktion der Temperatur der einstündigen Wärmebehandlung; die Verbindungslinien dienen allein einer optischen Orientierung.

Unabhängig von von ihrer Herstellungsart zeigen alle in dieser Arbeit untersuchten Schichten in der 1D-GIWAXS-Messung (Abb. 4.4) einen einzigen charakteristischen Reflex bei $2\Theta = 19,77^\circ$. Dieser Bragg-Reflex entspricht einem Abstand zwischen den Ketten im pseudo-hexagonalen P(VDF-TrFE) Gitter von 0,445 nm und ist damit charakteristisch für die β -analoge und damit pyroelektrische Zielphase^[30,35,274,275]. Auch die über DSC (Abb. 4.3) ermittelten charakteristischen Temperaturen des Ausgangsstoffs $T_g = -29^\circ\text{C}$, $T_c = 105^\circ\text{C}$ und $T_m = 148^\circ\text{C}$ entsprechen den Werten, wie sie in der Literatur für 70:30 P(VDF-TrFE) zu finden sind^[27,276]. Der Phasenübergang beim Abkühlen liegt bei 65°C und damit deutlich unterhalb des Phasenübergangs beim Heizen, dies bezeichnet man als Temperaturhysterese, typisch für einen Phasenübergang 2. Ordnung. Für mögliche Anwendungen ergibt sich daher ein Temperaturbereich von mindestens 65°C bis -25°C in dem sich das Polymer sicher in der gewünschten ferroelektrischen Phase befindet, oberhalb des Glasübergangs, jedoch unterhalb des Übergangs in die paraelektrische Phase.

Dass sich sowohl die Kristallinität als auch die *edge-on*-Orientierung dünner P(VDF-TrFE)-Schichten durch eine Wärmebehandlung zwischen T_c und T_m verstärken und die *edge-on*-Orientierung nach einer Wärmebehandlung oberhalb von T_m verloren geht, ist in der Literatur bereits umfangreich^[30,32–34] untersucht. Bei der 2D-GIWAXS-Messung dient der Flächenanteil in E-Richtung im Verhältnis zum Gesamtsignal als Maß für die Orientierung der Kristallebenen parallel zum Substrat (*edge-on*-Orientierung^[31,34]), bei der IRRAS-Messung wird hingegen der summierte Anteil der vier Banden mit $\mu \nparallel \vec{c}$ am Gesamtsignal^[36] als Maß für den Anteil von Polymerketten parallel zum Substrat genutzt. Wie sich diese beiden Größen als Funktion der Temperatur der Wärmebehandlung verhalten, ist in Abb. 5.3a dargestellt. Es wird deutlich, dass die Änderungen der Kettenorientierung bei der IRRAS-Messung mit einer stärkeren Signaländerung einher-

gehen als bei der 2D-GIWAXS-Messung. Es ist jedoch zu beachten, dass es bei den IRRAS-Ergebnissen zur Überlagerung mit der sich verändernden Kristallinität als Funktion der Temperatur kommt, was bei den 2D-GIWAXS-Messungen nicht der Fall ist. Ist die räumliche Orientierung der Übergangsdipolmomente in der Einheitszelle z.B. durch eine geeignete unabhängige Messmethode ausreichend bekannt (Tab. 3.1), können IRRAS-Messungen jedoch zur Orientierungsbestimmung genutzt werden^[277] und reagieren dabei auch in dünnen Schichten sehr empfindlich auf Veränderungen der Kettenausrichtung.

Für die Anwendung pyroelektrisch wirksamer Oberflächen in wässrigen Medien spielt die Oberflächenrauheit der resultierenden Beschichtungen eine entscheidende Rolle und sollte unterhalb der Debye-Länge (Gl. 2.6) der EDL liegen^[222]. Die Wärmebehandlung bei Temperaturen unterhalb von T_c führt zu einer leichten Erhöhung der Rauheit mit zunehmender Temperatur. Durch die veränderte Morphologie der Schichten, die oberhalb von T_m wärmebehandelt wurden, steigt die Rauheit sprunghaft an (Abb. 5.3b). Die Ergebnisse der AFM-Messungen sind hierbei sehr viel genauer als die Fit-Ergebnisse der XRR-Messungen. Durch die Bildgebung ermöglichen AFM-Messungen zudem eine Abschätzung der lateralen Homogenität der Beschichtung sowie mögliche Entnetzungserscheinungen. Hingegen ist nur mit Hilfe der XRR-Messungen die Detektion der sehr dünnen amorphen/nanoporösen Zwischenschicht an der Substrat-P(VDF-TrFE)-Grenzfläche (Abb. 4.5) möglich.

5.1.3. Vergleich von Dip- und Spin-Coating

In der Literatur werden vorrangig P(VDF-TrFE)-Schichten untersucht, die mittels Spin-Coating für Anwendungen im Mikroelektronikbereich hergestellt wurden. Für eine mögliche Anwendung auf großflächigeren Bauteilen ist jedoch ein Schichtauftrag mittels alternativer Beschichtungstechnologien (wie z.B. Dip-Coating) erforderlich. Trotz der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten ist das Dip-Coating von P(VDF-TrFE)-Beschichtungen bisher kaum untersucht. Es ist daher von großem Interesse, inwiefern sich die Schichteigenschaften durch die unterschiedliche Beschichtungstechnologie verändern.

Ellipsometrie-Messungen ergaben, dass sich mittels Dip-Coating bei gleichem Lösungsmittelsatz ähnliche Schichtdicken erzielen lassen wie beim Spin-Coating, wie bereits in Kap. 5.1.1 diskutiert wurde. Aus IRRAS-Messungen geht hervor, dass zwar sowohl Dip- als auch Spin-Coating-Schichten eine gute *edge-on*-Orientierung nach einer Wärmebehandlung oberhalb von T_c aufweisen, die Ergebnisse in Abb. 4.7 lassen jedoch vermuten, dass nach dem Dip-Coating Schichten geringerer Kristallinität entstehen. Da nur kristalline Bereiche zum pyroelektrischen Effekt beitragen können^[7], ist dadurch eine geringere Wirkung bei den Dip-Coating- im Vergleich zu Spin-Coating-Schichten zu erwarten.

Die unterschiedlichen Beschichtungstechnologien haben zudem einen großen Einfluss auf die sich ausbildende Topographie der Beschichtungen, wie sie mittels AFM-Messungen untersucht werden kann. Direkt nach dem Spin-Coating aus MEK oder THF weisen die Schichten einen Mittenrauwert R_a unterhalb von 1 nm auf, nach einer Wärmebehandlung oberhalb von T_c erhöht sich dieser leicht (Abb. 4.11b). Deutlich höhere Rauheiten und eine veränderte Topographie zeigen hingegen Schichten, die eine Wärmebehandlung oberhalb T_m durchschritten haben, bevor sie wieder auf RT abgekühlt wurden (Abb. 4.11c). Bei sehr dünnen P(VDF-TrFE)-Schichten (Abb. 4.13 und 4.15) zeigen sich bei den AFM-Messungen unabhängig von der Beschichtungstechnologie zudem kraterartige Überstrukturen, die zu einer deutlich höheren Rauheit führen im Vergleich zu dickeren Schichten. Durch die Erhöhung der Dichte durch eine Wärmebehandlung zwischen T_c und T_m (Tab. 4.3) vertiefen sich die Ränder der Überstrukturen weiter, bis das Substrat in den bis zu 100 nm breiten Spalten weitgehend freiliegt. Die Fehlstellen in den dünnen Schichten verhindern eine effektive Polarisierung, da es bei freiliegendem Substrat zu Kurzschlüssen kommt und das für die Polarisierung notwendige elektrische Feld in der Polymerschicht nicht aufgebaut werden kann. Nach dem Aufschmelzen und Abkühlen verschwinden die Überstrukturen und es zeigt sich erneut die für Proben nach einer Schmelzbehandlung typische raue aber homogene Topographie (Abb. 4.13), vereinzelt sind jedoch weiterhin Fehlstellen wie *pinholes* zu erkennen. Bei Dip-Coating-Beschichtungen sind nicht nur bei Schichtdicken < 100 nm, sondern auch bei dickeren Schichten überlagerte Strukturen auf der Oberfläche zu finden, die zu höherer Rauheit führen und durch eine nachträgliche Wärmebehandlung zum lateralen Wachstum angeregt werden (Abb. 4.14). Diese Rauheit ist für die gleichmäßige Ausbildung der EDL während der Anwendung nachteilig^[222].

Zwei mögliche Erklärungsansätze für die Abhängigkeit der sich ausbildenden Topographie und damit der Rauheit von Schichtdicke und Beschichtungstechnologie können gefunden werden, wenn die Ergebnisse der Röntgenreflektometrie (XRR) mit einbezogen werden. Der Fit der XRR-Kurven konnte deutlich optimiert werden, wenn dem Schichtmodell eine dünne Schicht geringer Dichte an der Grenze zwischen der P(VDF-TrFE)-Schicht und dem zugrundeliegenden Si-Substrat hinzugefügt wurde (Abb. 4.5). Diese amorphe/nanoporöse Schicht hat nur eine Dicke von wenigen nm. Die erste mögliche Erklärung sowohl der Überstrukturen bei ultradünnen Schichten als auch der amorphen/nanoporösen Grenzschicht könnte die Kristallisation der dünnen P(VDF-TrFE)-Schichten über einen *transkristallin*-artigen Mechanismus sein, wie er schematisch in Abb. 5.4 dargestellt ist. Der Begriff Transkristallinität wird in der Polymerforschung vorrangig für eine dünne Randschicht aus gerichtet erstarrten Kristalliten an der Füllstoff-Polymer-Grenzfläche genutzt, die entsteht, wenn Polymerkomposite aus der Schmelze hergestellt werden^[37,278,279]. Durch die Anwesenheit einer Fremdoberfläche kommt es zur heterogenen Kristallisation des Polymers. Entlang der Fremdoberfläche wachsen die zunächst entstandenen 2D-Spherulite^[36] erst lateral, bis sie an benachbarte Kristallite stoßen, worauf-

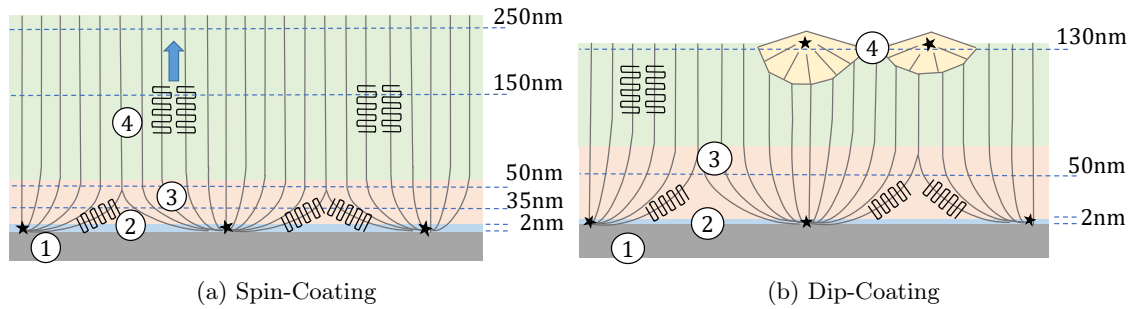


Abbildung 5.4.: Modell einer transkristallin-artigen Schicht nach dem a) Spin-Coating und b) Dip-Coating von P(VDF-TrFE), wobei mit (1) das Substrat, mit (2) die nanoporöse oder amorphe Schicht und mit (3) die Übergangszone vom spherulitischen in das stängelige Wachstum gekennzeichnet ist. Durch die erzwungene Wuchsrichtung entstehen bei beiden Beschichtungen bevorzugt a)(4) *edge-on* orientierte Bereiche. Beim Dip-Coating bilden sich durch das langsamer verdunstende LM und durch sekundäre Kristallisation weitere Überstrukturen an der Luft-Polymer-Grenzfläche b)(4), die zu einer erhöhten Rauheit der Schichten führen.

hin das Weiterwachsen in eine Richtung senkrecht zur Oberfläche (stängelig) gezwungen wird. Durch das Anlagern neuer P(VDF-TrFE) Polymerketten an die wachsenden Kristallite aus dem darüberliegenden LM entsteht die bevorzugte *edge-on* Orientierung. Beim Dip-Coating kommt es zudem durch die längeren Verdunstungszeiten des LM zur Bildung von sekundären Polymerkristalliten an der Polymer-Luft-Grenzfläche (Abb. 5.4b), unabhängig von der Schichtdicke. Diese führen zu einer allgemein höheren Rauheit der Dip-Coating- im Vergleich zu Spin-Coating-Schichten, durch das laterale Wachstum dieser Kristallite während einer Wärmebehandlung wird die Rauheit weiter erhöht (Abb. 4.14). Mit diesem Modell wäre auch die Bildung der 2D-Spherulite als kraterartige Überstrukturen bei den Schichten mit Schichtdicken < 100 nm erklärbar.

Die meisten Polymere, bei denen bisher Transkristallinität beobachtet werden konnte, wurden aus der Schmelze hergestellt. Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden hingegen aus einem LM abgeschieden, aus diesem Grund wurde auch nach alternativen Erklärungsansätzen für die Entstehung der *edge-on*-Orientierung gesucht. Neben der Schichtdicke ist die Interaktion mit dem jeweiligen Substrat ein entscheidender Faktor bei der Kristallisation dünner Schichten^[25,273]. Bei den meisten Polymeren, die als dünne Schichten auf Substraten aufgebracht werden, können eher *face-on*-orientierte Kristallite beobachtet werden^[36,277], erst bei dickeren Schichten wird die *edge-on* Orientierung energetisch günstiger. In Abhängigkeit der Benetzbarkeit/Adhäsion zwischen einer Polymer-schmelze und einem Substrat kommt es bei starker Adsorption (*sticky walls*) bevorzugt zu *face-on*-orientierten Polymerlamellen, bei reduzierter Adsorption aufgrund von entropischen Wechselwirkungen (*slippery walls*) bevorzugt zu *edge-on*-orientierten Polymerlamellen. In Vollteilen (*bulk*) sind vorrangig Spherulite ohne Vorzugsrichtung zu finden. Laut Mellbring et al.^[280] und Yang and Han^[281] kann auch bei einer Herstellung von

Schichten aus Lösungsmitteln die Anwesenheit der LM-Moleküle die Interaktion zwischen Polymer und Substrat derart stören, dass sich bei ultradünnen Schichten bevorzugt eine *edge-on* Orientierung einstellt. Auch Konfinement-Effekte können die sich ausbildende Topographie und Morphologie der in dieser Arbeit hergestellten P(VDF-TrFE)-Schichten erklären. Nach Chandran et al. [282] kommt es bei der Verdunstung des LM nur zur Dimensionsänderung der Schichten in eine Richtung, nämlich senkrecht zum Substrat. Die zuvor im LM isotrop verknäulten Polymerketten werden durch dieses Konfinement während der Verdunstung nur in eine Richtung gestaucht [35], die ellipsoide Form der resultierenden Polymercoils führt dann bereits beim Beginn der Kristallisation zu mehr Polymerketten, die parallel zum Substrat und damit *edge-on*-orientiert sind. Mit diesem Modell wäre jedoch zum einen die Ausbildung der amorph/nanoporösen Substrat-Polymer-Grenzschicht nicht erklärbar und zum anderen, dass sich laut der XRR-Messungen erst bei Schichtdicken oberhalb von 150 nm eine maximale Dichte der P(VDF-TrFE)-Schichten einstellt (Tab. 4.2). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl der transkristallin-artige Mechanismus als auch Konfinement-Effekte eine von der Beschichtungstechnologie unabhängige bevorzugte *edge-on*-Orientierung erklären können. Die beim Spin-Coating auftretenden Zentrifugalkräfte, die oft als Ursache für die bevorzugte *edge-on* Orientierung in dünnen P(VDF-TrFE)-Schichten angesehen wurden [27,30,31], können als Ursache für die *edge-on*-Orientierung ausgeschlossen werden, da sich die Vorzugsorientierung in dieser Arbeit auch nach dem Dip-Coating einstellt. Auch eine mögliche Epitaxie zwischen den Polymerkristallen und dem Substrat [34,37] ist als Hauptursache unwahrscheinlich, da *edge-on*-orientierte Schichten in der Literatur bereits auf einer Vielzahl unterschiedlicher Substrate beobachtet werden konnten.

5.1.4. Eignung von P(VDF-TrFE) für Anti-Eis-Beschichtungen

Das Vermeiden von Vereisung durch passive Anti-Eis-Beschichtungen könnte bei verschiedenen Anwendungen zu deutlichen finanziellen Einsparungen führen. Neben einer Erhöhung der Gefrierverzögerung und/oder Verringerung der Eisadhäsion müssen die Oberflächenbeschichtungen für jeden Anwendungsfall unterschiedliche weitere Anforderungen erfüllen. Inwiefern die in dieser Arbeit hergestellten Dip- und Spin-Coating P(VDF-TrFE)-Schichten diesen möglichen Anforderungen entsprechen, ist in Tab. 5.1 aufgelistet und wird im Folgenden im Detail diskutiert.

Pyroelektrische Zielphase, Kristallinität und *edge-on*-Orientierung Dass sowohl Dip- als auch Spin-Coating von P(VDF-TrFE) die Herstellung von dünnen Schichten in der pyroelektrischen Zielphase und mit einem hohen Anteil an Polymerkristalliten in der bevorzugten *edge-on*-Orientierung ermöglichen, wurde bereits in Abschnitt 5.1.3 diskutiert. Die resultierende Kristallinität nach dem Dip-Coating erreicht hierbei geringere Werte als bei Spin-Coating Beschichtungen (Abb. 4.7). Da nur die kristallinen

Tabelle 5.1.: Mögliches Anforderungsprofil für (pyroelektrische) Anti-Eis-Beschichtungen und Erfüllung der Anforderungen durch P(VDF-TrFE)-Schichten nach dem Dip- und Spin-Coating

Anforderung	Dip	Spin	Verweis
Pyroelektrische Zielphase	++	++	Abb. 4.7, Tab. 3.1
Kristallinität	+	++	Tab. 4.2, Abb. 4.7
<i>edge-on</i> -Orientierung	++	++	Abb. 4.7
Geringe Rauheit	+	++	Abb. 4.11, Abb. 4.14
Polarisierbarkeit	n.b.	n.b.	Abb. 4.9, Abb. 4.10
Hydrophobie	+−	+−	Abb. 4.16
Transparenz	++	++	Faria and Moreira ^[283]
Gewicht	++	++	Tab. 4.3
Eignung für großflächige Bauteile	+	−−	Li et al. ^[284]
elastische Dehnbarkeit ^[285]	++	++	Abb. 4.2b
Abriebfestigkeit/ Ritzhärte ^[286]	−−	−−	Abb. 4.2a
UV-Stabilität	−	−	Dzinun et al. ^[287]
Umweltverträglichkeit	−	−	Abb. 5.1
Erreichbare Gefrierverzögerung	+−	+−	Abb. 4.19
Eisadhäsion	n.b.	+−	Abb. 4.21

Bereiche zum pyroelektrischen Effekt beitragen können, sind Spin-Coating Schichten gegenüber Dip-Coating hier von Vorteil. Ist eine ausreichende Temperaturbeständigkeit des Bauteils unter den P(VDF-TrFE)-Beschichtungen gegeben, könnten die P(VDF-TrFE)-Deckschichten nach dem Aufbringen zur Erhöhung der Kristallinität bei 130 °C nachträglich wärmebehandelt werden.

Rauheit Die Rauheit der Beschichtungen sollte für die pyroelektrische Wirkung auf angrenzende wässrige Medien möglichst unterhalb der Debye-Länge (nach Gl. 2.6, im Bereich von 1 bis 10 nm) liegen^[222]. Zudem vermindern glatte Schichten die Luftreibung und bieten somit bei bewegten Bauteilen aerodynamische Vorteile. Ausreichend glatte P(VDF-TrFE)-Schichten können sowohl über das Spin- als auch Dip-Coating aus MEK und THF hergestellt werden, wenn beachtet wird, dass die zur Erhöhung der Kristallinität notwendige Wärmebehandlung unterhalb von 140 °C durchgeführt wird. Durch das langsamere Verdunsten des LM kommt es bei Dip-Coating-Schichten jedoch zur Bildung von zusätzlichen Kristalliten an der Luft-Polymer-Grenzfläche und damit zu einer leicht erhöhten Rauheit, wie es bereits in Abschnitt 5.1.3 diskutiert wurde. Aufgrund ihrer geringeren Rauheit sind daher Spin-Coating-Schichten etwas besser geeignet.

Polarisierbarkeit Es konnte in dieser Arbeit experimentell nicht nachgewiesen werden, inwiefern die Schichten eine Polarisierung und damit Ausrichtung der Dipole ermöglichen, wie sie für die pyroelektrische Wirkung notwendig sind. Sowohl Versuche mit aufgedruckten Elektroden, als auch mit einer abgerundeten Metallspitze, führten zu Kurzschlüssen durch die sehr dünnen und weichen P(VDF-TrFE)-Schichten (Abb. 4.9b).

Bei Spin-Coating-Schichten mit Dicken oberhalb von $1\text{ }\mu\text{m}$ konnten mithilfe aufgedrückter Elektroden zumindest Spitzen im Stromsignal detektiert werden, die auf ein Umklappen der Dipole hinweisen (Abb. 4.10). Bei dünnen Schichten liegt die Schwierigkeit besonders darin, dass es an kleinsten Fehlstellen zu elektrischen Kurzschlüssen kommen kann, zudem sind für sehr dünne Schichten höhere Feldstärken notwendig im Vergleich zu dickeren Schichten. Shen nennen eine Koerzitivfeldstärke von 120 MV m^{-1} für 60 nm P(VDF-TrFE) Schichten^[15], für bulk-P(VDF-TrFE) sind Werte um 36 MV m^{-1} (Vollmaterial)^[42] zu finden. Zur pyroelektrischen Charakterisierung und für die Anwendung im Mikroelektronikbereich werden Dünnschichten für die Polarisierung üblicherweise großflächig metallisiert und damit elektrisch kontaktiert^[288]. Da jedoch die direkte Wirkung der pyroelektrischen Oberflächen auf die angrenzende wässrige Phase untersucht werden soll, ist dieses Vorgehen in der vorliegenden Arbeit nicht anwendbar. Zudem können metallisierte Oberflächen aufgrund der Gefahr von Blitzschlag bei den meisten Außenanlagen nicht eingesetzt werden. Somit erfüllen die in dieser Arbeit hergestellten Beschichtungen, unabhängig von der genutzten Beschichtungstechnologie, die Anforderung der Polarisierbarkeit bisher nicht. Zukünftige Versuche müssen zeigen, ob sich großflächige P(VDF-TrFE)-Beschichtungen eventuell über eine Corona-Entladung polarisieren lassen. Auch eine Polarisierung über das Anlegen einer Spannung im wässrigen Medium wie sie Toss et al. berichten^[42] ist denkbar.

Hydrophobie (Super-)hydrophobe Oberflächen sind bereits seit einigen Jahren im Fokus mehrerer Forschungsgruppen als potentielle Anti-Eis-Oberflächen^[136,207], jedoch können die meist nanorauen Oberflächen das Vereisen je nach Witterungsbedingungen^[4] unter Umständen sogar begünstigen (vgl. Tab. 2.2 und Tab. 2.3). Die in dieser Arbeit hergestellten glatten P(VDF-TrFE)-Oberflächen zeigen trotz der chemischen Ähnlichkeit zu PTFE^[245] nur leicht hydrophobe Kontaktwinkel im Bereich von 80° bis 90° . Eine auf superhydrophoben Oberflächen basierende Anti-Eis-Strategie ist demnach mit den in dieser Arbeit hergestellten Dip- und Spin-Coating P(VDF-TrFE)-Beschichtungen nicht zu erreichen, hierfür wäre eine zusätzliche Nanostrukturierung und eventuelle Funktionalisierung der Oberflächen erforderlich.

Transparenz Transparenz der P(VDF-TrFE)-Deckschicht ist für alle Anwendungen notwendig, bei denen die Farbgebung vorgegeben und bereits durch das unterliegende Substrat erfüllt ist, sowie bei allen Anwendungen auf Glassubstraten. Die optische Transparenz der P(VDF-TrFE)-Schichten ist zum einen abhängig vom Verhältnis der Kristallit-/ Spherulitgröße zur Wellenlänge des einfallenden Lichtes und zum anderen von der Schichtdicke. Bei Schichten unterhalb von $0,5$ bis $1\text{ }\mu\text{m}$ lassen sich sowohl mittels Dip-Coating als auch Spin-Coating Schichten hoher Transparenz herstellen, trübende Inhomogenitäten traten in dieser Arbeit nur bei Schichten auf, die aus CH abgeschieden wurden. Die in dieser Arbeit aus MEK und THF hergestellten und untersuchten

P(VDF-TrFE) erfüllen somit die Anforderung der Transparenz. Laut Faria and Moreira lässt sich die Transparenz von P(VDF-TrFE)-Schichten zudem durch eine Verringerung der Kristallitgröße mittels Zulegieren von 10% PMMA deutlich steigern^[283]. Die erfolgreiche Herstellung solcher Blendschichten war auch Inhalt der vorliegenden Arbeit, jedoch mit dem Fokus auf der Erhöhung der erreichbaren Gefrierverzögerung (Abb. 4.20d und Abschnitt 5.2.1). Die Schichten aus P(VDF-TrFE) und LEG1 zeigten ähnlich gute Schichteigenschaften wie die reinen P(VDF-TrFE)-Schichten.

Gewicht Vor allem für bewegte Teile dürfen die Anti-Eis-Maßnahmen das Gewicht der Bauteile nicht stark erhöhen, hier bieten dünne Deckschichten als passive Anti-Eis-Beschichtungen große Vorteile gegenüber aktiven Strategien. Die Dichte von P(VDF-TrFE) liegt knapp unterhalb von 2 g cm^{-3} (vgl. Tab. 4.2 und 4.3) für Spin-Coating-Schichten, die Dichte von Dip-Coating Beschichtungen ist noch etwas geringer. Eine 200 nm dicke P(VDF-TrFE)-Schicht würde demzufolge das Gewicht eines Bauteils um weniger als $0,4 \text{ g m}^{-2}$ Beschichtungsfläche erhöhen, P(VDF-TrFE) erfüllt demnach die Anforderung.

Eignung für großflächige Bauteile Das im Labormaßstab weit verbreitete Spin-Coating eignet sich aufgrund der hohen benötigten Umdrehungszahlen nur für kleine Bauteile, die zudem möglichst rotationssymmetrisch und ohne Hinterschneidungen ausgeführt sein müssen. Aus diesem Grund sind nur DP(VDF-TrFE) Dip-Coating-Schichten (und eventuell Spray-Coating) für die Herstellung gleichmäßiger organischer Schichten auf großen Flächen geeignet^[284].

Elastische Dehnbarkeit Wie im Zugversuch (Abb. 4.2b) gezeigt werden konnte, kommt es beim Homopolymer PVDF bereits bei Verformungen von unter 25% Längendehnung zum Riss der Folie, das Copolymer P(VDF-TrFE) ermöglicht hingegen Verformungen von bis zu 300%. Es ist nicht damit zu rechnen, dass sich diese Eigenschaft zwischen Dip- und Spin-Coating-Schichten unterscheidet. Für alle Anwendungen auf flexiblen Substraten, die sich während der Anwendung stark verformen können (z.B. Rotorblätter von Windenergieanlagen oder Helikoptern) sind damit sowohl Spin- als auch Dip-Coating-Schichten aus P(VDF-TrFE) gut geeignet.

Abriebfestigkeit Die hohe Verformbarkeit der P(VDF-TrFE)-Schichten wirkt sich aufgrund der geringen Festigkeit von P(VDF-TrFE) negativ auf die Abriebfestigkeit aus. Die rein physikalische Anbindung an die Substrate ohne Ausbildung kovalenter Bindungen führt zu geringen Haftfestigkeiten der Schichten. Bereits das Entlangschieben einer ca. 0,5 g schweren Messform während der Bestimmung der Eisadhäsion auf den P(VDF-TrFE)-Schichten, hinterlässt deutliche Kratzspuren auf der Oberfläche (Abb. 4.2a). Einer Bestimmung der Kratzbeständigkeit nach EN ISO 1518-1:2019 würden weder Dip- noch

Spin-Coating P(VDF-TrFE)-Schichten standhalten^[286]. Was die Anforderung an Wartungsfreiheit und Abriebfestigkeit^[217] betrifft, sind demnach P(VDF-TrFE)-Schichten im Allgemeinen nicht geeignet, unabhängig von der genutzten Beschichtungstechnologie.

UV-Stabilität Bei einem Einsatz im Außenbereich müssen Anti-Eis-Beschichtungen eine hohe UV-Stabilität aufweisen. Laut Dzinun et al. kann es bei PVDF unter Einfluss von UV-Strahlung zu Dehydrofluorierung, Verfärbungen und einer Abnahme der Zugfestigkeit kommen, für das Copolymer P(VDF-TrFE) ist ein ähnliches Verhalten zu erwarten. Für den Einsatz der P(VDF-TrFE)-Schichten im Außenbereich wären somit weitere Entwicklungsarbeiten zur Verbesserung der UV-Stabilität dringend notwendig. Es ist nicht damit zu rechnen, dass die Schichten im derzeitigen Entwicklungsstadium die Anforderungen bezüglich der UV-Stabilität erfüllen, unabhängig von der genutzten Beschichtungstechnologie.

Umweltverträglichkeit Häufig für Beschichtungen im Außenbereich eingesetzte High-Solid-Lacksysteme sind auf einen verminderten Einsatz von organischen LM optimiert und damit umweltverträglicher. Durch Füllstoffe könnte man den Einsatz der organischen LM auch bei P(VDF-TrFE)-Beschichtungen verringern, jedoch würde sich dadurch die Rauheit der Beschichtungen auf Werte im μm -Bereich erhöhen. Diese erhöhte Rauheit wäre für die Anti-Eis-Eigenschaften von großem Nachteil. Aufgrund der geringen Abriebfestigkeit könnten sich zudem bei Anwendungen im Außenbereich kleine P(VDF-TrFE)-Partikel in der Umwelt ansammeln und eventuell Schäden verursachen, demnach sind sowohl Dip- als auch Spin-Coating P(VDF-TrFE)-Beschichtungen im Vergleich zu konventionellen Beschichtungssystemen weniger gut geeignet.

Windenergieanlagen Speziell für den Anwendungsfall von Anti-Eis-Beschichtungen auf den Rotorblättern von Windenergieanlagen (WRF) sind die Anforderungen durch eine große Vielfalt der Umwelteinwirkungen (Wind, Regen, Eis, Staub, Insekten, UV-Strahlung, Temperaturwechsel), durch extreme Betriebsbedingungen (hohe mechanische Belastung besonders der Vorderkanten der Rotorblätter, mechanische Verformung) und durch ungünstige Wartungsbedingungen (große Höhe, schlechte Zugänglichkeit) gekennzeichnet^[210,289]. Die Vereisung der Anlagen stellt hierbei eine besondere zusätzliche Komplikation vor allem in nordeuropäischen Ländern, aber auch in Mitteleuropa (Abb. 1.1), dar. Windenergieanlagen müssen bei winterlichen Bedingungen oft beheizt oder abgeschaltet werden, um Sicherheitsrisiken und Schäden aufgrund von Vereisung zu vermeiden. Passive Anti-Eis-Beschichtungen könnten hier zu großen finanziellen Einsparungen für die Betreiber führen. Neben den in Tab. 5.1 aufgelisteten möglichen Anforderungen an Anti-Eis-Beschichtungen gelten für Windenergieanlagen jedoch verschärfte Anforderungen an die Beständigkeit der Deckbeschichtungen^[290]. Da die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Beschichtungen bereits die in allgemeinen Normen geforderten Tests

teilweise nicht bestehen, konnte auf die Tests nach den spezifisch für Rotorblätter erstellten Standards verzichtet werden. Insbesondere in Bezug auf Wartungsfreiheit und Abriebfestigkeit^[217] sind P(VDF-TrFE)-Schichten für Windenergieanlagen nicht geeignet, unabhängig von der Beschichtungstechnologie. Die von Windradbetreibern geforderte Wartungsfreiheit von bis zu 30 Jahren ist weder mittels Spin- noch Dip-Coating P(VDF-TrFE)-Beschichtungen zu erreichen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Spin-Coating P(VDF-TrFE)-Beschichtungen aufgrund ihrer geringen Rauheit und hohen Kristallinität als pyroelektrische Beschichtungen durchaus geeignet sind, ihre Anwendbarkeit jedoch auf kleine und rotationssymmetrische Bauteile begrenzt ist. Für größere Bauteile mit Hinterschneidungen können Dip-Coating-Schichten eingesetzt werden, hierbei sind jedoch aufgrund der geringeren Kristallinität Abstriche bei der pyroelektrischen Wirksamkeit zu erwarten. Die geringe mechanische Festigkeit und Beständigkeit der P(VDF-TrFE)-Schichten gegen Umwelteinflüsse schließt den Einsatz unter Außenbedingungen (UV-Einstrahlung, Abrieb) generell aus, unabhängig von der genutzten Beschichtungstechnologie. P(VDF-TrFE)-Beschichtungen sind daher eher für Anwendungen in geschlossenen Systemen wie beispielsweise auf Wärmetauschern in Kühlräumen geeignet. Inwiefern sich die Anti-Eis-Eigenschaften durch P(VDF-TrFE)-Beschichtung im Vergleich zu Referenzoberflächen verbessern lassen, ist Inhalt des folgenden Kapitels 5.2.

