

Reihe 9

Elektronik/Mikro
und Nanotechnik

Nr. 394

Dipl.-Ing. Danny Lehmann,
Hamburg

Inkjet-Druckprozess für die Fertigung von Strukturen zur photoaktivierten Wasserspaltung



Professur für Automatisierungstechnik

*Professur für Prozessdatenverarbeitung
und Systemanalyse*

Institut für Automatisierungstechnik der
Helmut-Schmidt-Universität /
Universität der Bundeswehr Hamburg

Inkjet-Druckprozess für die Fertigung von Strukturen zur photoaktivierten Wasserspaltung

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktor-Ingenieurs genehmigte

DISSERTATION

VON

D. L e h m a n n

aus Hamburg

Hamburg 2016

Tag der mündlichen Prüfung:

25.11.2016

Prüfungskommission:

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. Klaus Krüger
Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg
Institut für Automatisierungstechnik

Koreferent: Prof. Dr.-Ing. Thomas Klassen
Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg
Institut für Werkstofftechnik

Prüfungsvorsitz: Prof. Dr. rer. nat. Markus Bause
Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg
Professur für Numerische Mathematik

Fortschritt-Berichte VDI

Reihe 9

Elektronik/Mikro-
und Nanotechnik

Dipl.-Ing. Danny Lehmann,
Hamburg

Nr. 394

Inkjet-Druckprozess für die Fertigung von Strukturen zur photoaktivierten Wasserspaltung



Professur für Automatisierungstechnik

*Professur für Prozessdatenverarbeitung
und Systemanalyse*

Institut für Automatisierungstechnik der
Helmut-Schmidt-Universität /
Universität der Bundeswehr Hamburg

Lehmann, Danny

Inkjet-Druckprozess für die Fertigung von Strukturen zur photoaktivierten Wasserspaltung

Fortschr.-Ber. VDI Reihe 9 Nr. 394. Düsseldorf: VDI Verlag 2017.

166 Seiten, 100 Bilder, 12 Tabellen.

ISBN 978-3-18-339409-8, ISSN 0178-9422,

€ 62,00/VDI-Mitgliederpreis € 55,80.

Für die Dokumentation: Automatisierungstechnik – Additive Manufacturing – Tintenstrahl Druck – Elektronik – Photokatalyse – Wasserspaltung – Elektroden – Mikrostrukturierung

Die vorliegende Arbeit wendet sich an Ingenieure und Wissenschaftler im Bereich der Automatisierungstechnik und Fertigungstechnik. Sie befasst sich mit Experimenten und Simulationen im Bereich funktioneller Inkjet-Druck. Im Fokus standen in der Vergangenheit dabei der Tintenstrahl Druck elektrisch funktioneller Strukturen. Die Arbeit schließt sich hier an. Es ist das Ziel, photokatalytische Elektroden für die Wasserspaltung mittels Sonnenlicht im Tintenstrahl Druck zu fertigen. Besondere Herausforderungen liegen im Druck definiert dünner Schichten sowie in deren Mikrostrukturierung. Durch die gezielte Modifikation des Prozesses gelingt es, Elektroden für photoelektrochemische Zellen herzustellen, deren Leistung vergleichbar ist mit der Leistung von Elektroden, die auf konventionellem Wege gefertigt werden.

Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet unter <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Bibliographic information published by the Deutsche Bibliothek

(German National Library)

The Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliographie

(German National Bibliography); detailed bibliographic data is available via Internet at

<http://dnb.ddb.de>.

Dissertation

Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg

© VDI Verlag GmbH · Düsseldorf 2017

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Fotokopie, Mikrokopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, im Internet und das der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 0178-9422

ISBN 978-3-18-339409-8

Geleitwort der Herausgeber

Die Automatisierungstechnik ist ein komplexes und vielfältiges wissenschaftliches Gebiet. Am Institut für Automatisierungstechnik der Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg wird zum einen die Entwicklung neuer automatisierungstechnischer Methoden vorangetrieben, zum anderen wird die Automatisierung bzw. Regelung komplexer Fertigungsprozesse bearbeitet. Die reale Umsetzung im Rahmen technischer Prozesse, insbesondere industrieller Produktionsprozesse, ist das Ziel des ingenieurwissenschaftlichen Wirkens und zugleich Gradmesser für seinen Erfolg.

Das sogenannte *Additive Manufacturing* ruft sowohl in der Öffentlichkeit als auch in der Industrie großes Interesse hervor. Das verwundert nicht, die zugehörigen Verfahren bieten vielfältige und neuartige Möglichkeiten. Am Institut wird seit gut zehn Jahren auf diesem Gebiet geforscht. Im Fokus steht dabei der Tintenstrahldruck elektrisch funktioneller Strukturen.

Die Arbeit von Herrn Lehmann reiht sich hier ein. Er setzte sich das Ziel, photokatalytische Elektroden für die Wasserspaltung mittels Sonnenlicht im Tintenstrahldruck zu fertigen. Besondere Herausforderungen lagen im Druck definiert dünner Schichten sowie in deren Mikrostrukturierung. Beides ist Herrn Lehmann gelungen. Sehr schön nutzt er den Marangoni-Effekt zur Generierung von Strukturen deutlich unterhalb der Größenordnung eines Tintentropfens. Bezüglich ihrer photokatalytischen Leistung überzeugen die so hergestellten Elektroden uneingeschränkt. Damit bietet der Tintenstrahldruck grundsätzlich das Potential kostengünstige Elektroden für die solare Wasserstoffgewinnung herzustellen.

Die Herausgeber danken dem VDI-Verlag für die Möglichkeit einer breiten Veröffentlichung dieser Ergebnisse.

Prof. Dr.-Ing. Klaus Krüger

Prof. Dr.-Ing. Alexander Fay

Vorwort des Verfassers

Im Rahmen meiner Forschungstätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Helmholtz-Zentrum Geesthacht und am Institut für Automatisierungstechnik ist nun schließlich die vorliegende Dissertationsschrift entstanden. Ich habe diese Zeit als durchaus intensiv, spannend und herausfordernd empfunden, in jedem Falle nicht nur als eine fachliche sondern auch als eine persönliche Bereicherung.

Sehr herzlich bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Klaus Krüger, der dieses Vorhaben betreut hat und durch Anregungen und kritische Diskussionen weitreichend zum Erfolg des Projektes beigetragen hat sowie bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Klassen, der dieses Forschungsprojekt mit initiiert und damit ermöglicht hat.

Ein entscheidendes Moment für das Voranschreiten dieser wissenschaftlichen Unternehmung war zudem die produktive Zusammenarbeit mit den Kollegen vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht, hier bedanke ich mich bei Frau Jun.-Prof. Dr. rer nat. Iris Herrmann-Geppert, Herrn Dr. rer nat. Mauricio Schieda sowie Frau Dr. rer nat. Yaowapa Treekamol.

Besonderer Dank auch an Herrn Dr.-Ing. Vico Haverkamp, der zwischenzeitlich die kommissarische Leitung der Professur übernommen und so auf organisatorischer Ebene zu dem Projekt beigetragen hat.

Für die Unterstützung bei der Durchführung von Experimenten bedanke ich mich bei Herrn Ercan Yilmaz, für Mitarbeit im Rahmen der Labortechnik danke ich den Herren Reinhard Schultz, Nicki Grauert, Hendrik Schöning, Wolfgang Kletz und Wolfgang Schmidt.

Im Rahmen von Studien- und Masterarbeiten hatten auch Studenten die Gelegenheit Fragestellungen zu bearbeiten, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Forschungsarbeit auftraten. Für die motivierte und engagierte Mitarbeit bedanke ich mich bei den Herren Matthew Long, Martin Ohland und Marcel Donatz.

Für das Korrekturlesen der schriftlichen Arbeit und für entsprechende Hinweise danke ich Herrn Dr. rer nat. Hauke Langner und Herrn Hendrik Schnack. Abseits der Forschungsarbeit sei auch allen weiteren Kollegen an der Helmut-Schmidt-Universität und am Helmholtz-Zentrum gedankt, die dazu beigetragen haben dass wir auf die vergangenen Jahre nun in der Tat auch neben unserer professionellen Tätigkeit als eine sehr erfreuliche und erfüllende Zeit zurückblicken dürfen.

Außerdem danke ich meiner Familie, die voll und ganz hinter dem Vorhaben stand und deren Vorbild und stete Unterstützung für mich zu jeder Zeit einen außerordentlichen Rückhalt darstellten.

Hamburg, November 2016

D. Lehmann

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichenverzeichnis	VIII
1 Einleitung	1
2 Stand der Forschung	7
2.1 Funktioneller Tintenstrahl Druck	7
2.2 Photoelektrochemische Zelle	11
3 Funktionelle Partikelintinten	16
3.1 Verdruckbarkeit	16
3.1.1 Ziele	16
3.1.2 Physikalische Grundlagen und Stand der Technik	17
3.1.3 Druckbarkeitsversuche für reine Flüssigkeiten	22
3.1.4 Erweiterung des klassischen Modells für stabilisierte Dispersionen	25
3.2 Stabilität	32
3.2.1 Ziele	32
3.2.2 Physikalische Grundlagen und Stand der Technik	33
3.2.3 Photometrische Sedimentationsanalyse	36
3.2.4 Impedanzbasierte Sedimentationsanalyse	39
3.2.5 Entwicklung eines bildbasierten Verfahrens zur Sedimentationsanalyse	43
3.3 Substratbenetzung	45
3.3.1 Ziele	45
3.3.2 Physikalische Grundlagen und Stand der Technik	46
3.3.3 Benetzung von leitfähigen Gläsern	49
3.3.4 Steuerung des Kontaktwinkels	51
3.4 Schichthöhe	52
3.4.1 Ziele	53
3.4.2 Physikalische Grundlagen und Stand der Technik	53
3.4.3 Steuerung der Schichthöhe über den Feststoffgehalt	54
3.5 Tinten auf Basis von oberflächenmodifizierten Partikeln	55
3.5.1 Ziele	56
3.5.2 Physikalische Grundlagen und Stand der Technik	56
3.5.3 Einfluss der Oberflächenmodifizierung auf die Tintenrheologie	58
4 Druck- und Sinterprozess	61
4.1 Fluidmechanische Effekte in trocknenden Tintentropfen	61
4.1.1 Ziele	61
4.1.2 Physikalische Grundlagen und Stand der Technik	62

4.1.3	Coffee-Ring-Effect und Einfluss der Substratbeheizung	65
4.1.4	Marangoni-Konvektion bei binären Lösungsmittelgemischen	68
4.2	Systematischer Ansatz zur Wahl des Spot- und Linienabstandes	80
4.2.1	Ziele	80
4.2.2	Physikalische Grundlagen und Stand der Technik	81
4.2.3	Minimierung der Schichthöhe	81
4.3	Sinterprozess	83
4.3.1	Ziele	84
4.3.2	Physikalische Grundlagen und Stand der Technik	84
4.3.3	Temperaturverhalten der Leitfähigkeit dünner poröser Hämatitschichten	85
4.3.4	Volumenschwund und Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sinterfortschritt	88
4.3.5	Entwicklung eines bildbasierten Haftfestigkeitstests	90
5	Tintenstrahl Druck von ebenen Photoelektroden	94
5.1	Experimentelle Grundlagen	94
5.1.1	Inkjet-Versuchsstand	94
5.1.2	Charakterisierung der Photoelektroden	95
5.2	Photoelektroden auf Basis von Hämatit	95
5.2.1	Nachbehandlung durch Sintern bei 500 °C	96
5.2.2	Nachbehandlung durch Sintern unter Sauerstoffatmosphäre	97
5.2.3	Vorbehandlung der funktionellen Partikel	98
5.2.4	Nachbehandlung durch Sintern bei 800 °C	99
5.3	Photoelektroden auf Basis von Titandioxid	100
5.3.1	Polymerische Stabilisierung des Trägerfluides	100
5.3.2	Trägerfluid als höherviskoses binäres Gemisch	101
5.3.3	Herstellung durch mehrschichtigen Druck	102
5.3.4	Photoaktive Schicht auf Titansubstrat	104
5.4	Photoelektroden auf Basis von oberflächenmodifizierten Partikeln	107
6	Tintenstrahl Druck von strukturierten Photoelektroden	110
6.1	Potential zur Erhöhung der freien Oberfläche	110
6.2	Systematische Auswahl geeigneter Trägerfluide	111
6.2.1	Berechnung über die Festlegung der gewünschten Stoffeigenschaften	112
6.2.2	Heuristische Bestimmung geeigneter Zusammensetzungen	114
6.3	Modifikation des Druckprozesses	115
6.3.1	Aufbau der aktiven Schicht durch einzelne Spots	115
6.3.2	Realisierung einer hohen Oberfläche	118
6.4	Photoelektroden auf Basis von einzelnen strukturierten Spots	119
6.4.1	Freiliegende einzelne Spots	119
6.4.2	Überlagerung der einzelnen Spots	120
7	Zusammenfassung und Ausblick	124
	Anhang	128
A	Materialparameter	129

B Messergebnisse	131
C Herleitung der verwendeten theoretischen Modelle	135
Literaturverzeichnis	140

Formelzeichenverzeichnis

Formelzeichen

Zeichen	Bezeichnung
a	Parameter der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung
α	Temperaturleitfähigkeit
A	Fläche
A_{eben}	Fläche des ebenen Spots
$A_{\text{strukturiert}}$	Fläche des strukturierten Spots
b	Parameter der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung
$B_{1,2,3,4}$	Gleichungsparameter zur Berechnung der Oberfläche
c	Schallgeschwindigkeit
c	Massenbezogener Gehalt einer Komponente eines binären Gemischs
c_p	Isobare spezifische Wärmekapazität
$c_{p,\text{Gem}}$	Isobare spezifische Wärmekapazität eines binären Gemischs
c_{Add}	Massenbezogener Anteil des Additivs
c_{Fest}	Massenbezogener Feststoffgehalt
c_{Fluid}	Massenbezogener Anteil des Trägerfluids
C	Kritischer Punkt
d	Dicke des Coffee-Rings
D	Düsendurchmesser
D_{50}	Mittlerer Partikeldurchmesser
D_{Rohr}	Durchmesser der Glaskapillare
D_{Tropfen}	Durchmesser des Tropfens
e	Elementarladung
E	Elastizitätsmodul
E	Energie
E°	Standard Potential
E_{cb}	Energieniveau des Leitungsbandes
E_{vb}	Energieniveau des Valenzbandes
f	Frequenz
f	Funktion zur Beschreibung der Bewegung des Piezokristalls
F	Kraft
F	Faraday-Konstante
F_{AG}	Resultierende Kraft aus Auftriebs- und Gewichtskraft

F_W	Widerstandskraft
g	Gravitationskonstante
G	Leitwert
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
G°	Freie Energie
h	Plancksches Wirkungsquantum
h	Wandstärke des Piezorohrs
h	Oberflächenfunktion
h	Höhe
h_{\max}	Maximale Höhe
h_{\min}	Minimale Höhe
$IPCE$	Quantenausbeute
k	Koeffizient der Einstein-Gleichung
k_D	Gleichungsparameter der Temperaturabhängigkeit der Dichte
k_E	Eötvös-Koeffizient
k_O	Gleichungsparameter der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung
k_{VA}	Gleichungsparameter der Abhängigkeit der Viskosität vom Additivgehalt
k_{VF}	Gleichungsparameter der Abhängigkeit der Viskosität vom Feststoffgehalt
k_{VT}	Gleichungsparameter der Temperaturabhängigkeit der Viskosität
L	Länge
m_{Add}	Masse des Additivs
m_{Fest}	Masse des Feststoffs
m_{Fluid}	Masse des Trägerfluids
M	Molmasse
M	Moment
n	Anzahl
n_i	Konzentration der zur Verfügung stehenden Elektronen im Leitungsband
p	Druck
p	Dampfdruck
p_0	Druck bei Standardbedingungen
p_{Gem}	Dampfdruck eines binären Gemischs
P_{Solar}	Strahlungsleistung der Sonne
r	Radius
r	Weg in radialer Richtung
r_{Fluid}	Radius der Flüssigkeitssäule
r_{H_2}	Wasserstoffproduktionsrate
R	Widerstand
R	Radius
R_0	Spotradius während der ersten Verdampfungsphase
$R_{1,2}$	Hauptkrümmungsradien
R_{Spot}	Radius des Spots auf dem Substrat
R_{Tropfen}	Radius des Tropfens in der Luft
STH	Solar-to-hydrogen Wirkungsgrad
t	Zeit

t_{VD}	Verdampfungszeit
T	Temperatur
T_K	Kritische Temperatur
T_S	Schmelztemperatur
T_{Spitze}	Temperatur an der Spitze des trocknenden Spots
$T_{Substrat}$	Substrattemperatur
u	Geschwindigkeit
v	Geschwindigkeit
v	Molvolumen
V	Volumen
V_A	Van-der-Waals-Abstoßung
V_B	Bornsche Abstoßung
V_M	Maximales Abstoßungspotential
V_R	Elektrostatische Abstoßung
V_T	Gesamtpotential der elektrostatischen Wechselwirkung
w	Geschwindigkeit
x	Molare Anteile der Komponenten eines binären Gemischs
x	Parameter der Gleichung zur Bestimmung der Grenzflächenspannung
x	Weg in x-Richtung
X	Stoffeigenschaft einer Komponente eines binären Gemischs
X_{Gem}	Stoffeigenschaft eines binären Gemischs
y	Weg in y-Richtung
y	Parameter der Gleichung zur Bestimmung der Grenzflächenspannung
z	Weg in z-Richtung
β_{eq}	Gleichgewichtsspreitung
β_{max}	Maximale Spreitung
$\dot{\gamma}$	Scherrate
δ	Diffusionskoeffizient
δ_{Gem}	Diffusionskoeffizient eines binären Gemischs
Δ	Differenz
η	Viskosität
η_0	Viskosität einer reinen Flüssigkeit
η_{Gem}	Viskosität eines binären Gemischs
θ	Kontaktwinkel
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ_{Gem}	Wärmeleitfähigkeit eines binären Gemischs
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
μ	Mittelwert
ρ	Dichte
ρ_0	Ursprüngliche Dichte
$\rho_{20\text{ °C}}$	Dichte bei 20 °C
ρ_{Add}	Dichte des Additivs
ρ_{Fest}	Dichte des Feststoffs
ρ_{Fluid}	Dichte des Trägerfluids
ρ_{Gem}	Dichte eines binären Gemischs

σ	Standardabweichung
σ	Oberflächenspannung
σ_{Gem}	Oberflächenspannung eines binären Gemischs
σ_{L}	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Umgebung
σ_{S}	Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Umgebung
σ_{SL}	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Feststoff
τ	Schubspannung
τ_{rr}	Resutierende Spannung in radialer Richtung
φ	Dichtefunktion der Normalverteilung
φ_0	Winkel des Rheometer-Kegels
Φ	Volumetrischer Feststoffgehalt
Φ	Assoziationskoeffizient
ω	Winkelgeschwindigkeit

Abkürzungen

Zeichen	Bedeutung
BC	Butyldiglycol
BCA	Butyldiglycolacetat
BUG	Butylglycol
CRE	Coffee-Ring-Effect
DoD	Drop on Demand
DEG	Diethylenglycol
DLVO	DLVO-Theorie nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek
DMAc	Dimethylacetamid
EG	Ethylenglycol
ETH	Ethanol
FTO	Fluorid-Doped-Tinoxide
HER	Hydrogen Evolution Reaction
IPCC	Weltklimarat der Vereinten Nationen
ISO	Isopropanol
LED	Light-Emmiting-Diode
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
OER	Oxygen Evolution Reaction
P25	Titandioxid-Partikel, Standard P25
P25 Si	Oberflächenmodifizierte Titandioxid-Parttikel, Standard P25
PEC	Photoelektrochemische Zelle
PEN	1,5-Pentandiol
RFID	Radio-Frequency-Identification
RGB	RGB-Farbmodell
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode

TER	β -Terpeniol
UNFCCC	Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen
WAS	Destilliertes Wasser

Dimensionslose Größen

Zeichen	Bedeutung
Ma_C	Marangonizahl, konzentrationsgetrieben
Ma_T	Marangonizahl, temperaturgetrieben
Oh^{-1}	Inverse Ohnesorgezahl
p_{Gem}^*	Auf den Druck bei Standardbedingungen bezogener Dampfdruck eines Gemischs
Re	Reynoldszahl
We	Weberzahl
χ	Auf den Spotradius bezogener Spotabstand
ψ	Auf den Spotradius bezogener Linienabstand

1 Einleitung

Motivation

Seit etwa drei Milliarden Jahren betreiben Pflanzen Photosynthese, um sich mit der Energie zu versorgen, die sie für ihre Existenz benötigen. Wie wäre es, wenn man sich diesen uralten natürlichen Prozess zum Vorbild nähme, eine technische Einrichtung entwickelte die diesen Prozess nachbildet und dadurch einen Schritt in Richtung einer nachhaltigen und zuverlässigen Versorgung der Menschheit mit Energie machen könnte? Bereits 1981 formuliert Grätzel eine solche Idee und beschreibt mögliche Lösungen zu deren Umsetzung in die Realität mit Methoden der Photoelektrochemie und der Biotechnologie [Grätzel, 1981]. Bis heute werden wissenschaftliche Monographien und Fachaufsätze veröffentlicht, die diese Idee aufgreifen und einen Beitrag zur Realisierung der photoaktivierten Wasserspaltung im Sinne einer Verwirklichung eines künstlichen Photosyntheseprozesses liefern, z.B. [Tachibana et al., 2012], [Messinger et al., 2014], [Rozhkova und Ariga, 2015].

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wird ein alternativer Ansatz zur Umsetzung der photoaktivierten Wasserspaltung beschrieben, der bis 2015 am Helmholtz-Zentrum Geesthacht und an der Helmut-Schmidt-Universität Hamburg entwickelt wurde [Lehmann et al., 2014], [Treekamol et al., 2015], [Lehmann et al., 2015]. Die Idee: Man nehme ein modernes Druckverfahren, mit dem beliebige Geometrien realisiert werden können und bilde damit die Strukturen von Systemen nach, die Photosynthese betreiben. Dann integriere man die geschaffenen Geometrien in eine technische Einrichtung, die die Solarstrahlung nutzt, um Wasser über den Weg der Photoelektrolyse in Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten. Der Wasserstoff wird gesammelt, so dass regenerative Solarenergie direkt in gespeicherter Form vorliegt.

Hintergrund

Die gesamte der Menschheit zur Verfügung stehende Energie wird als Energiebasis definiert, die sich aus den begrenzten Energievorräten und den nahezu unerschöpflichen Energiequellen (bezeichnet als regenerative Energien) zusammensetzt. Die Energievorräte werden weiterhin unterschieden in fossile Energievorräte wie z.B. Kohle- oder Erdgaslagerstätten, die in vergangenen geologischen Zeitaltern gebildet wurden und rezente Energievorräte wie z.B. Energie aus Biomasse, die in gegenwärtigen Zeiten gebildet werden [Kaltschmitt et al., 2014].

Bereits 1885 weist der deutsche Physiker Rudolf Clausius auf mögliche problematische Auswirkungen hin, die aus der Endlichkeit des fossilen Energieträgers Kohle resultieren könnten [Clausius, 1885]. Heutige Schätzungen gehen davon aus, dass der Höhepunkt des Kohleabbaus zwischen 2020 und 2050 erreicht sein wird [Höök et al., 2010]. 1824 entdeckt der französische

Mathematiker und Physiker Jean Baptiste Joseph Fourier einen Zusammenhang, der heute als Treibhauseffekt bekannt ist [Fourier, 1827]. Auf dieser Grundlage weist der schwedische Physiker und Chemiker Svante Arrhenius 1896 einen Zusammenhang zwischen dem Anteil von Kohlenstoffdioxid in der Erdatmosphäre und der mittleren Temperatur auf der Erde nach. Überdies zeigt Arrhenius, dass die Menge des durch künstliche Verbrennungsprozesse emittierten Kohlenstoffdioxids zu seiner Zeit von derselben Größenordnung ist, wie die Menge, die durch natürliche Prozesse emittiert wird [Arrhenius, 1896].

2014 veröffentlicht der Weltklimarat der Vereinten Nationen (IPCC) seinen 5. Sachstandsbericht, der wissenschaftliche Erkenntnisse über die globale Erwärmung zusammenfasst [IPCC, 2014]. Der Bericht zeigt unter anderem, dass die mittlere globale Temperatur an der Erdoberfläche im Laufe der letzten 50 Jahre kontinuierlich angestiegen ist. Es werden Studien für verschiedene Szenarien vorgestellt, die einen weiteren Anstieg der Temperatur erwarten lassen. Eine diesbezügliche dem Bericht entnommene Darstellung ist in Abbildung 1.1 gezeigt.

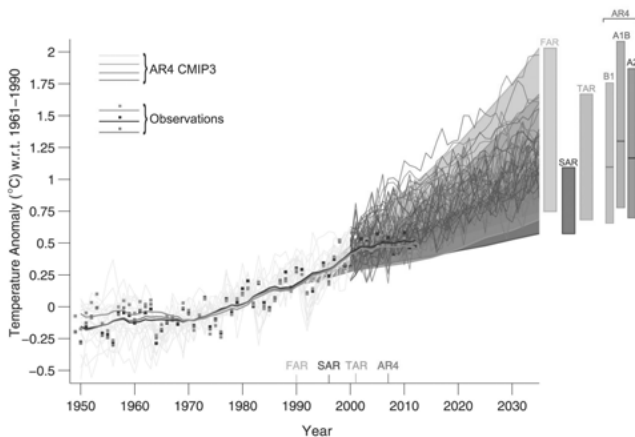


Abbildung 1.1: Zeitliche Entwicklung und Prognose der Veränderung der global gemittelten Temperatur an der Erdoberfläche, Prognose anhand unterschiedlicher Modelle, aus [IPCC, 2014]

Es wird in dem Bericht vermutet, dass die Hauptursache für den beobachteten Temperaturanstieg in dem durch den Menschen verursachten Ausstoß von Kohlenstoffdioxid liegt. Als wahrscheinliche Folgen werden unter anderem die Zunahme von extremen Niederschlägen in tropischen Regionen, ein Anstieg des Meeresspiegels und ein gehäuftes Auftreten extremer Wetterphänomene benannt [IPCC, 2014]. Seitens der Politik werden Maßnahmen getroffen, die zum Ziel haben, den Ausstoß von Kohlenstoffdioxid zu begrenzen. 1992 wird von 154 Staaten das Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen (UNFCCC) unterschrieben [UNFCCC, 2015]. In Deutschland soll die Einhaltung des Rahmenübereinkommens durch die Stilllegung von älteren Kohlekraftwerken mit schlechten Wirkungsgraden und den Ausbau der Energieversorgung durch regenerative Energien erreicht werden. Hierzu wird 2009 im Erneuerbare-Energien-Gesetz durch Fördermaßnahmen der Vorrang der regenerativen

Energien geregelt [BMJ, 2009]. 2014 beträgt der Anteil der regenerativen Energieträger an der Bruttostromerzeugung in Deutschland 25,8 % [BMWE, 2015].

Eine seitens der Forschung und der Politik als vielversprechend angesehene alternative Möglichkeit zur Nutzung des Energieangebotes durch direkte Solareinstrahlung besteht in dem Konzept der photoaktivierten Wasserspaltung [BMBF, 2014], [Haeßner et al., 2014], [Stern und Stadler, 2014], [James et al., 2009]. Dabei wird die Energie der eingefangenen Solarstrahlung mittels einer Katalysereaktion in Form von Wasserstoff gespeichert. Umgesetzt wird dieses Konzept erstmals 1972 durch Fujishima und Honda. Bei der vorgestellten photoelektrochemischen Zelle handelt es sich um die Anordnung einer TiO_2 - und einer Platin-Elektrode in einem wässrigen Elektrolyt, wobei die TiO_2 -Elektrode mit Licht bestrahlt wird [Fujishima und Honda, 1972]. Die Prinzipskizze dieser ersten funktionsfähigen photoelektrochemischen Zelle ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

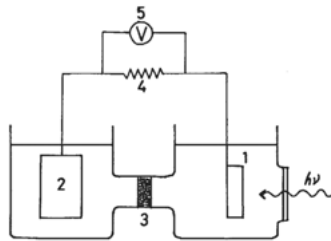


Abbildung 1.2: Prinzipskizze der ersten funktionsfähigen photoelektrochemischen Zelle, aus [Fujishima und Honda, 1972] 1: TiO_2 -Elektrode, 2: Platin-Elektrode, 3: Ionen-Brücke, 4: Externer Lastwiderstand, 5: Voltmeter

Im Jahr 2014 wird eine mit einer Photovoltaik-Zelle gekoppelte photoelektrochemische Zelle auf Basis von kostengünstigen Eisen-Nickelelektroden präsentiert, deren Wirkungsgrad 12,3 % erreicht [Luo et al., 2014]. Dies ist der höchste der Wirkungsgrad, der bislang unter Verwendung von Materialien erreicht wurde, die in sehr großer Menge auf der Erde vorhanden sind und somit preisgünstig und nachhaltig eingesetzt werden können.

Um Elektroden mit angestrebten geringen Schichthöhen herzustellen, werden in der wissenschaftlichen Forschung sowohl chemische Beschichtungsverfahren (z.B. [Klahr et al., 2012a], [Enache et al., 2011], [Khaselev und Turner, 1998]) als auch physikalische Beschichtungsverfahren eingesetzt. Unter den physikalischen Beschichtungsmethoden finden eine Vielzahl von Verfahren Anwendung, unter anderem das Spin-Coating, z.B. [Petit-Dominguez et al., 1997], das Kaltgasspritzen z.B. [Herrmann-Geppert et al., 2014], [Gutzmann, 2014], das Doctor-Blade-Verfahren z.B. [Sivula et al., 2010], [Ito et al., 2007] sowie das Tauchbeschichten z.B. [Herrmann-Geppert et al., 2013]. Um die Effizienz der Photoelektroden zu erhöhen, kann es sinnvoll sein, die Elektrodenoberfläche gezielt zu strukturieren [Walter et al., 2010], [Schieda et al., 2013]. Eine solche gezielte Strukturierung der Elektrode ist jedoch mit den zuvor genannten physikalischen Verfahren grundsätzlich nicht möglich, sofern keine zusätzlichen kostenintensiven abtragenden Herstellungsschritte vorgesehen werden.

Eine kostengünstige alternative Methode der Beschichtung, die eine gezielte Strukturierung erlaubt, stellt der funktionelle Tintenstrahl Druck dar. Bereits seit Ende der 1980er Jahre ist der funktionelle Tintenstrahl Druck Gegenstand der wissenschaftlichen Forschung [Calvert, 2001]. Heute wird das Verfahren erfolgreich für eine ganze Reihe von Anwendungen eingesetzt, so z.B. zur Herstellung von Leiterbahnen, elektronischen Bauteilen, LEDs, RFID-Transpondern, Sensoren, Halbleiter-Solarzellen sowie für Anwendungen der Biotechnologie [Perelaer et al., 2010], [Sridhar et al., 2011], [Singh et al., 2010]. Das funktionelle Material wird dabei über die Erzeugung von Tropfen im Volumenbereich von 10 bis 150 pl sehr fein dosiert. In Abbildung 1.3 sind eine solche Erzeugung eines Tropfens in einem *drop-on-demand* Inkjet-System sowie das Verhalten des Tropfens nach dem Auftreffen auf dem Substrat dargestellt.

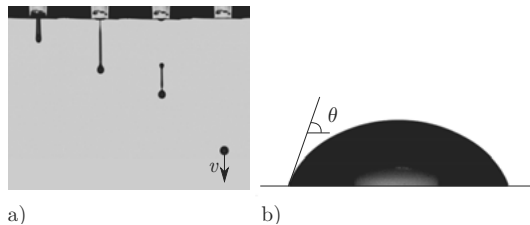


Abbildung 1.3: Inkjet-Druckprozess; a): Erzeugung eines feinst dosierten Tropfens in einem *drop-on-demand* Inkjet-System, aus [Cibis, 2009]; b): Verhalten des Tropfens auf dem Substrat

Es bildet sich ein sphärischer Tropfen aus, der nach kurzer Zeit eine konstante Geschwindigkeit v erreicht. Das Verhalten des Tropfens auf dem Substrat wird durch die Oberflächenenergien von Tropfen und Substrat sowie durch die Auftreffgeschwindigkeit bestimmt. Sichtbar wird dies an dem Kontaktwinkel θ , der sich zwischen Substrat und Tropfen ausbildet.

Ziele und wissenschaftliche Vorgehensweise

Es ist das Ziel der vorliegenden Dissertation aufzuzeigen, dass der funktionelle Tintenstrahl Druck als Herstellungsverfahren für Photoelektroden zur photoaktivierten Wasserspaltung grundsätzlich geeignet ist. Hierbei soll gezeigt werden, dass es möglich ist Elektroden herzustellen, die im Vergleich mit Elektroden, die durch bereits in der Forschung etablierte physikalische Beschichtungsverfahren hergestellt werden mindestens eine gleichwertige photokatalytische Aktivität besitzen. Überdies ist es das Ziel zu zeigen, dass einer der hauptsächlichen Vorzüge des Tintenstrahlverfahrens, nämlich die Fähigkeit zur gezielten Strukturierung, hier genutzt werden kann, um die Leistung der Elektroden weiter zu erhöhen.

Um die genannten Ziele zu erreichen, wird folgende wissenschaftliche Vorgehensweise verfolgt: Zunächst werden die Anforderungen an den funktionellen Tintenstrahl Druck, welche sich aus der vorliegenden Aufgabe ergeben, mit dem Stand der Technik verglichen. Anhand dessen werden diejenigen Prozessbestandteile identifiziert, die hier neue, von der Wissenschaft bislang noch nicht gelöste Herausforderungen bergen. Für jede einzelne dieser neuen Herausforderungen wird im nächsten Schritt gezeigt, dass diese durch bestimmte Maßnahmen bewältigt werden kann.

Bei den Maßnahmen kann es sich um eine modifizierte Gestaltung der zugrunde liegenden Prozesse, um eine Weiterentwicklung bestehender theoretischer Modelle, um die Einführung neuartiger oder modifizierter Messverfahren oder um die Aufklärung von prozesstechnischen Zusammenhängen handeln. Allen Maßnahmen gemeinsam ist die Überprüfung quantifizierbarer physikalischer Zusammenhänge durch die Methode des Experiments. Nimmt man an, dass die definierten Teilaufgaben in der Summe ein hinreichendes Kriterium für die Erfüllung der zuvor definierten Ziele dieser Forschungsarbeit darstellen, kann geschlossen werden, dass aus der Erfüllung der Summe der zuvor definierten Einzelanforderungen die Erfüllung der gestellten Gesamtaufgabe folgt.

Dieser Schluss wird, basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen, anhand von fertigungstechnisch motivierten Experimenten überprüft: Es werden ebene Photoelektroden für die photoaktivierte Wasserspaltung hergestellt, hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit charakterisiert und solchen Elektroden, die mittels konventioneller Verfahren hergestellt werden, vergleichend gegenübergestellt. Mit den entwickelten, mit der vorliegenden Aufgabe korrespondierenden Prozessmodifikationen werden schließlich strukturierte Elektroden hergestellt, deren Ergebnisse werden den Ergebnissen von ebenen Elektroden gegenübergestellt

Aufbau der Arbeit

Im Kapitel zwei wird zunächst ein Überblick über die zeitliche Fortentwicklung der Forschung in den Gebieten funktioneller Inkjet-Druck und solare Wasserstofferzeugung gegeben. Weiterhin werden die grundlegende Funktionsweise sowie die Physik der Systeme piezoelektrischer Inkjet-Druckkopf und photoelektrochemische Zelle detailliert vorgestellt. Für die Technologie funktioneller Tintenstrahl Druck wird die Einteilung der verschiedenen Systeme gezeigt und es wird ein Überblick über aktuell am Markt erhältliche Ausführungen gegeben.

Das dritte Kapitel befasst sich mit denjenigen Herausforderungen, die aus der Aufgabenstellung im Zusammenhang mit der Formulierung der funktionellen Tinten resultieren. Das Kapitel gliedert sich in die Unterabschnitte Verdruckbarkeit, Stabilität, Benetzung des Substrats, Steuerung der Schichtdicke sowie Tinten auf Basis funktionalisierter Partikel. Für die in diesem und dem folgenden Kapitel behandelten Aspekte finden sich in der Literatur zahlreiche Studien, entsprechend wird hier jeweils zunächst der Stand der Technik vorgestellt, der die Basis für die getätigten Untersuchungen darstellt.

Im vierten Kapitel werden die Besonderheiten und Herausforderungen behandelt, die beim Druck- und Sinterprozess zur Herstellung photokatalytischer Strukturen auftreten und es werden wissenschaftliche Untersuchungen präsentiert, die aufzeigen, dass diese Herausforderungen bewältigt werden können. Teilaspekte sind fluidmechanische Effekte im trocknenden Tintentropfen, die Wahl des Spot- und Linienabstandes sowie der Sinterprozess.

In den folgenden beiden Kapiteln werden auf Basis der Ergebnisse der Untersuchungen dieser grundlegenden Teilaspekte der Tintenstrahl Druck und die Charakterisierung von Photoelektroden beschrieben. Im Kapitel fünf werden zunächst die experimentellen Grundlagen hinsichtlich der Herstellung und der Charakterisierung der Elektroden beschrieben. Es werden dann die Herstellung sowie die Ergebnisse der Charakterisierung von ebenen Photoelektroden auf Basis

von unbehandelten und auf Basis von oberflächenmodifizierten Partikeln vorgestellt. Im Kapitel sechs wird zunächst im Rahmen einer Potentialanalyse untersucht, in wie weit mit dem hier verwendeten Ansatz durch gezielte Strukturierung die Oberfläche vergrößert werden kann. Es werden, aufbauend auf den Ergebnissen der Kapitel 3 und 4, systematische Vorgehensweisen zur Auswahl geeigneter Tintenzusammensetzungen und Druckparameter für die Herstellung von strukturierten Photoelektroden vorgestellt. Darauf aufbauend wird die Herstellung strukturierter Photoelektroden beschrieben und es werden diese hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit den nicht strukturierten Elektroden vergleichend gegenübergestellt.

Im abschließenden siebten Kapitel werden zunächst die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst. Im Rahmen der Forschungsarbeit wurden eine Reihe von Ideen entwickelt, die einen Anstoß für zukünftige Forschungsarbeiten liefern könnten, diese werden in einem Ausblick dargestellt.

2 Stand der Forschung

Dieses Kapitel befasst sich mit der zeitlichen Entwicklung und dem aktuellen Stand der wissenschaftlichen Forschung bezüglich der Technologien funktioneller Tintenstrahldruck und photoelektrochemische Zelle, wobei der Schwerpunkt auf der aktuellen Entwicklung liegt. Weiterführende historische Betrachtungen des funktionellen Inkjet-Drucks sowie Abbildungen entsprechender historischer Gerätschaften finden sich z.B. in den Dissertationen von [Wijshoff, 2008] und [Perelaer, 2009]. Entsprechende Betrachtungen der Geschichte der technischen Nutzbarmachung des solaren Energieangebots finden sich z.B. in [Wagemann und Eschrich, 2010]. Als dann wird die grundlegende Physik der in dieser Arbeit betrachteten Systeme beschrieben. Für den funktionellen Tintenstrahldruck wird zusätzlich ein Überblick über verschiedene Systeme und aktuelle technische Umsetzungen gegeben.

2.1 Funktioneller Tintenstrahldruck

Zeitliche Fortentwicklung der Forschung

1856 veröffentlicht der belgische Physiker Joseph Antoine Ferdinand Plateau einen Übersichtsartikel bezüglich theoretischer Arbeiten über das Verhalten von freien Flüssigkeitsoberflächen, in dem er auch seine eigene Arbeit vorstellt und den Arbeiten anderer Forscher vergleichend gegenüberstellt [Plateau, 1856]. Als früheste Quelle gibt Plateau eine Arbeit des französischen Arztes und Physikers Félix Savart an, der bereits 1833 zu diesem Thema veröffentlicht [Savart, 1833]. In der Folgezeit werden zahlreiche Arbeiten über Mechanismen der Tropfenbildung veröffentlicht, unter anderem durch Forscher wie den deutschen Physiker Hermann von Helmholtz [Helmholtz, 1868] und den britischen Physiker und späteren Baron Kelvin, William Thomson [Thomson, 1871]. Der britische Physiker Baron Rayleigh stellt 1878 auf Basis der Überlegungen Plateaus ein mathematisches Modell bezüglich des Verhaltens von fallenden Flüssigkeitstropfen vor [Rayleigh, 1878], welches in der Folge lange Zeit die Grundlage für die Betrachtung der Fluidmechanik in fallenden Flüssigkeitstropfen darstellt.

Mit den Ergebnissen dieser frühen Arbeiten ist der theoretische Hintergrund gegeben, um Geräte für den Tintenstrahldruck zu konstruieren. Erste Patente, die jedoch keine Marktreife erreichen, werden ab den frühen 1930er Jahren angemeldet, z.B. [Hansell, 1933]. Der erste kommerziell verwertete Tintenstrahldrucker wird bis 1951 von dem schwedischen Ingenieur Rune Elmqvist konstruiert [Elmqvist, 1951]. Dieses Gerät wird in Deutschland von Siemens unter dem Namen Oscillomink vermarktet. In den folgenden Jahren werden eine Reihe weiterer ähnlich operierender Systeme patentiert. Einen Übersichtsartikel zu verschiedenen frühen Inkjet-Drucksystemen,

der auch entsprechende Prinzipskizzen enthält, findet man in [Kamphoefner, 1972]. Hervorzuheben ist hier das von Sweet an der *University of Stanford* erfundene Tintenstrahldruckgerät, das erstmals mit einem durch ein elektrisches Feld abgelenkten Tintenstrahl arbeitet und somit als Vorläufer der heutigen *continuous* Inkjet-Systeme angesehen werden kann [Sweet, 1965]. Ein erstes Gerät, das Flüssigkeiten mittels eines Piezo-Kristalls nach dem *drop-on-demand* Prinzip (DoD) verarbeiten kann, wird bis 1950 von Hansell erfunden, dieses kann jedoch nicht kommerziell verwertet werden [Hansell, 1950]. Der erste marktreife piezoelektrische DoD-Drucker wird 1977 von Siemens mit dem Modell PT80i eingeführt [Nielsen, 1985]. DoD-Geräte, die nach dem *thermal* Prinzip funktionieren werden Anfang der 1980er von Canon [Endo et al., 1988] und Hewlett-Packard eingeführt [Vaught et al., 1984]. Eine erste Arbeit bezüglich eines elektrostatischen DoD-Systems wird 1962 eingereicht [Winston, 1962].

Mit dem Aufkommen kommerziell erhältlicher Tintenstrahldrucker liegt es nahe, die Bandbreite möglicher Anwendungen zu erweitern und neben den zunächst rein grafischen Anwendungen auch funktionelle Strukturen herzustellen. Voraussetzung hierfür sind Tinten auf Basis von Dispersionen, ein entsprechendes Patent wird erstmals 1977 von Fujifilm eingereicht [Yao, 1981]. Spätestens ab Mitte der 1980er Jahre können silberbasierte Dispersionen im Inkjet-Verfahren verarbeitet werden [Vest et al., 1986]. 1987 zeigen Teng und Vest [Teng und Vest, 1987], 1989 Wallace und Hayes die Machbarkeit des Inkjet-Drucks komplexer funktioneller Strukturen mit dem erfolgreichen Druck von Leiterstrukturen [Hayes, 1989], [Wallace, 1989]. Der Forschungsschwerpunkt der meisten Arbeitsgruppen liegt im Verlauf der 1990er jedoch zunächst auf dem *rapid prototyping* [Sachs et al., 1992], [Teng et al., 1997], [Xiang et al., 1997]. Gegen Ende der 1990er Jahre erlangt die Erforschung des Inkjet-Drucks funktioneller Strukturen eine größere Bedeutung, und es zeigt sich relativ schnell dass hier eine ganze Reihe von Applikationen in Frage kommt. So drucken Bao et. al. 1999 erstmals erfolgreich Halbleitermaterialien und darauf aufbauend Feldeffekttransistoren [Bao et al., 1999]. Pede et. al. können leitfähige Polymerstrukturen im Inkjet-Verfahren herstellen [Pede et al., 1998]. Eine Übersicht über erste funktionelle Anwendungen des Tintenstrahldrucks findet sich in [Calvert, 2001].

Spätestens ab den frühen 2000er Jahren gibt es weltweit eine Vielzahl von Gruppen, die Anwendungen des funktionellen Inkjet-Drucks im Rahmen der universitären Forschung untersuchen. In Deutschland sind hier unter anderem zu nennen die Arbeiten an der der Friedrich-Schiller-Universität Jena, z.B. [de Gans und Schubert, 2003], das Institut für Automatisierungstechnik an der Helmut-Schmidt-Universität Hamburg ab 2005, z.B. [Cibis und Krüger, 2005] sowie die Arbeiten an der TU Chemnitz ab 2007 [Jahn et al., 2007]. In den letzten Jahren liegt der Fokus der Forschung insbesondere auf dem Inkjet-Druck von komplexeren Bauteilen, z.B. [Coenen et al., 2015] oder [Jeschke und Krüger, 2013], dem Druck von drei-dimensionalen funktionellen Strukturen z.B. [Wu et al., 2015] oder [Kawahara et al., 2014] sowie dem Druck von feinen, hochaufgelösten funktionellen Strukturen z.B. [Kim et al., 2015].

Einordnung des Systems

In Abbildung 2.1 ist eine Einordnung des in dieser Forschungsarbeit verwendeten piezoelektrischen Inkjet-Drucksystems innerhalb der Technologie Inkjet-Druck gezeigt. Die Einordnung

wird entsprechend den Betrachtungen zur Einteilung der Technologie Inkjet-Druck in [Le, 1998], [Magdassi, 2010] und [Sridhar et al., 2011] vorgenommen.

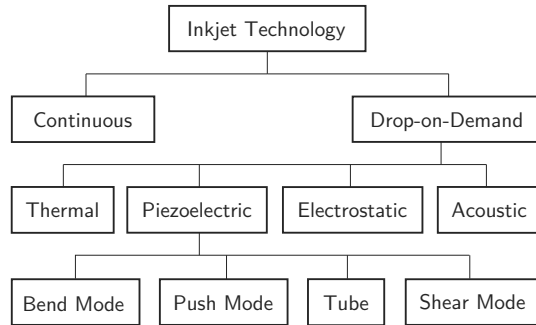


Abbildung 2.1: Einordnung der Technologie piezoelektrisches Inkjet-Drucksystem

Grundsätzlich wird unterschieden zwischen *continuous* Systemen und *drop-on-demand* Systemen. Erstere zeichnen sich dadurch aus, dass ein dauerhafter Tintenstrahl erzeugt wird, der mittels eines elektrischen Feldes gelenkt wird. Diese Systeme spielen in der wissenschaftlichen Forschung der Herstellung von funktionellen Strukturen keine Rolle, sie werden hauptsächlich zum Beschriften oder Markieren von Produkten oder Verpackungen verwendet [Magdassi, 2010].

Drop-on-demand Systeme sind dadurch gekennzeichnet, dass einzelne Tropfen zu den Zeitpunkten erzeugt werden, an denen diese auf das Substrat abgesetzt werden sollen. Zwischen den unterschiedlichen *drop-on-demand* Systemen wird nach der Art der Tropfenerzeugung unterschieden. Bei *thermal* Systemen wird über die Beheizung eines Widerstandes, der unter dem Tintenreservoir angeordnet ist, eine Verdampfung der untersten Flüssigkeits-Schichten in dem Reservoir erreicht. Die entstehende Dampfblase bewirkt einen Druckimpuls, der den Tropfen aus der Düse stößt. Bei piezoelektrischen Systemen wird eine Ausdehnung eines Piezo-Kristalls über ein elektrisches Signal bewirkt. Die Ausdehnung des Piezo-Kristalls bewirkt einen Druckimpuls, der den Ausstoß des Tropfens zur Folge hat. Im elektrostatischen System wird ein elektrisches Feld an die Flüssigkeit gelegt, das den Ausstoß der Tropfen bewirkt.

Die piezoelektrischen Systeme werden wiederum unterschieden nach der Anordnung des Piezokristalls. Im *push*-, *bend*- und *shearmode* wirkt der Piezokristall jeweils von einer oder zwei Seiten auf das Reservoir, im Fall der *squeeze tube* handelt es sich um ein Piezorohr, das radial auf das Reservoir einwirkt.

Grundlegende Physik des piezoelektrischen Inkjet-Druckkopfes

In Abbildung 2.2 ist ein Inkjet-Dispenser des Typs MD-K-140 der Microdrop GmbH mit seinen zugehörigen Hauptkomponenten in einer Prinzipskizze dargestellt. Es handelt sich um ein System des Typs *squeeze tube*. Die zu verarbeitende Tinte fließt über den Tintenzulauf in die Glaskapillare, das System ist dabei stets mit einem geringen Unterdruck beaufschlagt um

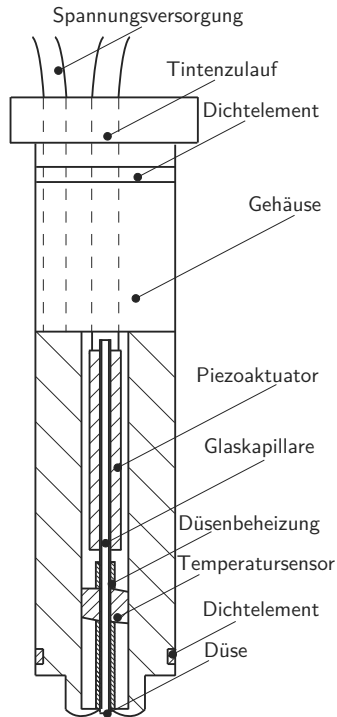


Abbildung 2.2: Inkjet-Monodispensers MD-K-140, Gesamthöhe 38 mm, Skizze nach eigener Fotografie

unkontrolliertes Austreten des Fluids zu verhindern. Der Piezoaktuator wird über ein Kabel, welches zu einer Spannungsquelle führt, mit einem elektrischen Signal beaufschlagt. Hierbei handelt es sich zumeist um ein rechteck- oder trapezförmiges Signal, das eine definierte Amplitude, Pulsdauer und Frequenz besitzt. Das Signal bewirkt eine Ausdehnung des Aktuators in radialer Richtung, es wird ein radialer Druckimpuls auf die Glaskapillare übertragen. Durch den Druckimpuls wird in der Flüssigkeit eine Schallwelle erzeugt, die sich zur Düse fortpflanzt und den Ausstoß der Tinte bewirkt. Über einen Temperatursensor und eine Widerstandsheizung wird die Temperatur der Tinte am Düsenaustritt geregelt. Das Gehäuse ist oben und unten jeweils gegen eine Schutzhülse nach außen abgedichtet. Der Innendurchmesser der Düse am Austritt beträgt 50, 70 oder 100 μm , der Durchmesser des gesamten Druckkopfes beträgt 10 mm. Die Gesamthöhe beträgt 38 mm.

Leistungsmerkmale aktueller Systeme

Unter den piezoelektrischen Druckköpfen für den funktionellen Tintenstrahldruck lassen sich grundsätzlich Multidüsen-Druckköpfe und Monodispenser unterscheiden. Multidüsen-

Druckköpfe sind aufgrund der höheren Druckgeschwindigkeit eher für industrienähe Applikationen geeignet, während Monodispenser aufgrund der besseren Kontrollierbarkeit und Überwachbarkeit des Prozesses prädestiniert für die Forschung und Entwicklung sind. Hersteller von Multidüsen-Druckköpfen sind unter anderen Xaar, Fujifilm und Konica Minolta. Bei dem in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich verwendeten Drucksystem handelt es sich um einen Monodispenser, in Tabelle 2.1 sind die Leistungsmerkmale von aktuell am Markt erhältlichen Inkjet-Monodispensern gezeigt [Microdrop, 2015], [Microfab, 2015]. Durch die regelbare Düsenaustrittstemperatur kann eine große Bandbreite von Viskositäten verarbeitet werden. Die Düsendurchmesser reichen von 20 bis 120 μm .

Tabelle 2.1: Leistungsmerkmale von Inkjet Monodispensern

Modell	Hersteller	Düsengröße μm	Temperaturbereich $^{\circ}\text{C}$	Viskosität mPa s
MD-K-130	Microdrop	30...70	-	0,4...20
MD-K-140	Microdrop	50...100	25...100	0,4...100
MJ-A	Microfab	20...120	25...50	<20
MJ-SF	Microfab	20...80	25...240	<20

2.2 Photoelektrochemische Zelle

Zeitliche Fortentwicklung der Forschung

Bestrahlt man eine Metalloberfläche in einem Elektrolyten mit kurzwelligem Licht, so lösen sich an der Oberfläche Ladungsträger heraus. Dieses Phänomen ist heute als photoelektrischer Effekt bekannt und wird zuerst 1839 durch den französischen Physiker Alexandre Edmond Becquerel beschrieben [Becquerel, 1839]. Einen Beitrag zum Einfluss von ultravioletter Strahlung liefert der deutsche Physiker Heinrich Rudolph Hertz 1887 [Hertz, 1887]. Eine theoretische Erklärung für den photoelektrischen Effekt gelingt 1905 dem Physiker Albert Einstein unter Verwendung der Quantenhypothese [Einstein, 1905]. Ein Konzept für halbleiterbasierte Bauteile auf Basis einer Sperrschicht an einem Metall/Halbleiter-Übergang wird 1938 von dem deutschen Physiker Walter Schottky vorgeschlagen [Schottky, 1938]. 1951 legt der US-amerikanische Physiker William Bradford Shockley auf der Grundlage der Überlegungen Schottkys eine Theorie zu elektronischen Bauteilen auf Basis eines p - n -Übergangs vor [Shockley et al., 1951]. Die erste funktionsfähige Photovoltaik-Solarzelle, die auf einem solchen p - n -Übergang basiert, wird bis 1954 von Chapin, Fuller und Pearson in den Bell Laboratories konstruiert [Chapin et al., 1954].

1967 richten Fujishima et. al. eine Lichtquelle auf eine TiO_2 -Elektrode in einem wässrigen Elektrolyt und stellen fest, dass genau dann gasförmiger Wasserstoff an die Oberfläche steigt, wenn die Lichtquelle eingeschaltet ist [Fujishima et al., 1969], [Nanotechnology Researchers Network Center of Japan, 2005]. Auf Basis der beobachteten Katalysereaktion konstruieren Fujishima und Honda 1972 die erste funktionsfähige photoelektrochemische Zelle (PEC), bestehend aus einer TiO_2 -Elektrode und einer Gegenelektrode aus Platin. Die Zelle erreicht einen Wirkungsgrad von ca. 0,1 % [Fujishima und Honda, 1972]. Der

relativ geringe Wirkungsgrad der TiO_2 -Zelle ist auf die große Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband von ca. 3 eV bei dem Halbleiter TiO_2 zurückzuführen, nur sehr energiereiche kurzwellige Strahlung wird für die Photolyse absorbiert [Grätzel, 2001].

Durch die erste Ölkrise von 1973 und der einhergehenden Nachfrage nach alternativen Energiequellen wird in den folgenden Jahren die Forschung an der photoelektrochemischen Zelle in hohem Maße befördert [Grätzel, 2001]. In der wissenschaftlichen Forschung werden verschiedene Ansätze verfolgt, um den Wirkungsgrad der PEC zu erhöhen. So kann durch die Trennung von Lichtabsorption und Ladungsträgertransport ein deutlich größeres Lichtspektrum genutzt werden. O'Regan und Grätzel setzen dieses Prinzip mit der Erfindung einer Farbstoff sensibilisierten TiO_2 -basierten Zelle um, die nun 80 % der einfallenden Solarstrahlung nutzt [O'Regan und Grätzel, 1991]. Damit wird zunächst ein Gesamtwirkungsgrad von bis zu 12 % erreicht [O'Regan und Grätzel, 1991]. In diesem Zusammenhang wird auch der Ansatz verfolgt, sogenannte *Quantum Dots* zur Lichtsensibilisierung einzusetzen [Grätzel, 2001].

Weiterhin wird der Versuch unternommen, durch gezielte Einbringung von Porosität eine Erhöhung der aktiven Oberfläche zu erreichen. Dies kann einerseits mittels chemischer Beschichtungsverfahren über nanokristalline Schichten geschehen, andererseits können mesoporöse Schichten mit Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden [Grätzel, 2005], [Lewerenz und Peter, 2013]. Weitere Entwicklungen sind die direkte Anordnung von Nanopartikeln über den Prozess der Gasphasendekomposition oder die Erzeugung von Silizium-dotierten blumenkohlartigen Hämatit-Strukturen über den Prozess der chemischen Gasphasenabscheidung [Valdes et al., 2012]. Im Zusammenhang mit porösen Schichten wird auch der Einsatz von Co-Katalysatoren untersucht um die Aktivität der Elektroden zu erhöhen [Klahr et al., 2012b].

Ein weiterer Ansatz besteht in der sogenannten Tandem-Zelle (*dual band gap device*), hier werden zwei Halbleiterelektroden aus Materialien mit unterschiedlichen Absorptionsspektren in Reihe geschaltet. Dieser Ansatz wird 1979 von Bard vorgeschlagen [Bard, 1979]. Auch die Kombination einer Photovoltaik-Zelle und einer Photoelektrode ist möglich, eine solche Konfiguration stellen Turner und Khaselev 1998 vor. Eine $\text{GaInP}_2/\text{GaAs}$ -Tandem-Zelle wird mit einer Photovoltaik-Zelle gekoppelt, die Anordnung erreicht einen Wirkungsgrad von 12,4 % [Khaselev und Turner, 1998].

Eine Reihe weiterer Materialien werden als potentielle Photokatalysatoren untersucht, so z.B. Eisenoxid ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [Khan und Akikusa, 1999], Wolframoxid (WO_3) [Santato et al., 2001], Zinkoxid (ZnO) [Hilgendorff et al., 1998] oder Bismutvanadat (BiVO_4) [Walsh et al., 2009]. Dabei liegt in der letzten Zeit ein besonderes Augenmerk auf *earth-abundant materials*, solchen Materialien, die in großen Mengen auf der Erde vorhanden sind und deshalb besonders preisgünstig als Photokatalysatoren eingesetzt werden können. Eine solche Zelle wird 2014 vorgestellt, eine Nickel-Eisen Tandem-Zelle wird mit einer Perowskit (CaTiO_3)-Photovoltaikzelle kombiniert und es wird ein *solar-to-hydrogen* Wirkungsgrad von 12,3 % erreicht [Luo et al., 2014].

Grundlegende Physik der photoelektrochemischen Zelle

Mit dem Konzept der photoelektrochemischen Zelle wird die einfallende Solarstrahlung genutzt, um mittels einer chemischen Reaktion Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten. Es wird

der erzeugte Wasserstoff vom Sauerstoff separiert und gesammelt, womit die in der Solarstrahlung enthaltene Energie in Form von Wasserstoff gespeichert wird. Bei der Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff handelt es sich um eine endotherme Reaktion, bei der eine Änderung der freien Energie ΔG° von 237 kJ/mol auftritt. Über die Faraday-Konstante lässt sich die Energie E berechnen, die zur Durchführung dieser Reaktion pro Elektron über eine äußere Spannungsquelle bereitgestellt werden müsste:

$$\Delta G^\circ = -EnF. \quad (2.1)$$

Dabei ist n die Anzahl der bei der Elementarreaktion übertragenen Elektronen und F die Faraday-Konstante. Mit $n = 2$ und $F = 96,485 \text{ C/mol}$ berechnet sich die minimale Energie zu 1,23 eV [Rozhkova und Ariga, 2015]. In Abbildung 2.3 sind die Elementarreaktionen zur photoaktivierten Wasserspaltung in einer photoelektrochemischen Zelle gezeigt.

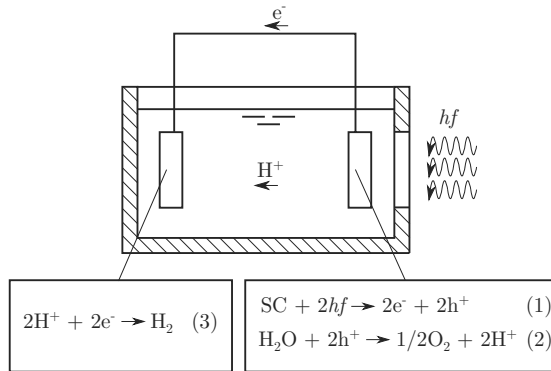


Abbildung 2.3: Elementarreaktionen zur photoaktivierten Wasserspaltung in einer photoelektrochemischen Zelle

Abgebildet sind zwei Elektroden in einem wässrigen Elektrolyt. Bei Bestrahlung der Halbleiterelektrode mit Photonen, deren Energie $E = hf$ größer als die Bandlücke des Halbleitermaterials (SC) ist, werden Elektronen e^- vom Valenzband in das Leitungsband gehoben. Es entstehen Elektronen-Loch-Paare (1). Die Löcher h^+ bewirken in einer anodischen Reaktion die Spaltung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoffionen (2), dies wird als *oxygen evolution reaction* (OER) bezeichnet. Die Elektronen werden über einen äußeren Stromkreis zur Gegenelektrode geführt, wo diese schließlich die Wasserstoffionen zu Wasserstoff reduzieren (3), dies wird als *hydrogen evolution reaction* (HER) bezeichnet.

Um die Wasserspaltung zu realisieren, müssen die Materialien der Elektroden, an denen die beiden Teilreaktionen ablaufen, ein entsprechendes Redoxpotential aufweisen. Für die anodische OER ist dafür das Energieniveau des Valenzbandes ausschlaggebend, für die Reduktion der Wasserstoffionen an der Gegenelektrode das Energieniveau des Leitungsbandes. Mit zunehmend großer Bandlücke wird jedoch nur noch ein immer geringerer Anteil der solaren Strahlung genutzt, da die langwelligere Strahlung dann nicht mehr genügend Energie besitzt um

Elektronen-Loch-Paare zu erzeugen. Es besteht daher ein Zielkonflikt darin, sowohl ein genügendes Redoxpotential für die Wasserspaltung bereitzustellen als auch einen möglichst großen Teil des einfallenden Lichtspektrums zu nutzen. Die Bandlücken verschiedener Halbleiter sind in Abbildung 2.4 gezeigt, die Darstellung ist aus [Rozhkova und Ariga, 2015] entnommen.

