

Von Papier zu strukturierten Kohlenstoffelektroden mittels Tintenstrahldruck**

Stefan Glatzel, Zoë Schnepp und Cristina Giordano

Die Elektronik steht im Zentrum der Informationstechnologie und vereint Forschungsanstrengungen aus unterschiedlichsten Disziplinen.^[1] Generationen von Materialwissenschaftlern haben sich der Entwicklung neuer Prozesse gewidmet, um den Bedarf an immer fortschrittlicheren Materialien decken zu können. Parallel dazu stiegen die Anforderungen an die Produktionsverfahren, um Materialien für die Mikroelektronik effektiver und kostengünstiger herstellen zu können. Allerdings ist die Herstellung und Verarbeitung von mikroelektronischen Bauelementen ein hochgradig integrierter Prozess geblieben, auf den innerhalb der Prozessketten schwer zuzugreifen ist. Hieraus ist ein Trend zur Anwendung einfacherer Ansätze entstanden, die kostengünstiger und umweltschonender sind und zugleich flexiblere Layouts in kleineren Stückzahlen ermöglichen (bis hin zu maßgeschneiderten Einzelanfertigungen). Dadurch sollten die Entwicklungsprozesse beschleunigt und neue Anwendungsfelder eröffnet werden. Anwendungsbezogene Drucktechniken gelten als vielversprechendster Ansatz für diese neue Art von Elektronik.^[2] Bis heute ist es allerdings schwierig, diese Prozesse zu skalieren. Ebenso problematisch ist, dass sie fast ausschließlich thermisch instabile Vorstufen verwenden (üblicherweise das Substrat), was die Integration von Drucktechniken in die vorhandenen und fest etablierten Hochtemperaturprozesse behindert hat. Hier stellen wir eine Lösung für dieses Problem vor, indem wir Papier und eine katalytisch aktive Tinte als „Reaktanten“ verwenden, um funktionelle Kohlenstoff/Keramik-Arrays und 3D-Stukturen herzustellen. Dieser einfache „Allerweltsprozess“ mit handelsüblicher Ausrüstung ist für Hochtemperatursynthesen geeignet und ermöglicht die Herstellung von Materialien für Elektroden und Katalysatoren im großen Maßstab.

Das Drucken von chemisch aktiven Substanzen hat bereits entscheidende Entwicklungen in verschiedenen Gebieten bewirkt, unter anderem in der Kolloidchemie, der Bio-

medizin,^[3] beim Aufbau von mikrostrukturierten funktionellen Materialien durch Sol-Gel-Chemie,^[4] bei der Herstellung funktioneller Beschichtungen^[5] oder bei der Verwendung von Ionogelen für die flexible Elektronik.^[6] Eine Bandbreite von Materialien mit unterschiedlichsten Eigenschaften wurde mit diesem Ansatz erzeugt.^[7] Über Arbeiten auf dem Gebiet der Kohlenstoffleiter wurde ebenfalls berichtet,^[8] allerdings basierten diese Prozesse auf der Dispersion und dem Drucken von zuvor hergestellten Kohlenstoffstrukturen und nicht auf der In-situ-Herstellung der gewünschten Strukturen. Weiterhin konnte keine dieser Methoden in den existierenden Hochtemperaturprozessen, die als Industriestandard in der Herstellung von Mikroelektronik gelten, angewendet werden.