5.2. Anti-Eis-Eigenschaften

Es gibt unterschiedliche Strategien, die Anti-Eis-Eigenschaften von Oberflächen zu verbessern (vgl. Kap. 2.3.2). Der Fokus dieser Arbeit lag zum Einen auf der Erhöhung der erreichbaren Gefrierverzögerung, damit Tropfen im Kontakt zu abkühlenden Oberflächen erst verzögert vereisen und zum Anderen auf der Verringerung der Eisadhäsion bereits gefrorener Eisvolumina, damit sich einmal gebildetes Eis unter geringerem Kraftaufwand von der Oberfläche entfernen lässt. Inwiefern die verschiedenen Schichteigenschaften von P(VDF-TrFE) und insbesondere pyroelektrisch generierte Oberflächenladungen sowie vergleichend dazu geladene Al-Referenzoberflächen diese beiden Prozesse beeinflussen, wird im Folgenden getrennt nach den beiden Strategien diskutiert.

5.2.1. Erreichbare Gefrierverzögerung

In einer Vielzahl von Vereisungsversuchen konnte in dieser Arbeit identifiziert werden, welche Eigenschaften von dünnen P(VDF-TrFE)-Beschichtungen die heterogene Eiskeimbildung von entionisiertem Wasser nachweislich zu höheren oder tieferen Temperaturen verschieben und welche Schichteigenschaften keinen Einfluss auf die Vereisungsneigung

haben. Im folgenden Abschnitt 5.2.1.1 werden die in dieser Arbeit gefundenen Einflussfaktoren auf die erreichbare Gefrierverzögerung vergleichend mit Literaturangaben diskutiert. Abschnitt 5.2.1.2 beleuchtet daraufhin, inwiefern die Erhöhung der erreichbaren Gefrierverzögerung als zielführende Anti-Eis Strategie bewertet werden kann.

5.2.1.1. Diskussion der Einflussfaktoren

Die in dieser Arbeit untersuchten technologischen Parameter, wie das während der Beschichtung genutzte Lösungsmittel und die Beschichtungsart (Spin- und Dip-Coating), haben ebenso wenig einen signifikanten Einfluss auf die Gefrierverzögerung wie die Schichtdicke, die Wärmebehandlungstemperatur und die Polarisierungsrichtung während der Abkühlung im Ofen (Abb. 4.19). Hingegen haben das unter sehr dünnen Beschichtungen verwendete Substrat, die Anzahl der Versuchswiederholungen, sowie das Zulegieren eines PEG-PMMA-Legierungspolymers (LEG1) einen signifikanten Effekt auf die erreichbare Gefrierverzögerung (Abb. 4.20). In Abb. 5.5 sind die in der Literatur diskutierten Einflussfaktoren auf die erreichbare Gefrierverzögerung zusammengefasst, sowie farblich markiert, ob sie die Vereisung tendenziell zu höheren Temperaturen (rot) oder niedrigeren Temperaturen (grün) verschieben. Jeder dieser Faktoren wurde bereits in Kapitel 2.3.3.4 im Detail vorgestellt. Hinter einigen der Einflussfaktoren ist vermerkt, ob die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit die Angaben in der Literatur bestätigen konnten, oder ob es zu widersprüchlichen Tendenzen kam. Die vorliegende Arbeit bietet hierbei erstmals die Möglichkeit, eine größere Anzahl an Einflussfaktoren in ihrer Wirkung auf die erreichbare Gefrierverzögerung vergleichend zu quantifizieren. Damit kann bewertet werden, ob bestimmte in der Literatur diskutierte Oberflächeneigenschaften eventuell nur kleine Effekte zeigen, die in technischen Anwendungen durch stärkere Effekte überschattet sein können.

Beschichtungstechnologie und Wärmeleitfähigkeit Zwar kann allein auf der Grundlage der durchgeführten statistischen Tests ein Einfluss auf die Vereisung durch die unterschiedliche Herstellung der P(VDF-TrFE)-Schichten (verwendetes LM, Schichtdicke, Dip- oder Spin-Coating oder die Temperatur der Wärmebehandlung) nicht völlig ausgeschlossen werden, jedoch sind eventuell vorhandene Effekte auf die Vereisung sehr klein und zeigen in den hier vorgestellten Versuchen keine statistische Signifikanz (Boxplots der Vereisungsversuche mit nicht-signifikanten Ergebnissen in Abb. 4.19). Die Schichtdicke der Beschichtungen hat zwar einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit zwischen dem Kühltisch und dem untersuchten Wasservolumen während der Messung, jedoch lassen sich auf unterschiedlich dicken P(VDF-TrFE)-Schichten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Vereisungstemperaturen feststellen (Abb. 4.19b). Dies bestätigt die Berichte aus der Literatur^[116], wonach die Wärmeleitfähigkeit des Substrates nicht beeinflusst, bei welcher Grenzflächentemperatur Wassertropfen gefrieren. In Abb. B.1 im



Abbildung 5.5.: Mögliche Einflussfaktoren auf die erreichbare Gefrierverzögerung von wässrigen Tropfen auf Oberflächen, rot - Gefrieren bei höheren Temperaturen, gelb - kein Einfluss auf die Gefriertemperatur, grün - Gefrieren bei tieferen Temperaturen.

Anhang sind Aufnahmen eines gefrierenden Tropfens auf einer gekühlten Oberfläche im zeitlichen Verlauf gezeigt. Beim Abkühlen kommt es bei einer bestimmten Temperatur zur Keimbildung an der Fest-Flüssig-Grenzfläche, woraufhin sich schlagartig innerhalb weniger ms eine sehr dünne Eisschicht in der kompletten Fest-Flüssig-Grenzfläche bildet. Bei den Tropfenaufnahmen wird dies durch einen Wechsel der Beleuchtungsverhältnisse im Tropfen deutlich, da die zuvor metallisch reflektierende Grenzfläche das einfallende Licht nun eher diffus reflektiert. Ausgehend von dieser dünnen Eisschicht wächst eine Eisfront parallel zum Substrat durch den gesamten Tropfen ($t = 220$ s) und es bildet sich schlussendlich die charakteristische Spitze aufgrund des höheren Eisvolumens an der höchsten Stelle des Tropfens ($t = 270$ s). Bis zum vollständigen Durchgefrieren eines Tropfens kann es mehrere Sekunden dauern. Wie schnell sich die Eisfront bewegt, ist zum einen von der Tropfengröße abhängig und zum anderen von der Wärmeleitfähigkeit des Substrates/der Beschichtung, zudem ist die Eisfrontfläche immer senkrecht zur Richtung des Wärmegradienten orientiert. Die Wärmeleitfähigkeit hat somit auf den zweiten Abschnitt der Vereisung einen deutlichen Effekt, nicht jedoch auf den Moment, an dem es zur Eiskeimbildung an der Grenzfläche kommt, sofern die Vereisungsereignisse auf die jeweilige Grenzflächentemperatur³ bezogen werden. Eine verminderte Wärmeleitfähigkeit zwischen Wasser und Substrat hat demzufolge nur eine effektive Anti-Eis Wirkung, wenn

³In der vorliegenden Arbeit wurde immer mit einem zusätzlichen Referenztropfen gearbeitet der in jedem Versuch den gleichen Bedingungen ausgesetzt ist, dessen Gefriertemperatur jedoch nicht mit in die Auswertung einfließt. In der Fest-Flüssig Grenzfläche befand sich ein Thermoelement und die angegebenen Vereisungstemperaturen aller Messtropfen in dieser Arbeit entsprechen der aktuellen Grenzflächentemperatur im jeweiligen Referenztropfen.

dadurch die Zeit erhöht wird, in der aufprallende Tropfen noch wegspringen können, ohne auf der Oberfläche festzufrieren, eine bei superhydrophoben Oberflächen häufig verfolgte Anti-Eis Strategie^[90–94,136].

Fremdkeime Eine Verschiebung der mittleren Gefriertemperaturen der Tropfen zu höheren Temperaturen bei Anwesenheit von Fremdkeimen und bei erhöhter Rauheit/Defektdichte der Substrate, wie sie in der Literatur beschrieben wird, konnte in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden (Abb. 5.5). Die in Abb. 4.17a und 4.20c vorgestellten Versuche zeigen, dass Tropfen auf Oberflächen die bereits für vorherige Vereisungsversuche genutzt wurden, bereits bei höheren Temperaturen gefrieren als im ersten Durchlauf. Es wird hierbei davon ausgegangen, dass die Wiederholung von Vereisungsversuchen zu einer zunehmenden Verunreinigung der Oberfläche mit Fremdkeimen führt. Fremdstoffe wie Staub, Schwebstoffe, Pollen, Bakterien, Pilzkeime und Ruß werden aufgrund ihrer befördernden Wirkung auf die heterogene Keimbildung auch als INAs (*ice nucleating agents*) bezeichnet^[159,160]. Dieser Prozess spielt auch bei der Bildung von Eiskristallen in der Atmosphäre eine entscheidende Rolle^[101]. Durch die hohe Oberfläche der kleinen Fremdpartikel steigt die Wahrscheinlichkeit, dass bevorzugte Keimstellen auf diesen vorhanden sind. Auch elektrisch geladene Oberflächen können durch die elektrostatischen Kräfte zum verstärkten Anhaften von Staub und Pollen aus der Umgebung führen. Beispielsweise konnten Vespini et al. das gezielte Anhaften von Polymerpartikeln und Carbonanotubes an polarisierten pyroelektrischen LN-Oberflächen zeigen^[244]. Eine pyroelektrisch aktive Oberfläche kann demnach indirekt zu höheren Vereisungstemperaturen führen und damit schlechtere Anti-Eis-Eigenschaften zeigen als eine ungeladene Oberfläche. Es wird vermutet, dass dieser Effekt das Gefrieren der Wassertropfen bei höheren Temperaturen auf den frisch umpolarisierten P(VDF-TrFE) und PVDF-Folien erklärt, wie die Versuche in Abb. 4.18 zeigen. Da (pyroelektrisch generierte) Oberflächenladungen in normaler Atmosphäre schnell durch Adsorbate kompensiert werden^[14,20], befindet sich nach dem Umpolarisieren wahrscheinlich eine höhere Zahl von INAs auf der Oberfläche und führt zum Gefrieren bei höheren Temperaturen. Mittels funktionaler Oberflächenbeschichtungen, wie sie derzeit im Fokus der Anti-Eis-Forschung stehen, kann die Anwesenheit von INAs in der Umgebung und damit auch auf der Oberfläche nicht beeinflusst werden, für eine weitere Entwicklung von Anti-Eis-Oberflächen wäre demzufolge verstärkt darauf zu achten, eine bevorzugte Adhäsion von INAs möglichst zu vermeiden.

Rauheit und Defekte Einige der in dieser Arbeit gefundenen signifikanten Einflüsse auf die heterogene Eiskeimbildung lassen sich mit einer Erhöhung der Rauheit oder Defektdichte durch eine veränderte Oberflächentopographie erklären. Eine Verschiebung der erreichbaren Gefrierverzögerung zu höheren Temperaturen war beispielsweise in den Vereisungsversuchen zu beobachten, wenn die P(VDF-TrFE)-Schichten bei Temperatu-

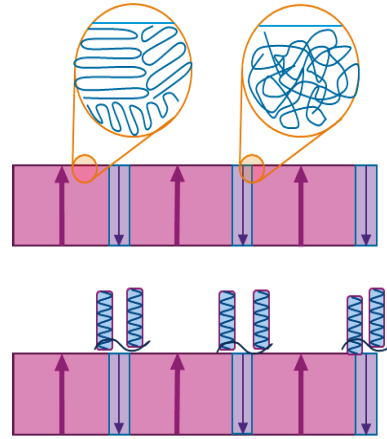


Abbildung 5.6.: Angenommene Veränderung der P(VDF-TrFE)-Oberfläche durch die Blendbildung mit einem PMMA-PEG Copolymer (LEG1)

ren oberhalb der Schmelztemperatur wärmebehandelt wurden. Hierdurch kommt es nicht nur zu einer Verringerung der Kristallinität und verschwindender *edge-on*-Orientierung der Polymerkristallite, sondern vorrangig auch zu einer deutlichen Veränderung der Topographie und Erhöhung der Rauheit. Diese veränderte Topographie erhöht damit die Wahrscheinlichkeit, dass sich auf der Oberfläche Vertiefungen/ Defekte befinden, die die heterogene Keimbildung energetisch begünstigen^[180,217]. Dieses Erzeugen bevorzugter Keimstellen wird auch als Hauptgrund für den Einfluss des Substrates unter dünnen Dip-Coating P(VDF-TrFE)-Schichten aus CH (Abb. 4.20b) gesehen. Es wird angenommen, dass es bei diesen Schichten schon während der Herstellung zu unterschiedlich starken Entnetzungsprozessen in Abhängigkeit der Oberflächenenergie und Rauheit der Substrate kam und damit der Ausbildung rauer Oberflächen. Die Mediantemperatur der Tropfenvereisung von P(VDF-TrFE) auf Glas liegt danach mehr als 3 K höher, als bei P(VDF-TrFE)-Schichten auf poliertem Al. Durch die sich bei der Entnetzung bildenden Fehlstellen in der P(VDF-TrFE)-Schicht, wie sie beispielsweise in Abb. 4.15 zu erkennen sind, erhöht sich der Anteil der Substrat-P(VDF-TrFE)-Wasser 3-Phasen-Grenze und damit die Wahrscheinlichkeit für die Existenz bevorzugter Keimstellen. Das Freiliegen des Substrates durch die Herstellung der Beschichtung ist auch in den Aufnahmen von Spitzner et al. gut zu erkennen^[2]. Die Vereisungsversuche bestätigen somit den in der Literatur beschriebenen Einfluss der Rauheit/ Defektdichte auf die heterogene Keimbildung (Abb. 5.5 und Tab. 2.2).

Um einen fördernden Einfluss auf die heterogene Eiskeimbildung zu haben, müssen die Details der Rauheit/Defekte in der Größenordnung der sich bildenden Eiskeime < 10 nm sein. Befinden sich ausschließlich größere Topographiedetails auf der Oberfläche, überwiegt der Einfluss der Grenzflächenenergie^[217]. Da sich der Kontaktwinkel durch das Zulegen von LEG1 zu P(VDF-TrFE) nicht deutlich ändert (Abb. 4.16), muss sich die Verschiebung der erreichbaren Gefrierverzögerung durch einen steigenden Anteil an LEG1

zu niedrigeren Temperaturen anderweitig erklären lassen. Es ist bekannt, dass P(VDF-TrFE) gut mit PMMA mischbar ist^[291], sich jedoch das IRRAS-Signal der Blendschichten nicht von reinem P(VDF-TrFE) unterscheidet, sondern es zu einem Summenspektrum der Einzelkomponenten kommt. Es ist demnach anzunehmen, dass PMMA die Kristallisation von P(VDF-TrFE) kaum beeinflusst und sich die PMMA-Anteile bevorzugt mit den amorphen Anteilen im P(VDF-TrFE) mischen. Somit kann das Legierungspolymer LEG1 eventuell die defektbehafteten Übergänge zwischen den Kristalliten an der Schichtoberfläche überdecken, wie es in Abb. 5.6 schematisch dargestellt ist. Nimmt man an, dass die durch die Übergänge zwischen den einzelnen Kristalliten hervorgerufenen Defekte in der passenden Größenordnung für die heterogene Keimbildung liegen, könnte das Überdecken dieser Defekte mittels der PMMA-PEG-Gruppen das Verschieben der Vereisung zu niedrigeren Temperaturen (Abb. 4.20d) erklären.

(pyroelektrisch generierte) Oberflächenladungen In dieser Arbeit wurde in drei unabhängigen Experimenten untersucht, inwiefern positiv und negativ polarisierte pyroelektrische P(VDF-TrFE)-Oberflächen einen unterschiedlichen Einfluss auf das Gefrierverhalten von entionisiertem Wasser in Kontakt mit diesen Oberflächen haben. Hierfür wurde zum Einen der Versuch mit Dip-Coating-P(VDF-TrFE)-Schichten aus CH von Spitzner et al. nachgestellt, bei dem die immer gleichen Proben beim Abkühlen aus der paraelektrischen Phase in einer Kondensatoranordnung mehrfach umpolarisiert und auf ihre Vereisungseigenschaften getestet werden^[2]. Es konnte in den hier vorgestellten Versuchen jedoch nicht bestätigt werden, dass Wassertropfen auf den Proben nach einer Polarisierung bei -5 kV bei signifikant tieferen Temperaturen gefrieren, als nach einer Polarisierung bei 5 kV (Abb. 4.17). Um den Einfluss einer möglichen Kontamination der Oberfläche durch mehrfaches Messen und Umpolarisieren auszuschließen, wurden zum Anderen Versuche an Proben durchgeführt, die direkt nach der Beschichtung wärmebehandelt und entweder ohne Feld, im Kondensator bei -5 kV oder bei 5 kV abgekühlt, jedoch im Anschluss nicht umpolarisiert und erneut vermessen wurden. Auch bei diesen Versuchen (Abb. 4.19d) konnten keine signifikanten Unterschiede der positiv und negativ polarisierten P(VDF-TrFE)-Proben nachgewiesen werden. Bei einer kontaktlosen Polarisierung während der Abkühlung aus der paraelektrischen Phase muss auf einen möglichst geringen Luftspalt (Berechnung siehe Anhang B.3) zwischen dem P(VDF-TrFE) und der Elektrode geachtet werden, damit das elektrische Feld in der Beschichtung die Koerzitivfeldstärke überschreiten kann. Wird die Koerzitivfeldstärke nicht in der gesamten Schicht erreicht, klappen eventuell nur einzelne Bereiche der Dipole um und es kommt zu einem unvollständigen Domänenzustand im Material, im Vergleich zum Zustand in vollständig polarisierten Einkristallen, wie sie beispielsweise von Ehre et al.^[1] und Goldberg et al.^[99] genutzt wurden. Um auszuschließen, dass die fehlende Wirkung der P(VDF-TrFE)-Beschichtungen auf das Vereisungsverhalten durch eine unzureichende Polarisierung verursacht wird, wurden aus diesem Grund Vereisungsversuche an kommerziell er-

worbenen und nachweislich (Abb. 4.9a) polarisierten PVDF und P(VDF-TrFE)-Folien durchgeführt. In diesen Versuchen konnte gezeigt werden, dass Wasser auf P(VDF-TrFE)-Folien im Mittel bei höheren Temperaturen vereist als auf PVDF-Folien und dass das Umpolarisieren mittels aufgedrückter Elektroden zu einer Verschiebung der Vereisung zu höheren Temperaturen führt (Abb. 4.18 und Tab. 4.5). Es konnte jedoch auch in diesen Versuchen nicht gezeigt werden, dass die Polarisationsrichtung einen signifikanten Effekt auf die erreichbare Gefrierverzögerung von Wassertropfen hat, weder auf PVDF- noch auf P(VDF-TrFE)-Folien (Tab. 4.4). Die Wassertropfen gefrieren im Mittel auf den positiv und negativ polarisierten pyroelektrischen Oberflächen bei den gleichen Temperaturen.

Die Wirkung zuvor polarisierter pyroelektrischer Materialien auf das heterogene Gefrierverhalten von Wasser wird in der Literatur mit den sich während der Abkühlung um ΔT bildenden Oberflächenladungen an der Wasser-Festkörper-Grenzfläche erklärt (Kap. 2.4). Durch diese kurzzeitige positive oder negative Nettoladung der Grenzfläche kommt es zur Ausbildung hoher Felder in der EDL. Auch bei zuvor vollständig kompensierten Oberflächen im Ladungsgleichgewicht würden diese sich dynamisch ändernden Oberflächenladungen zu erneuten Umordnungsvorgängen in der EDL^[226,227] durch die Adsorption/Desorption polarer Spezies oder der Wassermolekül-Ausrichtung^[228] führen. Die Bildung stabiler Eiskeime an der Grenzfläche könnte durch diese dynamischen Prozesse entweder gefördert oder gestört werden (Abb. 2.5). In den Versuchen von Ehre et al. vereisten Tropfen auf zuvor negativ polarisierten pyroelektrischen Oberflächen bei deutlich tieferen Temperaturen als auf positiv polarisierten Oberflächen. Die Unterschiede zwischen den polarisierten Seiten waren jedoch nur messbar, wenn die Unterseite der Proben in der Kühlkammer im direkten Kontakt mit einem Kupferzylinder platziert war. Waren die Proben hingegen auf einer isolierenden Zwischenschicht gelagert, konnten keine Unterschiede der mittleren Gefriertemperaturen gefunden werden. Die Autoren erklären diesen Effekt mit dem sich aufbauenden elektrischen Feld zwischen der Oberseite des Einkristalls und den umverteilten Ladungen im Kupferzylinder von der Gegenseite des Pyroelektrikums. Diese Ladungsverteilung führt demnach dazu, dass sich durch die gesamte Höhe des Tropfens und die Luft zwischen Tropfen und Kupferzylinder ein elektrisches Feld ausbildet und die Orientierung und Keimneigung der Wassermoleküle beeinflusst. Die P(VDF-TrFE)-Proben in den in dieser Arbeit vorgestellten Versuchen waren alle im direkten Kontakt mit einem leitfähigen Silberkühltisch, welcher sich in einer leitfähigen, die Probe umschließenden LINKAM-Kammer befand. Die Bedingungen ohne Isolierschicht waren somit in allen Versuchen erfüllt und es hätten Unterschiede messbar sein müssen.

Die Arbeitsgruppe um Ehre et al. forscht auch an polykristallinen AgI-Pellets, die während der Phasenumwandlung aus der kubischen in die tetragonale Phase in einem elektrischen Feld mit ca. 17 V cm^{-1} polarisiert wurden^[178]. Die Proben waren während der Vereisungsversuche mit einer Abkühlrate von 2 K min^{-1} ebenfalls in einem leitfähigen Kup-

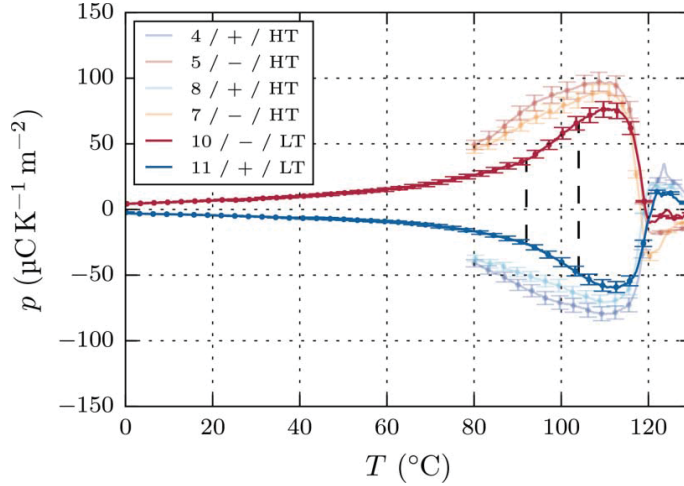


Abbildung 5.7.: Verlauf des pyroelektrischen Koeffizienten als Funktion der Temperatur gemessen von Mehner et al.^[292]

ferzylinder platziert. Die positive Ag^+ Seite der gepressten AgI Pellets vereiste hierbei bei $-2,7^\circ\text{C} \pm 0,4$ und die negative I^- bei $-4,2^\circ\text{C} \pm 0,4$. Der pyroelektrische Koeffizient von AgI wurde von Curland et al. bei -100°C bestimmt, um den Einfluss des Seebeck-Effektes zu minimieren und wird mit $0,5 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ($0,000\,05 \mu\text{C cm}^{-2} \text{K}^{-1}$) angegeben. Auch an D,L-Alanin als polarem Aminosäure-Kristall konnte von Mitarbeitern der gleichen Arbeitsgruppe ein pyroelektrischer Koeffizient von $1,5 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ($0,000\,15 \mu\text{C cm}^{-2} \text{K}^{-1}$) gemessen werden^[131]. Nimmt man eine Temperaturänderung während der Vereisungsversuche von $\Delta T = 20 \text{ K}$ an, lässt sich bei bekannten pyroelektrischen Koeffizienten $\vec{p}$ der Materialien mittels Gl. 2.1 die Änderung der spontanen Polarisation $\vec{P}_s$ und damit die sich aufbauende Ladung einer z -polarisierten Oberfläche während der Temperaturänderung abschätzen. In Gl. 5.1 sind die Ergebnisse für AgI, D,L-Alanin, P(VDF-TrFE), BT und PZT mit den pyroelektrischen Koeffizienten aus Tab. 2.1 zusammengefasst.

Diese berechneten Werte sind aus mehreren Gründen als Maximalwerte zu betrachten. Die Angaben der pyroelektrischen Koeffizienten in Tab. 2.1 beziehen sich auf eine Messung bei RT. Der übliche Verlauf von $\vec{p}$ als Funktion der Temperatur ist in Abb. 2.2b gezeigt, kurz unterhalb der Curietemperatur T_c erreicht $\vec{p}$ seine größten Werte und fällt stetig mit fallenden Temperaturen. Für P(VDF-TrFE) haben Mehner et al. sowohl für positiv als auch negativ polarisierte Proben den Verlauf $\vec{p}$ von 130°C bis 0°C bestimmt (Abb. 5.7)^[292]. Es wird deutlich, dass vor allem im Temperaturbereich der anvisierten Anwendung von pyroelektrischen Anti-Eis-Oberflächen der pyroelektrische Koeffizient $\vec{p}$ fast auf 0 fällt, da keine weitere Phasenumwandlung in P(VDF-TrFE) stattfindet und somit eine Fortsetzung des gezeigten Verlaufs auch unterhalb von 0°C zu erwarten ist. Auch für die anderen aufgeführten Pyroelektrika ist $\vec{p}$ höchstwahrscheinlich bei den vereisungsrelevanten Temperaturen deutlich kleiner, als in Tab. 2.1 aufgelistet. Zweitens wird bei der Berechnung nach Gl. 5.1 davon ausgegangen, dass die komplette Änderung der

spontanen Polarisierung zu einer veränderten Oberflächenladung führt. Üblicherweise reagieren jedoch vor allem die keramischen Pyroelektrika wie BT und PZT zusätzlich mit Umbauprozessen im Material, wodurch nur ein gewisser Anteil von $\Delta\vec{P}_s$ zur Erzeugung geladener Oberflächen führt. Drittens beziehen sich die berechneten Werte auf eine Temperaturänderung um 20 K, bei natürlich auftretenden Temperaturschwankungen z.B. an Windenergieanlagen ist mit deutlich geringeren Werten zu rechnen. Es ist demnach davon auszugehen, dass die sich tatsächlich an den Oberflächen der Pyroelektrika aufbauenden Oberflächenladungen deutlich geringer sind, als mittels Gl. 5.1 abgeschätzt.

$$\begin{aligned}\Delta\vec{P}_s &= 20 \text{ K} \cdot \vec{p}(\text{Werkstoff}) & (5.1) \\ \Delta\vec{P}_s(\text{AgI}) &= 20 \text{ K} \cdot 0,00005 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2} \text{ K}^{-1} &= 0,001 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2} \\ \Delta\vec{P}_s(D, L - \text{Alanin}) &= 20 \text{ K} \cdot 0,00015 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2} \text{ K}^{-1} &= 0,003 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2} \\ \Delta\vec{P}_s(P(\text{VDF} - \text{TrFE})) &= 20 \text{ K} \cdot -0,0031 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2} \text{ K}^{-1} &= -0,062 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2} \\ \Delta\vec{P}_s(\text{BaTiO}_3) &= 20 \text{ K} \cdot -0,02 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2} \text{ K}^{-1} &= -0,400 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2} \\ \Delta\vec{P}_s(\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3) &= 20 \text{ K} \cdot -0,038 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2} \text{ K}^{-1} &= -0,760 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}\end{aligned}$$

Neben der Pyroelektrizität gibt es eine Vielzahl anderer Ursachen für Oberflächenladungen auf Materialien im Kontakt mit wässrigen Medien, wie sie in Kap. 2.2.2 zusammengefasst sind. Auf allen Metalloxiden^[293,294] und Mineralen^[295] kommt es durch z.B. Protonierungs-/ Deprotonierungsvorgänge im Kontakt mit niedermolaren Salzlösungen (z.B. Regenwasser) zur Ausbildung von Oberflächenladungen. Diese liegen üblicherweise (je nach pH-Wert der umgebenden Lösung) im Bereich von 1 bis 20 $\mu\text{C cm}^{-2}$. Vergleicht man die Größenordnungen mit den pyroelektrisch generierten Oberflächenladungen (Gl. 5.1), so liegen die Ladungen auf Metalloxiden/Mineralen um mehrere Größenordnungen höher als die durch ΔT auf z.B. AgI und P(VDF-TrFE) generierten Oberflächenladungen und auch oberhalb derer auf keramischen Pyroelektrika wie BT und PZT. Wenn man davon ausgeht, dass positive und negative Oberflächenladungen die heterogene Gefrierneigung beeinflussen können, müssten Metalloxydoberflächen im Kontakt zu niedermolaren Salzlösungen mit variiertem pH-Wert (vgl. Kap. 2.2.3) diesen Trend demnach deutlich stärker abbilden können, als pyroelektrische Oberflächen. Abdelmonem et al. fanden in ihren Vereisungsversuchen an 500 mit Silikonöl abgedeckten Einzeltropfen auf Saphir-Oberflächen ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)) und einer Abkühlgeschwindigkeit von 5 K min^{-1} , dass Wassertropfen am pH_{pzc} im Mittel bei 2 K höheren Temperaturen gefrieren, als bei pH-Werten bei denen die Al_2O_3 -Oberfläche positiv oder negativ geladen ist^[100]. In dieser Arbeit wurden Vereisungsversuche an polierten Al-Oberflächen durchgeführt, die im Kontakt zu Luft ebenfalls eine dünne Aluminiumoxidschicht ausbilden. Bei Al_2O_3 -Oberflächen agieren OH^- und H_3O^+ -Ionen der umgebenden Flüssigkeit als potentialbestimmend. Im Kontakt mit Elektrolytlösungen mit einem pH-Wert oberhalb des pH_{pzc} ist damit $\text{Al}-\text{O}^-$ die dominierende Oberflächenspezies und die Oberfläche negativ geladen, unterhalb des

pH_{pzc} dominiert $\text{Al}-\text{OH}^{2+}$ und die Oberfläche zeigt eine positive Oberflächenladung. Als wässriges Medium wurden KCl-Lösungen genutzt, deren pH-Wert mit HCl und KOH zwischen 3 und 12 variiert wurde. Die pH-abhängige Oberflächenladung einer dünnen Passivschicht auf Aluminium durchläuft 0 am pH_{pzc} und wird von Sprycha in $0,001 \text{ mol l}^{-1}$ NaCl-Lösung für $pH = 6$ mit ca. $1,2 \mu\text{C cm}^{-2}$ und für $pH = 10$ mit ca. $-1,2 \mu\text{C cm}^{-2}$ angegeben. Diese Messwerte stammen aus elektrophoretischen Messungen, der pH_{IEP} liegt bei circa $pH = 8$ und mit zunehmender Azidität oder Basizität der Lösung steigt die Oberflächenladung. Sie ist weitgehend unabhängig davon, ob zusätzlich Cl, Br, I, Na, K oder Cs als Salzionen im Elektrolyt dominieren^[293], es kann somit davon ausgegangen werden, dass der pH_{IEP} und pH_{pzc} der Passivschicht auf Al bei ähnlichen Werten liegen. Die Ergebnisse der Vereisungsversuche mit KCl-Lösungen auf polierten Al-Oberflächen sind in Abb. 4.24 als Funktion des pH-Wertes dargestellt. Mit zunehmendem pH-Wert verschiebt sich zwar die mittlere Vereisungstemperatur zu leicht höheren Werten, jedoch ist auch in diesen Versuchen kein Trend in Abhängigkeit des Abstands zum $pH_{pzc} \approx 8$ und damit in Abhängigkeit des Vorzeichens oder der Stärke der Oberflächenladungen zu erkennen. Es konnte somit gezeigt werden, dass auch Oberflächenladungen, die deutlich stärker sind als auf polarisierten pyroelektrischen Materialien, keinen signifikanten Einfluss auf die erreichbare Gefrierverzögerung haben, unabhängig vom Vorzeichen der Ladung.