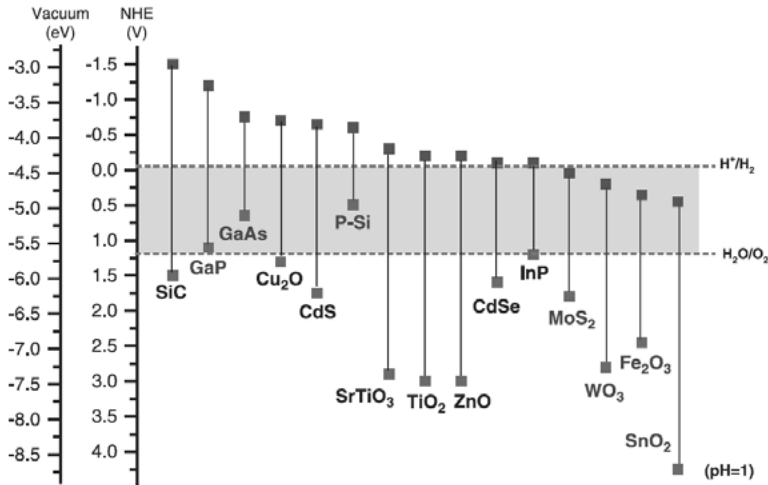


Abbildung 2.4: Bandstrukturen verschiedener Halbleiter und Redoxpotentiale für die Wasserspaltung, aus [Rozhkova und Ariga, 2015]

Gezeigt sind die Redoxpotentiale von Elektronen im Leitungsband bzw. Löchern im Valenzband gegen die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) bzw. gegen das Vakuum bei Standardbedingungen sowie die für die Teilreaktionen der Wasserspaltung benötigten Potentiale. Es zeigt sich dass nicht alle dargestellten Halbleiter die benötigte Bandstruktur besitzen um die gesamte Reaktion auszuführen. So können z.B. MoS₂, WO₃ und α -Fe₂O₃ zwar die OER, nicht jedoch HER umsetzen. Mit dem Konzept der PEC kann diesem Umstand begegnet werden, indem unterschiedliche Materialien für die aktive und für die Gegenelektrode verwendet werden. Halbleiter wie TiO₂, die für beide Halbreaktionen geeignet sind, können auch abseits vom Konzept der PEC direkt als Photokatalysator eingesetzt werden.

Am Übergang zum Elektrolyten werden Ladungsträger in die Flüssigkeit übertragen, es bildet sich eine Raumladungszone bzw. Sperrschicht aus. Dies ist für einen n-Halbleiter in Abbildung 2.5 dargestellt. In der Abbildung gezeigt sind die Energieniveaus von Valenz- und Leitungsband E_{vb} bzw. E_{cb} sowie das Standard Potential E° . Grund für das Verhalten sind unterschiedliche Fermi-Niveaus von Feststoff und Flüssigkeit, bei Kontakt strebt das System ein thermodynamisches Gleichgewicht und damit einen Angleich der Fermi-Niveaus an. Als Folge davon werden die Energieniveaus von Valenzband und Leitungsband in der Nähe des Phasenübergangs verzerrt. Für *n*-Halbleiter werden die Energieniveaus nach oben, für *p*-Halbleiter nach unten gebogen. In dem Elektrolyt bildet sich in der Nähe zum Phasenübergang ebenfalls eine geladene Schicht

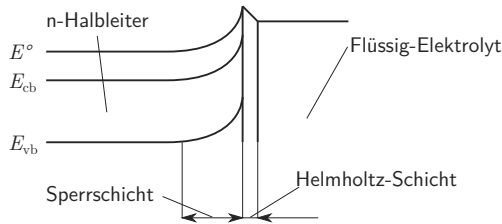


Abbildung 2.5: Ausbildung von Grenzschichten an der Phasengrenze zwischen einem n-Halbleiter und einem flüssigen Elektrolyt

aus, die als Helmholtz-Schicht bezeichnet wird und in welcher das Potential eine Absenkung erfährt [Nozik, 1978].

Als Beurteilungskriterium für photoelektrochemische Zellen wird der sogenannte *solar-to-hydrogen* Wirkungsgrad *STH* herangezogen. Hierbei wird die in dem gewonnenen Wasserstoff gespeicherte Energie bezogen auf die Energie, die in dem einfallenden Sonnenlicht enthalten ist:

$$STH = \frac{r_{H_2} \Delta G^\circ}{P_{\text{Solar}} A}. \quad (2.2)$$

Dabei sind r_{H_2} die Wasserstoff Produktionsrate, ΔG° die freie Energie der Elementarreaktion, P_{Solar} die bezogene Strahlungsleistung der Sonne und A die Fläche der aktiven Elektrode [Rozhkova und Ariga, 2015]. Weiterhin kann die Quantenausbeute *IPCE* herangezogen werden, diese ist als das Verhältnis der Anzahl der in der photoaktiven Schicht generierten Ladungsträger und der Anzahl der eingestrahnten Photonen definiert. Um die Aktivität der Arbeitselektrode zu beurteilen wird häufig der bei Bestrahlung der Elektrode generierte Photostrom in Abhängigkeit von einer aufgeprägten Potentialdifferenz gemessen und auf die bestrahlte Fläche bezogen. Diese Größe wird als Photostromdichte bezeichnet.

3 Funktionelle Partikeltinten

In diesem Kapitel werden Untersuchungen bezüglich der Formulierung von Tinten für den funktionellen Tintenstrahl Druck von Photoelektroden für die photoaktivierte Wasserspaltung beschrieben. Das Kapitel ist in fünf Unterkapitel gegliedert, jedes der Unterkapitel entspricht einem bestimmten Komplex von Fragestellungen: die Frage nach der Verdruckbarkeit der Tinte, der Stabilität der Tinte, der Benetzung der Substrate, der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Tintenzusammensetzung sowie funktionellen Tinten auf Basis oberflächenmodifizierter Partikel.

3.1 Verdruckbarkeit

Die Frage nach der Verdruckbarkeit von reinen Flüssigkeiten und Dispersionen, das heißt der Möglichkeit diese im Tintenstrahl Druck zu verarbeiten, lässt sich ihrem Wesen nach am besten erfassen, wenn man zunächst betrachtet, welche Faktoren der Verdruckbarkeit entgegenwirken können. Im Fall von Dispersionen kann dies der maximale Durchmesser der dispergierten Partikel sein, der Innendurchmesser der Austrittsöffnung der Düse des Druckkopfes stellt hier die begrenzende Größe dar. Ein weiteres begrenzendes Element stellt eine mögliche chemische Aggressivität des Trägerfluides oder der Partikel gegenüber dem Drucksystem dar. Schließlich besteht die Möglichkeit, dass die Viskosität, die Dichte, die Oberflächenspannung oder weitere physikalische Eigenschaften der Flüssigkeit oder der Dispersion eine Erzeugung von zeitlich stabilen homogenen Tropfen nicht zulassen und die Tinte stattdessen unkontrolliert oder gar nicht ausgestoßen wird oder nach dem Ausstoß an der Düsenplatte verbleibt.

3.1.1 Ziele

Der Partikeldurchmesser sowie chemische Aggressivität können im Zusammenhang mit der Herstellung von Photoelektroden als trivial betrachtet werden: Während der mittlere Partikeldurchmesser von in der photoelektrochemischen Forschung verwendeten Nanopartikeln meist kleiner als 100 nm ist, beträgt der geringste Düseninnendurchmesser von kommerziell erhältlichen Inkjet-Monodispensern 20 µm und ist damit um das 200-fache größer. Die in der photoelektrochemischen Forschung eingesetzten Halbleiter-Partikel und Trägerfluide reagieren in den meisten Fällen nicht aggressiv, davon abweichende Fälle werden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet.

Die Frage nach der Erzeugung stabiler, sphärischer Tropfen ist jedoch für die vorliegende Arbeit von Bedeutung. In den bislang etablierten Herstellungsprozessen für Photoelektroden werden

typischerweise Lösungsmittel eingesetzt, die aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften für die Verarbeitung von Materialien der Photoelektrochemie geeignet sind, für die Verarbeitung in Inkjet-Systemen jedoch möglicherweise weniger geeignet sind. Weiterhin kann es im Zusammenhang mit der Strukturierung der Oberflächen von Elektroden ebenso zu der Forderung nach physikalischen Eigenschaften der Tinte kommen, die den Prozessanforderungen des Tintenstrahlendrucks tendenziell entgegenstehen. Um die Strukturen zu beeinflussen, werden im Rahmen der Forschungsarbeit eine Vielzahl von Lösungsmitteln und binären Gemischen als Trägerfluide verwendet, so dass sich hinsichtlich der Verdruckbarkeit häufig wechselnde Randbedingungen einstellen.

Ziel dieses Abschnittes ist es, ein Hilfsmittel zur Verfügung zu stellen, mit dem die Verdruckbarkeit von stabilisierten Partikeltinten vorausgesagt werden kann und das den Einfluss der Eigenschaften der Einzelkomponenten in übersichtlicher Weise darstellt. Hierzu wird zunächst das dem Stand der Forschung entsprechende Modell zur Vorhersage der Verdruckbarkeit theoretisch analysiert. Im zweiten Schritt werden Messungen hinsichtlich der Verdruckbarkeit reiner Lösungsmittel durchgeführt. Anhand der theoretischen Analyse und anhand der Messungen werden die Leistungsfähigkeit sowie die Grenzen des Modells diskutiert. Im dritten Schritt wird der Detaillierungsgrad dieses Modells entsprechend den Anforderungen der Aufgabenstellung vergrößert: Prinzipiell können mit den bislang zur Verfügung stehenden Gleichungen lediglich Aussagen bezüglich der Verdruckbarkeit reiner Fluide oder Dispersionen als Komplex getroffen werden. Es werden zusätzliche Gleichungen hergeleitet, die als Werkzeug zur Beschreibung der Verdruckbarkeit von stabilisierten Dispersionen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur dienen. Im vierten Schritt wird unter Verwendung des erweiterten Modells gezeigt, dass Inkjet-Tinten auf Basis photokatalytischer Nanopartikel unter den vorliegenden Randbedingungen in einem Inkjet-Drucksystem verarbeitet werden können.

3.1.2 Physikalische Grundlagen und Stand der Technik

Die Einflussgrößen der Tropfenbildung werden theoretisch analysiert. Zu diesem Zweck werden die dem Stand der Forschung entsprechenden analytischen Modelle herangezogen. Um ein Verständnis der auftretenden Gleichungen zu gewinnen, werden in diesem Abschnitt zunächst die Grundgleichungen, auf welchen diese Modelle basieren, sowie die Randbedingungen des Tropfenbildungsprozesses beschrieben.

Grundgleichungen der Fluidmechanik

Der französische Mathematiker und Physiker Cloude Louis Marie Henri Navier und der englische Mathematiker und Physiker George Gabriel Stokes wenden das Bewegungsgesetz von Newton auf Fragestellungen der Strömungsmechanik an und entwickeln auf Basis von Überlegungen des schweizerischen Mathematikers und Physikers Leonhard Euler die Navier-Stokes-Gleichungen, die bis heute die Grundlage für die Berechnung von Strömungen bilden [Navier, 1822], [Stokes, 1845]. Die Grundüberlegung besteht in dem Übergang von der körperfesten (Lagrangen) zur ortsfesten (Eulerschen) Betrachtungsweise. Viele technische Strömungen zeichnen sich durch quasi inkompressible Fluide sowie zeitlich und räumlich konstante Stoffwerte

aus. In diesem Fall werden die Impulsgleichungen für ein finites Fluidelement mit dem Volumen $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ in x -, y - bzw. z -Richtung folgendermaßen formuliert [Herwig, 2006]:

$$\begin{aligned} \rho \left[\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right] &= \rho g_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \eta \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right], \\ \rho \left[\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right] &= \rho g_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \eta \left[\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right], \\ \rho \left[\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right] &= \rho g_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \eta \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right]. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Dabei sind u , v und w die Geschwindigkeiten des Fluidelements in x -, y - bzw. z -Richtung. ρ ist die Dichte, η die Viskosität und p der thermodynamische Druck. In dieser Form besitzen die Gleichungen nur für newtonische Fluide Gültigkeit, es wird also unterstellt, dass die aufgrund der Bewegung der Strömung an dem Fluidelement angreifenden Normal- und Schubspannungen linear von den entsprechenden Geschwindigkeitsgradienten abhängen. Weiterhin wird analog die Kontinuitätsgleichung formuliert [Herwig, 2006]:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \quad (3.2)$$

Spezifische Randbedingungen des Tropfenbildungsprozesses

Betrachtet man nun die realen Gegebenheiten beim Tropfenbildungsprozess in einem Inkjet-System, so stellt man zunächst fest, dass sich dieser in drei Abschnitte unterteilen lässt, entsprechend der jeweiligen Situation ist das Fluid unterschiedlichen Randbedingungen unterworfen. Auf seinem Weg zur Austrittsöffnung wird das strömende Fluid zunächst von der Innenwand des Glasrohrs begrenzt, Abbildung 3.1a). Nach dem Erreichen der Öffnung tritt unter bestimmten Umständen ein Teil des Fluides aus der Düse aus. Der austretende Teil des Fluides wird nun von der umgebenden Atmosphäre begrenzt, wobei der Radius der Flüssigkeitssäule r_{Fluid} von der z -Koordinate und der Zeit abhängt, Abbildung 3.1b). Unter bestimmten Umständen kommt es zu einer Ablösung des austretenden Fluides und es bildet sich mit der Zeit ein kugelförmiger Tropfen mit dem zeitlich konstanten Durchmesser D_{Tropfen} aus, Abbildung 3.1c). Möchte man den Tropfenbildungsprozess beschreiben, müssen zunächst diese Randbedingungen formuliert werden. Die Randbedingung im inneren des Piezorohrs entspricht der Forderung, dass die Strömungsgeschwindigkeit an der Außenwand verschwindet. Unter Verwendung von Zylinderkoordinaten ergibt sich [Levanoni, 1977], [Dijkstra, 1984]:

$$v \big|_{r=\frac{D_{\text{Rohr}}}{2}} = 0. \quad (3.3)$$

Für die Bereiche außerhalb der Düse ist die Randbedingung durch die Grenzflächenspannung zwischen Fluid und umgebender Atmosphäre gegeben. Für einen statischen Tropfen wird der Einfluss dieser Grenzflächenspannung σ mit der Young-Laplace-Gleichung beschrieben. Dabei ist Δp die Druckdifferenz, welche an der Grenzfläche des Tropfens durch dessen Oberflächen-

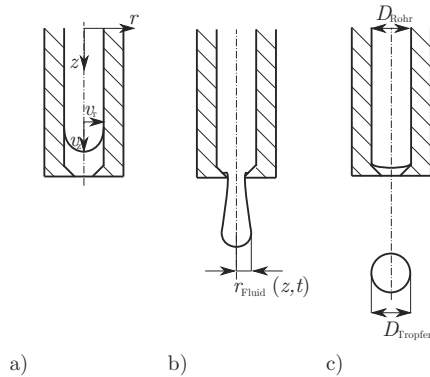


Abbildung 3.1: Randbedingungen beim Tropfenbildungsprozess in einem Inkjet-System

spannung hervorgerufen wird. Unter Verwendung der Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 gilt:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (3.4)$$

Die Hauptkrümmungsradien, die einem Punkt auf einer dreidimensionalen Fläche zugeordnet werden, sind definiert als der maximale und der minimale Wert, den der Radius der zu diesem Punkt gehörigen Normalkrümmungen annehmen kann. Für einen kugelförmigen Tropfen ergeben sich die Hauptkrümmungsradien entsprechend zu $R_1 = R_2 = R_{\text{Tropfen}}$, für einen zylinderförmigen Strahl ergeben sich $R_1 = R_{\text{Strahl}}$ sowie $R_2 \rightarrow \infty$. Sowohl die Oberflächenspannung als auch der thermodynamische Druck an der Grenzfläche sind stets senkrecht zur Oberfläche gerichtet. Ist der Tropfen nun nicht mehr statisch sondern bewegt, besitzt die resultierende Spannung in einem finiten Fluidelement in radialer Richtung τ_{rr} neben dem Druckanteil p auch einen viskosen Anteil. Wenn weitere Kräfte auf den Tropfen im Flug vernachlässigt werden können, entspricht die resultierende Spannung dem Einfluss der Oberflächenspannung des Tropfens. Die Randbedingung ergibt sich entsprechend für den kugelförmigen Tropfen in Polarkoordinaten zu [Landau und Lifschitz, 1984]:

$$\begin{aligned} \tau_{\text{rr}} &= -p + 2\eta \left. \frac{\partial v_r}{\partial r} \right|_{r=R_{\text{Tropfen}}} \\ &= \frac{2\sigma}{R_{\text{Tropfen}}}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Ein Anwendungsbeispiel, in dem diese Gleichungen verwendet werden, findet man z.B. in [Levanoni, 1977].

Modelle zur Beschreibung der physikalischen Vorgänge bei der Tropfenbildung

Unter Verwendung der beschriebenen Grundgesetze der Strömungsmechanik und der spezifischen Randbedingungen beim Tropfenbildungsprozess ist es nun möglich, Modelle für das

Verhalten von Fluiden in piezoelektrischen Inkjet-Drucksystemen aufzustellen. Dijkstra zeigt 1984 die strömungsmechanische Beschreibung eines Piezorohrs [Dijkstra, 1984]. Ausgehend von den Navier-Stokes-Gleichungen werden analytisch Gleichungen hergeleitet, die das instationäre Verhalten des Systems beschreiben. Es ergeben sich die beiden Systemgleichungen [Dijkstra, 1984]

$$\rho_0 \frac{\partial v_z}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \eta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial v_z}{\partial r} \quad (3.6)$$

und

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} + 2\eta \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_{r=R} \right) + 2\frac{\rho_0}{R} \frac{d^2 f(t)}{dt^2} = 0 \quad (3.7)$$

mit

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c^2} + 2\frac{\rho_0}{R} \frac{(R + \frac{1}{2}h)^2}{Eh}. \quad (3.8)$$

Dabei sind ρ_0 die Dichte, v die Geschwindigkeit, p der Druck, η die Viskosität und c die Schallgeschwindigkeit des Fluids, t die Zeit, R der Innenradius der Glaskapillare, $f(t)$ eine Funktion, die die Bewegung des Piezoaktuators beschreibt, h die Wandstärke der Glaskapillare an der Stelle des Piezoaktuators und E der Elastizitätsmodul der Glaskapillare. Die Herleitung der Gleichungen ausgehend von den strömungsmechanischen Grundgleichungen wird ausführlich in Anhang C gezeigt.

Ein erster Ansatz zur Beschreibung der Tropfenbildung von Fluiden mit freier Grenzfläche wird 1878 von dem englischen Physiker Lord Rayleigh vorgelegt. In diesem Ansatz wird das Verhalten des Fluides formal mittels einer Wellengleichung beschrieben [Rayleigh, 1878]. Einige weitere Ansätze stellen eine Weiterentwicklung des Rayleighschen Modells dar, z.B. [Bogy, 1979]. Für die Analyse der Einflussgrößen bei der Verdrückbarkeit ist ein Ansatz interessanter, den Eggers und Dupont 1994 vorlegen [Eggers und Dupont, 1994], da dieser direkt aus den Navier-Stokes-Gleichungen entwickelt wird. Das Verhalten des Fluides wird als axialsymmetrisch angenommen wobei die Veränderung der freien Oberfläche des Fluides mit einer Oberflächenfunktion $h(z, t)$ in Abhängigkeit von der Zeit und der z -Koordinate beschrieben wird. Es wird ein inkompressibles, viskoses Fluid mit zeitlich konstanten Stoffeigenschaften vorausgesetzt. Es ergibt sich folgender expliziter Ausdruck zur Beschreibung der Beschleunigung des Fluides an einem beliebigen Ort auf der Fluidoberfläche:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -v \frac{\partial v}{\partial z} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{3\eta}{\rho h^2} \left(2h \frac{\partial h}{\partial z} \frac{\partial v}{\partial z} + h^2 \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) - g, \quad (3.9)$$

für die Oberflächenfunktion ergibt sich:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v \frac{\partial h}{\partial z} - \frac{1}{2} h \frac{\partial v}{\partial z}. \quad (3.10)$$

Dabei sind v die Geschwindigkeit an der Fluidoberfläche, t die Zeit, p der Druck, ρ die Dichte und η die Viskosität des Fluides, h die Oberflächenfunktion und g die Erdbeschleunigung. Die Herleitung dieser Gleichungen wird in Anhang C gezeigt.

Modell zur Beschreibung der Verdruckbarkeit von Flüssigkeiten

Anhand der beschriebenen Modelle können nun diejenigen Größen identifiziert werden, die Einfluss auf den Prozess der Tropfenbildung haben. Es treten als Stoffeigenschaften die Dichte ρ , die Viskosität η , die Schallgeschwindigkeit c sowie die Oberflächenspannung σ auf. In Gleichung 3.3 tritt mit dem Düsendurchmesser eine Geometriegröße auf, die den physikalischen Prozess beeinflusst. Zudem haben weitere Größen der Druckkopfarchitektur Einfluss auf den Prozess: Es treten der Radius R , der E-Modul E und die Wandstärke h der Glaskapillare sowie die piezoelektrischen Eigenschaften des Aktors auf. Die Ansteuerungsfrequenz und Amplitude stellen prozessbedingte Einflussgrößen dar. Als äußere Einflussgrößen können entsprechend die Erdbeschleunigung g und der Druck p der umgebenden Atmosphäre identifiziert werden. Vernachlässigt man den Einfluss durch schwankende Werte von Umgebungsdruck und Erdbeschleunigung, so bleiben bei festen Prozess- und Geometriedaten als Einflussgrößen die Fluideigenschaften Viskosität, Oberflächenspannung, Dichte und Schallgeschwindigkeit erhalten.

Levanoni verwendet in einer Dimensionsanalyse die inverse Ohnesorgezahl um die Einflussgrößen der Tropfenbildung hoch zu skalieren und so ein vergrößertes Inkjet-System zu konstruieren, welches die realen Bedingungen der Tropfenbildung in Experimenten abbilden kann [Levanoni, 1977]. Diese Kennzahl wird erstmals von Fromm genutzt, um die Verdruckbarkeit von Fluiden in Inkjet-Systemen zu klassifizieren [Fromm, 1984]. Sie ergibt sich als Quotient aus den Kenngrößen der Reynoldszahl und der Wurzel der Weberzahl:

$$Oh^{-1} = \frac{Re}{\sqrt{We}} = \frac{\sqrt{\sigma \rho D}}{\eta}. \quad (3.11)$$

Die charakteristische Länge D ist der Düsendurchmesser. Häufig findet man in der Literatur für Oh^{-1} auch die Bezeichnung Z . Durch diese Gruppierung der Einflussgrößen wird die Prozessgröße der Geschwindigkeit eliminiert und man erhält eine Kennzahl, die nur noch von den Eigenschaften des Fluides und einer Geometriegröße, dem Düsendurchmesser, abhängt. Die Ergebnisse der von Fromm durchgeführten Simulationen deuten darauf hin, dass sich Fluide erst ab einem Wert von $Oh^{-1} \geq 3$ von der Düse ablösen [Fromm, 1984]. Weitere rechnergestützte Simulationen auf Basis dieses Modells führen Reis und Derby durch [Reis und Derby, 2000]. In einer weiteren Studie führen Reis und Derby erstmals eine experimentelle Untersuchung der Verdruckbarkeit durch und stellen fest, dass Fluide und Dispersionen mit einer inversen Ohnesorgezahl zwischen 1 und 10 homogene, stabile Tropfen bilden. Die Schallgeschwindigkeit des Fluides als Einflussgröße wird in dieser Studie zwar erwähnt, geht jedoch nicht in die Modellgleichung ein [Derby und Reis, 2003]. Jang et. al. führen Experimente mit verschiedenen Lösungsmitteln durch und ermitteln den verdruckbaren Bereich mit $1 \leq Oh^{-1} \leq 14$ [Jang et al., 2009]. De Gans et. al zeigen in einer weiteren Studie, dass niedrigviskose Polymere mit einer maximalen inversen Ohnesorgezahlen zwischen 21 und 91 verdruckt werden können [de Gans et al., 2004], [Tekin et al., 2008]. Eine weitere experimentelle Studie wird von Cibis durchgeführt, demnach können Fluide mit einer inversen Ohnesorgezahl zwischen 2 und 22 verdruckt werden [Cibis, 2009]. Shin et al zeigen in einer numerischen Studie den Einfluss bestimmter fertigungstechnischer Unsicherheiten im Herstellungsprozess des Druckkopfes auf das Tropfenbildungsverhalten [Shin et al., 2004].

3.1.3 Druckbarkeitsversuche für reine Flüssigkeiten

Vergleicht man die zitierten Studien, so stellt man fest, dass sich die jeweils anhand der inversen Ohnesorgezahl ermittelten Bereiche der Verdruckbarkeit stark unterscheiden. In keiner der Studien wird jedoch versucht, hierfür eine Erklärung zu liefern. Stattdessen wird z.B. in [Jang et al., 2009] geschlossen, dass der anhand der inversen Ohnesorgezahl gefundene verdruckbare Bereich eine physikalische Gesetzmäßigkeit darstellt, die ausschließlich aus den Eigenschaften des Fluids folgt. Die folgenden Druckbarkeitsversuche dienen dazu, die Grenzen der Klassifizierung der Verdruckbarkeit durch die inverse Ohnesorgezahl aufzuzeigen. Mögliche Mechanismen werden anhand der Ergebnisse diskutiert.

Modellierung und Experimententeil

Es wird eine eigene Studie bezüglich der Verdruckbarkeit von reinen Lösungsmitteln durchgeführt, im Gegensatz zu den zitierten Studien werden dabei insbesondere zwei Druckköpfe des gleichen Typs getestet. Es werden die Dichte¹, die Viskosität² und die Oberflächenspannung³ der Lösungsmittel BC, EG, TER, ISO, BCA, WAS, ETH und BUG in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. In Tabelle 3.1 sind die Bereiche dargestellt, in denen die Stoffeigenschaften, welche die Experimente beeinflussen, durch diese Lösungsmittel variiert werden.

Tabelle 3.1: Wertebereiche der Stoffeigenschaften der verwendeten Testflüssigkeiten bei 20 °C

Stoffeigenschaft	minimaler Wert (Stoff)	maximaler Wert (Stoff)
Viskosität in mPa s	1,0 (WAS)	64,0 (TER)
Oberflächenspannung in mN/m	21,3 (ISO)	72,7 (WAS)
Dichte in kg/m ³	780,0 (ISO)	1118,0 (DEG)

Mittels Gleichung 3.11 kann mit diesen Messergebnissen die Kennzahl für die Verdruckbarkeit gebildet werden. Mit zwei Ausführungen des Druckkopfes MD-K-140 mit einem Düsendurchmesser von 70 µm wird für jedes der untersuchten Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt, ob sich stabile Tropfen erzeugen lassen. Die Temperatur am Düsenaustritt wird mit der systeminternen Temperaturregelung mit einer Genauigkeit von ±5 °C kontrolliert. Falls sich Satellitentropfen bilden, wird für einen positiven Befund bezüglich der Verdruckbarkeit vorausgesetzt, dass diese sich innerhalb eines Flugweges von 1000 µm wieder mit dem Haupttropfen vereinigen. Vergleicht man die Ergebnisse der Messungen und die Druckversuche, können die Grenzen der Verdruckbarkeit bezogen auf die dimensionslose Kenngröße abgelesen werden.

Für das Lösungsmittel BC werden in Abhängigkeit von der Temperatur jeweils die maximale und die minimale Spannungsamplitude ermittelt, die eine Verdruckbarkeit gerade noch erlaubt. Bei fester Pulslänge wird dabei die Spannungsamplitude in Schritten von 10 V variiert, für die Verdruckbarkeit gelten die bereits genannten Kriterien.

¹Dichtemessgerät Anton Paar DMA 4500
²Rheometer Anton Paar MCR 301
³Oberflächenspannungsmesssystem Krüss DSA 100

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 3.2 ist die aus den Messungen ermittelte dimensionslose Kennzahl für verschiedene Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Temperatur eingetragen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Anhang B dargestellt.

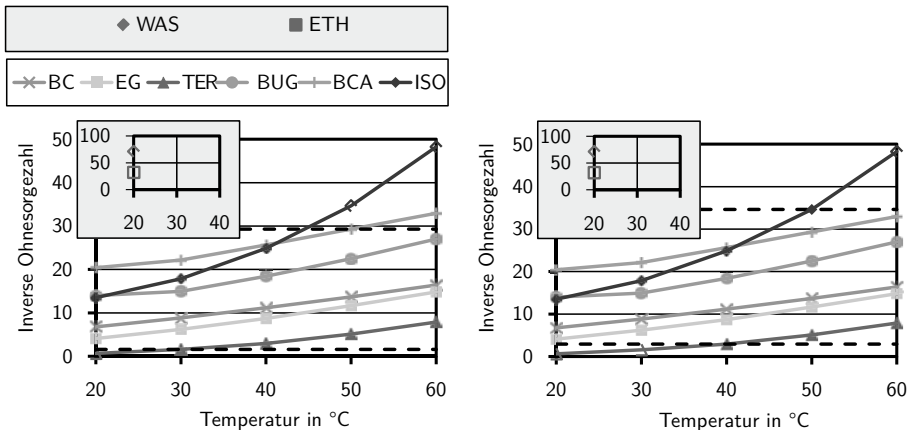


Abbildung 3.2: Grenzen der Verdruckbarkeit von reinen Lösungsmitteln, links: Druckkopf 1, rechts: Druckkopf 2, Düsendurchmesser 70 μm , nicht ausgefüllte Punkte: Keine stabile Tropfenbildung, gestrichelte Linien: Ober- und Untergrenze der Verdruckbarkeit

Anhand der Druckversuche werden die obere und die untere Grenze der Verdruckbarkeit ermittelt und ebenfalls in das Diagramm eingetragen. Der jeweils letzte gerade noch verdruckbare Zustand stellt dabei die untere bzw. die obere Grenze dar. Jenseits der unteren Grenze ist die Viskosität im Vergleich zur Oberflächenspannung und Dichte so hoch, dass die zum Ausstoß des Tropfens notwendige Energie nicht durch das System aufgebracht werden kann. Die Zustände oberhalb der oberen Grenze sind dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenspannung in Relation zur Dichte zu hoch ist. Selbst bei der geringsten möglichen Ansteuerungsspannung, die gerade noch einen kontrollierten Ausstoß des Tropfens erlaubt, ist die in den Tropfen eingebrachte kinetische Energie so groß, dass sich Satellitentropfen bilden, die sich nicht mehr mit dem Haupttropfen vereinigen. Es ergeben sich als obere Grenzwerte eine inverse Ohnesorgezahl von 29,3 bzw. 34,6, als untere Grenze 1,6 bzw. 2,9. Diese Werte unterscheiden sich deutlich von den zitierten Studien, am ähnlichsten sind die Werte aus [Cibis, 2009]. Vergleicht man die für die beiden Ausführungen des Druckkopfes gefundenen Grenzen, so fällt auf, dass diese sich um 18 bzw. 44 % unterscheiden, obwohl es sich um das gleiche Modell handelt und die Grenzen mit den gleichen Flüssigkeiten ermittelt wurden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Verdruckbarkeit von Fluiden in Inkjet-Systemen nicht nur von den Stoffkenngrößen und dem Düsendurchmesser abhängt sondern insbesondere auch von der Druckkopf-Architektur. Ein Grund hierfür ist, dass das Bewegungsprofil der Glaskapillare entscheidend durch deren Eigenschaften und durch die Eigenschaften des Piezorohrs beeinflusst

wird. Ein zulässiger Wertebereich hinsichtlich der inversen Ohnesorgezahl für beliebige Systeme kann nicht angegeben werden. Ein weiterer Hinweis hierfür ist die Tatsache, dass in den zitierten Studien [Derby und Reis, 2003], [Tekin et al., 2008] und [Jang et al., 2009], deren Ergebnisse sich sehr deutlich unterscheiden, jeweils andere als das in dieser Studie eingesetzte Modell eingesetzt wurden, während in [Cibis, 2009] mit demselben Modell gearbeitet wurde. Weiterhin wird deutlich, dass bereits geringe fertigungsbedingte Abweichungen im Herstellungsprozess des Druckkopfes einen messbaren Einfluss auf die Tropfenbildung haben. Zu nennen sind hier die Ausführung des Piezo-Kristalls und der Glaskapillare. Die Ausdehnung des Piezos hat einen starken Einfluss auf die Ausprägung des erzeugten Druckstoßes und damit die resultierende Beschleunigung des Fluides am Düsenaustritt. Einen weiteren Einfluss auf die Beschleunigung des Fluides stellt die Oberflächenbeschaffenheit der Glaskapillare dar, welche naturgemäß ebenfalls der Unsicherheit des Fertigungsprozesses unterliegt. Ein weiterer Einfluss ist die Schallgeschwindigkeit des Fluides, bei sonst gleichen Kenngrößen hat eine unterschiedliche Schallgeschwindigkeit eine veränderte Ausbreitung der Druckwelle und damit eine Veränderung der Beschleunigung des Fluides zur Folge. Aus messtechnischen Gründen entzieht sich dieser Einfluss jedoch der Quantifizierung und Überprüfung. Es zeigt sich auch, dass zumindest für ein bestimmtes Exemplar eines Druckkopfes die inverse Ohnesorgezahl ein sinnvolles Kriterium für die Verdruckbarkeit von Flüssigkeiten in Inkjet-Drucksystemen darstellt.

In Abbildung 3.3 sind für das Lösungsmittel BC die minimale und die maximale Ansteuerungsspannung in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt, die gerade noch eine Verdruckbarkeit zulassen, wobei wiederum zwei Druckköpfe getestet werden.

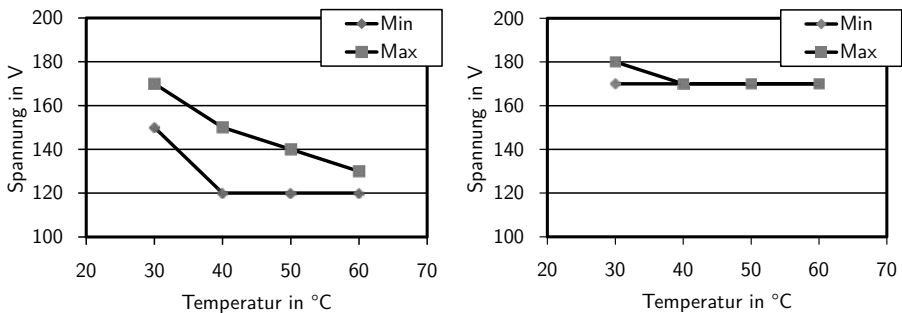


Abbildung 3.3: Maximale und minimale Ansteuerungsspannung im verdruckbaren Bereich in Abhängigkeit von der Temperatur, links: Druckkopf 1, rechts: Druckkopf 2, Düsendurchmesser 70 μm , Lösungsmittel BC

Die Pulsdauer beträgt jeweils 105 μs . Nimmt man überschlägig für beide Druckköpfe des Piezos dieselben elektromechanischen Eigenschaften an, so ist die in das System eingebrachte Energie proportional zur aufgetragenen Piezospannung. In der Abbildung erkennt man eine Differenz der möglichen minimalen Ansteuerungsspannung von maximal 50 V bzw. 29,4 %.

3.1.4 Erweiterung des klassischen Modells für stabilisierte Dispersionen

Es wurde gezeigt, dass anhand der inversen Ohnesorgezahl die Verdruckbarkeit in Inkjet-Drucksystemen zumindest bezogen auf ein einzelnes Exemplar eines Druckkopfes gut vorhergesagt werden kann. In der Praxis besteht die funktionelle Tinte stets aus mehreren Komponenten, welche einen Einfluss auf die Tropfenbildung ausüben. Im Folgenden wird Gleichung 3.11 derart erweitert, dass der Einfluss der einzelnen Komponenten einer funktionellen Tinte auf die Verdruckbarkeit direkt abgelesen bzw. vorhergesagt werden kann.

Modellierung und Experimentaltteil

Während die Oberflächenspannung der Partikel-Tinte ausschließlich durch das verwendete Dispergiermedium bestimmt wird, haben auf die Viskosität und die Dichte der Tinte auch der Additivgehalt und der Feststoffgehaltgehalt einen Einfluss. Sowohl die Oberflächenspannung als auch die Viskosität und die Dichte der Tinte hängen dabei von der Temperatur ab [Currell, 2010]. Der Feststoffgehalt und der Additivgehalt der Tinte werden auf die Masse bezogen definiert:

$$c_{\text{Fest}} = \frac{m_{\text{Fest}}}{m_{\text{Fest}} + m_{\text{Fluid}} + m_{\text{Add}}}, \quad (3.12)$$

$$c_{\text{Add}} = \frac{m_{\text{Add}}}{m_{\text{Fest}} + m_{\text{Fluid}} + m_{\text{Add}}}. \quad (3.13)$$

Damit ergibt sich für den Anteil des Lösungsmittels an der Tinte:

$$c_{\text{Fluid}} = 1 - c_{\text{Fest}} - c_{\text{Add}}. \quad (3.14)$$

Die resultierende Dichte der Partikeltinte wird unter der Annahme sich addierender Einzelmolumina modelliert. Dies stellt insofern eine Vereinfachung dar, als dass die Gemischdichte des Lösungsmittels und des Stabilisators tatsächlich vom Aufbau der an dem Mischvorgang beteiligten Molekülgruppen abhängt. Die Abweichung der tatsächlichen Gemischdichte von Lösungsmittel und Stabilisator wird für das Modellsystem gemessen und beträgt maximal 1,9 % der theoretisch berechneten Dichte, dies ist in Anhang B dargestellt. Es ergibt sich für die Gesamtdichte:

$$\rho(c) = \frac{\rho_1 \rho_2 \rho_3}{c_1 \rho_2 \rho_3 + c_2 \rho_1 \rho_3 + c_3 \rho_1 \rho_2}. \quad (3.15)$$

Dabei bezeichnen ρ_1 , ρ_2 und ρ_3 die Dichten sowie c_1 , c_2 und c_3 die Massenanteile der drei Einzelkomponenten. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte von reinen Flüssigkeiten kann nach einer Empfehlung des *American Institute of Chemical Engineers* mit folgender Gleichung beschrieben werden [Perry und Green, 1997]:

$$\rho(T) = k_{\text{D1}} / k_{\text{D2}}^{1 + (1 - \frac{T}{k_{\text{D3}}})^{k_{\text{D4}}}}. \quad (3.16)$$

T ist dabei die Temperatur, $k_{D1,2,3,4}$ sind experimentell zu ermittelnde Gleichungsparameter die spezifisch für die betrachtete Flüssigkeit sind.

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Fluiden kann mit der Eötvös-Gleichung modelliert werden [Eötvös, 1886], [Lennard-Jones und Corner, 1940]:

$$\sigma(T) = k_E \left(\frac{\rho_{20^\circ\text{C}}}{M} \right)^{2/3} (T_K - T - 6 \text{ K}). \quad (3.17)$$

Dieser Ansatz wurde 1886 von dem ungarischen Physiker Loránd Eötvös eingeführt. Dabei ist k_E der Eötvös-Koeffizient, M die Molmasse, $\rho_{20^\circ\text{C}}$ die Dichte bei 20°C und T_K die kritische Temperatur des betrachteten Fluides, T ist die Temperatur. Dieser Ansatz unterstellt einen linearen Verlauf der Oberflächenspannung über der Temperatur [Eötvös, 1886] sowie eine Oberflächenspannung von 0 bei einer Temperatur von $T = (T_K - 6 \text{ K})$ [Lennard-Jones und Corner, 1940]. Gleichung 3.17 lässt sich in eine einfache Geradengleichung umformen:

$$\sigma(T) = k_{O1}T + k_{O2}. \quad (3.18)$$

Dabei gilt dann für die Parameter k_{O1} und k_{O2} :

$$k_{O1} = -k_E \left(\frac{\rho_{20^\circ\text{C}}}{M} \right)^{2/3}; \quad k_{O2} = k_E \left(\frac{\rho_{20^\circ\text{C}}}{M} \right)^{2/3} (T_K - 6 \text{ K}). \quad (3.19)$$

Die Viskosität einer Flüssigkeit sinkt exponentiell mit der Temperatur. Diese Abhängigkeit kann mit der Andrade Gleichung beschrieben werden. Diese ist nach dem britischen Physiker Edward Andrade benannt und wurde 1923 von dem indischen Physiker C.V. Raman veröffentlicht [Raman, 1923]:

$$\eta(T) = k_{VT1} e^{k_{VT2}/T}. \quad (3.20)$$

k_{VT1} und k_{VT2} sind empirisch zu ermittelnde Parameter die von der Art der Flüssigkeit abhängen.

Umfangreiche Messungen, die bis 2010 am Institut für Automatisierungstechnik durchgeführt wurden, zeigen dass die Viskosität organischer Lösungsmittel durch Zugabe von Additiven auf organischer Basis exponentiell mit dem Additivgehalt ansteigt [Curre, 2010]. Zur Beschreibung der Abhängigkeit der Viskosität vom Additivgehalt wird folgender exponentieller Ansatz gewählt:

$$\eta(c_{\text{Add}}) = k_{VA1} e^{k_{VA2} c_{\text{Add}}}. \quad (3.21)$$

Die empirisch zu bestimmenden Konstanten k_{VA1} und k_{VA2} hängen von der Art des Lösungsmittels als auch von der Art des organischen Additivs ab.

Wird der Feststoffgehalt einer Suspension ausgehend von der reinen Flüssigkeit erhöht, so steigt die Viskosität zunächst linear an. Eine solche Suspension wird als dünne Suspension bezeichnet. Beschrieben werden kann dies durch einen von dem Physiker Albert Einstein bis 1906 entwickelten Ansatz [Einstein, 1906]:

$$\eta = \eta_0(1 + k\Phi). \quad (3.22)$$

Dabei ist Φ der volumetrische Feststoffgehalt, η_0 die Viskosität der reinen Flüssigkeit und k

eine Kenngröße in Abhängigkeit von dem Füllgrad mit $k = 2,5$ für stark verdünnte Dispersionen. Es werden dabei starre, ideal sphärische Partikel angenommen. Ab einem bestimmten Grenzfeststoffgehalt kommt es verstärkt zu Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und der Anstieg erfolgt überproportional und Gleichung 3.22 findet keine Anwendung mehr. Im Bereich des betrachteten Modellsystems im Bereich geringer Feststoffgehalte wird ein linearer Ansatz zur Beschreibung der Abhängigkeit der Viskosität vom Feststoffgehalt gewählt:

$$\eta(c_{\text{Fest}}) = k_{\text{VF1}}c_{\text{Fest}} + k_{\text{VF2}}. \quad (3.23)$$

Es wird zudem angenommen, dass die Oberflächenspannung der funktionellen Tinte allein von der Oberflächenspannung des Trägerfluides abhängt und die Partikel und polymerische Additive hier keinen Einfluss haben. Currle zeigt bis 2010, dass diese Annahme für eine große Menge von Lösungsmitteln, Partikeln und polymerischen Additiven gültig ist [Currle, 2010]. Damit liegen die beschreibenden Gleichungen für diejenigen Eigenschaften einer geringfeststoffhaltigen mit einem stabilisierenden Additiv versehenen Partikeltinte vor, die relevant für die Verdruckbarkeit in einem Inkjet-Drucksystem sind.

Es wird zunächst ein Modell für die Verdruckbarkeit in Abhängigkeit von dem Feststoffgehalte bei konstanter Temperatur und konstantem Additivgehalt hergeleitet. Hierzu werden die Gleichungen 3.23 und 3.15 in Gleichung 3.11 eingesetzt. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} Oh^{-1}(c_{\text{Fest}}) \big|_{T, c_{\text{Add}}} &= \frac{\sqrt{\sigma d \rho_{\text{Fest}} \rho_{\text{Fluid}} \rho_{\text{Add}}}}{k_{\text{VF1}}c_{\text{Fest}} + k_{\text{VF2}}} \cdot \dots \\ &\dots \cdot \frac{1}{\sqrt{c_{\text{Add}}(\rho_{\text{Fest}}\rho_{\text{Fluid}} - \rho_{\text{Fest}}\rho_{\text{Add}}) + c_{\text{Fest}}(\rho_{\text{Fluid}}\rho_{\text{Add}} - \rho_{\text{Fest}}\rho_{\text{Add}}) + \rho_{\text{Fest}}\rho_{\text{Add}}}} \end{aligned} \quad (3.24)$$

Mittels Gleichung 3.21 erhält man die Abhängigkeit zwischen Additivgehalt und Verdruckbarkeit:

$$\begin{aligned} Oh^{-1}(c_{\text{Add}}) \big|_{T, c_{\text{Fest}}} &= \frac{\sqrt{\sigma d \rho_{\text{Fest}} \rho_{\text{Fluid}} \rho_{\text{Add}}}}{k_{\text{VA1}}e^{k_{\text{VA2}}c_{\text{Add}}}} \cdot \dots \\ &\dots \cdot \frac{1}{\sqrt{c_{\text{Add}}(\rho_{\text{Fest}}\rho_{\text{Fluid}} - \rho_{\text{Fest}}\rho_{\text{Add}}) + c_{\text{Fest}}(\rho_{\text{Fluid}}\rho_{\text{Add}} - \rho_{\text{Fest}}\rho_{\text{Add}}) + \rho_{\text{Fest}}\rho_{\text{Add}}}} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Das Viskositätsmodell bezieht sich dabei nun auf einen festen Feststoffgehalt und eine feste Temperatur.

Mit den Gleichungen 3.16 bis 3.20 kann nun insbesondere auch ein Modell für die Temperaturabhängigkeit der Verdruckbarkeit bei einem gegebenen Feststoff- und Additivgehalt aufgestellt

werden:

$$Oh^{-1}(T) \big|_{c_{\text{Fest}}, c_{\text{Add}}} = \frac{\sqrt{(k_{\text{O}_1}T + k_{\text{O}_2})d\rho_{\text{Fest}}\rho_{\text{Add}}}}{k_{\text{VT1}}e^{k_{\text{VT2}}/T}} \cdot \dots \cdot \frac{1}{\sqrt{\rho_{\text{Fest}}c_{\text{Add}} + \rho_{\text{Add}}c_{\text{Fest}} + \rho_{\text{Fest}}\rho_{\text{Add}}(1 - c_{\text{Fest}} - c_{\text{Add}})\frac{1}{k_{\text{D1}}}^{1+\left(1-\frac{T}{k_{\text{D3}}}\right)^{k_{\text{D4}}}}}} \quad (3.26)$$

Zur experimentellen Überprüfung dieser Modellgleichungen wird eine stabilisierte Partikeltinte bestehend aus dem Lösungsmittel BC, Eisen(III)oxid-Nanopartikeln ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sowie, als stabilisierendem Additiv, der synthetischen Verbindung Ethylcellulose betrachtet. Die Viskosität der Tinten in Abhängigkeit von dem Feststoffgehalt, dem Additivgehalt und der Temperatur wird bei einer Scherrate von 6190 1/s bestimmt. Die Temperatur wird zwischen 20 und 60 °C variiert. Der Feststoffgehalt beträgt 1 bis 4 Gew.-%. Der Additivanteil wird zwischen 0 und 3 Gew.-% variiert. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte für das Lösungsmittel wird im Bereich von 20 bis 80 °C bestimmt. Die Oberflächenspannung wird in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 20 und 80 °C mit der Methode des hängenden Tropfens gemessen. Für die Druckversuche wird ein Inkjet-Drucksystem mit einem Piezo-Druckkopf MD-K-140 verwendet. Die Materialkennwerte der Feststoffe und Additive können aus Anhang A entnommen werden¹.

Ergebnisse und Diskussion

Mit den dargelegten Gleichungen können nun Modellkurven für die einzelnen Tinteneigenschaften als auch für die Verdrückbarkeitskennzahl in Abhängigkeit von den entsprechenden Tintenparametern erstellt werden. In Abbildung 3.4 links ist die gemessene Viskosität einer Eisen(III)-Oxid-Partikeltinte über dem Feststoffgehalt abgebildet. Entsprechend des theoretischen Modells nach Gleichung 3.23 wird eine Gerade als Regressionsfunktion angesetzt. Die Temperatur beträgt 20 °C, der Additivgehalt beträgt 0,02.

Die Parameter der Modellgleichung ergeben sich zu $k_{\text{VF1}} = 0,0633 \text{ Pa s}$ bzw. $k_{\text{VF2}} = 0,0205 \text{ Pa s}$. Es zeigt sich der für dünne Suspensionen charakteristische lineare Verlauf der Viskosität über dem Feststoffgehalt. Mit den ermittelten Parametern kann nun mittels Gleichung 3.24 die Verdrückbarkeitskennzahl in Abhängigkeit von dem Feststoffgehalt modelliert werden. Geht man von einer Gültigkeit des Viskositätsmodells über die gemessenen Werte hinaus aus, so kann die Verdrückbarkeit für höhere Feststoffgehalte extrapoliert werden.

Die inverse Ohnesorgezahl nimmt für das Modellsystem im Bereich geringer Feststoffgehalte nahezu linear mit dem Feststoffgehalt ab, die absolute Änderung ist jedoch gering. Der Feststoffgehalt ist daher kein probates Mittel um die Verdrückbarkeit von geringfeststoffhaltigen stabilisierten Partikeltinten zu beeinflussen. Liegt andererseits die Tinte aufgrund der Stoffeigenschaften jedoch wie im Falle des Modellsystems im verdrückbaren Bereich, ist man in der

¹Die für die Berechnungen benötigte molare Masse des Lösungsmittels BC beträgt 0,162 kg/mol, die kritische Temperatur 692 °C

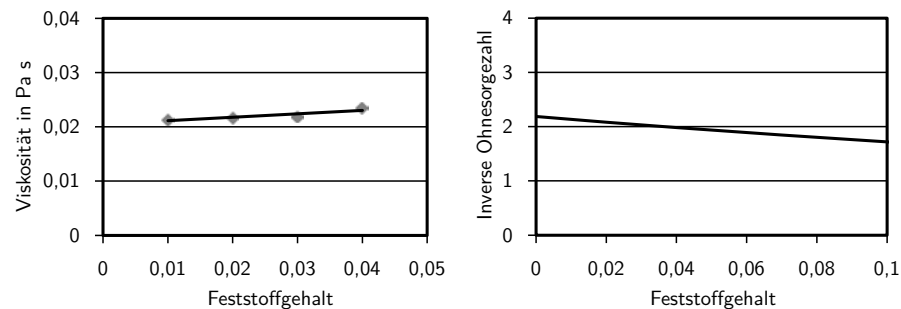


Abbildung 3.4: Viskosität und Verdrückbarkeit einer Eisen(III)-Oxid-Partikeltinte über dem Feststoffgehalt, $T = 20^\circ\text{C}$, $c_{\text{Add}} = 0,02$

Wahl des Feststoffgehaltes in Bezug auf die Verdrückbarkeit der Tinte relativ frei, solange die Modellannahme einer dünnen Suspension gilt.

Die Viskosität der Modelltinte wird in Abhängigkeit vom Additivgehalt gemessen. Die Temperatur beträgt 20°C , der Feststoffgehalt beträgt 0,05. Die Messwerte und die Regressionsfunktion entsprechend der Gleichung 3.21 sind in Abbildung 3.5 links dargestellt.

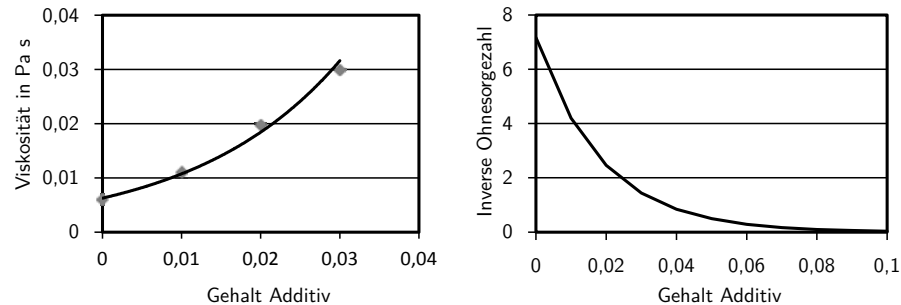


Abbildung 3.5: Viskosität und Verdrückbarkeit einer Eisen(III)-Oxid-Partikeltinte über dem Additivgehalt, $T = 20^\circ\text{C}$, $c_{\text{Fest}} = 0,05$

Wie erwartet lässt sich das Verhalten der Viskosität gut mit dem exponentiellen Ansatz nach Gleichung 3.21 beschreiben. Als Werte für die empirischen Parameter ergeben sich $k_{\text{VA1}} = 0,0063 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ bzw. $k_{\text{VA2}} = 53,9 \text{ kg/kg}$. Damit kann man für einen festen Feststoffgehalt und eine feste Temperatur die inverse Ohnesorgezahl über dem Additivgehalt berechnen, dies ist in Abbildung 3.5 rechts dargestellt. Man erkennt, dass die inverse Ohnesorgezahl mit dem Additivgehalt rasch abnimmt, bereits ab einem Gehalt $> 0,03$ wird ein Wert von 1 unterschritten während ein Wert von 10 bei der gewählten Temperatur im Modellsystem hingegen auch ohne Additiv nicht überschritten wird. Der Additivgehalt hat daher entscheidenden Einfluss auf die Verdrückbarkeit einer geringfeststoffhaltigen stabilisierten Partikeltinte. Ab einem Grenzgehalt, der relativ schnell erreicht wird, ist eine Verdrückbarkeit nicht mehr möglich.

Die hinsichtlich der Verdrückbarkeit relevanten Eigenschaften der Modelltinte werden in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Entsprechend den Gleichungen 3.16 bis 3.20 werden die Regressionskurven für das Temperaturverhalten erstellt. In Abbildung 3.6 sind die Temperaturabhängigkeiten der Dichte und der Oberflächenspannung des verwendeten Lösungsmittels dargestellt.

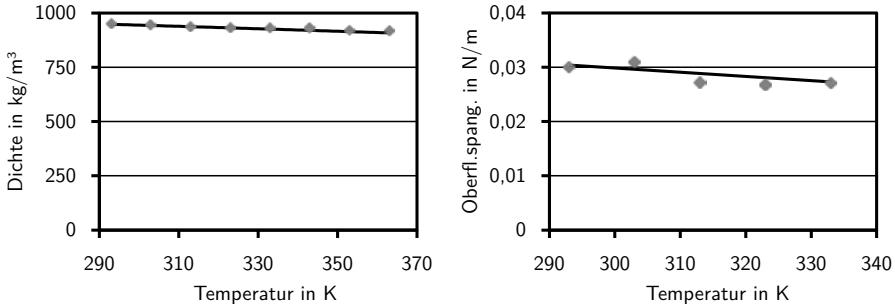


Abbildung 3.6: Dichte und Oberflächenspannung des Lösungsmittels BC über der Temperatur

Abbildung 3.7 links zeigt die Viskosität der Modelltinte in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Feststoffgehalt beträgt 0,03, der Additivgehalt 0,02.

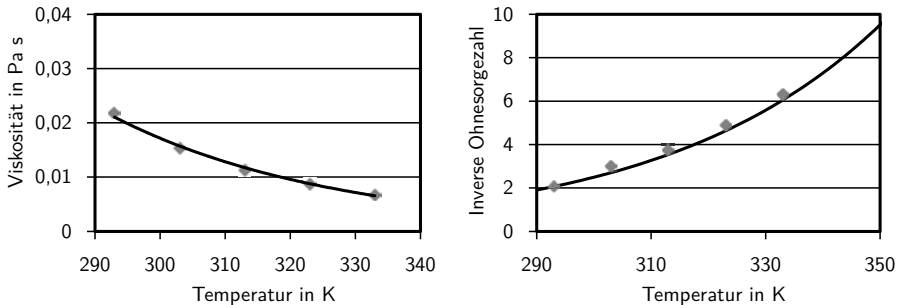


Abbildung 3.7: Viskosität und Verdrückbarkeit einer Eisen(III)-Oxid-Partikelntinte über der Temperatur, $c_{\text{Fest}} = 0,03$, $c_{\text{Add}} = 0,02$

Die Modelle für die Dichte und die Viskosität beschreiben das Temperaturverhalten im Bereich der gemessenen Werte sehr gut. Auch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung kann mit dem verwendeten Modell gut angenähert werden. Der Parameter für die Dichte k_{D3} nach Gleichung 3.16 entspricht der kritischen Temperatur, die restlichen Parameter werden mit der Monte-Carlo-Methode bestimmt: $k_{D1} = 0,642 \text{ kg/m}^3$, $k_{D2} = 0,31$, $k_{D3} = 692,3 \text{ K}$ und $k_{D4} = 0,218$. Der Eötvös-Koeffizient ergibt sich zu $k_E = 2,379 \times 10^{-7} \text{ J/(K mol}^2\text{/}^3)$. Daraus folgt für die Parameter der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung nach Gleichung 3.18: $k_{O1} = -0,0000772 \text{ N/(m K)}$, $k_{O2} = 0,0530 \text{ N/m}$. Als Parameter zur Beschreibung der Viskosität finden sich $k_{VT1} = 107,6 \text{ Pa s}$ bzw. $k_{VT2} = -0,029 \text{ K}$. Die inverse Ohnesorgezahl als Maß für die Verdrückbarkeit einer Partikelntinte kann nun zum einen aus den gemessenen Werten

unter Berücksichtigung der Systemdichte nach Gleichung 3.15 bestimmt werden. Andererseits kann anhand der bestimmten Parameter mittels Gleichung 3.26 die zugehörige Modellkurve berechnet werden. Dies ist in Abbildung 3.7 rechts gezeigt.

Da bereits die einzelnen Modelle der Temperaturabhängigkeiten gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten aufweisen ist dies in dem Modell für die inverse Ohnesorgezahl nach Gleichung 3.26 zwangsläufig auch der Fall. Ab einer Temperatur von $> 80^{\circ}\text{C}$ wird ein Wert von 10 überschritten. Der Wert von 1 wird in dem Modellsystem erst bei Temperaturen $< 0^{\circ}\text{C}$ erreicht und ist daher praktisch nicht relevant.

Es zeigt sich, dass die Temperatur gut geeignet ist, um die Verdruckbarkeit von geringfeststoffhaltigen stabilisierten Partikeltinten zu beeinflussen.

Das hergeleitete Modell wird verwendet, um zusätzlich Druckbarkeitsversuche mit einem Satz stabiliertierter Partikeltinten durchzuführen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Herstellung von Photoelektroden verwendet wurden. Das Kriterium für die Druckbarkeit wird analog zu den beschriebenen Versuchen mit reinen Lösungsmitteln gewählt. Die Ergebnisse der Berechnungen und der Druckversuche sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

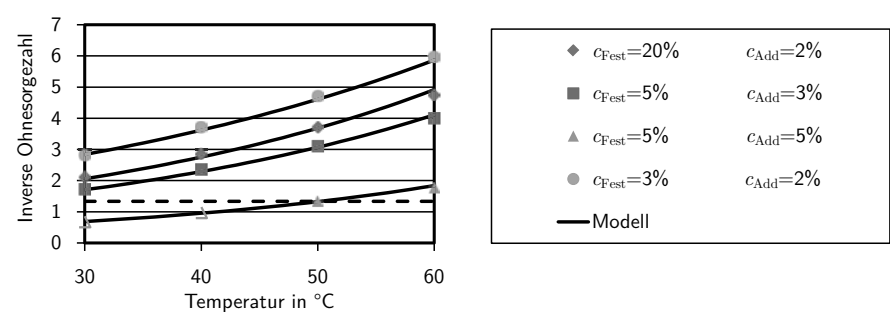


Abbildung 3.8: Verdruckbarkeit stabilisierter Partikeltinten, die gestrichelte Linie entspricht der unteren Grenze der Verdruckbarkeit

Nahezu alle der untersuchten Tinten sind über den ganzen Temperaturbereich verdruckbar, lediglich die Tinte mit einem Additivgehalt von 5 % ist bei geringen Temperaturen nicht verdruckbar. Die untere Grenze der inversen Ohnesorgezahl für einen erfolgreichen Druck beträgt demnach 1,3, dies sind ca. 80 % des Wertes, der für reine Lösungsmittel gefunden wurde.

In diesem Abschnitt werden Modellgleichungen hergeleitet, mit denen detaillierte Vorhersagen über die Verdruckbarkeit stabilisierter Dispersionen in Abhängigkeit von den Tintenparametern getätigt werden können. Mit diesen Gleichungen wird gezeigt, wie Inkjet-Tinten unter den Randbedingungen der vorliegenden Aufgabenstellung erfolgreich verarbeitet werden können.

3.2 Stabilität

Mit dem Begriff Stabilität wird im Zusammenhang mit funktionellen Inkjet-Tinten die Beständigkeit der Tinte gegenüber Alterungsprozessen bezeichnet. Eine hohe Stabilität erlaubt es, Inkjet-Tinten über einen längeren Zeitraum hinweg zu verarbeiten oder zu lagern, ohne dass sich deren Eigenschaften ändern. Für industrielle Produkte wird hier üblicherweise ein Zeitraum von 2 Jahren angestrebt [Magdassi, 2010]. Im Zusammenhang mit der Stabilität unterscheidet man verschiedene Phänomene: Das Zusammenwachsen von Partikeln in einem Dispersionsmedium zu mehr oder weniger fest verbundenen Partikelverbänden wird als Agglomeration, Koagulation oder Flockulation bezeichnet, die entstehenden Verbände entsprechend als Agglomerate, Koagulate oder Flockulate. Die Ursache für dieses Phänomen besteht in anziehenden Kräften, die zwischen den dispergierten Kolloiden in dem Dispersionsmedium auftreten können, vgl. z.B. [Mackor, 1951]. Das Absinken der Partikel unter Einwirkung des Gravitationsfeldes der Erde wird als Sedimentation bezeichnet. Die Ausprägung der Sedimentation wird von der Viskosität des Trägerfluides, der Dichte des Trägerfluides und der Partikel, dem Feststoffgehalt und der Partikelgrößenverteilung und damit auch vom Grad der Partikelagglomeration beeinflusst. Eine chemische Reaktion zwischen den eingesetzten Partikeln und dem Trägerfluid kann dazu führen, dass sich chemische, physikalische oder elektrische Eigenschaften der funktionellen Tinte im Laufe der Zeit ändern.

