

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_{H2}	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