Die Wirkung von (pyroelektrisch generierten) Oberflächenladungen auf die heterogene Eiskeimbildung wird mit einer (vorzeichenabhängigen) Orientierung von Wassermolekülen erklärt, welche die Bildung stabiler Eiskeime an der Grenzfläche entweder verzögern oder verstärken soll. Basierend auf MD-Simulationen sind elektrische Felder in der Größenordnung von 10^9 V m^{-1} notwendig, um ein System von Wassermolekülen durch Umorientierung bis zur Erstarrung zu beeinflussen^[296]. In kürzlich veröffentlichten Experimenten von Peleg et al. konnte gezeigt werden, dass es nicht möglich ist, derart große Feldstärken in Wassertropfen auch praktisch zu erzeugen. Bevor die Felder groß genug werden, um Wassermoleküle auszurichten, kommt es zur elektrochemischen Spaltung von Wasser unter Entwicklung von O_2 - und H_2 -Gas^[297]. Auch wenn es möglich sein sollte, derart hohe Felder an Rauheitsspitzen zu erzeugen^[157], würden sie die heterogene Keimbildung eher katalysieren, nicht jedoch verhindern können^[298]. Auch die elektrostatische Anziehung von Partikeln aus der Umgebung führt auf geladenen Oberflächen eher zur Anwesenheit von Fremdkeimen (INAs) und damit tendenziell zum Vereisen bei höheren Temperaturen.

Weder eine mögliche Umorientierung von Wassermolekülen, noch die Anhäufung von Ionen in der EDL als Reaktion auf (pyroelektrisch generierte) Oberflächenladungen scheint einen signifikanten Effekt auf die Ausbildung stabiler Eiskeime an der Fest-Flüssig-Grenzfläche zu haben. Wie es in der Literatur dennoch zu gegenteiligen Berichten kommen konnte, wird beispielsweise von Wilson and Haymet damit erklärt, dass es zu Über-

lagerungen unerkannter Einflussfaktoren gekommen sein kann, die die Vereisung stärker beeinflussen^[123,299]. Mögliche Faktoren könnten hier die Topographie/ Rauheit^[180,219], unterschiedliche chemische Terminierung der Oberflächen oder mögliche Kontaminationen sein. In den Versuchen von Goldberg et al. zeigt sich beispielsweise, dass die Unterschiede im Vereisungsverhalten zwischen den verschiedenen pyroelektrischen Werkstoffen SBN, BT, LN und LT deutlich größer waren, als zwischen den positiv und negativ geladenen Seiten dieser Werkstoffe. Die Unterschiede korrelieren zudem nicht mit der Größe des pyroelektrischen Koeffizienten^[99] der verschiedenen Materialien. Für die Erklärung der überlagerten Faktoren spricht auch, dass in einigen Quellen von einer möglichen Verstärkung und in einigen von einer Verzögerung der heterogenen Keimbildung durch geladene Oberflächen und elektrische Felder geschrieben wird^[149], wie bereits in Tab. 2.2 zusammengefasst wurde.

Die von Ehre et al. gefundenen Unterschiede können eventuell mit einer unterschiedlichen Terminierung der positiv und negativ polarisierten Einkristall-Oberflächen, oder auch mit den Versuchsbedingungen erklärt werden. Die Tropfen auf den pyroelektrischen Einkristallen wurden über Kondensation aus der umgebenden feuchten Luft erzeugt. Geladene Oberflächen können das Kondensationsverhalten^[300] von Wasser und damit über eine veränderte Größe der kondensierten Tropfen auch die Vereisungsneigung beeinflussen. Die geringe Standardabweichung der Vereisungswerte, von der Ehre et al.^[1,178] berichten, lässt zudem vermuten, dass sich durch die hohe Luftfeuchtigkeit in der Umgebung Kondensationsbrücken zwischen den einzelnen Tropfen gebildet haben. Diese können dazu führen, dass sich, sobald ein Tropfen vereist, in sehr kurzer Zeit eine Vereisungsfront über die gesamte Probenoberfläche verbreitet und alle Tropfen annähernd gleichzeitig gefrieren^[145], sie können dann nicht mehr als unabhängige Vereisungsereignisse gewertet werden. Genau wie bei den Versuchen von Spitzner et al. wäre die Stichprobengröße dann zu klein, um Unterschiede, die über zufällige Schwankungen hinausgehen, zuverlässig zu detektieren. Nutzt man beispielsweise die von Spitzner et al. veröffentlichten Mittelwerte für die Vereisung auf positiv/negativ polarisierten P(VDF-TrFE)-Oberflächen, abgeschätzt aus Abb. 7 und 8 in^[2] ($\bar{x}(+) = -16,26^\circ\text{C}$ und $\bar{x}(-) = -18,58^\circ\text{C}$), lässt sich mithilfe der Stichprobengröße $n = 3$ (Anzahl der unabhängigen Tropfen je Messdurchgang) das Konfidenzintervall dieser Mittelwerte über $[\bar{x} - \frac{\sigma z_{1-\alpha/2}}{\sqrt{n}}, \bar{x} + \frac{\sigma z_{1-\alpha/2}}{\sqrt{n}}]$ ^[301] abschätzen. Hierbei wird für $\sigma = 1,49$ die empirische Standardabweichung der Vereisungstemperaturen unabhängiger Tropfen aus dieser Arbeit S. 80, für $z_{1-\alpha/2}$ der tabellierte z-Wert zum Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$ und als Stichprobengröße $n = 3$ eingesetzt. Daraus ergibt sich für die von Spitzner et al. veröffentlichten Vereisungswerte auf den positiv polarisierten P(VDF-TrFE)-Oberflächen ein Konfidenzintervall von $[-14,57^\circ\text{C}, -17,95^\circ\text{C}]$ und auf den negativ polarisierten von $[-16,89^\circ\text{C}, -20,26^\circ\text{C}]$. Diese beiden Intervalle überschneiden sich, aufgrund der geringen Stichprobengröße könnten demnach die gefundenen Unterschiede auch durch zufällige Schwankungen der Vereisungstemperaturen hervor-

rufen worden sein. Zusammenfassend ist zu sagen, dass basierend auf den Ergebnissen in dieser Arbeit und dem kritischen Vergleich mit Literaturwerten davon auszugehen ist, dass negativ polarisierte (pyroelektrische) Oberflächen keine geeignete Anti-Eis-Strategie darstellen.

Hydrophobie und Kontaktwinkel Bei den Vereisungsversuchen in dieser Arbeit wurde ausschließlich mit einer Tropfengröße von 10 μl gearbeitet, ein möglicher Einfluss der Tropfengröße/Kontaktfläche wurde somit nicht explizit untersucht (Abb. 5.5). Auch bei gleichem Volumen kann es jedoch durch einen kleineren Kontaktwinkel zu einer vergrößerten Kontaktfläche zwischen Tropfen und Substrat und somit einer höheren Wahrscheinlichkeit für die heterogene Keimbildung kommen^[124,176,177]. Auf den P(VDF-TrFE) und PVDF-Folien und -Schichten lagen die Kontaktwinkel von Wasser alle zwischen 77° und 89° (Abb. 4.16), die Unterschiede sind demnach zu klein, um einen möglichen Effekt auf die heterogene Eiskeimbildung sicher von den anderen Einflussfaktoren zu trennen. Einen besseren Einblick, inwiefern der Kontaktwinkel die heterogene Eiskeimbildung beeinflussen kann, liefern die Messungen des Fortschreitewinkel Θ_a und der erreichbaren Gefrierverzögerung auf den Al-Proben mit pH-variierten wässrigen Lösungen (Abb. 4.23 und Abb. 4.24b). Direkt nach dem Polieren zeigen die Al-Proben einen kleinen Kontaktwinkel, der sich mit zunehmendem zeitlichen Abstand zum Polieren vergrößert. Beachtet man, dass sich die frisch polierte Al-Oberfläche erst nach ca. 14 Tagen in einem Gleichgewichtszustand mit der umgebenden Atmosphäre befindet und erst dann einen stabilen Fortschreitewinkel im Bereich von 80° zeigt (Abb. 4.23a), lässt sich der Einfluss der Oberflächenladungen auf Θ_a gut abbilden (Abb. 4.23b). Mit zunehmendem Abstand des pH-Wertes der wässrigen Lösung zum pH_{pzc} verringert sich der Fortschreitewinkel unabhängig vom Vorzeichen der Oberflächenladung um bis zu 20°. Dass der Kontaktwinkel am pH_{pzc} ein Maximum erreicht und sich sowohl bei negativen als auch positiven Oberflächenladungen verringert, ist in der Literatur bereits bekannt^[302]. Nimmt man die Tropfenform vereinfacht als Kugelsegment an, lässt sich für 10 μl -große Tropfen die Kontaktfläche als Funktion des Kontaktwinkels berechnen. Diese vergrößert sich beispielsweise von 0,176 cm^2 bei 85° ($pH = 8$) auf 0,207 cm^2 bei 65° ($pH = 3$). Eine größere Fest-Flüssig Kontaktfläche ist üblicherweise mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit verbunden, dass sich bevorzugte Keimstellen an der Grenzfläche befinden und das Vereisen bereits bei höheren Temperaturen startet. Da in dieser Arbeit keine Änderung der erreichbaren Gefrierverzögerung als Funktion des pH-Wert der KCl-Lösungen gefunden werden konnte (Abb. 4.24), kompensiert entweder diese knapp 18%-ige Vergrößerung der Kontaktfläche genau den Einfluss der veränderten Oberflächenladung, oder beide Effekte haben in den hier vorgestellten Versuchen nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die heterogene Eiskeimbildung. Da auch in den anderen Versuchen kein Einfluss geladener Oberflächen auf die Vereisung nachgewiesen wurde und eine Vergrößerung der Kontaktfläche um einige Prozent nicht mit Sicherheit zur Benetzung neuer bevorzugter

Keimstellen führen muss, ist die zweite Möglichkeit wahrscheinlicher. Demzufolge hat der Kontaktwinkel bei einer Variation um maximal 20° nur einen vernachlässigbaren Effekt auf die erreichbare Gefrierverzögerung auf polierten Al-Proben.

Ionengehalt Ein erhöhter Ionengehalt ist üblicherweise mit einer Verschiebung der Vereisung zu niedrigeren Temperaturen verbunden (vgl. Einflussfaktoren in Tab. 2.2). In dieser Arbeit konnte dieser Einfluss des Ionengehalt nicht bestätigt werden (Abb. 4.24a). Mit zunehmender Ionenstärke von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ auf $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ stieg die erreichbare Gefrierverzögerung im Mittel um weniger als 1 K. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Variation der Ionenkonzentration zum Einstellen des pH-Wertes zu klein ist, um einen Einfluss nachweisen zu können. In der Literatur wird von einer Verschiebung der mittleren Gefrierverzögerung $T_{0.5}$ von -12°C auf -20°C berichtet, wenn der Ionengehalt von 0 auf 1 mol l^{-1} und damit deutlich stärker variiert wird. Für Anwendungen im Außenbereich ist je nach geographischer Lage mit einem unterschiedlichen Ionengehalt der wässrigen Phase zu rechnen. Die Ionenstärke von Meerwasser liegt beispielsweise bei ungefähr 0,6 bis $0,8 \text{ mol l}^{-1}$, weshalb Off-Shore Windenergieanlagen aufgrund des Tausalzeffekts oft weniger stark von Vereisung betroffen sind. Das für On-Shore Windenergieanlagen relevantere Regenwasser weist im Vergleich eine geringere Ionenstärke auf. Addiert man beispielsweise die in DIN EN ISO 16773-4 gelisteten Ionen für 50-fach konzentriertes künstliches Regenwasser (Tab. B.1 im Anhang), ergibt sich nach Gleichung 2.7 für einfach konzentriertes künstliches Regenwasser eine Ionenstärke von $4,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ mit Cl^- und Na^+ als häufigste Ionen. Für reale Regenwasserproben werden in der Literatur etwas höhere Ionenstärken von $7 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ [303] angegeben, jedoch liegt dieser Ionengehalt unterhalb der in dieser Arbeit genutzten wässrigen KCl-Lösungen. Es ist demzufolge davon auszugehen, dass der geringe Ionengehalt von Regenwasser keinen signifikanten Einfluss auf die erreichbare Gefrierverzögerung haben wird. Ein weiterer möglicher Aspekt ist, dass sowohl K^+ als auch Cl^- Ionen, wie sie in den hier genutzten Elektrolyten vorhanden waren, zu denjenigen großen, einfach geladenen Ionen gehören, deren Wechselwirkung mit Wasser schwächer ist als die Wechselwirkung der Wassermoleküle untereinander. Es wird davon ausgegangen, dass K^+ und Cl^- das Wassernetzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen somit nur wenig beeinflussen [304] und damit nur einen geringen Effekt auf die Bildung stabiler Eiskeime haben.

5.2.1.2. Erhöhung der erreichbaren Gefrierverzögerung als Anti-Eis-Strategie

Vergleicht man die untersuchten Einflussfaktoren in ihrer Wirkung auf die erreichbare Gefrierverzögerung, so fällt auf, dass vor allem lokale Oberflächeneigenschaften wie die Rauheit/Defektdichte, INAs/Kontaminationen und die Länge der 3-Phasen-Grenze einen nachweislich großen Einfluss darauf haben, bei welchen Temperaturen das Gefrieren von Wassertropfen startet (Kap. 5.2.1.1). Eher integrale Faktoren wie die physiko-chemischen

Eigenschaften der Oberfläche, Oberflächenladungen, der Ionengehalt oder die Wärmeleitfähigkeit waren in dieser Arbeit hingegen nicht signifikant in ihrem Einfluss auf die heterogene Eiskeimbildung.

Eine mögliche abzuleitende Hypothese wäre, dass lokale Oberflächeneigenschaften die heterogene Eiskeimbildung stärker beeinflussen als integrale Oberflächeneigenschaften. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, dass sich die Verteilung der Vereisungstemperaturen auf Al in diese Arbeit zufriedenstellend mit der Gumbel- Verteilung, einer sogenannten Extremwert-Verteilung, beschreiben lässt (Abb. 4.25). Im System Oberfläche-Tropfen existiert eine bestimmte Anzahl möglicher Keimstellen, an denen sich wachstumsfähige Eiskeime bilden können (im Tropfen, an Fremdstoffen oder an der Grenzfläche zum Festkörper). Man kann nun jeder dieser Keimstellen eine individuell notwendige Unterkühlung des Systems zuordnen^[128], bei der zufällige Dichteschwankungen der benachbarten Wassermoleküle zur Bildung eines wachstumsfähigen Eiskeims führen. Bei einer Abkühlung des Systems mit einer konstanten Abkühlrate wird sich der erste stabile Eiskeim an jener Keimstelle mit der geringsten notwendigen Unterkühlung bilden. Da die Bildung des ersten Eiskeims zur vollständigen Erstarrung des gesamten Tropfens führt, ist nur diese Keimstelle für das Vereisungsverhalten des gesamten Tropfens entscheidend. Hieraus ergibt sich auch die Extremwert-Verteilung der Vereisungstemperaturen, für jeden Tropfen ist jeweils die Keimstelle mit der geringsten notwendigen Unterkühlung (Minimum) entscheidend^[165]. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das Gefrieren der Tropfen maßgeblich dadurch beeinflusst wird, dass sich geeignete Topographiedetails auf der Oberfläche befinden. Die integralen Oberflächeneigenschaften kommen erst zum Tragen, wenn keine geeigneten lokalen Keimstellen vorhanden sind. Damit eine Erhöhung der erreichbaren Gefrierverzögerung als Anti-Eis Strategie wirksam eingesetzt werden kann, ist es demzufolge entscheidend, sich mit Keimstellen zu beschäftigen, die tendenziell bereits bei geringen Unterkühlungen zu einem Gefrieren von Tropfen führen können und diese nach Möglichkeit von der Oberfläche zu eliminieren. Kiselev et al.^[109] konnten bei Sublimationsversuchen in unterkühlter Atmosphäre im ESEM zeigen, dass es bei K-Feldspat bevorzugt an Stufen, Rissen oder Vertiefungen zur Bildung von (wenn nebeneinanderliegend oft gleich orientierten) Eiskristallen kommt. Die Geometrie^[180] der Vertiefung, sowie die Krümmung der Oberfläche^[164] spielen hierbei eine entscheidende Rolle bei der Einsparung der Grenzflächenenergie (Gl. 2.8). Laut Irajizad et al. müssen die lokalen Details der Rauheit/Defekte in der Größenordnung der sich bildenden Eiskeime (also ungefähr $< 10 \text{ nm}$) liegen, um einen Einfluss auf die heterogene Keimbildung zu haben. Nur wenn sich auf der Oberfläche ausschließlich Topographiedetails mit deutlich größeren Dimensionen befinden, überwiegt der Einfluss der Grenzflächenenergie^[217].

Huang et al. konnten in Vereisungsversuchen zudem zeigen, dass das Aufbewahren von unterkühltem Wasser auch in größeren Mengen bei einer konstant gehaltenen Unterkühlung von bis zu -20°C für mindestens 100 Tage möglich ist. Waren die Proben am 3.

Tag noch nicht gefroren, waren sie auch am 100. Tag noch im flüssigen Zustand. Die Voraussetzung hierfür ist, dass die Unterkühlung leicht oberhalb derer liegt, bei der die erste Keimstelle des Systems wirksam wird. Zudem muss das gesamte System derart abgeschlossen sein, dass von außen keinerlei Fremdstoffe mit möglichen Keimstellen eindringen können^[105]. Hieraus lassen sich mehrere Konsequenzen schlussfolgern. Zum einen ist die Theorie des ersten wachstumsfähigen Keims nicht auf konstante Abkühlraten beschränkt und zum anderen bleibt die notwendige Unterkühlung jeder Keimstelle weitestgehend konstant und es entstehen auch bei längeren Wartezeiten in geschlossenen Systemen im Gleichgewicht keine neuen energetisch günstigeren Keimstellen.

Die Vereisungsversuche in dieser Arbeit mit mehrfach vereisten Tropfen lassen zudem vermuten, dass einmal vorhandene Keimstellen tendenziell auch bei einem erneuten Vereisen des gleichen Tropfens wieder die Vereisungstemperatur bestimmen. Bei den Versuchen mit 5-fach hintereinander vereisten Tropfen auf P(VDF-TrFE)-Schichten aus CH hatten die 5 Einzel-Vereisungstemperaturen eines Tropfens im Mittel nur eine Standardabweichung von $\bar{x}(s) = 0,66$ K. Die Vereisungswerte verschiedener Tropfen mit unterschiedlichen Keimstellen wichen dagegen im Mittel um $s=1,49$ K und damit deutlich stärker voneinander ab (Seite 80). Angaben aus der Literatur bestätigen diese Beobachtung. Bei Vereisungsversuchen mit dem immer gleichen abgeschlossenen Wasservolumen fanden Wilson and Haymet eine minimale Differenz von $T_{0,1}$ zu $T_{0,9}$ von $0,7^\circ\text{C}$ ^[139]. Eine größere Anzahl unabhängiger Tropfen auf einer Oberfläche führt hingegen immer zu einer breiteren Verteilung mit einem $T_{0,1}$ - $T_{0,9}$ -Intervall von mehreren Kelvin^[100,103,137].

Der in dieser Arbeit oft genutzte *Anderson-Darling*-Test auf Normalverteilung (Kap. 3.5), sowie der χ^2 -Test der Vereisungstemperaturen auf poliertem Al (Abb. 4.25) lassen den Schluss zu, dass sich die Vereisungstemperaturen einer Vielzahl unabhängiger Tropfen auf einer Oberfläche nicht zufriedenstellend mit einer Normalverteilung beschreiben lassen. Dies widerspricht den Annahmen in der Literatur^[129] und der weit verbreiteten Praxis, den arithmetischen Mittelwert und die Standardabweichung sowie eine kleine Stichprobengröße zur Charakterisierung der erreichbaren Gefrierverzögerung von Wasser auf technischen Oberflächen zu nutzen^[1,2]. Die von Wilson vorgeschlagene Verwendung des Median $T_{0,5}$ zur Beschreibung der zentralen Tendenz und der $T_{0,1}$ und $T_{0,9}$ -Quantile zur Beschreibung der Streuung von mindestens 100-200 Vereisungswerten pro Oberfläche ermöglicht eine bessere Vergleichbarkeit der anderweitig stark von zufälligen Schwankungen beeinflussten erreichbaren Gefrierverzögerung^[138]. Der Median und die Quantile bieten damit zwar eine statistisch besser abgesicherte Aussage über die Gefrierneigung von Wasser auf Oberflächen, für mögliche Anwendungen, die auf eine Erhöhung der erreichbaren Gefrierverzögerung als Anti-Eis-Strategie zielen, sind jedoch diese Kennwerte nicht entscheidend. Soll eine Oberfläche für eine möglichst lange Einsatzzeit eisfrei gehalten werden, ist nicht ausschlaggebend, bei welcher Temperatur die Tropfen im Mittel gefrieren, sondern vor allem in feuchter Umgebung die Angabe derjenigen Temperatur,

bei der es zum Gefrieren der ersten Tropfen kommt. Ist die zugrundeliegende Verteilung der Vereisungstemperaturen auf der jeweiligen Oberfläche unter den gegebenen Bedingungen (Luftfeuchtigkeit und Anwesenheit von Fremdkeimen wie Pollen und Staub) bekannt, kann aus einer Stichprobe abgeschätzt werden, bei welcher Temperatur $T_{0,01}$ bzw. $T_{0,001}$ mit einer Wahrscheinlichkeit von 1% bzw. 0,1% mit dem Gefrieren eines Tropfens zu rechnen ist. Würde man eine Normalverteilung der Vereisungstemperaturen annehmen, würden diese Quantile bei zu niedrigen Temperaturen liegen. Im Anwendungsfall würde es dann bereits zu einer stärkeren Vereisung kommen, als mittels der Stichprobe abgeschätzt wurde.

Die Abschätzung von $T_{0,01}$ und $T_{0,001}$ unter Annahme einer Gumbel-Verteilung ermöglicht eine realistischere Abschätzung. Der Grund hierfür liegt in der Schiefe der Verteilungen. Bei der Normalverteilung ist die Wahrscheinlichkeitsdichte symmetrisch um den Erwartungswert verteilt. Die Gumbel-Verteilung ist jedoch rechtsschief (Abb. 4.25) und zeigt damit bei geringen Unterkühlungen einen abgeflachten Verlauf. Mithilfe der Gl. 4.3 und den abgeschätzten Parametern in Tab. 4.6 lassen sich die Quantile $T_{0,01}$ und $T_{0,001}$ der Verteilungsfunktion berechnen und stimmen gut mit den empirischen Quantilen des Vereisungsversuchs auf Al mit einer Stichprobengröße von $n=1503$ überein. Für die Weiterentwicklung von Anti-Eis Oberflächen wird demzufolge empfohlen, die Oberfläche unter den jeweils von der Anwendung vorgegebenen Umgebungsbedingungen derart zu optimieren, dass die experimentell zu ermittelnden Temperaturen $T_{0,01}$ und $T_{0,001}$ unter Annahme einer zugrundeliegenden Gumbel-Verteilung möglichst niedrig liegen. Dann könnte eine Oberfläche weitestgehend eisfrei gehalten werden, solange man die Systemtemperatur oberhalb von ($T_{0,01}$, besser noch oberhalb von $T_{0,001}$) hält. Hierfür müssten geeignete Keimstellen für die heterogene Keimbildung weitestgehend von der Oberfläche sowie aus der wässrigen Phase (INAs) eliminiert werden. Es sind weitere Untersuchungen notwendig, um die These zu bestätigen, dass die lokalen Oberflächeneigenschaften wie Nanorauheit und Fremdkeime einen starken Einfluss auf den Ausläufer der Verteilungsfunktion bei höheren Temperaturen haben (also $T_{0,01}$ und $T_{0,001}$) und integrale Eigenschaften vorrangig auf die zentrale Tendenz der Verteilung und den Ausläufer bei tiefen Temperaturen (also $T_{0,5}$ und $T_{0,9}$). Dann könnte effektiv für jede Anwendung abgeschätzt werden, welche Einflussfaktoren eine entscheidende Rolle spielen und somit ausgeschlossen oder engmaschig kontrolliert werden müssen und welche Faktoren eher vernachlässigt werden können.

Für die Weiterentwicklung von Anti-Eis Beschichtungen für den speziellen Anwendungsfall auf Windenergieanlagen ergeben sich einige Empfehlungen, wenn auf eine Erhöhung der erreichbaren Gefrierverzögerung abgezielt wird. Die Oberflächen sollten möglichst glatt und beständig sein und auch nach mechanischem Abrieb oder Alterung (Stäube, UV-Licht)^[290] möglichst keine Rauheiten in der Größenordnung ≤ 10 nm aufweisen. Zudem sollte die feste Adhäsion von Fremdstoffen wie Stäuben, Pollen, Insekten oder Ruß

möglichst verhindert werden. Weisen die Oberflächen zudem hydrophobe Eigenschaften auf, kommt es vorrangig zum Vereisen einzelner Tropfen, das vollständige Vereisen eines geschlossenen Wasserfilms auf der gesamten Oberfläche könnte somit verhindert werden. Die Gefahr des Vereisens der Windradflügel kann mithilfe dieser Maßnahmen zwar verringert, nicht jedoch vollständig eliminiert werden. In Regionen, in denen häufig mit Vereisung und damit einem Abschalten der Anlagen zu rechnen ist (Abb. 1.1, sollten die passiven Anti-Eis Strategien immer mit einer aktiven Strategie wie beispielsweise dem Heizen der Flügeloberflächen kombiniert werden, um die Unterkühlung der Oberflächen und damit die Wahrscheinlichkeit der Vereisung zu verringern. Auch beim Auftreffen bereits teil-gefrorener Tropfen versagen die rein passiven vereisungsminimierenden Oberflächen.

5.2.2. Eisadhäsion

Die Minimierung der Adhäsion bereits gebildeter Eisvolumina ist neben der Gefrierverzögerung eine weit verbreitete Strategie bei der Entwicklung von passiven Anti-Eis Oberflächen. In Kap. 2.3.4 wurde bereits im Detail aufgelistet, welche Eigenschaften der Substrate, der Fest-Flüssig-Grenzfläche, der wässrigen Phase sowie globale Faktoren laut Literaturangaben die Eisadhäsion beeinflussen. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit untersuchten Einflussfaktoren vergleichend mit den Literaturangaben diskutiert (Kap. 5.2.2.1), sowie die Eignung der Adhäsionsminimierung als passive Anti-Eis Strategie (Kap. 5.2.2.2) bewertet.

5.2.2.1. Diskussion der Einflussfaktoren

Die Eisadhäsion auf einem Festkörper wird in dieser Arbeit mittels der Adhäsionskraft quantifiziert, die notwendig ist, um ein zuvor auf der Oberfläche gefrorenes Eisvolumen komplett von der Oberfläche zu schieben, wenn die Kraft parallel zum Festkörper am Eisvolumen angreift. Mit der bekannten Kontaktfläche zwischen Eis und Oberfläche lässt sich diese Kraft in eine Scherspannung umrechnen, um sie mit Literaturwerten zu vergleichen. Während der Adhäsionsversuche lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden, der Abriss und das Gleiten des Eisvolumens. Beim Abriss kann zunächst eine ansteigende Kraft am Eisvolumen aufgebaut werden, ohne dass es zu einer lateralen Verschiebung kommt (vgl. Abb B.5a im Anhang). Erst ab einer Maximalkraft kommt es zu einer abrupten Bewegung des Eises. Diese Maximalkraft wird als Adhäsionskraft gewertet. Beim Gleiten kommt es hingegen zu einer lateralen Bewegung des Eisvolumens unter geringem Kraftaufwand. Die Kraft-Zeit-Kurve ist durch mehrere lokale Kraftmaxima gekennzeichnet, die notwendig sind, um die Bewegung aufrecht zu erhalten (vgl. Abb B.5b im Anhang). Die höchste Kraft über der gesamten Strecke wird als Adhäsionskraft ge-

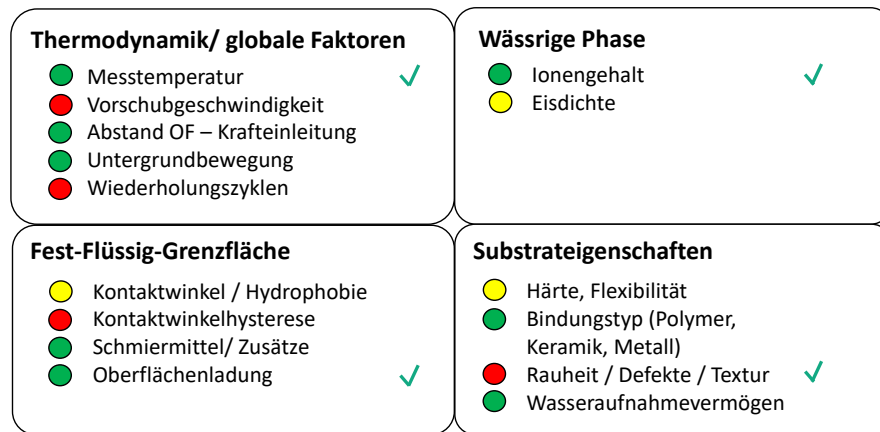


Abbildung 5.8.: Mögliche Einflussfaktoren auf die Eisadhäsion auf Oberflächen, rot - höhere Eisadhäsion, grün - niedrigere Eisadhäsion.

wertet. Neben einem reinen Abriss und einem reinen Gleiten treten auch Mischformen auf. Viele Merkmale der Eisadhäsion lassen sich zufriedenstellend erklären, wenn man die Existenz eines sogenannten *quasi liquid layer* (QLL) annimmt, einer dünnen Grenzschicht zwischen Festkörper und Eis, deren Eigenschaften eher der von flüssigen Wasser als von Eis ähneln und die somit als Gleitschicht wirken kann (Kap. 2.3.4.2). In Abb. 5.8 ist zusammengefasst, welche Einflussfaktoren auf die Eisadhäsion Gegenstand der vorliegenden Arbeit waren und die in der Literatur angegebenen Abhängigkeiten (Tab. 2.3) bestätigen konnten. Hierfür wurden Adhäsionsversuche mit entionisiertem Wasser auf P(VDF-TrFE)- und LEG1-Schichten auf poliertem Al und WRF-Proben durchgeführt, sowie Adhäsionsversuche mit pH-variierten wässrigen KCl-Lösungen auf Al. Welchen entscheidenden Einfluss hierbei die Messtemperatur, die Rauheit der P(VDF-TrFE)- und LEG1-Beschichtungen und der darunterliegenden Substrate, der Ionengehalt der wässrigen Phase sowie pH-generierte Oberflächenladungen haben, wird im Folgenden einzeln diskutiert.