3.2.1 Ziele

Bei der Anwendung des funktionellen Tintenstrahldrucks für die Herstellung von Photoelektroden treten folgende charakteristische Besonderheiten bei der Formulierung der Tinte auf:

- Zum großen Teil geringe Feststoffgehalte
- Zum Teil Verzicht auf Additive
- Einsatz von photokatalytisch aktiven Partikeln
- Zum Teil Einsatz von oberflächenmodifizierten Partikeln

Die Forderung nach Einsatz geringer Feststoffgehalte folgt aus der im Vergleich zu anderen Anwendungen des Inkjet-Drucks relativ geringen Schichthöhe im Bereich von 0,5 bis 2 μm . Um den Einfluss von Additiven auf die Leistung der Elektroden zu untersuchen und um gegebenenfalls die erforderliche Nachbehandlungstemperatur zu senken, kann es im Rahmen der vorliegenden Aufgabe erforderlich sein, bei der Formulierung von Inkjet-Tinten auf stabilisierende Additive zu verzichten. Die Forderung nach photokatalytisch aktiven Partikeln ergibt sich unmittelbar aus der vorliegenden Aufgabenstellung, während oberflächenmodifizierte Partikel eingesetzt werden um die Leistungsfähigkeit von Photoelektroden weiter zu erhöhen.

Es wird deutlich, dass alle drei zuvor genannten Phänomene im Zusammenhang mit der Stabilität von funktionellen Partikeltinten im Rahmen der Forschungsarbeit Relevanz besitzen: Der Verzicht auf Additive schränkt bei der Tintenformulierung die Möglichkeiten zur Stabilisierung gegen Koagulation und Sedimentation deutlich ein, während geringe Feststoffgehalte die Sedimentation der Kolloide unter bestimmten Umständen weiter befördern können. Chemische

Alterungsprozesse in der funktionellen Tinte können insbesondere aufgrund der photokatalytischen Eigenschaften der Partikel hervorgerufen werden. Es wird erwartet, dass die Oberflächenmodifizierung von Partikeln ebenfalls einen Einfluss auf die Neigung zur Sedimentation und Koagulation besitzt.

Im Themenkomplex Stabilität stellen sich mehrere Ziele dar. Zunächst wird untersucht, ob die etablierte photometrische Stabilitätsanalyse ein geeignetes Werkzeug ist, um unter den genannten Randbedingungen die Stabilität von Partikeltinten zu klassifizieren. Im zweiten Schritt wird gezeigt, dass stabile Tinten für die Herstellung von Photoelektroden formuliert werden können. Im Rahmen einer zweiten Fragestellung wird das neuartige Verfahren der impedanzbasierten Stabilitätsmessung untersucht. Neben der Anwendung zur Messung der Sedimentationsstabilität wird für dieses Verfahren geprüft, ob über die gemessenen elektrischen Parameter Rückschlüsse hinsichtlich der chemischen Alterung der Tinte gezogen werden können. Zusätzlich wird ein weiteres bestehendes Messverfahren mit Methoden der Bildverarbeitung weiterentwickelt.

3.2.2 Physikalische Grundlagen und Stand der Technik

Sedimentation von Partikeln im Gravitationsfeld

Auf ein in einer Flüssigkeit sinkendes Partikel wirkt die resultierende Kraft aus Auftriebs- und Gewichtskraft

$$F_{AG} = (\rho_{\text{Fest}} - \rho_{\text{Fluid}})Vg, \quad (3.27)$$

sowie die aus der Umströmung resultierende Widerstandskraft F_W [Dörfler, 2001]. Ist die Sinkgeschwindigkeit so gering, dass keine Strömungsablösung eintritt (laminare Strömung, kleine Reynoldszahl) und das Partikel ideal kugelförmig, womit sich wie in Abbildung 3.9 gezeigt ein symmetrisches Strömungsprofil ausbildet, so lässt sich die Widerstandskraft über eine Integration der aus der Strömung resultierenden Schubspannungen über die angeströmte Fläche analytisch bestimmen [Herwig, 2006].

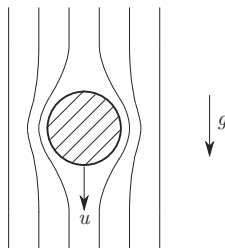


Abbildung 3.9: Absinkendes sphärisches Partikel mit symmetrischem Strömungsprofil

Aufgrund der Annahme einer kleinen Reynoldszahl ergibt sich im stationären Fall eine vereinfachte Bewegungsgleichung der Kugelumströmung [Landau und Lifschitz, 1984]. Nach einer

Reihe von Umformungsschritten ergibt sich unter Beachtung der Randbedingung an der Kugeloberfläche die gesuchte Widerstandskraft auf das sphärische Partikel mit dem Radius R :

$$F_W = 6\pi\eta Ru. \quad (3.28)$$

Dieser Ausdruck wird als Gesetz von Stokes bezeichnet und wurde bis 1850 von dem irischen Mathematiker und Physiker George Gabriel Stokes hergeleitet und in der Folgezeit experimentell überprüft [Stokes, 1850]. Eine alternative, formal kompaktere Herleitung auf Basis der Vektoranalysis findet sich in [Landau und Lifschitz, 1984].

Gleichsetzen von Gleichung 3.27 und Gleichung 3.28 und Auflösen nach der Geschwindigkeit liefert schließlich die Sinkgeschwindigkeit des ideal kugelförmigen Partikels mit Radius R für kleine Reynoldszahlen:

$$u = (\rho_{\text{Fest}} - \rho_{\text{Fluid}}) \frac{gR^2}{4,5\eta}. \quad (3.29)$$

Wechselwirkungen von Kolloiden in dispersen Systemen

Die Interaktionen von Kolloiden in dispersen Systemen, die aufgrund von anziehenden und abstoßenden Kräften auftreten, können mit der DLVO-Theorie beschrieben werden. Diese ist nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek benannt [Derjaguin und Landau, 1941], [Verwey und Overbeek, 1948]. In Abbildung 3.10 ist der prinzipielle Verlauf der verschiedenen Wechselwirkungskräfte sowie die resultierende Kraft entsprechend der DLVO-Theorie gezeigt. Für die Bezeichnung der einzelnen Mechanismen findet man in der Literatur eine Vielzahl verschiedener Formelzeichen, für die Darstellung wurden die Bezeichnungen entsprechend [Verwey und Overbeek, 1948] gewählt.

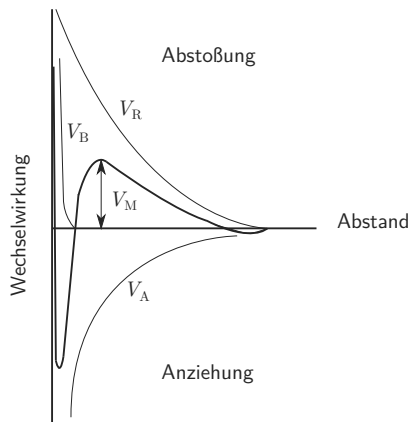


Abbildung 3.10: Anziehende und abstoßende Kräfte in dispersen Systemen nach der DLVO-Theorie

Dabei bedeuten V_R die elektrostatische Abstoßung, V_B die Bornsche Abstoßung sowie V_A die Van-der-Waals-Anziehung. Da die Bornsche Abstoßung erst beim direkten Kontakt von Teilchen auftritt, hat das resultierende primäre Minimum nur wenig praktische Bedeutung in Bezug auf die Stabilität des Systems. Für größere Abstände ergibt sich ein sekundäres Minimum. V_M bedeutet das maximale Abstoßungspotential. Das Gesamtpotential V_T ergibt sich aus der Überlagerung der drei Einzelmechanismen:

$$V_T = V_R + V_B + V_A. \quad (3.30)$$

Stabilisierungsmethoden

Bei den Methoden zur Stabilisierung von Dispersionen wird grundsätzlich zwischen elektrostatischer Stabilisierung und polymerischer Stabilisierung unterschieden. Eine elektrostatische Stabilisierung wird erreicht, indem die elektrochemischen Eigenschaften des Lösungsmittels und der Partikel, der Partikelradius, der Füllgrad und damit der mittlere Abstand zwischen den Partikeln sowie gegebenenfalls die Temperatur der Dispersion so aufeinander abgestimmt werden, dass entsprechend Abbildung 3.10 ein Zustand erreicht wird, in dem die abstoßenden Kräfte überwiegen [Kissa, 1999].

Unter den Verfahren zur polymerischen Stabilisierung lassen sich zwei grundsätzliche Fälle unterscheiden: Werden die zugesetzten Polymere an die Partikel angebunden, spricht man von sterischer Stabilisierung. In diesem Fall hindern die Polymerketten an der Partikeloberfläche die Partikel daran sich zu verbinden, indem diese räumlich voneinander getrennt werden. Verbleiben freie Makromoleküle des zugesetzten Polymers im Lösungsmittel, bezeichnet man dies als Verarmungsstabilisierung, die Partikel werden durch die Polymermoleküle voneinander getrennt. Insbesondere im zweitgenannten Fall kann der Zusatz des Polymers in einer niedrigeren Konzentration aber die Koagulation der Partikel sogar noch weiter befördern, in diesem Fall spricht man von Verarmungsflockung [Lagaly et al., 1997].

Die Anwendung der polymerischen Stabilisierung für funktionelle Inkjet-Tinten wird ausführlich von Currle beschrieben, insbesondere wird hier der Einfluss verschiedener Polymere und Konzentrationen auf das Sedimentationsverhalten der Inkjet-Tinten untersucht [Currle, 2010].

Messung von Sedimentations- und Koagulationsvorgängen

Sollen Voraussagen über das Stabilitätsverhalten von Dispersionen getroffen werden, so besteht eine Möglichkeit darin, das Zeta-Potential der Partikel in dem Dispersionsmedium experimentell zu bestimmen um Aufschluss über das elektrochemische Verhalten der Dispersion und damit über auftretende Wechselwirkungskräfte zu erhalten. Diese Methode stößt mit zunehmender Komplexität der Dispersionen jedoch schnell an ihre Grenzen, weitaus häufiger werden daher phänomenologische Stabilitätsmessungen angewendet [Mengual et al., 1999].

In dieser zweiten Kategorie gibt es eine ganze Reihe von Verfahren, bei der simpelsten Methode handelt es sich um den Reagenzglas-test. Hier wird eine geringe Menge der zu prüfenden Dispersion in ein Reagenzglas gegeben, die Bildung von Flockulaten und die Sedimentation

kann gegebenenfalls mit dem bloßen Auge beobachtet werden [Lagaly et al., 1997]. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, der Probe zu definierten Zeitpunkten mittels einer Pipette ein definiertes Volumen zu entnehmen und dieses einer Feststoffanalyse zu unterziehen, z.B. [Laapas und Lahtinen, 1984].

Ein vielfach angewendetes Verfahren ist die photometrische Stabilitätsanalyse. Dabei wird die zu untersuchende Probe mit einer definierten Lichtquelle bestrahlt. Aufgrund der in der Dispersion vorhandenen Partikel dringt lediglich ein Teil der Strahlung durch die Probe hindurch, ein anderer Teil der Strahlung wird reflektiert. Sensoren erfassen die Intensität der Transmission und der Reflexion und beziehen diese auf eine Standardintensität. Bis 1999 wird von der Firma Formulaction das Gerät Turbiscan MA 1000 entwickelt, das über einen in der Höhe verfahrbaren Mess- und Sensorkopf verfügt und die Durchführung zeitabhängiger photometrischer Messungen erlaubt [Mengual et al., 1999].

Ein weiteres Verfahren ist die impedanzbasierte Sedimentationsanalyse. Bei diesem Verfahren werden mittels zweier Messelektroden elektrische Eigenschaften wie z.B. der spezifische Widerstand oder die spezifische Kapazität von Dispersionen gemessen. Anhand einer zuvor erstellten Kalibrierkurve kann dann unter der Annahme, dass die elektrische Eigenschaften der Dispersion von dem Feststoffgehalt abhängen auf den Feststoffgehalt der Dispersion an dem Ort der Messung geschlossen werden. Andererseits kann unter bestimmten Umständen bereits aus der Veränderung der elektrischen Eigenschaften auf eine Änderung des Feststoffgehalts geschlossen werden. Rathjen et. al. zeigen 2014 die Anwendung dieses Verfahrens für die Messung von funktionellen Inkjet-Tinten [Rathjen et al., 2014].

Weitere Methoden bestehen z.B. in den verschiedenen Verfahren der Mikroskopie sowie in Stabilitätsmessungen mit der Photonenkorrelationsspektroskopie [Lagaly et al., 1997].

3.2.3 Photometrische Sedimentationsanalyse

Die Herstellung von stabilen Dispersionen für den funktionellen Tintenstrahl Druck sowie die Messung von Sedimentationsvorgängen für Tinten des funktionellen Tintenstrahl Drucks mit der Methode der photometrischen Sedimentationsanalyse sind Stand der Technik. Im Folgenden wird zunächst gezeigt, in welchen Grenzen das Messverfahren unter den zuvor genannten herrschenden Randbedingungen auf die vorliegende Aufgabenstellung übertragen werden kann. Im zweiten Schritt wird gezeigt, dass es gelingt die Verfahren der polymerischen und der elektrostatischen Stabilisierung auf die Herstellung von Inkjet-Tinten für den Druck von Photoelektroden zu übertragen.

Modellierung und Experimentaltteil

Es werden photometrische Sedimentationsmessungen von photokatalytisch aktiven, geringfeststoffhaltigen Partikeltinten durchgeführt¹. Es wird eine Kalibrierkurve erstellt, die den Feststoffgehalt einer Dispersion in Abhängigkeit von der gemessenen Intensität wiedergibt. Beispielfhaft werden hier funktionelle Tinten mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser

¹Sedimentationsanalyse Turbiscan Classic MA-2000

D_{50} von 35 nm untersucht. Als Trägerfluid wird BC verwendet, die untersuchten Tinten werden mit 2 Gew.-% Ethylcellulose polymerisch stabilisiert. Es werden die Rückstrahlung und die Transmission von Tinten mit bekannten Feststoff-Konzentrationen zwischen 0,001 und 10 Gew.-% aufgenommen. Die fehlenden Werte zwischen den aufgenommenen Messpunkten werden mit einer linearen Interpolation angenähert.

Im zweiten Schritt werden zeitabhängige Messungen des Sedimentationsverhaltens von photokatalytisch aktiven Inkjet-Tinten durchgeführt. Hierbei wird die Rückstrahlintensität über der Probenhöhe zu definierten Zeitpunkten aufgenommen. Es wird zunächst eine Tinte mit einem Feststoffgehalt von 1 Gew.-% und einem Additivgehalt von 2 Gew.-% untersucht. Zum Vergleich wird eine Tinte mit einem Feststoffgehalt von 5 Gew.-%, die kein stabilisierendes Additiv enthält, vermessen.

Um die Stabilisierung ohne Zugabe eines polymerischen Additivs zu untersuchen, werden weitere Partikel-Tinten ohne Additiv untersucht. Es wird eine Tinte basierend auf TiO_2 -P25-Partikeln² und einem binären Lösungsmittelgemisch aus 50 Gew.-% DMAc und 50 Gew.-% PEN vermessen.

Um den Einfluss der Partikel zu untersuchen, wird eine Tinte auf Basis von TiO_2 -Anatas-Partikeln und dem Lösungsmittel DMAc vermessen und mit derselben Tintenzusammensetzung auf Basis von P25-Partikeln verglichen.

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 3.11 links ist die Kalibrierkurve für das untersuchte Modellsystem dargestellt. Aufgrund des großen Intensitätsgradienten im Bereich geringer Feststoffgehalte wird für dieselbe Kurve zusätzlich eine logarithmische Skalierung der Abszisse gewählt, dies ist im rechten Bild dargestellt.

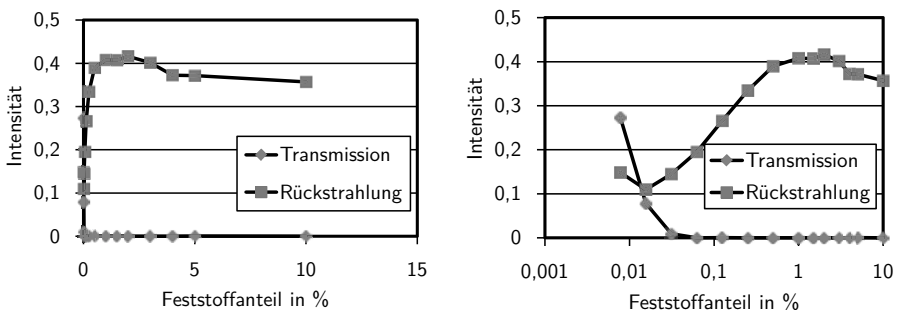


Abbildung 3.11: Kalibrierkurve in einfacher und logarithmischer Darstellung, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel in BC, 2 Gew.-% Ethylcellulose

Es wird ein Transmissionssignal von 0 für alle Feststoffgehalte größer 0,0625 Gew.-% gemessen. Das Rückstrahlsignal steigt zunächst für Werte größer 0,015 Gew.-% an und fällt für Werte

²P25: 25 % Rutil, 75 % Anatas

größer 2 Gew.-% ab. Die Änderung des Rückstrahlsignals im weiteren Verlauf ist ab Feststoffgehalt größer 4 Gew.-% nur noch sehr gering. Das gemessene Transmissionssignal lässt sich mit dem hohen Opazitätsgrad erklären, der durch die Eisenoxid-Partikel hervorgerufen wird, erst bei sehr geringen Feststoffgehalten dringt Strahlung durch die Probe hindurch. Das gemessene Maximum im Rückstrahlsignal stellt die Konzentration dar, ab welcher der die Rückstrahlungen einzelner Photonen zum Detektor durch andere Partikel, die auf deren Weg liegen, in einer Häufigkeit gestört werden, dass die detektierte Rückstrahlung insgesamt abnimmt.

Es zeigt sich, dass eine eindeutige Zuordnung von Feststoffgehalt und Intensität nur für Feststoffgehalte kleiner ca. 1 Gew.-% getroffen werden kann. Trotzdem ist die Messung von Sedimentationsvorgängen im Rahmen der vorliegenden Aufgabenstellung zumindest qualitativ möglich. Bei geringen Feststoffgehalten bis 5 Gew.-% stellt sich im Falle von Sedimentationsvorgängen schnell ein Feststoffgehalt von weniger als 1 Gew.-% im Überstand ein, der somit durch das Analysegerät erfasst werden kann. In Abbildung 3.12 sind die Messungen bezüglich des zeitlichen Verhaltens der Tinten für einen Zeitraum von 6 Stunden bzw. 12 Stunden dargestellt.

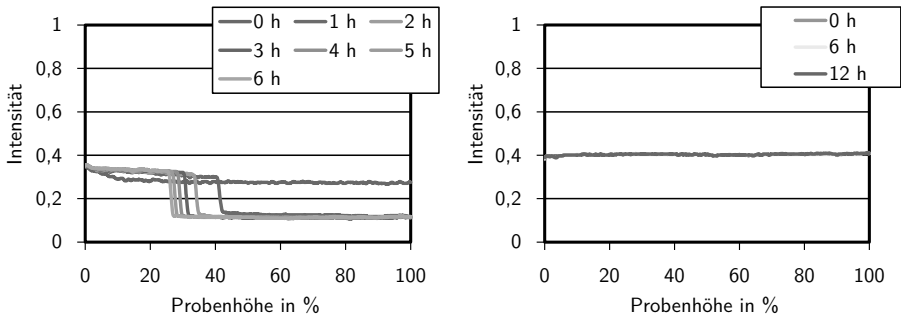


Abbildung 3.12: Zeitliche Änderung der Rückstrahlintensitäten von α -Fe₂O₃-Tinten, links: Feststoffgehalt 5 Gew.-%, kein Additiv, rechts: Feststoffgehalt 1 Gew.-%, 2 Gew.-% Ethylcellulose

Betrachtet man den Intensitätsverlauf der nicht stabilisierten Tinte, so stellt man fest, dass sich bereits nach einem Zeitraum von 1 h eine deutliche Sedimentationsfront ausbildet. Im Sediment stellt sich ein erhöhter Feststoffgehalt ein, der mit der Kalibrierkurve nicht zugeordnet werden kann. Im zeitlichen Verlauf ist das Absinken der Partikel und damit das Voranschreiten der Sedimentationsfront gut zu erkennen, Indikatoren sind die sinkende Intensität im Überstand sowie die leicht ansteigende Intensität im Sediment.

Dagegen zeigt sich, dass die polymerisch mit Ethylcellulose stabilisierte Tinte über einen Zeitraum von 12 h keine Sedimentationserscheinungen aufweist. Aufgrund des gewählten geringen Feststoffgehaltes von 1 Gew.-% ist eine Zuordnung von Intensität und Feststoffgehalt entsprechend Abbildung 3.11 möglich.

In Abbildung 3.13 ist das Sedimentationsverhalten von Tinten auf Basis von TiO₂-Partikeln dargestellt.

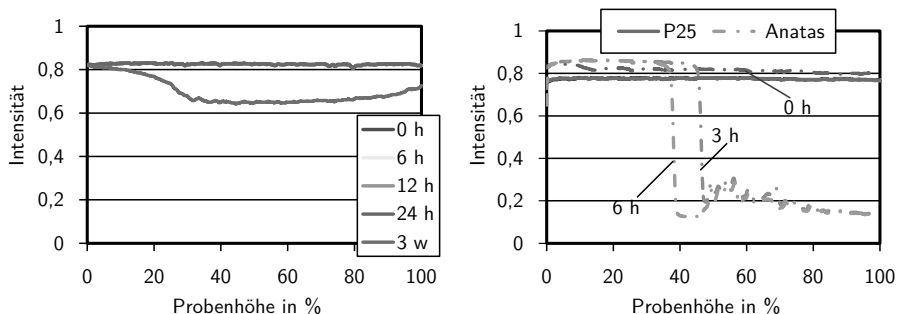


Abbildung 3.13: Rückstrahlintensitäten von TiO_2 -Tinten, links: P25, Feststoffgehalt 15 Gew.-%, kein Additiv, 50 Gew.-% DMac, 50 Gew.-% PEN, rechts: Anatas bzw. P25 nach 0, 3 und 6 h, Feststoffgehalt 5 Gew.-%, kein Additiv, 100 Gew.-% DMac

Im linken Bild ist zu erkennen, dass die Tinte auf Basis des binären Gemischs über 24 Stunden stabil ist, eine weitere Messung nach drei Wochen zeigt ein leichtes Absinken der Rückstrahlintensität im Überstand. Aus dem Verlauf im rechten Bild wird ersichtlich, dass bei der Tinte auf Basis von Anatas-Partikeln umgehend Sedimentation einsetzt während die ansonsten gleiche Tinte auf Basis von P25-Partikeln über sechs Stunden stabil ist.

Vergleicht man diejenigen Tinten, denen keine Additive zugesetzt wurden, lassen sich Rückschlüsse bezüglich der elektrostatischen Stabilität ziehen. Ein Vergleich mit Abbildung 3.12 links zeigt, dass die Kombination P25/DMac/PEN weitaus stabiler ist als die Kombination $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BC}$, sich hier also ein elektrostatisch günstigerer Zustand einstellt. Weiterhin zeigt sich, dass dieser Zustand bei Verwendung des Lösungsmittels DMac deutlich durch die atomare Struktur des Partikels beeinflusst wird. Die geänderte Kristallmodifikation des ansonsten gleichen Partikels bewirkt hier einen weitaus größeren Unterschied in Bezug auf die Stabilität als eine geänderte Zusammensetzung des Trägerfluides bei derselben Kristallmodifikation. Insgesamt zeigt sich, dass es unter den gegebenen Bedingungen gelingt, die Dispersion auch ohne Zusatz von Polymeren, also rein elektrostatisch, zu stabilisieren.

3.2.4 Impedanzbasierte Sedimentationsanalyse

Die Anwendung der impedanzbasierten Sedimentationsmessung für Inkjet-Tinten auf Basis leitfähiger Partikel findet sich in der Literatur. Im Folgenden wird am Beispiel des Materials TiO_2 untersucht, inwieweit dieses Messverfahren auch auf Dispersionen auf Basis von Halbleiterpartikeln übertragbar ist. Dies ist insofern interessant, als dass aufgrund der wesentlich geringeren Leitfähigkeit des Partikels sich hier ein grundlegend anderes elektrisches Verhalten einstellen könnte. Es wird zudem überprüft, ob von dem elektrischen Verhalten der Tinte auf mögliche chemische Reaktionen in der lagernden Tinte geschlossen werden kann.

Modellierung und Experimentaltteil

Alle Experimente werden mit Inkjet-Tinten auf Basis von unbehandelten und auf Basis von oberflächenmodifizierten (siehe Abschnitt 3.5) TiO_2 -P25-Partikeln und dem Lösungsmittel DMAc durchgeführt, es wird kein stabilisierendes Additiv zugesetzt. Zunächst werden der ohmsche Wechselstrom-Widerstand und die Kapazität von Tinten auf Basis unbehandelter Partikel verschiedener Feststoffgehalte zwischen 0 und 5 Gew.-% gemessen^{1, 2}, die Messspannung besitzt eine Frequenz von 1 kHz. Der Messaufbau ist in Abbildung 3.14 gezeigt.

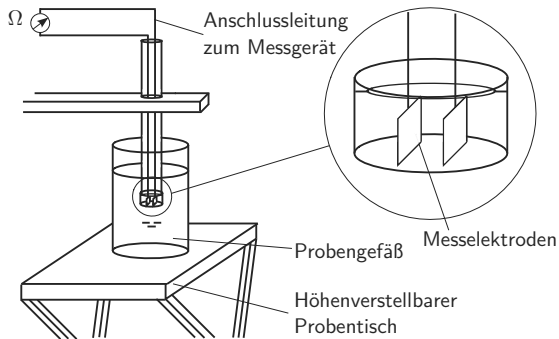


Abbildung 3.14: Prinzipskizze des experimentellen Aufbaus der impedanzbasierten Sedimentationsmessung

Weiterhin wird das zeitliche Verhalten untersucht, indem Einzelmessungen in bestimmten Zeitintervallen zwischen 1 und 120 h durchgeführt werden, beispielhaft werden die Messungen der oberflächenmodifizierten Partikel gezeigt. Die Einzelmessungen sind notwendig, um mögliche Wechselwirkungen zwischen den Halbleiterpartikeln und der Messspannung auszuschließen, die bei dauerhaft angelegter Spannung auftreten könnten. Es wird eine Tinte mit einem Feststoffgehalt von 1 Gew.-% verwendet, die Messfrequenz beträgt 1 kHz. Die Position der Messelektroden beträgt 75 % der gesamten Probenhöhe. Um weitere Schlüsse zu ziehen, werden aus den gemessenen Widerständen die zugehörigen Leitwerte berechnet und es wird die erste Zeitableitung bezogen auf die diskreten Zeitschritte berechnet. Nach 120 h wird eine stationäre Messung durchgeführt, wobei nun die Position der Messelektrode derart variiert wird, dass die gesamte Probe in definierten Abständen von oben nach unten einmal komplett durchfahren wird.

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 3.15 sind die Kapazität sowie der Widerstand der vermessenen Tinte in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt aufgetragen.

¹Leitfähigkeitsmesszelle LTA 1, WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten

²LCR-Meter 2826, Sourcetronic

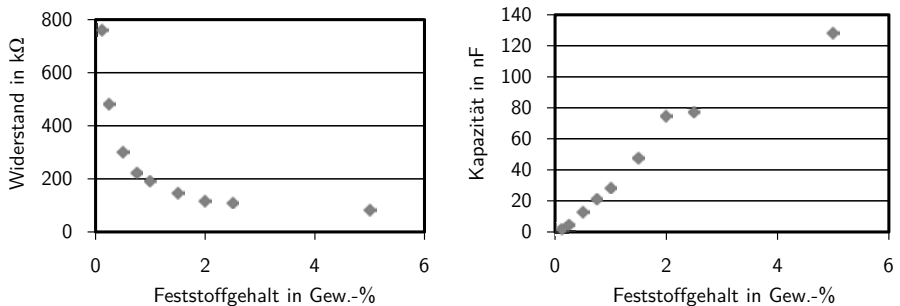


Abbildung 3.15: Widerstand und Kapazität von TiO_2 -P25-Tinten in Abhängigkeit von dem Feststoffgehalt

Im linken Bild erkennt man, dass der Widerstand entsprechend einer Hyperbel-Funktion fällt, dies entspricht einem linearen Anstieg der zugehörigen Leitwerte mit steigenden Feststoffgehalten. Die Kapazität der vermessenen Tinte steigt linear mit dem Feststoffgehalt an. Beide Verläufe korrespondieren mit den Ergebnissen früherer Studien, die mit leitfähigen Partikeln durchgeführt wurden [Rathjen et al., 2014]. Es zeigt sich damit, dass sowohl der Widerstand als auch die Kapazität im Bereich geringer Feststoffgehalte eine eindeutige Abhängigkeit vom Feststoffgehalt der Tinte besitzen und somit grundsätzlich zur Bestimmung des Sedimentationsverhaltens herangezogen werden können.

Abbildung 3.16 zeigt die aus der zeitlichen Messung des Widerstandes berechneten Leitwerte. Aufgrund der höheren Auflösung der Zeitintervalle im Bereich der ersten Messungen wird eine logarithmische Darstellung der Ergebnisse gewählt.

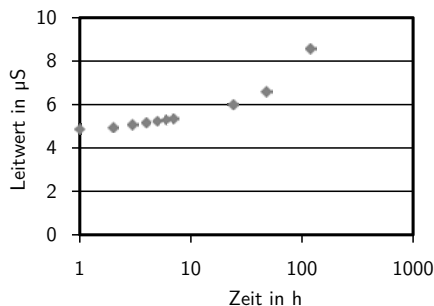


Abbildung 3.16: Leitwerte aus zeitlicher Messung des Widerstandes einer TiO_2 -P25-Tinte auf Basis funktionalisierter Partikel; Position der Messelektroden 75 % der Gesamthöhe

Im Bild erkennt man, dass der Leitwert der funktionellen Tinte mit der Zeit steigt. Dieser Zusammenhang widerspricht zunächst den Beobachtungen, da gleichzeitig deutliche Sedimentationserscheinungen beobachtet werden und der Feststoffgehalt an der Position der Messelek-

trode augenscheinlich abnimmt. Entsprechend Abbildung 3.15 würde also ein Absinken des Leitwertes erwartet werden. Ebenso wird deutlich, dass die Zeitableitung des Leitwertes mit der Zeit geringer wird, der beobachtete Anstieg des Leitwertes mit der Zeit also immer geringer ausfällt.

In Abbildung 3.17 ist das Ergebnis der stationären Messung nach einer Zeitdauer von 120 h dargestellt. Vor der Messung wird die Probe einer optischen Inspektion unterzogen. Es zeigt sich ein ausgebildetes Sediment am Boden der Probe, ein fast transparenter, augenscheinlich nur noch gering feststoffhaltiger Überstand sowie eine Schicht von Partikeln, die aufgrund von Kapillarkräften auf der Oberfläche der Probe verbleibt. Am oberen und am unteren Ende der Probe, also den Bereichen, in denen ein höherer Feststoffgehalt festgestellt wurde, wird ein höherer Widerstand gemessen, in dem Bereich dazwischen verbleibt der Wert relativ konstant.

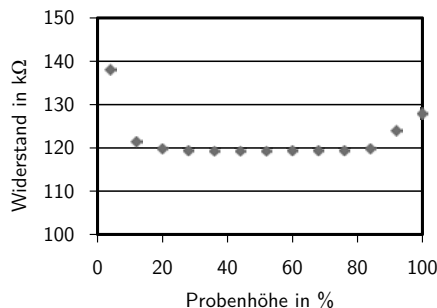


Abbildung 3.17: Stationären Impedanzmessung nach 120 h Lagerzeit einer TiO_2 -Tinte, Widerstand über der Probenhöhe

Mit diesen Ergebnissen lässt sich eine Erklärung für das beobachtete zeitliche Verhalten ableiten. Nach 120 h ist der gemessene Widerstand in den Regionen mit höherem Feststoffgehalt größer, daraus lässt sich zunächst schließen, dass das Lösungsmittel stärker zur Leitfähigkeit beiträgt als die Partikel. Dies widerspricht jedoch offenbar den Ergebnissen aus Abbildung 3.15, es lässt sich also folgern, dass entweder die Leitfähigkeit der Partikel mit der Zeit abnimmt oder die Leitfähigkeit des Lösungsmittels mit der Zeit zunimmt. Unter Beachtung der Ergebnisse aus Abbildung 3.16 und der Zeitableitung erscheint es am wahrscheinlichsten, dass eine möglicherweise katalytisch getriebene chemische Reaktion stattfindet, bei der Ionen gebildet werden die in das Lösungsmittel übergehen und dessen Leitfähigkeit steigern. Das Absinken der Zeitableitung deutet darauf hin, dass aufgrund des sinkenden Feststoffgehaltes nach einer gewissen Zeit sich annähernd ein Gleichgewicht einstellt.

Es wird gezeigt, dass die impedanzbasierte Sedimentationsmessung grundsätzlich auf die in der vorliegenden Aufgabenstellung herrschenden Gegebenheiten angewendet werden kann. Aussagen über das zeitliche Sedimentationsverhalten können jedoch nicht getroffen werden, da parallel ablaufende chemische Reaktionen das Verhalten beeinflussen.

3.2.5 Entwicklung eines bildbasierten Verfahrens zur Sedimentationsanalyse

Es wird ein Auswertungsverfahren auf Basis von Methoden der Bildverarbeitung entwickelt, mit dem Ergebnisse des Reagenzglas tests zur Sedimentationsanalyse von Dispersionen grafisch dargestellt werden können. Das Verfahren wird beispielhaft für ein Modellsystem angewendet und es wird diskutiert, inwieweit aus der grafischen Darstellung weitere Schlüsse gezogen werden können.

Modellierung und Experimentaltteil

Es wird zunächst ein einfacher Reagenzglas test durchgeführt, wobei in definierten Zeitintervallen zwischen 0 und 48 h fotografische Aufnahmen der Probe gemacht werden¹. Die Probe wird dafür an einem Ort mit möglichst definierter Beleuchtung aufgestellt. Im erweiterten Auswertungsverfahren wird die Veränderung des Feststoffgehaltes anhand der Änderung der Farbgebung der Probe bestimmt. Zu diesem Zweck wird ein Ausschnitt mit definierter Breite und Höhe gewählt, der sich über die gesamte vertikale Ausdehnung der Flüssigkeitssäule erstreckt und der möglichst reflexionsarm ist. Dieses Vorgehen ist in Abbildung 3.18 dargestellt.

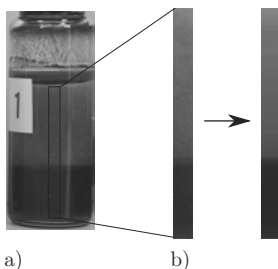


Abbildung 3.18: Vorgehen bei der erweiterten Auswertung der Aufnahmen des Reagenzglas tests;
a): definierter, reflexionsarmer Bildausschnitt; b): horizontal gemittelte Grauwerte

Die Bilder werden mit einer Berechnungssoftware² verarbeitet. Der Ausschnitt wird entsprechend des RGB-Farbmodells in seinen Rot-, Grün- und Blauteilanteil zerlegt. Für jede Pixelzeile des Bildes wird der Mittelwert über die einzelnen Pixel gebildet. Die Rot-, Grün- und Blauanteile werden addiert und durch 3 subtrahiert, man erhält entsprechend ein Grauwertbild des Ausschnittes. Wenn der Feststoffgehalt mit dem gemittelten Grauwert der jeweiligen Höhe über dem Probenboden korreliert, ist der reziproke Wert des entsprechenden Grauwertes ein Maß für den Feststoffgehalt. Zur Evaluierung wird das Voranschreiten der Sedimentationsfront direkt aus den Ergebnissen des Reagenzglas tests berechnet. Untersuchtes Modellsystem ist eine $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeltinte mit einem Feststoffgehalt von 5 Gew.-%. Der Tinte wird kein stabilisierendes Additiv zugesetzt, als Trägerfluid wird das Lösungsmittel BC verwendet.

¹Digitalkamera C-5060, Olympus

²MATLAB

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 3.19 ist das Ergebnis der ersten sechs Stunden des Reagenzglastests dargestellt.

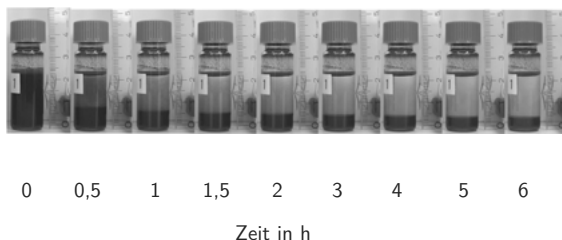


Abbildung 3.19: Reagenzglastest einer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Tinte über einen Zeitraum von 6 Stunden

Es zeigt sich, dass die Partikel umgehend beginnen zu sedimentieren, nach sechs Stunden hat sich bereits ein ausgeprägtes Sediment ausgebildet. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der photometrischen Untersuchung nach Abbildung 3.12. Es gelingt, für jede der Einzelaufnahmen des Reagenzglastests einen Bildausschnitt mit den geforderten Kriterien zu identifizieren und mit dem vorgeschlagenen Verfahren wie beschrieben auszuwerten. Die ermittelte Farbintensität der Grauwertbilder über der Probenhöhe sowie der zurückgelegte Weg der Sedimentationsfront sind in Abbildung 3.20 gezeigt.

Es zeigt sich jedoch, dass die Aufnahmen im Rahmen des Experiments nicht unabhängig von den variierenden Umgebungsbedingungen sind, die absoluten Helligkeiten der Aufnahmen variieren. Deshalb wird der reziproke Grauwert auf den jeweiligen Maximalwert bezogen um eine von der absoluten Helligkeit des Bildes unabhängige Aussage zu erhalten. Es stellt sich qualitativ ein ähnlicher Verlauf wie in Abbildung 3.12 ein. Insbesondere kann ebenso wie bei der photometrischen Sedimentationsanalyse das Absinken des Feststoffgehaltes im Überstand sowie ein Anstieg des Feststoffgehaltes im Sediment beobachtet werden. Die Feststoffverteilung im Sediment kann aufgrund des hohen Opazitätsgrades nicht abgeleitet werden. Zudem kann der Verlauf der Sedimentationsfront beobachtet werden. Quantitative Aussagen über die jeweiligen Feststoffgehalte lassen sich aus den Daten nicht ableiten. Hierzu wäre eine Vorrichtung mit definierten Beleuchtungsbedingungen zu entwickeln. Mit dieser wäre die Möglichkeit einer quantitativen Messung zu erforschen.

Im rechten Bild erkennt man den zurückgelegten Weg der Sedimentationsfront über 48 h. Es zeigt sich, dass bereits nach ca. 5 h die Sedimentation fast vollständig abgeschlossen ist. Insgesamt bietet das Verfahren eine gute Möglichkeit, die Ergebnisse von Reagenzglastests grafisch darzustellen, zudem können qualitative Aussagen über die Änderung des Feststoffgehaltes im Überstand getroffen werden, die mit bloßem Auge im Reagenzglastest nicht abgeleitet werden können.

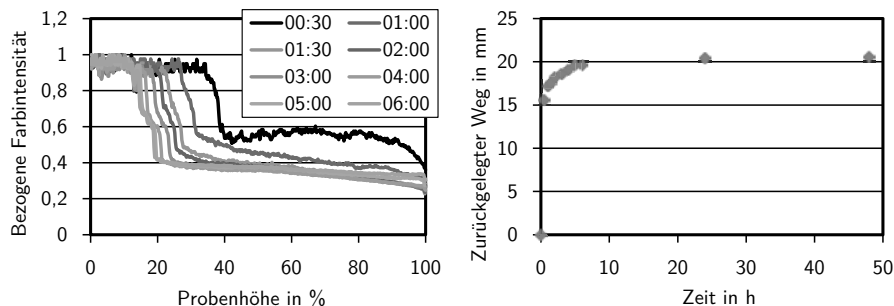


Abbildung 3.20: Links: Bezogene reziproke Farbinintensität über der Probenhöhe für verschiedene Lagerungszeiträume, rechts: Verlauf der Sedimentationsfront

3.3 Substratbenetzung

Die Ausprägung, mit der ein Substrat von einem Flüssigkeitstropfen benetzt wird, hängt von der spezifischen Oberflächenenergie des Substrates, vom Trägerfluid sowie, in geringerem Maße, von der Auftreffgeschwindigkeit des Tropfens ab. Betrachtet man das Trägerfluid, sind hinsichtlich der Substratbenetzung die Größen Oberflächenspannung und Viskosität von Bedeutung. Die Oberflächenspannung ist diejenige Materialgröße, die den Gleichgewichtskontaktwinkel in entscheidendem Maße beeinflusst. Dieser kann als Maß für die Benetzbarkeit des Substrates betrachtet werden. Die Oberflächenspannung von Trägerfluid und Substrat ist damit der entscheidende Einflussfaktor, wenn Strukturen wie Linien oder Punkte hergestellt werden sollen. Die Viskosität besitzt Einfluss auf den maximalen Kontaktwinkel, der aufgrund der dem Tropfen anhaftenden kinetischen Energie zwischenzeitlich auftritt bevor der abgesetzte Tintentropfen seine Gleichgewichtsposition erreicht, vgl. z.B. [Schiaffino und Sonin, 1997b]. Die kinetische Energie, die der Tropfen beim Auftreffen auf dem Substrat besitzt ist abhängig von seiner Geschwindigkeit und seiner Masse, diese Größen können vor allem über die Parameter des Druckprozesses beeinflusst werden.

3.3.1 Ziele

Dem Kontaktwinkel auf dem Substrat kommt insbesondere dann eine hohe Bedeutung zu, wenn strukturierte Geometrien hergestellt werden sollen. In der vorliegenden Arbeit ist es eines der Ziele strukturierte Elektroden herzustellen, um die Oberfläche der Elektroden für einen verbesserten Lichteinfall zu vergrößern. Mittels Kontaktwinkelmessungen wird das Benetzungsverhalten von Substraten und Fluiden, die in der vorliegenden Arbeit für die Herstellung von Elektroden verwendet werden, untersucht.

Das erste Ziel dieses Abschnittes ist es, das Benetzungsverhalten von leitfähigen Gläsern, die in der photoelektrochemischen Forschung eingesetzt werden, zu klassifizieren. Zu diesem Zweck wird der Einfluss der leitfähigen Schicht sowie der Einfluss der Art des Glases auf das Benetzungsverhalten untersucht. Dies geschieht, indem verschiedene Testflüssigkeiten vermessen

werden. Im zweiten Schritt wird untersucht, inwiefern das Benetzungsverhalten über die Tintenformulierung gezielt gesteuert werden kann. Hierzu wird der Ansatz verfolgt, die Oberflächenspannung des Trägerfluides über ein binäres Lösungsmittelgemisch gezielt einzustellen. Mit unterschiedlichen Gemischen werden zu diesem Zweck Kontaktwinkelmessungen auf Testsubstraten durchgeführt.

3.3.2 Physikalische Grundlagen und Stand der Technik

Eine quantitative Beschreibung des Benetzungsverhaltens von Flüssigkeiten auf Feststoffoberflächen wird erstmals 1869 von dem französischen Physiker Athanase Dupré angegeben [Dupré, 1869]:

$$\cos(\theta) = \frac{\sigma_S - \sigma_{SL}}{\sigma_L}. \quad (3.31)$$

Dabei sind θ der Kontaktwinkel, σ_L die Oberflächenspannung der Flüssigkeit gegen die Umgebung, σ_S die Grenzflächenspannung zwischen der Feststoffoberfläche und der Umgebung sowie σ_{SL} die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Feststoffoberfläche. Gleichung 3.31 ist nach dem englischen Arzt und Physiker Thomas Young benannt, der bereits 1804 über das Verhalten von Flüssigkeiten auf Feststoffoberflächen veröffentlicht [Young, 1805]. Die Grenzflächenspannungen und der Kontaktwinkel aus Gleichung 3.31 sind in Abbildung 3.21 dargestellt.

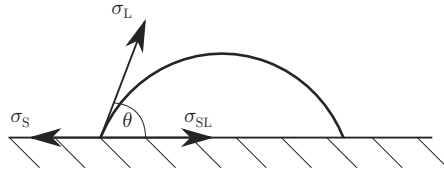


Abbildung 3.21: Grenzflächenspannungen und resultierender Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einer Feststoffoberfläche

Das gezeigte Verhalten stellt ein idealisiertes Modell dar, in realen Systemen beeinflussen zusätzlich lokale Schwankungen der Grenzflächenspannung der Flüssigkeit sowie Oberflächenrauheiten und -unreinheiten des Substrates das Verhalten.

Die Grenzflächenspannung lässt sich als Summe zweier unabhängiger Terme darstellen, da mehrere unabhängige physikalische Mechanismen das Verhalten an der Grenzfläche beeinflussen. Die Terme werden als polarer und dispersiver Anteil bezeichnet und mit einem hochgestellten P bzw. D bezeichnet [London, 1937], [Fowkes, 1962]. Es gilt für die Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Umgebung sowie für die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Umgebung:

$$\begin{aligned} \sigma_L &= \sigma_L^P + \sigma_L^D, \\ \sigma_S &= \sigma_S^P + \sigma_S^D. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Die Grenzflächenspannung zwischen Feststoffoberfläche und Flüssigkeit kann mit folgendem Ansatz durch Einsetzen von Gleichung 3.32 bestimmt werden [Owens und Wendt, 1969]:

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2 \left(\sqrt{\sigma_S^D \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^P \sigma_L^P} \right). \quad (3.33)$$

Ein weiterer Ansatz wird 1964 von Fowkes vorgelegt [Fowkes, 1964]. Einsetzen der Gleichungen 3.33 und 3.32 in Gleichung 3.31 liefert den Zusammenhang von polarem und dispersiven Anteil der Flüssigkeit in Abhängigkeit von dem Kontaktwinkel und von der Grenzflächenspannung des Feststoffes:

$$\sqrt{\sigma_L^P} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P}}{(1 + \cos \theta)} \pm \sqrt{\frac{\sigma_S^P}{(1 + \cos \theta)^2} + \frac{2\sqrt{\sigma_S^D} \sqrt{\sigma_L^D}}{(1 + \cos \theta)} - \sigma_L^D}. \quad (3.34)$$

Wird der polare und dispersive Anteil der Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Umgebung anhand von Probeflüssigkeiten mit bekannten Eigenschaften experimentell ermittelt, lassen sich mittels Gleichung 3.34 die Isolinien gleichmäßiger Benetzung in ein Diagramm eintragen, in dem σ_L^P über σ_L^D aufgetragen ist. Dieses Diagramm gibt dann Aufschluss über die Benetzbarkeit des entsprechenden Substrates. Die Ermittlung der Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Umgebung kann unter der Kenntnis der polaren und dispersiven Anteile der Oberflächenspannung von Probeflüssigkeiten durch eine Kontaktwinkelmessung von letzteren über folgende Gleichung erfolgen:

$$\frac{(1 + \cos \theta) \sigma_L}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \sqrt{\sigma_S^P} \sqrt{\frac{\sigma_L^P}{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D}. \quad (3.35)$$

Gleichung 3.35 kann als eine Geradengleichung aufgefasst werden, wobei das Quadrat der Steigung und des y-Achsenabschnittes dann dem polaren bzw. dem dispersiven Anteil der Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Umgebung entsprechen. Weiterhin gilt für die Variable sowie den Funktionswert der Geradengleichung: $x = \sqrt{\sigma_L^P / \sigma_L^D}$ sowie $y = (1 + \cos \theta) \sigma_L / (2\sqrt{\sigma_L^D})$.

Die unbekannten polaren und dispersiven Anteile von Flüssigkeiten mit bekannter Oberflächenspannung σ_L lassen sich durch Einsetzen von Gleichung 3.33 in Gleichung 3.31 ermitteln, wenn der Kontaktwinkel auf dem Referenzmaterial Teflon gemessen wird. Der polare Anteil der Grenzflächenspannung von Teflon ist null, so dass die entstehende Gleichung stark vereinfacht wird.

Unter der Annahme eines konstanten Volumens und der Form eines idealen Kugelabschnittes des Tropfens auf dem Substrat lässt sich der Spreitungsfaktor β , der als Verhältnis des Spotradius auf dem Substrat und dem ursprünglichen Radius des Tropfens in der Luft definiert ist, für den Gleichgewichtszustand anhand geometrischer Überlegungen berechnen. Es ergibt sich [Stringer und Derby, 2006]:

$$\beta_{eq} = \frac{R_{Spot}}{R_{Tropfen}} = 2 \sqrt[3]{\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \left(3 + \tan^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)}. \quad (3.36)$$

Um den maximalen Kontaktwinkel zu ermitteln, den der Spot, nun nicht mehr in der Form eines idealen Kugelabschnittes, zwischenzeitlich kurz nach dem Auftreffen während der Trocknungs-

phase aufgrund der kinetischen Energie des Tropfens einnimmt, müssen die Materialkenngrößen Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung sowie die Tropfengeschwindigkeit berücksichtigt werden. Hierzu findet man in der Literatur eine Reihe von semi-empirischen Modellen, unter anderem in [Pasandideh-Fard et al., 1996] und [Collings et al., 1990]. Einen Übersichtsartikel über die verschiedenen Modelle findet man in [Perelaer et al., 2009]. Pasandideh-Fard et. al. geben folgende Gleichung für den maximalen Spreitungsfaktor an [Pasandideh-Fard et al., 1996]:

$$\beta_{\max} = \sqrt{\frac{We + 12}{3(1 - \cos \theta) + 4\sqrt{\frac{We}{Re}}}}. \quad (3.37)$$

Dabei ist Re die Reynoldszahl, We die Weberzahl mit

$$Re = \frac{v D_{\text{Tropfen}} \rho}{\eta}, \quad (3.38)$$

und

$$We = \frac{\rho v^2 D_{\text{Tropfen}}}{\sigma}, \quad (3.39)$$

wobei v die Geschwindigkeit und D_{Tropfen} der Durchmesser des Tropfens im Flug ist. In Abbildung 3.22 sind Gleichungen 3.36 und 3.37 in Abhängigkeit vom Gleichgewichtskontaktwinkel aufgetragen. Für die Berechnung der maximalen Spreitung wurden die Stoffdaten von Wasser und eine Tropfengeschwindigkeit von $v = 1,0 \text{ m/s}$ angenommen.

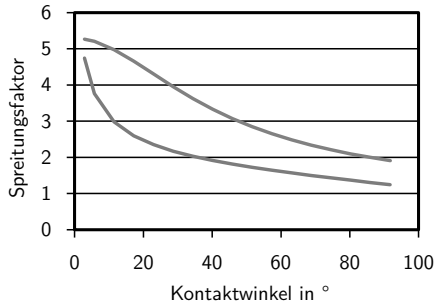


Abbildung 3.22: Maximale Spreitung β_{\max} und Gleichgewichtsspreitung β_{eq} in Abhängigkeit vom Gleichgewichtskontaktwinkel

Der Kontaktwinkel auf dem Substrat kann entsprechend Gleichung 3.31 gesteuert werden, indem die Oberflächenspannung des Trägerfluides variiert wird. Um die Oberflächenspannung anzupassen, bietet es sich an, ein binäres Lösungsmittelgemisch als Trägerfluid einzusetzen. Vázquez et. al. geben folgende Gleichung für die Oberflächenspannung eines binären Lösungsmittelgemischs zweier Alkohole an [Vázquez et al., 1995]:

$$\sigma_{\text{Gem}} = \sigma_1 - (\sigma_1 - \sigma_2) \frac{1 + bx_1}{1 - ax_1} x_2. \quad (3.40)$$

Dabei sind a und b aus Messwerten zu ermittelnde Parameter, x_1 und x_2 die molaren Anteile an

dem Gemisch sowie σ_1 und σ_2 die Oberflächenspannungen der beiden Lösungsmittel. Für viele Lösungsmittel finden sich die Werte in der Literatur, so werden für ein Gemisch der Lösungsmittel Ethylenglycol und Ethanol bei 25 °C die Werte $a = 0,6958$ und $b = 0,6771$ angegeben [Azizian und Hemmati, 2003]. In Abbildung 3.23 ist der entsprechende Verlauf der Oberflächenspannung sowie, zum Vergleich, ein linearer Verlauf über dem Anteil von Ethylenglycol aufgetragen.

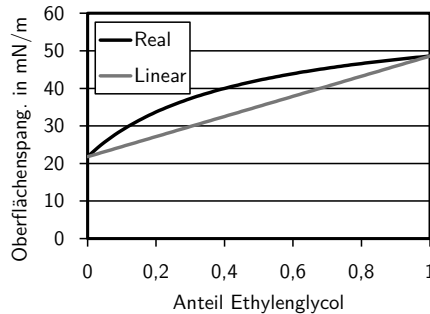


Abbildung 3.23: Oberflächenspannung eines binären Gemischs aus Ethanol und Ethylenglycol: Realer, aus Messwerten ermittelter Verlauf nach Gleichung 3.40 und lineares Modell

3.3.3 Benetzung von leitfähigen Gläsern

Modellierung und Experimentaltail

Es werden Kontaktwinkelmessungen¹ von reinen Lösungsmitteln auf Glassubstraten durchgeführt. Dabei wird die Methode des liegenden Tropfens angewendet. Diese Methode beinhaltet, dass der Tropfen mittels einer Mikropipette auf dem Substrat abgesetzt wird, über eine Kamera die Kontur des Tropfens erfasst und über eine Software aus der Kontur der Kontaktwinkel ermittelt wird. Dabei wird für jede getestete Flüssigkeit der arithmetische Mittelwert der Messergebnisse von fünf abgesetzten Tropfen gebildet. Als Testflüssigkeiten dienen die Lösungsmittel BC, DEG, EG, WAS und PEN. Untersuchungsgegenstand sind vier unterschiedliche Glassubstrate: FTO-beschichtetes Kalk-Natron-Glas, unbeschichtetes Kalk-Natron-Glas (im Folgenden mit einer -1 gekennzeichnet) sowie unbeschichtetes Quarzglas werden von dem Anbieter Solaronix bezogen. Zudem wird Kalk-Natron-Glas einer anderen Ausführung von dem Hersteller Menzel-Gläser (mit -2 gekennzeichnet) untersucht.

Mit den gemessenen Kontaktwinkeln werden zunächst entsprechend Gleichung 3.35 die polaren und dispersiven Anteile der Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Umgebung berechnet. Die hierzu benötigten polaren und dispersiven Anteile der Oberflächenspannungen der Testflüssigkeiten sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

¹Kontaktwinkelmesssystem Krüss DSA 100

Tabelle 3.2: Polare und dispersive Anteile der Oberflächenspannungen der verwendeten Testflüssigkeiten

Lösungsmittel	polarer Anteil σ_L^P in mN/m	dispersiver Anteil σ_L^D in mN/m	Oberflächenspannung σ_L in mN/m
BC	4,0	25,5	29,5
DEG	13,2	31,6	44,8
EG	21,3	26,4	47,7
WAS	51,0	21,8	72,8
PEN	15,7	27,6	43,3

Mit den Ergebnissen dieser Berechnungen können für die vier untersuchten Substrate schließlich unter Verwendung von Gleichung 3.34 die Isolinien gleichmäßiger Benetzung aufgetragen werden.

Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 3.3 sind die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen eingetragen.

Tabelle 3.3: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen der Testflüssigkeiten auf Glassubstraten und zugehörige Standardabweichungen

Lösungsmittel	Kalk-Na.-1 FTO θ in °	Kalk-Natron-1 θ in °	Kalk-Natron-2 θ in °	Quarzglas θ in °
BC	-	-	32,8 ±0,4	-
DEG	43,7 ±3,7	42,4 ±1,9	49,7 ±0,9	37,8 ±4,0
EG	42,7 ±2,6	46,2 ±2,8	58,6 ±2,0	40,6 ±3,4
WAS	73,6 ±4,6	70,5 ±4,0	75,7 ±1,9	55,7 ±8,8
PEN	46,3 ±5,6	42,2 ±0,6	53,9 ±1,5	41,4 ±1,5

Für das Lösungsmittel BC kann lediglich auf dem Kalk-Natron-Glas 2 ein Kontaktwinkel gemessen werden. Auf den übrigen Substraten erfolgt eine sehr starke Benetzung, der Kontaktwinkel geht gegen null. Es fällt auf, dass die FTO-Beschichtung nur geringfügig Auswirkung auf das Benetzungsverhalten hat. Die Unterschiede zum unbeschichteten Kalk-Natron-Glas des gleichen Typs liegen im Bereich der Standardabweichung der Messergebnisse. Der Kontaktwinkel auf Quarzglas fällt dagegen für alle getesteten Lösungsmittel etwas geringer aus. Auffällig ist auch, dass das Kalk-Natron-Glas des anderen Herstellers ein deutlich abweichendes Benetzungsverhalten zeigt: Alle getesteten Flüssigkeiten benetzen dieses Substrat weniger, der Kontaktwinkel ist durchgehend höher.

Die Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Umgebung sowie die aus Kontaktwinkelmessungen berechneten Geraden zur Bestimmung derselben sind in Anhang B abgebildet. Es zeigt sich dabei, dass die Werte, die aus den einzelnen Testflüssigkeiten resultieren, allesamt gut durch die Ausgleichsgerade angenähert werden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das idealisierte Verhalten unter Verwendung von Gleichung 3.33 die Realität gut annähert. Aus den

Geradengleichungen und den Grenzflächenspannungen der Feststoffe lassen sich nun nach Gleichung 3.34 die Isolinen der Benetzung der Substrate berechnen. Dies ist in Abbildung 3.24 dargestellt.

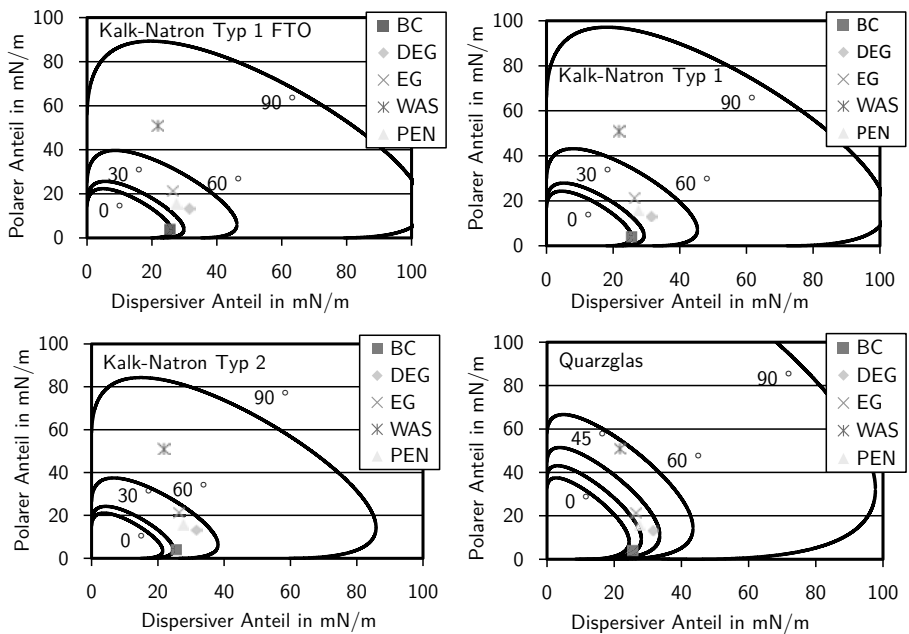


Abbildung 3.24: Benetzungsverhalten der getesteten Substrate

Erwartungsgemäß ähneln sich die Verläufe der Isolinen für beschichtetes und unbeschichtetes Kalk-Natron-Glas-1 stark. Das Quarzglas zeigt durchgehend ein deutlich geringeren Kontaktwinkel, während für das Kalk-Natron-Glas-2 ein erhöhter Kontaktwinkel ermittelt wird. Mit den dargestellten Diagrammen kann das Benetzungsverhalten weiterer Flüssigkeiten unter Kenntnis des polaren und dispersiven Anteils deren Oberflächenspannung vorausgesagt werden.

In Hinblick auf die vorliegende Aufgabenstellung zeigt sich, dass der Kontaktwinkel auf dem leitfähigen Substrat grundsätzlich über einen breiten Bereich variiert werden kann. Zudem wird deutlich, dass die leitfähige Beschichtung des Substrates hier nur wenig Einfluss auf das Benetzungsverhalten hat.

3.3.4 Steuerung des Kontaktwinkels

Modellierung und Experimententeil

Der Kontaktwinkel von binären Gemischen aus BC und ISO sowie BC und Wasser wird auf den Substraten Teflon bzw. FTO-Glas gemessen. Der Anteil des jeweils zweitgenannten Lösungsmittels wird dabei zwischen 0 und 100 % in Schritten von 20 % variiert. Für die Messung

kommt die Methode des liegenden Tropfens zum Einsatz, dies bedeutet, dass ein Tropfen des zu untersuchenden Gemischs auf dem Substrat abgesetzt und hinsichtlich seines Kontaktwinkels vermessen wird. Es wird jeweils der Mittelwert aus Einzelmessungen von fünf abgesetzten Tropfen gebildet. Anhand der Messergebnisse wird eine Ausgleichskurve vom Typ der Gleichung 3.40 berechnet, wobei die Parameter anhand der kleinsten Summe der Fehlerquadrate bestimmt werden.