In einem ersten Schritt wurden die Tintenpatronen eines kommerziellen Tintenstrahldruckers (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) mit einer Metallsalzlösung gefüllt und definierte zweidimensionale laterale Muster auf reines Cellulosepapier gedruckt. Die Druckauflösung wird hauptsächlich von zwei Faktoren kontrolliert: dem eigentlichen Druckprozess und, wichtiger noch, der Struktur und Beschaffenheit des Papiers. In einem optionalen zweiten Schritt wurde das Papier geformt, weiterverarbeitet oder in eine dreidimensionale Form gefaltet. Beim anschließenden Erhitzen dieser Strukturen reagiert die katalytisch aktive Tinte mit dem Papier, und im exemplarisch gezeigten Fall entstand Eisencarbid auf graphitischem Kohlenstoff. Die Präzision, mit der die räumliche Konformation eines Papierobjekts erhalten bleibt, wurde anhand eines Origami-Kranichs demonstriert (Abbildung 1). Hierzu wurde ein Blatt Filterpaper zu einem Origami-Kranich gefaltet, mit der katalytischen Tinte (siehe unten) getränkt und unter Inertgasatmosphäre kalziniert. Anschließend wurde das so behandelte Origami mit Kupfer beschichtet, womit die Homogenität der resultierenden Struktur und der hohe Grad an Verarbeitbarkeit aufgezeigt wurde. Auf ähnliche Weise demonstriert die katalytische Karbonisierung von ultradünнем Papier die Flexibilität und Stabilität des gebildeten Materials (Abbildungen 1E und S4). Alle Experimente wurden mit gepulverter mikrokristalliner Cellulose anstelle des Filterpapiers wiederholt (hierbei wurde dieselbe Tinte benutzt, jedoch das gesamte Pulver getränkt), um zu klären, ob sich der Prozess skalieren lässt und ob die fasrige Struktur der Cellulose eine Voraussetzung für die Reaktion, z.B. als strukturiertes Templat, ist. Die Skalierung der Synthese war möglich, und es zeigte sich, dass Cellulosepulver ein gutes Modellsystem für diese Experimente ist.

Die katalytische Tinte, bestehend aus Eisen(III)-nitrat (14 g) in Wasser (15 mL), wurde mit einer Spritze in eine leere Tintenpatrone überführt. Diese wurde dann in den Drucker

[*] S. Glatzel, Dr. C. Giordano

Kolloidchemie, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Am Mühlenberg 1, 14476 Golm (Deutschland)

Dr. Z. Schnepp
International Center for Young Scientists
National Institute for Materials Science
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-0047 (Japan)

[**] Die Autoren danken Prof. Markus Antonietti für hilfreiche Diskussionen sowie Rona Pitschke, Heike Runge und Katharina Otte für SEM- und TEM-Messungen. Diese Arbeit wurde von Max-Planck-Gesellschaft (C.G. und S.G.) und dem National Institute for Materials Science, International Center for Young Scientists (Z.S.) finanziell gefördert.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207693> zu finden.