Messtemperatur Die Adhäsionsversuche mit 2-fach entionisiertem Wasser auf P(VDF-TrFE)- und P(VDF-TrFE)-LEG1-Blend-Beschichtungen auf Al und WRF-Proben zeigen eine eindeutige Temperaturabhängigkeit (Abb. 4.21). Es kommt auf den beschichteten und unbeschichteten Al-Substraten in etwa zu einer Verdoppelung der Adhäsionskraft, wenn die Messungen bei -15 °C statt bei -10 °C durchgeführt werden. Die Erhöhung der Eisadhäsion von entionisiertem Wasser bei niedrigeren Temperaturen ist in der Literatur bereits bekannt^[183,188,191,197]. Die Messtemperatur beeinflusst zudem, ob es vorrangig zum Abriss oder zum Gleiten des Eises kommt, da ein Gleiten unter geringem Kraftaufwand nur bei geringen Unterkühlungen unter dem Gefrierpunkt auftritt. Wird die Messtemperatur verringert, kommt es vorrangig zu Abrissen und damit dem abrupten Versagen aller Bindungen unter erhöhtem Kraftaufwand. Bei noch tieferen Temperaturen und je nach Rauheit der Oberfläche kommt es schließlich zum kohäsiven Versagen

im Eis^[183,191,197], Reste des Eisvolumens verbleiben dabei auf der Oberfläche. Welchem genauen Verlauf die Adhäsionskraft als Funktion der Messtemperatur folgt, wird von den Eigenschaften der Oberfläche und der wässrigen Phase bestimmt. Auf einigen Oberflächen kommt es zu einem linearen Anstieg mit abnehmender Temperatur^[197], oft gibt es jedoch im Bereich des Gleitens und des kohäsiven Versagens Zwischenplateaubereiche, in denen sich die Adhäsionskraft kaum ändert^[173,202]. Die Temperaturabhängigkeit wird mit der Abnahme der Dicke des QLL mit tieferen Temperaturen erklärt^[188]. Unterhalb von $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist mit der Existenz des QLL nicht mehr zu rechnen^[217], spätestens ab dieser Temperatur steigt die Adhäsionskraft deutlich an, bei rauen Oberflächen bereits bei deutlich geringeren Unterkühlungen.

Ein anderes Verhalten zeigt sich in dieser Arbeit bei den Messungen mit KCl auf Al (Abb. 4.26), hier sind keine eindeutigen Unterschiede in der Adhäsionskraft zwischen den Messungen bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erkennen. Dass ein veränderter Ionengehalt zu einer veränderten Temperaturabhängigkeit führen kann, fanden auch Makkonen. Die Adhäsion von salzfreiem Wasser stieg bereits zwischen $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ deutlich an, wobei der temperaturabhängige Anstieg für Salzwasser deutlich flacher war und es erst unterhalb von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einem sprunghaften Anstieg kam^[216]. Wird als wässrige Phase bei der Adhäsionsmessung eine salzhaltige Ionenlösung genutzt, könnte die Existenz des QLL mit der elektrochemischen Doppelschicht (EDL) korrelieren, wie sie sich an jeder Grenzfläche zwischen einem Festkörper und einer Elektrolytlösung aufbaut (Kap. 2.2). Es gibt bisher nur sehr wenige Untersuchungen, inwiefern die Temperatur einen Einfluss auf die Bildung der EDL hat. Hamelin et al. fanden jedoch, dass sich zwischen $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Eigenschaften der EDL in praktischen Untersuchungen kaum ändern und sehr leicht durch Kontaminationen, den chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie Rauheitsfaktoren der Oberfläche überschattet werden^[305]. Reszko-Zygmunt et al. fanden, dass die Doppelschichtkapazität der EDL mit abnehmender Temperatur leicht steigt, es jedoch ab einer bestimmten Temperatur nahe $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Umkehr dieses Trends und zu einem erneuten Absinken der Kapazität kommt^[306]. Trotz der experimentell schwer zugänglichen Eigenschaften der EDL für Temperaturen unterhalb von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wären systematische Untersuchungen empfehlenswert, ob einzelne Eigenschaften der EDL (Ionengehalt, Dicke, Kapazität) als Funktion der Ionenstärke und Temperatur mit den Ergebnissen von Eisadhäsionsmessungen korrelieren. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Versuche in dieser Arbeit bestätigen konnten, dass eine niedrigere Messtemperatur zu einem deutlichen Anstieg der Eisadhäsion führt, wenn als wässrige Phase entionisiertes Wasser genutzt wird. Bei ionen- oder salzhaltigen Lösungen ist die Erhöhung der Eisadhäsion mit abnehmender Messtemperatur weniger stark ausgeprägt. Für Anwendungen, bei denen Eis unter geringem Kraftaufwand von Oberflächen entfernt werden soll, ist es demnach immer von Vorteil, die Systemtemperatur so hoch wie möglich zu halten.

Ionengehalt Die Adhäsionsversuche auf poliertem Al (Abb. 4.26) zeigen deutlich, dass die Eisadhäsion bei der Verwendung von niedrig-molarer KCl-Lösung deutlich geringer ist, als bei der Verwendung von 2-fach entionisiertem Wasser. Dass es bei entionisiertem Wasser auch bei geringen Unterkühlungen schon zu sehr großen Adhäsionskräften kommen kann, bestätigt die in der Literatur gefundenen Abhängigkeiten^[220]. Zudem kommt es in der vorliegenden Arbeit erst bei den Adhäsionsversuchen mit KCl zu einzelnen Messungen, bei denen das Eisvolumen bereits unter geringem Kraftaufwand von der Oberfläche gleitet. Die Ausbildung und Dicke des QLL scheint demnach nicht nur von der Messtemperatur, sondern auch von den anwesenden Ionen/dem Salzgehalt entscheidend beeinflusst zu werden. Makkonen erklärt den Einfluss der Ionenstärke mit dispers verteilten eingeschlossenen Brine-Volumina mit erhöhtem Salzgehalt. Diese zweite Phase gefriert deutlich später und verringert somit die Kontaktfläche zum Substrat, an der sich Bindungen zwischen Eis und Festkörper ausbilden können^[216]. Chernyy et al. konnten zeigen, dass die Eisadhäsion auf hydrophilen und superhydrophilen Polyelektrolyten stark von der Anwesenheit verschiedener Ionen beeinflusst wird. Eine hohe Konzentration von Li^+ und Ag^+ sowie SO_4^{2-} und Cl^- Ionen im QLL führte zu einer Abnahme der Eisadhäsion um bis zu 80% bei -10°C . Hingegen können mehrfach geladene Ionen wie Ca^{2+} und La^{3+} , aber auch die Anwesenheit von H_3O^+ einen adhäsionserhöhenden oder gar keinen Effekt haben. Die Wirkung von Ionen auf die Ausbildung des QLL folgt somit einer lyotropen (*Hofmeister*-)Reihe^[190]. Höhne et al. konnten zudem zeigen, dass ein erhöhter Salz-/Ionengehalt der wässrigen Phase auch die Geschwindigkeit erhöht, mit der sich einmal gelöste Eisvolumina unter konstanter Krafteinwirkung über die Festkörperoberfläche bewegen^[220]. Auch entionisiertes Wasser kann durch den Kontakt mit der Atmosphäre CO_2 und SO_4^{2-} aufnehmen, der pH Wert von wässrigen Lösungen sinkt hierdurch meist auf Werte zwischen 5,4 und 5,8^[307]. Für die Bildung des QLL scheinen jedoch Salzionen entscheidender zu sein als die sehr kleinen OH^- und H_3O^+ -Ionen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein erhöhter Ionen- und insbesondere Salzgehalt der wässrigen Phase immer von Vorteil ist, wenn in einer Anwendung eine geringe Eisadhäsion als passive Anti-Eis Strategie genutzt werden soll.

Rauheit, Defekte, Textur Die Adhäsionskraft der Eisvolumina auf P(VDF-TrFE)- und LEG1-P(VDF-TrFE) Blend-Schichten liegt unterhalb der Adhäsionskraft auf den unbeschichteten polierten Al-Substraten, sowohl bei einer Messtemperatur von -10°C , als auch bei -15°C (Abb. 4.21a). Im Gegensatz zu den Versuchen zur erreichbaren Gefrierverzögerung (Abb. 4.20d) zeigt das Zulegen von 10% LEG1 keine weitere Verringerung der Adhäsionskraft im Vergleich zu den reinen P(VDF-TrFE)-Schichten. Es war anzunehmen, dass der PEG-Anteil von LEG1 als quellfähiges und hydrophiles Polymer die Bildung des QLL durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zur flüssigen Phase im Grenzfilm unterstützt und stabilisiert^[118,189,198]. Bereits die Kontaktwinkelmessungen auf den LEG1-P(VDF-TrFE)-Schichten (Abb. 4.16) hatten jedoch gezeigt, dass es keine

signifikanten Unterschiede in der Wechselwirkung mit entionisiertem Wasser im Vergleich zu reinen P(VDF-TrFE)-Schichten gibt. Eventuell ist der Anteil an PEG-Gruppen noch zu gering, um mit den polaren Wassermolekülen im QLL effektiv wechselzuwirken, somit überwiegen die Eigenschaften des 90%-igen P(VDF-TrFE)-Anteils. Die Unterschiede in der erreichbaren Gefrierverzögerung wurden mit einem Abdecken von Rauheiten im nm-Bereich durch die PMMA-PEG-Gruppen erklärt (Abb. 5.6), für einen Effekt auf die Eisadhäsion hat die Rauheit jedoch eine zu kleine Größenordnung. Auch der Unterschied der Eisadhäsion zwischen den beschichteten und unbeschichteten Al-Proben lässt sich demnach nicht mit einer veränderten Rauheit erklären, da die mittlere Rauheit der Polymerbeschichtungen nur unwesentlich kleiner ist ($R_a = 1,45 \text{ nm}$ vgl. Abb. 4.11), als die der unbeschichteten Al-Proben. Diese Werte liegen damit alle unterhalb der angenommenen Dicke des QLL. In der Literatur wurde jedoch schon häufig beobachtet, dass Eis auf Polymeroberflächen generell eine geringere Adhäsion zeigt als auf Metall- oder Glasoberflächen^[88,188,189,200]. Dies wird unter anderem mit den Thermospannungen durch die größeren Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten erklärt^[195]. Zudem führt die Elastizität von Polymeroberflächen zu einem komplexeren Spannungszustand während des Abscherens, weshalb Elastomere im Vergleich die geringste Eisadhäsion zeigen^[217,308].

Werden die P(VDF-TrFE)-basierten Polymerbeschichtungen auf WRF-Substraten appliziert, gibt es im Gegensatz zu den Al-Oberflächen keine Unterschiede mehr zwischen den beschichteten und unbeschichteten Proben (Abb. 4.21b), jedoch liegt die Eisadhäsion bereits für Messungen bei -10°C weit oberhalb der Eisadhäsion auf beschichteten und unbeschichteten Al-Substraten (Abb. 4.21a). Hier haben die unterschiedlichen Rauheiten der Al- und WRF-Substrate unter den P(VDF-TrFE) und LEG1-P(VDF-TrFE)-Schichten aufgrund ihrer Größenordnung einen entscheidenden Einfluss auf die Eisadhäsionskraft. Die μm -Rauheit der WRF-Proben (Abb. 4.22) lässt sich mittels der 140 nm dicken Polymerbeschichtung nicht überdecken und Rauheitsspitzen somit nicht vollständig ausgleichen. Die Rauheit der polierten Al-Substrate ($R_a = 3,77 \text{ nm}$ siehe Abb. B.2) ist hingegen deutlich kleiner, eine vollständige Bedeckung durch die dünnen Polymerbeschichtungen somit problemlos möglich. Die jeweilige Oberflächenrauheit beeinflusst die Eisadhäsion immer dann, wenn die Größe der Rauheitsspitzen die Dicke des QLL übersteigen und sich somit kein geschlossener Gleitfilm ausbilden kann (Tab. 2.3). Deshalb sind für die Eisadhäsion im Vergleich zur erreichbaren Gefrierverzögerung eher Rauheiten und Texturen mit Größenordnungen oberhalb von 10 nm und vorrangig bei *Wenzel*-Benetzung entscheidend. Dies kann auch mit der größeren Kontaktfläche durch die mit Wasser/Eis ausgefüllten Zwischenräume der Rauheitsspitzen erklärt werden^[173,192,202,206]. Nur wenn die Kontaktfläche zwischen Eis und einer rauen und damit superhydrophoben Oberfläche durch *Cassie-Barter*-Benetzung deutlich minimiert werden kann, verringert sich die Eisadhäsion^[208,213] durch nano-raue Oberflächen. Es muss

dann jedoch dafür gesorgt werden, dass die *Cassie-Baxter*-Benetzung langfristig aufrecht erhalten wird. Der Übergang von *Cassie-Baxter* zu *Wenzel*-Benetzung tritt jedoch häufig auf, vor allem wenn sich die Tropfengröße (durch z.B. Verdunstung) verkleinert, es zu hoher Luftfeuchtigkeit und damit Kondensation in den Kavitäten kommt, oder beim Aufprallen von Tropfen mit hoher Geschwindigkeit^[185,194,213,218,219]. Die in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen zeigen keine superhydrophoben Eigenschaften (alle Kontaktwinkel liegen im Bereich zwischen 75° und 90°), die höhere Kontaktfläche und stärkere Verzahnung der rauen und vollständig benetzten WRF-Proben führt demnach zu deutlich höheren Eisadhäsionskräften im Vergleich zu den glatten beschichteten und unbeschichteten Al-Proben. Um eine geringe Eisadhäsion zu gewährleisten, müssen Oberflächen für Anti-Eis Anwendungen demnach möglichst glatt sein (Rauheit < 10 nm, oder langfristig superhydrophobe Eigenschaften zeigen).

(pyroelektrisch generierte) Oberflächenladungen Aufgrund des fehlenden Nachweis der erfolgreichen Dipolausrichtung (spontane Polarisation) (Kap. 5.1.4) der in dieser Arbeit hergestellten P(VDF-TrFE)-Schichten wurde von Eisadhäsionsversuchen an polarisierten pyroelektrischen P(VDF-TrFE)-Schichten abgesehen. Um dennoch den Einfluss geladener Oberflächen auf die Eisadhäsion zu untersuchen, wurden alternativ Versuche mit pH-variierten KCl-Lösungen auf polierten Al-Proben durchgeführt. Durch die Variation des pH-Wertes können sowohl positive als auch negative Oberflächenladungen im Bereich von ± 1 bis $\pm 20 \mu\text{C cm}^{-2}$ erzeugt werden^[293–295], die damit deutlich oberhalb der während der Vereisung erwarteten pyroelektrisch generierten Oberflächenladungen liegen (vgl. Gl. 5.1). Die Eisadhäsionsversuche konnten zeigen, dass die Adhäsionskraft am pH_{pzc} von Al_2O_3 (≈ 8) maximal wird und mit zunehmenden Abstand des pH-Wertes vom pH_{pzc} leicht abnimmt, unabhängig vom Vorzeichen der generierten Oberflächenladungen (Abb. 4.26). Aufgrund der hohen Streuung der Eisadhäsionswerte ist diese Tendenz jedoch nicht signifikant. In der Literatur gibt es bisher nur wenige Untersuchungen zum Einfluss geladener Oberflächen auf die Eisadhäsion. Bisher konnte nur Petrenko eine geringere Adhäsion von gefrorenem Salzwasser zeigen, wenn an die Oberfläche eine Spannung angelegt wird^[3,215].

Es sind weitere Untersuchungen notwendig, um abschließend klären zu können, ob sich die Eisadhäsionskräfte durch geladene Oberflächen signifikant verringern lassen. Die Wirkung elektrischer Felder und geladener Oberflächen auf das Verhalten von Wasser und somit die Eisadhäsion kann zudem stark davon abhängen, ob es sich um entionisiertes Wasser handelt, oder ob Ionen-(spezifische) Effekte^[190] beachtet werden müssen. Geht man davon aus, dass der QLL eventuell mit der EDL korreliert, würden geladene Oberflächen in wässrigen Elektrolyten zu einer erhöhten Ionenkonzentration in der Grenzfläche führen und somit das Gleiten unterstützen, sofern die Rauheit der Oberfläche unterhalb der QLL-Dicke liegt und ausreichend Ionen in der wässrigen Phase vorhanden sind.

5.2.2.2. Minimierung der Eisadhäsion als Anti-Eis-Strategie

Die geringste mittlere Eisadhäsion (mittlere Scherspannung von 360 kPa) zeigten in dieser Arbeit polierte Al-Substrate mit einer 140 nm dicken P(VDF-TrFE)-Beschichtung. Diese Scherspannung ist im Mittel notwendig, um aus entionisiertem Wasser erzeugtes Eis von der P(VDF-TrFE)-Oberfläche zu entfernen, wobei einzelne Messwerte auch unterhalb von 50 kPa lagen, siehe Abb. 4.21. Für reines Al (als am häufigsten genutztes Referenzmaterial) werden in der Literatur Werte zwischen 27 kPa und 930 kPa angegeben^[173], die meisten Polymerbeschichtungen liegen laut Golovin and Tuteja im Bereich von 150 kPa bis 300 kPa^[200]. Damit sich Eis allein aufgrund seines Eigengewichts, leichter Vibrationen oder aufgrund von Wind von einer Oberfläche lösen kann, ist jedoch eine Eisadhäsion unterhalb von 20 kPa^[202] oder sogar nur 12 kPa^[200] erforderlich. Die in dieser Arbeit untersuchten P(VDF-TrFE)-Beschichtungen liegen weit oberhalb dieser Werte und sind somit nicht für die Anwendung als eisadhäsionsminimierende Beschichtung geeignet. Im Vergleich zu den WRF-Oberflächen wie sie derzeit im Einsatz sind und auf denen im Mittel eine Scherspannung von 1270 kPa zum Abscheren des Eises notwendig ist (Abb. 4.21), stellen die P(VDF-TrFE)-Schichten auf glatten Al-Substraten jedoch eine deutliche Verbesserung dar. Für die Anwendung auf den Rotorblättern von Windenergieanlagen müssten die Schichten jedoch deutlich dicker aufgetragen werden, um die μm -großen Rauheitsspitzen zuverlässig abzudecken und eine stark verbesserte Abriebfestigkeit aufweisen.

Die in dieser Arbeit gefundene starke Streuung der Adhäsionswerte tritt häufig bei Eisadhäsionsmessungen auf. Für eine Vergleichbarkeit verschiedener Materialien mit Literaturwerten kommt zudem erschwerend hinzu, dass die Bestimmung der Eisadhäsion bisher nicht standardisiert oder normiert ist (vgl. Kap. 2.3.4.1). Der in dieser Arbeit genutzte Adhäsionstest entspricht bereits weitestgehend den von Rønneberg et al. vorgeschlagenen Anforderungen an einen standardisierten Test^[74], einige machbare Anpassungen wie die Kontrolle der Umgebungsfeuchte wären jedoch notwendig. Die Ergebnisse in dieser Arbeit haben zudem gezeigt, dass der Ionen-/Salzgehalt der einzufrierenden wässrigen Phase einen entscheidenden Einfluss auf die Eisadhäsion hat und somit ebenso genau kontrolliert werden sollte, dies ist wird im vorgeschlagenen Standardversuch bisher nicht gefordert. Für anvisierte Anwendungen im Außenbereich sollte bei zukünftigen Eisadhäsionsmessungen zudem künstliches Regenwasser (vgl. Tab. B.1) als wässrige Lösung genutzt werden.

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Grenzflächentemperatur, Rauheit der Oberfläche und Ionenstärke des gefrorenen Mediums einen entscheidenden Einfluss auf die Eisadhäsion haben (Kap. 5.2.2.1). Auch die Beobachtung aus der Literatur, dass die Adhäsionskraft auf flexiblen polymeren Oberflächen tendenziell geringer ist als auf metallischen Oberflächen konnte bestätigt werden. Die Effekte durch positive und negati-

ve Oberflächenladungen sowie quellfähige PEG-Gruppen im LEG1-P(VDF-TrFE)-Blend waren hingegen eher gering und nicht signifikant im Vergleich zu den bei den Adhäsionsmessungen aufgetretenen zufälligen Schwankungen. Für Anwendungen, bei denen eine geringe Eisadhäsion als passive Anti-Eis Strategie genutzt werden soll, ist es demzufolge immer von Vorteil, wenn die Unterkühlung des Systems möglichst gering gehalten werden kann. Zudem sollte das gefrierende Medium eine möglichst hohe Ionen-/Salzkonzentration aufweisen und die Oberfläche eine möglichst geringe Rauheit haben (im unteren nm-Bereich). Es ist zudem davon auszugehen, dass Kontaminationen der Grenzfläche und der wässrigen Phase keinen so negativen Effekt haben, wie es bei der erreichbaren Gefrierverzögerung der Fall ist. Unter Umständen helfen leicht adhärierte Fremdstoffe in der Grenzfläche, das gebildete Eis unter geringerem Kraftaufwand von der Oberfläche zu entfernen.

Gegenstand weiterführender Eisadhäsionsversuche könnten die piezoelektrischen Eigenschaften der hier vorgestellten Materialien sein, da Pyroelektrika immer auch Piezoelektrika sind (Abb. 2.1a). Irajizad et al. konnten beispielsweise zeigen, dass lokale mechanische Spannungen an der Festkörper-Eis-Grenzfläche durch zweiphasige Kompositmaterialien zu einem Spannungszustand führen können, der das Abscheren von Eis unter geringer Krafteinwirkung ermöglicht^[309]. Eventuell zeigen piezoelektrische Partikel in einer haltbaren, jedoch flexiblen Matrix ähnliche adhäsionsminimierende Effekte. Auch hier wären jedoch eine Kontaktierung der piezoelektrischen Bestandteile mittels Elektroden, sowie eine äußere Spannung zum Auslösen des inversen piezoelektrischen Effekts, notwendig.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Auswahl einer geeigneten passiven Anti-Eis Strategie und damit der optimalen Oberflächenbeschichtung immer abhängig ist vom konkreten Anwendungsfall. Vor allem für sicherheitsrelevante Bauteile zeigt keine der besprochenen passiven Strategien ausreichend stabile eisabweisende Eigenschaften in allen Umgebungsbedingungen. Es wird deshalb empfohlen, die passiven Effekte immer mit bestehenden aktiven Anti-Eis Strategien zu kombinieren.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, polymere pyroelektrische Beschichtungen mittels einfacher Beschichtungsprozesse auf Oberflächen aufzubringen und ihre Eignung als Anti-Eis-Beschichtungen zu bewerten. Im Mittelpunkt standen hierbei zunächst die bei der Schichtherstellung einzustellenden Prozessparameter, um Polyvinylidenfluorid-Trifluorethylen-Schichten (P(VDF-TrFE)) reproduzierbar und mit guten pyroelektrischen Eigenschaften herzustellen. Anschließend wurde untersucht, welchen Einfluss die variierten Schichteigenschaften und speziell die pyroelektrisch generierten Oberflächenladungen auf die erreichbare Gefrierverzögerung sowie die Eisadhäsion haben. Zur Untersuchung der allgemeinen Wirkung geladener Oberflächen auf die Anti-Eis-Eigenschaften von Oberflächen wurden zudem Referenzversuche an Al-Oberflächen durchgeführt, bei denen sich eine Oberflächenladung in Abhängigkeit des pH-Wertes des umgebenden wässrigen Mediums einstellt.

Für eine gute pyroelektrische Wirkung in wässrigen Medien müssen **P(VDF-TrFE)-Schichten** in der β -analogen Zielphase vorliegen, eine möglichst hohe Kristallinität und *edge-on*-Orientierung aufweisen, sowie eine möglichst geringe Rauheit haben. Die in dieser Arbeit hergestellten P(VDF-TrFE)-Schichten befinden sich in der für eine mögliche Anwendung als Anti-Eis-Oberflächen im Temperaturbereich von 40 °C bis –10 °C gewünschten ferroelektrischen Phase. Die Zielphase wurde unabhängig von der Beschichtungsart mittels des charakteristischen Reflexes der Röntgen-Weitwinkelstreuung (1D-GIWAXS) bei $2\Theta = 19,77^\circ$ nachgewiesen. Es konnte mithilfe von drei unabhängigen Messmethoden (Röntgen-Weitwinkelstreuung GIWAXS, Röntgenreflektometrie XRR und Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie IRRAS) bestätigt werden, dass die Kristallinität der Schichten durch eine Wärmebehandlung zwischen T_c und T_m ihr Maximum erreicht. Die Ermittlung der Dichte mittels XRR ist hierbei die einzige Möglichkeit, die Kristallinität der Beschichtungen ohne einen überlagerten Einfluss der Polymerkettenorientierung zu quantifizieren.

Sowohl mittels Dip- als auch Spin-Coating konnten definierte und gut reproduzierbare Schichtdicken zwischen 50 nm und 250 nm erreicht werden. Die Schichtdicke wird nicht allein durch die Viskositäten und Oberflächenspannungen der Beschichtungslösungen bestimmt, sondern beim Dip-Coating zudem von der Dichte und beim Spin-Coating vom Dampfdruck des verwendeten Lösungsmittels. Unabhängig von der Beschichtungstech-

nologie sind die dünnen Schichten bereits nach dem Auftrag *edge-on*-orientiert, was für eine Polarisierung und damit die pyroelektrische Wirkung vorteilhaft ist. Diese bevorzugte Ausrichtung der Polymerketten lässt sich nicht, wie häufig in der Literatur angenommen, durch die Zentrifugalkräfte beim Spin-Coating erklären, da sie auch nach dem Dip-Coating auftritt. Die Vorzugsorientierung stellt sich hingegen entweder aufgrund eines transkristallin-artigen Mechanismus oder durch Confinement-Effekte ein. In dieser Arbeit konnte zudem erstmals eine dünne amorphe/nanoporöse Grenzschrift an der Polymer-Substrat Grenzfläche mittels XRR-Messungen nachgewiesen werden.

Für technische Anwendungen, bei denen großflächige Bauteile mit Hinterschneidungen beschichtet werden müssen, bietet die Tauchbeschichtung (Dip-Coating) gegenüber der Schleuderbeschichtung (Spin-Coating) deutliche Vorteile. Die P(VDF-TrFE)-Schichten weisen nach dem Dip-Coating jedoch eine geringere Kristallinität und höhere Rauheit auf als Spin-Coating-Schichten. Die für die pyroelektrische Anwendung notwendige senkrechte Ausrichtung der Dipole nach der Polarisierung konnte bei den in dieser Arbeit hergestellten sehr dünnen P(VDF-TrFE)-Beschichtungen nicht nachgewiesen werden. Bei den Polarisierungsversuchen mit aufgesetzten Elektroden kam es immer zum mechanischen Versagen oder elektrischen Durchschlägen der sehr dünnen Schichten, noch bevor die Koerzitivfeldstärke erreicht wurde. Die geringe mechanische Beständigkeit der P(VDF-TrFE)-Schichten stellt auch für die Anwendung vor allem im Außenbereich einen entscheidenden Nachteil dar. P(VDF-TrFE)-Beschichtungen sind daher eher für Anwendungen geeignet, bei denen sie keiner Witterung, UV-Strahlung oder großer mechanischer Belastung ausgesetzt sind, wie beispielsweise auf Wärmetauschern in Kühlräumen.

In dieser Arbeit wurde erstmals eine Vielzahl verschiedener Parameter in ihrem Einfluss auf das **Anti-Eis-Verhalten** von Oberflächen vergleichend quantifiziert. Unter der erreichbaren Gefrierverzögerung versteht man hierbei, bei welcher Unterkühlung unter 0°C Tropfen entionisierten Wassers auf einer Oberfläche im Mittel gefrieren, wenn sie mit einer konstanten Rate von 1 K min^{-1} abgekühlt werden. Es konnte für P(VDF-TrFE)-Schichten gezeigt werden, dass technologische Parameter wie die Polarisationsrichtung während der Abkühlung im Ofen, das genutzte Lösungsmittel und die Beschichtungsart, sowie die Schichtdicke und die sich nach der Wärmebehandlung einstellende Morphologie keine statistisch signifikanten Einflüsse auf die Temperatur der heterogenen Eiskeimbildung haben. In technischen Anwendungen werden diese Faktoren demnach durch andere Einflüsse überlagert. Eine statistisch signifikante Verschiebung der erreichbaren Gefrierverzögerung um mehrere Kelvin zu höheren Temperaturen konnte beobachtet werden, wenn die Schichten eine erhöhte Rauheit im nm-Bereich durch beispielsweise Entnetzungserscheinungen aufweisen. Auch wiederholtes Messen und damit eine mögliche Kontamination der Oberfläche durch Fremdkeime verschiebt die erreichbare Gefrierverzögerung zu höheren Temperaturen.

In der Literatur wird beschrieben, dass negativ polarisierte pyroelektrische Materialien die heterogene Eiskeimbildung wirksam zu niedrigeren Temperaturen verschieben. Diese Beobachtung konnte in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden, obwohl mit vergleichbaren Bedingungen jedoch einer deutlich größeren Stichprobe gearbeitet wurde. Bei Vereisungsversuchen auf P(VDF-TrFE)-Schichten, die während der Abkühlung im Ofen einem elektrischen Feld von ± 5 kV ausgesetzt waren, zeigte sich, dass Wassertropfen auf den positiv und negativ polarisierten Oberflächen im Mittel bei gleichen Temperaturen gefrieren. Auch das Umpolarisieren von nachweislich vollständig polarisierten kommerziellen P(VDF-TrFE)- und PVDF-Folien führte immer zu einer Verschiebung der Vereisung zu höheren Temperaturen, unabhängig von der Polarisationsrichtung. In Berechnungen konnte zudem gezeigt werden, dass pyroelektrisch generierte Oberflächenladungen um Größenordnungen kleiner sind als Oberflächenladungen, wie sie durch z.B. Protonierungs- und Deprotonierungsvorgänge an Metalloxid- und Mineraloberflächen im Kontakt mit wässrigen Elektrolyten entstehen. Jedoch konnte auch in Vereisungsversuchen an Al-Referenzoberflächen mit pH-variierten KCl-Lösungen keine signifikante Verschiebung der erreichbaren Gefrierverzögerung als Funktion der Stärke bzw. des Vorzeichens der Oberflächenladung beobachtet werden.

Die entscheidenden Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit sind demnach, dass die Gefrier-temperatur von Tropfen stärker durch lokale Oberflächeneigenschaften wie z.B. Fremdkeime und die Topographie beeinflusst werden, als durch integrale Eigenschaften wie Morphologie, Wärmeleitfähigkeit, Hydrophobie oder (pyroelektrisch generierte) Oberflächenladungen. Die Erhöhung der erreichbaren Gefrierverzögerung durch negativ polarisierte pyroelektrische P(VDF-TrFE)-Beschichtungen stellt demnach keine geeignete passive Anti-Eis-Strategie dar. Die Referenzversuche auf Aluminium ergaben jedoch, dass die Verteilung der Vereisungstemperaturen einem Spezialfall der Extremwertverteilungen, der sogenannten Gumbel-Verteilung, folgt. Hieraus ergeben sich die neuen Kennwerte $T_{0.01}$ und $T_{0.001}$, die für die Weiterentwicklung und Optimierung möglicher eisabweisender Oberflächen standardmäßig genutzt werden sollten.

Die **Eisadhäsion** auf Rotorblattproben von Windenergieanlagen wird vornehmlich von ihrer Rauheit/Topographie im μm -Bereich bestimmt und kann durch dünne P(VDF-TrFE)-Beschichtungen nicht verringert werden. Nur in Vergleichsmessungen auf polierten und damit deutlich glatteren Al-Substraten konnte eine signifikant geringere Eisadhäsion um 40 % durch eine P(VDF-TrFE)-Beschichtung erreicht werden. Auch der Ionengehalt der wässrigen Phase sowie die Messtemperatur beeinflussen die Eisadhäsion deutlich, beispielsweise halbiert sich die Adhäsionskraft auf den beschichteten Al-Proben und bei entionisiertem Wasser, wenn die Temperatur von -15°C auf -10°C erhöht wird. Die Verwendung von salzhaltigem Wasser führt zu einer deutlich geringeren Eisadhäsion und der Einfluss der Messtemperatur verschwindet.

Anhand der Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich **Strategien für den Einsatz passiver Anti-Eis-Beschichtungen** ableiten. Die Erhöhung der erreichbaren Gefrierverzögerung als Anti-Eis-Strategie sollte vorrangig für Anwendungen in geschlossenen Systemen verfolgt werden, wenn für eine geringe Luftfeuchtigkeit, den Ausschluss von Fremdkeimen und die Abwesenheit mechanischer Beanspruchung/Abrieb gesorgt werden kann. Die Beschichtungen sollten langfristig hydrophob sein, sowie keine Oberflächendefekte in der Größenordnung von ≤ 10 nm aufweisen, da diese als Keimstellen wirken können. Im Gegensatz hierzu ist die Minimierung der Eisadhäsion als Anti-Eis-Strategie immer dann von Vorteil, wenn die Oberflächen zwar nm-Rauheiten, jedoch keine μm -Rauheiten aufweisen, sie erhöhter Luftfeuchtigkeit ausgesetzt sind, es gelegentlich zu äußeren Krafteinwirkungen durch z.B. Vibrationen, Strömungen oder Zentrifugalkräften kommt. Aufgrund ihrer höheren Toleranz gegenüber Rauheit im nm-Bereich, wie sie durch Abrieb entstehen kann sowie Verschmutzungen und Kontaminationen eignet sich die Minimierung der Adhäsion zudem besser als Strategie für Anwendungen im Außenbereich.