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 3.25 sind die gemessenen Kontaktwinkel der binären Gemischen über dem Anteil der stärker benetzenden Komponente aufgetragen, zudem sind die Standardabweichung der Messwerte und die berechnete Ausgleichskurve in das Diagramm eingetragen.

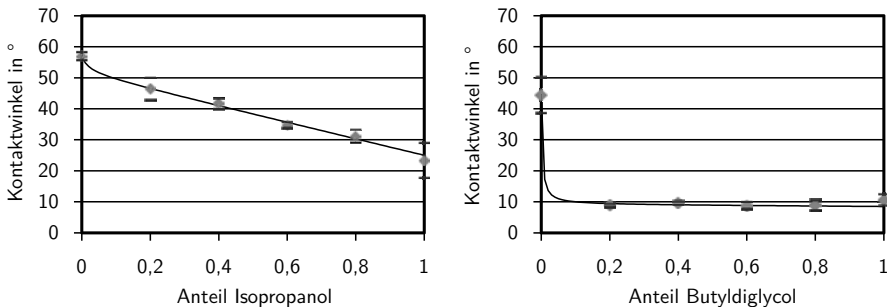


Abbildung 3.25: Kontaktwinkel von binären Gemischen; links: ISO und BC auf Teflon; rechts: WAS und BC auf FTO-Kalk-Natron-Glas

Für die nach Gleichung 3.40 mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnete Ausgleichskurve ergeben sich im Fall von ISO/BC als Parameter $a = 0,982$ und $b = 0,170$, im Fall von BC/WAS $a = 0,997$ und $b = 0,979$. In beiden Fällen lässt sich die Abweichung der Messpunkte von der Ausgleichskurve mit der zufälligen Streuung der Messwerte erklären. Es zeigt sich erwartungsgemäß ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen der Konzentration des zweiten Lösungsmittels und dem Kontaktwinkel. Im Fall von ISO/BC auf Teflon lässt sich der Kontaktwinkel durch Verwendung eines binären Gemischs in sehr feiner Abstufung zwischen den Grenzwerten, welche sich aus den Werten der reinen Lösungsmittel ergeben, einstellen. Im Fall von WAS/BC auf FTO-Kalk-Natron-Glas fällt der resultierende Kontaktwinkel bereits bei einem geringen Anteil des geringer benetzenden Lösungsmittels schnell ab.

3.4 Schichthöhe

Für viele Anwendungen des funktionellen Inkjet-Drucks stellt die Schichtdicke einen der Zielparаметer bezüglich der Formulierung der Tinten und der Gestaltung des Druckprozesses dar. Die Schichthöhe kann im Prozess an verschiedenen Zeitpunkten über unterschiedliche Mechanismen

gesteuert werden. Bei der Tintenformulierung ist dies zuvörderst die Variation des Feststoffgehaltes. Weiterhin besteht die Möglichkeit über die Größenverteilung sowie den Durchmesser der Partikel Einfluss zu nehmen, hierbei wird insbesondere auch die resultierende Porosität der Schicht beeinflusst. Im Druck kann zudem durch das Druckraster sowie das Übereinanderdrucken mehrerer Schichten die resultierende Dicke gesteuert werden. Schließlich kann im Sinterprozess über das Temperaturprofil die resultierende Porosität und Schichthöhe beeinflusst werden.

3.4.1 Ziele

Die Schichtdicke ist für Aktivität von photokatalytischen Beschichtungen von entscheidender Bedeutung. Abhängig vom eingesetzten Material beginnen die in der Halbleiter-Schicht generierten Ladungsträger ab einer gewissen Schichtdicke zu rekombinieren, bevor sie über das leitfähige Substrat abgeleitet werden können. Diese Ladungsträger stehen dann nicht mehr für die Reaktionen an den Elektroden zur Verfügung, so dass die Leistung der PEC sinkt. Entsprechend ist es für die Fertigung von Photoelektroden im Inkjet-Verfahren von entscheidender Bedeutung, die Schichthöhe gezielt dünn einzustellen. Die Einstellung der Schichthöhe von funktionellen Strukturen über den Feststoffgehalt der funktionellen Tinte kann bereits als Stand der Technik für Feststoffgehalte größer ca. 10 Gew.-% angesehen werden. Im vorliegenden Abschnitt wird untersucht, ob die resultierende Schichthöhe auch bei geringen Feststoffgehalten über die Formulierung der Tinte eingestellt werden kann. Hierzu werden Schichten unter Verwendung von Tinten unterschiedlicher Feststoffgehalte verdruckt und hinsichtlich ihrer Schichtdicke charakterisiert.

3.4.2 Physikalische Grundlagen und Stand der Technik

Eine einfache Möglichkeit zur Variation der Schichthöhe ist im Druckprozess grundsätzlich gegeben durch das Übereinanderdrucken mehrerer Schichten mit ein und derselben funktionellen Tinte. Hierbei können verschiedenste Geometrien realisiert werden, z.B. zeigen Noguera et. al. den Druck eines Säulenfeldes [Noguera et al., 2005], Perelaer die Herstellung pyramidenförmige Geometrien [Perelaer, 2009]. Currle und Waßmer zeigen die Einstellung des Leitwertes Inkjet gedruckter Widerstände über die Bauteilgeometrie durch das Übereinanderdrucken mehrerer Schichten [Currle et al., 2009], [Waßmer et al., 2010].

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Steuerung des Feststoffgehaltes der funktionellen Tinte. Dies ist insbesondere dann sinnvoll, wenn der mehrlagige Druck vermieden werden soll, weil z.B. eine geringe Schichthöhe gefordert ist oder mögliche Nebeneffekte die Funktionalität des Bauteils negativ beeinflussen. Die Voraussetzungen hierfür sind eine sedimentationsstabile Tinte und die Erzeugung eines konstanten Tropfenvolumens im Druckprozess. Beide Voraussetzungen sind Stand der Technik des funktionellen Tintenstrahldrucks [Singh et al., 2010], [Derby, 2010]. Weiterführende Untersuchungen hierzu finden sich z.B. in [Cibis, 2009].

3.4.3 Steuerung der Schichthöhe über den Feststoffgehalt

Modellierung und Experimentaltteil

Es werden Tinten mit Feststoffgehalten zwischen 2,5 und 20 Gew.-% hergestellt. Als Dispergiermedium wird ein Lösungsmittelgemisch aus 70 Gew.-% BC und 30 Gew.-% DEG verwendet, das geeignet ist mögliche unerwünschte Effekte bei der Trocknung zu vermeiden um möglichst ebene Schichten herzustellen. Der Anteil des stabilisierenden Additivs Ethylcellulose beträgt 2 Gew.-%. Als Substrat dient FTO-beschichtetes Kalk-Natron-Glas. Der Abstand zweier Einzelspots auf dem Substrat beträgt das 1,5-fache des Spotradius, der Abstand zweier benachbarter Linien entspricht dem Spotradius. Zwei benachbarte Einzellinien werden jeweils um den halben Spotabstand versetzt. Mit diesen Tinten- und Druckeinstellungen werden quadratische Schichten mit einer Kantenlänge von 2,8 mm gedruckt¹. Der verwendete Inkjet-Versuchsstand wird ausführlich in Kapitel 5 gezeigt.

Die resultierende Schichthöhe wird nach dem vollständigen Trocknen der Schicht mit einem Digitalmikroskop² vermessen. Bei der Messung werden Bilder der Schicht unter Variation des Abstandes des Objektivs aufgenommen, wobei der Abstand zwischen zwei Einzelaufnahmen ca. 0,05 μm beträgt. Die Gerätesoftware erkennt, welche Bildpixel sich im Fokus befinden, daraus kann der relative Höhenunterschied zwischen den jeweiligen Bildpixeln der Einzelaufnahmen und damit ein Höhenprofil für das gesamte Bild berechnet werden. Die Schichthöhe wird an jeweils 5 Messpunkten der Schicht aufgenommen. Aus diesen fünf Messpunkten wird ein Mittelwert gebildet. Die Höhe an jedem einzelnen Messpunkt wird folgendermaßen ermittelt: Ab dem Ende der Anstiegsflanke vom Substrat wird das Höhenprofil über einen Weg von 300 μm aufgenommen, über dieses Höhenprofil wird der Mittelwert gebildet.

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 3.26 sind Inkjet-gedruckte $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schichten mit variierenden Feststoffgehalten abgebildet. Die hergestellten Tinten können durch den Zusatz des polymerischen Additives Ethylcellulose gegen Sedimentation stabilisiert und bis zu einem Feststoffgehalt von 2,5 Gew.-% verdruckt werden. Mit Ausnahme von einzelnen zufälligen, fehlerhaften Leerstellen wird mit den gewählten Druckeinstellungen durchweg eine vollständige Substratbedeckung erreicht. Die Färbung der Schichten erscheint tendenziell heller mit abnehmendem Feststoffgehalt, dies lässt sich mit der hohen Farbintensität des Eisenoxids erklären. Bei den weißen Gebieten, die vereinzelt in den gedruckten Schichten auftreten, handelt es sich vermutlich um größere Verbände des polymerischen Additives.

In Abbildung 3.27 ist die gemessene Schichthöhe über dem Feststoffgehalt aufgetragen. Es zeigt sich, dass die mittlere Schichthöhe ungefähr linear mit dem Feststoffgehalt zunimmt. Aufgrund des zugesetzten Additivs sowie Resten des Trägerfluides, welche nach dem Drucken zunächst in der Schicht verbleiben, verläuft die resultierende Ausgleichsgerade nicht durch den Ursprung, so dass auch bei einem Feststoffgehalt von 0 eine resultierende Schichthöhe zu erwarten ist.

¹Monodispenser MD-K-140, Microdrop

²Digitalmikroskop VHX-S15, Keyence

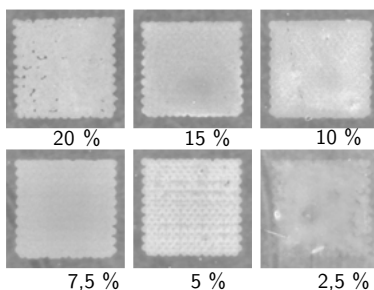


Abbildung 3.26: Tintenstrahlgedruckte α -Fe₂O₃-Schichten mit variablen Feststoffgehalten in Gew.-%, Kantenlänge der Schichten 2,8 mm

Dies hat zur Konsequenz, dass die minimal erreichbare Schichthöhe nach dem Druck nicht nur durch mögliche Feststoffgehalte sondern durch das Tropfenvolumen und den Additivgehalt bestimmt werden. Es zeigt sich, dass die Schichthöhe auch im Bereich geringer Feststoffgehalte gezielt eingestellt werden kann. Zudem ist es mit der hier gewählten Tinte möglich, Schichten zu drucken, deren Schichthöhe im für die Herstellung der PEC-Elektrode benötigten Bereich liegt.

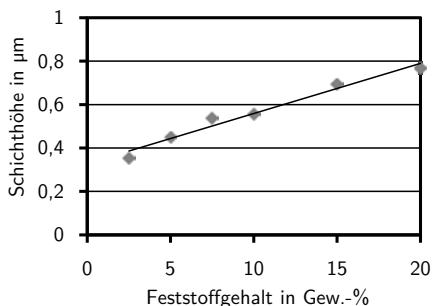


Abbildung 3.27: Schichthöhe nach dem Druck von α -Fe₂O₃-Schichten über dem Feststoffgehalt

3.5 Tinten auf Basis von oberflächenmodifizierten Partikeln

Mit dem Begriff Oberflächenmodifizierung wird in dieser Arbeit die Anbindung funktioneller Molekülgruppen an die Oberfläche von Partikeln bezeichnet. Durch die Oberflächenmodifizierung können die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Partikel und der funktionellen Gruppen kombiniert werden, es entstehen sogenannte Hybrid-Nanocomposites. Die Anbindung von Molekülgruppen kann zum einen über eine chemische Reaktion der zugesetzten

Gruppen mit an der Oberfläche bereits vorhandenen OH-Gruppen entstehen, in diesem Fall erhält man Partikel, die tendenziell einzelne funktionelle Gruppen an ihrer Oberfläche besitzen. Andererseits können über geeignete Reaktionen funktionelle Verbindungen direkt aus den an der Partikeloberfläche bereits vorhandenen Molekülen erwachsen, in diesem Fall können Strukturen geschaffen werden, die einem Partikel als Kern mit einer Polymerhülle entsprechen, vgl. z.B. [Park und Lee, 2011].

3.5.1 Ziele

Eine wichtige Voraussetzung für die Realisierung von Photoelektroden mit hohen Aktivitäten stellt die Anbindung bzw. die Anhaftung der photokatalytischen Schicht an das leitfähige Substrat dar. Es besteht daher die Idee, oberflächenmodifizierte Partikel einzusetzen, um haftvermittelnde Eigenschaften und photokatalytische Eigenschaften in einem Composite-Partikel zu kombinieren [Treekamol et al., 2014]. Für den funktionellen Tintenstrahl Druck ergibt sich in Hinblick auf die funktionelle Tinte die Frage, inwieweit die Oberflächenmodifizierung das Verhalten der Tinte im Prozess beeinflusst. In diesem Abschnitt wird untersucht, inwieweit sich der Einsatz der Hybrid-Partikel auf die rheologischen Eigenschaften der funktionellen Tinte auswirkt. Hierfür werden Tinten auf Basis oberflächenmodifizierter Partikel und Tinten auf Basis unbehandelter Partikel rheologisch charakterisiert und vergleichend gegenübergestellt.

3.5.2 Physikalische Grundlagen und Stand der Technik

Grundbegriffe der Rheologie

Das Gebiet der Rheologie beschäftigt sich mit den Phänomenen, die im Zusammenhang mit dem Fließverhalten von Flüssigkeiten oder dispersen Systemen auftreten. Der Begriff der Rheologie wurde in den 1920er Jahren durch den US-amerikanischen Chemiker Eugene Cook Bingham geprägt [Bingham, 1922]. Eine herausragende Einflussgröße im Zusammenhang mit den physikalischen Phänomenen der Rheologie ist der Proportionalitätsfaktor zwischen der Scherrate und der Schubspannung eines finiten Fluidelementes. Dieser wird als Viskosität η der Flüssigkeit bezeichnet [Lagaly et al., 1997]:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}. \quad (3.41)$$

Das Fließverhalten einer Flüssigkeit wird als newtonisch bezeichnet, wenn die Viskosität über der Scherrate konstant ist. Viele Flüssigkeiten und insbesondere Dispersionen zeigen jedoch ein davon abweichendes Verhalten, anschaulich lässt sich dies an unterschiedlichen Fließkurven in einem $\tau/\dot{\gamma}$ -Diagramm ablesen wie es in Abbildung 3.28 gezeigt ist. Der Fall einer Scherverfestigung wird auch als dilatant, der Fall der Scherverflüssigung als pseudoplastisch bezeichnet. Neben den gezeigten Kurven kann sich zudem ein zeitabhängiges Verhalten (Rheopexie bzw. Thixotropie) der Schubspannung einstellen [Lagaly et al., 1997].

Die Bedeutung der Größe Viskosität im Zusammenhang mit den grundlegenden Bewegungsgleichungen der Fluidmechanik wurde an anderer Stelle in diesem Kapitel bereits beschrieben.

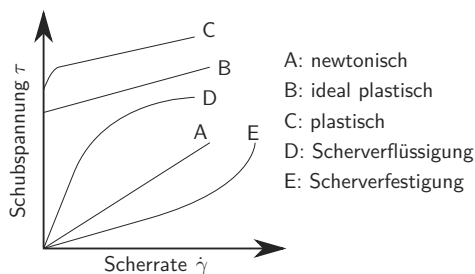


Abbildung 3.28: Fließkurven von newtonischen und nicht-newtonischen Systemen

Bei der Messung rheologischer Größen unterscheidet man zwischen der oszillatorischen Messung, bei der eine sinusförmige Deformation vorgegeben wird und der rotatorischen Messung, bei der ein konstantes Moment vorgegeben wird. Im Fall von newtonischem Verhalten kann auf ein einfaches Kapillarviskosimeter zurückgegriffen werden. Liegt ein nicht-newtonisches Verhalten vor, können z.B. ein Zylinderviskosimeter oder ein Kegel-Platte-Viskosimeter eingesetzt werden. Bei einem Zylinderviskosimeter werden zwei Zylinder konzentrisch angeordnet, von denen entweder der innere oder der äußere rotiert, wobei sich die zu messende Flüssigkeit zwischen den beiden Zylindern befindet. In einem Kegel-Platte-Viskosimeter wird die zu messende Flüssigkeit auf ein feststehendes Substrat gegeben, über einen rotierenden Kegel wird die Flüssigkeit von oben mit dem Moment M beaufschlagt. Es wird das Moment gemessen, das notwendig ist um den in der Flüssigkeit rotierenden Kegel auf einer konstanten Winkelgeschwindigkeit ω zu halten. Für dieses gilt [Lagaly et al., 1997]:

$$M = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 \eta \omega \sin \varphi_0}{\cot \varphi_0 + \frac{1}{2} \ln[(1 + \cos \varphi_0)/(1 - \cos \varphi_0)] \sin \varphi_0}. \quad (3.42)$$

Dabei sind R der Kegelradius und φ_0 der Kegelwinkel gegen die Kegeldrehachse.

Oberflächenmodifizierung von Nanopartikeln

Die Oberflächenmodifizierung von Nano-Partikeln wird heute bereits für eine Vielzahl von Anwendungen, insbesondere optische und elektronische, erfolgreich eingesetzt, z.B. [Quaroni und Chumanov, 1999], [Guo et al., 2007], [Park und Lee, 2011]. Ebenso sind Berichte über die Verarbeitung von oberflächenmodifizierten Partikeln im funktionellen Tintenstrahl-druck in der Literatur zu finden, [Shim et al., 2008], [Costa et al., 2012].

Es konnte bereits gezeigt werden, dass durch den Einsatz von Silan funktionalisierten TiO_2 Partikeln die katalytische Aktivität von Photoelektroden signifikant gesteigert werden kann [Treckamol et al., 2014].

3.5.3 Einfluss der Oberflächenmodifizierung auf die Tintentrheologie

Modellierung und Experimententeil

In Abbildung 3.29 ist eine schematische Darstellung eines funktionalisierten Partikels gezeigt.

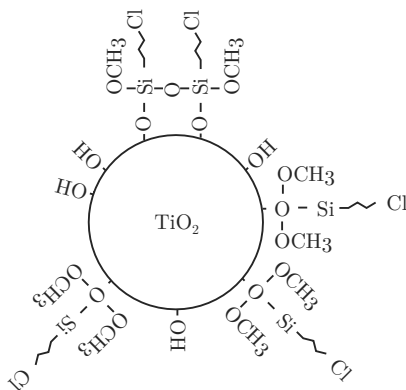


Abbildung 3.29: Schematische Darstellung eines oberflächenmodifizierten TiO_2 -Partikels, Skizze nach [Treekamol et al., 2015]

Die Herstellung der oberflächenmodifizierten Partikel erfolgt am Helmholtz-Zentrum Geesthacht durch Frau Dr. Yaowapa Treekamol. TiO_2 -Nanopartikel werden chemisch mit (3-Chloropropyl)Triethoxysilan funktionalisiert. Dazu werden die P25-Partikel zunächst in Kaliumhydroxid dispergiert, um die Oberflächendichte der Hydroxylgruppen zu erhöhen und anschließend gefiltert, mit destilliertem Wasser gereinigt und bei 110°C in einem Vakuumofen getrocknet. Die Partikel werden daraufhin für 15 min in Toluol dispergiert. Der Dispersion wird Silan hinzugegeben, die Reaktionsdauer beträgt 72 h bei einer Reaktionstemperatur von 60°C . Das Vorhandensein der funktionellen Gruppen an der Partikeloberfläche wird mittels einer Infrarotspektroskopie und einer thermogravimetrischen Analyse bestätigt [Treekamol et al., 2015].

Mit einem Kegel-Platte-Viskosimeter werden rotatorische und oszillatorische rheologische Messungen von TiO_2 -Dispersionen durchgeführt¹. Es wird die dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate zwischen 0,1 und 10 000 1/s gemessen. Die oszillatorische Messung wird bei einer Frequenz von 1 Hz für eine Deformationsamplitude zwischen 0,01 und 100 % ausgeführt, wobei der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' bestimmt werden. Trägerfluid ist ein binäres Lösungsmittelgemisch aus 50 Gew.-% PEN und 50 Gew.-% DMAc, welches für die Herstellung ebener TiO_2 -Elektroden eine typische Wahl darstellt wenn auf Additive verzichtet wird. Die Feststoffgehalte betragen 15, 22,5 und 30 Gew.-% für die unbehandelten Dispersionen sowie 15 Gew.-% für die oberflächenmodifizierten Partikel.

¹Rheometer Anton Paar MCR 301

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 3.30 links sind die Ergebnisse der rotatorischen Messungen der Dispersionen auf Basis von DMac/PEN und P25-Partikeln (Bezeichnung: P25) bzw. oberflächenmodifizierten P25-Partikeln (Bezeichnung: P25 Si) dargestellt.

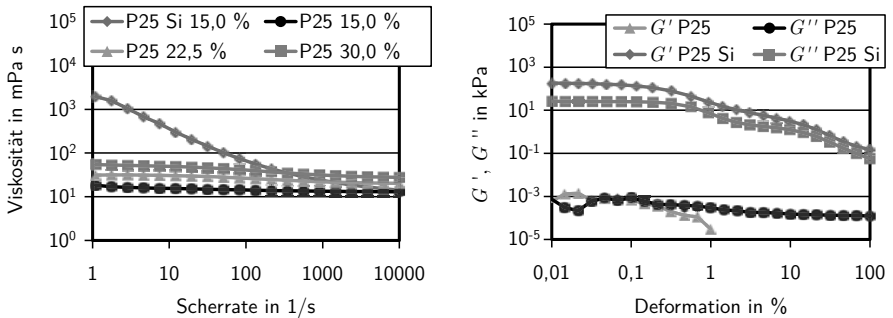


Abbildung 3.30: Rotatorische und oszillatorische Messungen von P25 bzw. oberflächenmodifiziertem P25 in DMac/PEN

Während die Viskosität der Dispersionen auf Basis un behandelter Partikel moderat mit steigender Scherrate abnimmt, zeigt die Dispersion auf Basis oberflächenmodifizierter Partikel ein stark scherverdünnendes Verhalten und eine signifikant erhöhte Viskosität bei geringen Scherraten. Eine Erhöhung des Feststoffgehalts der un behandelten Partikel führt ebenso zu einer verstärkten Scherverdünnung sowie einer generellen Erhöhung der Viskosität, verglichen mit den oberflächenmodifizierten Partikeln ist der Effekt hier jedoch um Größenordnungen kleiner.

In Abbildung 3.30 rechts sind der Verlustmodul und der Speicher-Modul gegen die Deformationsamplitude aufgetragen. Für die Dispersion auf Basis oberflächenmodifizierter Partikel werden sowohl ein viskoser als auch ein elastischer Anteil beobachtet, wobei der Letztere klar überwiegt. Beide Moduln fallen monoton mit steigender Deformationsamplitude. Für die Dispersion basierend auf un behandelten TiO_2 -Partikeln geht der elastische Anteil gegen 0 für Deformationsamplituden $> 1\%$. Für Deformationsamplituden $< 1\%$ sind die Werte von G' und G'' in derselben Größenordnung.

Als Erklärung für das beobachtete Verhalten kommen mehrere Mechanismen in Frage. Eine Änderung des effektiven mittleren Partikeldurchmessers kann zu einer Änderung des scherratenabhängigen Viskositätsverlaufes führen. In der Literatur findet man diesen Einfluss jedoch weitaus geringer ausgeprägt als hier gemessen, [Chong et al., 1971], [Zhao et al., 2009]. Ein Einfluss kann daher nicht ausgeschlossen werden, stellt aber höchstwahrscheinlich nicht die Hauptursache für das beobachtete Verhalten dar. Eine Stabilisierung der Suspension durch sterische Hinderung ist möglich, wenn der Dispersion bestimmte Polymere in einem bestimmten Verhältnis hinzugefügt werden, so dass diese an der Partikeloberfläche verbleiben (näheres hierzu findet sich in diesem Kapitel im Abschnitt „Stabilität“). Die sterische Hinderung verursacht eine verringerte Viskosität bei niedrigen Scherraten, ein weniger ausgeprägtes scherverdünnendes

Verhalten sowie einen geringeren elastischen Modul [Currle, 2010]. Offensichtlich tritt bei den untersuchten Dispersionen auf Basis oberflächenmodifizierter Partikel keines der drei genannten Charakteristika auf.

Weiterhin könnten die funktionellen Gruppen an der Partikeloberfläche bei geringen Scherraten aufgrund der Kettenstruktur einen erhöhten Widerstand gegen Bewegung bewirken. In der Literatur findet man für Polymerschmelzen mit zugesetzten Nanopartikeln sowohl für den Fall verwickelter als auch für den Fall nicht verwickelter Ketten ein starkes scherverdünnendes Verhalten, wobei die Viskosität mit der Kettenlänge ansteigt [Sarvestani, 2010], [Deshpande et al., 2010]. Ein weiterer Hinweis ist der überproportional starke Anstieg des Speichermoduls G' durch die Oberflächenmodifizierung, dies deutet ebenfalls auf eine verstärkte interpartikuläre Wechselwirkung hin.

4 Druck- und Sinterprozess

In diesem Kapitel werden diejenigen Teile des Prozesses der Herstellung von Photoelektroden behandelt, die Herausforderungen im Zusammenhang mit dem Druckvorgang an sich und dem nachgeschalteten Sinterprozess darstellen. Die behandelten Aspekte entsprechen den Unterkapiteln fluidmechanische Effekte in trocknenden Tintentropfen, Wahl des Spot- und Linienabstandes sowie Sinterprozess.

4.1 Fluidmechanische Effekte in trocknenden Tintentropfen

Ein partikelbeladener Tropfen ist während der Trocknung auf einem Substrat fluidmechanischen Effekten unterworfen, welche aus der Oberflächenspannung, dem Verdunstungsverhalten sowie der Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Substrat resultieren. Der Coffee-Ring-Effect (CRE) entsteht, wenn Partikel aufgrund innerer Strömungen vom Zentrum des Tropfens in Richtung des Randes transportiert werden [Deegan et al., 1997]. Daneben kann aufgrund von Konzentrations- und Temperaturgradienten eine Marangoni-Konvektion ausgelöst werden. Dabei fließt das Fluid vom Ort der niedrigeren zum Ort der höheren Oberflächenspannung, in einer Dispersion kommt es wiederum zum Transport der Partikel [Straub et al., 1990]. Der Partikeltransport kann den CRE sowohl verstärken als auch diesem entgegengerichtet sein.

4.1.1 Ziele

Sowohl der CRE als auch die Marangoni-Konvektion besitzen im Zusammenhang mit dem funktionellen Inkjet-Druck eine hohe Bedeutung, da hier im Gegensatz zum graphischen Druck im Allgemeinen Substrate verwendet werden, die das Trägerfluid nicht absorbieren und dieses somit sukzessive auf der Oberfläche des Substrates verdampft. Im Rahmen der vorliegenden Aufgabenstellung werden sowohl ebene als auch oberflächenstrukturierte Elektroden hergestellt. Im Zusammenhang mit ebenen Schichten kann eine Marangoni-Strömung erzeugt werden, um der inhomogenen Partikelverteilung durch den CRE entgegenzuwirken. Im Rahmen des Forschungsprojektes besteht die Idee, Schichten durch die Formgebung einzelner Spots zu strukturieren. Dabei können sowohl der CRE als auch die Marangoni-Konvektion genutzt werden, um die Struktur der gedruckten Spots gezielt in Richtung der gewünschten Geometrie zu beeinflussen.

In diesem Abschnitt wird zunächst geklärt, innerhalb welcher Grenzen unter den vorherrschenden Randbedingungen die Struktur von gedruckten Einzelspots mittels CRE und Marangoni-Konvektion beeinflusst werden kann. Dabei werden jeweils sowohl der Einfluss der Zusammensetzung des Trägerfluides als auch der Einfluss einer Beheizung des Substrates untersucht. Um eindeutige Aussagen über die zugrundeliegenden Mechanismen treffen zu können, muss eine Visualisierung der tatsächlich vorliegenden Strömung mittels Hochgeschwindigkeits-Kameratechnik durchgeführt werden. Davon soll in dieser Arbeit jedoch abgesehen werden, stattdessen wird eine phänomenologische Betrachtung angestellt, bei der die Verteilung der Partikel im getrockneten Spot bestimmt wird.

Schließlich ist es das Ziel, aus den abgeleiteten möglichen Mechanismen ein neues theoretisches Modell zu entwickeln, mit dem Vorhersagen bezüglich des Auftretens einer ringartigen Struktur für beliebige Inkjet-Tinten getroffen werden können.

4.1.2 Physikalische Grundlagen und Stand der Technik

Coffee-Ring-Effect

Auf einer nicht-absorbierenden Oberfläche getrocknete partikelbeladene Flüssigkeitstropfen weisen oftmals eine charakteristische Struktur auf, welche, in Anlehnung an entsprechend ausgebildete Kaffee-Flecken, als Coffee-Ring bezeichnet wird. Der Mechanismus, der für die Ausbildung des CRE verantwortlich ist, wird erstmals 1997 von Deegan et. al. beschrieben [Deegan et al., 1997]. Der Umfang des Tropfens, der sich an der Grenzfläche zum Substrat befindet, wird als Kontaktlinie bezeichnet. Stellt sich aufgrund der adhäsiven Wechselwirkung zwischen Substrat und Tropfen während der Trocknung eine feste Kontaktlinie ein, wird die ursprüngliche Kontur des Tropfens verzerrt, da dieser aufgrund seiner Oberflächenspannung zu jeder Zeit die Form eines idealen Kugelabschnittes anstrebt. Dies führt dazu, dass das Tropfenvolumen in der Mitte reduziert wird. Es entsteht eine innere Strömung im Tropfen in Richtung des Randes, die diese durch die Oberflächenspannung bedingte Verringerung des Volumens ausgleicht. Dies ist in Abbildung 4.1 rechts dargestellt, die durchgezogene Linie stellt die ursprüngliche Tropfenkontur zum Zeitpunkt t_0 und die gestrichelte Linie stellt die Tropfenkontur zu einem späteren Zeitpunkt t_1 dar. Ist die Kontaktlinie hingegen wie in Abbildung 4.1 links frei, tritt eine gleichmäßige Verringerung des Volumens auf.

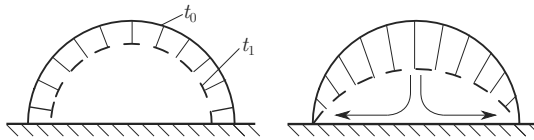


Abbildung 4.1: Entstehungsmechanismus des Coffee-Ring-Effect, links: freie Kontaktlinie; rechts: feste Kontakte Linie

Ein weiterer Mechanismus ist die Verdampfungsrate, die zum Rand des Tropfens hin aufgrund der dort höheren freien Oberfläche ansteigt und so die Flüssigkeitsströmung in Richtung des

Randes weiter befördert. Neben der Geometrie kann auch ein Temperaturgradient, z.B. durch ein beheiztes Substrat, diesen Effekt befördern [Soltman und Subramanian, 2008].

Es werden folgende Voraussetzungen genannt, die erfüllt sein müssen, damit sich ein Coffee-Ring ausbildet [Deegan et al., 1997]:

- Von null verschiedener Kontaktwinkel
- Feste Kontaktlinie zwischen Spot und Substrat
- Verdampfen des Trägerfluids

Die Form eines idealen Kugelabschnitts ist nur dann gegeben, wenn der Einfluss der Gravitationskraft auf den Spot aufgrund eines geringen Tropfenvolumens vernachlässigbar ist. Die Oberflächenspannung ist dann der vorherrschende Mechanismus. In einer weiteren Studie leiten Deegan et. al. analytische Gleichungen her, mit denen die Vorgänge bei der Trocknung beschrieben werden [Deegan et al., 2000].

In der Realität verläuft die Trocknung eines Tropfens zumeist in zwei Phasen: Zuerst liegt eine Trocknungsphase mit fester Kontaktlinie vor, es folgt eine Phase der Trocknung mit freier Kontaktlinie. Die erste Phase macht dabei in der Regel den deutlich größeren Teil aus, die Trocknungszeit mit fester Kontaktlinie beträgt ca. 90 % der gesamten Trocknungszeit [Hu und Larson, 2002]. Die tatsächliche Ausprägung des Ringes hängt dabei von vielen Faktoren ab. Deegan führt hierzu eine weitere Studie durch und kann den Einfluss einiger Faktoren, wie z.B. des Kontaktwinkels zwischen Substrat und Tropfen, des Feststoffgehalts und der Trocknungszeit auf die Höhe und die Breite des Ringes sowie den im Ring akkumulierten Massenanteil bestimmen [Deegan, 2000].

Marangoni-Strömungen in trocknenden Flüssigkeitstropfen

Das Phänomen der thermokapillaren Grenzflächenkonvektion wird bis 1871 von dem italienischen Physiker Carlo Giuseppe Matteo Marangoni entdeckt und beschrieben und heute nach diesem als Marangoni-Konvektion bezeichnet [Marangoni, 1871], [Straub et al., 1990]. Bei dieser handelt es sich um eine Strömung in einer Flüssigkeitsgrenzschicht. Ein Temperatur- oder Konzentrationsgradient bewirkt eine Änderung der Oberflächenspannung, in der Folge fließt das Fluid vom Ort der niedrigeren zum Ort der höheren Oberflächenspannung.

Das Vorhandensein einer Marangoni-Konvektion bei der Trocknung eines Tropfens auf einem Substrat wird 2003 experimentell von Truskett und Stebe gezeigt [Truskett und Stebe, 2003]. Hu und Larson [Hu und Larson, 2005] sowie Girard et.al. [Girard et al., 2006] zeigen den Einfluss des Mechanismus auf die Ausbildung von Strömungen in trocknenden Tropfen anhand numerischer Simulationen. In einer weiteren Studie zeigen Hu und Larson experimentell und numerisch, dass die Auswirkung des Coffee-Ring-Effect durch eine Marangoni-Strömung egalisiert und eine homogene Verteilung des Materials auf dem Substrat erreicht werden kann [Hu und Larson, 2006].

Ristenpart et.al. zeigen experimentell und numerisch, dass der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Substrat einen entscheidenden Einfluss auf die Richtung der Marangoni-Konvektion

hat und weisen nach, dass die Richtung der Konvektion ab einem Grenz-Kontaktwinkel umgekehrt wird [Ristenpart et al., 2007]. Besteht das Trägerfluid aus einem binären Gemisch zweier Lösungsmittel, ergibt sich theoretisch das in Abbildung 4.2 gezeigte Verhalten in Abhängigkeit von den Dampfdrücken und den Oberflächenspannungen der beiden Lösungsmittel.

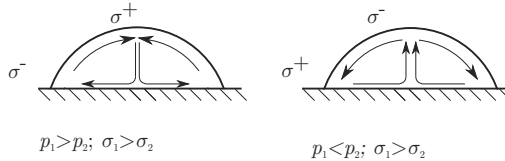


Abbildung 4.2: Theoretische Richtung der Marangoni-Konvektion in trocknenden Spots auf Basis binärer Lösungsmittelgemische, p_i : Dampfdruck, σ_i : Oberflächenspannung

Da aufgrund der Keilform des Spots am Rand mit der Zeit eine höhere Verdampfungsrate ausgebildet wird, bildet sich ein Konzentrationsgradient entlang der Oberfläche aus. Am Rand steigt entsprechend im Vergleich zum Zentrum des Spots die Konzentration des Lösungsmittels mit dem niedrigeren Dampfdruck an. Besitzt nun das Lösungsmittel mit dem niedrigeren Dampfdruck auch die geringere Oberflächenspannung, so stellt sich die Oberflächenkonvektion in Richtung des Zentrums ein, wie es in Abbildung 4.2 links dargestellt ist, andernfalls richtet sich die Oberflächenströmung zum Rand hin aus. Diesen Zusammenhang können Park und Moon 2006 sowie Talbot et. al 2013 experimentell zeigen [Park und Moon, 2006], [Talbot et al., 2013]. Das resultierende Verdampfungsverhalten des Gemisches hängt dabei in nicht vorhersagbarer Weise vom molekularen Aufbau der beteiligten Komponenten ab. Das grundsätzliche Verhalten ist in Abbildung 4.3 gezeigt [VDI, 2002].

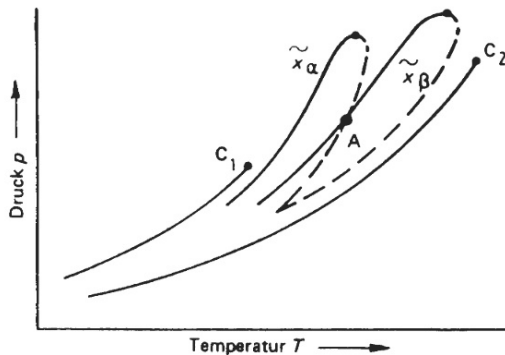


Abbildung 4.3: Verdampfungsverhalten von binären Gemischen, aus [VDI, 2002]

Gezeigt sind die beiden Dampfdruckkurven der Reinstoffe, die an den jeweiligen kritischen Punkten C_1 und C_2 enden. Die resultierende Dampfdruckkurve des Gemisches liegt stets zwischen den beiden Kurven der Reinstoffe und hat die Form einer Schleife, in der Abbildung ist dies für zwei unterschiedliche Mischungsverhältnisse \tilde{x}_α und \tilde{x}_β dargestellt. Der Verlauf der

Kurve resultiert aus der Tatsache, dass die Drücke in der Flüssigphase und der Dampfphase sich aufgrund der unterschiedlichen Drücke der Einzelkomponenten unterscheiden. Die durchgezogene Linie bezieht sich dabei auf den Dampfdruck der verdampfenden Flüssigkeit, die gestrichelte Linie auf den Druck in der Dampfphase.

Wird das Substrat derart beheizt oder gekühlt, dass vom Rand des Spots zur Mitte hin ein Temperaturgradient entsteht, wirkt aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung ein ähnlicher Mechanismus, nun jedoch nicht mehr konzentrations- sondern temperaturgetrieben. Eine Beheizung des Substrates und eine entsprechend geringere Oberflächenspannung am Rand des Substrates führt wiederum zu einer nach innen gerichteten Marangoni-Konvektion. Dieser Effekt ist jedoch in Richtung hoher Temperaturen hin begrenzt, da die Verdampfungsgeschwindigkeit exponentiell mit der Temperatur ansteigt und ab einer gewissen Temperatur entsprechend die Verdampfung bereits abgeschlossen ist, bevor der Mechanismus der temperaturgetriebenen Marangoni-Konvektion wirksam wird. Dieser Zusammenhang wird von Lim et.al. [Lim et al., 2012] gezeigt. Um die Ausprägung von thermisch getriebenen Marangoni-Konvektionen in unterschiedlichen Zuständen zu vergleichen, wird die dimensionslose Kenngröße der Marangonizahl herangezogen [Straub et al., 1990]:

$$Ma_T = \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{L \Delta T}{\eta a}. \quad (4.1)$$

Dabei bedeuten ΔT die treibende Temperaturdifferenz, $\partial \sigma / \partial T$ die Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur, η die Viskosität, L die charakteristische Länge und a die Temperaturleitfähigkeit mit

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p}, \quad (4.2)$$

wobei c_p die spezifische Wärmekapazität und λ die Wärmeleitfähigkeit bedeuten. Eine hohe Viskosität bewirkt einen erhöhten Widerstand gegen die Strömung, ebenso wirkt eine hohe Wärmeleitfähigkeit der Marangoni-Konvektion entgegen, da diese einen zügigeren Angleich der Temperaturniveaus indiziert. Eine entsprechende Kenngröße findet man in der Literatur zur Klassifizierung von konzentrationsgetriebenen Marangoni-Konvektionen [Erz, 2013]:

$$Ma_C = \frac{\partial \sigma}{\partial z} \frac{L^2}{\eta \delta} \quad (4.3)$$

Dabei sind $\partial \sigma / \partial z$ die Änderung der Oberflächenspannung mit der Koordinate z aufgrund des Konzentrationsgradienten. δ bezeichnet den Diffusionskoeffizienten. Ein hoher Diffusionskoeffizient wirkt der Ausbildung einer Marangoni-Konvektion entgegen, da sich die Konzentrationsniveaus rascher angleichen.

4.1.3 Coffee-Ring-Effect und Einfluss der Substratbeheizung

Im Folgenden wird experimentell aufgezeigt, inwieweit unter den in dieser Aufgabenstellung vorherrschenden Bedingungen der Coffee-Ring-Effect auftritt. Weiterhin wird gezeigt, welche Auswirkung die Beheizung des Substrates auf die Ausprägung des CRE hat. Hierbei wird die

Ausprägung des CRE auch quantitativ beschrieben. Mögliche Mechanismen werden diskutiert, um das beobachtete Verhalten zu erklären.

Modellierung und Experimenterteil

Mit einem Inkjet-Monodispenser¹ werden einzelne Spots auf ein FTO-beschichtetes Glassubstrat gedruckt. Die Substratoberfläche wird über die Beheizung des Substrattisches erwärmt, mittels eines Thermometers² wird die Oberflächentemperatur des Substrates überwacht. Bei einer Temperatur von 20, 40, 60 und 80 °C ± 5 °C werden jeweils 20 Einzelspots gedruckt. Die Ausprägung der CRE-Struktur wird zunächst anhand der auf den Spotradius bezogenen Breite des Ringes bestimmt. Pro Temperaturschritt werden hierzu zufällig fünf Spots ausgewählt und digitalmikroskopisch fotografiert³. Es wird der Durchmesser der Spots bestimmt. Für jeden der fünf Spots wird an drei zufällig ausgewählten Stellen die breite des Ringes gemessen. Als Ring wird derjenige Bereich bezeichnet, in dem optisch eine Anhäufung von Material zu erkennen ist. Aus den drei gemessenen Werten wird der Mittelwert bestimmt und auf den Spotradius bezogen. Dies ist beispielhaft in Abbildung 4.4 dargestellt.

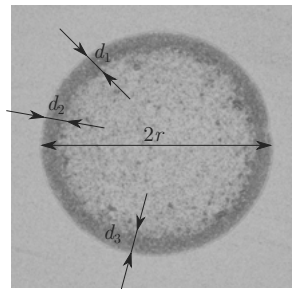


Abbildung 4.4: Messung der bezogenen Breite d_i des Ringes beim CRE

Aus den Ergebnissen der fünf Einzelspots wird für jeden Temperaturschritt der Mittelwert hinsichtlich des Durchmessers und der Breite des Rings berechnet.

Bei einer Vergrößerung von 1500 wird mit dem Digitalmikroskop ein zusammengesetztes dreidimensionales Bild der einzelnen Spots erstellt, der entsprechende Funktionsmechanismus zur Berechnung des 3D-Bildes findet sich in Kapitel 3. Aus dem 3D-Bild wird an einer zufälligen Stelle das Profil entlang des halben Spotdurchmessers aufgenommen. Aus dem Profil in Kombination mit der fotografischen Aufnahme des Spots können weitere Rückschlüsse auf die Ausprägung des CRE gezogen werden.

Die verwendete funktionelle Tinte besitzt einen Gehalt von 5 Gew.-% α -Fe₂O₃-Nanopartikeln. Trägerfluid ist das Lösungsmittel BC, die Tinte wird mit 1 Gew.-% Ethylcellulose stabilisiert.

¹Monodispenser MD-K-140, Microdrop

²Fluke 80TK Thermocouple Module

³Digitalmikroskop VHX-S15, Keyence

Dies ist eine Zusammensetzung, die in dieser Forschungsarbeit typischerweise für die Herstellung ebener Photoelektroden auf Basis von Eisen(III)-Oxid eingesetzt wird.

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.5 sind Inkjet-gedruckte Spots bei verschiedenen Substrattemperaturen gezeigt.

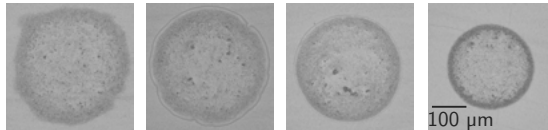


Abbildung 4.5: Gedruckte Spots bei verschiedenen Substrattemperaturen, v.l.n.r.: 20, 40, 60 und 80 °C

Anhand der Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Partikel nach dem Trocknen inhomogen auf dem Substrat verteilt sind. Bei allen Substrattemperaturen ist der Randbereich der Spots dunkler gefärbt. Bei allen vier Spots sind auch in der Mitte dunkel gefärbte Gebiete zu erkennen, bei denen es sich um größere Partikelagglomerate handelt.

In Abbildung 4.6 sind die Halbprofile der in Abbildung 4.5 gezeigten Spots dargestellt.

Eine deutliche Ausprägung des CRE wird anhand der gemessenen Profile erst ab einer Substrattemperatur von 60 °C erkennbar, darunter erscheinen die Halbprofile entlang des Radius eine gleichmäßige Höhe zu besitzen. Anhand der deutlich stärkeren Färbung der Spots am Rand bei 20 und 40 °C in den Aufnahmen aus Abbildung 4.5 ist aber auch hier davon auszugehen, dass die Partikel zum Rand hin zumindest dichter gepackt sind als in der Mitte des Spots. In Abbildung 4.7 sind der Spotradius und die bezogene Breite des Ringes in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Im linken Bild ist erkennbar, dass der Spotradius mit steigender Substrattemperatur geringer wird. Dies bedeutet, dass das Verdampfungsverhalten hier einen größeren Einfluss auf den Spotradius besitzt als das Benetzungsverhalten: Hinsichtlich des Benetzungsverhaltens erwartet man bei steigender Temperatur aufgrund der geringeren Oberflächenspannung des Lösungsmittels einen steigenden Spotradius. Mit steigender Temperatur steigt allerdings auch die Verdampfungsrate an und damit auch der Anteil der Verdampfungsphase mit freier Kontaktlinie, so dass der endgültige Durchmesser geringer wird. Dieser Mechanismus wird von Lim et. al. 2009 beschrieben [Lim et al., 2009]. Für andere Stoffe ist jedoch auch in dem hier betrachteten Temperaturbereich ein dominanter Einfluss des Benetzungsverhaltens und damit ein Anstieg des Spotradius mit der Temperatur möglich, in [Lim et al., 2009] wird gezeigt das dies z.B. für Wasser der Fall ist.

Wie in der rechten Abbildung zu sehen ist, sinkt auch die bezogene Breite des Ringes, in dem das Material aufgrund innerer Strömungen akkumuliert wird, mit steigender Substrattemperatur. Einerseits ist dies darauf zurückzuführen, dass bei erhöhter Temperatur die Verdampfungsrate

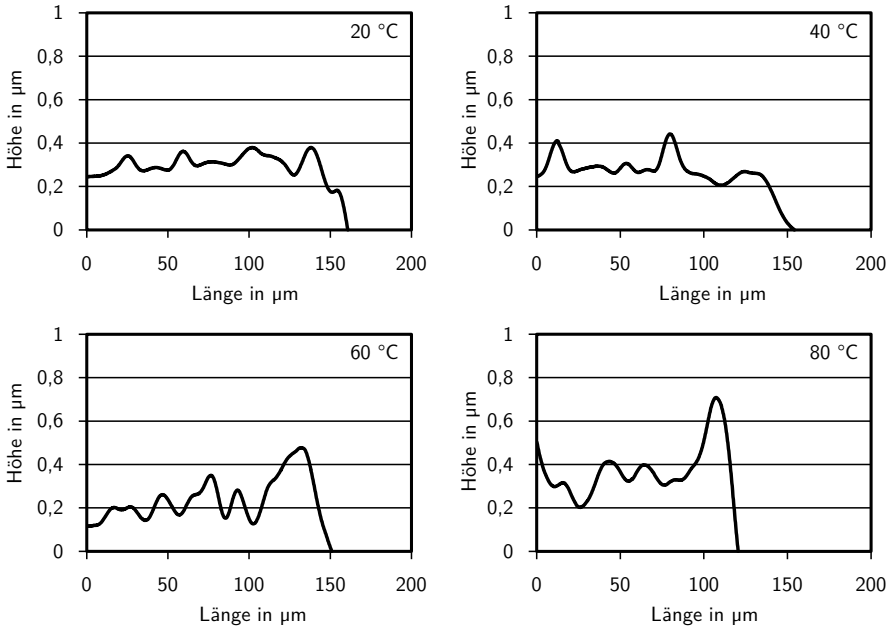


Abbildung 4.6: Halbprofile von Inkjet-gedruckten Spots: 20, 40, 60 und 80 °C

am Rand eine höhere Differenz zu der Verdampfungsrate in der Mitte aufweist und entsprechend die nach außen gerichtete Strömung befördert wird. Andererseits wird durch die erhöhte Temperatur eine verstärkte Marangoni-Konvektion ausgelöst, die in diesem Fall die Strömung zum Rand hin entweder befördert oder aber dieser zumindest nicht entscheidend entgegenwirkt. Über die Anteile der beiden genannten Mechanismen lässt sich hier keine Aussage treffen.

Es zeigt sich, dass die Ausprägung des CRE und der resultierende Spotdurchmesser unter den vorliegenden Bedingungen bei Substrattemperaturen im Bereich zwischen 20 und 80 °C durch die Beheizung des Substrats beeinflusst werden können. Unter den gegebenen Bedingungen nimmt der Spotdurchmesser mit steigender Substrattemperatur ab, dies ermöglicht eine feinere Auflösung der Strukturen. Die Ausprägung des CRE nimmt hingegen mit steigender Substrattemperatur zu.

4.1.4 Marangoni-Konvektion bei binären Lösungsmittelgemischen

Wie im vorherigen Abschnitt wird die Verteilung der Partikel gedruckter Einzel-Spots auf dem Substrat untersucht. In diesem Abschnitt werden Tinten auf Basis binärer Lösungsmittelgemische verwendet, mit denen in den trocknenden Spots gezielt konzentrationsgetriebene Marangoni-Konvektionen ausgelöst werden können. Zunächst wird der Einfluss der Substrattemperatur und des Mischungsverhältnisses des Trägerfluids auf die Partikelverteilung untersucht. Mit diesen Ergebnissen können verschiedene Einflussgrößen identifiziert werden und es

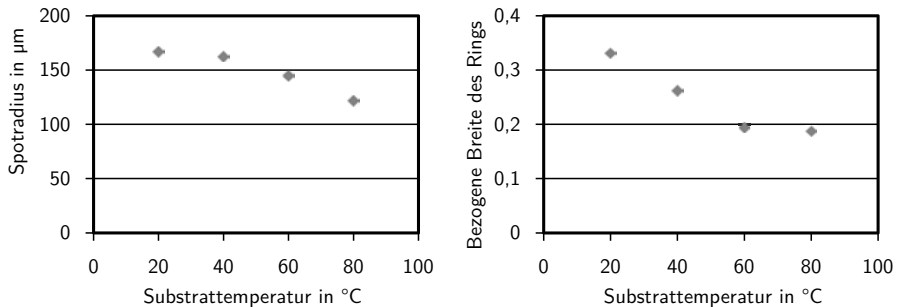


Abbildung 4.7: Spotradius und bezogene Breite des durch den CRE gebildeten Rings

wird ein Modell entwickelt, mit dem die Ausprägung des CRE bei Spots auf Basis von binären Gemischen in Abhängigkeit von diesen Einflussgrößen in gewissen Grenzen vorhergesagt werden kann.

Modellierung und Experimententeil

Die untersuchten binären Gemische sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Es wird zunächst der Einfluss der Substrattemperatur untersucht (Versuchsreihen 1 und 2). Hierzu werden bei definierten Substrattemperaturen mit einem Inkjet-Monodispenser¹ einzelne Spots auf ein FTO-beschichtetes Glassubstrat gedruckt. Die Temperatur an der Substratoberfläche wird mit einem Thermometer² überwacht und beträgt 40, 60 bzw. 80 °C \pm 5 °C. Für jeden Temperaturschritt werden 20 Spots gedruckt, von denen zufällig drei ausgewählt werden, die digitalmikroskopisch³ untersucht werden. Mittels eines drei-dimensionalen Bildes werden die Halbprofile der betrachteten Spots aufgenommen. Untersucht werden ein Lösungsmittelgemisch aus BC und DMAc und ein Gemisch aus BC und DEG, wobei der Anteil der zweitgenannten Komponente jeweils 30 Gew.-% beträgt. Der Feststoffgehalt an TiO₂-P25-Partikeln beträgt jeweils 5 Gew.-%. Der Anteil des stabilisierenden Additivs Ethylcellulose beträgt 2 (BC/DMAc) bzw. 1 Gew.-% (BC/DEG).

Mit der gleichen Versuchsanordnung wird der Einfluss des Mischungsverhältnisses untersucht (Versuchsreihe 3 und 4). Es werden Gemische aus BC und DMAc mit einem Anteil an DMAc von 10 bzw. 30 Gew.-% sowie Gemische aus BC und DEG mit einem Anteil an DEG von 10, 30 bzw. 50 Gew.-% untersucht. Die Substrattemperatur beträgt jeweils 60 °C.

Um den Einfluss der einzelnen Stoffeigenschaften des Lösungsmittelgemischs auf die Ausprägung des CRE zu bestimmen, werden mit weiteren binären Gemischen in der oben beschriebenen Art und Weise Einzelspots gedruckt und untersucht (Versuchsreihe 5). Die Substrattemperatur beträgt jeweils 80 °C, der Feststoffgehalt an TiO₂-P25 jeweils 5 Gew.-%.

Die untersuchten Gemische werden anhand von dimensionslosen Kenngrößen verglichen. Ein einheitlicher Dampfdruck der Gemische existiert entsprechend Abbildung 4.3 nicht. Um ei-

¹Monodispenser MD-K-140, Microdrop

²Fluke 80TK Thermocouple Module

³Digitalmikroskop VHX-S15, Keyence

Tabelle 4.1: Versuchsreihen zur Untersuchung binärer Lösungsmittelgemische

Versuchsreihe	Gemisch	Verhältnis Gew.-%	Substrattemp. °C	p_1/p_2 -	σ_1/σ_2 -
1	BC/DEG	70:30	40	0,741	0,682
1	BC/DEG	70:30	60	0,741	0,682
1	BC/DEG	70:30	80	0,741	0,682
2	BC/DMAc	70:30	40	$6,06 \times 10^{-3}$	0,882
2	BC/DMAc	70:30	60	$6,06 \times 10^{-3}$	0,882
2	BC/DMAc	70:30	80	$6,06 \times 10^{-3}$	0,882
3	BC/DEG	90:10	60	0,741	0,682
3	BC/DEG	70:30	60	0,741	0,682
3	BC/DEG	50:50	60	0,741	0,682
4	BC/DMAc	90:10	60	$6,06 \times 10^{-3}$	0,882
4	BC/DMAc	70:30	60	$6,06 \times 10^{-3}$	0,882
5	BC/DEG	50:50	80	0,741	0,682
5	BC/DEG	70:30	80	0,741	0,682
5	BC/BUG	50:50	80	0,0171	1,15
5	BC/ISO	50:50	80	$4,65 \times 10^{-4}$	1,44
5	BC/DMAc	70:30	80	$6,06 \times 10^{-3}$	0,882
5	BC/DMAc	90:10	80	$6,06 \times 10^{-3}$	0,882
5	BC/PEN	50:50	80	2,00	0,693
5	BC	100	80	-	-
5	PEN/ISO	50:50	80	$2,32 \times 10^{-4}$	2,08
5	PEN/EG	50:50	80	0,143	0,902

ne Größe zu ermitteln, anhand derer die untersuchten Gemische verglichen werden können, wird aus den Dampfdrücken der Einzelkomponenten bei 20 °C näherungsweise ein absoluter Dampfdruck des Gemischs p_{Gem} berechnet, indem ein linearer Zusammenhang bezüglich der Zusammensetzung angenommen wird:

$$p_{\text{Gem}} = c_1 p_1 + c_2 p_2, \quad (4.4)$$

dabei sind c_1 und c_2 die massenbezogenen Anteile der Einzelkomponenten am Gemisch nach Tabelle 4.1 und p_1 und p_2 die Dampfdrücke der Einzelkomponenten, letztere finden sich in Anhang A. Der Dampfdruck des Gemisches wird für die weiteren Betrachtungen entdimensioniert, indem dieser auf den Druck bei Standardbedingungen $p_0 = 100 \text{ kPa}$ bezogen wird:

$$p_{\text{Gem}}^* = \frac{p_{\text{Gem}}}{p_0}. \quad (4.5)$$

Um die Ausprägung der temperaturgetriebenen und der konzentrationsgetriebenen Marangoni-Konvektion zu vergleichen, wird die Marangoni-Zahl Ma nach Gleichung 4.1 und Gleichung 4.3 herangezogen. Die Änderung der Konzentration im trocknenden Spot ist ein hochdynamischer Vorgang, zudem sind die in den Gleichungen enthaltenen Stoffkenngrößen abhängig vom Ort und von der Temperatur. Um die verschiedenen Gemische vergleichen zu können, wird deshalb ein ausgezeichneter Zustand während des Vorgangs betrachtet, zudem werden für alle

untersuchten Gemische die Stoffkenngrößen bei 20 °C verwendet. Die Grundüberlegung besteht darin, dass nach einer kurzen Zeitspanne, die für alle Gemische lediglich einen geringen Anteil der gesamten Verdampfungszeit ausmacht, in der Nähe des Substrates die Komponente 1 mit dem höheren Dampfdruck nahezu vollständig verdampft ist (an diesem Ort gelten also näherungsweise $c_1 = 0$ und $\sigma = \sigma_2$), während an der Oberseite des Spots noch die ursprüngliche Konzentration vorliegt. Diese Annahme folgt aus der Tatsache, dass die Verdampfungszeit exponentiell mit steigender Temperatur sinkt und an der beheizten Unterseite stets eine höhere Temperatur vorliegt. Dieser Zustand besteht dann für einen Teil der Verdampfungszeit fort. In dem Zustand ist die Kontaktlinie zwischen Spot und Substrat fest, da der Anteil der Verdampfung mit freier Kontaktlinie wie im vorherigen Abschnitt gezeigt nur einen geringen Anteil der Zeit ausmacht. Der beschriebene ausgezeichnete Zustand ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

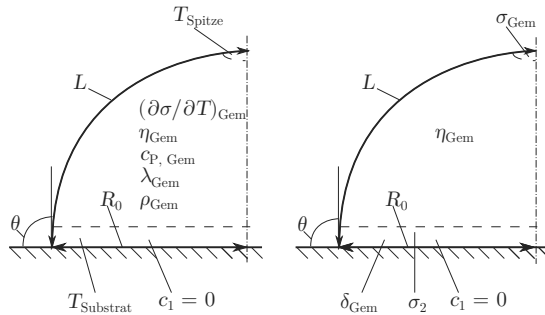


Abbildung 4.8: Definition der Stoffkenngrößen zum Vergleich von Spots auf Basis binärer Gemische, links: temperaturgetrieben; rechts: konzentrationsgetrieben

Die treibende Temperaturdifferenz ΔT ist die Differenz zwischen der Substrattemperatur und der Temperatur an der Spitze des Spots, letztere wird mit 20 °C angenommen:

$$\Delta T = T_{\text{Substrat}} - T_{\text{Spitze}} \quad (4.6)$$

Mittels des linearen Ansatzes aus Gleichung 3.17 sowie den Werten der Oberflächenspannung bei 20 °C wird die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung berechnet:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = \frac{\sigma_{20^\circ\text{C}}}{T_K - 293 \text{ K}} \quad (4.7)$$

Als charakteristische Länge L wird die geodätische Entfernung vom Substrat zum Zentrum des Spots entlang der Oberfläche gewählt. Diese kann anhand des Kontaktwinkels θ und des Spotradius R_0 berechnet werden:

$$L = \theta \frac{R_0}{\sin \theta} \quad (4.8)$$

Der Wert für R_0 kann unter Kenntnis des Kontaktwinkels θ unter Anwendung von Gleichung 3.36 berechnet werden. Die Kontaktwinkel werden zum Teil anhand von Messungen und zum Teil anhand des in Kapitel 3 ermittelten Benetzungsdigramms bestimmt. Die Änderung der Oberflächenspannung mit der Koordinate aufgrund des Konzentrationsgradienten kann unter

der Annahme einer linearen Änderung in dem betrachteten Zustand folgendermaßen berechnet werden:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial z} = \frac{\sigma_{\text{Gem}} - \sigma_2}{L}. \quad (4.9)$$

Dabei sind σ_{Gem} die Oberflächenspannung der ursprünglichen Konzentration und σ_2 die Oberflächenspannung der Komponente mit dem geringeren Dampfdruck. Die Stoffkenngrößen des binären Gemischs Oberflächenspannung σ_{Gem} , Viskosität η_{Gem} , Dichte ρ_{Gem} , Wärmekapazität $c_{p,\text{Gem}}$, Wärmeleitfähigkeit λ_{Gem} und Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur $(\partial\sigma/\partial T)_{\text{Gem}}$ sind abhängig vom Ort, da in dem betrachteten Zustand auch das Mischungsverhältnis bereits ortsabhängig ist. Als Vergleichskenngrößen werden die Werte für die ursprüngliche Zusammensetzung berechnet, wobei vereinfachend ein linearer Zusammenhang hinsichtlich der Zusammensetzung der beiden Lösungsmittel angenommen wird. Für die Oberflächenspannung kann die Auswirkung der Annahme eines linearen Zusammenhangs beispielhaft aus Abbildung 3.23 entnommen werden. Der Einfluss der Partikel und des stabilisierenden Additivs wird vernachlässigt. Die Auswirkung dieser Vereinfachung auf das Ergebnis ist insofern begrenzt, als dass der Feststoffgehalt für alle Gemische gleich ist und lediglich 5 Gew.-% beträgt und auch der Anteil des Additivs nur geringfügig variiert wird. Somit ergibt sich für die Stoffeigenschaft X_{Gem} des binären Gemischs aus den Stoffeigenschaften der Einzelkomponenten X_1 und X_2 :

$$X_{\text{Gem}} = c_1 X_1 + c_2 X_2. \quad (4.10)$$

Die Zahlenwerte der Stoffgrößen der Einzelkomponenten können zum großen Teil aus Anhang A entnommen werden. Die Stoffdaten der Wärmekapazität c_p und der Wärmeleitfähigkeit λ werden mittels Zahlenwertgleichungen nach [VDI, 2002] abgeschätzt. Zur Abschätzung des Diffusionskoeffizienten δ_{Gem} für binäre Gemische wird in [VDI, 2002] folgende Zahlenwertgleichung angegeben:

$$\delta_{\text{Gem}} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\Phi M_2)^{1/2} T}{\eta_2 v_1^{0,6}}. \quad (4.11)$$

Die Gleichung bezieht sich auf einen Zustand, in dem eine der beiden Komponenten im Überschuss vorliegt, wobei die verdünnte Komponente nicht mehr als 5 % betragen soll. Daher ist die Gleichung für einen Ort in der Nähe des Substrates gültig, an dem die Komponente 1 mit dem höheren Dampfdruck in dem betrachteten Zustand bereits nahezu vollständig verdampft ist. M_2 ist die Molmasse der im Überschuss vorhandenen Komponente, v_1 das Molvolumen der Komponente mit geringerem Anteil. Φ ist der Assoziationskoeffizient, der für organische Lösungsmittel einen Wert im Bereich 1,5 besitzt und für die Berechnungen für alle Stoffe auf diesen Wert festgelegt wird.