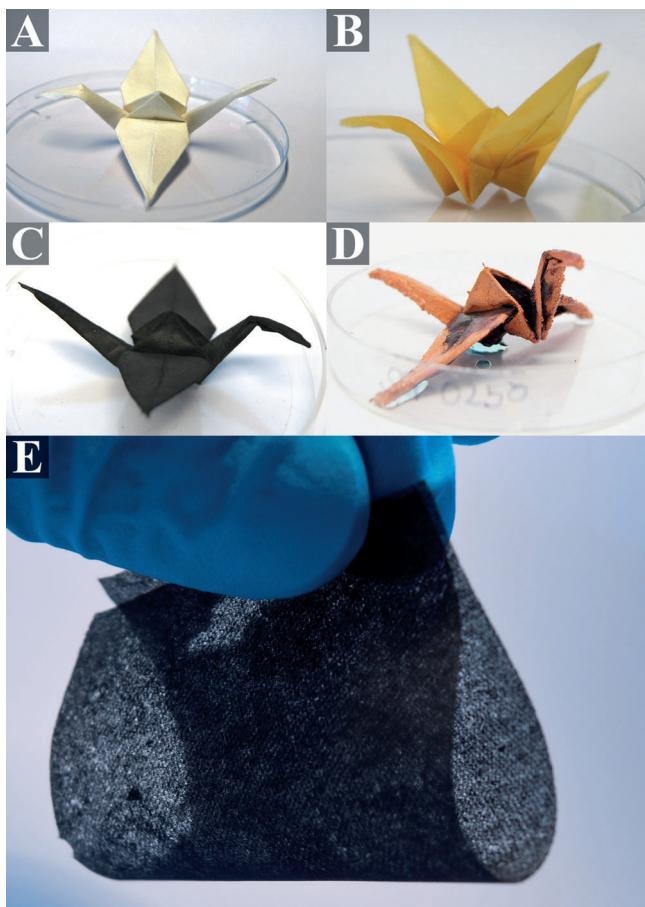


Abbildung 1. Beispiele für die Prozessierbarkeit. Ein gefaltetes Filterpapier und ein flexibles, einlagiges Papiervlies wurden verwendet, um die gute Formerhaltung zu demonstrieren. A) Gefalteter Origami-Kranich; B) nach Tränken mit der Eisensalzlösung, C) nach Kalzinierung unter N_2 -Atmosphäre und D) nach Kupferabscheidung. E) Beispiel einer flexiblen Probe, die aus ultradünner Papier hergestellt wurde.

gesetzt und konnte direkt verwendet werden. Um die gezeigten Experimente einfach zu halten und sicherzustellen, dass Additive, die in normalem Druckerpapier vorhanden sind, keinen Einfluss auf die Reaktion haben, wurde ein Blatt reines Cellulosefilterpapier (Laborqualität) auf einem Standard-A4-Blatt befestigt (Abbildung S2). Der bedruckte Bereich (Abbildung 2 A) wurde ausgeschnitten und zwischen zwei Quarzgläsern gelegt, um Faltenbildung während des anschließenden Kalzinierens zu verhindern. Die Umwandlung zu Fe_3C , graphitischem Kohlenstoff und amorphem Kohlenstoff erfolgte durch einen einzigen Heizschritt auf $800^\circ C$ mit 10 K min^{-1} unter Stickstofffluss und direktem Abschalten und Abkühlen des Ofens bei Erreichen von $800^\circ C$ (Abbildung 2B). Testhalber wurden die Experimente auch mit einer Heizrate von 2 K min^{-1} durchgeführt, was zu keinerlei Änderungen am gefundenen Produkt führte.

Bei Betrachtung des fertigen Produkts auf der Zentimeter- oder Mikrometerskala wird ersichtlich, dass es auf etwa 60% seiner ursprünglichen Größe schrumpft (Abbildung S3). Die Fasertextur und die makroskopische Form bleiben jedoch vollkommen erhalten. Nach dem Kalzinieren sind die be-

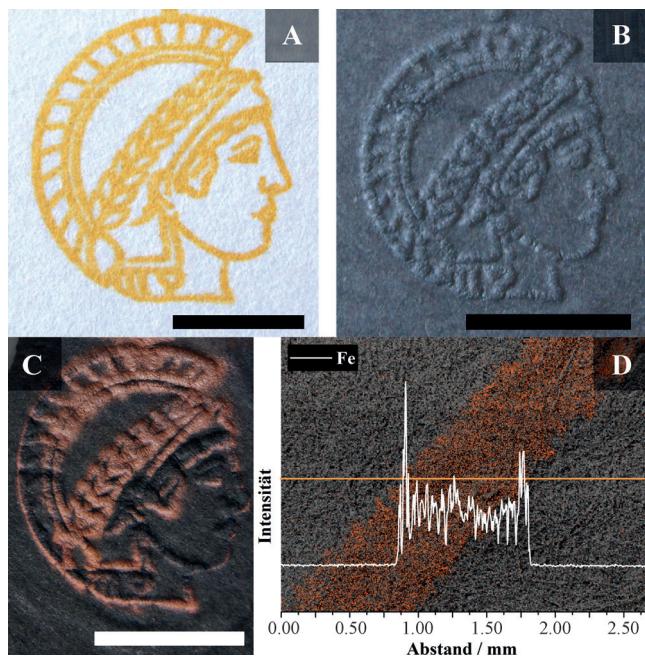


Abbildung 2. Herstellung von strukturierten Elektroden. A) Gedrucktes Muster; B) nach Kalzinierung und C) nach Kupferabscheidung. Skalenbalken: 1 cm. Linien-EDX für Eisen (weiße Kurve) entlang der orangefarbenen Linie und Elementverteilungsbild desselben Gebiets (C grau, Fe rot), beides wurde an einer gedruckten und kalzinierter Linie durchgeführt (D).