Weiterführende Entwicklungen der dünnen P(VDF-TrFE)-Beschichtungen müssen sich auf eine erfolgreiche Polarisierung konzentrieren. Eine Corona-Polung^[30,33] oder eine Polarisierung unter Elektrolytkontakt^[225] sind als Alternativen zum Abkühlen im Hochspannungskondensator oder den aufgedrückten Elektroden denkbar und könnten zu einer besseren Ausrichtung der Dipole führen, ohne die Schichten mechanisch zu schädigen. Auch die Verwendung polymerer Bodenelektroden kann die Polarisierbarkeit ultradünner P(VDF-TrFE)-Beschichtungen verbessern^[44]. Zukunftsweisende Anwendungen dünner P(VDF-TrFE)-Beschichtungen jenseits von Anti-Eis-Oberflächen liegen aufgrund z.B. der guten Biokompatibilität von P(VDF-TrFE) (vgl. Kap. 2.4.2.2) im Bereich funktioneller Implantatbeschichtungen^[225,242,243].

Bei der Weiterentwicklung passiver Anti-Eis-Oberflächen jenseits des pyroelektrischen Effekts sollte verstärkt an Kombinationen verschiedener aktiver und passiver Anti-Eis-Strategien gearbeitet werden, sowie der Optimierung der Abriebfestigkeit und Langlebigkeit. In weiterführenden Vereisungsversuchen sollte die Rolle der auf realen technischen Oberflächen stets vorhandenen Kontaminationen und Adsorbate vertiefter untersucht werden. Es braucht zudem dringend standardisierte Versuche zur Bestimmung der erreichbaren Gefrierverzögerung und Eisadhäsion, die eine Kontrolle einer größeren Zahl von Einflussfaktoren einschließt, um Überlagerungen und Scheinkorrelationen sicher auszuschließen. Es sollte dabei zudem untersucht werden, ob die Vereisungstemperaturen unabhängiger Tropfen auch bei stark variierten Umgebungsbedingungen und Materialien einer Gumbel-Verteilung folgen und welche Kennwerte ($T_{0.01}$, $T_{0.001}$ oder Median) kritisches Vereisungsverhalten repräsentativ widerspiegeln. Weiterführende Untersuchungen zur Eisadhäsion sollten sich auch damit beschäftigen, die Stärke der Eisadhäsion mit Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht (Ionengehalt, Dicke, Kapazität) bei geringen Temperaturen zu korrelieren.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Ehre, E. Lavert, M. Lahav, and I. Lubomirsky. Water Freezes Differently on Positively and Negatively Charged Surfaces of Pyroelectric Materials. *Science*, 327:672–675, 2010. doi: 10.1126/science.1178085.
- [2] D. Spitzner, U. Bergmann, S. Apelt, R. A. Boucher, and H.-P. Wiesmann. Reversible Switching of Icing Properties on Pyroelectric Polyvinylidene Fluoride Thin Film Coatings. *Coatings*, 5(4):724–736, 2015. doi: 10.3390/coatings5040724.
- [3] V. F. Petrenko. The effect of static electric fields on ice friction. *J. Appl. Phys.*, 76(2): 1216–1219, 1994. doi: 10.1063/1.357850.
- [4] N. Dalili, A. Edrisy, and R. Carriveau. A review of surface engineering issues critical to wind turbine performance. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 13(2):428 – 438, 2009. doi: 10.1016/j.rser.2007.11.009.
- [5] V. Lehtomäki, A. Krenn, P. J. Jordaens, C. Godreau, N. Davis, Z. Khadiri-Yazami, R. E. Bredesen, G. Ronsten, H. Wickman, S. Bourgeois, and T. Beckford. Available Technologies for Wind Energy in Cold Climates - report, 2nd edition. Report, IEA Wind, 2018.
- [6] B. Tammelin, A. Böhringer, M. Cavaliere, H. Holttinen, C. Morgan, H. Seifert, K. Sääntti, and P. Vølund. *Wind energy production in cold climate (WECO)*. Finnish Meteorological Institute, 2000.
- [7] K. C. Kao. *Ferroelectrics, Piezoelectrics, and Pyroelectrics*, chapter 4. Academic Press, 2004. ISBN 9780123965615. doi: 10.1016/B978-012396561-5/50014-1.
- [8] A. F. Devonshire. Theory of Ferroelectrics. *Advances in Physics*, 3(10):85–130, 1954. doi: 10.1080/00018735400101173.
- [9] S. B. Lang and S. Muensit. Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers. *Appl. Phys. A-Mater.*, 85:125–134, 2006. doi: 10.1007/s00339-006-3688-8.
- [10] B. A. Strukov and A. P. Levanyuk. *Ferroelectric Phenomena in Crystals - Physical Foundations*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. doi: 10.1007/978-3-642-60293-1.
- [11] G. C. Psarras. 2 - Fundamentals of Dielectric Theories. In Z.-M. Dang, editor, *Dielectric Polymer Materials for High-Density Energy Storage*, pages 11 – 57. William Andrew Publishing, 2018. doi: 10.1016/B978-0-12-813215-9.00002-6.
- [12] K. Garrity, A. M. Kolpak, S. Ismail-Beigi, and E. I. Altman. Chemistry of Ferroelectric Surfaces. *Adv. Mater.*, 22(26-27):2969–2973, 2010. doi: 10.1002/adma.200903723.

-
- [13] S. V. Kalinin, Y. Kim, D. D. Fong, and A. N. Morozovska. Surface-screening mechanisms in ferroelectric thin films and their effect on polarization dynamics and domain structures. *Rep. Prog. Phys.*, 81(3):036502, 2018. doi: 10.1088/1361-6633/aa915a.
- [14] J. J. Segura, N. Domingo, J. Fraxedas, and A. Verdager. Surface screening of written ferroelectric domains in ambient conditions. *J. Appl. Phys.*, 113, 2013. doi: 10.1063/1.4801983.
- [15] Q.-D. Shen. 3 - Preparation, Structure and Properties of Fluorine-containing Polymers. In Z.-M. Dang, editor, *Dielectric Polymer Materials for High-Density Energy Storage*, pages 59 – 102. William Andrew Publishing, 2018. ISBN 978-0-12-813215-9. doi: 10.1016/B978-0-12-813215-9.00003-8.
- [16] S. B. Lang and D. K. Das-Gupta. Chapter 1 - Pyroelectricity: Fundamentals and applications. In H. S. Nalwa, editor, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*. Academic Press, 2001. doi: 10.1016/B978-012513745-4/50036-6.
- [17] D. Vanderbilt and R. King-Smith. Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge. *Phys. Rev. B*, 48:4442–4455, 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.48.4442.
- [18] I. Lubomirsky and O. Stafsudd. Invited Review Article: Practical guide for pyroelectric measurements. *Rev. Sci. Instrum.*, 83(5):051101, 2012. doi: 10.1063/1.4709621.
- [19] S. B. Lang. Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool. *Physics Today*, pages 31–36, 2005.
- [20] Y. Yun and E. I. Altman. Using Ferroelectric Poling to Change Adsorption on Oxide Surfaces. *J. of the Am. Chem. Soc.*, 129(50):15684–15689, 2007. doi: 10.1021/ja0762644.
- [21] R. J. Ferris. *Ferroelectric Thin Films for the Manipulation of Interfacial Forces in Aqueous Environments*. PhD thesis, Duke University, 2013. URL <https://dukespace.lib.duke.edu/dspace/handle/10161/7163>.
- [22] A. Neubrand, R. Lindner, and P. Hoffmann. Room-Temperature Solubility Behavior of Barium Titanate in Aqueous Media. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(4):860–864, 2000. doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01286.x.
- [23] P. A. Jacobson, L. G. Rosa, K. Kraemer, S. Ducharme, and P. A. Dowben. Polyvinylidene fluoride–trifluoroethylene as a reservoir for absorbed water. *Mater. Lett.*, 61(4):1137 – 1141, 2007. doi: 10.1016/j.matlet.2006.06.073.
- [24] R. Jr. Gregorio and M. Cestari. Effect of Crystallization Temperature on the Crystalline Phase Content and Morphology of Poly(vinylidene Fluoride). *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 32: 859–870, 1994. doi: 10.1002/polb.1994.090320509.
- [25] D. Mao, M. A. Quevedo-Lopez, H. Stiegler, B. E. Gnade, and H. N. Alshareef. Optimization of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) films as non-volatile memory for flexible electronics. *Org. Electron.*, 11:925–932, 2010. doi: 10.1016/j.orgel.2010.02.012.
- [26] J. F. Legrand. Structure and ferroelectric properties of P(VDF-TrFE) copolymers. *Ferroelectrics*, 91:303–317, 1989.

- [27] T. Furukawa, T. Nakajima, and Y. Takahashi. Factors Governing Ferroelectric Switching Characteristics of Thin VDF/TrFE Copolymer Films. *IEEE T. Dielect. El. In.*, 13:1120–1131, 2006. doi: 10.1109/TDEI.2006.247840.
- [28] P. Sharma, T. J. Reece, S. Ducharme, and A. Gruverman. High-Resolution Studies of Domain Switching Behavior in Nanostructured Ferroelectric Polymers. *Nano Lett.*, 11(5):1970–1975, 2011. doi: 10.1021/nl200221z.
- [29] B. Ameduri. From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends. *Chem. Rev.*, 109(12):6632–6686, 2009. doi: 10.1021/cr800187m.
- [30] J. S. Lee, A. A. Prabu, and K. J. Kim. Annealing effect upon chain orientation, crystalline morphology and polarizability of ultra-thin P(VDF-TrFE) film for nonvolatile polymer memory device. *Polymer*, 51:6319–6333, 2010. doi: 10.1016/j.polymer.2010.10.053.
- [31] Y. J. Park, S. J. Kang, C. Park, K. J. Kim, H. S. Lee, M. S. Lee, and U-In Chung. Irreversible extinction of ferroelectric polarization in P(VDF-TrFE) thin films upon melting and recrystallization. *Appl. Phys. Lett.*, 88:242908, 2006. doi: 10.1063/1.2207831.
- [32] K. J. Kim, N. M. Reynolds, and S. L. Hsu. Spectroscopic Analysis of the Crystalline and Amorphous Phases in a Vinylidene Fluoride/ Trifluoroethylene Copolymer. *Macromolecules*, 22(12):4395–4401, 1989. doi: 10.1021/ma00202a001.
- [33] K. Tashiro and M. Kobayashi. FTIR study on molecular orientation and ferroelectric phase transition in vacuum-evaporated and solution-cast thin films of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers: effects of heat treatment and high-voltage poling. *Spectrochim. Acta*, 50A(8/9):1573–1588, 1994. doi: 10.1016/0584-8539(94)E0068-L.
- [34] D. Guo and N. Setter. Impact of Confinement-Induced Cooperative Molecular Orientation Change on the Ferroelectric Size Effect in Ultrathin P(VDF-TrFE) Films. *Macromolecules*, 46:1883–1889, 2013. doi: 10.1021/ma302377q.
- [35] Y. J. Park, S. J. Kang, and C. Park. Molecular and Crystalline Microstructure of Ferroelectric Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) Ultrathin Films on Bare and Self-Assembled Monolayer-Modified Au Substrates. *Macromolecules*, 41:109–119, 2008. doi: 10.1021/ma0718705.
- [36] Y.-X. Liu and E.-Q. Chen. Polymer crystallization of ultrathin films on solid substrates. *Coordin. Chem. Rev.*, 254:1011–1037, 2010. doi: 10.1016/j.ccr.2010.02.017.
- [37] H. Li and S. Yan. Surface-induced Polymer Crystallization and the Resultant Structures and Morphologies. *Macromolecules*, 44:417–428, 2011. doi: 10.1021/ma1023457.
- [38] H. Ohgashi, S. Akama, and K. Koga. Lamellar and Bulk Single Crystals Grown in Annealed Films of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene Copolymers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27(11):2144–2150, 1988. doi: 10.1143/JJAP.27.2144.
- [39] Z. Hu, M. Tian, B. Nysten, and A. M. Jonas. Regular arrays of highly ordered ferroelectric polymer nanostructures for non-volatile low-voltage memories. *Nat. Mater.*, 8:62–67, 2009. doi: 10.1038/NMAT2339.

-
- [40] A. A. Prabu, K. J. Kim, and C. Park. Effect of thickness on the crystallinity and Curie transition behavior in P(VDF/TrFE) (72/28) copolymer thin films using FTIR-transmission spectroscopy. *Vib. Spectrosc.*, 49:101–109, 2009. doi: 10.1016/j.vibspec.2008.05.004.
- [41] M. Mai, S. Ke, P. Lin, and X. Zeng. Ferroelectric Polymer Thin Films for Organic Electronics. *J. Nanomater.*, 2015. doi: 10.1155/2015/812538.
- [42] H. Toss, S. Lönnqvist, D. Nilsson, A. Sawatdee, J. Nissa, S. Fabiano, M. Berggren, G. Kratz, and D. T. Simon. Ferroelectric surfaces for cell release. *Synthetic Metals*, 228:99 – 104, 2017. doi: 10.1016/j.synthmet.2017.04.013.
- [43] T. Nakajima, S. Yamaura, T. Furukawa, and S. Okamura. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer thin films fabricated on amorphous alloy electrode. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53, 2014. doi: 10.7567/JJAP.53.09PC05.
- [44] R. C. G. Naber, P. W. M. Blom, A. W. Marsman, and D. M. de Leeuw. Low voltage switching of a spin cast ferroelectric polymer. *Appl. Phys. Lett.*, 85(11):2032–2034, 2004. doi: 10.1063/1.1788885.
- [45] M. Benz and W. B. Euler. Determination of the Crystalline Phases of Poly(vinylidene fluoride) Under Different Preparation Conditions Using Differential Scanning Calorimetry and Infrared Spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.*, 89:1093–1100, 2003. doi: 10.1002/app.12267.
- [46] A. G. Emslie, F. T. Bonner, and L. G. Peck. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. *J. Appl. Phys.*, 29(5):858–862, 1958. doi: 10.1063/1.1723300.
- [47] E. Rio and F. Boulogne. Withdrawing a solid from a bath: How much liquid is coated? *Adv. Colloid Interface Sci.*, 247:100 – 114, 2017. ISSN 0001-8686. doi: 10.1016/j.cis.2017.01.006.
- [48] H. von Helmholtz. Studien ueber electrische Grenzsichten. *Ann. Phys.*, 243(7):337–382, 1879.
- [49] H.-J. Butt, K. Graf, and M. Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, third, revised and enlarged edition edition, 2013.
- [50] F. Thomas, B. Prelot, and J. F. L. Duval. *Powders and Fibers: Interfacial Science and Applications, Chapter 13: The Solid-Electrolyte Interfacial Region*. Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- [51] Mi. J. Schwuger. *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1996.
- [52] C. H. Hamann and W. Vielstich. *Elektrochemie*. WILEY-VCH Verlag, 4. auflage edition, 2005.
- [53] R. J. Hunter. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Academic Press, 1981.
- [54] J. Lyklema. Interfacial Potentials: Measuring the Immeasurable? *Substantia*, 1(2), 2017. doi: 10.13128/Substantia-28.

- [55] R. Rahnemaie, T. Hiemstra, and W. H. van Riemsdijk. A new surface structural approach to ion adsorption: Tracing the location of electrolyte ions. *J. Colloid Interface Sci.*, 293(2):312 – 321, 2006. doi: 10.1016/j.jcis.2005.06.089.
- [56] T. Hiemstra and W. H. Van Riemsdijk. A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model. *J. Colloid Interface Sci.*, 179:488–508, 1996. doi: 10.1006/jcis.1996.0242.
- [57] A. Selmani, M. Spadina, M. Plodinec, I. D. Marion, M. G. Wilinger, J. Luetzenkirchen, H. D. Gafney, and E. Redel. An Experimental and Theoretical Approach to Understanding the Surface Properties of One-Dimensional TiO₂ Nanomaterials. *J. Phys. Chem. C*, 119:19729–19742, 2015. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02027.
- [58] R. Zimmermann, U. Freudenberg, R. Schweiß, D. Küttner, and C. Werner. Hydroxide and hydronium ion adsorption - A survey. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 15:196–202, 2010.
- [59] C. Bellmann, A. Opfermann, H.-J. Jacobasch, and H.-J. Adler. Characterisation of pure or coated metal surfaces with streaming potential measurements. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 358:255–258, 1997.
- [60] M. Kosmulski. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VI. Update. *J. Colloid Interface Sci.*, 426:209 – 212, 2014. doi: 10.1016/j.jcis.2014.02.036.
- [61] M. D. Afonso, G. Hagmeyer, and R. Gimbel. Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membrane surface charge with the concentration of salt solutions. *Sep. Purif. Technol.*, 22-23:529–541, 2001.
- [62] C. Werner, U. Koenig, A. Augsburg, C. Arnhold, H. Koerber, R. Zimmermann, and H.-J. Jacobasch. Electrokinetic surface characterization of biomedical polymers - a survey. *Colloids Surf.*, 159:519–529, 1999.
- [63] R. Zimmermann, T. Osaki, R. Schweiss, and C. Werner. Electrokinetic microslit experiments to analyse the charge formation at solid/liquid interfaces. *Microfluid Nanofluid.*, 2:367–379, 2006.
- [64] M. S. Yeganeh, S. M. Dougal, and H. S. Pink. Vibrational Spectroscopy of Water at Liquid/Solid Interfaces: Crossing the Isoelectric Point of a Solid Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 83:1179–1182, 1999. doi: 10.1103/PhysRevLett.83.1179.
- [65] A. M. Darlington, T. A. Jarisz, E. L. DeWalt-Kerian, S. Roy, S. Kim, M. S. Azam, D. K. Hore, and J. M. Gibbs. Separating the pH-dependent Behavior of Water in the Stern and Diffuse Layers with Varying Salt Concentration. *J. Phys. Chem. C*, 121:20229–20241, 2017. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b03522.
- [66] K. C. Jena, P. A. Covert, and D. K. Hore. The Effect of Salt on the Water Structure at a Charged Solid Surface: Differentiating Second- and Third-order Nonlinear Contributions. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2:1056–1061, 2011. doi: 10.1021/jz200251h.
- [67] K. A. Dill, T. M. Truskett, V. Vlachy, and B. Hribar-Lee. Modelling Water, the Hydrophobic Effect, and Ion Solvation. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, 34:173–199, 2005.

-
- [68] E. M. Stuve. Ionization of water in interfacial electric fields: An electrochemical view. *Chem. Phys. Lett.*, 1-17:519–520, 2012.
- [69] M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. G. Wiesler, D. Yee, and L. B. Sorensen. Voltage-dependent ordering of water molecules at an electrode-electrolyte interface. *Letters to Nature*, 368:444–446, 1994.
- [70] J. Drzymala, Z. Sadowski, L. Holysz, and E. Chibowski. Ice/Water Interface: Zeta potential, Point of Zero Charge, and Hydrophobicity. *J. Colloid Interface Sci.*, 220:229–234, 1999. doi: 10.1006/jcis.1999.6528.
- [71] S. C. Flores, J. Kherb, and P. S. Cremer. Direct and Reverse Hofmeister Effects on Interfacial Water Structure. *J. Phys. Chem.*, 116:14408–14413, 2012. doi: 10.1021/jp3029352.
- [72] Y. Zhang and P. S. Cremer. Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 10(6):658 – 663, 2006. doi: 10.1016/j.cbpa.2006.09.020.
- [73] Deutscher Wetterdienst. Wetterlexikon - Nebelfrostablagerungen. https://www.dwd.de/DE/service/lexikon/lexikon_node.html, 2019.
- [74] S. Rønneberg, J. He, and Z. Zhang. The need for standards in low ice adhesion surface research: a critical review. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 34(3):319–347, 2020. doi: 10.1080/01694243.2019.1679523.
- [75] W. Schatt and H. Worch. *Werkstoffwissenschaft*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2003.
- [76] J. Huang and L. S. Bartell. Kinetics of Homogeneous Nucleation in the Freezing of Large Water Clusters. *J. Phys. Chem.*, 99:3924–3931, 1995.
- [77] G. S. H. Lock. *The Growth and Decay of Ice*. The Press Syndicate of the University of Cambridge, 1990.
- [78] E. B. Moore and V. Molinero. Structural transformation in supercooled water controls the crystallization rate of ice. *Nature*, 479, 2011. doi: 10.1038/nature10586.
- [79] Z. Goraj. An Overview of the Deicing and Antiicing Technologies with Prospect for the Future. *24th International Congress of the Aeronautical Science*, 2004.
- [80] O. Parent and A. Ilinca. Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: Critical review. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 65(1):88 – 96, 2011. doi: 10.1016/j.coldregions.2010.01.005.
- [81] T. V. J. Charpentier, A. Neville, P. Millner, R. Hewson, and A. Morina. An Investigation of Freezing of Supercooled Water on Anti-Freeze Protein Modified Surfaces. *J. Bionic Eng.*, 10:139–147, 2013. doi: 10.1016/S1672-6529(13)60208-5.
- [82] A. Alizadeh, M. Yamada, R. Li, W. Shang, S. Otta, S. Zhong, L. Ge, A. Dhinojwala, K. R. Conway, V. Bahadur, A. J. Vinciguerra, B. Stephens, and M. L. Blohm. Dynamics of Ice Nucleation on Water Repellent Surfaces. *Langmuir*, 28:3180–3186, 2012. doi: 10.1021/la2045256.
- [83] P. Tourkine, M. Le Merrer, and D. Quéré. Delayed Freezing on Water Repellent Materials. *Langmuir*, 25:7214–7216, 2009. doi: 10.1021/la900929u.

- [84] L. B. Boinovich, A. M. Emelyanenko, K. A. Emelyanenko, and E. B. Modin. Modus Operandi of Protective and Anti-icing Mechanisms Underlying the Design of Longstanding Outdoor Icephobic Coatings. *ACS Nano*, 13(4):4335–4346, 2019. doi: 10.1021/acsnano.8b09549.
- [85] J. B. Boreyko and C. P. Collier. Delayed Frost Growth on Jumping-Drop Superhydrophobic Surfaces. *ACS Nano*, 7:1618–1627, 2013. doi: 10.1021/nm3055048.
- [86] S. A. Kulinich and M. Farzaneh. On ice-releasing properties of rough hydrophobic coatings. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2011. doi: 10.1016/j.coldregions.2010.01.001.
- [87] A. J. Meuler, J. D. Smith, K. K. Varanasi, J. M. Mabry, G. H. McKinley, and R. E. Cohen. Relationship between Water Wettability and Ice Adhesion. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2(11):3100–3110, 2010. doi: 10.1021/am1006035.
- [88] Z. He, E. T. Vagenes, C. Delabahan, J. He, and Z. Zhang. Room Temperature Characteristics of Polymer-Based Low Ice Adhesion Surfaces. *Nature Sci. Rep.*, 2017. doi: 10.1038/srep42181.
- [89] K. K. Varanasi, T. Deng, J. D. Smith, M. Hsu, and N. Bhate. Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 97:234102, 2010.
- [90] C. Antonini, M. Innocenti, T. Horn, M. Marengo, and A. Amirfazli. Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 67:58–67, 2011.
- [91] L. Mishchenko, B. Hatton, V. Bahadur, J. A. Taylor, T. Krupenkin, and J. Aizenberg. Design of Ice-free Nanostructured Surfaces Based on Repulsion of Impacting Water Droplets. *ACS Nano*, 4(12):7699–7707, 2010. doi: 10.1021/nn102557p.
- [92] S. Jin, J. Liu, J. Lv, S. Wu, and J. Wang. Interfacial Materials for Anti-Icing: Beyond Superhydrophobic Surfaces. *Chem. Asian J.*, 13(11):1406–1414, 2018. doi: 10.1002/asia.201800241.
- [93] T. Vasileiou, T. M. Schutzius, and D. Poulikakos. Imparting Icephobicity with Substrate Flexibility. *Langmuir*, 33:6708–6718, 2017. doi: 10.1021/acs.langmuir.7b01412.
- [94] S. Jung, M. K. Tiwari, N. V. Doan, and D. Poulikakos. Mechanism of supercooled droplet freezing on surfaces. *Nat. Commun.*, 3(615):1–8, 2012. doi: 10.1038/ncomms1630.
- [95] Z. He, K. Liu, and J. Wang. Bioinspired Materials for Controlling Ice Nucleation, Growth, and Recrystallization. *Acc. Chem. Res.*, 51(5):1082–1091, 2018. doi: 10.1021/acs.accounts.7b00528.
- [96] D. Kashchiev. *Nucleation: Basic Theory with Applications*. Butterworth-Heinemann, 2000.
- [97] L. S. Bartell, Y. G. Chushak, and J. Huang. Peculiarities of nucleation in large, deeply supercooled liquid clusters. *Atmos. Res.*, 65:153–160, 2003.
- [98] W. G. Finnegan and S. K. Chai. A New Hypothesis for the Mechanism of Ice Nucleation on Wetted AgI and AgI AgCl Particulate Aerosols. *J. Atmos. Sci.*, 60(14):1723–1731, 2003. doi: 10.1175/1520-0469(2003)060<1723:ANHFTM>2.0.CO;2.

-
- [99] P. Goldberg, S. Apelt, D. Spitzner, R. Boucher, E. Mehner, H. Stöcker, D. C. Meyer, A. Benke, and U. Bergmann. Icing temperature measurements of water on pyroelectric single crystals: Impact of experimental methods on the degree of supercooling. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 151:53 – 63, 2018. doi: 10.1016/j.coldregions.2018.02.008.
- [100] A. Abdelmonem, E. H. G. Backus, N. Hoffmann, M. A. Sanchez, J. D. Cyran, A. Kiselev, and M. Bonn. Surface charge-induced orientation of interfacial water suppresses heterogeneous ice nucleation on alpha-alumina (0001). *Atmos. Chem. Phys.*, 2017. doi: 10.5194/acp-2017-224.
- [101] T. Häusler, L. Witek, L. Felgitsch, R. Hitzenberger, and H. Grothe. Freezing on a Chip—A New Approach to Determine Heterogeneous Ice Nucleation of Micrometer-Sized Water Droplets. *Atmosphere*, 9(4), 2018. doi: 10.3390/atmos9040140.
- [102] M. He, J. Wang, H. Li, and Y. Song. Super-hydrophobic surfaces to condensed microdroplets at temperatures below the freezing point retard ice/frost formation. *Soft Matter*, 7:3993–4000, 2011. doi: 10.1039/c0sm01504k.
- [103] J. M. Campbell, F. C. Meldrum, and Hugo K. Christenson. Is Ice Nucleation from Supercooled Water Insensitive to Surface Roughness? *J. Phys. Chem. C*, 119:1164–1169, 2014. doi: 10.1021/jp5113729.
- [104] T. F. Whale, B. J. Murray, D. O’Sullivan, T. W. Wilson, N. S. Umo, K. J. Baustian, J. D. Atkinson, D. A. Workneh, and G. J. Morris. A technique for quantifying heterogeneous ice nucleation in microlitre supercooled water droplets. *Atmos. Meas. Tech.*, 8(6):2437–2447, 2015. doi: 10.5194/amt-8-2437-2015.
- [105] H. Huang, M. L. Yarmush, and O. B. Usta. Long-term deep-supercooling of large-volume water and red cell suspensions via surface sealing with immiscible liquids. *Nature Commun.*, 9, 2018. doi: 10.1038/s41467-018-05636-0.
- [106] J. Wang, Z. Liu, Y. Gou, X. Zhang, and S. Cheng. Deformation of freezing water droplets on a cold copper surface. *Sci. China Ser. E*, 49(5):590–600, 2006. doi: 10.1007/s11431-006-2017-y.
- [107] L. Huang, Z. Liu, Y. Liu, Y. Gou, and L. Wang. Effect of contact angle on water droplet freezing process on a cold flat surface. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 40:74 – 80, 2012. doi: 10.1016/j.expthermflusci.2012.02.002.
- [108] T. M. Schutzius, S. Jung, T. Maitra, P. Eberle, C. Antonini, C. Stamatopoulos, and D. Poulikakos. Physics of Icing and Rational Design of Surfaces with Extraordinary Icephobicity. *Langmuir*, 2014. doi: 10.1021/la502586a.
- [109] A. Kiselev, F. Bachmann, P. Pedevilla, S. J. Cox, A. Michaelides, D. Gerthsen, and T. Leisner. Active sites in heterogeneous ice nucleation - the example of K-rich feldspars. *Science*, 355:367–371, 2016. doi: 10.1126/science.aai8034.
- [110] C.-W. Lo, V. Sahoo, and M.-C. Lu. Control of Ice Formation. *ACS Nano*, 11(3):2665–2674, 2017. doi: 10.1021/acsnano.6b07348.

-
- [111] F. Arianpour, M. Farzaneh, and S.A. Kulinich. Hydrophobic and ice-retarding properties of doped silicone rubber coatings. *Appl. Surf. Sci.*, 265:546 – 552, 2013. ISSN 0169-4332. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.11.042.
- [112] S. Ozbay, C. Yuceel, and H. Y. Erbil. Improved Icephobic Properties on Surfaces with a Hydrophilic Lubricating Liquid. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(39):22067–22077, 2015. doi: 10.1021/acsami.5b07265.
- [113] D. Aydin, M. B. Akolpoglu, R. Kizilel, and S. Kizilel. Anti-icing Properties on Surfaces through a Functional Composite: Effect of Ionic Salts. *ACS Omega*, 3(7):7934–7943, 2018. doi: 10.1021/acsomega.8b00816.
- [114] L. B. Boinovich, A. M. Emelyanenko, K. A. Emelyanenko, and K. I. Maslakov. Anti-icing properties of a superhydrophobic surface in a salt environment: an unexpected increase in freezing delay times for weak brine droplets. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:3131–3136, 2016. doi: 10.1039/C5CP06988B.
- [115] C. Gurganus, A. B. Kostinski, and R. A. Shaw. High-Speed Imaging of Freezing Drops: Still No Preference for the Contact Line. *J. Phys. Chem. C*, 117(12):6195–6200, 2013. doi: 10.1021/jp311832d.
- [116] G. Chaudhary and R. Li. Freezing of water droplets on solid surfaces: An experimental and numerical study. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 57:86 – 93, 2014. doi: 10.1016/j.expthermflusci.2014.04.007.
- [117] K. Carpenter and V. Bahadur. Saltwater icephobicity: Influence of surface chemistry on saltwater icing. *Sci. Rep.*, 2015. doi: 10.1038/srep17563.
- [118] D. Chen, M. D. Gelenter, M. Hong, R. E. Cohen, and G. H. McKinley. Icephobic Surfaces Induced by Interfacial Nonfrozen Water. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9:4202–4214, 2017. doi: 10.1021/acsami.6b13773.
- [119] A. Abdelmonem, J. Lützenkirchen, and T. Leisner. Probing ice-nucleation processes on the molecular level using second harmonic generation spectroscopy. *Atmos. Meas. Tech.*, 8(8):3519–3526, 2015. doi: 10.5194/amt-8-3519-2015.
- [120] E. Anim-Danso, Y. Zhang, A. Alizadeh, and A. Dhinojwala. Freezing of Water Next to Solid Surfaces Probed by Infrared–Visible Sum Frequency Generation Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(7):2734–2740, 2013. doi: 10.1021/ja311648q.
- [121] E. Anim-Danso, Y. Zhang, and A. Dhinojwala. Surface Charge Affects the Structure of Interfacial Ice. *J. Phys. Chem. C*, 120(7):3741–3748, 2016. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b08371.
- [122] Y. Zhang, E. Anim-Danso, S. Bekele, and A. Dhinojwala. Effect of Surface Energy on Freezing Temperature of Water. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(27):17583–17590, 2016. doi: 10.1021/acsami.6b02094.
- [123] P. W. Wilson and A. D. J. Haymet. Effect of solutes on the heterogeneous nucleation temperature of supercooled water: an experimental determination. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:2679–2682, 2009. doi: 10.1039/B817585C.