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.9 sind die Halbprofile sowie die photomikroskopischen Aufnahmen von Spots basierend auf einem Gemisch aus BC und DEG dargestellt. Bei dem weißen Rand der Spots, der auf den Aufnahmen sichtbar ist, handelt es sich wahrscheinlich um Reste von noch nicht verdampftem Lösungsmittel. Bei Substrattemperaturen von 40 und 60 °C scheint das Material homogen auf dem Substrat verteilt zu sein. Die Aufnahmen der Spots weisen eine homogene

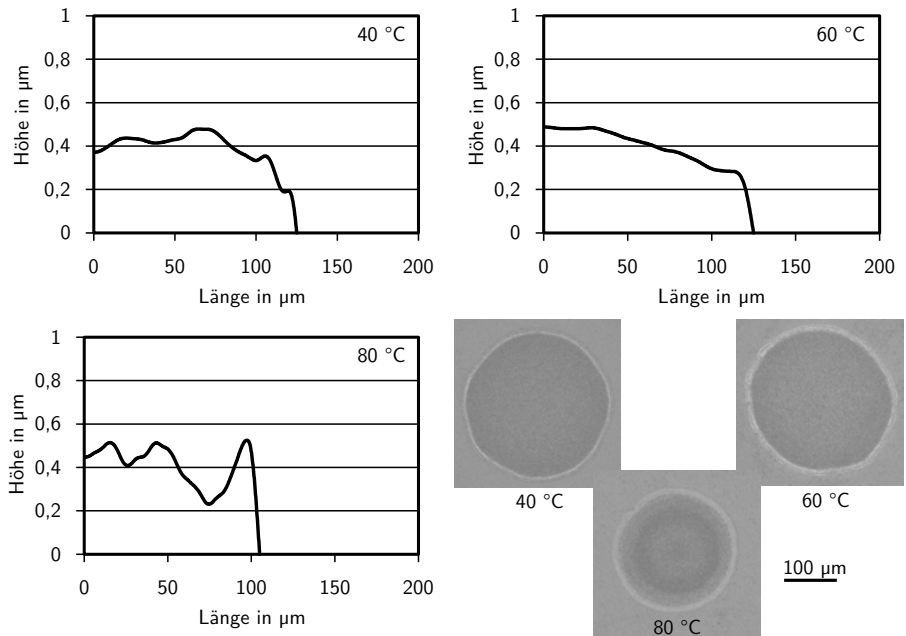


Abbildung 4.9: Halbprofile und photomikroskopische Aufnahmen von Inkjet-gedruckten Spots: BC/DEG 70:30; Substrattemperaturen 40, 60 und 80 °C

Färbung auf, Sprünge im Farbverlauf sind nicht zu erkennen. Die Halbprofile weisen näherungsweise die Form der charakteristischen Kugelkappe auf. Bei einer Temperatur von 80 °C ist hingegen eine inhomogene Verteilung der Partikel anhand eines deutlichen Sprunges im Farbverlauf erkennbar. Das Profil zeigt eine gewisse Anhäufung der Partikel am Rand, diese ist jedoch im Vergleich zu dem in Abbildung 4.5 gezeigten Spot bei 80 °C schwach ausgeprägt, so dass hier nicht von einem ausgeprägten CRE gesprochen werden kann. Die aus den Profilschnitten abzulesenden Flächen sind für die unterschiedlichen Substrattemperaturen relativ konstant, es ergibt sich eine Abweichung von 11,9 % zwischen der größten Fläche bei 60 °C und der kleinsten Fläche bei 80 °C. Der Durchmesser der Spots nimmt mit steigender Substrattemperatur ab.

In Abbildung 4.10 sind die Profile und Aufnahmen von Spots, die auf Basis eines Gemischs aus BC und DMAc gedruckt wurden, abgebildet. Im Gegensatz zu den Abbildungen 4.5 und 4.9 ist kein weißer Rand erkennbar. Dies lässt sich mit dem vergleichsweise höheren Dampfdruck des Lösungsmittels DMAc erklären, nach Abschluss der Trocknungsphase verbleibt lediglich ein deutlich geringerer Rest des Trägerfluids in dem Spot. Bei allen untersuchten Substrattemperaturen sind deutliche Sprünge in den Farbverläufen der Spots erkennbar. Es zeigt sich eine tendenziell dunklere Farbgebung am Rand, diese deutet auf die typische CRE-Struktur hin. Dies wird auch anhand der Halbprofile deutlich, mit steigender Substrattemperatur ist eine zunehmende Akkumulierung der Partikel am Rand klar erkennbar. Eine CR-Struktur, die im Gegensatz zu Abbildung 4.9 hier stark ausgeprägt ist, ist im Ansatz ab einer Temperatur von

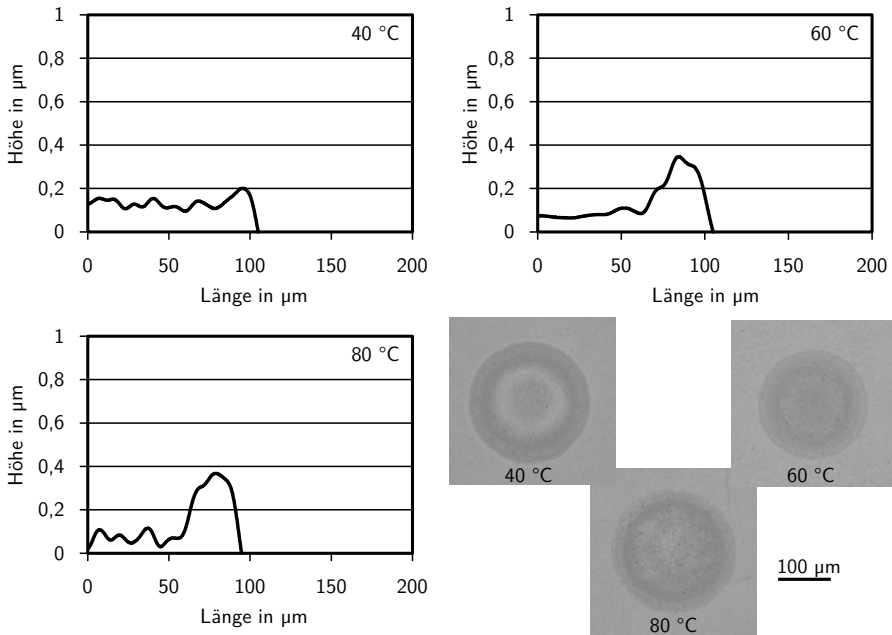


Abbildung 4.10: Halbprofile und photomikroskopische Aufnahmen von Inkjet-gedruckten Spots: BC/DMAc 70:30; Substrattemperaturen 40, 60 und 80 °C

40 °C und deutlich ab einer Temperatur von 60 °C zu sehen. Die Flächen der Profile sind wiederum nahezu konstant, die maximale Abweichung beträgt hier lediglich 4,7 %. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich hier jedoch im Vergleich zu den Flächen, die aus den Abbildungen 4.6 und 4.9 abzulesen sind: Während letztere jeweils einen Wert von ca. $45 \mu\text{m}^2$ aufweisen, beträgt der Flächeninhalt der Profile der Spots auf Basis des Gemischs BC/DMAc ca. $14 \mu\text{m}^2$ und damit lediglich ungefähr ein Drittel. Dies lässt sich wiederum mit dem vergleichsweise hohen Dampfdruck des Stoffes DMAc erklären: Die zügigere Verdampfung resultiert in einem größeren Anteil der Verdampfungsphase mit freier Kontaktlinie, in einem geringeren Spotdurchmesser und schließlich in einer dichteren Packung der Partikel. Daneben kommt hier auch ein Einfluss des Additivs als Erklärung in Frage.

Eine mögliche Erklärung für das beobachtete Verhalten besteht in der Ausbildung einer Marangoni-Konvektion in dem binären Lösungsmittelgemisch: Beide Gemische erfüllen die Voraussetzung zur Ausbildung des CRE, wobei mit steigender Temperatur dessen Ausprägung erkennbar ansteigt. Die Erklärung hierfür wurde bereits im vorherigen Abschnitt aufgezeigt. Die Ausprägung der thermisch getriebenen Marangoni-Konvektion steigt mit der Temperatur aufgrund der zunehmenden treibenden Temperaturdifferenz und der sinkenden Viskosität an, bei den hier untersuchten Zuständen jedoch offenbar nicht stark genug, um den ebenfalls mit der Temperatur ansteigenden CRE noch auszugleichen. Eine konzentrationsgetriebene Marangoni-Konvektion sollte sich aufgrund des Gradienten der Oberflächenspannung und des Dampf-

drucks grundsätzlich für beide Gemische einstellen können. Eine mögliche Erklärung für die stärkere Ausprägung des CRE bei dem Gemisch BC/DMAc besteht daher darin, dass aufgrund des hier höheren Dampfdruckes und der daraus resultierenden geringeren Verdampfungszeit die Marangoni-Konvektion bereits ab 60 °C unterdrückt wird. Der entsprechende Mechanismus wurde im Abschnitt Stand der Technik bereits beschrieben. Ein weiterer Effekt resultiert aus der Viskosität, diese ist beim Gemisch BC/DEG höher so dass hier der Widerstand gegen Strömungen insgesamt größer ist als bei dem Gemisch BC/DMAc.

In Abbildung 4.11 sind die Aufnahmen und die zugehörigen Halbprofile von Spots auf Basis eines binären Gemischs aus BC und DEG dargestellt, wobei nun die Konzentration variiert wird.

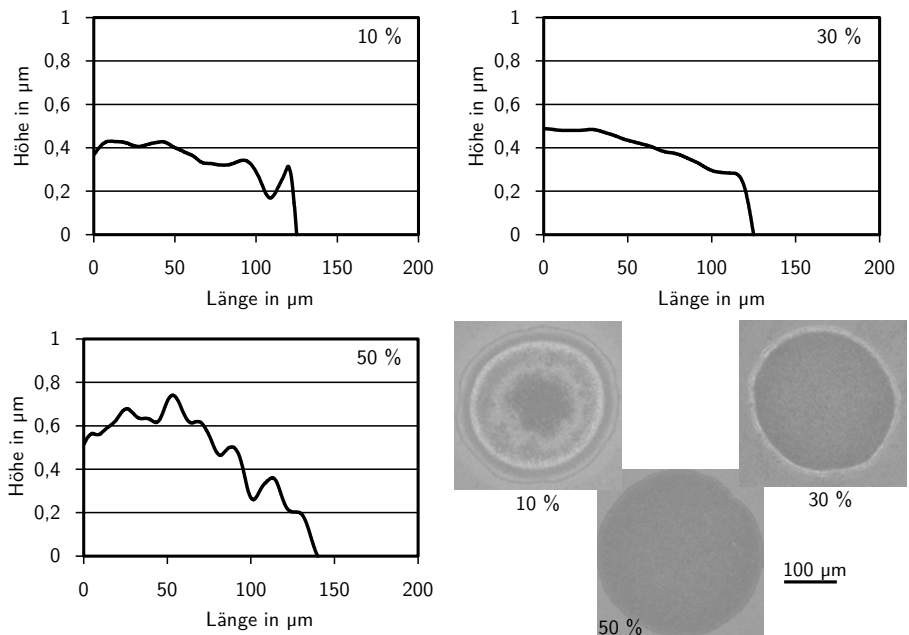


Abbildung 4.11: Halbprofile und photomikroskopische Aufnahmen von Inkjet-gedruckten Spots: BC/DEG 90:10, 70:30 und 50:50; Substrattemperatur 60 °C

Anhand der Aufnahmen und der Halbprofile ist zunächst erkennbar, dass für die Gemische mit 30 und 50 % DEG eine relativ homogene Verteilung der Partikel vorliegt. Die Aufnahme für das Gemisch mit 10 Gew.-% Anteil DEG weist hingegen deutliche Sprünge im Farbverlauf auf, dies lässt auf eine inhomogene Verteilung der Partikel schließen. Aus dem Profil lässt sich der Ansatz einer zylinderähnlichen Struktur ablesen, diese ist jedoch sehr schwach ausgeprägt. Ein heller Rand mit Resten des Lösungsmittelgemischs ist in den Aufnahmen für 10 und 30 Gew.-% Anteil DEG zu erkennen. Als möglicher Mechanismus kommt der leicht erhöhte Dampfdruck bei höheren DEG-Konzentrationen in Frage. Es zeigt sich mit steigender DEG-Konzentration ein steigender Spotdurchmesser. Außerdem steigt der Flächeninhalt des Profilschnittes bei dem

Spot auf Basis eines 50:50-Gemischs überproportional um 58 % an. Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass der steigende Spotdurchmesser unmittelbar durch das höhere Volumen bedingt ist. Dieses wiederum resultiert aus der steigenden Viskosität bei steigendem DEG-Anteil: mit steigender Viskosität steigt die aufzuwendende Energie bei der Erzeugung des Tropfens im Druckkopf, in der Folge wird ein Tropfen höheren Volumens erzeugt. Zudem ist es denkbar, dass der vermessene Profilschnitt zufällig mit einer Stelle mit überdurchschnittlich hohem Volumen zusammenfällt.

In Abbildung 4.12 sind Halbprofile und Aufnahmen von Spots auf Basis des Gemischs BC/DMAc mit variierenden Mischungsverhältnissen abgebildet.

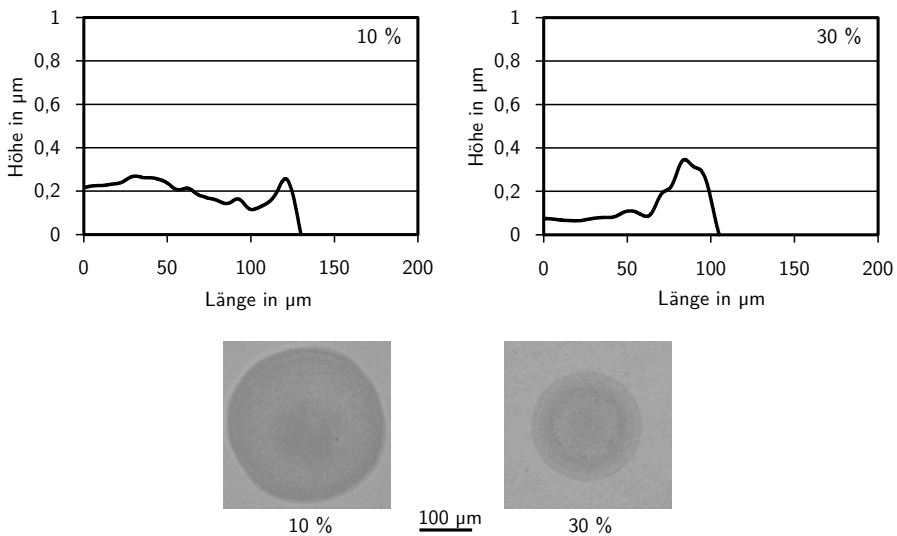


Abbildung 4.12: Halbprofile und photomikroskopische Aufnahmen von Inkjet-gedruckten Spots: BC/DMAc 90:10 und 70:30; Substrattemperatur: 60 °C

Während beide Spots tendenziell eine ringähnliche Struktur aufweisen, ist deutlich zu erkennen, dass die Ausprägung mit steigender Konzentration von DMAc zunimmt. Während für 30 Gew.-% Anteil DMAc in der Aufnahme ganz deutlich außen ein dunkler gefärbter Bereich zu erkennen ist, sind für 10 Gew.-% Anteil DMAc sowohl außen als auch in der Mitte dunkel gefärbte Bereiche sichtbar. Der Spotdurchmesser als auch der Flächeninhalt des Profilschnittes sinken mit der DMAc-Konzentration. Hier kommt derselbe Mechanismus wie bei dem Gemisch BC/DEG zum Tragen, nur dass hier das zugesetzte Lösungsmittel DMAc im Gegensatz zu DEG die deutlich geringere Viskosität im Vergleich zu BC besitzt. Ein weiterer Mechanismus ist in dem deutlich erhöhten Dampfdruck mit steigender DMAc-Konzentration zu finden.

Eine Erklärung für das beobachtete Verhalten bzgl. der Ausbildung einer CR-Struktur ist wiederum in dem Dampfdruck der Gemische zu sehen: mit steigendem Dampfdruck sinkt die Verdampfungszeit, so dass eine mögliche Marangoni-Strömung tendenziell eher unterdrückt wird.

Weiterhin sinkt die Ausprägung einer ringartigen Struktur mit steigender Viskosität, da die Strömungsneigung insgesamt sinkt.

Aus den Ergebnissen der Versuchsreihen lassen sich bestimmte Wirkungsmechanismen ableiten, die Aufschluss darüber geben können, unter welchen Bedingungen das Auftreten einer ringähnlichen Struktur wahrscheinlich ist. Es können drei Bereiche identifiziert werden, diese sind in Abbildung 4.13 dargestellt.

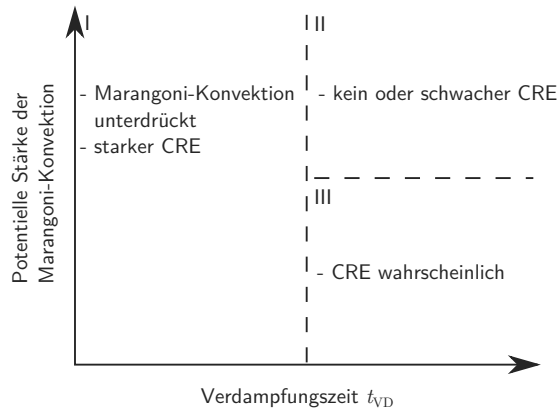


Abbildung 4.13: Bereiche bzgl. des Auftretens einer ringähnlichen Struktur

Bereich I ist durch eine geringe Verdampfungszeit gekennzeichnet. Eine geringe Verdampfungszeit unterdrückt wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt tendenziell eine Marangoni-Konvektion. Da diese auf einer längeren Zeitskala abläuft als der CRE, kann sich letzterer voll ausbilden bevor die Verdampfung abgeschlossen ist. Auslöser für eine geringe Verdampfungszeit können ein hoher Dampfdruck des Trägerfluides sowie eine hohe Temperatur des Substrates sein. Bereich II zeichnet sich durch eine lange Verdampfungszeit und eine hohe potentielle Stärke der Marangoni-Konvektion aus. Aufgrund der langen Verdampfungszeit kann sich eine Marangoni-Strömung ausbilden. Aufgrund der hohen Stärke der Konvektion wird der CRE tendenziell unterdrückt. Eine lange Verdampfungszeit wird durch einen niedrigen Dampfdruck des Trägerfluides sowie eine geringe Substrattemperatur begünstigt. Eine hohe mögliche Stärke der konzentrationstriebener Marangoni-Strömung wird durch hohe Differenzen der Oberflächenspannungen der Einzelkomponenten des binären Gemisches sowie geringe Viskositäten und geringe Diffusionskoeffizienten erreicht. Eine starke temperaturgetriebene Marangoni-Strömung wird durch eine starke Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung des binären Gemischs, eine hohe treibende Temperaturdifferenz, eine geringe Temperaturleitfähigkeit sowie eine geringe Viskosität begünstigt. Im Bereich III herrschen eine lange Verdampfungszeit sowie eine geringe potenziell mögliche Stärke der Marangoni-Konvektion vor. Aufgrund der langen Verdampfungszeit wird das Auftreten einer Marangoni-Konvektion begünstigt, mit abnehmender Stärke sinkt jedoch die Wahrscheinlichkeit, dass der CRE noch durch diese ausgeglichen wird. In diesem Bereich ist daher das Auftreten einer ringartigen Struktur tendenziell wahrscheinlich.

Diese Modellverstellung wird mit den binären Gemischen, die nach Tabelle 4.1 in Versuchsreihe 5 betrachtet werden, überprüft. Dazu werden diese zunächst anhand von Profilschnitten und photomikroskopischen Aufnahmen auf das Vorhandensein einer ausgeprägten Ringstruktur hin überprüft, die entsprechenden Aufnahmen und Profilschnitte finden sich in Anhang B. Im zweiten Schritt werden mittels der im vorherigen Abschnitt dargelegten Gleichungen die Stoffeigenschaften der Gemische näherungsweise ermittelt, um diese vergleichbar zu machen. Die Ergebnisse der Auswertung der Profilschnitte und Aufnahmen sowie die Ergebnisse der Berechnungen des Vergleichswertes für den Dampfdruck p_{Gem}^* und des Vergleichswertes für die konzentrationsgetriebene Marangoni-Konvektion sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Auswertung und der Berechnung eines Vergleichswertes für den Dampfdruck und die Stärke der konzentrationsgetriebenen Marangoni-Konvektion

Gemisch	CRE	p_{Gem}^* 10^{-3}	L mm	η mPa s	δ $10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$	$\partial\sigma/\partial z$ N/m ²	Ma_C 10^3
BC/DEG 50:50	kein	0,023	0,101	21,2	349	69,0	95,5
BC/DEG 70:30	schwach	0,022	0,115	15,3	349	36,6	89,8
BC/BUG 50:50	kein	0,595	0,135	4,75	367	14,8	154
BC/ISO 50:50	stark	21,5	0,135	4,20	598	33,4	241,5
BC/DMAc 70:30	stark	1,004	0,114	4,82	400	10,5	71,2
BC/DMAc 90:10	schwach	0,348	0,128	5,95	400	3,12	21,5
BC/PEN 50:50	kein	0,015	0,101	58,2	14,0	64,3	804
BC*	stark	0,020	0,135	6,50	-	0	-
PEN/ISO 50:50	stark	21,5	0,101	55,9	28,3	108,9	700
PEN/EG 50:50	stark	0,040	0,067	65,5	22,9	37,0	112

Spots auf Basis von BC werden zum Vergleich mit Reinstoffen betrachtet. Ein Wert für Ma_C kann hier nicht berechnet werden, da der Diffusionskoeffizient gegen null geht und kein Konzentrationsgradient vorliegt. Die Vergleichswerte für den Dampfdruck und die Viskosität variieren für die Gemische entsprechend den Werten der zugrundeliegenden Reinstoffe jeweils um mehr als eine Größenordnung. Der Diffusionskoeffizient liegt im Bereich zwischen 14×10^{-12} und $598 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, die Änderung der Oberflächenspannung aufgrund des Konzentrationsgradienten im Bereich zwischen 3,12 und $108,9 \text{ N/m}^2$. Entsprechend ergibt sich ein großer Wertebereich für Ma_C . Die Ergebnisse der Berechnungen für den Vergleichswert der temperaturgetriebenen Marangoni-Strömung sind in Tabelle 4.3 eingetragen.

Die meisten Einflussgrößen liegen in einem relativ schmalen Wertebereich. Den stärksten Einfluss hat hier die Viskosität der Gemische. Ma_T liegt entsprechend in einem engeren Wertebereich als Ma_C zwischen 119 und 2061.

Die berechneten Größen werden in ein Diagramm nach Art von Abbildung 4.13 eingetragen. Es wird bei allen Experimenten eine Substrattemperatur von 80°C verwendet, um die Abhängigkeit von der Prozessgröße Temperatur zu eliminieren. Dadurch ist die Verdampfungszeit t_{VD} hauptsächlich durch den bezogenen Vergleichswert des Dampfdruckes p_{Gem}^* bestimmt. Aufgrund der reziproken Proportionalität wird dessen reziproker Wert auf der Abszisse des Diagramms aufgetragen. Als Vergleichswert der Stärke der Marangoni-Konvektion wird das Produkt aus

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Berechnung eines Vergleichswertes für die Stärke der temperaturgetriebenen Marangoni-Konvektion

Gemisch	L mm	η mPa s	ρ kg/m ³	c_p J/(kg K)	λ W/(m K)	ΔT K	$\partial\sigma/\partial T$ μN/(m K)	Ma_T -
BC/DEG 50:50	0,101	21,2	1035	2225	0,153	60	94,3	406
BC/DEG 70:30	0,115	15,3	1002	2175	0,153	60	86,6	542
BC/BUG 50:50	0,135	4,75	927	2207	0,158	60	73,2	1614
BC/ISO 50:50	0,135	4,20	866	2318	0,162	60	86,3	2061
BC/DMAc 70:30	0,114	4,82	949	1920	0,156	60	88,2	1467
BC/DMAc 90:10	0,128	5,95	952	2040	0,159	60	79,5	1252
BC/PEN 50:50	0,101	58,2	976	2200	0,153	60	86,6	126
BC	0,135	6,50	953	2100	0,161	60	75,2	1162
PEN/ISO 50:50	0,101	55,9	889	2418	0,154	60	97,8	148
PEN/EG 50:50	0,067	65,5	1056	2341	0,150	60	117	119

dem Vergleichswert für die temperaturgetriebene Konvektion Ma_T und für die konzentrationsgetriebene Konvektion Ma_C herangezogen. Dieser Wert wird in dem Diagramm auf der Ordinate abgetragen. Für den Reinstoff wird der Wert für Ma_C auf eins gesetzt. Das Diagramm ist in Abbildung 4.14 dargestellt.

Es wird der Versuch unternommen, anhand der Ergebnisse die Grenzen der Bereiche in das Diagramm einzutragen. Die Grenze hinsichtlich des bezogenen Dampfdrucks p_{Gem}^* , bei dem erstmals kein CRE mehr auftritt lässt sich zwischen 0,001 und 0,0006 ziehen. Die Grenze zwischen dem Bereich II, in dem aufgrund einer starken Marangoni-Konvektion kein CRE auftritt und dem Bereich III lässt sich anhand der Ergebnisse zwischen 13×10^7 und 26×10^7 setzen. Es zeigt sich, dass sich das Verhalten von gedruckten Spots auf Basis von binären Gemischen bzgl. der Ausbildung einer Ringstruktur bei den hier untersuchten Gemischen mit dem entwickelten Modell klassifizieren lässt. Die Aussagekraft ist insofern eingeschränkt, als dass in der Messreihe jeweils nur ein einziges Gemisch zur Verfügung steht, welches in unmittelbarer Nähe der Grenze liegt und einen CRE ausbildet.

Anhand der Ergebnisse dieses Abschnittes wird deutlich, dass die Neigung von gedruckten Spots binärer Gemische zur Ausbildung ringartiger Strukturen unter den Randbedingungen der vorliegenden Aufgabenstellung sowohl über die Substrattemperatur als auch über die Zusammensetzung des binären Gemischs beeinflusst werden kann. Es können diejenigen Größen identifiziert werden, die bei der Formulierung von Inkjet-Tinten bemüht werden können um das gewünschte Verhalten einzustellen, namentlich der Dampfdruck und die Viskosität des Gemischs sowie die Differenz der Oberflächenspannungen der Einzelkomponenten. Es wird ein neuartiges, der wissenschaftlichen Forschung bislang unbekanntes Modell entwickelt, mit dem das Verhalten mit gewissen Einschränkungen vorausgesagt werden kann, so dass eine Klassifikation von Gemischen, deren Verhalten bislang unbekannt ist, möglich erscheint. Um beliebige Tinten zu bewerten, ist es notwendig den Einfluss des Feststoffs und des Additivs auf die Stoffeigenschaften zu berücksichtigen. Insbesondere bei höheren als den hier gewählten Feststoff- und Additivanteilen ergibt sich ein starker Einfluss auf die Viskosität.

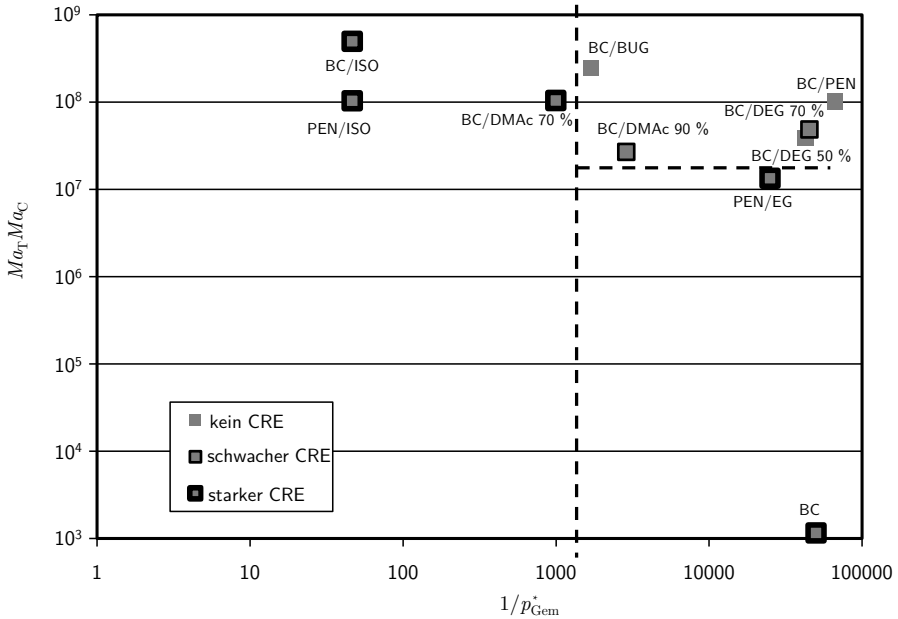


Abbildung 4.14: Coffee-Ring-Effect bei binären Gemischen in Abhängigkeit vom Dampfdruck und von der Ausprägung der Marangoni-Konvektion bei einer Substrattemperatur von 80 °C; gestrichelte Linien: Grenzen der Bereiche

4.2 Systematischer Ansatz zur Wahl des Spot- und Linienabstandes

Bei der Wahl des Spot- und Linienabstandes sind zunächst zwei grundsätzliche Fälle zu unterscheiden: Ist die Tropfenabsetzgeschwindigkeit hoch oder die Substrattemperatur gering, so ist beim Auftreffen eines Tropfens auf dem Substrat der zuvor abgesetzte Tropfen noch nicht getrocknet und es kommt zur Koaleszenz der beiden Tropfen. Wird eine größere Fläche auf diese Weise bedruckt, kann eine ebene Struktur entstehen. Wenn beim Auftreffen des Tropfens auf dem Substrat der zuvor gedruckte, an den auftreffenden Tropfen anschließende Spot bereits vollständig getrocknet ist, überlagern sich die Konturen der beiden einzelnen Spots. Über den Spot- und Linienabstand kann in diesem Fall direkt Einfluss auf die resultierende Struktur der Schicht genommen werden.

4.2.1 Ziele

Im Folgenden wird eine numerische Parameterstudie durchgeführt. Dabei wird eine Methode aufgezeigt, um den Parameterbereich zur Erzeugung geringer Schichtdicken zu lokalisieren. Diese

Methode wird durch den Druck von Schichten mit einer funktionellen Tinte unter Variierung des Spot- und Linienabstandes experimentell verifiziert.

4.2.2 Physikalische Grundlagen und Stand der Technik

Zahlreiche Untersuchungen finden sich in der Literatur hinsichtlich der Ausbildung von Strukturen unter Auftreten von Koaleszenz der Einzeltropfen. Schiaffino und Sonin zeigen hier Einflüsse der Spothöhe, des Kontaktwinkels, der Tropfenabsetzgeschwindigkeit sowie der Substrattemperatur [Schiaffino und Sonin, 1997a]. Den Einfluss des Spotabstandes auf die Ausbildung von Linien zeigen Soltman und Subramanian [Soltman und Subramanian, 2008]. Waßmer untersucht den Einfluss des Spot- und Linienabstandes auf die Ausbildung von homogenen Flächen [Waßmer, 2011]. Eine numerische Studie hinsichtlich der Fluidmechanik von zwei koaleszenten Flüssigkeitstropfen auf einem nicht absorbierenden Substrat findet sich z.B. in [Ma et al., 2015].

Die gezielte Strukturierung einzelner tintenstrahlgedruckter Spots für technische Anwendungen wird z.B. von [Karabasheva et al., 2006] beschrieben, hier werden Lösungsmittelgemische verwendet um verschiedenartig strukturierte Spots herzustellen. Chen et. al. nutzen den Coffee-Ring-Effect, um über die Formgebung einzelner Spots *microlens arrays* herzustellen [Chen et al., 2009]. Durch das Übereinanderdrucken von drei Spots unter Ausnutzung des CRE können Xia und Friend *via holes* und subsequent *LED-arrays* im Inkjet-Druck herstellen [Xia und Friend, 2007].

4.2.3 Minimierung der Schichthöhe

Modellierung und Experimententeil

Sollen Schichten mit einer möglichst geringen Dicke hergestellt werden, bietet es sich an den Spot- und Linienabstand zu maximieren um eine möglichst geringe Materialmenge auf das Substrat aufzubringen. Dabei sollte jedoch ein Abstand gewählt werden, der eine vollständige Bedeckung des Substrates erlaubt. Mit einer Berechnungssoftware¹ wird ein Skript programmiert, mit dem das theoretische Druckbild auf dem Substrat geplottet wird, dass aus einer rein additiven Überlagerung von Einzelspots entstehen würde. Hierzu ist es zweckmäßig, dimensionslose Größen einzuführen. Der Spot- und der Linienabstand Δx bzw. Δy werden auf den Spotradius bezogen:

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{\Delta x}{R}, \\ \psi &= \frac{\Delta y}{R},\end{aligned}\tag{4.12}$$

Um den geeigneten Parameterbereich für geringe Schichtdicken zu lokalisieren, wird die bezogene Differenz aus maximaler und minimaler resultierender Schichthöhe $(h_{\max} - h_{\min})/R$ in

¹MATLAB

einem Diagramm über dem bezogenen Spot- und Linienabstand aufgetragen. Es wird der Fall einer Versetzung der Einzellinien um den Wert des Spotradius R betrachtet.

Mit einem Inkjet-Monodispenser¹ werden Schichten mit ausgewählten Spot- und Linienabständen entsprechend des zuvor erstellten Diagramms auf ein FTO-beschichtetes Glassubstrat gedruckt. Bei Berührung verbinden sich die einzelnen Spots vollständig, da aneinander angrenzende Spots hier, im Gegensatz zu dem im vorherigen Abschnitt vorgestellten Modell, unmittelbar nacheinander abgesetzt werden. Es wird eine Versetzung der Einzellinien um den Wert von R gewählt. Die verwendete Tinte hat einen Feststoffgehalt von 5 Gew.-% α -Fe₂O₃-Partikeln, der Anteil an stabilisierendem Additiv beträgt 1 Gew.-%. Als Dispergiermedium wird ein Gemisch aus 70 % BC und 30 % DEG verwendet. Der Inkjet-Versuchsstand wird ausführlich in Kapitel 5 beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.15 ist der Wert $(h_{\max} - h_{\min})/R$ über dem Spot- und Linienabstand dargestellt.

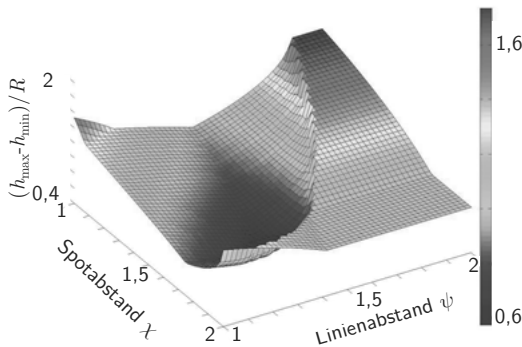


Abbildung 4.15: Grenze der vollständigen Substratbedeckung in Abhängigkeit vom Spot- und Linienabstand

Wegen des Linienversatzes um den Wert R ist das Diagramm nicht symmetrisch. Aufgrund der Überlagerung von Einzelspots steigt $(h_{\max} - h_{\min})/R$ zunächst mit sinkenden Spot- und Linienabständen an, da h_{\max} steigt. Sobald eine vollständige Substratbedeckung erreicht ist, steigt auch h_{\min} an, aufgrund der größeren Steigung einer Halbkugel zum Rand hin wesentlich schneller als h_{\max} . Aufgrund dieses Verhaltens läuft quer durch das Diagramm eine ausgeprägte Linie, ab der der resultierende Wert wieder abzufallen beginnt. Dies sind genau diejenigen Kombinationen aus Spot- und Linienabstand, für die gerade eine vollständige Bedeckung des Substrats erreicht wird. Soll die Schichthöhe minimiert werden, kann diese Darstellung verwendet werden, um diejenigen Kombinationen aus Spot- und Linienabstand zu identifizieren, bei

¹Monodispenser MD-K-140, Microdrop

denen mit möglichst wenig Material eine vollständige Bedeckung erreicht wird. Hierzu wird eine Kombination jenseits, jedoch nicht allzu weit entfernt der ausgeprägten Linie gewählt.

In Abbildung 4.16 sind Inkjet-gedruckte Schichten dargestellt, die mit ausgewählten Spot- und Linienabständen entsprechend der Abbildung 4.15 hergestellt wurden.

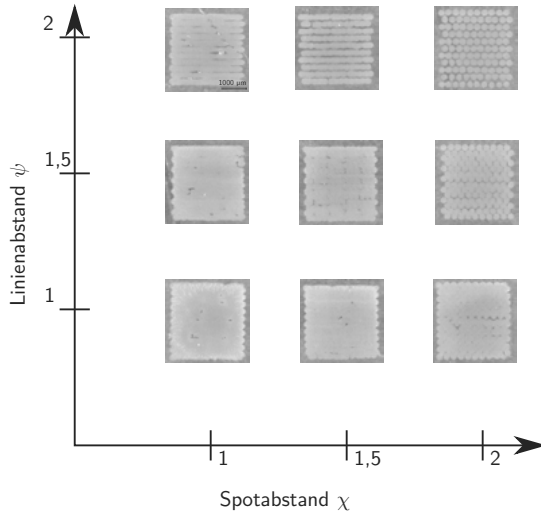


Abbildung 4.16: Tintenstrahlgedruckte Schichten mit variablem Spot- und Linienabstand

Die gedruckten Schichten bestehen aus einer Anzahl von 110 (für $\chi = \psi = 2$) bis zu 420 Einzelspots (für $\chi = \psi = 1$). Es zeigt sich, dass wie vorhergesagt diejenigen vier Schichten, deren Kombination aus Spot und Linienabstand größer ist als der theoretische Grenzwert, systematische Leerstellen aufweisen. Dies sind die Schichten mit einem Linienabstand von 2 sowie die Schicht mit einem Linienabstand 1,5 und einem Spotabstand 2. Alle anderen Schichten weisen lediglich vereinzelte, zufällige unbedeckte Stellen auf. Die Anzahl der unbedeckten Stellen nimmt dabei mit sinkenden Spot- und Linienabständen tendenziell ab.

4.3 Sinterprozess

Werden funktionelle Strukturen im Inkjet-Druck hergestellt, so werden diese anschließend zu-
meist in einem weiteren Prozessschritt durch Sintern wärmebehandelt. Typischerweise wird
hierfür ein Sinterofen verwendet, wobei auch das Sintern unter Schutzgasatmosphäre möglich
ist. Daneben besteht die Möglichkeit des gezielten Wärmeeintrages durch das Verfahren des
selektiven Sinterns, hier können z.B. Mikrowellen-, Laser- oder Infrarotstrahlung eingesetzt
werden. Ist die eingebrachte Energie groß genug, wird das Material verdichtet und das Poren-
volumen verringert. Durch das Ausbilden von Sinterhälsen verbinden sich die zuvor einzelnen
Partikel zu größeren Verbänden, so dass gegebenenfalls auch die Festigkeit erhöht wird.

4.3.1 Ziele

Für den Herstellungsprozess von Photoelektroden spielt der Sinterprozess eine wichtige Rolle. Einerseits kann durch den Energieeintrag die Anhaftung der Schicht an das Substrat befördert werden. Hierdurch erhält die Elektrode zunächst mechanische Stabilität. Durch eine stärkere Anhaftung wird auch der elektrische Kontakt verbessert, so dass generierte Ladungsträger mit einer höheren Wahrscheinlichkeit über das leitfähige Substrat abgeleitet werden können. Weiterhin beeinflusst das Porenvolumen auch in starkem Maße den Lichteinfall und den Ladungsträgertransport der Elektrode und damit deren mögliche Leistung.

Experimente hinsichtlich der Leistungsfähigkeit von Photoelektroden in Abhängigkeit von den Sinterparametern werden im nächsten Kapitel vorgestellt. Im Folgenden wird zunächst die Leitfähigkeit Inkjet-gedruckter Halbleiterschichten untersucht. Als dann wird die Abhängigkeit der Verringerung des Porenvolumens und der Erhöhung der Dichte von der Sintertemperatur bestimmt. Schließlich werden Experimente hinsichtlich der Anhaftung der Schicht an das Substrat in Abhängigkeit von den Sinterparametern durchgeführt. Hierzu wird ein Haftfestigkeitstest auf Basis der Bildverarbeitung entwickelt.

4.3.2 Physikalische Grundlagen und Stand der Technik

Leitfähigkeit von Halbleitern und Sinterprozess

Das elektrische Verhalten von Halbleitern lässt sich unter Verwendung des Energiebändermodells erklären, welches bis 1928 von dem Physiker Felix Bloch entwickelt wird [Bloch, 1929]. Die elektrische Leitfähigkeit σ eines Halbleiters ist proportional zu der Konzentration der zur Verfügung stehenden Leitungselektronen n_1 und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ [Gisolf, 1947]:

$$\ln \sigma = \ln(e\mu n_1). \quad (4.13)$$

Dabei ist e die Elementarladung. Mit steigender Temperatur nimmt die Ladungsträgerbeweglichkeit ab, da erhöhte thermische Gitterschwingungen die Bewegungen zunehmend stören. Die Anzahl der für den Ladungsträgertransport zur Verfügung stehenden Elektronen im Leitungsband nimmt jedoch mit steigender Temperatur im Vergleich dazu wesentlich stärker zu, so dass Halbleiter im Allgemeinen mit steigender Temperatur eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit aufweisen [Fasching, 1994], [Müller, 1991].

Für den Halbleiter Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) findet man in der Literatur, dass bei hohen Temperaturen eine für Halbleiter vergleichsweise hohe Leitfähigkeit vorliegt: in [Dieckmann, 1983] wird ein Wert von 1 S/cm bei 1100 K angegeben, Gardner et. al. messen einen Wert im Bereich 0,1 S/cm bei 1000 K [Gardner et al., 1963]. Bei Raumtemperatur nimmt die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen ab, man findet Werte von 1×10^{-5} S/cm [Gardner et al., 1963] bis hin zu weniger als 1×10^{-8} S/cm [Grunewald, 1954]. Die hohe Differenz der in den Quellen angegebenen Werte resultiert aus den jeweils unterschiedlichen Randbedingungen der Experimente.

Grundsätzliche Betrachtungen zum Sinterprozess finden sich z.B. in [Beiss, 2013]. Es finden sich zudem verschiedene Studien, die den Sinterprozess von Hämatit untersuchen. Hayes zeigt

den Einfluss der Sintertemperatur, der Haltedauer sowie der Sinteratmosphäre auf die Verringerung der spezifischen Oberfläche von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pulvern bei Sintertemperaturen bis zu 500 °C [Hayes, 1980]. Der Einfluss der Partikelform von Hämatit-Nanopartikeln auf den Sinterprozess wird von Yamaguchi und Mian untersucht [Yamaguchi und Mian, 1991].

Messung von Film-Haftfestigkeit

Zur Messung der Haftfestigkeit von Filmen sind eine Reihe von Methoden bekannt. Ein einfaches Verfahren zur qualitativen Begutachtung stellt dabei der Test mit Klebestreifen dar. Hierbei wird ein Klebestreifen auf die zu prüfende Schicht aufgebracht und im Winkel von 90° wieder abgelöst. Anhand des Erscheinungsbildes der Schicht nach dem Test wird die Haftfestigkeit beurteilt [Lüder, 1977]. Weitere Methoden zur qualitativen Bewertung der Haftfestigkeit bestehen z.B. in der Gitterschnittmethode oder der Dornbiege-Probe. Bei der Gitterschnittmethode wird ein Gitter in den zu prüfenden Film geschnitten, bei der Dornbiege-Probe der Film und das Substrat definiert verbogen. Anhand der Menge des abgelösten Materials werden Rückschlüsse auf die Haftfestigkeit gezogen [Fuchslocher und Hamann, 1957].

Ein quantitatives Verfahren stellt die Rakelmethode dar. Hier wird die Kraft gemessen, die aufgebracht werden muss um die Schicht mit einer Rakel vom Substrat abzulösen [Fuchslocher und Hamann, 1957]. Weiterhin kann die *direct pull-off method* angewendet werden, hier wird ein Stempel auf die zu prüfende Schicht montiert und es wird die Kraft gemessen, die nötig ist um den Stempel mit der Probe von dem Substrat zu lösen. Bei der *ultrasonic vibration method* wird die Probe auf einem Zylinder montiert, welcher mit einem Ultraschallsignal beaufschlagt wird. Daneben existieren einige weitere Messverfahren, in denen definierte Impulse in die zu prüfende Probe eingeleitet werden [Bullett und Proser, 1972]. Rathjen et. al. stellen 2015 ein Verfahren vor, bei dem die Probe für einen definierten Zeitraum in einem Ultraschallbad verbleibt, über die Bestimmung der Gewichts Differenz vor und nach der Behandlung wird ein quantitativer Wert für die Haftfestigkeit ermittelt [Rathjen et al., 2015].

4.3.3 Temperaturverhalten der Leitfähigkeit dünner poröser Hämatitschichten

Modellierung und Experimententeil

Es werden 20 rechteckige Schichten mit einer funktionellen Tinte mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln übereinander auf ein nichtleitendes Keramik-Substrat gedruckt¹. Um den elektrischen Widerstand der gedruckten Schicht zu messen, wird diese an den beiden Enden auf ebenfalls Inkjet-gedruckten Kontaktelektroden aus Silber angeordnet. Die derart vorbereitete Probe wird auf einer Laborheizplatte platziert, welche zunächst auf eine Temperatur knapp über 200 °C erwärmt wird. Nach dem Abschalten der Heizplatte wird beim anschließenden Abkühlungsprozess die Temperatur² an der Substratoberfläche und der

¹Monodispenser MD-K-140, Microdrop

²Fluke 80TK Thermocouple Module

Widerstand³ zwischen den beiden Kontaktelektroden gemessen und aufgezeichnet. Zur Messung des Widerstandes wird eine Vierleitermessung durchgeführt, um einer möglichen Verfälschung der Messung durch Leitungswiderstände entgegenzuwirken. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit des Eisenoxids wird der Messaufbau mit einer Abschirmung versehen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.17 gezeigt. Aus den Messergebnissen für den Widerstand wird der Leitwert der gedruckten Schicht berechnet, um weitere Rückschlüsse aus dem beobachteten Verhalten zu ziehen.

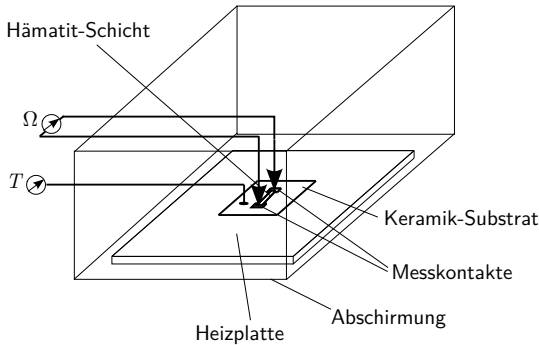


Abbildung 4.17: Messaufbau zur Messung des elektrischen Widerstandes Inkjet-gedruckter Hämatit-Schichten

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.18 links sind die Ergebnisse der temperaturabhängigen Widerstandsmessung gezeigt.

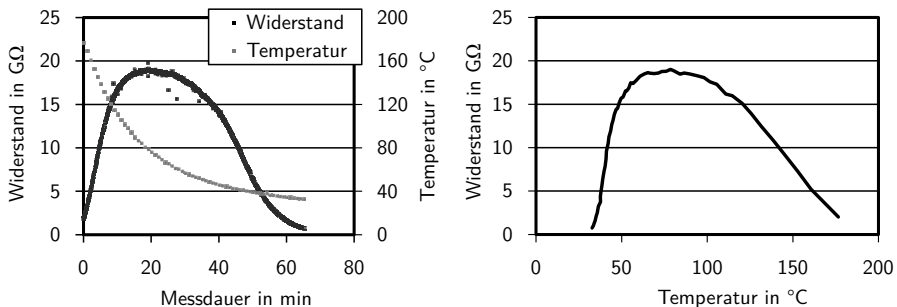


Abbildung 4.18: Temperaturabhängigkeit des Widerstands einer Inkjet-gedruckten Hämatit-Schicht; links: Messergebnisse; rechts: Widerstand über Temperatur

Mit sinkender Temperatur steigt der Widerstand zunächst linear an, um nach einer gewissen Zeit wieder abzufallen. Im rechten Bild ist der Widerstand über der Substrattemperatur aufgetragen. Man erkennt hier, dass sich ein maximaler Widerstand bei ca. 80 °C einstellt. Das

³Elektrometer Keithley 6517A

Verhalten bei hohen Temperaturen stimmt mit der Vorstellung des Bändermodells überein, welches einen Anstieg der Leitfähigkeit mit der Temperatur vorhersagt. Das Verhalten bei geringen Temperaturen lässt sich hingegen nur dann erklären, wenn man annimmt, dass ein zweiter Stoff zur gemessenen Leitfähigkeit beiträgt. Aufgrund der auffälligen Temperaturgrenze knapp unter 100 °C wird vermutet, dass es sich dabei um Wasser handelt, welches aufgrund von Kapillareffekten in den Zwischenräumen der porösen Hämatitschicht angelagert wird. Der damit verbundene Mechanismus der Leitung ist in Abbildung 4.19 dargestellt.

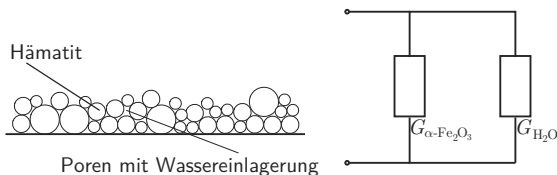


Abbildung 4.19: Leitfähigkeit von gedruckten Hämatit-Schichten, links: Prinzip des Leitungsmechanismus; rechts: Elektrisches Ersatzschaltbild

Es wird angenommen, dass sich die Beiträge des eingelagerten Wassers und der gedruckten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Struktur zur Leitfähigkeit addieren, in dem elektrischen Ersatzschaltbild wird entsprechend eine Parallelschaltung angegeben. Die elektrische Leitfähigkeit von Leitungswasser variiert stark, man findet z.B. einen Wert von $28 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ [Hamburg Wasser, 2015]. Das bedeutet dass die Leitfähigkeit des Wassers bei Raumtemperatur um mehrere Größenordnungen höher als die Leitfähigkeit der Eisenoxid-Struktur ist. Deshalb kann mit einer Extrapolation des jeweiligen Beitrages dieses Modell überprüft werden. Es wird angenommen, dass die Schicht ab einer Substrattemperatur von 100 °C wasserfrei ist. Im Bereich hoher Temperaturen sinkt der Widerstand linear, so dass entsprechend ein linearer Anstieg des Beitrages des Widerstandes der Eisenoxidstruktur mit geringer werdenden Temperaturen vermutet wird. Der Dampfdruck des Wassers steigt exponentiell mit der Temperatur, entsprechend wird angenommen, dass das Volumen des eingelagerten Wassers und damit der Beitrag zur Leitung mit steigender Temperatur entsprechend einer Exponentialfunktion sinkt. Die Regressions- bzw. Extrapolationskurven sind in Abbildung 4.20 dargestellt.

Der Beitrag des Leitwertes des Wassers wird ermittelt, indem die Messergebnisse zwischen 30 und 40 °C mit einer exponentiellen Regressionskurve angenähert werden. Diese ergibt sich zu

$$R_{\text{Wasser}}/\text{M}\Omega = 0,0503 e^{0,3 \cdot T/^{\circ}\text{C}}. \quad (4.14)$$

Der Beitrag des Eisenoxids wird mit einer linearen Regression der Messwerte zwischen 100 und 120 °C angenähert. Es ergibt sich die Abhängigkeit

$$R_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}/\text{M}\Omega = -135 \cdot T/^{\circ}\text{C} + 31\,000 \text{ M}\Omega. \quad (4.15)$$

Es wird der Leitwert der jeweiligen Anteile durch Berechnung der jeweiligen reziproken Funktionen ermittelt und für den Temperaturbereich, in dem ein sich überlagernder Einfluss vermutet wird, addiert. Dies ist in Abbildung 4.20 rechts dargestellt. Der grundsätzliche Verlauf des Leit-

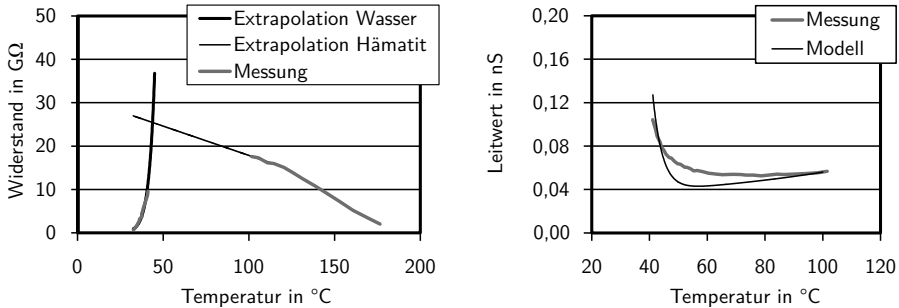


Abbildung 4.20: Modellierung des Widerstandes einer Inkjet-gedruckten Hämatit-Schicht; links: Extrapolation der Leitungsmechanismen; rechts: Überprüfung der Modellvorstellung

wertes über der Temperatur wird mit der Modellkurve wiedergegeben. Es tritt eine maximale Abweichung des Modells von dem gemessenen Wert von 25,1 % auf. Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung besteht darin, dass die Annahme eines idealen parallelen Ersatzschaltbildes nicht korrekt ist.

Anhand der Messungen wird nachgewiesen, dass, möglicherweise aufgrund von Kapillareffekten, Wasser in der porösen Struktur eingelagert wird. Das Wasser liefert einen entscheidenden Beitrag zur gemessenen Leitfähigkeit der gedruckten Schicht.

4.3.4 Volumenschwund und Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sinterfortschritt

Modellierung und Experimentaltail

Es werden 20 Schichten mit einer Hämatit-Nanopartikel-Tinte übereinander auf ein nichtleitendes Substrat gedruckt¹, Messkontakte aus Silber ermöglichen eine Messung des Widerstandes der Schicht. Der Feststoffgehalt beträgt 30 Gew.-%, der Anteil des Additivs beträgt 1 Gew.-%. Die gedruckte Struktur wird nacheinander bei verschiedenen Peak-Temperaturen für eine Haltezeit von 30 min gesintert. Die Heizrate beträgt 10 K/min. Als Temperaturschritte werden 150, 400, 650 und 900 °C gewählt. Nach Ende eines Sintervorgangs wird der Widerstand der Schicht gemessen. Hierzu wird derselbe Messaufbau wie im vorherigen Abschnitt, dargestellt in Abbildung 4.17, verwendet. Die Messung findet bei Umgebungstemperatur statt, entsprechend wird das Substrat nicht beheizt. Weiterhin wird die Schichthöhe an einer definierten Stelle der Probe in einiger Entfernung der Messkontakte bestimmt. Hierzu werden die Höhendaten eines zusammengesetzten drei-dimensionalen Bildes der Schicht ausgewertet, welches mit einem Digitalmikroskop aufgenommen wird². Der gemessene Widerstand und die Schichthöhe werden in einem Diagramm über der Sintertemperatur aufgetragen.

¹Monodispenser MD-K-140, Microdrop

²Digitalmikroskop VHX-S15, Keyence

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.21 sind der gemessene Widerstand sowie die Schichthöhe über der Sintertemperatur dargestellt.

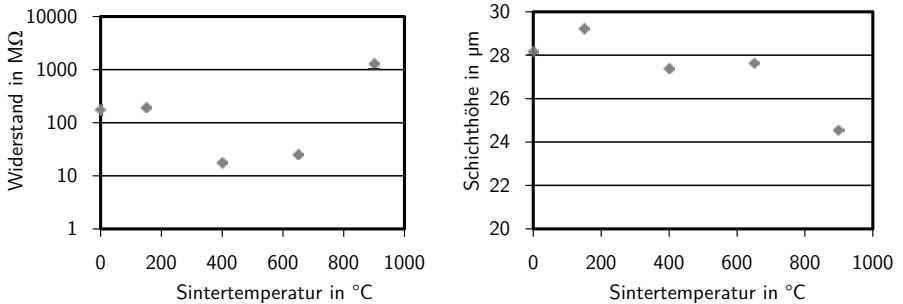


Abbildung 4.21: Widerstand und Schichthöhe einer Inkjet-gedruckten Hämatit-Schicht in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

Nach dem ersten Sinterschritt von 150 °C ändert sich der gemessene Widerstand im Vergleich zum Ausgangszustand zunächst nicht. Nach dem Vorgang bei 400 °C sinkt der Widerstand um eine Größenordnung, um bei 650 °C auf diesem Wert zu verharren. Nach dem letzten Schritt steigt der gemessene Widerstand schließlich wiederum an, nun um ca. zwei Größenordnungen. Das Verhalten lässt sich erklären, wenn die Ergebnisse des vorherigen Abschnitts berücksichtigt werden. Es wird vermutet, dass Wasser in der Schicht eingelagert wird und die Messung in starker Weise beeinflusst. Durch das Sintern bei 400 °C werden die Reste des Trägerfluids und des Additivs aus der Schicht entfernt, so dass mit diesem Schritt das Porenvolumen vergrößert und insbesondere der Grad der offenen Porosität erhöht wird und entsprechend eine größere Menge Wasser in den Zwischenräumen der Schicht angelagert wird. Aufgrund der höheren Leitfähigkeit des Wassers wird eine erhöhte Leitfähigkeit der Schicht gemessen. Bei 900 °C setzt schließlich das Sintern der Partikel ein, so dass die Dichte des Materials erstmals deutlich erhöht und das Porenvolumen entsprechend abgesenkt wird. Somit sinkt der Anteil des Wassers an der Leitung und der gemessene Widerstand steigt deutlich an.

Die gemessene Schichthöhe bleibt bis zum Sinterschritt 650 °C relativ konstant bei einem Wert von 28 μm. Die Streuung der Messwerte ergibt sich vermutlich aus zufälligen Messfehlern. Erst nach dem Sintern bei 900 °C nimmt die Schichthöhe deutlich ab. Dies korrespondiert mit der Beobachtung, dass erst zwischen 650 und 900 °C soviel Energie in das Material eingebracht wird, dass eine deutliche Verdichtung und Verringerung des Porenvolumens auftritt.

4.3.5 Entwicklung eines bildbasierten Haftfestigkeitstests

Modellierung und Experimententeil

Mit einem Inkjet-Monodispenser werden quadratische $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Einzelschichten mit einer Kantenlänge von 6 mm auf FTO-beschichtetes Kalk-Natron-Glas gedruckt¹. Es werden unterschiedliche Sinterparameter zur Nachbehandlung der gedruckten Schichten angewendet. Ein Teil der Proben wird dabei für 1 h bei 500 °C gesintert, ein weiterer Teil für 24 h bei 500 °C. Ein weiterer Teil der Proben wird schließlich direkt nach dem Abschluss der Trocknung bei Raumtemperatur geprüft. Für jede dieser drei Nachbehandlungsarten werden fünf Proben getestet.

Im nächsten Schritt wird die Haftfestigkeitsprobe durchgeführt. Hierbei wird ein einfacher Test mit Klebestreifen mit einem auf Bildverarbeitung basierenden Auswerteverfahren kombiniert. Der Klebestreifen² besitzt eine flächenbezogene Klebkraft von $1,32\text{ N/cm}^2$. Der Klebestreifen wird manuell auf die zu prüfende Probe aufgebracht und festgestrichen. Nach einem Zeitraum von 10 s wird der Klebestreifen derart von der Probe abgelöst, dass die Richtung der Kraftwirkung möglichst in einem Winkel von 90° zum Substrat steht.

Zur Auswertung der Haftfestigkeitsprobe wird zunächst eine digitalmikroskopische Fotografie³ eines definierten Ausschnittes der mit der Klebestreifen-Methode geprüften Probe erstellt. Mit einer Berechnungssoftware⁴ wird die fotografische Aufnahme weiter untersucht. Das Bild wird zunächst in seinen Rot-, Grün- und Blauanteil entsprechend des RGB-Farbmodells zerlegt. Durch die Berechnung des Mittelwertes von Rot-, Grün- und Blauanteil (gleiche Gewichtung aller drei Farbkanäle) entsteht ein Grauwertbild der Probe. Dies ist beispielhaft in Abbildung 4.22 dargestellt.