druckten und nicht bedruckten Bereiche deutlich unterscheidbar: die unbedruckten Bereiche schrumpfen etwas mehr und geben daher dem Gesamtbild ein „geprägtes“, dreidimensionales Aussehen. Die bedruckten Bereiche bestehen aus einem stabilen, harten Kohlenstoffhybridmaterial, wohingegen die nicht bedruckten Bereiche reinen, amorphen Kohlenstoff bilden. Weder ortsauflöste Röntgenbeugung (XRD) (Abbildung 3A) noch Raman-Spektroskopie zeigten hier deutliche Spuren von lokaler Ordnung des Kohlenstoffs (Abbildung S5). Die bedruckten Bereiche hingegen wiesen substantielle Veränderungen ihrer Morphologie auf. Bei Beobachtung der Strukturen auf der Nanometerskala zeigt sich, dass die Cellulose unter Einfluss der katalytischen Tinte nicht in amorphen Kohlenstoff, sondern ausschließlich in aufgerollte und in sich geschlossene Graphen-Nanostrukturen umgewandelt wird (Abbildung 3B). Das so gebildete Komposit besteht aus zwei Komponenten: Eisencarbidpartikeln mit einer Schale aus hochreinem, mehrlagigem graphitischem Kohlenstoff und gerollten und zerknitterten Graphenschichten. Obwohl die Schichten aufgerollt sind, wurden in einigen Fällen rechtwinkelige Biegungen in den Kohlenstoffschichten beobachtet, was die Tatsache stützt, dass es sich hierbei eher um graphitische Schichten, als um reine Nanoröhren handelt.

Die bedruckten Bereiche des Papiers zeigten eine um den Faktor 30 höhere elektrische Leitfähigkeit (18 Scm^{-1}) als die amorphen, unbedruckten Bereiche (0.6 Scm^{-1}), was die selektive Beschichtung der bedruckten Bereiche ermöglicht. Um die Integrität und räumliche Isolation dieses leitfähigen Netzwerks innerhalb der amorphen Kohlenstoffmatrix zu demonstrieren, wurde Elektrotauchabscheidung von Kupfer

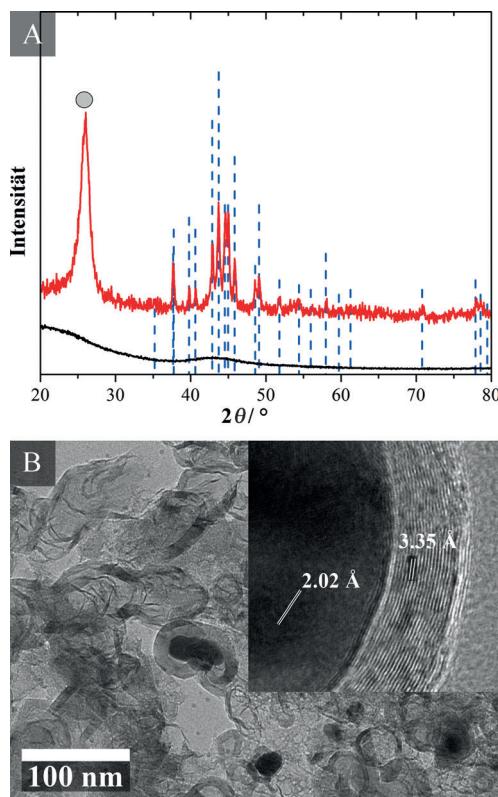


Abbildung 3. A) Röntgendiffraktogramm der graphitisierten (rot) und nicht graphitisierten Bereiche (schwarz) mit Referenzspektrum für Fe_3C (blau; ICDD 00-034-0001). Der Reflex bei $2\theta = 26^\circ$ ist graphitischem Kohlenstoff zugeordnet (ICDD 04-015-2407). B) Ultramikrotom-TEM der graphitisierten Bereiche mit hochauflösten TEM-Bildern und Gitterlinien (Einschub).

auf den Kohlenstoffelektroden durchgeführt, was sogar feinste Kupferlinien reproduzierte (Abbildung 2C).