-
- [124] K. Carpenter and V. Bahadur. Electrofreezing of Water Droplets under Electrowetting Fields. *Langmuir*, 31:2243–2248, 2015. doi: 10.1021/la504792n.
- [125] S. Bauerecker, P. Ulbig, V. Buch, L. Vrbka, and P. Jungwirth. Monitoring Ice Nucleation in Pure and Salty Water via High-Speed Imaging and Computer Simulations. *J of Phys. Chem. C*, 112:7631–7636, 2008. doi: 10.1021(jp711507f.
- [126] G. Vali. Repeatability and randomness in heterogeneous freezing nucleation. *Atmos. Chem. Phys.*, 8(16):5017–5031, 2008. doi: 10.5194/acp-8-5017-2008.
- [127] D. A. Knopf and P. A. Alpert. A water activity based model of heterogeneous ice nucleation kinetics for freezing of water and aqueous solution droplets. *Faraday Discuss.*, 165:513–534, 2013. doi: 10.1039/C3FD00035D.
- [128] G. Vali. Interpretation of freezing nucleation experiments: singular and stochastic; sites and surfaces. *Atmos. Chem. Phys.*, 14(11):5271–5294, 2014. doi: 10.5194/acp-14-5271-2014.
- [129] A. Heneghan, H. Moore, L. T. Randall, and A. Haymet. Statistics of heterogeneous nucleation of supercooled aqueous solutions in a self-assembled monolayer-coated container. *Chem. Phys. Lett.*, 385:441–445, 02 2004. doi: 10.1016/j.cplett.2004.01.025.
- [130] Z. He, W. J. Xie, Z. Liu, G. Liu, Z. Wang, Y. Q. Gao, and J. Wang. Tuning ice nucleation with counterions on polyelectrolyte brush surfaces. *Sci. Adv.*, 2(6), 2016. doi: 10.1126/sciadv.1600345.
- [131] A. Belitzky, E. Mishuk, D. Ehre, M. Lahav, and I. Lubomirsky. Source of Electrofreezing of Supercooled Water by Polar Crystals. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7:43–46, 2015. doi: 10.1021/acs.jpcclett5b02089.
- [132] P. Guo, Y. Zheng, M. Wen, C. Song, Y. Lin, and L. Jiang. Icephobic/Anti-Icing Properties of Micro/Nanostructured Surfaces. *Adv. Mater.*, 24(19):2642–2648, 2012. doi: 10.1002/adma.201104412.
- [133] S. K. Singha, P. K. Das, and B. Maiti. Influence of Salinity on the Mechanism of Surface Icing: Implication to the Disappearing Freezing Singularity. *Langmuir*, 34(30):9064–9071, 2018. doi: 10.1021/acs.langmuir.8b00969.
- [134] L. Boinovich, A. M. Emelyanenko, V. V. Korolev, and A. S. Pashinin. Effect of Wettability on Sessile Drop Freezing: When Superhydrophobicity Stimulates an Extreme Freezing Delay. *Langmuir*, 30(6):1659–1668, 2014. doi: 10.1021/la403796g.
- [135] L. B. Boinovich and A. M. Emelyanenko. Anti-icing Potential of Superhydrophobic Coatings. *Mendeleev Commun.*, 23(1):3–10, 2013. doi: 10.1016/j.mencom.2013.01.002.
- [136] S. Milles, M. Soldera, B. Voisiat, and A. F. Lasagni. Fabrication of superhydrophobic and ice-repellent surfaces on pure aluminium using single and multiscaled periodic textures. *Sci. Rep.*, 9, 2019. doi: 10.1038/s41598-019-49615-x.
- [137] Q. T. Fu, E. J. Liu, P. Wilson, and Z. Chen. Ice nucleation behaviour on sol–gel coatings with different surface energy and roughness. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:21492–21500, 2015. doi: 10.1039/C5CP03243A.

-
- [138] P. Wilson. Supercooling of Water. In P. Wilson, editor, *Supercooling*, chapter 1. IntechOpen, 2012. doi: 10.5772/39200.
- [139] P. W. Wilson and A. D. J. Haymet. The Spread of Nucleation Temperature of a Sample of Supercooled Liquid is Independent of the Average Nucleation Temperature. *J. Phys. Chem. B*, 116:13472–13475, 2012. doi: 10.1021/jp308177b.
- [140] Y. Wu, X. Zhang, X. Zhang, and M. Munyalo. Modeling and experimental study of vapor phase-diffusion driven sessile drop evaporation. *Appl. Therm. Eng.*, 70(1):560 – 564, 2014. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2014.05.049.
- [141] K. Nitsch. Thermal analysis study on water freezing and supercooling. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 95(1):11–14, 2009. doi: 10.1007/s10973-008-9074-8.
- [142] D. P. Singh and J. P. Singh. Delayed freezing of water droplet on silver nanocolumnar thin film. *Appl. Phys. Lett.*, 102(24):243112, 2013. doi: 10.1063/1.4811751.
- [143] G. Graeber, T. M. Schutzius, H. Eghlidi, and D. Poulikakos. Spontaneous self-dislodging of freezing water droplets and the role of wettability. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 114(42):11040–11045, 2017. doi: 10.1073/pnas.1705952114.
- [144] B. Na and R. L. Webb. A fundamental understanding of factors affecting frost nucleation. *Heat Mass Transfer*, 46(20):3797 – 3808, 2003. doi: 10.1016/S0017-9310(03)00194-7.
- [145] F. Tavakoli, S. H. Davis, and H. P. Kavehpour. Freezing of supercooled water drops on cold solid substrates: initiation and mechanism. *J. Coat. Technol. Res.*, 12(5):869–875, 2015. ISSN 1935-3804. doi: 10.1007/s11998-015-9693-0.
- [146] H. Kiani and D.-W. Sun. Water crystallization and its importance to freezing of foods: A review. *Trends Food Sci. Tech.*, 22(8):407 – 426, 2011. doi: 10.1016/j.tifs.2011.04.011.
- [147] M. Dalvi-Isfahan, N. Hamdami, E. Xanthakis, and A. Le-Bail. Review on the control of ice nucleation by ultrasound waves, electric and magnetic fields. *J. Food Eng.*, 195:222 – 234, 2017. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2016.10.001.
- [148] L. Otero, A. C. Rodríguez, M. Pérez-Mateos, and P. D. Sanz. Effects of Magnetic Fields on Freezing: Application to Biological Products. *Compr. Rev. Food Sci. and F.*, 15(3):646–667, 2016. doi: 10.1111/1541-4337.12202.
- [149] P. V. Acharya and V. Bahadur. Fundamental interfacial mechanisms underlying electro-freezing. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2017. doi: 10.1016/j.cis.2017.12.003.
- [150] P. K. Jha, E. Xanthakis, V. Jury, and A. Le-Bail. An Overview on Magnetic Field and Electric Field Interactions with Ice Crystallisation; Application in the Case of Frozen Food. *Crystals*, 7(10), 2017. doi: 10.3390/cryst7100299.
- [151] P. W. Wilson, K. Osterday, and A. D. J. Haymet. Effect of Electric Field on Ice Nucleation May Be Masked by The Inherent Stochastic Nature of Nucleation. *Cryo-Lett.*, 30(2):96–99, 2009.
- [152] M. Orlowska, M. Havet, and A. Le-Bail. Controlled ice nucleation under high voltage DC electrostatic field conditions. *Food Res. Int.*, 42(7):879 – 884, 2009. doi: 10.1016/j.foodres.2009.03.015.

-
- [153] A. Petersen, G. Rau, and B. Glasmacher. Reduction of primary freeze-drying time by electric field induced ice nucleus formation. *Heat Mass Transfer*, 42(10):929–938, 2006. doi: 10.1007/s00231-006-0153-3.
- [154] T. Hozumi, A. Saito, S. Okawa, and K. Watanabe. Effects of electrode materials on freezing of supercooled water in electric freeze control. *Int. J. Refrig.*, 26(5):537 – 542, 2003. doi: 10.1016/S0140-7007(03)00008-2.
- [155] C. A. Stan, S. K. Y. Tang, K. J. M. Bishop, and G. M. Whitesides. Externally Applied Electric Fields up to 1.6×10^5 V/m Do Not Affect the Homogeneous Nucleation of Ice in Supercooled Water. *J. Phys. Chem. B*, 115(5):1089–1097, 2011. doi: 10.1021/jp110437x.
- [156] Y. Ma, L. Zhong, J. Gao, L. Liu, H. Hu, and Q. Yu. Manipulating ice crystallization of 0.9 wt.% NaCl aqueous solution by alternating current electric field. *Appl. Phys. Lett.*, 102(18):183701, 2013. doi: 10.1063/1.4804287.
- [157] H. R. Pruppacher. Electrofreezing of supercooled water. *Pure Appl. Geophys.*, 104(1): 623–634, 1973. doi: 10.1007/BF00875907.
- [158] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara. Water Hydrogen Bond Structure near Highly charged Interfaces Is Not Like Ice. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:6967–6869, 2010. doi: 10.1021/ja910914g.
- [159] J. D. Atkinson, B. J. Murray, M. T. Woodhouse, T. F. Whale, K. J. Baustian, K. S. Carslaw, S. Dobbie, D. O’Sullivan, and T. L. Malkin. The importance of feldspar for ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds. *Nature*, 498, 2013. doi: 10.1038/nature12278.
- [160] C. Hoose and O. Möhler. Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments. *Atmos. Chem. Phys.*, 12(20):9817–9854, 2012. doi: 10.5194/acp-12-9817-2012.
- [161] E. Stopelli, F. Conen, L. Zimmermann, C. Alewell, and C. E. Morris. Freezing nucleation apparatus puts new slant on study of biological ice nucleators in precipitation. *Atmos. Meas. Tech.*, 7(1):129–134, 2014. doi: 10.5194/amt-7-129-2014.
- [162] K. Miyata, H. Kanno, T. Niino, and K. Tomizawa. Cationic and anionic effects on the homogeneous nucleation of ice in aqueous alkali halide solutions. *Chem. Phys. Lett.*, 354, 2002. doi: 10.1016/S0009-2614(02)00098-2.
- [163] Z. He, L. Zheng, Z. Liu, S. Jin, Ch. Li, and J. Wang. Inhibition of Heterogeneous Ice Nucleation by Bioinspired Coatings of Polyampholytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017. doi: 10.1021/acsami.7b10014.
- [164] P. Conrad, G. E. Ewing, R. t L. Karlinsey, and V. Sadtchenko. Ice nucleation on BaF₂(111). *J. Chem. Phys.*, 122(6):064709, 2005. doi: 10.1063/1.1844393.
- [165] R. P. Sear. Generalisation of Levine’s prediction for the distribution of freezing temperatures of droplets: a general singular model for ice nucleation. *Atmos. Chem. Phys.*, 13(14): 7215–7223, 2013. doi: 10.5194/acp-13-7215-2013.
- [166] G. Yang, K. Guo, and N. Li. Freezing mechanism of supercooled water droplet impinging on metal surfaces. *International Journal of Refrigeration*, 34:2007–2017, 2011.

- [167] F. Franks. Nucleation of ice and its management in exosystems. *Philos. Trans. Royal Soc.*, 361:557–574, 2003.
- [168] E. H. G. Backus and M. Bonn. Theory of bulk, surface and interface phase transition kinetics in thin films. *J. Chem. Phys.*, 121(2):1038–1049, 2004.
- [169] S. Suzuki, A. Nakajima, N. Yoshida, M. Sakai, A. Hashimoto, Y. Kameshima, and K. Okada. Freezing of water droplets on silicon surfaces coated with various silanes. *Chem. Phys. Lett.*, 445:37–41, 2007. doi: 10.1016/j.cplett.2007.07.066.
- [170] P. W. Wilson, W. Lu, H. Xu, P. Kim, M. J. Kreder, J. Alvarenga, and J. Aizenberg. Inhibition of ice nucleation by slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(581), 2013. doi: 10.1039/c2cp43586a.
- [171] N.H. Fletcher. Size Effect in Heterogeneous Nucleation. *J. Chem. Phys.*, 29:572–576, 1958.
- [172] D. Ning and X. Y. Liu. Controlled ice nucleation in micro-sized water droplet. *Appl. Phys. Lett.*, 81:445–447, 2002.
- [173] S. Tarquini, C. Antonini, A. Amirfazli, M. Marengo, and J. Palacios. Investigation of ice shedding properties of superhydrophobic coatings on helicopter blades. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 100:50–58, 2014. doi: 10.1016/j.coldregions.2013.12.009.
- [174] I. Braslavsky and S. G. Lipson. Electrofreezing effect and nucleation of ice crystals in free growth experiments. *Appl. Phys. Lett.*, 72(2):264–266, 1998. doi: 10.1063/1.120705.
- [175] H. Yang, C. Ma, K. Li, K. Liu, M. Loznik, R. Teeuwen, J. C. M. van Hest, X. Zhou, A. Herrmann, and J. Wang. Tuning Ice Nucleation with Supercharged Polypeptides. *Adv. Mater.*, 28:5008–5012, 2016. doi: 10.1002/adma.201600496.
- [176] E. Seyrat and R. A. Hayes. Amorphous fluoropolymers as insulators for reversible low-voltage electrowetting. *J. Appl. Phys.*, 90(3):1383–1386, 2001. doi: 10.1063/1.1383583.
- [177] A. Quinn, R. Sedev, and J. Ralston. Influence of the Electrical double Layer in Electrowetting. *J. Phys. Chem.*, 107:1163–1169, 2003.
- [178] S. Curland, E. Meirzadeh, H. Cohen, D. Ehre, J. Maier, M. Lahav, and I. Lubomirsky. The Contribution of Pyroelectricity of AgI Crystals to Ice Nucleation. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 57(24):7076–7079, 2018. doi: 10.1002/anie.201802291.
- [179] J. Chanda, L. Ionov, A. Kirillova, and A. Synytska. New insight into icing and de-icing properties of hydrophobic and hydrophilic structured surfaces based on core-shell particles. *Soft Matter*, 11:9126–9134, 2015. doi: 10.1039/C5SM02143J.
- [180] Y. Bi, B. Cao, and T. Li. Enhanced heterogeneous ice nucleation by special surface geometry. *Nat. Commun.*, 2017. doi: 10.1038/ncomm15372.
- [181] V.K. Croutch and R. A. Hartley. Adhesion of Ice to Coatings and the Performance of Ice Release Coatings. *J. Coat. Technol.*, 64(815), 1992.
- [182] S. V. Chuppina. Anti-Icing gradient organosilicate coatings. *Glass Phys. Chem.*, 33(5): 502–509, 2007. doi: 10.1134/S1087659607050136.

-
- [183] A. Work and Y. Lian. A critical review of the measurement of ice adhesion to solid substrates. *Prog. Aerosp. Sci.*, 98:1 – 26, 2018. doi: 10.1016/j.paerosci.2018.03.001.
- [184] C. Laforte and A. Beisswenger. Icephobic Material Centrifuge Adhesion Test. *IWAIS*, 11, 2005.
- [185] G. Momen, R. Jafari, and M. Farzaneh. Ice repellency behaviour of superhydrophobic surfaces: Effects of atmospheric icing conditions and surface roughness. *Appl. Surf. Sci.*, 349:211 – 218, 2015. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.04.180.
- [186] C. Laforte, C. Blackburn, and J. Perron. A Review of Icephobic Coating Performances over the Last Decade. *SAE International*, 2015.
- [187] S. Rønneberg, C. Laforte, C. Volat, J. He, and Z. Zhang. The effect of ice type on ice adhesion. *AIP Advances*, 9(5):055304, 2019. doi: 10.1063/1.5086242.
- [188] F. Guerin, C. Laforte, M.-I. Farinas, and J. Perron. Analytical model based on experimental data of centrifuge ice adhesion tests with different substrates. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 121: 93–99, 2016. doi: 10.1016/j.coldregions.2015.10.011.
- [189] J. Chen, Z. Luo, Q. Fan, J. Lv, and J. Wang. Anti-ice Coating Inspired by Ice Skating. *Small*, 22:4693–4699, 2014. doi: 10.1002/smll.201401557.
- [190] S. Chernyy, M. Jaern, K. Shimizu, A. Swerin, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, L. Makkonen, P. Claesson, and J. Iruthayaraj. Superhydrophilic Polyelectrolyte Brush Layers with Imparted Anti-Icing Properties: Effect of Counter ions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6: 6487–6496, 2014. doi: 10.1021/am500046d.
- [191] G. Heydari, E. Tyrode, C. Visnevskij, R. Makuska, and P. M. Claesson. Temperature-Dependent Deicing Properties of Electrostatically Anchored Branched Brush Layers of Poly(ethylene oxide). *Langmuir*, 32(17):4194–4202, 2016. doi: 10.1021/acs.langmuir.6b00671.
- [192] M. Susoff, K. Siegmann, C. Pfaffenroth, and M. Hirayama. Evaluation of icephobic coatings - Screening of different coatings and influence of roughness. *Appl. Surf. Sci.*, 282:870–879, 2013. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.06.073.
- [193] M. Balordi, A. Cammi, G. Santucci de Magistris, and C. Chemelli. Role of micrometric roughness on anti-ice properties and durability of hierarchical super-hydrophobic aluminum surfaces. *Surf. Coat. Technol.*, 374:549 – 556, 2019. doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.001.
- [194] Y. Wang, J. Liu, M. Li, Q. Wang, and Q. Chen. The icephobicity comparison of polysiloxane modified hydrophobic and superhydrophobic surfaces under condensing environments. *Appl. Surf. Sci.*, 385:472 – 480, 2016. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.05.117.
- [195] N. Cohen, A. Dotan, H. Dodiuk, and S. Kenig. Thermomechanical Mechanisms of Reducing Ice Adhesion on Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 32:9664–9675, 2016. doi: 10.1021/acs.langmuir.6b02495.
- [196] H. Y. Erbil. Use of Liquid Ad(sorbing) Surfaces for Anti-icing Applications, 2017.
- [197] J. F. D. Liljebblad, I. Furó, and E. C. Tyrode. The premolten layer of ice next to a hydrophilic solid surface: correlating adhesion with molecular properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:305–317, 2017. doi: 10.1039/C6CP05303C.

- [198] R. Dou, J. Chen, Y. Zhang, X. Wang, D. Cui, Y. Song, L. Jiang, and J. Wang. Anti-Icing Coating with an Aqueous Lubricating Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014. doi: 10.1021/am501252u.
- [199] X. Sun, V. G. Damle, S. Liu, and K. Rykaczewski. Bioinspired Stimuli-Responsive and Antifreeze-Secreting Anti-Icing Coatings. *Adv. Mater. Interfaces*, 2(5):1400479, 2015. doi: 10.1002/admi.201400479.
- [200] K. Golovin and A. Tuteja. A predictive framework for the design and fabrication of ice-phobic polymers. *Sci. Adv.*, 2017. doi: 10.1126/sciadv.1701617.
- [201] V. F. Petrenko and I. A. Ryzhkin. Surface States of Charge Carriers and Electrical Properties of the Surface Layer of Ice. *J. Phys. Chem. B*, 101:6285–6289, 1997. doi: 10.1021/jp963216p.
- [202] J. Chen, J. Liu, M. He, K. Li, D. Cui, Q. Zhang, X. Zeng, Y. Zhang, J. Wang, and Y. Song. Superhydrophobic surfaces cannot reduce ice adhesion. *Appl. Phys. Lett.*, 101(11):111603, 2012. doi: 10.1063/1.4752436.
- [203] C. Wang, W. Zhang, A. Siva, D. Tiea, and K. J. Wynne. Laboratory Test for Ice Adhesion Strength Using Commercial Instrumentation. *Langmuir*, 30(2):540–547, 2014. doi: 10.1021/la4044254.
- [204] T. Chen, Q. Cong, Y. Li, J. Jin, and K.-L. Choy. Utilizing swelling force to decrease the ice adhesion strength. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 146:122 – 126, 2018. doi: 10.1016/j.coldregions.2017.11.018.
- [205] J. Lv, X. Yao, Y. Zheng, J. Wang, and L. Jiang. Antiadhesion Organogel Materials: From Liquid to Solid. *Adv. Mater.*, 29, 2017. doi: 10.1002/adma.201703032.
- [206] V. Vercillo, J. T. Cardoso, D. Huerta-Murillo, S. Tonnichia, A. Laroche, J. A. M. Guillén, J. L. Ocaña, A. F. Lasagni, and E. Bonaccorso. Durability of superhydrophobic laser-treated metal surfaces under icing conditions. *Mater. Lett. X*, 3:100021, 2019. doi: 10.1016/j.mblux.2019.100021.
- [207] M. Farzaneh and C. C. Ryerson. Editorial: Anti-icing and deicing techniques. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 65:1–4, 2011.
- [208] S. Farhadi, M. Farzaneh, and S.A. Kulinich. Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, 257:6264–6269, 2011.
- [209] B. Bhushan and M. Nosonovsky. The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity. *Philos. Trans. Royal Soc.*, 368:4713–4728, 2010. doi: 10.1098/rsta.2010.0203.
- [210] H. Koivuluoto, C. Stenroos, R. Ruohomaa, G. Bolelli, L. Lusvarghi, and P. Vuoristo. Research on icing behavior and ice adhesion testing of icephobic surfaces. *IWAIS*, 2015.
- [211] V. Hejazi, K. Sobolev, and M. Nosonovsky. From superhydrophobicity to icephobicity: forces and interaction analysis. *Nature Scientific Reports*, 3, 2013. doi: 10.1038/srep02194.
- [212] T. Maitra, S. Jung, M. E. Giger, V. Kandrical, T. Ruesch, and D. Poulikakos. Superhydrophobicity vs. Ice Adhesion: The Quandary of Robust Icephobic Surface Design. *Adv. Mater. Interfaces*, 2(16):1500330, 2015. doi: 10.1002/admi.201500330.

- [213] M. J. Kreder, J. Alvarenga, P. Kim, and J. Aizenberg. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? *Nature Reviews Materials*, 1, 2016. doi: 10.1038/natrevmats.2015.3.
- [214] H. Niemelä-Anttonen, H. Koivuluoto, M. Tuominen, H. Teisala, P. Juuti, J. Haapanen, J. Harra, C. Stenroos, J. Lahti, J. Kuusipalo, J. M. Mäkelä, and P. Vuoristo. Icephobicity of Slippery Liquid Infused Porous Surfaces under Multiple Freeze–Thaw and Ice Accretion–Detachment Cycles. *Adv. Mater. Interfaces*, 5(20):1800828, 2018. doi: 10.1002/admi.201800828.
- [215] V. F. Petrenko and S. Qi. Reduction of ice adhesion to stainless steel by ice electrolysis. *J. Appl. Phys.*, 86(10):5450–5454, 1999. doi: 10.1063/1.371544.
- [216] L. Makkonen. Ice Adhesion - Theory, Measurements and Countermeasures. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 26:413–445, 2012. doi: 10.1163/016942411X574583.
- [217] P. Irajizad, S. Nazifi, and H. Ghasemi. Icephobic surfaces: Definition and figures of merit. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 269:203 – 218, 2019. doi: 10.1016/j.cis.2019.04.005.
- [218] L. Oberli, D. Caruso, C. Hall, M. Fabretto, P. J. Murphy, and D. Evans. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 210:47 – 57, 2014. doi: 10.1016/j.cis.2013.10.018.
- [219] Z. Zhang and X.-Y. Liu. Control of ice nucleation: freezing and antifreeze strategies. *Chem. Soc. Rev.*, 47:7116–7139, 2018. doi: 10.1039/C8CS00626A.
- [220] S. Höhne, C. Hoch, C. Böhm, R. Winkler, E. Bittrich, and P. Uhlmann. A new Measuring System for the Determination of the Ice Adhesion Strength on Smooth Surfaces. *Langmuir*, 36(16):4465–4476, 2020. doi: 10.1021/acs.langmuir.9b03791.
- [221] A. Kakekhani, S. Ismail-Beigi, and E. Altman. Ferroelectrics: A pathway to switchable surface chemistry and catalysis. *Surf. Sci.*, 650:302–316, 2016. doi: 10.1016/j.susc.2015.10.055.
- [222] R. J. Ferris, S. Lin, M. Therezien, B. B. Yellen, and S. Zauscher. Electric Double Layer Formed by Polarized Ferroelectric Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5:2610–2617, 2013. doi: 10.1021/am3031954.
- [223] R. Ferris, B. Yellen, and S. Zauscher. Ferroelectric Thin Films in Fluidic Environments: A New Interface for Sensing and Manipulation of Matter. *Small*, 8(1):28–35, 2012. doi: 10.1002/sml.201101173.
- [224] A. Kakekhani and S. Ismail-Beigi. Ferroelectric oxide surface chemistry: water splitting via pyroelectricity. *J. Mater. Chem. A*, 4:5235–5246, 2016. doi: 10.1039/C6TA00513F.
- [225] H. Toss, N. Sani, S. Fabiano, D. T. Simon, R. Forchheimer, and M. Berggren. Polarization of ferroelectric films through electrolyte. *J. Phys.-Condens. Mat.*, 28(10):105901, 2016. doi: 10.1088/0953-8984/28/10/105901.
- [226] P. Ferraro, S. Grilli, L. Miccio, and V. Vespi. Wettability patterning of lithium niobate substrate by modulating pyroelectric effect to form microarray of sessile droplets. *Appl. Phys. Lett.*, 92(21):213107, 2008. doi: 10.1063/1.2936851.

-
- [227] P. Ferraro, S. Coppola, S. Grilli, M. Paturzo, and V. Vespini. Dispensing nano-pico droplets and liquid patterning by pyroelectrodynamic shooting. *Nat. Nanotechnol.*, 5, 2010. doi: 10.1038/nnano.2010.82.
- [228] R. Hölscher, S. Sanna, and W. G. Schmidt. Adsorption of OH and H at the LiNbO₃(0001) surface. *physica status solidi c*, 9(6):1361–1365, 2012. doi: 10.1002/pssc.201100534.
- [229] J. Garra, J.M. Vohs, and D.A. Bonnell. The effect of ferroelectric polarization on the interaction of water and methanol with the surface of LiNbO₃(0001). *Surf. Sci.*, 603(8): 1106 – 1114, 2009. doi: 10.1016/j.susc.2009.02.034.
- [230] B. J. Rodriguez, S. Jesse, A. P. Baddorf, and S. V. Kalinin. High Resolution Electromechanical Imaging of Ferroelectric Materials in a Liquid Environment by Piezoresponse Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 96:237602, 2006. doi: 10.1103/PhysRevLett.96.237602.
- [231] Y.-Y. Choi, S. Tong, S. Ducharme, A. Roelofs, and S. Hong. Charge collection kinetics on ferroelectric polymer surface using charge gradient microscopy. *Nature Scientific Reports*, 6:25087, 2016. doi: 10.1038/srep25087.
- [232] S. Habicht, R. J. Nemanich, and A. Gruverman. Physical adsorption on ferroelectric surfaces: photoinduced and thermal effects. *Nanotechnology*, 19(49):495303, 2008. doi: 10.1088/0957-4484/19/49/495303.
- [233] P. Vaněk, Z. Kolská, T. Luxbacher, J. A. L. García, M. Lehocký, M. Vandrovcová, L. Bačáková, and J. Petzelt. Electrical activity of ferroelectric biomaterials and its effects on the adhesion, growth and enzymatic activity of human osteoblast-like cells. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 49(17):175403, 2016. doi: 10.1088/0022-3727/49/17/175403.
- [234] K. Cordero-Edwards, L. Rodríguez, A. Calò, M. J. Esplandiu, V. Pérez-Dieste, C. Escudero, N. Domingo, and A. Verdaguer. Water Affinity and Surface Charging at the z-Cut and y-Cut LiNbO₃ Surfaces: An Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem. C*, 120(42):24048–24055, 2016. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b05465.
- [235] Y. Inoue, K. Sato, and K. Sato. Photovoltaic and photocatalytic behaviour of a ferroelectric semiconductor, lead strontium zirconate titanate, with a polarization axis perpendicular to the surface. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 85:1765–1774, 1989. doi: 10.1039/F19898501765.
- [236] Z. Liang, C.-F. Yan, S. Rtimi, and J. Bandara. Piezoelectric materials for catalytic/photocatalytic removal of pollutants: Recent advances and outlook. *Appl. Catal. B*, 241:256 – 269, 2019. ISSN 0926-3373. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.09.028.
- [237] M. B. Starr and X. Wang. Coupling of piezoelectric effect with electrochemical processes. *Nano Energy*, 14:296 – 311, 2015. doi: 10.1016/j.nanoen.2015.01.035.
- [238] P. M. Jones and S. Dunn. Interaction of Stern layer and domain structure on photochemistry of lead-zirconate-titanate. *J. Phys. D*, 42(6):065408, 2009. doi: 10.1088/0022-3727/42/6/065408.

-
- [239] E. Gutmann, A. Benke, K. Gerth, H. Böttcher, E. Mehner, C. Klein, U. Krause-Buchholz, U. Bergmann, W. Pompe, and D. C. Meyer. Pyroelectrocatalytic Disinfection Using the Pyroelectric Effect of Nano- and Microcrystalline LiNbO_3 and LiTaO_3 Particles. *J. Phys. Chem. C*, 116(9):5383–5393, 2012. doi: 10.1021/jp210686m.
- [240] N. C. Carville, L. Collins, M. Manzo, K. Gallo, B. I. Lukasz, K. K. McKayed, J. C. Simpson, and B. J. Rodriguez. Biocompatibility of ferroelectric lithium niobate and the influence of polarization charge on osteoblast proliferation and function. *J. Biomed. Mater. Res.*, 103(8):2540–2548, 2015. doi: 10.1002/jbm.a.35390.
- [241] F. R. Baxter, C. R. Bowen, I. G. Turner, and A. C. E. Dent. Electrically Active Bioceramics: A Review of Interfacial Responses. *Ann. Biomed. Eng.*, 38(6):2079–2092, 2010. doi: 10.1007/s10439-010-9977-6.
- [242] H. Shintaku, Ta. Tateno, N. Tsuchioka, H. Tanujaya, T. Nakagawa, J. Ito, and S. Kawano. Culturing Neurons on MEMS Fabricated P(VDF-TrFE) Films for Implantable Artificial Cochlea. *J. Biomech. Sci. Eng.*, 5(3):229–235, 2010. doi: 10.1299/jbse.5.229.
- [243] P. Hitscherich, S. Wu, R. Gordan, L.-H. Xie, T. Arinzeh, and E. Ju. Lee. The effect of PVDF-TrFE scaffolds on stem cell derived cardiovascular cells. *Biotechnol. Bioeng.*, 113(7):1577–1585, 2016. doi: 10.1002/bit.25918.
- [244] V. Vespini, S. Coppola, S. Grilli, M. Paturzo, and P. Ferraro. Pyroelectric Adaptive Nanodispenser (PYRANA) microrobot for liquid delivery on a target. *Lab Chip*, 11:3148–3152, 2011. doi: 10.1039/C1LC20326F.
- [245] C. Peng, S. Xing, Z. Yuan, J. Xiao, C. Wang, and J. Zeng. Preparation and anti-icing of superhydrophobic PVDF coating on a wind turbine blade. *Appl. Surf. Sci.*, 259:764–768, 2012. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.07.118.
- [246] C. Werner, K.-J. Eichhorn, K. Grundke, F. Simon, W. Grähler, and H.-J. Jacobasch. Insight on structural variations of protein adsorption layers on hydrophobic fluorohydrocarbon polymers gained by spectroscopic ellipsometry (part I). *Colloids Surf. A*, 156:3–17, 1999. doi: 10.1016/S0927-7757(99)00007-2.
- [247] C. Richter and Fogging. carichte/pyxrr: first stable, September 2017. URL <https://zenodo.org/record/897662>.
- [248] D. Guo, X. Chen, K. Cai, P. Deng, and R. Zong. Analyzing the Molecular Orientation of Ultrathin Organic Films by Polarized Transmission and Grazing Incidence Reflection Absorption IR Spectroscopy. *Mater. Focus*, 2:231–238, 2013. doi: 10.1166/mat.2013.1080.
- [249] D. Mandal, S. Yoon, and K. J. Kim. Origin of Piezoelectricity in an Electrospun Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Nanofiber Web-Based Nanogenerator and Nano-Pressure Sensor. *Macromol. Rapid Commun.*, 32(11):831–837, 2011. doi: 10.1002/marc.201100040.
- [250] P. R. Griffith and J. A. Haseth. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. JOHN WILEY & SONS, INC., 2007.
- [251] H. Schiefer and F. Schiefer. *Statistik für Ingenieure*. Springer Vieweg, 2018. ISBN 978-3-658-20639-0. doi: 10.1007/978-3-658-20640-6.