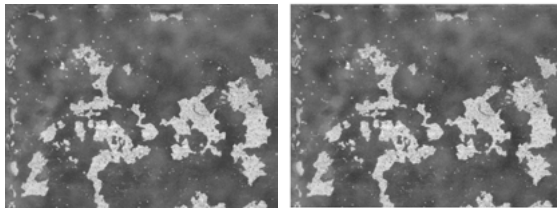


Abbildung 4.22: Bildverarbeitung einer auf Haftfestigkeit geprüften Inkjet-gedruckten Schicht; links: Originalaufnahme; rechts: Grauwertbild

Tendenziell besitzen nun unbeschichtete Bildpixel einen niedrigen RGB-Grauwert und erscheinen auf dem Grauwertbild als dunkel, während die bedruckten Bildpixel einen hohen RGB-Grauwert besitzen und entsprechend als helle Flächen erscheinen. Dabei ist der RGB-Grauwert der unbeschichteten Stellen über einen gewissen Bereich verteilt, da durch das transparente Substrat die Körnung des Substrats durchscheint. Auch der RGB-Wert der bedeckten

¹Monodispenser MD-K-140, Microdrop

²Gewebekebeband 4651, Tesa

³Digitalmikroskop VHX-S15, Keyence

⁴MATLAB

Flächen schwankt aufgrund der gegebenen Ausprägung der gedruckten Struktur in einem gewissen Bereich. Im nächsten Schritt wird die Anzahl der Pixel über dem RGB-Grauwert in einem Histogramm aufgetragen. Dies ist in Abbildung 4.23 beispielhaft für die in Abbildung 4.22 dargestellte Probe gezeigt.

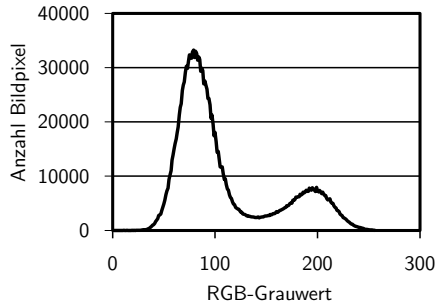


Abbildung 4.23: Anzahl Bildpixel über dem RGB-Grauwert einer auf Haftfestigkeit geprüften Inkjet-gedruckten Schicht

Um einen quantitativen Wert für die Haftfestigkeit der untersuchten Probe zu erhalten, kann anhand dieser Darstellung entschieden werden, ab welchem RGB-Grauwert ein unbedecktes Pixel vorliegt. Eine Möglichkeit besteht darin, als Grenze das lokale Minimum wählen.

Ergebnisse und Diskussion

Es zeigt sich, dass für die meisten der getesteten Proben die Häufigkeit des RGB-Grauwertes der Pixel nicht bimodal, wie in Abbildung 4.23 dargestellt, sondern tendenziell trimodal verteilt ist. Dies ist für eine weitere Probe in Abbildung 4.24 dargestellt.

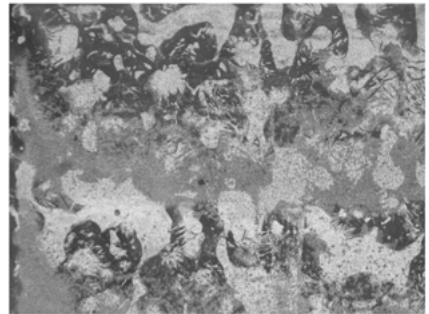
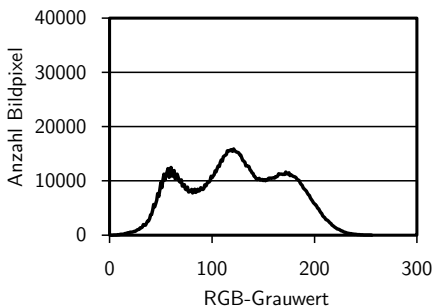


Abbildung 4.24: Trimodale Verteilung der Häufigkeit der Bildpixel einer Probe mit teilweise abgelöster Schicht

Aus dem Erscheinungsbild der Probe im rechten Bild wird deutlich, dass der Grund hierfür in der Tatsache zu finden ist, dass neben den bedeckten Flächen und den unbedeckten Flächen

weithin solche Flächen vorhanden sind, in denen bei der Haftfestigkeitsprobe lediglich ein Teil der Schicht abgelöst wird. Diese besitzen einen RGB-Grauwert, der zwischen dem Wert der bedeckten und der unbedeckten Flächen liegt.

Aufgrund des Verlaufes der linken und der rechten Flanke der Kurve in Abbildung 4.24 wird angenommen, dass die RGB-Grauwerte der vollständig bedeckten und der vollständig unbedeckten Flächen entsprechend einer Gauß-Kurve normal verteilt sind. Die Verteilungsfunktion der Normalverteilung ist gegeben mit

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (4.16)$$

Dabei ist μ der Mittelwert und σ^2 die Varianz. Die Häufigkeitsverteilung der Grauwerte des gesamten Bildes entspricht dann der Überlagerung von zwei normalverteilten Funktionen, welche die Häufigkeitsverteilung der Grauwerte der bedeckten und der unbedeckten Flächen darstellen, sowie der Häufigkeitsverteilung der Grauwerte der teilweise bedeckten Flächen. Diese Annahme kann verifiziert werden, indem überprüft wird, ob sich die Parameter μ und σ so bestimmen lassen, dass die jeweilige Flanke der Kurve aus Abbildung 4.24 mit einer Regressionskurve auf Basis der Dichtefunktion einer Gauß-Verteilung angenähert werden kann. Hierfür wird die Anzahl der Bildpixel pro Grauwert normiert, um Gleichung 4.16 anzuwenden. Für die oben dargestellte Probe ist diese Regression in Abbildung 4.25 gezeigt.

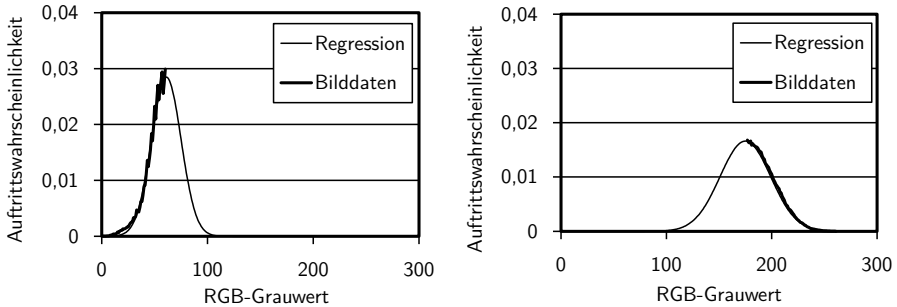


Abbildung 4.25: Auftretswahrscheinlichkeit der RGB-Grauwerte aus Bilddaten und über Regression mit Gaußscher Verteilungskurve

Der zu den jeweiligen Grauwerten gehörende Häufigkeitswert wird normiert, indem dieser durch das Zweifache der Summe der Einzelhäufigkeiten der Grauwerte, welche die betrachtete Flanke bilden, dividiert wird. Man erhält eine Auftretswahrscheinlichkeit, die bezogen ist auf die Häufigkeitswerte der entsprechenden Flanke. Für die Auftretswahrscheinlichkeit der Grauwerte der unbedeckten Flächen (linkes Bild) findet man als Parameter nach Gleichung 4.16 $\mu = 61$ und $\sigma = 14$. Es ergibt sich eine mittlere quadratische Abweichung zwischen Flanke und Gauß-Verteilungskurve von $8,661 \times 10^{-7}$. Für die im rechten Bild dargestellte Verteilung der Grauwerte der bedeckten Flächen ergeben sich die Parameter $\mu = 175$ und $\sigma = 24$, der mittlere quadratische Fehler beträgt $6,717 \times 10^{-7}$.

Aufgrund der sehr geringen Abweichung der Regressionskurve findet sich die Annahme der

Normalverteilung bestätigt. Die Annahme der Normalverteilung der Grauwerte von bedeckten und von unbedeckten Flächen bestätigt sich für alle getesteten Proben. Durch Multiplikation der gefundenen Verteilungsfunktion mit dem jeweiligen zuvor berechneten Normierungsfaktor und Division durch die Gesamtzahl der Bildpixel erhält man den Anteil der bedeckten und der unbedeckten Pixel des Bildes.

Die Anteile der bedeckten und der unbedeckten Bildpixel in Abhängigkeit von der Nachbehandlungsdauer sind in Abbildung 4.26 dargestellt.

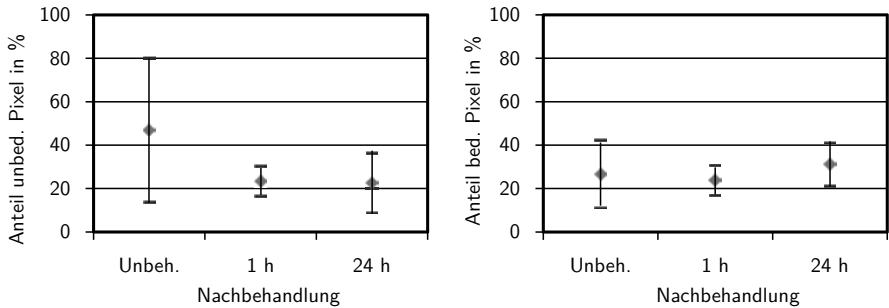


Abbildung 4.26: Anteil der unbedeckten (links) und der bedeckten Bildpixel (rechts) in Abhängigkeit von der Nachbehandlungsdauer

Neben dem Mittelwert aus den jeweils fünf getesteten Proben ist außerdem der Bereich der Standardabweichung eingetragen. Im rechten Bild erkennt man, dass der Anteil der bedeckten Pixel tendenziell mit steigender Sinterdauer zunimmt. Anhand der relativ großen Streuung der Ergebnisse der einzelnen Proben wird jedoch deutlich, dass die Wahrscheinlichkeit hoch ist, dass dieser Trend zufällig bedingt ist, das Ergebnis ist nicht signifikant. Gleichzeitig nimmt der Mittelwert des Anteiles der unbedeckten Stellen mit steigender Sinterdauer ab. Zumindest für den Unterschied zwischen den unbehandelten Proben und den für eine Stunde gesinter-ten Proben lässt sich anhand der Standardabweichungen eine etwas höhere Signifikanz des Ergebnisses ablesen. Es kann festgestellt werden, dass der Anteil der teilweise mit Material bedeckten Flächen mit zunehmender Sinterdauer steigt. Es lässt sich deshalb vermuten, dass durch die Wärmebehandlung zwar die Haftung zwischen der untersten Schicht Partikel und dem Substrat gestärkt wird, die mechanische Stabilität aufgrund des Zusammenhaltes der Partikel untereinander jedoch nicht. Diese Vermutung korrespondiert mit den Ergebnissen des vorherigen Abschnittes, die ein Einsetzen des Zusammensinterns der Partikel erst für Temperaturen größer 650 °C erwarten lassen.

5 Tintenstrahldruck von ebenen Photoelektroden

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Experimente bezüglich der Herstellung von ebenen Photoelektroden vorgestellt. Zunächst werden dazu die experimentellen Grundlagen erläutert. Die weiteren Unterkapitel befassen sich mit Photoelektroden auf Basis von Hämatit-Nanopartikeln, Titandioxid-Nanopartikeln sowie oberflächenmodifizierten Nanopartikeln.

5.1 Experimentelle Grundlagen

5.1.1 Inkjet-Versuchsstand

Die Photoelektroden werden mittels eines Inkjet-Versuchsstandes hergestellt, der in den vergangenen Jahren am Institut für Automatisierungstechnik konstruiert und aufgebaut wurde [Cibis, 2009], [Waßner, 2011]. Der Versuchsstand ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

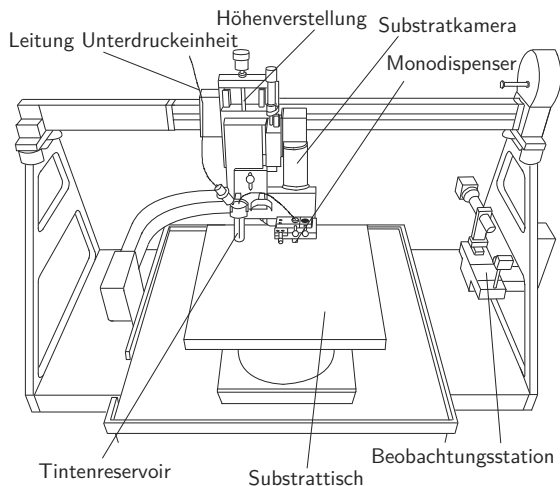


Abbildung 5.1: Inkjet-Versuchsstand am Institut für Automatisierungstechnik, Skizze nach eigener Fotografie

Der Druckkopf ist als Monodispenser¹ ausgeführt, er wird über das Reservoir mit der funktionellen Tinte versorgt. Über eine Druckleitung, die an das Reservoir angeschlossen ist, wird das System mit einem definierten Unterdruck beaufschlagt. Der Druckkopf lässt sich über eine Höhenverstellung vertikal positionieren. Während des Druckvorganges ist der Druckkopf in Ruhe, das Substrat wird über den Substrattisch, welcher mit einem Linearmotor angetrieben wird positioniert. Der Substrattisch ist beheizbar, das Substrat kann auf diesem über die Unterdruckeinrichtung fixiert werden. Über eine Substratkamera kann der Trocknungsvorgang beobachtet werden. Der Druckkopf kann mit seiner Aufhängung in die Beobachtungsstation verschoben werden. Mittels einer Stroboskopdiode wird hier ein stehendes Bild des generierten Tropfens erzeugt, so dass der Tropfenbildungsprozess untersucht werden kann.

5.1.2 Charakterisierung der Photoelektroden

Die Charakterisierung der Photoelektroden erfolgt am Helmholtz-Zentrum Geesthacht in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Mauricio Schieda, Frau Jun.-Prof. Dr. Iris Herrmann-Geppert, Frau Dr. Yaowapa Treekamol und Frau Regina Just. Am Helmholtz-Zentrum steht eine umfangreiche experimentelle Ausrüstung zur Verfügung, mit der Photoelektroden hinsichtlich des elektrochemischen Verhaltens und der Prozessstabilität untersucht werden können. Die Leistungsfähigkeit der Elektroden wird mittels der elektroanalytischen Methode der Voltammetrie beurteilt, wobei der in der Elektrode generierte Photo- oder Dunkelstrom in einem Diagramm über der in der Zelle anliegenden Spannung aufgetragen wird.

Die Elektrode wird zu diesem Zweck als Arbeitselektrode in eine am Helmholtz-Zentrum konstruierte Versuchszelle montiert, an den Stromkreis der Zelle angeschlossen und in eine elektrolytische Lösung getaucht. Die Elektrode wird mit einer Lichtquelle bestrahlt, welche das Spektrum der Sonne simuliert². Als Gegenelektrode wird ein Platindraht verwendet, Referenzelektrode ist eine Silber/Silberchlorid-Elektrode. Zur Steuerung der Zellenspannung und zur Messung des Strom/Spannungsverlaufes wird ein Potentiostat³ in einer Dreielektrodenmessanordnung an die Versuchszelle angeschlossen. Die Prinzipskizze einer solchen Anordnung ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Es werden Messungen mit dauerhaft angeschalteter Lichtquelle als auch *chopped measurements*, bei denen die Lichtquelle in regelmäßigen Abständen zu- und abgeschaltet wird, durchgeführt. Letztere visualisieren den Unterschied zwischen Photo- und Dunkelstrom.

5.2 Photoelektroden auf Basis von Hämatit

Es werden Photoelektroden auf Basis von Hämatit-Nanopartikeln⁴ mit dem zuvor beschriebenen Inkjet-Versuchsstand auf FTO-beschichtetes Kalk-Natron-Glas gedruckt. Dabei werden verschiedenen Vorbehandlungsmethoden für die Partikel sowie Nachbehandlungsmethoden für die gedruckten Schichten untersucht.

¹Monodispenser MD-K-140, Microdrop

²Zahner Zennium, LOT Sonnensimulator, Strahlungsleistung: 1000 W/m², Spektrum: AM1,5G

³Zahner IM-6

⁴Iolitec, $D_{50} = 35$ nm

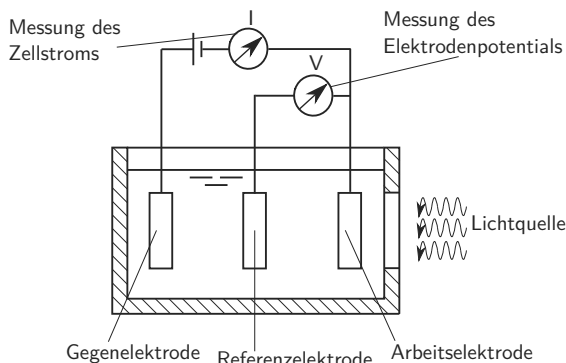


Abbildung 5.2: Prinzipskizze einer Dreielektrodenmessaordnung

5.2.1 Nachbehandlung durch Sintern bei 500 °C

Experimentalteil

Die funktionelle Tinte wird über den Zwischenschritt einer hochviskosen Paste hergestellt. Zur Herstellung der Paste werden die Partikel mit dem Trägerfluid und dem Stabilisator in einem Drei-Walz-Werk¹ verarbeitet. Die funktionelle Tinte wird durch die Zugabe einer weiteren Menge an Trägerfluid und Ultraschall-Dispergierung für 5 min aus der hochviskosen Paste aufgelockert. Das Trägerfluid ist BC, der Feststoffgehalt beträgt 20 Gew.-%. Der Stabilisator der funktionellen Tinte ist Ethylcellulose mit einem Anteil von 1 Gew.-%. Das Substrat wird vor dem Druck mit Peroxomonoschwefelsäure gereinigt und anschließend mit destilliertem Wasser gespült. Für den Druckvorgang wird ein Tropfen- und Linienabstand von jeweils 150 µm gewählt. Der Durchmesser der Düse beträgt 70 µm. Die Elektroden werden für einen Zeitraum von 5000 min (≈ 83 h 20 min) bei einer Temperatur von 500 °C gesintert, die Sinteratmosphäre wird nicht geregelt. Die Schichtdicke wird mit einem Digitalmikroskop² nach dem Sintern bestimmt. Die voltammetrische Untersuchung der Elektrode erfolgt mit einer 1 M Lösung KOH.

Ergebnisse und Diskussion

Eine Inkjet-gedruckte Photoelektrode ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Der Durchmesser und die Form der Elektrode resultieren aus der angestrebten Anordnung der Elektrode in der Versuchszelle zur photoelektrochemischen Charakterisierung. Die Verteilung des Materials über die Elektrodenfläche erscheint homogen, wobei die Kontur einzelner Linien in Druckrichtung zu erkennen ist.

¹Exakt 80E/154 Walzenstuhl

²Digitalmikroskop VHX-S15, Keyence

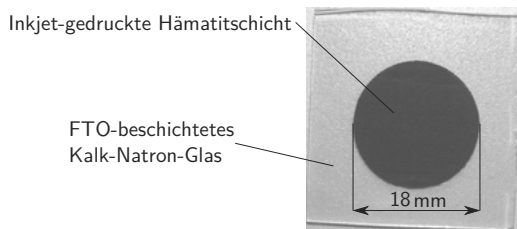


Abbildung 5.3: Inkjet-gedruckte Photoelektrode auf Basis von Hämatit

Die Höhe der nachbehandelten Elektrode beträgt ca. $1\ \mu\text{m}$. Es zeigt sich eine Photostromdichte von etwa $0,001\ \text{mA}/\text{cm}^2$ bei einer Zellenspannung von $0,6\ \text{V}$ vs. NHE. Dieser Wert liegt in derselben Größenordnung wie der Wert des Dunkelstroms, hier wird bei derselben Zellenspannung eine Stromdichte von $0,0008\ \text{mA}/\text{cm}^2$ gemessen. In der Literatur findet man eine Reihe von Veröffentlichungen, welche die Herstellung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Photoelektroden beschreiben und die als Vergleich herangezogen werden können. Für die Herstellung von Elektroden mittels chemischer Verfahren werden z.B. Werte von $1,0\ \text{mA}/\text{cm}^2$ [Mohapatra et al., 2009] oder, mit einem Ko-Katalysator, $3,3\ \text{mA}/\text{cm}^2$ [Tilley et al., 2010] bei einem Potential von $1,23\ \text{V}$ vs. NHE berichtet. Mit dem Verfahren der Elektrodeposition erreichen Enache et. al. einen Wert von ca. $0,25\ \text{mA}/\text{cm}^2$ bei einem Potential von $0,2\ \text{V}$ vs. NHE [Enache et al., 2011].

Diese Werte liegen deutlich über den hier gemessenen Werten. Da der Abstand mit mehr als 2 Größenordnungen sehr hoch ist, wird vermutet dass die Umsetzung im Inkjet-Verfahren zunächst noch grundsätzliche Herausforderungen birgt. Es werden deshalb Maßnahmen getroffen, mit denen mögliche Ursachen aufgeklärt und höhere Aktivitäten erzielt werden sollen.

5.2.2 Nachbehandlung durch Sintern unter Sauerstoffatmosphäre

Als mögliche Ursache für die geringe gemessene Aktivität wird vermutet, dass organische Nebenprodukte in der Elektrode vorhanden sind, welche für einen effizienten Ladungsträgertransport hinderlich sind. Hierbei kann es sich um Verunreinigungen im Hämatit-Pulver oder um Reste des Trägerfluids oder des Stabilisators handeln.

Experimententeil

Um eine effizientere Oxidation bzw. Zersetzung von Nebenprodukten zu erreichen, werden weitere Elektroden hergestellt, die nach der Wärmebehandlung für $5000\ \text{min}$ bei $500\ ^\circ\text{C}$ unter Luft-Atmosphäre für kurze Zeit bei $600\ ^\circ\text{C}$ in Sauerstoff-Atmosphäre behandelt werden. Die Zusammensetzung der funktionellen Tinte sowie die Parameter des Druckprozesses sind dieselben wie zuvor.

Ergebnisse und Diskussion

Der Strom-Spannungsverlauf der unter Sauerstoff-Atmosphäre behandelten Elektrode ist in Abbildung 5.4 rechts dargestellt, zum Vergleich ist im linken Diagramm der Strom-Spannungsverlauf einer unter Luft-Atmosphäre gesinterten Elektrode dargestellt [Herrmann-Geppert, 2013].

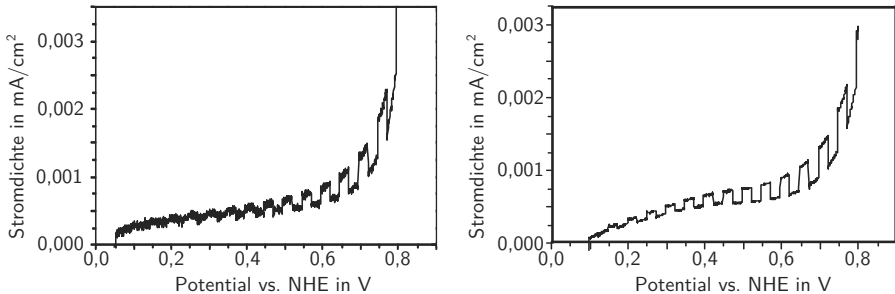


Abbildung 5.4: Photostromdichte über der Potentialdifferenz von Inkjet-gedruckten Hämatit-Elektroden; links: Wärmebehandlung bei 500 °C; rechts: Nachbehandlung bei 600 °C unter Sauerstoff-Atmosphäre

Der gemessene Photostrom weist Werte in der Größenordnung von 0,001 mA/cm² auf und unterscheidet sich somit nicht signifikant von den zuvor gemessenen Werten, es zeigt sich dass durch die Behandlung unter Sauerstoff-Atmosphäre keine Verbesserung der Aktivität der Elektrode erreicht werden kann.

5.2.3 Vorbehandlung der funktionellen Partikel

Als weiterer Ansatz, einer Verunreinigung der Elektroden durch die Oxidation möglicher Fremdstoffe entgegenzuwirken, wird das Hämatitpulver vor der Herstellung der Tinte bei einer hohen Temperatur wärmebehandelt.

Experimentalteil

Die funktionelle Tinte wird nun ohne Zwischenschritt aus dem Pulver hergestellt, da aus dem vorbehandelten Pulver keine Paste erzeugt werden kann. Das Trägerfluid und eine geringe Menge des Stabilisators werden mit dem Pulver vermengt, die Dispersion wird für 10 min dispergiert. Trägerfluid ist BC, der Feststoffgehalt beträgt 30 Gew.-%. Der Tropfen- und Linienabstand beträgt 80 µm, der Düsendurchmesser 70 µm. Die Proben werden für 5000 min bei 500 °C ohne Regelung der Atmosphäre gesintert.

Ergebnisse und Diskussion

Es können kreisförmige Elektroden mit einer homogenen Materialverteilung hergestellt werden. Es zeigt sich jedoch, dass die funktionelle Tinte zügiger sedimentiert als die zuvor verwendete Tinte, als Ursache wird vermutet dass aufgrund der direkten Herstellung aus dem Pulver die polymerische Stabilisierung der Tinte hier weniger wirksam ist. Die Charakterisierung der Elektroden zeigt Photoströme im Bereich der bereits vorgestellten Ergebnisse, eine Erhöhung der Aktivität wird nicht erreicht.

5.2.4 Nachbehandlung durch Sintern bei 800 °C

Es werden zwei weitere mögliche Einflussgrößen vermutet, die einem effektiven Ladungsträgertransport in der Elektrode im Wege stehen könnten. Durch eine zu hohe Schichtdicke wird der von den generierten Ladungsträgern zurückzulegende Weg zu lang, so dass Rekombination der Elektronen-Loch-Paare auftritt. Außerdem führt eine mangelhafte Verbindung zwischen der photoaktiven Schicht und der leitfähigen Schicht dazu, dass die generierten Ladungsträger nicht abgeleitet werden können.

Experimentalteil

Um die Schichtdicke zu verringern, wird ein geringerer Feststoffgehalt von 5 Gew.-% verwendet. Um trotzdem eine homogene Verteilung der Partikel auf dem Substrat zu gewährleisten wird dem Coffee-Ring-Effect entgegengewirkt, deshalb wird als Trägerfluid ein binäres Lösungsmittelgemisch aus 70 Gew.-% BC und 30 Gew.-% DEG eingesetzt. Zur Stabilisierung werden 2 Gew.-% Ethylcellulose zugesetzt. Die funktionelle Tinte wird mit dem zuvor beschriebenen Prozessschritt der hochviskosen Paste hergestellt.

Um eine verbesserte Verbindung zwischen der photoaktiven und der leitfähigen Schicht zu erreichen, wird ein Substrat aus Quarzglas verwendet, welches bei höheren Temperaturen wärmebehandelt werden kann. Der Tropfenabstand beträgt 210 μm , der Linienabstand 140 μm wobei zwei Einzellinien jeweils um den halben Tropfenabstand zueinander versetzt werden. Nach dem Druck werden die Proben zunächst für 10 h bei 500 °C und anschließend für 20 min bei 800 °C gesintert, wobei die Aufheizrate 10 K/min beträgt. Die Schichthöhe wird nach dem Sintern mit einem Digitalmikroskop bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Es können Photoelektroden mit homogener Verteilung des Materials auf dem Substrat gedruckt werden. Die Schichthöhe der Elektroden wird zu ca. 0,5 μm bestimmt und es wird der Photostrom der Elektroden gemessen. Eine gesinterte Elektrode sowie der gemessene Photostrom [Herrmann-Geppert, 2014] sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

Aufgrund des geringeren Feststoffgehaltes besitzt die Elektrode eine hellere Färbung als die zuvor hergestellten Elektroden. Die Photoströme besitzen eine Größenordnung von ca.

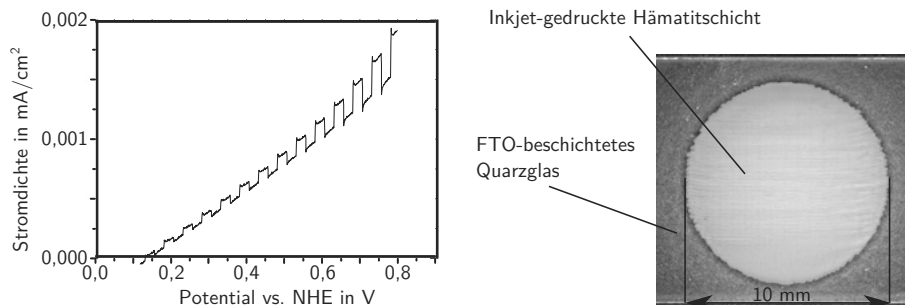


Abbildung 5.5: Inkjet-gedruckte Hämatit-Elektrode, Nachbehandlung bei 800 °C; links: Photostromdichte über der Potentialdifferenz; rechts: Elektrode nach der Wärmebehandlung

0,001 mA/cm², wiederum kann mit den getroffenen Maßnahmen keine Erhöhung der Aktivität erreicht werden. Auffällig ist die sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse.

Es zeigt sich, dass die Umsetzung der anspruchsvollen katalytischen Reaktion von Hämatit mit Inkjet-gedruckten Photoelektroden noch grundlegende Herausforderungen birgt. Anhand der experimentellen Ergebnisse lässt sich der zugrunde liegende Mechanismus nicht endgültig ableiten. Es kann jedoch gezeigt werden, dass die Wahrscheinlichkeit gering ist, dass eine Verunreinigung der Schicht durch Fremdstoffe oder eine mangelhafte Anbindung der Schichten an das Substrat für die geringe Aktivität verantwortlich sind.

5.3 Photoelektroden auf Basis von Titandioxid

Es werden Photoelektroden auf Basis von Titandioxid im Inkjet-Verfahren hergestellt. Es werden zwei Ansätze zur Herstellung der funktionellen Tinte und zwei Ansätze zur Gestaltung des Druckprozesses untersucht. Außerdem werden in einer weiteren Versuchsreihe Elektroden unter Verwendung eines Titansubstrates gedruckt.

5.3.1 Polymerische Stabilisierung des Trägerfluides

Experimentalteil

Zur Herstellung von Elektroden auf Basis von Titandioxid P25 wird die funktionelle Tinte direkt aus dem Pulver¹ hergestellt. Vorteilhaft ist hierbei, dass bereits kleine Mengen von Nanopartikeln verarbeitet werden können und dass die Wahl des Trägerfluids flexibler gestaltet werden kann. Es werden zunächst Elektroden auf Basis des Lösungsmittels DMAc hergestellt, die funktionelle Tinte wird durch Zugabe von Ethylcellulose stabilisiert. Hierzu wird die Ethylcellulose

¹Sigma Aldrich, $D_{50} = 20$ nm

zunächst für 5 min durch Ultraschalldispargierung in dem Trägerfluid gelöst, anschließend werden die Partikel für weitere 5 min in der Lösung mittels Ultraschall dispergiert. Der Feststoffgehalt beträgt 2,5 Gew.-%, der Anteil des Stabilisators 5 Gew.-%. Die funktionelle Tinte wird auf FTO-beschichtetes Kalk-Natron-Glas gedruckt, die Substrate werden zuvor mit Isopropanol in einem Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit destilliertem Wasser gespült. Im nächsten Schritt werden die gedruckten Elektroden für 6 Stunden bei 300 °C gesintert, um die Reste des Trägerfluids und des Additivs zu entfernen. Die Schichtdicke nach dem Sintern wird mit einem Laserscanningmikroskop¹ bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 5.6 ist eine unter den beschriebenen Randbedingungen hergestellte Elektrode dargestellt.

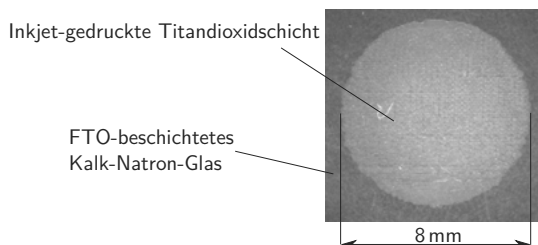


Abbildung 5.6: Inkjet-gedruckte Photoelektrode auf Basis von Titandioxid

Es kann eine homogene, kreisförmige Photoelektrode gedruckt werden. Die Elektrodenfläche beträgt 0,5 cm². Die Schichthöhe wird zu ca. 300 nm bestimmt. Mit dem zuvor beschriebenen Charakterisierungsverfahren wird eine Photostromdichte von 0,089 mA/cm² bei einem Potential von 1,23 V vs. NHE bestimmt. In der Literatur finden sich zahlreiche Studien, welche die Herstellung von Photoelektroden auf Basis von Titandioxid beschreiben. In [Salvador, 1985] wird eine Photostromdichte von 0,042 mA/cm² bei 0,76 V vs. NHE gemessen, in [Khan et al., 2002] ein Wert von 0,5 mA/cm² bei 0,26 V vs. NHE angegeben. Die Photostromdichten der im Inkjet-Verfahren hergestellten TiO₂-Elektroden liegen also in derselben Größenordnung wie die in der Literatur angegebenen, mit anderen Verfahren hergestellten Elektroden.

5.3.2 Trägerfluid als höherviskoses binäres Gemisch

Experimentalteil

Es wird untersucht, ob eine Verbesserung der Aktivität erreicht werden kann, wenn auf das stabilisierende Additiv verzichtet wird. Zu diesem Zweck wird ein binäres Lösungsmittelgemisch

¹Keyence VK-X200 3D-Laserscanningmikroskop

aus 50 Gew.-% DMAc 50 Gew.-% und PEN verwendet. Das Lösungsmittel PEN besitzt eine wesentlich höhere Viskosität, so dass die Druckbarkeit gewährleistet und die Sedimentation reduziert werden kann. Der Feststoffgehalt beträgt nun 5 Gew.-%. Der Durchmesser der Elektroden beträgt 18 mm, dies ergibt eine Fläche von $2,54 \text{ cm}^2$. Die Elektroden werden unter den gleichen Bedingungen wie zuvor nachbehandelt. Die Schichtdicke wird mit einem Laserscanningmikroskop gemessen. Mit der im ersten Abschnitt dieses Kapitels beschriebenen Versuchsanordnung wird der Photostrom der Elektroden gemessen, als Elektrolyt dient eine 0,5 M Lösung H_2SO_4 .

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 5.7 sind der gemessene Photo- und Dunkelstrom zweier gleichartiger Elektroden über der Zellenspannung aufgetragen [Treekamol, 2014].

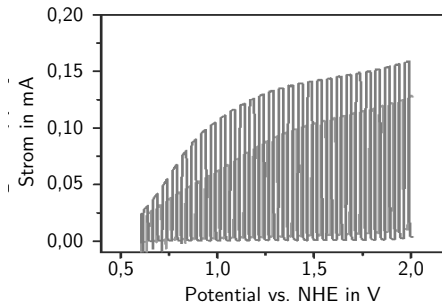


Abbildung 5.7: Photoströme über der Potentialdifferenz von Inkjet-gedruckten Titandioxid-Elektroden, Herstellung der Tinte ohne stabilisierendes Additiv

Der Dunkelstrom ist für beide Elektroden gering. Die Photoströme liegen in derselben Größenordnung, eine Umrechnung auf die Elektrodenfläche ergibt Photostromdichten von $0,051 \text{ mA/cm}^2$ bei 1,23 V vs. NHE bzw. $0,035 \text{ mA/cm}^2$ bei 1,23 V. Mögliche Ursachen für die Differenz der Photostromdichten bestehen in einer zufälligen Veränderung der aufgetragenen Materialmenge im Verlaufe des Druckprozesses oder in Nebeneffekten, die aufgrund der hier vergleichsweise geringen Schichtdicke von ca. 100 nm auftreten. Diese geringere Dicke resultiert aus der im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Elektroden geringeren aufgetragenen Materialmenge. Die Aktivität der Elektroden ist hier geringer im Vergleich zu den im vorherigen Abschnitt vorgestellten Elektroden.

5.3.3 Herstellung durch mehrschichtigen Druck

Experimentalteil

In einem weiteren Experiment wird ermittelt, ob die Aktivität durch eine höhere Schichtdicke gesteigert werden kann. Dazu wird unter anderem ein zweilagiger Druck mit geringerem Feststoffgehalt durchgeführt. Trägerfluid ist DMAc, der Anteil an stabilisierendem Additiv

Ethylcellulose beträgt 5 Gew.-%. Der Feststoffgehalt beträgt 5 Gew.-% für den einlagigen und 2,5 Gew.-% für den zweilagigen Druck. Substrat- und Nachbehandlung der Elektroden werden gewählt wie in den zuvor beschriebenen Versuchen. Es werden die Photoströme der in den vorangegangenen Abschnitten vermessenen Elektroden über der Schichthöhe und der Materialmenge aufgetragen. Letztere kann über die Anzahl der verdruckten Tropfen, das Tropfenvolumen und den Feststoffgehalt ungefähr berechnet werden.

Ergebnisse und Diskussion

Es werden Photoelektroden mit einem Durchmesser von 18 mm hergestellt. Die Höhe der Elektroden wird mit 700 nm für die einlagigen Elektroden sowie 800 nm für die zweilagigen Elektroden bestimmt. Es wird für beide Herstellungsarten der Photostrom über der Zellenspannung bestimmt. Bei einem Potential von 1,23 V vs. NHE findet sich für eine einlagige Elektrode eine Photostromdichte von $0,18 \text{ mA/cm}^2$, für eine zweilagige Elektrode eine Photostromdichte von $0,12 \text{ mA/cm}^2$. Es wird vermutet, dass hier durch die Zersetzung des Additivs bevorzugt Risse an der Kontaktstelle der beiden Schichten auftreten, so dass der Ladungsträgertransport insgesamt verschlechtert wird. Eine Abhilfe könnte hier ein Zwischenschritt schaffen.

Zum Vergleich mit einem anderen physikalischen Herstellungsverfahren werden Elektroden gleicher Höhe mittels des Spin-Coating-Verfahrens mit einer ähnlichen Dispersion hergestellt. Der gemessene Photostrom über dem Zellenpotential ist für eine einlagig gedruckte Elektrode sowie für mittels Spin-Coating hergestellte Elektroden in Abbildung 5.8 dargestellt [Treckamol, 2014].

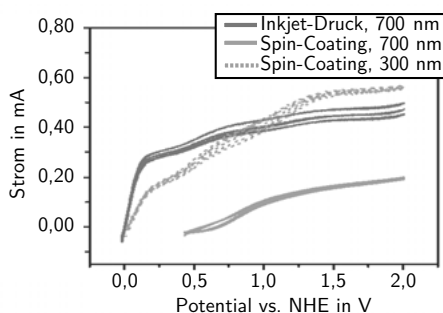


Abbildung 5.8: Photoströme über der Potentialdifferenz von Inkjet-gedruckten und im Spin-Coating-Verfahren hergestellten Titandioxid-Elektroden

In der Abbildung sind für jede der drei vermessenen Elektroden mehrere Messzyklen dargestellt. Der Photostrom der Inkjet-gedruckten Probe ist durchweg größer als die im Spin-Coating-Verfahren hergestellte Probe gleicher Schichthöhe. Die Spin-Coating-Probe mit geringerer Schichthöhe zeigt hingegen höhere Photoströme bei Zellenspannungen größer 1 V vs. NHE. Die resultierenden Diagramme bezüglich der Abhängigkeit von Schichthöhe und Materialmenge sind in Abbildung 5.9 gezeigt.

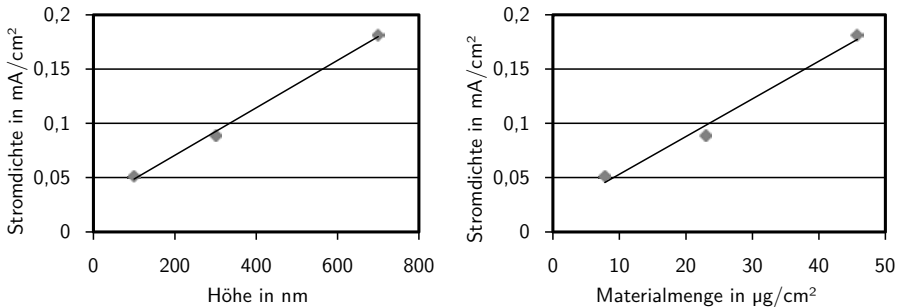


Abbildung 5.9: Photostromdichten von Inkjet-gedruckten Titandioxid-Elektroden in Abhängigkeit von der Schichthöhe (links) und von der Materialmenge (rechts)

Die gemessene Photostromdichte steigt nahezu linear mit der Schichthöhe an. Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke würde ab einem gewissen Punkt zu verstärkter Rekombination der generierten Ladungsträger führen, so dass die Stromdichte nicht weiter ansteigen würde. Anhand von Versuchsergebnissen mit dem Spin-Coating-Verfahren wird vermutet, dass das Maximum zwischen 600 und 1000 nm liegt [Treckamol, 2014]. Die Photostromdichte steigt nahezu linear mit der aufgetragenen Materialmenge an. In der Konsequenz bedeutet dies, dass unterschiedliche Partikelarten oder Herstellungsverfahren nur dann sinnvoll verglichen werden können, wenn den Experimenten die gleiche aufgebrauchte Materialmenge zugrunde liegt.

5.3.4 Photoaktive Schicht auf Titansubstrat

Es werden photoaktive Schichten auf Basis einer Titandioxid-Tinte auf Titansubstrate gedruckt. Bei dieser Art von Photoelektrode ist nicht nur die aufgetragene Schicht sondern auch das Substrat selbst photoaktiv, da sich hier stets eine dünne Oxidschicht auf der Oberfläche bildet. Gleichzeitig wirkt diese Oxidschicht jedoch einem guten elektrischen Kontakt zwischen der aufgetragenen Schicht und dem leitfähigen Titan entgegen.

Experimentalteil

Der Feststoffgehalt der funktionellen Tinte beträgt 5Gew.-%, zur Stabilisierung werden 2Gew.-% Ethylcellulose beigegeben. Die funktionelle Tinte wird direkt aus dem Pulver hergestellt. Es werden sowohl Substrate, die zuvor poliert werden als auch Substrate, die nicht poliert werden verwendet. Für die gedruckten Photoelektroden werden verschiedene Nachbehandlungstemperaturen gewählt. Die Schichthöhe wird mit einem Laserscanningmikroskop gemessen, zudem wird mit einem Rasterelektronenmikroskop ein Bild eines Querschliffs einer Probe aufgenommen. Es werden das Verhalten einer bei 300 °C wärmebehandelten und einer nicht nachbehandelten Elektrode untersucht. Hierzu werden mit der beschriebenen Messanordnung die Photoströme in Abhängigkeit von der Zellenspannung gemessen. Als Elektrolyt wird eine 0,5 M Lösung H_2SO_4 verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Auf Titansubstrate gedruckte Spots sind in Abbildung 5.10 dargestellt.

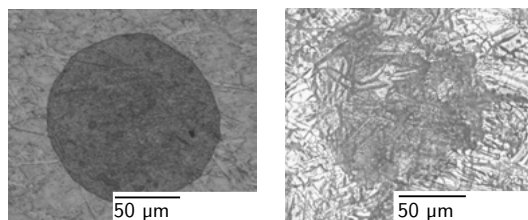


Abbildung 5.10: Inkjet-gedruckte Spots auf Titan-Substrat; links: poliertes Substrat; rechts: nicht vorbehandeltes Substrat

Der Durchmesser der gezeigten Spots ist mit ca. $110\text{ }\mu\text{m}$ für beide Substrate nahezu gleich. Daraus lässt sich ableiten, dass ein ähnliches Benetzungsverhalten vorliegt, die Oberflächenenergie durch die Polierung entsprechend nicht signifikant beeinflusst wird. Aufgrund der geringeren Oberflächenrauheit des polierten Substrates bildet sich hier ein etwas homogenerer Spot aus. Der Querschnitt einer für 4 h bei $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesinterten Elektrode unter Verwendung eines polierten Substrates ist in Abbildung 5.11 dargestellt [Treekamol, 2015].

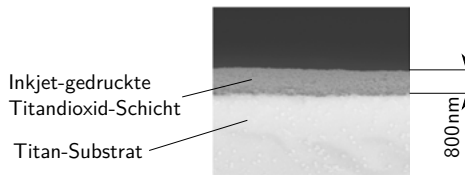


Abbildung 5.11: Querschnitt einer Inkjet-gedruckten Titandioxid-Photoelektrode, Substrat Titan

Es können auf beide Substrate kreisförmige Titandioxidschichten im Inkjet-Verfahren gedruckt werden. Der Durchmesser der gedruckten photoaktiven Schicht beträgt 18 mm . Es ergibt sich eine Dicke von ca. 800 nm . Schichthöhe und Verteilung des Materials erscheinen relativ homogen über die gesamte Querschnittsfläche zu sein. Beispielhaft sind in Abbildung 5.12 die Ergebnisse der Photostrommessungen für Elektroden mit polierten Substraten gezeigt, zudem ist der Photostrom einer Elektrode mit unpoliertem Substrat gezeigt [Treekamol, 2015].

Bei $1,23\text{ V}$ vs. NHE ergeben sich für die polierten Substrate Photostromdichten von $0,15$ für die gesinterte bzw. $0,019\text{ mA/cm}^2$ für die ungesinterte Elektrode. Die Aktivität der gesinterten Elektrode ist damit ca. um den Faktor acht größer als die Aktivität der ungesinterten Probe. Als Grund hierfür wird vermutet, dass der elektrische Kontakt zwischen gedruckter Schicht und Substrat durch die Wärmebehandlung stark verbessert wird. Zudem dürften Reste von Trägerfluid und Additiv einem effektiven Ladungsträger-Transport in der Elektrode entgegenwirken. Der Photostrom über der Zellenspannung für eine Elektrode mit unpoliertem Substrat verläuft

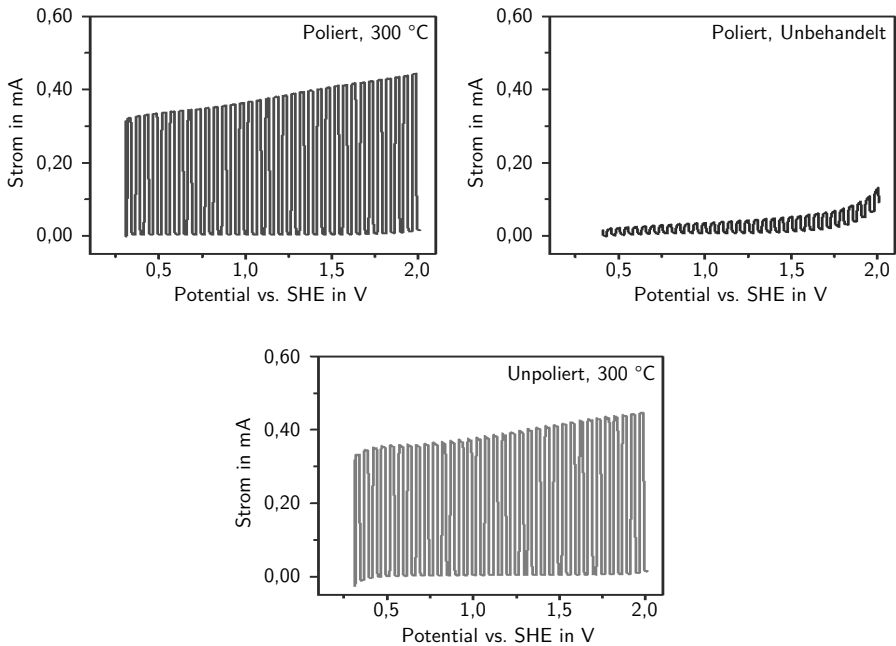


Abbildung 5.12: Photoströme von Inkjet-gedruckten Titandioxid-Elektroden mit polierten und unpolierten Titan-Substraten in Abhängigkeit von der Vor- und der Nachbehandlung

ähnlich wie bei der Elektrode mit poliertem Substrat, es ergibt sich eine Photostromdichte von $0,16 \text{ mA/cm}^2$ bei $1,23 \text{ V vs. NHE}$. Damit zeigt sich, dass das Polieren des Substrates bei Anwendung des Inkjet-Verfahrens keinen Einfluss auf die Kontaktierung zwischen der gedruckten Schicht und dem Substrat besitzt.

Es wird untersucht, welchen Einfluss eine weitere Erhöhung der Nachbehandlungstemperatur hat. Hierzu werden Elektroden mit polierten Substraten unter den gleichen Bedingungen wie zuvor im Inkjet-Verfahren hergestellt. Abbildung 5.13 zeigt Aufnahmen sowie Photoströme über der Potentialdifferenz von Elektroden, die für 4 h bei 300 bzw. bei 450°C gesintert wurden [Treckamol, 2015].

Die bei höheren Temperaturen wärmebehandelten Elektroden weisen einen deutlich reduzierten Photostrom auf. Als Grund hierfür kann eine vergrößerte Oxidschicht auf der Substratoberfläche festgestellt werden, welche einem effizienten Kontakt zwischen gedruckter Schicht und leitfähigem Substrat entgegenwirkt. Deutlich wird dies im rechten Bild, bei der bei 450°C nachbehandelten Elektrode ist die Oxidschicht bereits mit bloßem Auge erkennbar, während das Substrat links noch die ursprüngliche Färbung besitzt.

Zum Vergleich mit anderen Herstellungsverfahren werden Messergebnisse für TiO_2/Ti -

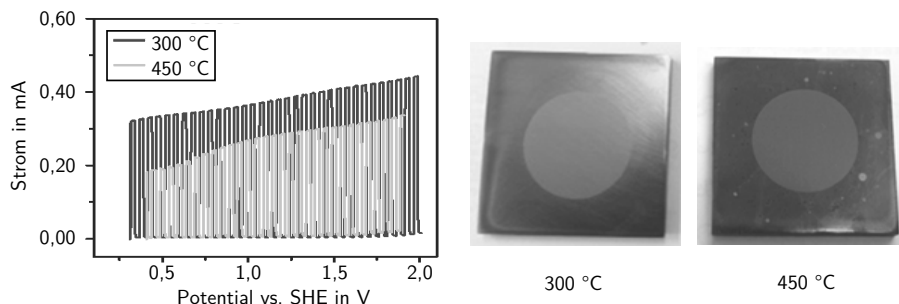


Abbildung 5.13: Inkjet-gedruckten Titandioxid-Elektroden mit polierten Titan-Substraten in Abhängigkeit von der Nachbehandlung; links: Photoströme über Potentialdifferenz; rechts: Elektroden nach dem Sintern

Elektroden aus [Gutzmann, 2014] herangezogen. Für eine im Doctor-Blade-Verfahren hergestellte Beschichtung wird am Helmholtz-Zentrum eine Photostromdichte von ca. $0,05 \text{ mA/cm}^2$ bei $1,23 \text{ V}$ vs. NHE gemessen, dies ist ca. ein Drittel des Wertes der im Inkjet-Verfahren hergestellten Proben. Mit dem Verfahren des Kaltgasspritzens werden Elektroden hergestellt, die Photostromdichten im Bereich $0,33 \text{ mA/cm}^2$ aufweisen. Grund für den hohen Photostrom bei diesem Verfahren ist eine gute Kontaktierung zwischen aufgetragener Schicht und Substrat, welche aus der höheren Auftreffgeschwindigkeit des Materials im Beschichtungsprozess resultiert. Ein Vergleich mit dem vorangegangenen Abschnitt zeigt, dass im Inkjet-Verfahren auf FTO-beschichteten Substraten im Vergleich zu Titan-Substraten bei gleicher Schichtdicke etwas höhere Photostromdichten erzielt werden können.

Es zeigt sich, dass die Herstellung von ebenen, homogenen Photoelektroden auf Basis von Titandioxid erfolgreich umgesetzt werden kann. Die erzielten Aktivitäten liegen im selben Bereich, der in der Literatur für andere Herstellungsverfahren beschrieben wird. Referenzproben, die mit dem Spin-Coating-Verfahren und der Doctor-Blade-Methode hergestellt werden, weisen signifikant geringere Aktivitäten auf.

5.4 Photoelektroden auf Basis von oberflächenmodifizierten Partikeln

Experimentaltteil

Es werden Photoelektroden auf Basis oberflächenmodifizierter Titandioxid-Partikel im Tintenstrahlverfahren hergestellt. Die Oberflächenmodifizierung der Partikel erfolgt am Helmholtz-Zentrum Geesthacht durch Frau Dr. Yaowapa Treekamol entsprechend dem in Kapitel 3 beschriebenen Vorgehen. Die Partikel werden im nächsten Schritt zu einer funktionellen Tinte weiterverarbeitet. Es werden Tinten mit einem Feststoffgehalt von 2,5 und 5 Gew.-% hergestellt.

Der Anteil an stabilisierendem Additiv beträgt 5 Gew.-%. Als Trägerfluid wird das Lösungsmittel DMAc gewählt. Die funktionelle Tinte wird auf FTO-beschichtetes Kalk-Natron-Glas gedruckt. Anschließend werden die Elektroden bei 300 °C für 6 h in Luftatmosphäre gesintert. Es wird die Schichthöhe der Elektroden bestimmt und es wird der Photostrom unter den bereits beschriebenen Bedingungen gemessen.

Ergebnisse und Diskussion

Die funktionellen Partikel können erfolgreich verdrukt werden, wie auch für die unbehandelten Partikel lassen sich kreisförmige Elektroden mit einer Fläche von 0,5 bzw. 2,54 cm² herstellen. Die Schichthöhe entspricht der mit dem jeweiligen Feststoffgehalt bei unbehandelten Partikeln festgestellten Höhe von ca. 300 bzw. 700 nm. In Abbildung 5.14 sind die Ergebnisse der Photostrommessungen der Elektroden auf Basis oberflächenmodifizierter Partikel den Ergebnissen für Elektroden auf Basis unbehandelter Partikel vergleichend gegenübergestellt [Treckamol, 2015].

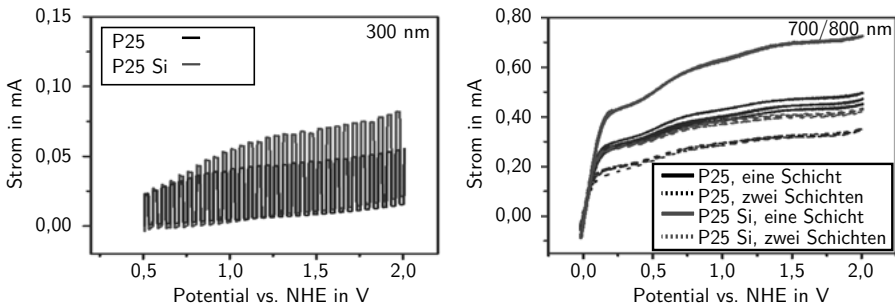


Abbildung 5.14: Inkjet-gedruckten Titandioxid-Elektroden; „Si“ kennzeichnet oberflächenmodifizierte Partikel; links: Schichthöhe 300 nm, Fläche 0,5 cm²; rechts: Schichthöhe 700 bzw. 800 nm, Fläche 2,54 cm²

Für die 300 nm dicke Schicht findet man, dass der Photostrom der Elektrode auf Basis funktionalisierter Partikel über den gesamten Messbereich einen höheren Wert im Vergleich zum Photostrom der Elektrode auf Basis unbehandelter Partikel besitzt. Bei 1,23 V vs. NHE stellt sich eine Stromdichte von 0,127 mA/cm² ein. Dies ist ca. 1,4-fache des Wertes, der mit unbehandelten Partikeln erreicht wird. Auch für die 700 bzw. 800 nm dicke Schicht weist die Elektrode auf Basis funktionalisierter Partikel den höheren Photostrom auf. Für die 700 nm dicke einlagige Elektrode wird bei 1,23 V vs. NHE ein Wert von 0,263 mA/cm² gemessen, dies entspricht wiederum etwa dem 1,4-fachen des Wertes der mit der Elektrode auf Basis unbehandelter Partikel gemessen wurde.

Mit oberflächenmodifizierten Partikeln lassen sich im Inkjet-Verfahren signifikant höhere Aktivitäten erzielen. Als Ursache für die erhöhten Photoströme unter Verwendung oberflächenmodifizierter Partikel wird vermutet, dass eine verbesserte Anhaftung der Schicht an das leitfähige

Substrat vorliegt und auf diese Weise ein verbesserter elektrischer Kontakt zwischen photoaktiver Schicht und Substrat erreicht wird. Die funktionellen Oberflächengruppen dienen dann als Haftvermittler.

6 Tintenstrahl Druck von strukturierten Photoelektroden

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Experimente bezüglich der Herstellung von strukturierten Photoelektroden vorgestellt. Für diese Versuche wird auf die experimentellen Grundlagen zurückgegriffen, die bereits in Kapitel 5 erläutert wurden. Daneben werden auf Basis der Ergebnisse der Kapitel 3 und 4 verschiedene Prozessmodifikationen hinsichtlich der Zusammensetzung des Trägerfluids und des Druckvorgangs untersucht, die in diesem Kapitel vorgestellt werden. Zuvor wird das Potential zur Erhöhung der Oberfläche bei der verwendeten Methode zur Strukturierung unter den Randbedingungen des verwendeten Drucksystems analysiert.

6.1 Potential zur Erhöhung der freien Oberfläche

Werden der Druckprozess und die Formulierung der funktioionellen Tinte derart ausgeführt, dass die katalytisch aktive Schicht der tintenstrahlgedruckten Elektrode aus einzelnen, oberflächenstrukturierten Spots besteht, lässt sich im Vergleich zu einer ebenen Elektrode eine Erhöhung der Oberfläche und damit potentiell ein höherer Lichteinfang realisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Möglichkeit der Formgebung der einzelnen Spots über den Coffee-Ring-Effect untersucht. Die aktive Schicht ist in diesem Fall aus einzelnen, kraterförmigen Spots aufgebaut wie es in Abbildung 6.1 gezeigt ist.

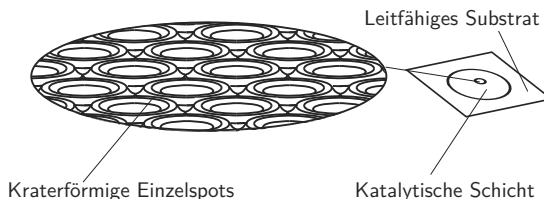


Abbildung 6.1: Mikrostrukturierte Spots, kraterartige Formgebung durch Coffee-Ring-Effect

Es wird das Potential zur Erhöhung der Oberfläche in Abhängigkeit von der Ausprägung des einzelnen Spots berechnet. Dazu werden unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Kapitel 4 zunächst Grundannahmen bezüglich der Ausbildung des Rings getroffen. Aus Abbildung 4.7 wird als Anhaltswert für die Breite des Rings ein Wert von $0,2R_{\text{Spot}}$ entnommen. Für einen Spot mit stark ausgeprägtem Coffee-Ring-Effect lässt sich aus den im Anhang B gezeigten

Halbprofilen für die Höhe des Rings ein Wert des 6-fachen der Höhe der Grundfläche entnehmen. Das geometrische Modell wird vereinfacht durch die Zusammensetzung zweier Kegelstümpfe gebildet, dies ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

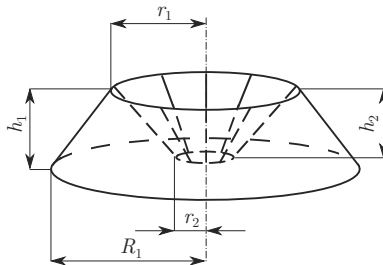


Abbildung 6.2: Geometrisches Modell eines durch den Coffee-Ring-Effect strukturierten Spots

Mit den erläuterten Annahmen bezüglich der Ausprägung des Rings und den Bezeichnungen in der Abbildung ergeben sich $r_2 = 0,8R_1$ sowie $h_2 = (5/6)h_1$. Weiterhin wird angenommen dass die maximale Höhe in der Mitte des Rings liegt, entsprechend gilt $r_1 = 0,5(R_1 + r_2)$. Die Oberfläche des strukturierten Spots ergibt sich somit durch die Addition der Mantelflächen der beiden Kegelstümpfe und der Grundfläche in der Mitte zu

$$A_{\text{strukturiert}} = \pi \left((R_1 + r_1) \sqrt{h_1^2 + (R_1 - r_1)^2} + (r_1 + r_2) \sqrt{h_2^2 + (r_1 - r_2)^2} + r_2^2 \right). \quad (6.1)$$

Dieser Wert wird bezogen auf die Oberfläche des ebenen Spots mit gleichem Radius, diese ergibt sich zu $A_{\text{eben}} = \pi R_1^2$. Zur Berechnung der Erhöhung der Oberfläche werden nun der Spotradius, in dem Modell der Parameter R_1 sowie die Höhe des Rings, in dem Modell der Parameter h_1 variiert, während der jeweils andere Parameter konstant gehalten wird. Als konstanter Radius wird ein Wert von $40\mu\text{m}$, als konstante Höhe ein Wert von $2\mu\text{m}$ gewählt. In den nächsten Abschnitten wird gezeigt, dass diese Werte mit dem hier verwendeten Drucksystem praktisch realisiert werden können. In Abbildung 6.3 ist die Erhöhung der Oberfläche in Abhängigkeit von den Parametern Höhe und Radius gezeigt.

Es zeigt sich, dass mit den Werten von $R_1 = 40\mu\text{m}$ sowie $h_1 = 2\mu\text{m}$ lediglich eine Erhöhung der Oberfläche um 3,5 % bezogen auf den ebenen Spot erreicht wird. Gelingt es jedoch, kleinere Radien sowie größere Ringhöhen zu realisieren, so steigt der erreichte Wert rasch an, mit dem in dieser Arbeit verwendeten Drucksystem wäre eine Erhöhung der Oberfläche von 10 bis 20 % zu erwarten.

6.2 Systematische Auswahl geeigneter Trägerfluide

Für den Tintenstrahl Druck der beschriebenen strukturierten Photoelektroden werden Systematiken zur Auswahl der Trägerfluide entwickelt. Es werden zwei verschiedene Ansätze zur Auswahl geeigneter Trägerfluide verfolgt, die im Folgenden vorgestellt werden.