- [252] J.-B. du Prel, B. Röhrig, G. Hommel, and M. Blettner. Choosing Statistical Tests. *Dtsch. Arztebl. Int.*, 107(19):343–348, 2010. doi: 10.3238/arztebl.2010.0343.
- [253] Online Descriptive Statistics. <http://www.xuru.org/st/DS.asp>, 2019.
- [254] M. A. Stephens. Anderson–Darling Test of Goodness of Fit, 2006.
- [255] J. Stangroom. Social Science Statistics. T-Test Calculator for 2 Independent Means. <https://www.socscistatistics.com/tests/studentttest/default2.aspx>, 2019.
- [256] J. Stangroom. Social Science Statistics. Chi-Square Test Calculator. <https://www.socscistatistics.com/tests/chisquare2/default2.aspx>, 2019.
- [257] J. Stangroom. Social Science Statistics. Mann-Whitney U Test Calculator. <https://www.socscistatistics.com/tests/mannwhitney/default2.aspx>, 2019.
- [258] J. Stangroom. Social Science Statistics. Kruskal-Wallis Test Calculator. <https://www.socscistatistics.com/tests/kruskal/default.aspx>, 2019.
- [259] J. Stangroom. Social Science Statistics. O-Way Repeated Measures ANOVA Calculator. <https://www.socscistatistics.com/tests/anovarepeated/default.aspx>, 2019.
- [260] S. Holm. A Simple Sequentially Rejective Multiple Test Procedure. *Scand. J. Stat.*, 6(2): 65–70, 1979.
- [261] A. Coppock. Multi Comparison Calculator. https://alexandercoppock.com/statistical_comparisons.html, 2019.
- [262] K. Siebertz, D. van Bebber, and T. Hochkirchen. *Statistische Versuchsplanung*. Springer Vieweg, 2017. ISBN 978-3-662-55742-6. doi: 10.1007/978-3-662-55743-3.
- [263] J. Stangroom. Social Science Statistics. P-value from Pearson (r) score. <https://www.socscistatistics.com/pvalues/pearsondistribution.aspx>, 2019.
- [264] D. Hoell, T. Mensing, R. Roggenbuck, M. Sakuth, E. Sperlich, T. Urban, W. Neier, and G. Strehle. Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry - 2-Butanone, 2009.
- [265] Y. Yoshikawa, A. Takagi, and M. Kato. Indirect determination of vapor-liquid equilibriums by a small ebulliometer. Tetrahydrofuran-alcohol binary systems. *J. Chem. Eng. Data*, 25(4):344–346, 1980. doi: 10.1021/je60087a017.
- [266] J. Stangroom. Social Science Statistics. T-Test Calculator for 2 Dependent Means. <https://www.socscistatistics.com/tests/ttestdependent/default2.aspx>, 2019.
- [267] S. Mahdi and M. Cenac. Estimating parameters of Gumbel distribution using the method of moments, probability weighted moments and maximum likelihood. *Revista de Matematica: Teoria y Aplicaciones*, 12:151–156, 2005. doi: 10.15517/rmta.v12i1-2.259.
- [268] J. Stangroom. Social Science Statistics. P-value from Chi-Square Calculator. <https://www.socscistatistics.com/pvalues/chidistribution.aspx>, 2019.
- [269] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. GESTIS-Stoffdatenbank. <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>, 2019.

-
- [270] C. Wohlfarth. *Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*. Springer, supplement to volume iv/24 edition, 2016. doi: 10.1007/978-3-662-48336-7.
- [271] M. Li, I. Katsouras, C. Piliego, G. Glasser, I. Lieberwirth, P. W. M. Blom, and D. M. de Leeuw. Controlling the microstructure of poly(vinylidene-fluoride) (PVDF) thin films for microelectronics. *J. Mater. Chem. C*, 1:7695–7702, 2013. doi: 10.1039/c3tc31774a.
- [272] H. S. Dehsari, J. J. Michels, and K. Asadi. Processing of ferroelectric polymers for microelectronics: from morphological analysis to functional devices. *J. Mater. Chem. C*, 5: 10490–10497, 2017. doi: 10.1039/C7TC01495C.
- [273] Y. Ma, W. Hu, and G. Reiter. Lamellar Crystal Orientations Biased by Crystallization Kinetics in Polymer Thin Films. *Macromolecules*, 39:5159–5164, 2006. doi: 10.1021/ma060798s.
- [274] M. Bai, M. Poulsen, and S. Ducharme. Effects of annealing conditions on ferroelectric nanomesa self-assembly. *J. Phys.- Condens. Mat.*, 18:7383–7392, 2006. doi: 10.1088/0953-8984/18/31/030.
- [275] F. Bargain, P. Panine, F. D. Dos Santos, and S. Tencé-Girault. From solvent-cast to annealed and poled poly(VDF-co-TrFE) films: New insights on the defective ferroelectric phase. *Polymer*, 105, 2016. doi: 10.1016/j.polymer.2016.10.010.
- [276] D. Singh, A. Garg, and Deepak. Cooling rate controlled microstructure evolution and reduced coercivity in P(VDF-TrFE) devices for memory applications. *Org. Electron.*, 15: 82–90, 2014. doi: 10.1016/j.orgel.2013.10.024.
- [277] Y. Liang, M. Zheng, K. H. Park, and H. S. Lee. Thickness-dependent crystal orientation in poly(trimethylene 2,6-naphthalate) films studied with GIWAXD and RA-FTIR methods. *Polymer*, 49(7):1961 – 1967, 2008. doi: 10.1016/j.polymer.2008.02.012.
- [278] N. Ning, S. Fu, W. Zhang, F. Chen, K. Wang, H. deng, Q. Zhang, and Q. Fu. Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization. *Prog. Polym. Sci.*, 37:1425–1455, 2012. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.12.005.
- [279] N. Billon, C. Magnet, J. M. Haudin, and D. Lefebvre. Transcrystallinity effects in thin polymer films. Experimental and theoretical approach. *Colloid. Polym. Sci.*, 272:633–654, 1994. doi: DOI:10.1007/BF00659278.
- [280] O. Mellbring, S. Kihlman Øiseth, A. Krozer, J. Lausmaa, and T. Hjertberg. Spin Coating and Characterization of Thin High-Density Polyethylene Films. *Macromolecules*, 34(21): 7496–7503, 2001. doi: 10.1021/ma000094x.
- [281] P. Yang and Y. Han. Crystal Growth Transition from Flat-On to Edge-On Induced by Solvent Evaporation in Ultrathin Films of Polystyrene-b-Poly(ethylene oxide). *Langmuir*, 25(17):9960–9968, 2009. doi: 10.1021/la901108p.
- [282] S. Chandran, J. Baschnagel, D. Cangialosi, K. Fukao, E. Glynos, L. M. C. Janssen, M. Müller, M. Muthukumar, U. Steiner, J. Xu, S. Napolitano, and G. Reiter. Processing Pathways Decide Polymer Properties at the Molecular Level. *Macromolecules*, 52(19):7146–7156, 2019. doi: 10.1021/acs.macromol.9b01195.

- [283] L.O Faria and R.L Moreira. Structural and kinetic transitions in P(VDF-TrFE)/PMMA blends. *Polymer*, 40(16):4465 – 4471, 1999. doi: 10.1016/S0032-3861(98)00686-7.
- [284] Y. Li, C. Zhang, Z. Li, P. Gu, Z. Wang, H. Li, J. Lu, and Q. Zhang. Controlled deposition of large-area and highly-ordered thin films: effect of dip-coating-induced morphological evolution on resistive memory performance. *J. Mater. Chem. C*, 7:3512–3521, 2019. doi: 10.1039/C9TC00431A.
- [285] T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke, and B. Strehmel. *Lehrbuch der Lacktechnologie - 5., vollständig überarbeitete Auflage*. Vincentz Network, 2017. ISBN 978-3-74860-022-0. doi: 10.1515/9783748600220.
- [286] ISO Central Secretary. Beschichtungsstoffe - bestimmung der Kratzbeständigkeit - Teil 1: Verfahren mit konstanter last. Standard DIN EN ISO 1518-1:2019, DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB), 2019.
- [287] H. Dzinun, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, M. H. Puteh, M. A. Rahman, and J. Jaafar. Stability study of PVDF/TiO₂ dual layer hollow fibre membranes under long-term UV irradiation exposure. *J. Water Process Eng.*, 15:78 – 82, 2017. ISSN 2214-7144. doi: 10.1016/j.jwpe.2016.05.009. Sustainable WaterEngineering.
- [288] S. Jachalke, E. Mehner, H. Stöcker, J. Hanzig, M. Sonntag, T. Weigel, T. Leisegang, and D. C. Meyer. How to measure the pyroelectric coefficient? *Appl. Phys. Rev.*, 4(2):021303, 2017. doi: 10.1063/1.4983118.
- [289] H. Koivuluoto, C. Stenroos, M. Kymälähti, M. Apostol, J. Kiilakoski, and P. Vuoristo. Anti-icing Behavior of Thermally Sprayed Polymer Coatings. *J. Therm. Spray. Tech.*, 26: 150–160, 2017. doi: 10.1007/s11666-016-0501-x.
- [290] Subcommittee SC 9 Technical Committee ISO/TC 35. Paints and varnishes - Coating systems for wind-turbine rotor blades - Part 4: Determination and evaluation of ice adhesion in combination with rain erosion. Standard ISO/PWI TS 19392-4:2018, ISO International Organization for Standardization, 2018.
- [291] K. Saito, S. Miyata, T. T. Wang, Y. S. Jo, and R. Chujo. Ferroelectric Properties of a Copolymer of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene Blended with Poly(methyl methacrylate). *Macromolecules*, 19(9):2450 – 2452, 1986.
- [292] E. Mehner, S. Jachalke, J. Hanzig, T. Leisegang, H. Stöcker, and D. C. Meyer. Anomalous ferroelectricity in $P(VDF_{70}-TrFE_{30})$. *Ferroelectrics*, 510(1):132–151, 2017. doi: 10.1080/00150193.2017.1328249.
- [293] R. Sprycha. Electrical double layer at alumina/electrolyte interface: I. Surface charge and zeta potential. *J. Colloid Interface Sci.*, 127(1):1 – 11, 1989. doi: 10.1016/0021-9797(89)90002-7.
- [294] M. A. Brown, Z. Abbas, A. Kleibert, R. G. Green, A. Goel, S. May, and T. M. Squires. Determination of Surface Potential and Electrical Double-Layer Structure at the Aqueous Electrolyte-Nanoparticle Interface. *Phys. Rev. X*, 6(1):011007, 2016.

-
- [295] C. Tournassat, S. Grangeon, P. Leroy, and E. Giffaut. Modeling specific pH dependent sorption of divalent metals on montmorillonite surfaces. A review of pitfalls, recent achievements and current challenges. *Am. J. Sci.*, 313(5):395–451, 2013. doi: 10.2475/05.2013.01.
- [296] M. Druchok and M. Holovko. Structural changes in water exposed to electric fields: A molecular dynamics study. *J. Mol. Liq.*, 212:969 – 975, 2015. doi: 10.1016/j.molliq.2015.03.032.
- [297] Y. Peleg, A. Yoffe, D. Ehre, M. Lahav, and I. Lubomirsky. The Role of the Electric Field in Electrofreezing. *J. Phys. Chem. C*, 123(50):30443–30446, 2019. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b09399.
- [298] J. Y. Yan and G. N. Patey. Heterogeneous Ice Nucleation Induced by Electric Fields. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2(20):2555–2559, 2011. doi: 10.1021/jz201113m.
- [299] S. Apelt, S. Höhne, P. Uhlmann, and U. Bergmann. Heterogeneous freezing on pyroelectric poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) thin films. *Surf. Interface Anal.*, 2020. doi: 10.1002/sia.6778.
- [300] H.-J. Butt, M. B. Untch, A. Golriz, S. A. Pihan, and R. Berger. Electric-field-induced condensation: An extension of the Kelvin equation. *Phys. Rev. E*, 83:061604, 2011. doi: 10.1103/PhysRevE.83.061604.
- [301] G. Bamberg, F. Baur, and M. Krapp. *Statistik*, volume 17. Oldenburgs Verlag, 2012. ISBN 978-3-486-71747-1.
- [302] E. McCafferty and J.P. Wightman. Determination of the Surface Isoelectric Point of Oxide Films on Metals by Contact Angle Titration. *J. Colloid Interface Sci.*, 194(2):344 – 355, 1997. doi: 10.1006/jcis.1997.5138.
- [303] Y. Kudo, M. Shibata, S. Nomura, and N. Ogawa. Application of a pH Electrode Incorporating an Ionic Liquid Salt Bridge to the Measurement of Rainwater Samples. *Anal. Sci.*, 33(6):739–742, 2017. doi: 10.2116/analsci.33.739.
- [304] J. Škvarla, M. Kaňuchová, A. Shchukarev, A. Girová, and I. Brezáni. Cryo-XPS – A new technique for the quantitative analysis of the structure of electric double layer at colloidal particles? *Colloid Surface A*, 586:124234, 2020. doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124234.
- [305] A. Hamelin, L. Doubova, L. Stoicoviciu, and S. Trasatti. The temperature dependence of the double layer parameters of the (111) face of silver. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, 244(1):133 – 145, 1988. doi: 10.1016/0022-0728(88)80101-3.
- [306] J. Reszko-Zygmunt, S. Sokołowski, D. Henderson, and D. Boda. Temperature dependence of the double layer capacitance for the restricted primitive model of an electrolyte solution from a density functional approach. *J. Chem. Phys.*, 122(8):084504, 2005. doi: 10.1063/1.1850453.
- [307] R. J. Charlson and H. Rodhe. Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature*, 295, 1982. doi: 10.1038/295683a0.

- [308] K. Golovin, S. P. R. Kobaku, D. H. Lee, E. T. DiLoreto, J. M. Mabry, and A. Tuteja. Designing durable icephobic surfaces. *Science Advances*, 2, 2016. doi: 10.1126/sciadv.1501496.
- [309] P. Irajizad, A. Al-Bayati, B. Eslami, T. Shafquat, M. Nazari, P. Jafari, V. Kashyap, A. Masoudi, D. Araya, and H. Ghasemi. Stress-localized durable icephobic surfaces. *Mater. Horiz.*, 6:758–766, 2019. doi: 10.1039/C8MH01291A.
- [310] ISO Central Secretary. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an beschichteten und unbeschichteten metallischen Proben - Teil 4. Standard DIN EN ISO 16773-4:2016, International Organization for Standardization, 2016.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Verteilung und Anzahl der Tage mit Raueisgefahr in Europa	2
2.1. Einordnung Pyroelektrika und Richtung der Dipolmomente in einkristal- linen und polykristallinen Ferroelektrika	5
2.2. Ferroelektrische Hysterese und Änderung von $\vec{P}_s$ als Funktion der Tempe- ratur	6
2.3. Kristallographische Achsen in der Einheitszelle von P(VDF-TrFE) sowie Modell der <i>face-on</i> und <i>edge-on</i> Orientierung	9
2.4. GCSG-Modell der elektrochemischen Doppelschicht	12
2.5. Pyroelektrische Hysterese und Wirkung pyroelektrischer Oberflächen in wässrigen Medien mit und ohne Temperaturänderung ΔT	37
3.1. Ablauf des Dip- und Spin-Coating zur Beschichtung der Substrate mit P(VDF-TrFE) gelöst in MEK, THF oder CH, Darstellungen von S. Höhne.	46
3.2. Hochspannungskondensator zur Polarisierung der P(VDF-TrFE) Beschich- tungen während der Abkühlung im Ofen	47
3.3. a) IRRAS-Spektren gemessen bei RT an 140 nm dicken P(VDF-TrFE) Schichten nach SC ($w = 2\%$ in THF auf Al/Si-Substrat), direkt nach dem Beschichten und nach 1 h Wärmebehandlung bei den angegebenen Temperaturen; b) Verstärkung des p-polarisierten Anteils bei IRRAS unter streifendem Einfall $>80^\circ$ aus Guo et al. ^[248]	49
3.4. a) Schaltungen zur Bestimmung der beim Umpolarisieren geflossenen La- dung Q, sowie die Schaltung mit parallelem Widerstand zur Bestimmung des Schaltungsstroms; b) Messanordnung mit auf die Probe gepressten Elektroden.	51
3.5. In dieser Arbeit genutzte Messmethoden zur Bestimmung der eisabweisen- den Eigenschaften von Oberflächen(beschichtungen)	54
3.6. Übersicht gebräuchlicher statistischer Tests, um den zur Fragestellung und Stichprobe passenden statistischen Test auszuwählen.	57
4.1. Schichtdicke der aus MEK, THF und CH abgeschiedenen P(VDF-TrFE)- Schichten nach Spin- und Dip-Coating	59

4.2. Zerkratzte P(VDF-TrFE)-Oberfläche nach dem Eisadhäsionsversuch und Ergebnisse des Zugversuch an PVDF- und P(VDF-TrFE)-Folien	60
4.3. DSC-Kurven des P(VDF-TrFE) Granulat	61
4.4. 1D- und 2D-GIWAXS Ergebnisse als Funktion der Wärmebehandlungstemperatur der P(VDF-TrFE)-Schichten	62
4.5. Ergebnisse der XRR-Messungen an P(VDF-TrFE)-Schichten auf Si und unterschiedliche Schichtmodelle	64
4.6. Ergebnisse der IRRAS-Messungen als Funktion der Wärmebehandlung von P(VDF-TrFE)-Schichten	66
4.7. IRRAS-Ergebnisse an Spin- und Dip-Coating P(VDF-TrFE)-Schichten . .	69
4.8. Ergebnisse der IRRAS-Messung an P(VDF-TrFE)-Schichten als Funktion der Schichtdicke	70
4.9. Ferroelektrische Hysterese einer P(VDF-TrFE) PIEZOTECH-Folie im Vergleich zu einer Spin-Coating Probe	71
4.10. Ferroelektrische Hysterese und Stromsignal einer 1 µm dicken P(VDF-TrFE)-Schicht	72
4.11. AFM-Bilder von 140 nm P(VDF-TrFE) Spin-Coating Schichten getempert bei verschiedenen Temperaturen	73
4.12. AFM-Bilder von P(VDF-TrFE) Spin-Coating Schichten verschiedener Schichtdicke	74
4.13. AFM-Bilder von 35 nm P(VDF-TrFE) Spin-Coating Schichten getempert bei verschiedenen Temperaturen	75
4.14. AFM-Bilder von 130 nm P(VDF-TrFE) Dip-Coating Schichten getempert bei verschiedenen Temperaturen	76
4.15. AFM-Bilder von 50 nm P(VDF-TrFE) Dip-Coating Schichten getempert bei verschiedenen Temperaturen	77
4.16. Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung an P(VDF-TrFE) Folien und Beschichtungen	78
4.17. Einzel- und aggregierte Werte der erreichbaren Gefrierverzögerung von Wasser auf P(VDF-TrFE)-Schichten aus CH	80
4.18. Ergebnisse der Vereisungsmessungen an kommerziellen PIEZOTECH-Folien	81
4.19. Parameter ohne signifikanten Einfluss auf die erreichbare Gefrierverzögerung	83
4.20. Parameter mit signifikantem Einfluss auf die erreichbare Gefrierverzögerung	87
4.21. Eisadhäsion auf beschichteten und unbeschichteten Al- und WRF-Substraten	90
4.22. Oberflächentopographie im Lichtmikroskop (100x) und im Rasterelektronenmikroskop (2000x) auf Enercon-WRF-Proben (Polyurethan-Lackbeschichtung (PU) auf Füllgrund auf glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK))	92
4.23. Änderung des Fortschreitewinkels als Funktion der Zeit seit dem letzten Polierschritt und pH-abhängiger Kontaktwinkel auf Al	93

4.24. Einfluss der Ionenstärke und des pH-Wertes auf die erreichbare Gefrier- verzögerung	95
4.25. Verteilungsfunktionen der Einfriertemperaturen auf Al-Substraten	97
4.26. Eisadhäsion auf Al in Abhängigkeit des pH-Wertes der Messlösung	99
5.1. Mögliche Korrelationen der Schichtdicken nach dem Dip- und Spin-Coating aus MEK, THF und CH mit verschiedenen Lösungsmiteileigenschaften	102
5.2. Ergebnisse der Kristallisationsbestimmung mittels 2D-GIWAXS, IRRAS und XRR als Funktion der Temperatur der Wärmebehandlung	104
5.3. Vergleich der Orientierungs- und Rauheitsmaße als Funktion der Wärme- behandlung	105
5.4. Modell einer transkristallin-artigen Grenzschicht nach dem Spin- und Dip- Coating	108
5.5. Einflussfaktoren auf die erreichbare Gefrierverzögerung	116
5.6. Modell der P(VDF-TrFE)-Oberfläche nach Zulegen von LEG1	118
5.7. Verlauf des pyroelektrischen Koeffizienten als Funktion der Temperatur gemessen von Mehner et al. [292]	121
5.8. Einflussfaktoren auf die Eisadhäsion	131
B.1. Typischer Ablauf des heterogenen Vereisens eines 3 ml Tropfens auf einer Metalloberfläche mit einer Abkühl- und Aufheizrate von 10 K min^{-1} . Die flüssige Phase ist mit PS-Partikeln versetzt, um Strömungen sichtbar zu machen.	xiii
B.2. AFM Höhen- und Phasenbild der mit $1 \mu\text{m}$ -Diamantsuspension polierten Aluminium- und Stahlsubstrate; gemessen bei RT.	xviii
B.3. AFM Höhenbilder der Ober- und Unterseite der kommerziell erworbenen P(VDF-TrFE) Folie (Dicke $9 \mu\text{m}$); gemessen bei RT.	xviii
B.4. Spin-Coating P(VDF-TrFE)-Schichten auf verschiedenen Substraten (Si- Wafer, Si/Al, polierte Al-, Cu- und Stahlbleche) mit einer Schichtdicke von 130 nm aus $w = 2\%$ P(VDF-TrFE) in MEK nach einer Wärmebehandlung für 1 h bei 130°C ; gemessen bei RT.	xviii
B.5. Beispiele für Kraft- und Wegkurven bei der Eisadhäsionsmessung.	xix

Tabellenverzeichnis

2.1. Pyroelektrische Werkstoffe und ihre Kennwerte ^[16,19]	7
2.2. Einflussfaktoren auf die erreichbare Gefrierverzögerung	22
2.3. Einflussfaktoren auf die Eisadhäsion von Oberflächenbeschichtungen	31
3.1. Auflistung der IR-aktiven Bande in P(VDF-TrFE) (70:30), der beitra- genden Molekülschwingungen und Übergangsdipolmomente (DTM) in der Einheitszelle ^[32,33,249]	50
4.1. Mittels 2D-GIWAXS ermittelte Kristallinität und relative Orientierung in Abhängigkeit der Wärmebehandlungstemperatur	63
4.2. Zusammenfassung der XRR Fit-Parameter dünner P(VDF-TrFE)-Schichten	65
4.3. Vergleich der AFM, XRR und Ellipsometrie-Ergebnisse für P(VDF-TrFE) Schichten	65
4.4. Erreichbare Gefrierverzögerung auf unterschiedlich polarisierten PIEZOTECH- Folien	82
4.5. Ergebnisse der statistischen Tests zur erreichbaren Gefrierverzögerung ver- gleichend an PVDF- und P(VDF-TrFE) PIEZOTECH-Folien	82
4.6. Geschätzte Parameter der 3 möglichen Verteilungen	98
5.1. Anforderungsprofil für Anti-Eis-Beschichtungen	110
B.1. Zusammensetzung von konzentriertem künstlichen Regenwasser	xv

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

2Θ	Einfallswinkel bei der Röntgenstreuung
α	Signifikanzniveau beim statistischen Testen
*	Signifikanzwert $p < 0,05$, signifikantes Testergebnis
**	Signifikanzwert $p < 0,01$, hoch signifikantes Testergebnis
***	Signifikanzwert $p < 0,001$, höchst signifikantes Testergebnis
$\bar{x}$	arithmetischer Mittelwert
ΔG	Änderung der freien Enthalpie (<i>Gibbs</i> -Energie)
ΔT	Änderung der Temperatur
ϵ_0	elektrische Feldkonstante $\epsilon_0 = 8,854\,187\,812\,8 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
ϵ_r	stoffabhängige relative Permittivität, alt auch Dielektrizitätskonstante
η	Viskosität der Beschichtungslösung
γ	Grenzflächenenergie zwischen zwei Phasen, bei Flüssigkeiten auch als Oberflächenspannung bezeichnet
γ_{EM}	Euler-Mascheroni-Konstante (0,577 215)
κ	Exponent in der Gleichung des elektrischen Potential einer geladenen Platte in der EDL
λ	Wellenlänge elektromagnetischer Strahlung
λ_D	<i>Debye</i> -Länge, Dicke der diffusen Doppelschicht in der EDL
μ	Erwartungswert
μ_c	chemisches Potential
ω	Winkelgeschwindigkeit
ψ	elektrisches Potential einer geladenen Platte/Oberfläche in einer Flüssigkeit
$\rho(\psi)$	Raumladungsdichte an einer ebenen Platte
ρ	Dichte
σ	Varianz
σ_o	Oberflächenladung

τ_{ad}	Adhäsionsspannung von Eis auf Oberflächen
Θ	Kontaktwinkel
Θ_a	Meniskuswinkel zwischen dem Wassergleitfilm QLL und dem Substrat
Θ_i	Meniskuswinkel zwischen dem Wassergleitfilm QLL und Eis
Θ_{adv}	Fortschreitewinkel (advancing contact angle)
Θ_{rec}	Rückzugswinkel (receding contact angle)
$\vec{\mu} \parallel \vec{c}$	Übergangsdipolmoment der IR-aktiven Molekülschwingung liegt parallel zur $\vec{c}$ -Achse der kristallographischen Einheitszelle
$\vec{\mu}$	Übergangsdipolmoment, DTM
$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	Orthogonale Richtungen in der kristallographischen Einheitszelle
$\vec{p}$	pyroelektrischer Koeffizient in $\mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$
$\vec{P}_s$	spontane Polarisierung, richtungsabhängige Summe der Dipolmomente pro Einheitsvolumen in C m^{-2}
ζ	Zetapotential, elektrisches Potential an der Abscherschicht in der EDL wenn der Elektrolyt relativ zur Festkörperoberfläche bewegt wird
b	Molalität, Stoffmenge eines gelösten Stoffs bezogen auf die Masse des Lösungsmittels in mol
C	Kapazität eines Kondensators
c_i	Stoffmengenkonzentration bezogen auf das Gesamtvolumen in mol l^{-1} , z.B. Konzentration der Ionen i-ter Sorte im Elektrolyt
d	Schichtdicke, Luftspaltdicke
E	elektrische Feldstärke
e	Elementarladung $e = 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
E_c	Koerzitivfeldstärke, notwendige elektrische Feldstärke zur Umpolarisation ferroelektrischer Materialien
f_i	Anteil der Bande i von der Summe der 6 Hauptbandenhöhen im P(VDF-TrFE) IRRAS-Spektrum
G_{Eis}	freie Enthalpie von Eis
G_{Wasser}	freie Enthalpie von Wasser
H	Dicke des Wassergleitfilms QLL
h_i	senkrechter Abstand zwischen dem höchsten Punkt der Bande (IRRAS) und der Verbindungslinie der benachbarten Minima
h_j	relative Häufigkeit einer Merkmalsausprägung in einer Stichprobe

I	Ionenstärke einer Elektrolytlösung
i	Stromdichte
k_B	Boltzmann-Konstante $k_B = 1,380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
k_{med}	Wellenzahl
MVD	mittlerer Durchmesser eines auf eine Oberfläche auftreffenden Tropfens
n	Stichprobenumfang
N_A	Avogadrokonstante $N_A = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
n_{med}	Brechungsindex
n_{Stoff}	Stoffmenge, Molmenge in mol
O_{rel}	relative Orientierung, bestimmt mittels 2D-GIWAXS
p	Signifikanzwert, Evidenzmaß für die Glaubwürdigkeit der Nullhypothese
P_s	spontane Polarisierung ferroelektrischer Materialien
pH_{IEP}	Isoelektrischer Punkt, materialspezifischer pH-Wert bei dem das ζ -Potential einer Oberfläche gleich Null wird sowie unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit
pH_{pzc}	Nullladungspotential, materialspezifischer pH-Wert bei dem sich auf einer Festkörperoberfläche keinerlei freie Überschussladungen befinden
Q	elektrische Ladung, Ladungsmenge
r, r^*	(kritischer) Keimradius/ Keimgröße, muss überschritten werden damit gebildete Keime wachstumsfähig werden
R	Bestimmtheitsmaß der Korrelationsanalyse
R_a	Mittenrauwert einer Oberfläche
R_{Sm}	mittlerer Abstand zwischen Rauheitsspitzen auf einer Oberfläche
s^2	empirische Standardabweichung
T	Temperatur
t	Zeit
T_a	Umgebungstemperatur
T_c	Curietemperatur, Phasenübergang zwischen der para- und ferroelektrischen Phase
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
t_n	Vereisungsdauer, mittlere Dauer bis ein Tropfen gefriert, nachdem er mit einer Oberfläche konstanter Unterkühlung in Kontakt gekommen ist
$T_{0.01}$	Temperatur bei der 1% der Tropfen einer Stichprobe gefroren sind
$T_{0.1}$	Temperatur bei der 10% der Tropfen einer Stichprobe gefroren sind

$T_{0.5}$	Mediantemperatur, Temperatur bei der mindestens 50% der Tropfen einer Stichprobe gefroren sind
$T_{0.9}$	Temperatur bei der 90% der Tropfen einer Stichprobe gefroren sind
t_{so}	spin-off Zeit beim Spin-Coating
U_0	Betrag der maximal angelegten elektrischen Spannung bei der Polarisierung
U_a	äußere elektrische Spannung während der Polarisierung
V	Ausziehgeschwindigkeit beim Dip-Coating
V_A	Aufprallgeschwindigkeit von Tropfen auf einer Oberfläche
W_A	Adhäsionsarbeit
w_i	Masseanteil der Mischungs- /Polymerkomponente
$x_{0.5}$	Medianwert
z^+, z^-	Bezeichnung der nach der Polarisierung positiv, bzw. negativ geladenen Oberfläche bei ferroelektrischen und pyroelektrischen Materialien
z_i	Ladungszahl (der Ionen in einer Elektrolytlösung)
Al/Si	Aluminiumbedampfter Siliziumwafer
A	Abkürzung für P(VDF-TrFE)
Abb.	Abbildung
ACCRF	Accumulation Reduction Factor, Kenngröße zur Bestimmung der Eisansammlung im Vergleich zu einer Al-Referenzfläche
AFM	Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
AFP	Anti-Freezing-Protein
Anh.	Anhang
ANOVA	Varianzanalyse (analysis of variance)
ARF	Adhesion Reduction Factor, Kenngröße zur Bestimmung der Eisadhäsion im Vergleich zu einer Al-Referenzfläche
B	Abkürzung für PVDF
BFO	Bismutferrit BiFeO_3
BT	Bariumtitanat BaTiO_3
CAH	auch $\Delta\Theta$, Kontaktwinkelhysterese (contact angle hysteresis)
CAT	Centrifuge Adhesion Test, Abschleudertest zur Bestimmung der Eisadhäsion
CGM	Charge Gradient Microscopy
CH	Cyclohexanon
Chi-Quadrat-Test	χ^2 -Test, Chi-Quadrat-Anpassungs- oder Verteilungstest

DC	Dip-Coating, Tauchbeschichtung
dead-layer	dünne Grenzschicht des Ferroelektrikums an der Elektrodengrenzfläche mit veränderten Eigenschaften
DFT	Dichtefunktionaltheorie zur Berechnung von Bindungslängen und -energien von Molekülen und Festkörpern
DNA	Desoxyribonukleinsäure (deoxyribonucleic acid)
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry)
DTM	μ , Übergangsdipolmoment (transition dipole moment)
DWD	Deutscher Wetterdienst
edge-on	Orientierung von Polymerketten bevorzugt parallel zum Substrat
EDL	Elektrochemische Doppelschicht (electric/electrochemical double layer)
ESEM	Rasterelektronenmikroskopie bei geringerem Vakuum (environmental scanning electron microscopy)
face-on	Orientierung von Polymerketten bevorzugt senkrecht zum Substrat
FETFs	ferroelektrische Dünnschichten (ferroelectric thin films)
FWHM	Halbwertsbreite (full width at half maximum)
GCSG	Gouy-Chapman-Stern-Grahame Modell der elektrochemischen Doppelschicht
GFK	glasfaserverstärkter Kunststoff
GIWAXS	Röntgen-Weitwinkelstreuung unter streifendem Einfall (grazing-incidence wide-angle X-ray scattering)
Gl.	Gleichung
H-Test	Kruskal-Wallis-H-Test, verteilungsfreier Hypothesentest für mehrere Stichproben
IfWW	Institut für Werkstoffwissenschaft an der Technischen Universität Dresden
INAs	Fremdkeime bei der heterogenen Vereisung (ice nucleating agents)
IPF	Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V.
IQR	Interquartilsabstand (inter quartile range)
IR	Infrarotstrahlung, Frequenzbereich unterhalb des sichtbaren Lichts
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
Kap.	Kapitel
KWH	Kontaktwinkelhysterese
LEG1	P(MMA ₈₇ -b-[MMA ₆₂ -co-PEGMA(22) ₁₂]) Legierungspolymer, entwickelt von S. Höhne
LM	Lösungsmittel

LN	Lithiumniobat LiNbO_3
LT	Lithiumtantalat LiTaO_3
MEK	Methylethylketon, 2-Butanon
Milli-Q Wasser	Reinstwasser vom Typ I, spezifischer Widerstand $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ bei 25°C und $<5 \text{ ppm}$ organischer Gesamtkohlenstoff (TOC)
NAP-XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie unter Nicht-Vakuum-Bedingungen (near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy)
o.F.	ohne Feld
or.	Folien in Originalpolarisierung
P(VDF-TrFE)	Poly(Vinylidenfluorid-co-Trifluorethylen)
p-pol.	parallel polarisiert, reflektierte elektromagnetische Welle schwingt parallel in der Ebene, die von der ein- und auslaufenden Welle aufgespannt wird.
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyethylen
PFM	Piezoresponse Force Microscopy
pH	pH-Wert, Gegenzahl des dekadischen Logarithmus (Zehnerlogarithmus) der Wasserstoffionen-Aktivität
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon
PU	Polyurethan
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$
QLL	Wassergleitfilm in der Grenzfläche Eis-Substrat (quasi-liquid-layer), auch als Grenzflächengleitschicht oder liquid-like-layer (LLL) bezeichnet
R	Rückseite
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
s-pol.	senkrecht polarisiert, reflektierte elektromagnetische Welle schwingt senkrecht zur Ebene, die von der ein- und auslaufenden Welle aufgespannt wird.
SBN	Strontiumbariumniobat $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$
SC	Spin-Coating, Schleuderbeschichtung
SFG	Summenfrequenz(schwingungs)spektroskopie (sum frequency generation)
SLIPS	Schmiermittelgefüllte poröse Oberflächen (slippery liquid-infused porous surfaces)

SPM	Rastersondenmikroskopie
t-Test	Student's t-Test, paarweiser Hypothesentest mit t-verteilter Testprüfgröße
Tab.	Tabelle
TGS	Triglycinsulfat $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}$
TGTG'	trans gauche Phase (α -PVDF)
THF	Tetrahydrofuran
TOC	Summe des organischen Kohlenstoffs in einer Probe (total organic carbon)
TrFE	Trifluorethylen
TTTT	all trans Phase (β -PVDF)
U-Test	Mann-Whitney-U-Test, paarweiser verteilungsfreier Hypothesentest
um.	Folien im umpolarisierten Zustand
V	Vorderseite
VIPS	durch Wasserdampf verursachte Phasenseparation während der Polymerbeschichtung (vapour induced phase separation)
WRF	Windradflügel, Rotorblatt einer Windenergieanlage
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRR	Röntgenreflektometrie (X-ray reflectivity)
z-cut, y-cut, x-cut	Schneidrichtung ferroelektrischer Einkristalle in Abhängigkeit ihrer Polarisationsrichtung

A. Veröffentlichungen

Liste der während der Promotionszeit entstandenen Veröffentlichungen:

S. Apelt, Y. Zhang, J. H. Zhu, C. Leyens. Electrodeposition of Co-Mn₃O₄ composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 280, 208-215, 2015.

doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.09.011.

D. Spitzner, U. Bergmann, **S. Apelt**, R. A. Boucher, H.-P. Wiesmann. Reversible Switching of Icing Properties on Pyroelectric Polyvinylidene Fluoride Thin Film Coatings. *Coatings*, 5(4), 724-736, 2015. doi: 10.3390/coatings5040724.

P. Goldberg, **S. Apelt**, D. Spitzner, R. A. Boucher, E. Mehner, H. Stöcker, D. C. Meyer, A. Benke, U. Bergmann. Icing temperature measurements of water on pyroelectric single crystals: Impact of experimental methods on the degree of supercooling. *Cold Region Science and Technology*, 151(53), 53-63, 2018. doi: 10.1016/j.coldregions.2018.02.008.

N. B. Khojasteh, **S. Apelt**, U. Bergmann, S. Facsko, R. Heller. Revealing the formation dynamics of the electric double layer by means of in-situ Rutherford backscattering spectrometry. *Review of Scientific Instruments*, 90, 085107, 2019. doi: 10.1063/1.5100216.

S. Apelt, S. Höhne, P. Uhlmann, U. Bergmann. Heterogeneous freezing on pyroelectric poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) thin films. *Surface and Interface Analysis*, ECASIA SPECIAL ISSUE PAPER, 2020. doi: 10.1002/sia.6778

U. Bergmann, **S. Apelt**, N. B. Khojasteh, R. Heller. Solid-Liquid Interface Analysis with in-situ Rutherford Backscattering and Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Surface and Interface Analysis*, ECASIA SPECIAL ISSUE PAPER, 2020. doi: 10.1002/sia.6835

Veröffentlichungen, die sich noch in Bearbeitung befinden:

S. Apelt, S. Höhne, E. Mehner, C. Böhm, R. Sommerschuh, M. Malanin, K.-J. Eichhorn, D. Jehnichen, P. Uhlmann, U. Bergmann. Crystal Growth in Poly(Vinylidene Fluoride-co-Trifluoroethylene) Thin Films after Dip- and Spin-Coating. *Macromolecular Materials and Engineering*

S. Apelt, P. Goldberg, W. Kuhlisch, U. Bergmann. A novel parameter to characterize ice-phobic surfaces based on extreme-value statistics. *Coatings*

B. Anhang

B.1. Üblicher Ablauf der Tropfenvereisung

Die heterogene Vereisung von Wassertropfen auf Oberflächen folgt einem charakteristischen Ablauf, der sich in verschiedene Stadien einteilen lässt. Zunächst kommt es nach einer gewissen Unterkühlung zur heterogenen Eiskeimbildung, an die sich das Wachstum der Eisfront durch den gesamten Tropfen anschliesst. In Abbildung B.1 sind Aufnahmen eines von S. Anders und R. A. Boucher im *Helmholtz-Zentrum Dresden Rossendorf* (HZ-DR) durchgeführten Versuches gezeigt, bei dem mittels im Wasser dispergierter feiner Polymerpartikel die Strömung im Wassertropfen während des Einfrierens sowie Auftauens beobachtet werden kann. Hierfür wurden Tropfen mit 3 cm Durchmesser auf dem LINKAM-Kühltisch positioniert und während der Abkühlung mit konstanter Abkühlrate unter Beleuchtung mit einem Lichtschnitt durch den Tropfen von der Seite gefilmt. Während der Abkühlung kommt es trotz des Temperaturgradienten zwischen Kühltisch und Umgebungstemperatur kaum zu einer Strömung im Tropfen.

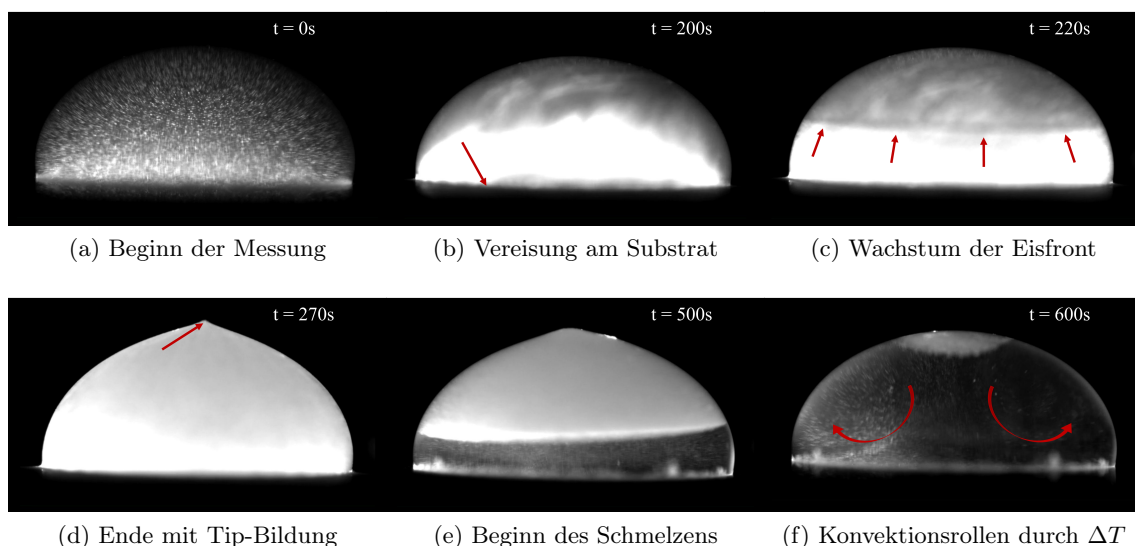


Abbildung B.1.: Typischer Ablauf des heterogenen Vereisens eines 3 ml Tropfens auf einer Metalloberfläche mit einer Abkühl- und Aufheizrate von 10 K min^{-1} . Die flüssige Phase ist mit PS-Partikeln versetzt, um Strömungen sichtbar zu machen.

Nach einer gewissen Unterkühlung um mehrere Kelvin unterhalb von 0°C wird ein erster Keim wachstumsfähig und es kommt zur heterogenen Eiskeimbildung und damit zu einem schlagartigen Wechsel der Beleuchtungsverhältnisse im Tropfen (Vergleich $t = 0\text{ s}$ und $t = 200\text{ s}$). Die zuvor glatte und gut reflektierende metallische Oberfläche überzieht sich innerhalb von wenigen ms nach der Keimbildung komplett mit einem dünnen Eisfilm, welcher eine diffuse Reflektion des einfallenden Lichtes bewirkt. Im Anschluss hieran kommt es zum Wachstum dieser Eisfront ausgehend vom Substrat parallel zur Substratoberfläche ($t = 220\text{ s}$). Dieser Vorgang ist im Vergleich zur Bildung des ersten Eisfilms deutlich langsamer und die Geschwindigkeit stark abhängig von der Wärmeleitfähigkeit des Substrates, der umgebenden Atmosphäre sowie des gebildeten Eises. Zudem kann man beobachten, dass sich an der Wachstumsfront Gasblasen bilden. Der zuvor im Wasser gelöste Sauerstoff wird bei einer sich langsam bewegenden Eisfront nicht in das wachsende Eis eingeschlossen, sondern steigt in feinen Blasen von der Eis-Wasser-Grenzfläche auf. Am Ende des Einfriervorgangs bildet sich durch die Volumenzunahme von Eis im Vergleich zu Wasser die charakteristische Spitze (Tip) aus ($t = 270\text{ s}$). Während des Auftauens mittels konstanter Heizrate bewegt sich die Abtaufont erneut parallel zum Substrat und es zeigen sich die (durch den Temperaturgradienten ausgelösten) erwarteten Konvektionsrollen, die dank der sich in der flüssigen Phase bewegenden Polymerpartikel ($t = 600\text{ s}$) beobachtet werden können.

B.2. Zusammensetzung von Regenwasser

Die Zusammensetzung von Regenwasser ist der DIN EN ISO 16773-4:2016-02^[310] entnommen (Tabelle B.1) und entspricht dem 50-fach konzentrierten Regen aus dem Küstenbereich der Niederlande. Wenn in der Tabelle nicht anders vermerkt, ist die Löslichkeit der Chemikalien in Wasser so hoch, dass sie vollständig in ihre aufgelisteten Ionen dissoziieren und somit vollständig zur resultierenden Ionenstärke I_c beitragen. Mit Gleichung 2.7 auf Seite 13 ergibt sich für das 50-fach konzentrierte künstliche Regenwasser eine Ionenkonzentration von $2,237 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ und damit für nicht-konzentriertes künstliches Regenwasser eine Ionenkonzentration von $4,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$.

Tabelle B.1.: Zusammensetzung von konzentriertem künstlichen Regenwasser

Chemikalie	Dissoz. Ionen	Molare Masse	c (mg l ⁻¹)	c (mol l ⁻¹)/Ion
Ammoniumchlorid NH ₄ Cl	$\rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$	53,49 g mol ⁻¹	7,23	$1,357 \cdot 10^{-4}$
Ammoniumnitrat NH ₄ NO ₃	$\rightleftharpoons NH_4^+ + NO_3^-$	80,04 g mol ⁻¹	0,85	$0,106 \cdot 10^{-4}$
Ammoniumsulfat (NH ₄) ₂ SO ₄	$\rightleftharpoons 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$	132,14 g mol ⁻¹	15,14	$1,146 \cdot 10^{-4}$
Calciumnitrat Ca(NO ₃) ₂	$\rightleftharpoons Ca^{2+} + 2 NO_3^-$	164,09 g mol ⁻¹	17,71	$1,079 \cdot 10^{-4}$
Eisenchlorid FeCl ₃	$\rightleftharpoons Fe_{aq}^{3+} + 3Cl^-$	162,21 g mol ⁻¹	0,99	$0,061 \cdot 10^{-4}$
Kaliumnitrat KNO ₃	$\rightleftharpoons K^+ + NO_3^-$	101,11 g mol ⁻¹	3,03	$0,300 \cdot 10^{-4}$
Kupfersulfat CuSO ₄	$\rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-}$	159,61 g mol ⁻¹	0,05	$0,003 \cdot 10^{-4}$
Magnesiumchlorid MgCl ₂	$\rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 Cl^-$	95,21 g mol ⁻¹	12,71	$1,335 \cdot 10^{-4}$
Natriumhydrogencarbonat NaHCO ₃	$\rightleftharpoons Na^+ + HCO_3^-$	84,01 g mol ⁻¹	0,17	$0,020 \cdot 10^{-4}$
Natriumchlorid NaCl	$\rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$	58,44 g mol ⁻¹	28,03	$4,796 \cdot 10^{-4}$
Natriumfluorid NaF	$\rightleftharpoons Na^+ + F^-$	41,99 g mol ⁻¹	0,31	$0,074 \cdot 10^{-4}$
Natriumsulfat Na ₂ SO ₄	$\rightleftharpoons 2Na^+ + SO_4^{2-}$	142,04 g mol ⁻¹	19,20	$1,352 \cdot 10^{-4}$
Nickelchlorid NiCl ₂	$\rightleftharpoons Ni^{2+} + 2 Cl^-$	129,62 g mol ⁻¹	0,02	$0,002 \cdot 10^{-4}$
Salpetersäure HNO ₃	$\rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$	63,01 g mol ⁻¹	3,74	$0,594 \cdot 10^{-4}$
Ionenstärke				$22,367 \cdot 10^{-4}$

B.3. Berechnung des Luftspaltes während der Polarisierung

In den Polarisationsversuchen von Spitzner et al. [2] wurden die Beschichtungen über einen Hochspannungskondensator mit einer angelegten Spannung von ± 5 kV beim Abkühlen nach der Wärmebehandlung polarisiert. Hierfür wurden die Beschichtungen ohne Metallisierung zwischen den Elektroden des Kondensators positioniert. Als erste Elektrode dient das metallische Substrat oder ein unter dem Substrat geklemmtes Metallblech, als Gegenelektrode ein mit Kaptonfolie (zur Gewährung der Arbeitssicherheit) geschütztes Metallblech. Die Gegenelektrode wird in möglichst geringem Abstand über der Beschichtung positioniert. Zum Umklappen der Dipole im Pyroelektrikum muss mindestens die Koerzitivfeldstärke erreicht werden, die sich mittels Messungen der ferroelektrischen Hysterese bestimmen lässt. Beim Polarisieren ohne aufgedampfte Metallelektroden im Kondensator fällt ein Teil der Spannung auch über den Luftspalt zwischen der Beschichtung und der Gegenelektrode ab. Der Kondensatoraufbau mit den Dicken $d_{P(VDF-TrFE)}$, $d_{Luftspalt}$ und d_{Kapton} ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Die unterschiedliche Größe der Elektroden kann vernachlässigt werden, da bei einer gedachten Parallelanordnung von drei Kondensatoren (begrenzt durch die senkrechten gestrichelten Linien in Abb. 3.2) an allen Kondensatoren die gleiche Spannung U_{HV} anliegt. Zudem kann der mittlere Teil, in dem sich auch das Metallsubstrat samt Beschichtung befindet, als Reihenschaltung von wiederum drei Kondensatoren gleicher Fläche A betrachtet und dadurch berechnet werden.

$$\frac{1}{C_{ges}} = \frac{1}{C_{P(VDF-TrFE)}} + \frac{1}{C_{Luft}} + \frac{1}{C_{Kapton}} \quad (B.1)$$

$$C_i = \frac{Q}{U_i} = \epsilon_0 \epsilon_{ri} \frac{A}{d_i} \quad (B.2)$$

$$U_i = E_i d_i \quad (B.3)$$

$$U_{ges} = U_{P(VDF-TrFE)} + U_{Luft} + U_{Kapton} = \frac{Q_{ges}}{C_{ges}} \quad (B.4)$$

In diesem Schichtkondensator (Detailausschnitt in Abb. 3.2) schließt sich direkt an die obere Elektrode die P(VDF-TrFE)-Schicht bekannter Dicke $d_{P(VDF-TrFE)}$ und Dielektrizitätskonstante $3 \leq \epsilon_{rP(VDF-TrFE)} \leq 50$ an, dann der Luftspalt unbekannter Dicke d_{Luft} und $\epsilon_{rLuft} = 1,00059$, sowie als Isolation auf der unteren Elektrode eine Schicht Kaptonfolie bekannter Dicke d_{Kapton} und $\epsilon_{rKapton} = 3,7$. Über die folgenden Gleichungen lässt sich die maximale Dicke des Luftspaltes d_{Luft} berechnen, damit über der P(VDF-TrFE)

Beschichtung ausreichend Spannung für die Polarisierung abfällt:

$$U_{P(VDF-TrFE)} = E_c d_{P(VDF-TrFE)} = \frac{Q_{ges}}{C_{P(VDF-TrFE)}} \text{ und damit} \quad (B.5)$$

$$Q_{ges} = C_{P(VDF-TrFE)} E_c d_{P(VDF-TrFE)} \quad (B.6)$$

$$\begin{aligned} &= \epsilon_0 \epsilon_{r_{P(VDF-TrFE)}} \frac{A}{d_{P(VDF-TrFE)}} E_c d_{P(VDF-TrFE)} \\ &= \epsilon_0 \epsilon_{r_{P(VDF-TrFE)}} E_c A = U_{HV} C_{ges} \\ \epsilon_0 \epsilon_{r_{P(VDF-TrFE)}} E_c A &= U_{HV} \left[\frac{1}{C_{P(VDF-TrFE)}} + \frac{1}{C_{Luft}} + \frac{1}{C_{Kapton}} \right]^{-1} \quad (B.7) \\ &= U_{HV} \left[\frac{d_{P(VDF-TrFE)}}{\epsilon_0 \epsilon_{r_{P(VDF-TrFE)}} A} + \frac{d_{Luft}}{\epsilon_0 \epsilon_{r_{Luft}} A} + \frac{d_{Kapton}}{\epsilon_0 \epsilon_{r_{Kapton}} A} \right]^{-1} \\ &= U_{HV} \epsilon_0 A \left[\frac{d_{P(VDF-TrFE)}}{\epsilon_{r_{P(VDF-TrFE)}}} + \frac{d_{Luft}}{\epsilon_{r_{Luft}}} + \frac{d_{Kapton}}{\epsilon_{r_{Kapton}}} \right]^{-1} \end{aligned}$$

Hierdurch lassen sich die in unserer Anordnung nicht bestimmte Fläche A sowie ϵ_0 aus der Gleichung kürzen. Mit der Annahme, dass eine $d_{P(VDF-TrFE)} = 100 \text{ nm}$ dicke P(VDF-TrFE)-Schicht mit der minimalen Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_{r_{Schicht}} = 3$ bei Raumtemperatur polarisiert werden soll und die Kaptonfolie eine Dicke von $d_{Kapton} = 75\,000 \text{ nm}$ hat, ergibt sich der zulässige Luftspalt d_{Luft} zu:

$$\begin{aligned} d_{Luft} &= \left[\frac{U_{HV}}{\epsilon_{r_{P(VDF-TrFE)}} E_c} - \frac{d_{P(VDF-TrFE)}}{\epsilon_{r_{P(VDF-TrFE)}}} - \frac{d_{Kapton}}{\epsilon_{r_{Kapton}}} \right] \epsilon_{r_{Luft}} \\ &= \left[\frac{10\,000 \text{ V}}{3 \cdot 0,04 \text{ V nm}^{-1}} - \frac{100 \text{ nm}}{3} - \frac{75\,000 \text{ nm}}{3,7} \right] \cdot 1,00059 \\ &= 63\,029,73 \text{ nm} = 63,03 \mu\text{m} \quad (B.8) \end{aligned}$$

Für die Bestimmung dieser Luftspaltdicke wurde bereits mit der minimalen Dicke der kommerziell erhältlichen Kaptonfolien gerechnet, zudem steigt die Dielektrizitätskonstante von P(VDF-TrFE) mit zunehmender Temperatur kurz unterhalb der Curietemperatur T_c auf Werte von bis zu $\epsilon_{r_{P(VDF-TrFE)}} = 50$ an und auch das Koerzitivfeld E_c steigt eigentlich mit abnehmender Dicke der P(VDF-TrFE)-Schicht^[15]. Diese Änderungen würden alle zu einer kleineren Breite des Luftspalts führen, der errechnete Wert stellt somit bereits die maximal erlaubte Luftspaltdicke bei optimaler Anordnung und Annahmen dar.

B.4. Zusätzliche Abbildungen

In Abbildung B.2 sind die mittels AFM aufgenommenen Oberflächen der polierten Al- und Stahlschubstrat dargestellt. Beide Oberflächen zeigen feine Schleifriefen in der Größenordnung einiger nm und Tiefen von weniger als 40 nm welche sich durch Polymerbe-

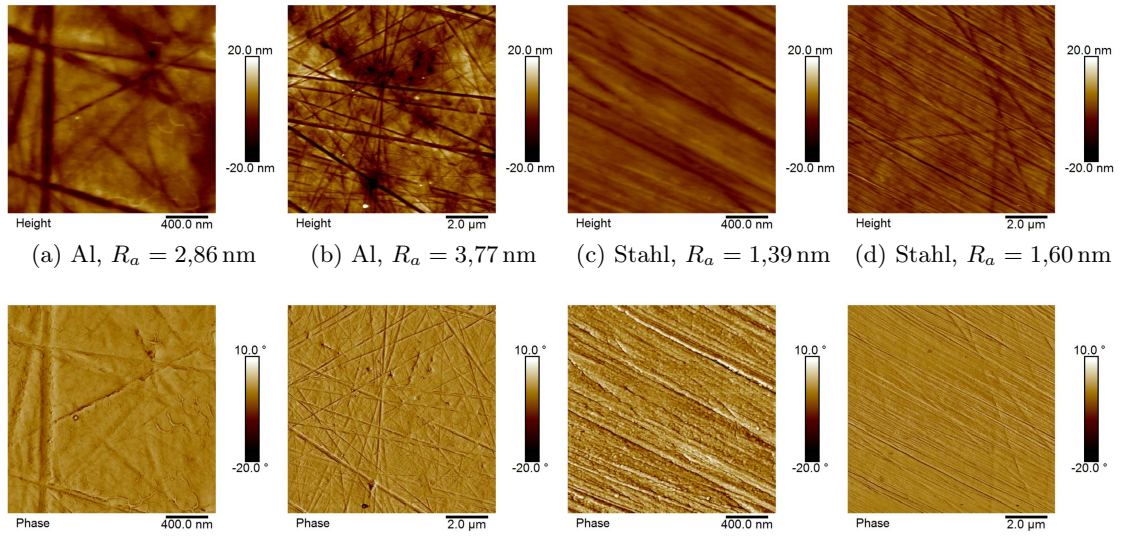


Abbildung B.2.: AFM Höhen- und Phasenbild der mit 1 µm-Diamantsuspension polierten Aluminium- und Stahlsubstrate; gemessen bei RT.

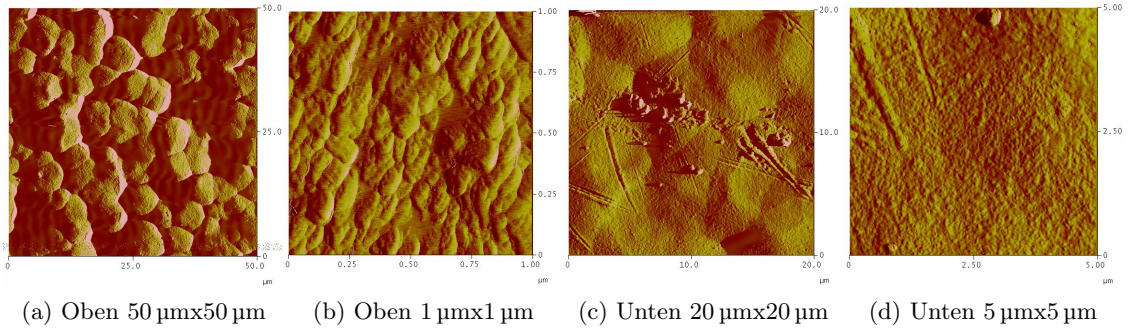


Abbildung B.3.: AFM Höhenbilder der Ober- und Unterseite der kommerziell erworbenen P(VDF-TrFE) Folie (Dicke 9 µm); gemessen bei RT.

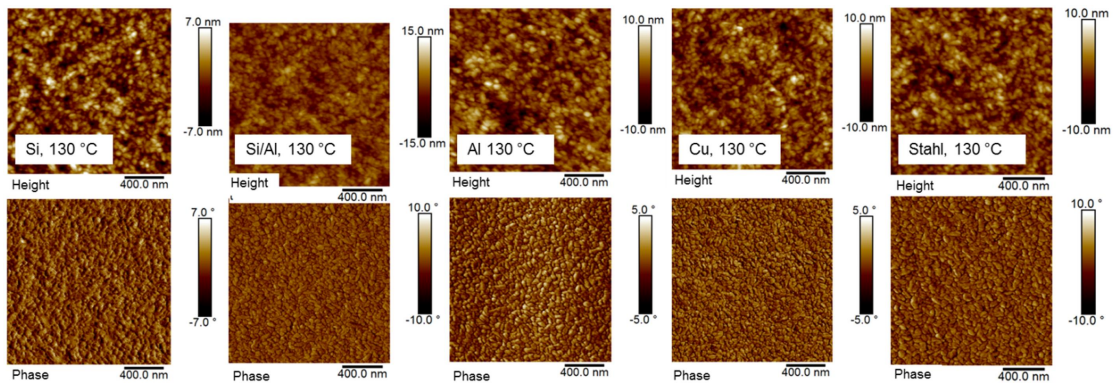


Abbildung B.4.: Spin-Coating P(VDF-TrFE)-Schichten auf verschiedenen Substraten (Si-Wafer, Si/Al, polierte Al-, Cu- und Stahlbleche) mit einer Schichtdicke von 130 nm aus $w = 2\%$ P(VDF-TrFE) in MEK nach einer Wärmebehandlung für 1 h bei 130 °C; gemessen bei RT.

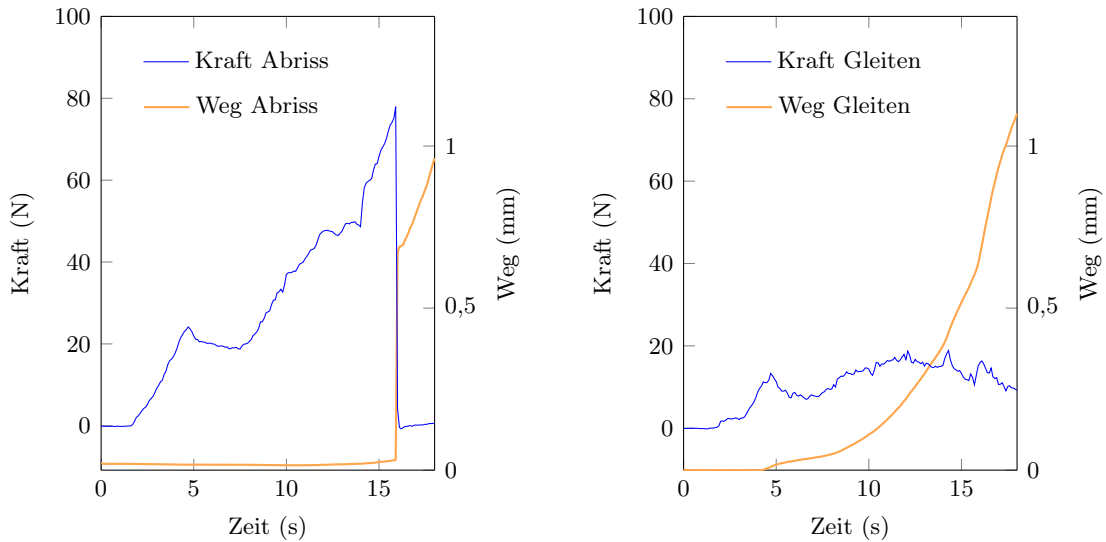


Abbildung B.5.: Beispielhafte Kraft- und Wegkurven für Abriss und Gleiten bei der Eisadhäsionsmessung bei -10°C . Der Abriss trat hierbei bei einer Messung mit reiner $10^{-3}\text{ mol l}^{-1}$ KCl-Lösung auf, das Gleiten bei einer auf $\text{pH}=10$ eingestellten KCl-Lösung.

schichtungen mit Dicken von 100 nm komplett abdecken lassen. In Abbildung B.3 ist die Oberfläche der kommerziell erworbenen P(VDF-TrFE)-Folie exemplarisch dargestellt. Es wird deutlich, dass sich aus der Herstellung topographische Unterschiede zwischen der Ober- und Unterseite der Folien ergeben. Auf der Oberseite sind die spherulitische Strukturen mit Durchmessern zwischen $5\text{ }\mu\text{m}$ und $10\text{ }\mu\text{m}$ klar zu erkennen. Die Strukturen auf der Unterseite zeigen die gleiche Größenordnung, sind jedoch deutlich abgeflacht. Zudem sind Kontaminationen und Kratzer auf der Folienoberfläche sichtbar. In Abbildung B.4 sind AFM-Aufnahmen von P(VDF-TrFE)-Schichten dargestellt, die unter gleichen Bedingungen, jedoch auf unterschiedliche Substrate aufgebracht wurden. Es zeigen sich keine Unterschiede in der Topographie der 130 nm-dicken Schichten, wenn diese auf Si-Wafer, Si/Al-Wafer, polierte Al-, Cu- oder Stahlbleche aufgebracht wurden, sofern die Rauheit der Substrate unterhalb der aufgetragenen Schichtdicke des P(VDF-TrFE) liegt. In Abbildung B.5 sind exemplarische Kraft- und Wegkurven als Ergebnis der Eisadhäsionsmessung dargestellt. Es zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen einem schlagartigen Abriss des Eises unter hohem Kraftaufwand und mit sprunghaftem Anstieg des Wegsignals (links) und einem Gleiten des Eisvolumens über die Oberfläche unter geringem Kraftaufwand (rechts) und einer konstanten Zunahme des Wegsignals durch die Bewegung des Eises über die Oberfläche.