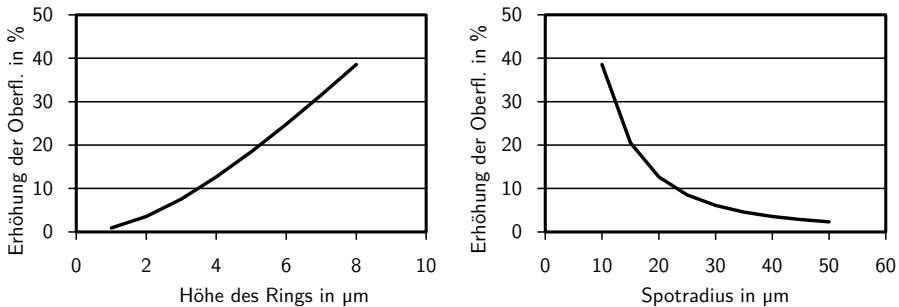


Abbildung 6.3: Erhöhung der Oberfläche durch kraterförmig strukturierte Spots; links: In Abhängigkeit von der Höhe des Rings, Spotradius 40 µm; rechts: In Abhängigkeit vom Spotradius, Höhe des Rings 2 µm

6.2.1 Berechnung über die Festlegung der gewünschten Stoffeigenschaften

Aus den in Abbildung 6.3 dargestellten Ergebnissen lassen sich Parameter bezüglich der Formgebung der Einzelspots ableiten, mit denen die Erfüllung der Aufgabenstellung möglich erscheint. Um eine Erhöhung der Oberfläche der Elektrode zu erreichen, ist es das Ziel, Spots mit einem möglichst stark ausgeprägten Coffee-Ring-Effect und einem möglichst geringen Durchmesser herzustellen.

Um im ersten Schritt geeignete Stoffeigenschaften festzulegen, wird dabei auf die Ergebnisse der Kapitel 3 und 4 zurückgegriffen. Bei binären Gemischen stellt sich ein starker CRE ein, wenn das Gemisch einen hohen Dampfdruck oder eine lediglich gering ausgeprägte Marangoni-Konvektion besitzt. Eine gering ausgeprägte Marangoni-Konvektion geht jedoch häufig unter anderem mit einer hohen Viskosität einher, diese schränkt die Verdrukbarkeit der Tinte ein so dass ein Zielkonflikt entsteht. Es wird deshalb als Anforderung ein hoher Dampfdruck formuliert. Aus Abbildung 4.14 findet man, dass bei geringen Feststoff- und Additivgehalten und einer Substrattemperatur von 80 °C ab einem bezogenen Dampfdruck von $p_{\text{Gem}}^* \approx 0,1$ die Ausbildung eines stark ausgeprägten CRE zu erwarten ist. Bezüglich der Verringerung des Spotdurchmessers folgt aus Kapitel 3, dass eine möglichst hohe Oberflächenspannung gewählt werden sollte, um eine geringe Benetzung des Substrates zu erreichen. Aus Abbildung 3.24 findet man, dass auf FTO-beschichtetem Kalk-Natron-Glas ein Fluid mit einer Oberflächenspannung $> 40 \text{ mN/m}$ unabhängig vom polaren und dispersiven Anteil einen Kontaktwinkel von mindestens 30° bildet und somit nach Abbildung 3.22 eine Spreitung von maximal $\beta_{\text{eq}} = 2$ zu erwarten ist. Die genannten Werte für Dampfdruck und Oberflächenspannung werden als Mindestanforderung für das Trägerfluid festgelegt.

Im zweiten Schritt werden alle möglichen binären Gemische, die diese Anforderungen erfüllen, mit einer graphischen Methode bestimmt. Hierzu wird unter Verwendung der Stoffkenndaten aus Anhang A der bezogene Dampfdruck von organischen Lösungsmitteln über deren Oberflächenspannung aufgetragen. Trägt man die zuvor festgelegten Grenzen hinsichtlich der Oberflächenspannung und des Dampfdrucks in dasselbe Diagramm ein, wird dieses in vier Quadranten

unterteilt. Lediglich Trägerfluide im oberen rechten Quadranten besitzen Stoffeigenschaften, welche den zuvor festgelegten Mindestanforderungen entsprechen. Nimmt man an, dass sich die resultierenden Stoffeigenschaften des Gemisches entsprechend des in Kapitel 4 vorgestellten linearen Ansatzes einstellen, lassen sich alle möglichen Zustände eines binären Gemisches in dem Diagramm ablesen, in dem die beiden Punkte, welche den Reinstoffen entsprechen, mit einer Gerade verbunden werden. Ein entsprechendes Diagramm, dass auf 10 im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Lösungsmitteln basiert, ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

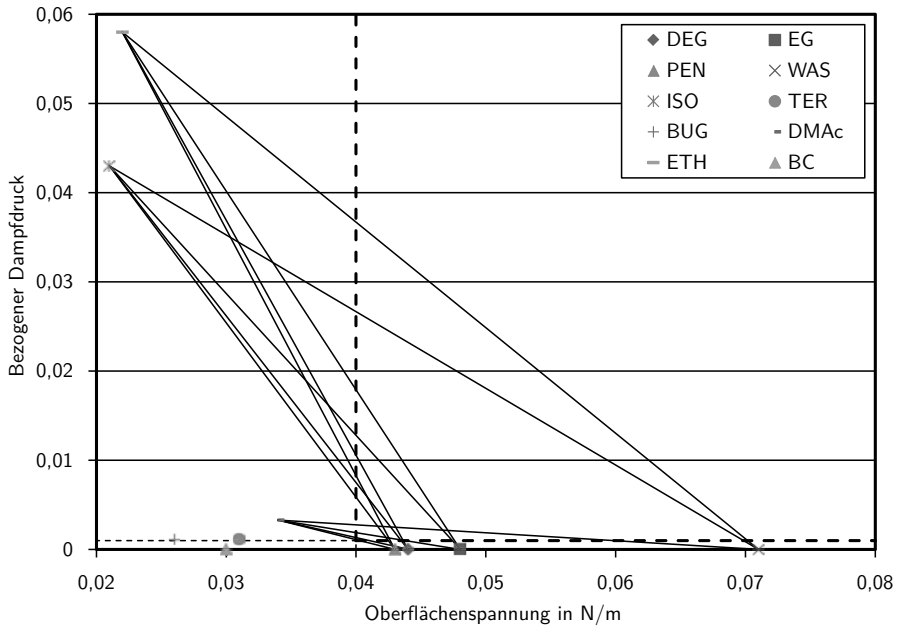


Abbildung 6.4: Graphische Ermittlung von binären Lösungsmittelgemischen mit gewünschtem Benetzungs- und inneren Strömungsverhalten; fette gestrichelte Linie: Zielquadrant

Die 12 in dem Diagramm gezeigten Geraden entsprechen den möglichen Zuständen binärer Gemische, welche bei geeigneter Zusammensetzung die geforderten Stoffeigenschaften besitzen. Hierbei handelt es sich stets um ein Gemisch aus einem Lösungsmittel mit hohem Dampfdruck, dies sind ETH, ISO sowie DMAc und einem Lösungsmittel mit hoher Oberflächenspannung, dies sind PEN, DEG, EG und WAS. Für die Lösungsmittel BC, TER und BUG besteht hingegen keine Möglichkeit, über ein binäres Gemisch einen Zustand in dem gewünschten Bereich zu erreichen. Der gewünschte Bereich ist durch den oberen rechten Quadranten begrenzt, die entsprechenden Mischungsverhältnisse können aus dem Diagramm abgelesen oder über eine einfache Rechnung ermittelt werden.

Im letzten Schritt wird die inverse Ohnesorgezahl nach Gleichung 3.11 verwendet, um die anhand der graphischen Methode gefundenen Gemische hinsichtlich ihrer Verdruckbarkeit bei

Raumtemperatur zu klassifizieren. Hierzu werden die Stoffeigenschaften der Gemisches mittels des linearen Ansatzes unter Berücksichtigung der Mischungsverhältnisse und der Stoffkennwerte nach Anhang A berechnet. Der Einfluss der Partikel auf Viskosität und Dichte wird aufgrund des geringen Feststoffgehaltes vernachlässigt, ein polymerisches Additiv wird nicht verwendet. Die in den folgenden Abschnitten beschriebene experimentelle Umsetzung wird zum großen Teil mit einem Monodispenser mit einem Düsendurchmesser von 50 µm durchgeführt, entsprechend beträgt die betrachtete charakteristische Länge 50 µm. Der Bereich möglicher Zusammensetzungen sowie die Ergebnisse der Druckbarkeitsberechnung sind in Tabelle 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.1: Lösungsmittelgemische mit geeigneten Eigenschaften für die Strukturierung mit Coffee-Ring-Effect, inverse Ohnesorgezahl bei Raumtemperatur

Komponente A	Komponente B	Anteil B, min	Anteil B, max	$Oh^{-1}(\text{min})$	$Oh^{-1}(\text{max})$
DMAc	PEN	0,67	0,69	0,60	0,58
DMAc	DEG	0,60	0,70	2,08	1,83
DMAc	EG	0,43	0,71	4,71	3,18
DMAc	WAS	0,17	0,69	46,8	55,3
ISO	PEN	0,87	0,97	0,46	0,55
ISO	DEG	0,83	0,97	1,52	1,40
ISO	EG	0,71	0,97	2,92	2,50
ISO	WAS	0,38	0,97	26,6	57,0
ETH	PEN	0,86	0,98	0,46	0,43
ETH	DEG	0,82	0,98	1,55	1,39
ETH	EG	0,70	0,98	3,01	2,49
ETH	WAS	0,37	0,98	39,9	58,8

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Kapitel 3 lassen sich lediglich für die drei Gemische, die das Lösungsmittel EG beinhalten sowie das Gemisch aus ISO und WAS Zusammensetzungen finden, die eine Verdruckbarkeit bei Raumtemperatur erwarten lassen. Es wird jedoch erwartet, dass durch die Beheizung der Düse auch diejenigen Gemische, die das Lösungsmittel DEG beinhalten, erfolgreich verdruckt werden können.

6.2.2 Heuristische Bestimmung geeigneter Zusammensetzungen

In einem zweiten Ansatz wird auf die Ergebnisse der Experimente zur Ausbildung einer Marangoni-Konvektion aus Kapitel 4 zurückgegriffen, um weitere für die Erfüllung der Aufgabenstellung geeignete Klassen von Trägerfluiden zu identifizieren. Im ersten Schritt werden dazu aus den photographischen Aufnahmen und Profilschnitten der Gemische aus Versuchsreihe 5 in Anhang B diejenigen Gemische bestimmt, mit denen ein so geringerer Spotdurchmesser erreicht wird, dass die Spreitung auf dem Substrat nicht mehr als $\beta_{eq} = 2$ beträgt. Für alle Gemische werden der bezogene Dampfdruck p_{Gem}^* und die Oberflächenspannung σ in ein Diagramm nach Art von Abbildung 6.4 eingetragen, wobei der Bereich, in dem die Fluide mit geringer Spreitung liegen gesondert hervorgehoben wird. Dies ist in Abbildung 6.5 gezeigt.

Die Ergebnisse legen nahe, dass ein geringer Durchmesser erreicht werden kann, wenn entweder

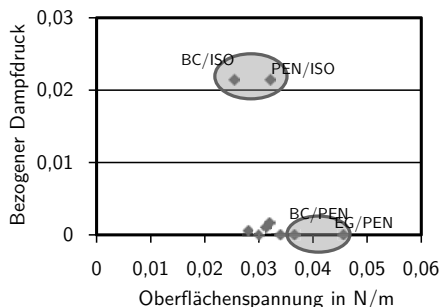


Abbildung 6.5: Bestimmung geeigneter Trägerfluide über einen heuristischen Ansatz; Fluide im markierten Bereich: Spreitungsfaktor $\beta_{eq} \leq 2$

eine hohe Oberflächenspannung oder ein hoher Dampfdruck vorliegt. Beide Mechanismen lassen sich unter Beachtung der Ergebnisse aus Kapitel 4 erklären.

Im zweiten Schritt wird anhand der Ergebnisse aus Kapitel 4 das Potential der gefundenen Gemische zur Ausbildung der Coffee-Ring Struktur betrachtet. Dieses ist tendenziell bei den Gemischen mit höherem Dampfdruck gegeben. Daneben rücken jedoch nun diejenigen Trägerfluide, die aus einem reinen Lösungsmittel mit einer hohen Oberflächenspannung bestehen in den Fokus, da diese aufgrund der im Vergleich zu Gemischen geringeren potentiellen Marangoni-Konvektion tendenziell eher zur Ausbildung des CRE neigen. Unter den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Stoffe sind dies PEN, DEG, EG und WAS.

Betrachtet man unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Kapitel 3 die Verdruckbarkeit dieser Stoffe, fallen PEN aufgrund der zu hohen und WAS aufgrund der zu geringen Viskosität weg. Die Lösungsmittel DEG und EG als Reinstoffe bieten sich hingegen als Trägerfluide für die vorliegende Aufgabenstellung an.

6.3 Modifikation des Druckprozesses

Um die im ersten Abschnitt dieses Kapitels beschriebenen mikrostrukturierten Photoelektroden herzustellen, wird der Druckprozess entsprechend den Ergebnissen aus Kapitel 4 angepasst. Dabei ist es zunächst das Ziel, die funktionelle Tinte derart zu verdrucken, dass die aktive Schicht nicht mehr in einer ebenen Fläche resultiert sondern aus einzelnen Spots aufgebaut wird. Weiterhin sollen es die Randbedingungen des Prozesses erlauben, eine möglichst hohe Oberfläche der aktiven Schicht zu erreichen.

6.3.1 Aufbau der aktiven Schicht durch einzelne Spots

Um die aktive Schicht aus Einzelspots aufzubauen, ist es zunächst notwendig, den Prozess derart zu modifizieren, dass keine Koaleszenz zwischen den einzelnen Spots auftritt. Hierzu

bieten sich prinzipiell drei Möglichkeiten an. Die erste Möglichkeit besteht darin, die Tropfenabsetzgeschwindigkeit zu verringern, so dass beim Auftreffen eines Tropfens auf dem Substrat der angrenzende, zuvor abgesetzte Tropfen bereits vollständig getrocknet ist. Nachteil hier ist eine deutliche Verringerung der Prozessgeschwindigkeit. Eine zweite Möglichkeit besteht darin die Substrattemperatur zu erhöhen um die Verdampfungszeit des abgesetzten Tropfens zu senken. Nachteil ist, dass dem ohnehin komplexen inneren Strömungsverhalten des trocknenden Tropfens auf dem Substrat eine weitere feste Randbedingung hinzugefügt wird. Experimente mit Spots auf Basis des Lösungsmittels BC zeigen, dass hier selbst eine sehr geringe Absetzgeschwindigkeit von 2/s sowie eine Substrattemperatur von 80 °C nicht ausreichen, um eine Verdampfung des Trägerfluids zu erreichen, bevor der subsequeute Tropfen auftritt. Die dritte Möglichkeit besteht darin, den Verfahrensweg des Druckkopfes bzw. des Substrattisches zu manipulieren. Dabei werden die Tropfen nun derart abgesetzt, dass die gedruckte Schicht insgesamt vier Mal überfahren wird. Pro Überfahrt wird jeder zweite Spot jeder zweiten Zeile gedruckt. Auf diese Weise berühren sich nacheinander abgesetzte Tropfen auf dem Substrat nicht und es tritt keine Koaleszenz auf, während weitere Randbedingungen sowie eine Verringerung der Prozessgeschwindigkeit vermieden werden. Dieses Vorgehen erscheint unter den genannten Bedingungen am vielversprechendsten und wird in den folgenden Experimenten angewendet.

Eine weitere notwendige Bedingung für die Herstellung der mikrostrukturierten Elektroden besteht darin, die abgesetzten Tropfen sehr genau auf dem Substrat zu positionieren. Einerseits betrifft dies die Genauigkeit der Positioniereinheit des Drucksystems. Der Hersteller des hier verwendeten Systems gibt für die Wiederholgenauigkeit eines bestimmten Bildpunktes einen Wert von $\pm 3 \mu\text{m}$ in beide Richtungen an [Waßmer, 2011], bei einem Spotdurchmesser von 60 bis 100 μm erscheint dieser Wert als ausreichend. Des Weiteren wird die Positionsgenauigkeit des Tropfens durch dessen Geschwindigkeit beeinflusst. Eine geringere Geschwindigkeit des Tropfens beim Austritt aus der Düse macht diesen anfälliger für eine Ablenkung durch äußere Störungen. Im Extremfall führt eine geringe kinetische Energie dazu, dass der Tropfen keinen geraden Weg zum Substrat nimmt sondern eine gekrümmte Flugbahn beschreibt. Die Tropfengeschwindigkeit kann über die Ansteuerungsspannung des Piezokristalls beeinflusst werden. In der Literatur findet man, dass höhere Spannungsamplituden in höheren Tropfengeschwindigkeiten resultieren, z.B. [Cibis, 2009]. Auch bietet es sich aus demselben Grund, den Abstand der Düse zum Substrat möglichst gering zu wählen. In den durchgeführten Experimenten wird ein Abstand von 1 mm gewählt.

Mit den genannten Prozessmodifikationen wird der Versuch unternommen, eine aus einzelnen Spots aufgebaute Schicht zu drucken. Ein beispielhaftes Ergebnis ist in Abbildung 6.6 dargestellt. In der Abbildung sind einzelne, deutlich voneinander abgegrenzte tintenstrahlgedruckte Spots zu erkennen. Die bei der ersten Überfahrt gedruckten Spots sind deutlich an der kreisrunden Form auszumachen. Es tritt keine Überlagerung der einzelnen Spots auf. Die Form der in den Überfahrten zwei bis vier abgesetzten Spots wird stattdessen durch den jeweils noch verfügbaren Platz auf dem Substrat bestimmt. Entsprechend sinkt der Durchmesser der gedruckten Spots von zunächst ca. 200 μm im ersten Durchgang auf schließlich ca. 100 μm im vierten Durchgang. Aufgrund der fehlenden Überlagerung der Spots verbleiben hier zudem Stellen auf dem Substrat unbedeckt.

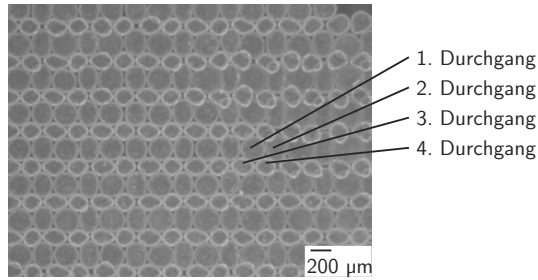


Abbildung 6.6: Tintenstrahldruckte Schicht aus einzelnen, mikrostrukturierten Spots

Mit einem Laserscanningmikroskop¹ wird die vertikale Struktur einer aus einzelnen, strukturierten Spots aufgebauten Schicht bestimmt und der Struktur einer ebenen Schicht gegenübergestellt. Die gemessenen Höhenprofile sind in Abbildung 6.7 dargestellt [Treekamol, 2015].

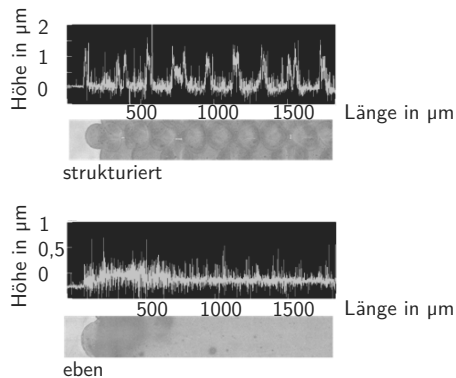


Abbildung 6.7: Höhenprofil einer Schicht aus einzelnen, mikrostrukturierten Spots (oben) und einer ebenen Schicht (unten)

Das Profil der ebenen Schicht weist zufällige Höhenunterschiede zwischen 0,1 und 0,5 µm auf. Diese werden als Grundrauigkeit der Oberfläche aufgefasst und resultieren vermutlich aus unregelmäßig verteilten Partikeln oder Partikelagglomeraten. Die strukturierte Schicht zeigt dagegen neben der Grundrauigkeit regelmäßige Höhendifferenzen zwischen 1 und 1,5 µm, welche aus der Überlagerung der Einzelspots und der Coffee-Ring-Struktur resultieren. Die Ergebnisse dieses Abschnittes zeigen insgesamt, dass die getroffenen Maßnahmen hinsichtlich des Druckprozesses grundsätzlich dazu geeignet sind, die gewünschten Strukturen herzustellen.

¹Keyence VK-X200 3D-Laserscanningmikroskop

6.3.2 Realisierung einer hohen Oberfläche

Um Spots mit einem geringen Durchmesser zu erzeugen, sind im Druckprozess Tropfen mit entsprechend geringen Volumina zu realisieren. Hierzu bietet es sich an, einen Druckkopf mit möglichst geringem Düsendurchmesser zu verwenden, in den durchgeführten Experimenten wird der kleinste vom Hersteller angebotene Durchmesser von $50\text{ }\mu\text{m}$ gewählt. Detaillierte Untersuchungen hinsichtlich der Abhängigkeit des resultierenden Tropfenvolumens von der Amplitude der Piezospannung und der Düsentemperatur finden sich für verschiedene Lösungsmittel in [Cibis, 2009]. Geringe Tropfenvolumina können entsprechend der genannten Quelle bei geringen Düsentemperaturen und geringen Ansteuerungsspannungen erzeugt werden. Neben einem möglichen Zielkonflikt hinsichtlich der Verdruckbarkeit ist entsprechend insbesondere ein Zielkonflikt hinsichtlich der Positioniergenauigkeit gegeben.

Weiterhin kann über die Beheizung des Substrates in den Prozess eingegriffen werden. Die Ergebnisse des Kapitels 4 legen nahe, dass für organische Trägerfluide in dem hier betrachteten Bereich höhere Substrattemperaturen aufgrund des Verdampfungsverhaltens der Spots geringere Durchmesser erwarten lassen. Höhere Substrattemperaturen befördern ebenfalls wie gezeigt die Ausbildung des Coffee-Ring-Effects und eignen sich daher in doppelter Hinsicht, um den Prozess entsprechend den Ergebnissen in Abbildung 6.3 zu modifizieren. In Abbildung 6.8 sind tintenstrahlgedruckte Spots mit einem Feststoffgehalt von 2,5 Gew.-% auf Basis von EG bzw. EG/ISO gezeigt, die unter den genannten Randbedingungen hergestellt werden. Die Substrattemperatur beträgt jeweils $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Ansteuerungsspannung 160 V (EG) bzw. 130 V (EG/ISO). Der Düsendurchmesser des Monodispensers beträgt $50\text{ }\mu\text{m}$.

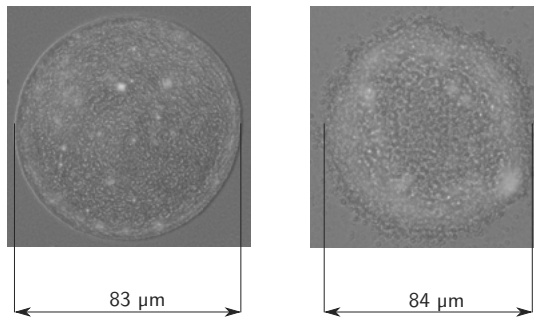


Abbildung 6.8: Tintenstrahlgedruckte Spots unter Verwendung der Prozessmodifikationen zur Reduzierung des Durchmessers; links: Trägerfluid 100 % EG; rechts: Trägerfluid 50 Gew.-% EG und 50 Gew.-% ISO

Die gedruckten Spots besitzen einen Durchmesser von 83 bzw. $84\text{ }\mu\text{m}$. Zudem ist in beiden Fällen eine deutliche Ablagerung der Partikel am Rand des Spots erkennbar, die Breite des Rings erscheint bei dem Spot auf Basis des Gemischs etwas größer. Durch die beschriebenen Prozessmodifikationen wird unter Verwendung der ermittelten geeigneten Trägerfluide im Vergleich zu den in Kapitel 4 gezeigten Spots eine Verringerung des Durchmessers um ca. 50 % erreicht.

6.4 Photoelektroden auf Basis von einzelnen strukturierten Spots

Es werden Photoelektroden auf Basis Coffee-Ring-strukturierter Spots im Inkjet-Verfahren hergestellt. In mehreren Versuchsreihen werden dabei Elektroden mit und ohne Überlagerung der einzelnen Spots gedruckt. Im Laufe der Versuchsreihen werden die in den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels vorgestellten Modifikationen in den Prozess eingebracht.

6.4.1 Freiliegende einzelne Spots

Experimentalteil

In einer ersten Versuchsreihe werden Elektroden hergestellt, die aufgrund der geringen Neigung zur Benetzung auf den bereits gedruckten Spots keine Überlagerung der Einzelspots aufweisen, wie es auch bei der in Abbildung 6.6 gezeigten Schicht zu sehen ist. Trägerfluid ist das Lösungsmittel BC, es werden Titandioxid-P25-Partikel mit einem Feststoffgehalt von 5 Gew.-% eingesetzt. Zur Stabilisierung der Tinte werden 2 Gew.-% Ethylcellulose zugesetzt. Die funktionelle Tinte wird über den Zwischenschritt einer hochviskosen Paste hergestellt.

Der Durchmesser der verwendeten Düse beträgt $70\text{ }\mu\text{m}$, die Substrattemperatur $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Schicht wird insgesamt vier Mal überfahren, um Koaleszenz der Einzeltropfen zu vermeiden. Als Referenz wird mit derselben Tinte eine ebene Elektrode mit gleicher Materialmenge hergestellt. Hierbei wird die gedruckte Schicht nur einmal überfahren, so dass aneinander grenzende Spots direkt nacheinander auf dem Substrat abgesetzt werden und Koaleszenz zwischen den Einzeltropfen auftritt.

Ergebnisse und Diskussion

Eine digitalmikroskopische Fotografie einer oberflächenstrukturierten Elektrode sowie ein vergrößerter Ausschnitt der Einzelspots sind in Abbildung 6.9 gezeigt.

Da keine Überlagerung der Einzelspots auftritt, verbleiben unbedeckte Stellen auf dem Substrat. Die einzelnen Spots weisen noch einen vergleichsweise großen Durchmesser um $200\text{ }\mu\text{m}$ auf. Die Charakterisierung zeigt, dass die strukturierte Elektrode deutlich geringere Photoströme aufweist als die ebene Elektrode. Bei $1,23\text{ V}$ wird für die strukturierte Elektrode lediglich 80 % des Photostromes der Referenzelektrode gemessen. Es wird vermutet, dass die Oberfläche der Elektrode durch die Leerstellen stärker verringert wird, als diese durch die mögliche Vergrößerung der Oberfläche durch die Strukturierung erhöht wird. Die unbedeckten Stellen könnten sich ebenfalls ungünstig auf den Ladungsträgertransport in der Elektrode auswirken, weitere Nebeneffekte, die aus den Leerstellen resultieren, können nicht ausgeschlossen werden.

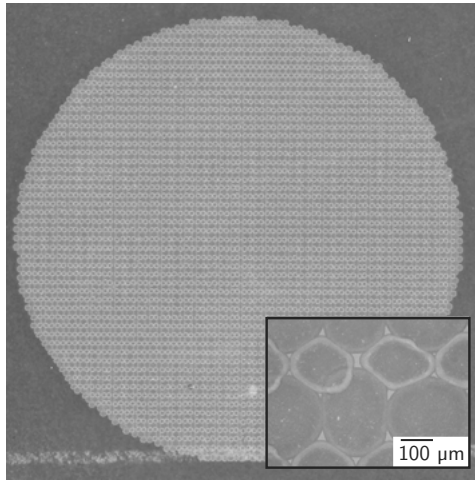


Abbildung 6.9: Tintenstrahlgedruckte Elektrode auf Basis einzelner, strukturierter Spots ohne Überlagerung, Durchmesser 18 mm und vergrößerter Ausschnitt

6.4.2 Überlagerung der einzelnen Spots

Experimentalteil

Für zwei Versuchsreihen werden die in den beiden vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Modifikationen hinsichtlich des Druckprozesses und des Trägerfluids angewendet. Es wird nun eine Düse mit einem Durchmesser von $50\text{ }\mu\text{m}$ verwendet, die Ansteuerungsspannung wird jeweils derart optimiert, dass in Vorversuchen die geringstmögliche Spannungsamplitude, die gerade noch die Erzeugung stabiler Tropfen erlaubt, ermittelt wird. Der Tropfen- und Linienabstand auf dem Substrat wird auf $0,8D_{\text{Spot}}$ bzw. $0,6D_{\text{Spot}}$ festgelegt.

In der ersten Versuchsreihe wird entsprechend den Ergebnissen hinsichtlich der Wahl des Trägerfluids ein binäres Gemisch aus 50 Gew.-% EG und 50 Gew.-% DMAc ohne stabilisierendes Additiv verwendet. In der zweiten Versuchsreihe wird als Trägerfluid das Lösungsmittel EG als Reinstoff eingesetzt. Der Feststoffgehalt der Titandioxid-P25-Partikel beträgt 2,5 Gew.-%. Die funktionelle Tinte wird direkt durch Dispergierung des Pulvers in dem Trägerfluid hergestellt. Als Referenz werden unter Verwendung der jeweils gleichen Tinte ebene Elektroden unter Ausnutzung der Koaleszenz der Einzelspots hergestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Es zeigt sich, dass das binäre Gemisch hinsichtlich der Absetzgenauigkeit der Spots ein ungünstiges Verhalten aufweist. Entsprechend weist die hergestellte Elektrode unbedeckte Stellen

sowie z.T. eine übermäßig starke Überlagerung der Einzelspots auf. Für die auf Basis des Lösungsmittel EG gedruckte Elektrode ergibt sich ein Optimum hinsichtlich der Amplitude der Ansteuerungsspannung bei ca. 160 V. Das Verhalten bzgl. der Absetzgenauigkeit stellt sich hier günstiger dar, es können oberflächenstrukturierte Elektroden mit moderater Überlagerung der Einzelspots hergestellt werden, dies ist in Abbildung 6.10 gezeigt.

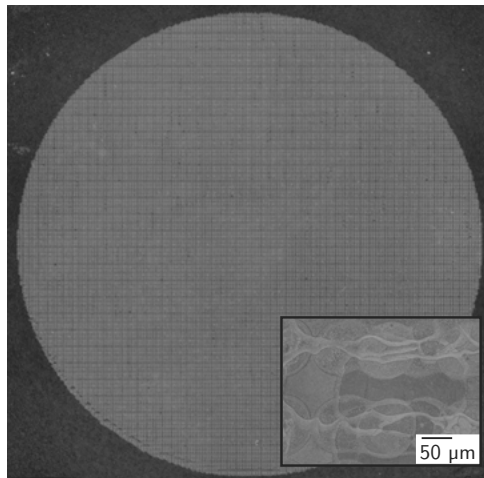


Abbildung 6.10: Tintenstrahlgedruckte Elektrode auf Basis einzelner, strukturierter Spots mit Überlagerung, Durchmesser 18 mm und vergrößerter Ausschnitt

Es sind einzelne Spots mit stark ausgeprägtem Coffee-Ring-Effekt und einem Durchmesser von ca. $80\mu\text{m}$ erkennbar. Die in den Überfahrten drei und vier gedruckten Spots benetzen die bereits zuvor gedruckten Spots stark, so dass die entstehende CRE-Struktur einen Durchmesser zwischen 100 und $150\mu\text{m}$ annimmt und eine deutliche Überlagerung auftritt. Aufgrund der Optimierung der Tinte für den Druck von Einzelspots, gelingt es nicht mit der verwendeten Tinte eine völlig ebene Referenzelektrode zu fertigen: Wird eine moderate Substrattemperatur von 60°C gewählt, tritt aufgrund der erhöhten Verdampfungsgeschwindigkeit keine Koaleszenz zwischen den einzelnen Zeilen auf, es bildet sich eine linienartige Struktur aus. Wird die Substrattemperatur auf 45°C abgesenkt, verbinden sich die Einzellinien und es liegt vollständige Koaleszenz vor. Aufgrund der bei geringeren Substrattemperaturen geringeren Benetzungsneigung bilden sich hier jedoch einzelne, zufällig verteilte Leerstellen in der Schicht aus. Ausschnitte der Struktur der Referenzelektroden sind in Abbildung 6.11 gezeigt.

Die hergestellten Elektroden werden bei 300°C gesintert und anschließend entsprechend der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Messprozedur bezüglich des Photostroms vermessen. Die Ergebnisse der Charakterisierung sind in Abbildung 6.12 gezeigt [Treekamol, 2015].

Es zeigt sich, dass der gemessene Photostrom der oberflächenstrukturierten Elektrode größer als der Photostrom der beiden Referenzelektroden ist. Eine Umrechnung auf die Fläche ergibt für eine Zellenspannung von 1,23 V einen Wert von $0,211\text{ mA/cm}^2$ für die oberflächenstrukturierte

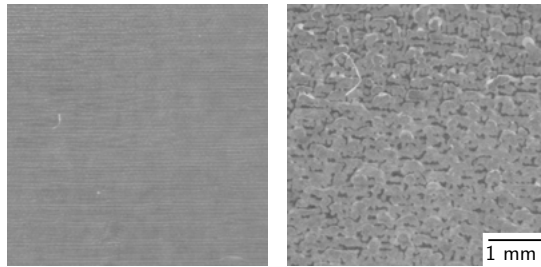


Abbildung 6.11: Ebene Referenzelektroden, links: Substrattemperatur 60 °C, Ausbildung einer linienartigen Struktur; rechts: Substrattemperatur 45 °C, Ausbildung unbedeckter Stellen

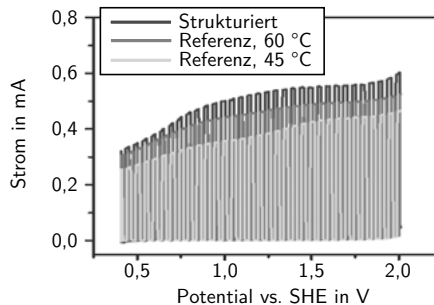


Abbildung 6.12: Photostrom über der Potentialdifferenz von Inkjet-gedruckten oberflächenstrukturierten Titandioxid-Elektroden und Referenzelektroden

Elektrode sowie $0,183 \text{ mA/cm}^2$ bzw. $0,152 \text{ mA/cm}^2$ für die beiden Referenzelektroden. Dies entspricht einer Erhöhung der Photostromdichte durch die Strukturierung von 38 bzw. 15%. Eine zweite Versuchsreihe, bei der mit derselben Tinte jeweils eine weitere Ausführung der drei vermessenen Elektroden hergestellt werden, zeigt dieselbe Tendenz, auch hier ist die über den Coffee-Ring-Effekt oberflächenstrukturierte Elektrode den Referenzelektroden hinsichtlich der gemessenen Aktivität überlegen, die Ergebnisse finden sich in Anhang B. Ein Vergleich mit den im vorherigen Abschnitt vermessenen Elektroden ist aufgrund der stark abweichenden eingesetzten Materialmenge nicht sinnvoll.

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Kapitel 3 und 4 Maßnahmen getroffen werden können, mit denen der Druckprozess und die Zusammensetzung der funktionellen Tinte derart modifiziert werden, dass Photoelektroden auf Basis einzelner, über den Coffee-Ring-Effekt strukturierter Spots hergestellt werden können. Es zeigt sich, dass im Falle einer Überlagerung der Einzelpots mit den oberflächenstrukturierten Elektroden Photostromdichten erzielt werden können, die um ca. 15 % höher sind als die Photostromdichten annähernd ebener Referenzelektroden auf Basis der gleichen Materialmenge. Es wird vermutet,

dass die Ursache hierfür darin liegt, dass sich durch eine Erhöhung der Oberfläche der Elektrode ein erhöhter Lichteinfang und damit einhergehend ein erhöhter Photostrom einstellt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Das Konzept der photoelektrochemischen Zelle stellt eine vielversprechende Alternative zur Nutzung des regenerativen Energieangebots durch Solarstrahlung dar. Dabei wird das eingefangene Sonnenlicht genutzt, um in einer Halbleiterelektrode freie Ladungsträger zu generieren, die für eine Katalysereaktion zur Verfügung stehen. Diese Katalysereaktion ermöglicht die phototriebene Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff. Der Wasserstoff wird gespeichert, über einen Transport kann auf diese Weise regenerative Solarenergie unabhängig vom Ort und von der Zeit der Energieumwandlung eingesetzt werden. Als Materialien für die photokatalytische Wasserspaltung können *earth-abundant materials* verwendet werden, dies sind Materialien, die in großer Menge auf der Erde vorhanden sind und entsprechend kostengünstig und nachhaltig für die Energiewandlung eingesetzt werden können.

Zur Herstellung der Elektroden kommen eine Reihe von chemischen und physikalischen Beschichtungsverfahren in Frage. Mit chemischen Verfahren können in der Forschung Wirkungsgrade in der Größenordnung von 10 % erzielt werden. Jedoch sind diese Verfahren kostenintensiv, so dass derzeit eine wirtschaftliche industrielle Fertigung der Elektroden auf Basis dieser Prozesse nicht sinnvoll erscheint. Physikalische Verfahren wie das Spin-Coating oder das Tauchbeschichten sind kostengünstiger zu realisieren, diese Verfahren sind jedoch weniger ingenieurmäßig. Eine Oberflächenstrukturierung der Elektrode, mit der günstigenfalls eine höhere photokatalytische Aktivität erreicht wird, ist mit diesen Verfahren nicht in Aussicht. Eine Alternative stellt hier der funktionelle Tintenstrahl Druck dar, der sowohl eine kostengünstige Beschichtung als auch eine gezielte Strukturierung der Beschichtung erlaubt.

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals die Herstellung von Photoelektroden für photoelektrochemische Zellen im Inkjet-Verfahren untersucht. Es wird gezeigt, dass ebene Elektroden hergestellt werden können, die im Vergleich zu mit etablierten physikalischen Beschichtungsverfahren hergestellten Elektroden gleichwertige oder bessere Aktivitäten besitzen. Einige Prozessbestandteile bergen dabei neue, von der Wissenschaft bislang noch nicht gelöste Herausforderungen. Diese Prozessbestandteile werden identifiziert, detailliert untersucht und es wird gezeigt, dass die jeweiligen Herausforderungen erfolgreich bewältigt werden können. Überdies wird ein Verfahren, das bislang für die Technologie funktioneller Tintenstrahl Druck eher randständige Bedeutung besitzt, erfolgreich eingesetzt um die Oberfläche von Elektroden gezielt zu strukturieren. Diese Arbeit stellt zudem die erste umfassende Untersuchung dar, welche die diesem Verfahren zugrunde liegenden Prozessmodifikationen beschreibt. Inkjet-gedruckte strukturierte Elektroden weisen eine höhere Photostromdichte auf, als ebene Referenzproben.

Die vorliegende Arbeit behandelt zunächst die Verdruckbarkeit von funktionellen Tinten. Dabei wird das dem Stand der Technik entsprechende Modell ausführlich theoretisch analysiert.

Die Grenzen der Anwendbarkeit dieses Modells werden ausführlich diskutiert, da diesbezüglich sowohl in der einschlägigen Literatur als auch in der ingenieurmäßigen Praxis des Öfteren fragwürdige Interpretationen zu finden sind. Hierzu wird auf die theoretische Analyse zurückgegriffen und es werden Druckbarkeitsversuche mit reinen Lösungsmitteln durchgeführt. Der Detaillierungsgrad des Modells kann durch die Herleitung zusätzlicher analytischer Zusammenhänge erhöht werden, so dass es nun erstmals möglich ist, Vorhersagen über die Verdruckbarkeit von Inkjet-Tinten in Abhängigkeit von deren Parametern Feststoffgehalt, Additivgehalt und Temperatur zu treffen. Unter Verwendung dieses Modells wird gezeigt, dass die in der Forschungsarbeit verwendeten Tinten erfolgreich über einen großen Parameterbereich verarbeitet werden können.

Den nächsten Themenkomplex stellt die Stabilität von funktionellen Inkjet-Tinten gegen Sedimentation und Koagulation dar. Es wird gezeigt, dass das Verfahren der photometrischen Sedimentationsanalyse unter den vorliegenden Randbedingungen mit gewissen Einschränkungen ein geeignetes Werkzeug ist, um die Stabilität der Tinten zu beurteilen. Weiterhin wird das Verfahren der impedanzbasierten Sedimentationsanalyse getestet. Es zeigt sich, dass mit diesem Verfahren die Stabilität der Tinte gegenüber chemischer Alterung klassifiziert werden kann, dies stellt eine neue, der Wissenschaft bislang unbekannte Anwendungsmöglichkeit dieses Verfahrens dar. Ein weiteres bestehendes Verfahren zur Klassifizierung der Stabilität kann mit Methoden der Bildverarbeitung weiter entwickelt werden. Das weiterentwickelte Verfahren besitzt das Potential, zügig eine quantitative Beurteilung der Sedimentationsstabilität zu erlauben. Es kann gezeigt werden, dass die zur Herstellung der Photoelektroden verwendeten Tinten sowohl polymerisch als auch z.T. elektrostatisch stabilisiert werden können.

Die Benetzung des Substrates ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn feine Strukturen hergestellt werden sollen. Die in dieser Arbeit zur Herstellung von Photoelektroden verwendeten Glassubstrate werden ausführlich hinsichtlich ihres Benetzungsverhaltens untersucht. Es zeigt sich, dass die leitfähige FTO-Beschichtung auf dem getesteten Glas lediglich einen geringen Einfluss auf das Benetzungsverhalten hat. Ein starker Einfluss ist jedoch in der Art des verwendeten Glases zu finden. Es wird des Weiteren gezeigt, dass der Kontaktwinkel zwischen Tinte und Substrat gesteuert werden kann, indem als Trägerfluid ein binäres Gemisch eingesetzt wird.

Im Rahmen der Herstellung von ebenen Photoelektroden soll der Einfluss der Schichtdicke auf die Leistung der Photoelektroden untersucht werden. Hinsichtlich der Prozessgestaltung wird hierzu gezeigt, dass die Schichtdicke gezielt über die Formulierung der funktionellen Tinte eingestellt werden kann. Dies ist insbesondere hinsichtlich der eingesetzten geringen Feststoffgehalte interessant, da bei den meisten wissenschaftlichen und industriellen Anwendungen des Tintenstrahldrucks wesentlich höhere Feststoffgehalte eingesetzt werden.

Oberflächenmodifizierte Partikel werden eingesetzt, um den Kontakt zwischen der Beschichtung und dem leitfähigen Substrat zu verbessern und so eine höhere Leistung der Photoelektroden zu befördern. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Oberflächenmodifizierung der Partikel auf die Rheologie der Tinte untersucht. Es zeigt sich, dass durch die Oberflächenmodifizierung eine starke Erhöhung der Viskosität sowie ein vergleichsweise höherer Speichermodul der Tinte induziert werden.

Der Ansatz zur Herstellung strukturierter Elektroden sieht die Formgebung durch den Druck einzelner Spots sowie durch Beeinflussung von deren innerem Strömungsverhalten während der Trocknung vor. Hierfür werden die Phänomene Coffee-Ring-Effect (CRE) und Marangoni-Konvektion in trocknenden Tintentropfen detailliert untersucht. Es wird gezeigt, dass die Ausbildung des CRE für Trägerfluide auf Basis reiner Lösungsmittel unter den hier vorherrschenden Randbedingungen von der Substrattemperatur abhängt, die Ausprägung des CRE wird quantitativ beschrieben. Für Tinten auf Basis binärer Gemische wird die Abhängigkeit der Ausprägung der Struktur von der Zusammensetzung des Gemischs und von der Substrattemperatur untersucht. Mögliche Mechanismen, die das beobachtete Verhalten erklären, werden ausführlich diskutiert. Anhand der gefundenen Mechanismen wird ein neues Modell entwickelt, welches das Potential besitzt, eine Vorhersage bezüglich der Ausbildung einer CRE-Struktur von Tinten auf Basis binärer Gemische zu erlauben. Im nächsten Schritt wird experimentell gezeigt, dass das entwickelte Modell unter den in dieser Arbeit gegebenen Randbedingungen in der Lage ist, das Verhalten korrekt vorherzusagen.

Als Zielsetzungen für die vorliegende Aufgabenstellung können eine Maximierung der Oberfläche der Elektrode sowie, für bestimmte Materialien, eine Minimierung der Schichtdicke identifiziert werden. Eine weitere Möglichkeit, in dem verwendeten Verfahren diesbezüglich Einfluss auf die resultierende Struktur zu nehmen, besteht in der Wahl des Spot- und Linienabstandes. Hierzu wird eine numerische Parameterstudie durchgeführt.

In Bezug auf den Sinterprozess werden die Leitfähigkeit dünner, poröser Hämatitschichten, die Abhängigkeit des Sinterfortschritts von der im Sinterprozess aufgetragenen Temperatur sowie die Anhaftung der gedruckten Schichten an die Substrate betrachtet. Es wird gezeigt, dass unter Laborbedingungen vermutlich Wasser in den gedruckten Hämatitschichten eingelagert wird. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache kann mit einer Sinterreihe gezeigt werden, dass bei Hämatitschichten in dem hier betrachteten Bereich erst bei Sintertemperaturen zwischen 650 und 900 °C eine Verringerung des Porenvolumens und eine Reduzierung der Schichtdicke erreicht wird. Mit Methoden der Bildverarbeitung wird eine Auswertungsmethode für ein bestehendes Verfahren zur Haftfestigkeitsprüfung entwickelt. Unter Anwendung des Verfahrens wird die Haftfestigkeit von Hämatitschichten auf Glassubstraten in Abhängigkeit von den Sinterparametern untersucht. Die Ergebnisse deuten an, dass eine erhöhte Sintertemperatur bis 500 °C zwar die Anhaftung der untersten Partikelschichten an das Substrat befördert, nicht jedoch den Zusammenhalt der Partikel innerhalb der Schicht.

Es werden ebene Photoelektroden im Inkjet-Verfahren hergestellt, wobei FTO-beschichtetes Kalk-Natron-Glas als Substrat dient. Elektroden auf Basis von Hämatit weisen lediglich geringe Aktivitäten auf. Mögliche Mechanismen werden diskutiert, verschiedene Möglichkeiten zur Modifikation des Prozesses werden überprüft. Trotzdem gelingt es nicht, Elektroden herzustellen, die Aktivitäten der gleichen Größenordnung aufweisen wie Elektroden, welche mit anderen Verfahren gefertigt werden. Inkjet-gedruckte Elektroden auf Basis von Titandioxid weisen Photostromdichten von der Größenordnung auf, die auch in der Literatur genannt wird. Elektroden, die aus mehreren Einzelschichten zusammengesetzt werden, weisen geringere Aktivitäten als Elektroden auf, welche mit der gleichen Materialmenge in einer Schicht hergestellt werden. Die Inkjet-gedruckten Elektroden weisen signifikant höhere Photostromdichten als im Spin-Coating-Verfahren hergestellte Referenzproben derselben Schichthöhe auf. Es zeigt sich

zudem, dass in dem Bereich der hergestellten Schichthöhen die Photostromdichte linear mit der aufgetragenen Materialmenge und damit auch linear mit der Schichtdicke ansteigt.

Weitere ebene Elektroden werden unter Verwendung von Titansubstraten gedruckt. Es zeigt sich hier, dass sich Photostromdichten von Elektroden auf Basis von polierten und auf Basis von nicht polierten Substraten nicht signifikant unterscheiden. Hinsichtlich der Nachbehandlung stellt sich eine Temperatur von 300 °C als geeignet dar. Die Elektroden weisen signifikant bessere Werte auf, als eine im Doctor-Blade-Verfahren hergestellte Referenzprobe.

Weiterhin können Photoelektroden auf Basis oberflächenmodifizierter Partikel hergestellt werden, wobei wiederum FTO-beschichtetes Kalk-Natron-Glas als Substrat dient. Hinsichtlich der Photostromdichte weisen die Elektroden auf Basis oberflächenmodifizierter Partikel wesentlich bessere Werte auf als die Elektroden auf Basis unbehandelter Partikel. Als Grund hierfür wird eine verbesserte Anbindung der oberflächenmodifizierten Partikel an das Substrat vermutet, so dass generierte Ladungsträger besser abgeleitet werden können.

Der Ansatz des Drucks gezielter Strukturen über den Coffee-Ring-Effect findet bislang noch keine Anwendung, in der wissenschaftlichen Literatur finden sich lediglich einige wenige Veröffentlichungen, die das Potential dieser Methode für bestimmte Anwendungen untersuchen. In dieser Arbeit wird zunächst das Potential für den vorliegenden Anwendungsfall der Strukturierung der Oberfläche von Photoelektroden gezeigt. Darüber hinaus werden in dieser Arbeit Vorgehensweisen entwickelt, mit denen der Prozess hinsichtlich der Tintenformulierung und hinsichtlich des Drucks systematisch so modifiziert werden kann, dass eine gezielte Formgebung über den CRE möglich wird. Unter Anwendung der zuvor gefundenen Prozessmodifikationen gelingt es, Photoelektroden auf Basis einzelner, durch den CRE strukturierter Spots im Inkjet-Verfahren herzustellen. Elektroden auf Basis von Einzelspots ohne Überlagerung weisen jedoch im Vergleich zu ebenen Elektroden geringere Photostromdichten auf. Überlagern sich jedoch die Einzelspots, können oberflächenstrukturierte Photoelektroden mit im Vergleich zu ebenen Elektroden höheren Aktivitäten hergestellt werden.

Ausblick

Für den Tintenstrahl Druck von Photoelektroden im industriellen Maßstab bleibt zu zeigen, dass der Prozess auf ein Drucksystem mit Multidüsendruckköpfen übertragen werden kann. Aufgrund der Erfahrung mit anderen Anwendungen wird vermutet, dass dies ohne größere Hindernisse umgesetzt werden kann. Auch der Nachbehandlungsprozess bleibt hierfür zu optimieren, es wird erwartet mit dem selektiven Sintern eventuell bessere Ergebnisse als auch eine höhere Prozessgeschwindigkeit erreichen zu können.

In Bezug auf das Material Eisenoxid bleibt weiterhin zu zeigen, dass eine Umsetzung der Katalysereaktion durch Inkjet-gedruckten Elektroden möglich ist. Hierzu ist zu empfehlen, andere Substrate zu testen, die weniger Einschränkungen bezüglich der Nachbehandlung besitzen. Mit Drucksystemen, die eine feinere Dosierung des Materials erlauben, können dünnere und dichter gepackte Schichten hergestellt werden. Auch die Untersuchung der Möglichkeit der Herstellung von Photoelektroden auf Basis anderer potentieller Photokatalysatoren wie z.B. Wolframtrioxid kann Inhalt zukünftiger Forschungsarbeiten sein.

Eine Vielzahl von Möglichkeiten bietet sich an, um die Herstellung von oberflächenstrukturierten Photoelektroden weiter zu verfolgen. Mit Systemen, die eine feinere Auflösung erlauben, kann das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren hinsichtlich der Ausbildung der Oberfläche verbessert werden. Auch andere Verfahren, die im Inkjet-Druck zur Verfügung stehen, können potentiell zur Strukturierung der Elektroden genutzt werden. Hier ist vor allem der dreidimensionale Druck zu nennen. In der Literatur findet man zahlreiche Veröffentlichungen, die für andere Anwendungen den quasi-dreidimensionalen Druck auch unter Verwendung funktionaler Partikeltinten zeigen. Erste Vorversuche im Rahmen dieses Forschungsprojekts zeigen, dass einfache Säulenstrukturen im Bereich geforderter Dicken gedruckt werden können.

Im nächsten Schritt könnten auch mehrere Materialien zur selben Zeit verdruckt werden, so dass Strukturen noch effizienter hinsichtlich der von der Photoelektrochemie geforderten materialspezifischen Randbedingungen gestaltet werden können. In der Zukunft besteht dann möglicherweise das Potential, durch den dreidimensionalen Druck unterschiedlicher Materialien zur selben Zeit die Strukturen von natürlichen, Photosynthese treibenden Organismen nachzubilden und auf diese Weise eine effiziente photokatalytische Wasserspaltung zu realisieren.

Neben der Verbesserung des Lichteinfangs durch Strukturierung der Oberfläche kann auch auf den Ladungsträgertransport in der Elektrode Einfluss genommen werden. Hierfür ist die Porosität der Schicht zu variieren. Eine generelle Möglichkeit besteht hierfür darin, die Partikelgrößenverteilung des eingesetzten Materials zu verändern. Im funktionellen Inkjetdruck besteht zudem die Möglichkeit, Opferpartikel bzw. Porogene einzusetzen und auf diese Weise gezielt die räumliche Verteilung der Porosität zu beeinflussen.

A Materialparameter

Die Kurzbezeichnung in der vorliegenden Schrift wurde an den Konventionen früherer Forschungsarbeiten am Institut für Automatisierungstechnik ausgerichtet. Wenn nicht anders vermerkt werden die Stoffdaten bei 20 °C angegeben und sind aus [Currle, 2010] entnommen.

Tabelle A.1: Bezeichnung der eingesetzten Trägerfluide

Bezeichnung	Summenformel	CAS-Nr.	Kurzbezeichnung
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	67-63-0	ISO
Butyldiglycol	C ₈ H ₁₈ O ₃	112-34-5	BC
Diethylen glycol	C ₄ H ₁₀ O ₃	111-46-6	DEG
Ethylene glycol	C ₂ H ₆ O ₂	107-21-1	EG
1,5-Pentandiol	C ₅ H ₁₂ O ₂	111-29-5	PEN
β – Terpeniol	C ₁₀ H ₁₈ O	8000-41-7	TER
Butylglycol	C ₆ H ₁₄ O ₂	111-76-2	BUG
Wasser	H ₂ O	7732-18-5	WAS
Dimethylacetamid	C ₄ H ₉ NO	127-19-5	DMAc
Ethanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5	ETH
Butyldiglycolacetat	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	124-17-4	BCA

Tabelle A.2: Stoffdaten der eingesetzten Trägerfluide bei 20 °C aus [Currle, 2010]

Fluid	Viskosität η in mPa s	Dichte ρ in kg/m ³	Oberflächenspg. σ in mN/m	Dampfdruck p in kPa
ISO ²	1,94 ¹	780	20,8 ¹	4,3
BC	6,5	953	30,0	0,002 ³
DEG	36	1118	44,0	0,0027 ²
EG	21	1113	48,0	0,007 ²
PEN ⁴	110,0	999 ¹	43,3 ⁵	0,001
TER	64,0	934	31,0	0,24
BUG	3,0	902	26,0	0,117
WAS ²	1,0	995 ¹	71,79 ¹	0,000 23 ⁴
DMAc ²	0,92 ¹	940 ¹	34,0	0,33
ETH ²	1,074	789	21,9 ¹	5,8
BCA	3,6	977	30	0,0053 ²

¹25 °C

²[U.S. National Library of Medicine, 2015]

³[BASF, 2015]

⁴[Ifa, 2015]

⁵[Krüss GmbH, 2015]

Der mittlere Partikeldurchmesser wird vom Hersteller angegeben. Die restlichen Stoffwerte werden bis auf die Werte für TiO₂ P25 und Ethylcellulose aus [IfA, 2015] entnommen, die Werte für TiO₂ P25 stammen aus [Sigma-Aldrich, 2016], die Werte für Ethylcellulose aus [DOW, 2005].

Tabelle A.3: Stoffwerte der Feststoffe und Additive

Material	Hersteller	Dichte ρ in kg/m ³	Partikeldurchm. D_{50} in nm	Molmasse M in g/mol	Schmelzpunkt T_S in °C
α -Fe ₂ O ₃	Iolitec	5240	35	159,70	1565
TiO ₂ P25	Sigma Aldrich	4260	20	79,86	1855
TiO ₂ -Anatas	Iolitec	3900	21	79,86	1855
Ethocell 7	DOW	1140			

B Messergebnisse

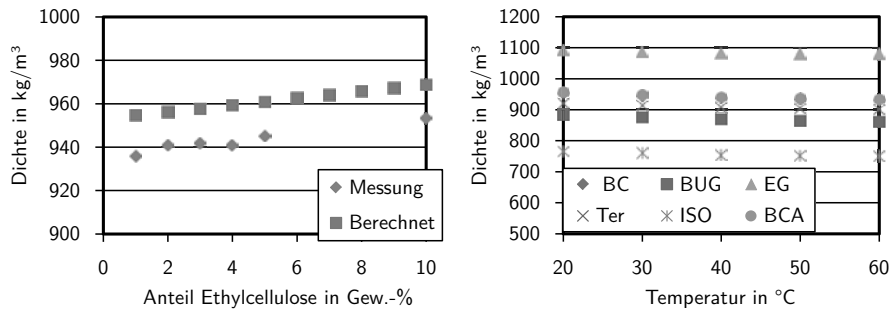


Abbildung B.1: Gemischdichte von Ethylcellulose DOW7/BC bei 20 °C, Temperaturabhängigkeit der Dichte von Lösungsmitteln

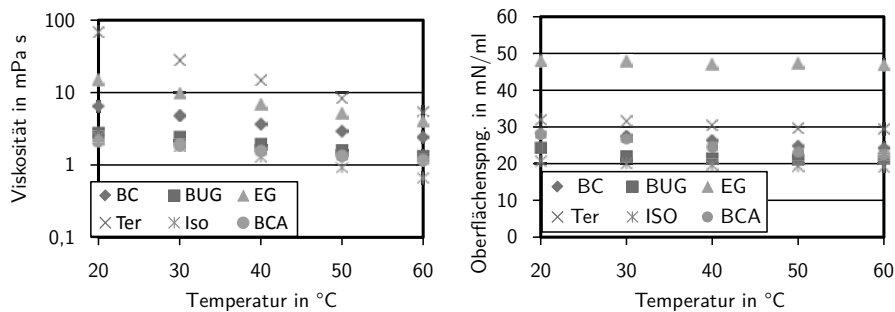


Abbildung B.2: Temperaturabhängige Messungen der Viskosität und Oberflächenspannung von Lösungsmitteln

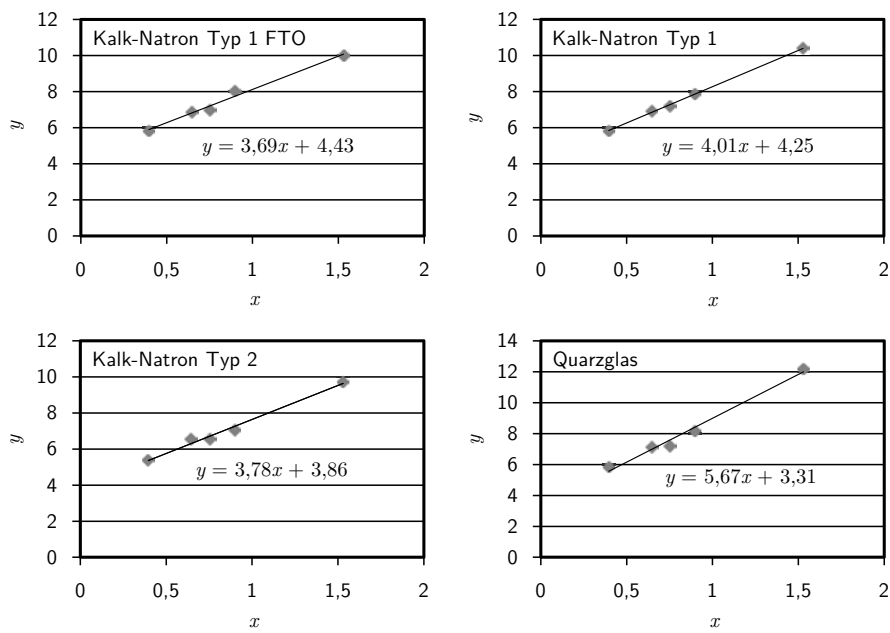


Abbildung B.3: Berechnung der Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Umgebung, Ausgleichsgeraden und berechnete Gleichungen, FTO-Kalk-Natron-Glas-1, Kalk-Natron-Glas-1, Kalk-Natron-Glas-2 und Quarzglas

Tabelle B.1: Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Umgebung für getestete Glassubstrate

Substrat	σ_S^P in mN/m	σ_S^D in mN/m	σ_S in mN/m
Kalk-Natron Typ 1 FTO	13,6	19,6	33,1
Kalk-Natron Typ 1	16,1	18,1	34,2
Kalk-Natron Typ 2	14,3	14,9	29,2
Quarzglas	32,1	10,9	43,1

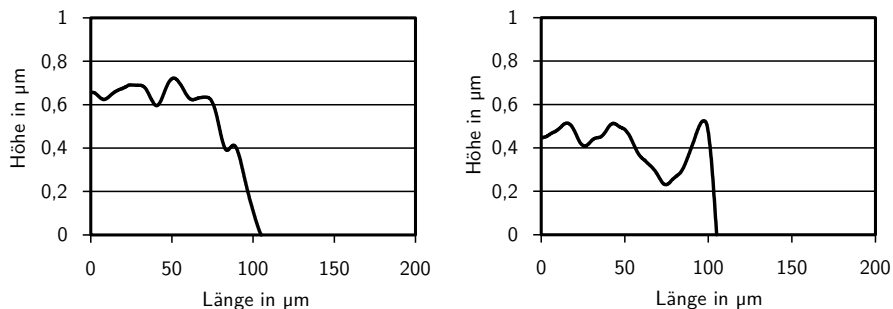


Abbildung B.4: Profile von Inkjet-gedruckten Spots auf Basis binärer Lösungsmittelgemische, von links nach rechts: BC/DEG 50:50, BC/DEG 70:30

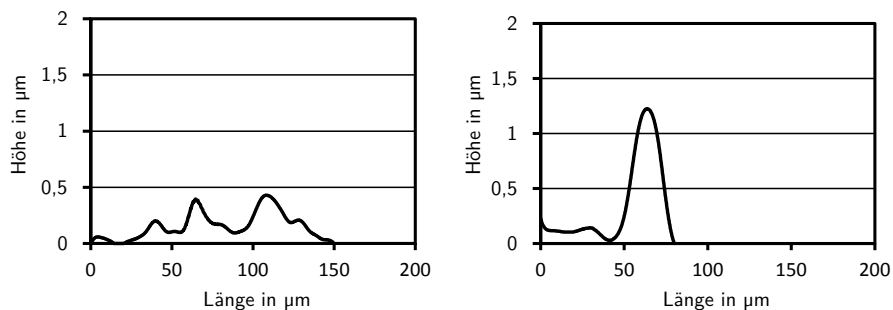


Abbildung B.5: Profile von Inkjet-gedruckten Spots auf Basis binärer Lösungsmittelgemische, von links nach rechts: BC/BUG 50:50, BC/ISO 50:50

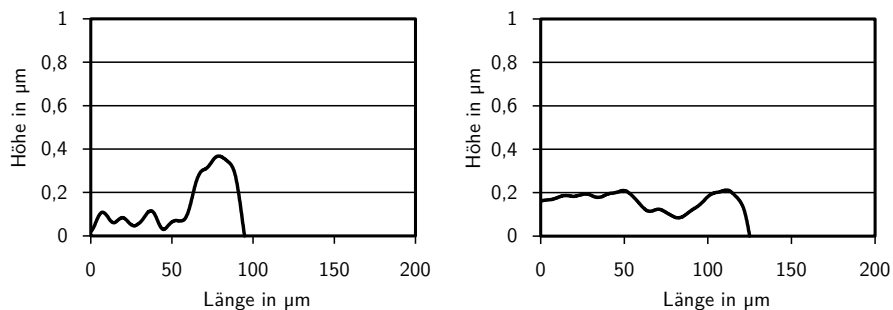


Abbildung B.6: Profile von Inkjet-gedruckten Spots auf Basis binärer Lösungsmittelgemische, von links nach rechts: BC/DMAc70:30, BC/DMAc 90:10

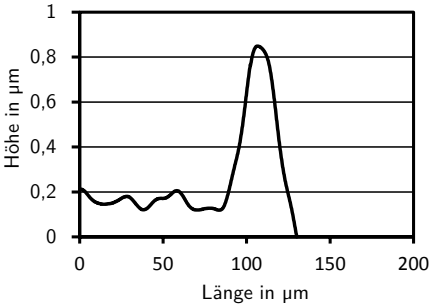


Abbildung B.7: Profil eines Inkjet-gedruckten Spots auf Basis des Lösungsmittels BC

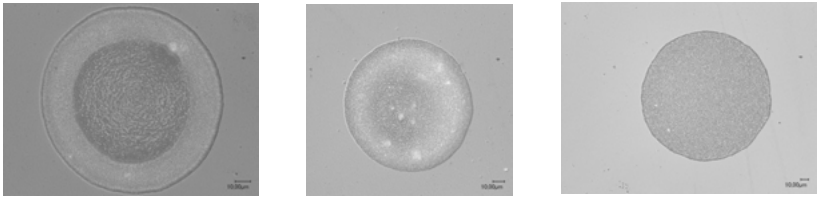


Abbildung B.8: Inkjet-gedruckte Spots auf Basis binärer Lösungsmittelgemische, v.l.n.r.: EG/PEN 50:50, ISO/PEN 50:50, PEN/BC 50:50

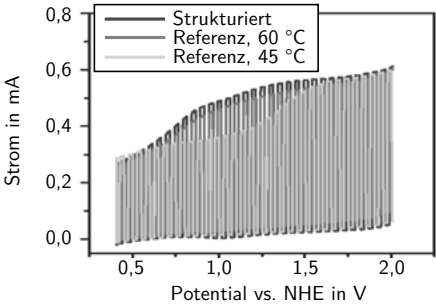


Abbildung B.9: Zweite Messreihe zur Bestimmung des Photostroms von oberflächenstrukturierten Photoelektroden [Treekamol, 2015]

C Herleitung der verwendeten theoretischen Modelle

Im Folgenden wird die Herleitung der Modelle gezeigt, die in der vorliegenden Arbeit verwendet werden und die dem Stand der Technik entsprechend das Verhalten von piezoelektrischen Inkjet-Systemen beschreiben. Aus Gründen der Konsistenz wird die Nomenklatur an einigen Stellen abweichend von den Quellen den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Bezeichnungen angepasst.

Modell zur Beschreibung der Fluidodynamik in einem Piezorohr nach [Dijksman, 1984]

Es wird ein System betrachtet, bei dem das Piezoelement direkt radial auf die Glaskapillare wirkt und so einen Druckstoß erzeugt. Es wird zunächst angenommen, dass der durch die Bewegung des Piezoelementes verursachte Druckstoß die Bewegung des Fluides lediglich in axialer Richtung beeinflusst, aufgrund des geringen Durchmessers in radialer Richtung hingegen vernachlässigbar ist. Das Modell hat entsprechend einen eindimensionalen Charakter. Weiterhin wird angenommen, dass die Strömungsgeschwindigkeit klein ist im Vergleich zu der hohen Beschleunigung des Fluides durch den Druckstoß. Aufgrund dieser Annahme können die konvektiven Terme der linken Seite aus Gleichung 3.1 vernachlässigt werden und die Bewegungsgleichung in z -Richtung lautet in Zylinderkoordinaten entsprechend

$$\rho_0 \frac{\partial v_z}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \eta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial v_z}{\partial r}. \quad (\text{C.1})$$

Diese Bewegungsgleichung wird über die kreisförmige Kanal-Querschnittsfläche integriert und durch πR^2 dividiert, so dass ein Ausdruck für die mittlere Geschwindigkeit entsteht:

$$\rho_0 \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial z} + 2\eta \frac{1}{R} \left. \frac{\partial v_z}{\partial r} \right|_{r=R}. \quad (\text{C.2})$$

Dabei ist

$$\bar{v}_z = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi r v_z dr. \quad (\text{C.3})$$

R ist der Radius des Kanals. Analog wird nach Gleichung 3.2 die Kontinuitäts-Gleichung für das System aufgestellt, über die Querschnittsfläche integriert und durch πR^2 dividiert, wobei

die Dichte hier nicht als zeitlich konstant angesehen werden kann:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + 2 \frac{\rho_0}{R} v_r \big|_{r=R} + \rho_0 \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} = 0. \quad (\text{C.4})$$

Zwischen der Änderung des Drucks und der Schallgeschwindigkeit besteht der Zusammenhang

$$c^2 = \frac{\partial p}{\partial \rho}. \quad (\text{C.5})$$

Gleichung C.5 sowie die Randbedingung für die Geschwindigkeit des Fluides in radialer Richtung an der Stelle $r = R$, welche sich aus der Bewegung des Piezoaktuators, dem Elastizitätsmodul des Kanals, der Wanddicke sowie dem Radius des Kanals ergibt, werden in Gleichung C.4 eingesetzt, es ergibt sich der Ausdruck

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial p}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} + 2 \frac{\rho_0}{R} \frac{df(t)}{dt} = 0 \quad (\text{C.6})$$

mit

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c^2} + 2 \frac{\rho_0}{R} \frac{(R + \frac{1}{2}h)^2}{Eh}. \quad (\text{C.7})$$

E ist der Elastizitätsmodul und h die Wandstärke des Kanals an der Stelle des Piezoaktuators. Die Funktion $f(t)$ beschreibt die Bewegung des Piezoaktuators und ist abhängig von dem angelegten Spannungssignal. Durch bilden der Ableitung $\partial^2 \bar{v}_z / \partial z \partial t$ und Einsetzen der Gleichung C.6 in Gleichung C.2 kann die mittlere Geschwindigkeit \bar{v}_z eliminiert werden und es ergeben sich inklusive Gleichung C.1 zwei Gleichungen, die das instationäre Verhalten eines Fluides in einem dünnen, länglichen, durch einen Piezoaktor bewegten Glaskanal beschreiben:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} + 2\eta \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} \bigg|_{r=R} \right) + 2 \frac{\rho_0}{R} \frac{d^2 f(t)}{dt^2} = 0, \quad (\text{C.8})$$

Der beschriebene Ansatz wird validiert indem die Tropfengeschwindigkeit eines dem Modell entsprechenden Inkjet-Systems in Abhängigkeit von der Ansteuerungs-Frequenz gemessen und mit den berechneten Werten verglichen wird. Für nähere Einzelheiten vgl. [Dijkman, 1984].

Modell zur Beschreibung der Fluidodynamik von freien Fluidoberflächen nach [Eggers und Dupont, 1994]

Zunächst werden die Navier-Stokes-Gleichungen in Zylinderkoordinaten transformiert. Durch die Transformation über die Differentialoperatoren ergeben sich im Vergleich zu Gleichung 3.1 weitere Terme, welche die Geschwindigkeit und deren Ableitung in radialer Richtung enthalten. Da Axialsymmetrie vorausgesetzt wird entfallen alle Terme, die Ableitungen von Geschwindigkeiten nach der φ -Koordinate enthalten sowie alle Beschleunigen und Kräfte in φ -Richtung. Es ergeben sich die transformierten Navier-Stokes-Gleichungen

$$\begin{aligned}\rho \left[\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right] &= -\frac{\partial p}{\partial r} + \eta \left[\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} + \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{1}{r} - \frac{v_r}{r^2} \right], \\ \rho \left[\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right] &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \eta \left[\frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \frac{1}{r} \right] - \rho g,\end{aligned}\quad (\text{C.9})$$

sowie die transformierte Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{v_r}{r} = 0. \quad (\text{C.10})$$

Es wird eine Funktion h sowie deren Ableitung nach z eingeführt, die die Kontur der freien Fluidoberfläche beschreibt:

$$\begin{aligned}h &= h(z, t), \\ 0 &\leq r \leq h, \\ h' &:= \frac{\partial h}{\partial z} = \frac{\Delta r(z_i, t)}{\Delta z(z_i, t)} \Big|_{z=z_i}.\end{aligned}\quad (\text{C.11})$$

Dies ist in Abbildung C.1 dargestellt. Die Vektoren $\mathbf{n}(z, t) = (n_r, n_z)$ und $\mathbf{h}'(z, t) = (h'_r, h'_z)$ sind Vektoren der Länge 1, welche die Ableitung der Funktion h nach z bzw. die zugehörige Normalenrichtung repräsentieren.

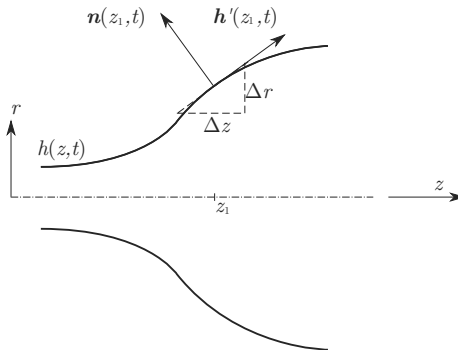


Abbildung C.1: Funktion zur Beschreibung der freien Fluidoberfläche

Für die Bewegung der Oberfläche muss dabei gelten:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + v_z h' = v_r \Big|_{r=h}. \quad (\text{C.12})$$

Im nächsten Schritt werden nun die Kräftebilanzen in Normalenrichtung und entlang der Fluidoberfläche aufgestellt. Es ergibt sich (vgl. Gleichung 3.4):

$$\begin{aligned} \mathbf{n}\boldsymbol{\tau}\mathbf{n}^T &= -\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \\ \mathbf{n}\boldsymbol{\tau}\mathbf{h}'^T &= 0 \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Da \mathbf{n} senkrecht auf \mathbf{h}' steht und beide Vektoren die Länge 1 besitzen, lässt sich \mathbf{n} durch \mathbf{h}' ersetzen, es gelten dabei folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} n_r^2 + n_z^2 &= h_r'^2 + h_z'^2 = 1 \\ (n_r, n_z) &= (-h_z', h_r'), \\ \frac{h_z'}{h_r'} &= h' \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

Setzt man dies in Gleichung C.13 ein und führt die entsprechende Vektormultiplikation durch erhält man für das Kräftegleichgewicht in Normalenrichtung

$$p - \frac{2\eta}{1+h'^2} \left[\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} h'^2 - \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) h' \right] = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \Big|_{r=h}, \quad (\text{C.15})$$

für das Kräftegleichgewicht entlang der Oberfläche

$$\frac{\eta}{1+h'^2} \left[2 \frac{\partial v_r}{\partial r} h' + \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) (1-h'^2) - 2 \left(\frac{\partial v_z}{\partial z} \right) h' \right] = 0 \Big|_{r=h}. \quad (\text{C.16})$$

Die Geschwindigkeit in z -Richtung wird durch eine Taylorreihen-Entwicklung nach der Variable r dargestellt:

$$v_z(z, r) = v_0 + v_2 r^2 + \dots \quad (\text{C.17})$$

Setzt man dies in Gleichung C.10 ein, so erhält man den zugehörigen Ausdruck für die Geschwindigkeit in radialer Richtung:

$$v_r(z, r) = -\frac{1}{2} v_0' r - \frac{1}{4} v_2' r^3 + \dots \quad (\text{C.18})$$

Der Index $'$ bedeutet dabei die Ableitung nach z . Für den Druck wird derselbe Ansatz gewählt:

$$p(z, r) = p_0 + p_2 r^2 + \dots \quad (\text{C.19})$$

Diese Taylor-Reihenentwicklungen werden nun in die zuvor ermittelten Gleichungen eingesetzt, wobei alle Terme die r in höherer Ordnung beinhalten vernachlässigt werden. Aus Gleichung C.9 ergibt sich:

$$\rho \left[\frac{\partial v_0}{\partial t} + v_0 v'_0 \right] = -p'_0 + \eta(4v_2 + v''_0) - \rho g, \quad (\text{C.20})$$

aus Gleichung C.15 wird

$$p_0 + \eta v'_0 = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (\text{C.21})$$

aus Gleichung C.16

$$-v'_0 h' + 2v_2 h - \frac{1}{2} v''_0 h - 2v'_0 h' = 0. \quad (\text{C.22})$$

Im nächsten Schritt werden nun Gleichungen C.21 und C.22 in Gleichung C.20 eingesetzt um p_0 und v_2 zu eliminieren:

$$\rho \left[\frac{\partial v_0}{\partial t} + v_0 v'_0 \right] = -\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)' + 3\eta \frac{(h^2 v'_0)'}{h^2} - \rho g. \quad (\text{C.23})$$

Wird der Index 0 weggelassen und der Beitrag der Oberflächenspannung zum Druck mit p bezeichnet, so ergibt sich schließlich folgender expliziter Ausdruck für die Geschwindigkeit:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -vv' - \frac{p'}{\rho} + 3\frac{\eta}{\rho} \frac{(h^2 v')'}{h^2} - g \quad (\text{C.24})$$

Durch Einsetzen der Taylorreihenentwicklung und Lösen der Gleichung C.12 ergibt sich für die Oberflächenfunktion direkt:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -vh' - \frac{1}{2}v'h. \quad (\text{C.25})$$

Damit liegt ein Ansatz vor, der die Geschwindigkeit an der Fluidoberfläche in Abhängigkeit von den Stoffeigenschaften und von der Ausbildung der Oberflächenkontur beschreibt. Für weitere Einzelheiten vgl. [Eggers und Dupont, 1994].

Literaturverzeichnis

- [Arrhenius, 1896] Arrhenius, S. A. (1896). On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground. *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 41:237–276.
- [Azizian und Hemmati, 2003] Azizian, S. und Hemmati, M. (2003). Surface Tension of Binary Mixtures of Ethanol + Ethylene Glycol from 20 to 50 °C. *J. Chem. Eng. Data*, 48:662–663.
- [Bao et al., 1999] Bao, Z., Rogers, J. A., und Katz, H. E. (1999). Printable organic and polymeric semiconducting materials and devices. *J. Mater. Chem.*, 9:1895–1904.
- [Bard, 1979] Bard, A. J. (1979). Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. *Journal of Photochemistry*, 10(1):59–75.
- [BASF, 2015] BASF (2015). *Alkohole und Lösemittel von BASF*. Homepage der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, <http://www.loesemittel.basf.com>, abgerufen im März 2015.
- [Becquerel, 1839] Becquerel, A. E. (1839). Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. *Comptes Rendus de L 'Academie des Sciences*, 9:145–149.
- [Beiss, 2013] Beiss, P. (2013). *Pulvermetallurgische Fertigungstechnik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [Bingham, 1922] Bingham, E. C. (1922). *Fluidity and Pasticity*. McGraw-Hill Book Company, New York.
- [Bloch, 1929] Bloch, F. (1929). Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, 52:555–600.
- [BMBF, 2014] BMBF (2014). *Technologies for Sustainability and Climate Protection*. Informationsbroschüre des Bundesministeriums für Bildung und Forschung, Bonn.
- [BMJ, 2009] BMJ (2009). *Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG)*. Bundesministerium der Justiz, Berlin.
- [BMWE, 2015] BMWE (2015). *Erneuerbare Energien auf einen Blick*. Homepage des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie, <http://www.bmwi.de/>, abgerufen im März 2015.
- [Bogy, 1979] Bogy, D. B. (1979). Drop Formation in a Circular Liquid Jet. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 11:207–228.
- [Bullett und Proser, 1972] Bullett, T. und Proser, J. (1972). The measurement of adhesion. *Progress in Organic Coatings*, 1:45–71.

- [Calvert, 2001] Calvert, P. (2001). Inkjet Printing for Materials and Devices. *Chem. Mater.*, 13:3299–3305.
- [Chapin et al., 1954] Chapin, D. M., Fuller, C., und Pearson, G. L. (1954). A New Silicon *p-n*-Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.*, 25(676):151–162.
- [Chen et al., 2009] Chen, F.-C., Lu, J.-P., und Huang, W.-K. (2009). Using Ink-Jet Printing and Coffee Ring Effect to Fabricate Refractive Microlens Arrays. *IEEE Photonics Technology Letters*, 21:648–650.
- [Chong et al., 1971] Chong, J. S., Christiansen, E., und Baer, A. D. (1971). Rheology of Concentrated Suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*, 15:2007–2021.
- [Cibis, 2009] Cibis, D. (2009). *Inkjet-Druckprozess zur Verarbeitung funktioneller Tinten*. Dissertation, Helmut-Schmidt-Universität, Hamburg.
- [Cibis und Krüger, 2005] Cibis, D. und Krüger, K. (2005). DoD-Printing of Conductive Silver Tracks. *1st International Conference on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies*, Baltimore, Maryland.
- [Clausius, 1885] Clausius, R. (1885). *Ueber die Energievorräthe der Natur und ihre Verwertung zum Nutzen der Menschheit*. Verlag von Max Cohen & Sohn, Bonn.
- [Coenen et al., 2015] Coenen, M. J., Slaats, T. M. W. L., Eggenhuisen, T. M., und Groen, P. (2015). Inkjet printing the three organic functional layers of two-colored organic light emitting diodes. *Thin Solid Films*, 583:194–200.
- [Collings et al., 1990] Collings, E. W., Markworth, A. J., McCoy, J. K., und Saunders, J. H. (1990). Splat-quench solidification of freely falling liquid-metal drops by impact on a planar substrate. *Journal of Material Science*, 25:3677–3682.
- [Costa et al., 2012] Costa, C., Pinheiro, C., Henriques, I., und Laia, C. A. T. (2012). Inkjet Printing of Sol-Gel Synthesized Hydrated Tungsten Oxide Nanoparticles for Flexible Electrochromic Devices. *Appl. Mater. Interfaces*, 4:1330–1340.
- [Curre, 2010] Curre, U. (2010). *Funktionelle Partikeltinten für den Druck von mikroelektronischen Strukturen*. Dissertation, Helmut-Schmidt-Universität, Hamburg.
- [Curre et al., 2009] Curre, U., Waßmer, M., Diel, W., und Krüger, K. (2009). Special Phenomena in Multilayer Deposition of Functional Particle Inks. *Proceedings of the Digital Fabrication and Digital Printing NIP25*, Louisville, Kentucky.
- [de Gans et al., 2004] de Gans, B.-J., Kazancioglu, E., Meyer, W., und Schubert, U. S. (2004). Ink-jet Printing Polymers and Polymer Libraries Using Micropipettes. *Macromolecular Rapid Communications*, 25:292–296.
- [de Gans und Schubert, 2003] de Gans, B.-J. und Schubert, U. S. (2003). Inkjet printing of polymer micro-arrays and libraries: Instrumentation, requirements, and perspectives. *Macromolecular Rapid Communications*, 24:659–666.

- [Deegan, 2000] Deegan, R. (2000). Pattern formation in drying drops. *Physical Review E*, 61:475–485.
- [Deegan et al., 1997] Deegan, R., Bakajin, O., Dupont, T. F., Huber, G., Nagel, S. R., und Witten, T. A. (1997). Capillary Flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389:827–829.
- [Deegan et al., 2000] Deegan, R., Bakajin, O., Dupont, T. F., Huber, G., Nagel, S. R., und Witten, T. A. (2000). Contact line deposits in an evaporating drop. *Physical Review E*, 62:756–765.
- [Derby, 2010] Derby, B. (2010). Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 40:395–414.
- [Derby und Reis, 2003] Derby, B. und Reis, N. (2003). Inkjet Printing of Highly Loaded Particulate Suspensions. *MRS Bulletin*, 28:815–818.
- [Derjaguin und Landau, 1941] Derjaguin, B. und Landau, L. (1941). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta Physicochim. URSS*, 14:633–622.
- [Deshpande et al., 2010] Deshpande, A. P., Krishnan, J. M., und Kumar, S., Hrsg. (2010). *Rheology of Complex Fluids*. Springer Verlag, New York.
- [Dieckmann, 1983] Dieckmann, R. (1983). *Punktfehlordnung, Nichtstöchiometrie und Transporteigenschaften von Oxiden der Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Nickel*. Habilitationsschrift, Universität Hannover, Hannover.
- [Dijksman, 1984] Dijksman, B. F. (1984). Hydrodynamics of small tubular Pumps. *Journal of Fluid Mechanics*, 139:173–191.
- [DOW, 2005] DOW (2005). Ethocell Ethylcellulose Polymers. Technisches Handbuch der DOW Chemical Company.
- [Dörfler, 2001] Dörfler, H.-D. (2001). *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- [Dupré, 1869] Dupré, A. (1869). *Théorie Mécanique de la Chaleur*. Gauthier-Villars, Paris.
- [Eggers und Dupont, 1994] Eggers, J. und Dupont, T. (1994). Drop formation in a one-dimensional approximation of the Navier-Stokes equation. *Journal of Fluid Mechanics*, 262:205–221.
- [Einstein, 1905] Einstein, A. (1905). Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichts betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 17:132–148.
- [Einstein, 1906] Einstein, A. (1906). Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. Section 2: Berechnung des Reibungskoeffizienten einer Flüssigkeit, in welcher sehr viele kleine Kugeln in regelloser Verteilung suspendiert sind. *Annalen der Physik*, 19:289–306.
- [Elmqvist, 1951] Elmqvist, R. (1951). Measuring Instrument of the Recording Type. US Patent no. 2566443.

- [Enache et al., 2011] Enache, C., Liang, Y., und van de Krol, R. (2011). Characterization of structured α -Fe₂O₃ photoanodes prepared via electrodeposition and thermal oxidation of iron. *Thin Solid Films*, 520:1034–1040.
- [Endo et al., 1988] Endo, I., Sato, Y., Saito, S., Nakagiri, T., und Ohno, S. (1988). Bubble jet recording method and apparatus in which a heating element generates bubbles in a liquid flow path to project droplets. US Patent no. 4723129.
- [Erz, 2013] Erz, J. (2013). *In-situ Visualisierung von Oberflächendeformationen aufgrund von Marangoni-Konvektion während der Filmtrocknung*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe.
- [Eötvös, 1886] Eötvös, L. (1886). Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung mit ihrem Molecularvolumen. *Annalen der Physik*, 236:448–459.
- [Fasching, 1994] Fasching, G. (1994). *Werkstoffe für die Elektrotechnik*. Springer Verlag, Wien.
- [Fourier, 1827] Fourier, J. B. J. (1827). Mémoire sur les températures du globe terrestre et des espaces planétaires. *Mémoires de l'Académie royal des Sciences de l'Institut de France*, 7:570–604.
- [Fowkes, 1962] Fowkes, F. M. (1962). Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 56:382–382.
- [Fowkes, 1964] Fowkes, F. M. (1964). Attractive Forces at Interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry*, 66:40–52.
- [Fromm, 1984] Fromm, J. (1984). Numerical Calculation of the Fluid Dynamics of Drop-On-Demand Jets. *IBM J. Res. Develop.*, 28:322–333.
- [Fuchslocher und Hamann, 1957] Fuchslocher, G. und Hamann, K. (1957). Die Messung der Haftfestigkeit von Anstrichfilmen. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 59:517–521.
- [Fujishima und Honda, 1972] Fujishima, A. und Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238:37–38.
- [Fujishima et al., 1969] Fujishima, A., Sakamoto, A., und Honda, K. (1969). Flatband Potential of TiO₂ Semiconductor Electrode. *Seisan Kenkyu*, 21(7):24–26.
- [Gardner et al., 1963] Gardner, R. F. G., Sweett, F., und Tanner, D. W. (1963). The Electrical Properties of α Ferric Oxide. *J. Phys. Chem. Solids*, 24:1183–1196.
- [Girard et al., 2006] Girard, F., Antoni, M., Faure, S., und Steinchen, A. (2006). Numerical study of the evaporating dynamics of a sessile water droplet. *Microgravity Science and Technology*, 18:42–46.
- [Gisolf, 1947] Gisolf, J. (1947). Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Halbleitern. *Annalen der Physik*, 436:3–26.
- [Grätzel, 1981] Grätzel, M. (1981). Artificial Photosynthesis: Water Cleavage into Hydrogen and Oxygen by Visible Light. *Acc. Che. Res.*, 14:376–384.

- [Grätzel, 2001] Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414:338–344.
- [Grätzel, 2005] Grätzel, M. (2005). Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg. Chem.*, 44:6841–6851.
- [Grunewald, 1954] Grunewald, H. (1954). Die elektrische Leitfähigkeit von Fe_2O_3 mit Zusätzen von TiO_2 . *Annalen der Physik*, 449:129–134.
- [Guo et al., 2007] Guo, Z., Wei, S., Shedd, B., Scaffaro, R., Pereira, T., und Hahn, T. (2007). Particle surface engineering effect on the mechanical, optical and photoluminescent properties of ZnO /vinyl-ester resin nanocomposites. *J. Mat. Chem*, 17:806–813.
- [Gutzmann, 2014] Gutzmann, H. (2014). *Kaltgasspritzen von Titandioxid*. Dissertation, Helmut-Schmidt-Universität, Hamburg.
- [Haeßner et al., 2014] Haeßner, C., Köhler, K., und Wussow, K. (2014). Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie - Photochemie und -katalyse für die Energieversorgung der Zukunft. *Chemie in unserer Zeit*, 48(4):246–259.
- [Hamburg Wasser, 2015] Hamburg Wasser (2015). *Trinkwasseranalyse Grundwasserwerk Süderelbmarsch*. Homepage der Hamburg Wasser, <http://www.hamburgwasser.de/home.html>, abgerufen im Dezember 2015.
- [Hansell, 1933] Hansell, C. W. (1933). Recorder. US Patent no. 1941001.
- [Hansell, 1950] Hansell, C. W. (1950). Jet sprayer actuated by supersonic waves. US Patent no. 2512743.
- [Hayes, 1989] Hayes, D. J. (1989). Method and apparatus for serializing circuit boards and flex circuits. US Patent no. 4853317.
- [Hayes, 1980] Hayes, P. C. (1980). The Effect of Atmosphere on the Sintering of Fe_3O_4 and Fe_2O_3 Powders at Low Temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.*, 63:387–391.
- [Helmholtz, 1868] Helmholtz, H. (1868). On Discontinuous Movements of Fluids. *Phil. Mag. S. 4*, 36:337–346.
- [Herrmann-Geppert, 2013] Herrmann-Geppert, I. (2013). Auswertungsbericht von Photostrom-Messungen, Vorbehandlung. Persönliche Mitteilung.
- [Herrmann-Geppert, 2014] Herrmann-Geppert, I. (2014). Auswertungsbericht von Photostrom-Messungen, Quarzglas. Persönliche Mitteilung.
- [Herrmann-Geppert et al., 2014] Herrmann-Geppert, I., Bogdanoff, P., Gutzmann, H., Dittrich, T., Emmeler, T., Just, R., Schieda, M., Gärtner, F., und Klassen, T. (2014). Cold Gas Sprayed TiO_2 -based Electrodes for the Photo-induced Water Oxidation. *ECS Transactions*, 58:21–30.
- [Herrmann-Geppert et al., 2013] Herrmann-Geppert, I., Bogdanoff, P., J.Radnik, Fengler, S., Dittrich, T., und Fiechter, S. (2013). Surface aspects of solgel derived hematite films for the photoelectrochemical oxidation of water. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15:1389–1398.

- [Hertz, 1887] Hertz, H. R. (1887). Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *Annalen der Physik und Chemie*, 267(8):983–1000.
- [Herwig, 2006] Herwig, H. (2006). *Strömungsmechanik, Einführung in die Physik und die mathematische Modellierung von Strömungen*. Springer Verlag.
- [Hilgendorff et al., 1998] Hilgendorff, M., Spanhel, L., Rothenhäusler, C., und Müller, G. (1998). From ZnO Colloids to Nanocrystalline Highly Conductive Films. *J. Electrochem. Soc.*, 145(10):3632–3637.
- [Höök et al., 2010] Höök, M., Zittel, W., Schindler, J., und Aleklett, K. (2010). Global coal production outlooks based on a logistic model. *Fuel*, 89:3546–3558.
- [Hu und Larson, 2002] Hu, H. und Larson, R. G. (2002). Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate. *J. Phys. Chem. B*, 106:1334–1344.
- [Hu und Larson, 2005] Hu, H. und Larson, R. G. (2005). Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet. *Langmuir*, 21:3972–3980.
- [Hu und Larson, 2006] Hu, H. und Larson, R. G. (2006). Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions. *J. Phys. Chem. B*, 110:7090–7094.
- [IfA, 2015] IfA (2015). *GESTIS-Stoffdatenbank*. Homepage des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken, abgerufen im März 2015.
- [IPCC, 2014] IPCC (2014). *Fifth Assessment Report*. World Meteorological Organization, Genf.
- [Ito et al., 2007] Ito, S., Chen, P., Comte, P., Nazeeruddin, M., Liska, P., Péchy, P., und Grätzel, M. (2007). Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitised solar cells. *Progress in Photovoltaics*, 15:603–612.
- [Jahn et al., 2007] Jahn, S., Ebert, S., Engisch, L., Goedel, W. A., und Baumann, R. R. (2007). Ink-jet as a digital fabrication tool for hierarchically structured membranes. *European Coatings Conference: The Power of Ink-jet Materials V*, Berlin.
- [James et al., 2009] James, B. D., Baum, G. N., Perez, J., und Baum, K. N. (2009). *Technoeconomic Analysis of Photoelectrochemical (PEC) Hydrogen Production*. Directed Technologies Inc., Arlington, VA.
- [Jang et al., 2009] Jang, D., Kim, D., und Moon, J. (2009). Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability. *Langmuir*, 25:2629–2635.
- [Jeschke und Krüger, 2013] Jeschke, D. und Krüger, K. (2013). Inkjetprinting of Vertically Integrated RC-Circuits. *Proceedings of the Digital Fabrication and Digital Printing NIP29*, Seattle, Washington.
- [Kaltschmitt et al., 2014] Kaltschmitt, M., Streicher, W., und Wiese, A., Hrsg. (2014). *Erneuerbare Energien*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Kamphoefner, 1972] Kamphoefner, F. J. (1972). Ink Jet Printing. *IEEE Transactions on Electron. Devices*, 19:584–593.

- [Karabasheva et al., 2006] Karabasheva, S., Balushev, S., und Graf, K. (2006). Microstructures on soluble polymer surfaces via drop deposition of solvent mixtures. *Applied Physics Letters*, 89.
- [Kawahara et al., 2014] Kawahara, Y., Hodges, S., Gong, N.-W., Olberding, S., und Steimle, J. (2014). Building Functional Prototypes Using Conductive Inkjet Printing. *Pervasive Computing*, 13:30–38.
- [Khan und Akikusa, 1999] Khan, S. U. M. und Akikusa, J. (1999). Photoelectrochemical Splitting of Water at Nanocrystalline n-Fe₂O₃ Thin-Film Electrodes. *J. Phys. Chem. B*, 103(34):7184–7189.
- [Khan et al., 2002] Khan, S. U. M., Al-Shahry, M., und Jr., W. B. I. (2002). Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂. *Science*, 297:2243–2245.
- [Khaselev und Turner, 1998] Khaselev, O. und Turner, J. A. (1998). A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting. *Science*, 280(5362):425–427.
- [Kim et al., 2015] Kim, B. H., Onses, M. S., Lim, J. B., Nam, S., Oh, N., Kim, H., Yu, K. J., Lee, J. W., Kim, J.-H., Kang, S.-K., Lee, C. H., Lee, J., Shin, J. H., Kim, N. H., Leal, C., Shim, M., und Rogers, J. A. (2015). High-Resolution Patterns of Quantum Dots Formed by Electrohydrodynamic Jet Printing for Light-Emitting Diodes. *Nano Lett.*, 15:969–973.
- [Kissa, 1999] Kissa, E. (1999). *Dispersions: Characterization, Testing, and Measurement*. Marcel Dekker Inc., New York.
- [Klahr et al., 2012a] Klahr, B., Gimenez, S., Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., und Hamann, T. W. (2012a). Electrochemical and photoelectrochemical investigation of water oxidation with hematite electrodes. *Energy Environ. Sci.*, 5:7626–7636.
- [Klahr et al., 2012b] Klahr, B., Gimenez, S., Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., und Hamann, T. W. (2012b). Photoelectrochemical and Impedance Spectroscopic Investigation of Water Oxidation with 'Co-Pi'-Coated Hematite Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(40):16693–16700.
- [Krüss GmbH, 2015] Krüss GmbH (2015). *Krüss, Substanzdaten Oberflächenspannung*. Homepage der Krüss GmbH, <http://www.kruss.de/de/service/>, abgerufen im März 2015.
- [Laapas und Lahtinen, 1984] Laapas, H. R. und Lahtinen, U.-R. (1984). The Determination of Particle Size Distribution Using Combined Gravitational and Centrifugal Sedimentation Analysis. *Particle and Particle Systems Characterization*, 1:127–131.
- [Lagaly et al., 1997] Lagaly, G., Schulz, O., und Zimehl, R. (1997). *Dispersionen und Emulsionen*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [Landau und Lifschitz, 1984] Landau, L. und Lifschitz, E. (1984). *Fluid Mechanics*. Pergamon Press, Oxford, New York, Peking.
- [Lüder, 1977] Lüder, E. (1977). *Bau hybrider Mikroschaltungen*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.

- [Le, 1998] Le, H. P. (1998). Progress and Trends in Ink-jet Printing Technology. *Journal of Image Science and Technology*, 42:49–62.
- [Lehmann et al., 2015] Lehmann, D., Krüger, K., Haverkamp, V., Schieda, M., Trekamol, Y., und Herrmann-Geppert, I. (2015). Rheology and Stability of Functionalized Particle Loaded Inkjet Inks. *Proceedings of the Digital Fabrication and Digital Printing NIP31*, Portland, Oregon.
- [Lehmann et al., 2014] Lehmann, D., Krüger, K., Herrmann-Geppert, I., Schieda, M., und Klassen, T. (2014). Particle Based Inks for Inkjet Printing of Thin Catalytic Layers. *Proceedings of the Digital Fabrication and Digital Printing NIP30*, Philadelphia, Pennsylvania.
- [Lennard-Jones und Corner, 1940] Lennard-Jones, J. und Corner, J. (1940). The Calculation of Surface Tension from Intermolecular Forces. *Transactions of the Faraday Society*, 36:1156–1162.
- [Levanoni, 1977] Levanoni, M. (1977). Study of Fluid Flow through Scaled-Up Ink Jet Nozzles. *IBM J. Res. Develop.*, 21:56–68.
- [Lewerenz und Peter, 2013] Lewerenz, H.-J. und Peter, L., Hrsg. (2013). *Photoelectrochemical Water Splitting: Materials, Processes and Architectures*. The Royal Society of Chemistry, London.
- [Lim et al., 2009] Lim, T., Han, S., Chung, J., Chung, J. T., Ko, S., und Grigoropoulos, C. P. (2009). Experimental study on spreading and evaporation of inkjet printed pico-liter droplet on a heated substrate. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52:431–441.
- [Lim et al., 2012] Lim, T., Yang, J., Lee, S., Chung, J., und Hong, D. (2012). Deposit Pattern of Inkjet Printed Pico-liter Droplet. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 13:827–833.
- [London, 1937] London, F. (1937). The general theory of molecular forces. *Trans. Faraday Soc*, 33:8–26.
- [Luo et al., 2014] Luo, J., Im, J.-H., Mayer, M. T., Schreier, M., Nazeeruddin, M. K., Park, N.-G., Tilley, S. D., Fan, H. J., und Grätzel, M. (2014). Water photolysis at 12.3 % efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts. *Science*, 345(6204):1593–1596.
- [Ma et al., 2015] Ma, J., Mantell, D., Mizes, H., Yang, X., McConville, P., und Zhao, H. (2015). Drop coalescence on non-absorbent coated substrates. *Proceedings of the Digital Fabrication and Digital Printing NIP31*, Portland, Oregon.
- [Mackor, 1951] Mackor, E. L. (1951). A Theoretical Approach of the Colloid-Chemical Stability of Dispersions in Hydrocarbons. *Journal of Colloid Science*, 6:492–495.
- [Magdassi, 2010] Magdassi, S., Hrsg. (2010). *The Chemistry of Inkjet Inks*. World Scientific, Singapore.
- [Marangoni, 1871] Marangoni, C. (1871). Ueber die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen. *Annalen der Physik und Chemie*, 143:338–354.

- [Mengual et al., 1999] Mengual, O., Meunier, G., Cayre, I., Puech, K., und Snabre, P. (1999). Characterisation of concentrated dispersions by a new optical analyser: the TURBISCAN MA 1000. *Colloids and Surfaces A*, 152:111–123.
- [Messinger et al., 2014] Messinger, J., Lubitz, W., und Shen, J.-R. (2014). Photosynthesis: from natural to artificial. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:11810–11811.
- [Microdrop, 2015] Microdrop (2015). *Microdrop Dispenser Heads*. Homepage der Microdrop Technologies GmbH, <http://www.microdrop.com>, abgerufen im Mai 2015.
- [Microfab, 2015] Microfab (2015). *Microfab Dispensing Devices*. Homepage der Microfab Technologies Inc., <http://www.microfab.com>, abgerufen im Mai 2015.
- [Müller, 1991] Müller, R. (1991). *Grundlagen der Halbleiter-Elektronik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [Mohapatra et al., 2009] Mohapatra, S. K., John, S. E., Banerjee, S., und Misra, M. (2009). Water Photooxidation by Smooth and Ultrathin α -Fe₂O₃ Nanotube Arrays. *Chem. Mater.*, 21:3048–3055.
- [Nanotechnology Researchers Network Center of Japan, 2005] Nanotechnology Researchers Network Center of Japan (2005). Discovery and applications of photocatalysis -Creating a comfortable future by making use of light energy-. *Japan Nanonet Bulletin*, 44.
- [Navier, 1822] Navier, C. L. M. H. (1822). Mémoire sur les lois du mouvement des fluides. Vortrag, Académie Royale des Sciences, Mémoires de physique et de mathématique.
- [Nielsen, 1985] Nielsen, N. J. (1985). History of ThinkJet Printhead Development. *Hewlett-Packard Journal*, 36:4–7.
- [Noguera et al., 2005] Noguera, R., Lejeune, M., und Chartier, T. (2005). 3D fine scale ceramic components formed by ink-jet prototyping process. *Journal of the European Ceramic Society*, 25:2055–2059.
- [Nozik, 1978] Nozik, A. J. (1978). Photoelectrochemistry: Applications to solar energy conversion. *A. Rev. Phys. Chem.*, 29:189–222.
- [O'Regan und Grätzel, 1991] O'Regan, B. und Grätzel, M. (1991). A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353:737–740.
- [Owens und Wendt, 1969] Owens, D. K. und Wendt, R. C. (1969). Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13:1741–1747.
- [Park und Lee, 2011] Park, H. H. und Lee, T. R. (2011). Thermo- and pH-responsive hydrogel-coated gold nanoparticles prepared from rationally designed surface-confined initiators. *Journal of Nanoparticle Research*, 13:2909–2918.
- [Park und Moon, 2006] Park, J. und Moon, J. (2006). Control of Colloidal Particle Deposit Patterns within Picoliter Droplets Ejected by Ink-Jet Printing. *Langmuir*, 22:3506–3513.
- [Pasandideh-Fard et al., 1996] Pasandideh-Fard, M., Qiao, Y. M., Chandra, S., und Mostaghimi, J. (1996). Capillary effects during droplet impact on a solid surface. *Phys. Fluids*, 8:650–659.

- [Pede et al., 1998] Pede, D., Sierra, G., und Rossi, D. D. (1998). Microfabrication of conducting polymer devices by ink-jet stereolithography. *Materials Science and Engineering: C*, 5:289–291.
- [Perelaer, 2009] Perelaer, J. (2009). *Microstructures Prepared via Inkjet Printing and Embossing Techniques*. Dissertation, TU Eindhoven, Eindhoven.
- [Perelaer et al., 2010] Perelaer, J., Smith, P. J., Mager, D., Soltman, D., Volkman, S. K., Subramanian, V., Korvink, J. G., und Schubert, U. S. (2010). Printed electronics: the challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials. *J. Mater. Chem.*, 20:8446–8453.
- [Perelaer et al., 2009] Perelaer, J., Smith, P. J., van den Bosch, E., van Grootel, S. S. C., Ketelaars, P. H. J. M., und Schubert, U. S. (2009). The Spreading of Inkjet-Printed Droplets with Varying Polymer Molar Mass on a Dry Solid Substrate. *Macromol. Chem. Phys.*, 210:495–502.
- [Perry und Green, 1997] Perry, R. und Green, D. W., Hrsg. (1997). *Perry's Chemical Engineers Handbook, 7th Edition*. McGraw-Hill, New York.
- [Petit-Dominguez et al., 1997] Petit-Dominguez, M. D., Shen, H., Heineman, W. R., und Seliskar, C. J. (1997). Electrochemical Behavior of Graphite Electrodes Modified by Spin-Coating with Sol-Gel-Entrapped Ionomers. *Anal. Chem.*, 69:703–710.
- [Plateau, 1856] Plateau, M. T. (1856). On the recent theories of the constitution of jets of liquid issuing from circular orifices. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 12:737–740.
- [Quaroni und Chumanov, 1999] Quaroni, L. und Chumanov, G. (1999). Preparation of Polymer-Coated Functionalized Silver Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:10642–43.
- [Raman, 1923] Raman, C. V. (1923). A theory of the viscosity of liquids. *Nature*, 111:532–533.
- [Rathjen et al., 2014] Rathjen, A., Grauert, N., Krüger, K., Mikolajek, M., Friederich, A., und Binder, J. (2014). Electrical Measurement of Ink Sedimentation. *Proceedings of the Digital Fabrication and Digital Printing NIP30*, Philadelphia, Pennsylvania.
- [Rathjen et al., 2015] Rathjen, A., Zimmermann, J., Haverkamp, V., und Krüger, K. (2015). Adhesion and Electrical Properties of Low Temperature Processed Ag-PMMA-Films in Inkjet Printing. *Proceedings of the Digital Fabrication and Digital Printing NIP31*, Portland, Oregon.
- [Rayleigh, 1878] Rayleigh, J. W. S. (1878). On the instability of Jets. *Proceedings of the London Mathematical Society*, 10:4–12.
- [Reis und Derby, 2000] Reis, N. und Derby, B. (2000). Ink Jet Deposition of Ceramic Suspensions: Modeling and Experiments of Droplet Formation. *MRS Proceedings*, 624.
- [Ristenpart et al., 2007] Ristenpart, W. D., Kim, P. G., Domingues, C., Wan, J., und Stone, H. A. (2007). Influence of Substrate Conductivity on Circulation Reversal in Evaporating Drops. *Phys. Rev. Lett.*, 99.

- [Rozhkova und Ariga, 2015] Rozhkova, E. A. und Ariga, K., Hrsg. (2015). *From Molecules to Materials - Pathways to Artificial Photosynthesis*. Springer Verlag, Cham Heidelberg New York Dordrecht London.
- [Sachs et al., 1992] Sachs, E., Cima, M., Williams, P., Brancazio, D., und Cornie, J. (1992). Three Dimensional Printing: Rapid Tooling and Prototypes Directly from a CAD Model. *J. Eng. Ind.*, 114:481–488.
- [Salvador, 1985] Salvador, P. (1985). Kinetic Approach to the Photocurrent Transients in Water Photoelectrolysis at n-TiO₂-Electrodes. *J. Phys. Chem.*, 89:3863–3869.
- [Santato et al., 2001] Santato, C., Ulmann, M., und Augustynski, J. (2001). Photoelectrochemical Properties of Nanostructured Tungsten Trioxide Films. *J. Phys. Chem. B.*, 105(5):936–940.
- [Sarvestani, 2010] Sarvestani, A. S. (2010). Nonlinear Rheology of Unentangled Polymer Melts Reinforced with high Concentration of Rigid Nanoparticles. *Nanoscale. Res. Lett.*, 5:791–794.
- [Savart, 1833] Savart, F. (1833). Mémoire sur la constitution des veines liquides lancées par des orifices circulaires en mince paroi. *Ann. Chim. Phys.*, 53:337–386.
- [Schiaffino und Sonin, 1997a] Schiaffino, S. und Sonin, A. (1997a). Formation and stability of liquid and molten beads on a solid surface. *J. Fluid. Mech.*, 343:95–110.
- [Schiaffino und Sonin, 1997b] Schiaffino, S. und Sonin, A. (1997b). Molten droplet deposition and solidification at low Weber numbers. *Phys. Fluids*, 9(11):3172–3187.
- [Schieda et al., 2013] Schieda, M., Rzeszutek, A., Herrmann-Geppert, I., Bronneberg, A. C., Olynick, D. L., und Klassen, T. (2013). Influence of surface structure geometry on the performance of electrodes for photoactivated hydrogen generation. 224. *ECS Meeting*.
- [Schottky, 1938] Schottky, W. H. (1938). Halbleiterteorie der Sperrschicht. *Naturwissenschaften*, 26(52):843.
- [Shim et al., 2008] Shim, G. H., Han, M. G., Sharp-Norton, J. C., Creager, S. E., und Foulder, S. H. (2008). Inkjet-printed electrochromic devices utilizing polyaniline-silicia and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-silicia colloidal composite particles. *J. Mat. Chem.*, 18:594–601.
- [Shin et al., 2004] Shin, D.-Y., Grassia, P., und Derby, B. (2004). Numerical and experimental comparisons of mass transport rate in a piezoelectric drop-on-demand inkjet print head. *International Journal of Mechanical Sciences*, 46:181–199.
- [Shockley et al., 1951] Shockley, W. B., Sparks, M., und Teal, G. (1951). *p-n Junction Transistors*. *Phys. Rev.*, 83:151–162.
- [Sigma-Aldrich, 2016] Sigma-Aldrich (2016). Product Specification TiO₂ P25. Homepage der Sigma-Aldrich Co. LLC., www.sigmaaldrich.com, abgerufen im Februar 2016.
- [Singh et al., 2010] Singh, M., Haverinen, H. M., Dhagat, P., und Jabbour, G. E. (2010). Inkjet Printing-Process and its Applications. *Adv. Mater.*, 22:673–685.

- [Sivula et al., 2010] Sivula, K., Zboril, R., Formal, F. L., Robert, R., Weidenkaff, A., Tucek, J., Frydrych, J., und Grätzel, M. (2010). Photoelectrochemical Water Splitting with Mesoporous Hematite Prepared by a Solution-Based Colloidal Approach. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:7436–7444.
- [Soltman und Subramanian, 2008] Soltman, D. und Subramanian, V. (2008). Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect. *Langmuir*, 24:2224–2231.
- [Sridhar et al., 2011] Sridhar, A., Blaudeck, T., und Baumann, R. (2011). Inkjet Printing as a Key Enabling Technology for Printed Electronics. *Material Matters*, 6:12–15.
- [Sternern und Stadler, 2014] Sternern, M. und Stadler, I. (2014). *Energiespeicher*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Stokes, 1845] Stokes, G. G. (1845). On the theory of the internal friction of fluids in motion, and of the equilibrium and motion of elastic solids. Vortrag, Cambridge Philosophical Society Transactions.
- [Stokes, 1850] Stokes, G. G. (1850). On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the motion of Pendulums. *Cambridge Philosophical Society Transactions*, 9.
- [Straub et al., 1990] Straub, J., Weinzierl, A., und Zell, M. (1990). Thermokapillare Grenzflächenkonvektion an Gasblasen in einem Temperaturgradientenfeld. *Wärme- und Stoffübertragung*, 25:281–288.
- [Stringer und Derby, 2006] Stringer, J. und Derby, B. (2006). The Impact and Spreading of Ink Jet Printed Droplets. *Proceedings of the Digital Fabrication and Digital Printing NIP22*, Denver, Colorado.
- [Sweet, 1965] Sweet, R. G. (1965). High Frequency Recording with Electrostatically Deflected Ink Jets. *The Review of Scientific Instruments*, 36:131–136.
- [Tachibana et al., 2012] Tachibana, Y., Vayssieres, L., und Durrant, J. R. (2012). Artificial photosynthesis for solar water-splitting. *Nature Photonics*, 6:511–518.
- [Talbot et al., 2013] Talbot, E., Berson, A., Yang, L., und Bain, C. (2013). Internal Flows and Particle Transport Inside Picoliter Droplets of Binary Solvent Mixtures. *Proceedings of the Digital Fabrication and Digital Printing NIP29*, Seattle, Washington.
- [Tekin et al., 2008] Tekin, E., Smith, P. J., und Schubert, U. S. (2008). Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles. *Soft Matter*, 4:703–713.
- [Teng und Vest, 1987] Teng, K. F. und Vest, R. V. (1987). Liquid Ink Jet Printing with MOD Inks for Hybrid Microcircuits. *IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, 12:545–549.
- [Teng et al., 1997] Teng, W. D., Edirisinghe, M. J., und Evans, J. R. G. (1997). Optimization of Dispersion and Viscosity of a Ceramic Jet Printing Ink. *J. A. Ceram. Soc.*, 80:486–494.
- [Thomson, 1871] Thomson, W. (1871). Hydrokinetic solutions and observations. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 42:362–377.

- [Tilley et al., 2010] Tilley, D., Cornuz, M., Sivula, K., und Grätzel, M. (2010). Light-Induced Water Splitting with Hematite: Improved Nanostructure and Iridium Oxide Catalysis. *Angewandte Chemie*, 122:6549–6552.
- [Treekamol, 2014] Treekamol, Y. (2014). Inkjet-gedruckte Elektroden mit Silan-funktionalisiertem TiO_2 . Persönliche Mitteilung.
- [Treekamol, 2015] Treekamol, Y. (2015). Inkjet-gedruckte Elektroden, TiO_2 auf Ti-Substrat und strukturierte Elektroden. Persönliche Mitteilung.
- [Treekamol et al., 2015] Treekamol, Y., Lehmann, D., Schieda, M., Herrmann-Geppert, I., und Klassen, T. (2015). Inkjet Printing of Functionalized TiO_2 Catalytic Layer for Water Oxidation Reaction. *MRS Spring Meeting*, San Francisco, California.
- [Treekamol et al., 2014] Treekamol, Y., Schieda, M., Herrmann-Geppert, I., und Klassen, T. (2014). Optimized photoactive coatings prepared with functionalized TiO_2 . *20th International Conference on Photoelectrochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Berlin.
- [Truskett und Stebe, 2003] Truskett, V. N. und Stebe, K. (2003). Influence of Surfactants on an Evaporating Drop: Fluorescence Images and Particle Deposition Patterns. *Langmuir*, 19:8271–8279.
- [UNFCCC, 2015] UNFCCC (2015). *United Nations Framework Convention on Climate Change*. Homepage der United Nations Framework Convention on Climate Change, unfccc.int/2860.php, abgerufen im März 2015.
- [U.S. National Library of Medicine, 2015] U.S. National Library of Medicine (2015). *Pubchem Open Chemistry Database*. Homepage der U.S. National Library of Medicine, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, abgerufen im März 2015.
- [Valdes et al., 2012] Valdes, A., Brillet, J., Grätzel, M., Gudmundsdottir, H., Hansen, H. A., Jonsson, H., Klüpfel, P., Kroes, G.-J., Formal, F. L., Man, I. C., und Weitere (2012). Solar hydrogen production with semiconductor metal oxides: new directions in experiment and theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(1):49–70.
- [Vaught et al., 1984] Vaught, J. L., Cloutier, F. L., Donald, D. K., Meyer, J. D., Tacklind, C. A., und Taub, H. H. (1984). Thermal ink jet printer. US Patent no. 4490728.
- [VDI, 2002] VDI (2002). *VDI-Wärmeatlas*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [Verwey und Overbeek, 1948] Verwey, E. J. W. und Overbeek, J. T. G. (1948). *Theory of the stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, New York, Amsterdam, London, Brüssel.
- [Vest et al., 1986] Vest, G. M., Cone, V. P., Herzfeld, C. J., und Bhansali, A. K. (1986). Metallo-Organic Decomposition (MOD) Films for Electronic Packaging. *MRS Spring Meeting*, Palo Alto California.
- [Vázquez et al., 1995] Vázquez, G., Alvarez, E., und Navaza, J. M. (1995). Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50 °C. *J. Chem. Eng. Data*, 40:611–614.
- [Wagemann und Eschrich, 2010] Wagemann, H.-G. und Eschrich, H. (2010). *Photovoltaik*. Vieweg + Teubner, Wiesbaden.

- [Wallace, 1989] Wallace, D. B. (1989). Automated Electronic Circuit Manufacturing Using Ink-Jet Technology. *J. Electron. Packag.*, 111:108–111.
- [Walsh et al., 2009] Walsh, A., Yan, Y., Huda, M. N., Al-Jassim, M. M., und Wei, S.-H. (2009). Band Edge Electronic Structure of BiVO_4 : Elucidating the Role of the Bi s and V d Orbitals. *Chem. Mater.*, 21(3):547–551.
- [Walter et al., 2010] Walter, M. G., Warren, E. L., McKone, J. R., Boettcher, S. W., Mi, Q., Santori, E. A., und Lewis, N. S. (2010). Solar Water Splitting Cells. *Chem. Rev.*, 110:6446–6473.
- [Waßmer, 2011] Waßmer, M. (2011). *Inkjet-Druck passiver elektronischer Dickschichtbauelemente*. Dissertation, Helmut-Schmidt-Universität, Hamburg.
- [Waßmer et al., 2010] Waßmer, M., Diel, W., und Krüger, K. (2010). Inkjet Printing of Thick-Film Resistors. *Proceedings of the 43rd International Symposium on Microelectronics*, Raleigh, North Carolina.
- [Wijshoff, 2008] Wijshoff, H. (2008). *Structure and Fluid Dynamics in Piezo Inkjet Printheads*. Dissertation, Universiteit Twente, Enschede.
- [Winston, 1962] Winston, C. R. (1962). Method of and Apparatus for Transferring Ink. US Patent no. 3060429.
- [Wu et al., 2015] Wu, L., Dong, Z., Kuang, M., Li, Y., Li, F., Jiang, L., und Song, Y. (2015). Printing Patterned Fine 3D Structures by Manipulating the Three Phase Contact Line. *Advanced Functional Materials*, 25:2237–2242.
- [Xia und Friend, 2007] Xia, Y. und Friend, R. H. (2007). Nonlithographic patterning through inkjet printing via holes. *Applied Physics Letters*, 90.
- [Xiang et al., 1997] Xiang, Q. F., Evans, J. R. G., Edirisinghe, M. J., und Blazdell, P. F. (1997). Solid freeforming of ceramics using a drop-on-demand jet printer. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 211:211–214.
- [Yamaguchi und Mian, 1991] Yamaguchi, T. und Mian, G. (1991). Sintering of Platelike Iron(III) Oxide Powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74:1955–1958.
- [Yao, 1981] Yao, Y. (1981). Ink composition for ink jet recording. US Patent no. 4246154.
- [Young, 1805] Young, T. (1805). An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95:65–87.
- [Zhao et al., 2009] Zhao, J.-F., Luo, Z.-Y., Ni, M.-J., und Cen, K.-F. (2009). Dependence of Nanofluid Viscosity on Particle Size and pH Value. *Chin. Phys. Lett.*, 26:066202:1–3.

Veröffentlichungen des Verfassers

D. Lehmann, K. Krüger, I. Herrmann-Geppert, M. Schieda, T. Klassen.

Particle Based Inks for Inkjet Printing of Thin Catalytic Layers

Proceedings of the Digital Fabrication and Digital Printing NIP30, Philadelphia, Pennsylvania, 2014

D. Lehmann, K. Krüger, V. Haverkamp, M. Schieda, Y. Treekamol, I. Herrmann-Geppert:

Rheology and Stability of Functionalized Particle Loaded Inkjet Inks

Proceedings of the Digital Fabrication and Digital Printing NIP31, Portland, Oregon, 2015

Y. Treekamol, D. Lehmann, M. Schieda, I. Herrmann-Geppert, T. Klassen:

Inkjet Printing of Functionalized TiO₂ Catalytic Layer for Water Oxidation Reaction

Proceedings of the MRS Spring Meeting 2015, San Francisco, California, 2015

D. Lehmann, H. Langner, V. Haverkamp, K. Krüger:

Novel Approach for Predicting Coffee-Ring-Effect in Drying Droplets Based on Binary Solvent Mixtures from Substance Data

Proceedings of the Digital Fabrication and Digital Printing NIP32, Manchester, UK, 2016

D. Lehmann, V. Haverkamp, K. Krüger, Y. Treekamol, M. Schieda:

Inkjet-Printing of Single-Spot-Structured Electrodes for Photoelectrochemical Water Splitting

Advanced Engineering Materials, published online: 30 Sep. 2016

Lebenslauf des Verfassers

Persönliche Daten

Name	Danny Lehmann
Geburtsdatum	15. September 1984
Geburtsort	Hamburg

Tabellarischer Lebenslauf

9/2013-6/2016	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Helmut-Schmidt-Universität Hamburg; Promotionsvorhaben am Institut für Automatisierungstechnik, Titel: Inkjet-Druckprozess für die Fertigung von Strukturen zur photoaktivierten Wasserspaltung
10/2012-8/2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Abteilung Nachhaltige Energietechnik
4/2011-10/2011	Studentischer Mitarbeiter bei der LichtBlick AG in Hamburg
10/2004-4/2012	Studium des Maschinenbaus an der Technischen Universität Hamburg-Harburg; Vertiefungsrichtung: Energietechnik; Diplomarbeit am Institut für Energiewirtschaft und Umwelttechnik, Titel: Technische und ökonomische Analyse der Möglichkeiten zur Nutzbarmachung der Restwärme aus geothermischen KWK-Anlagen
7/1995-6/2004	Heinrich-Heine-Gymnasium Hamburg, Abschluss: Abitur

Online-Shops



**Fachliteratur und mehr -
jetzt bequem online recher-
chieren & bestellen unter:
www.vdi-nachrichten.com/
Der-Shop-im-Ueberblick**



**Täglich aktualisiert:
Neuerscheinungen
VDI-Schriftenreihen**



Im Buchshop von vdi-nachrichten.com finden Ingenieure und Techniker ein speziell auf sie zugeschnittenes, umfassendes Literaturangebot.

Mit der komfortablen Schnellsuche werden Sie in den VDI-Schriftenreihen und im Verzeichnis lieferbarer Bücher unter 1.000.000 Titeln garantiert fündig.

Im Buchshop stehen für Sie bereit:

VDI-Berichte und die Reihe **Kunststofftechnik**:

Berichte nationaler und internationaler technischer Fachtagungen der VDI-Fachgliederungen

Fortschritt-Berichte VDI:

Dissertationen, Habilitationen und Forschungsberichte aus sämtlichen ingenieurwissenschaftlichen Fachrichtungen

Newsletter „Neuerscheinungen“:

Kostenfreie Infos zu aktuellen Titeln der VDI-Schriftenreihen bequem per E-Mail

Autoren-Service:

Umfassende Betreuung bei der Veröffentlichung Ihrer Arbeit in der Reihe Fortschritt-Berichte VDI

Buch- und Medien-Service:

Beschaffung aller am Markt verfügbaren Zeitschriften, Zeitungen, Fortsetzungsreihen, Handbücher, Technische Regelwerke, elektronische Medien und vieles mehr – einzeln oder im Abo und mit weltweitem Lieferservice

Die Reihen der Fortschritt-Berichte VDI:

- 1 Konstruktionstechnik/Maschinenelemente
 - 2 Fertigungstechnik
 - 3 Verfahrenstechnik
 - 4 Bauingenieurwesen
- 5 Grund- und Werkstoffe/Kunststoffe
 - 6 Energietechnik
 - 7 Strömungstechnik
- 8 Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik
 - 9 Elektronik/Mikro- und Nanotechnik
 - 10 Informatik/Kommunikation
 - 11 Schwingungstechnik
- 12 Verkehrstechnik/Fahrzeugtechnik
 - 13 Fördertechnik/Logistik
- 14 Landtechnik/Lebensmitteltechnik
 - 15 Umwelttechnik
 - 16 Technik und Wirtschaft
- 17 Biotechnik/Medizintechnik
- 18 Mechanik/Bruchmechanik
- 19 Wärmetechnik/Kältetechnik
- 20 Rechnerunterstützte Verfahren (CAD, CAM, CAE CAQ, CIM ...)
 - 21 Elektrotechnik
 - 22 Mensch-Maschine-Systeme
- 23 Technische Gebäudeausrüstung

ISBN 978-3-18-3**39409**-8