Um den Mechanismus der eisenkatalysierten Celluloseumwandlung zu erforschen, wurde das System mittels Thermogravimetrie (TGA), XRD (an Proben, die von verschiedenen Reaktionstemperaturen heruntergekühlt wurden, um ein komplettes temperaturabhängiges Spektrum zu erhalten), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM; an Dünnschnitten derselben temperaturabhängigen Proben; Abbildung S6) und In-situ-TEM (bei Reaktionstemperatur; Abbildung 4, Abbildung S7 und Video in den Hintergrundinformationen) untersucht.

Die thermogravimetrische Analyse zeigte, dass der erste Schritt der Zersetzung von Cellulose zwischen 250°C und 400°C erfolgt und der Masseverlust großteils aufgrund von Dehydratisierung bei 337°C stattfindet. Bei 610°C ist ein weiterer deutlicher Peak ersichtlich (Abbildung S8), der als karbothermische Reduktion von Eisenoxid zu elementarem Eisen und Kohlenstoffoxiden identifiziert wurde. Dies wird von den XRD-Diffraktogrammen von Proben, die in Abständen von 100 K hergestellt wurden, gestützt. Sie belegen die Kristallisation von Eisenoxid bei ca. 500°C und, bei weiterem Erhöhen der Reaktionstemperatur, die anschließende Bildung von Eisencarbid, zusammen mit graphitischem Kohlenstoff (identifiziert durch den Reflex bei $2\theta = 26^\circ$). Die

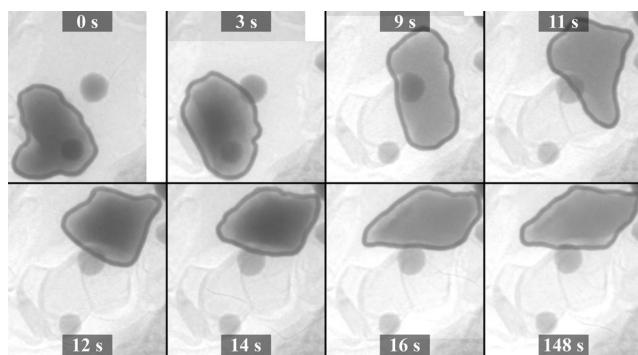


Abbildung 4. Standbilder aus einem In-situ-TEM-Video (vollständiges Video siehe Hintergrundinformationen) zeigen die zunächst hohe Mobilität des Eisen-Kohlenstoff-Tröpfchens, welche abrupt endet, sobald es von bereits graphitisierterem Kohlenstoff umgeben wird.

Röntgendiffraktogramme zeigen mit steigender Temperatur eine deutliche Peakverbreiterung der Eisenoxid-Reflexe, was, zunächst überraschend, auf ein Schrumpfen der Fe_3O_4 -Kris- tallite zwischen 600 und 700°C hindeutet. Oberhalb von 800°C wird erwartungsgemäß die schrittweise Zersetzung von Eisencarbid in elementares Eisen und graphitischen Kohlenstoff beobachtet.^[9]

Die TEM-Bilder der temperaturabhängigen Proben zeigen, dass anfänglich eisenhaltige Nanopartikel auf der Oberfläche der karbonisierten Cellulosefasern gebildet werden, welche dann in einer schnellen Reaktion (maximal 10 min) die Fasern „aufzehren“ (umwandeln) und hochge- ordnete, aufgerollte und zerknitterte Graphenstrukturen zu- rücklassen (Abbildung 3B und S6).

Basierend auf diesen Beobachtungen wird klar, dass Eisennitrat in Eisenoxidnanopartikel umgewandelt wird, welche dann karbothermal reduziert werden, um metallartige, eisen-haltige Nanopartikel zu bilden, deren Zustand und Zusammensetzung immer noch Gegenstand intensiver Diskurse ist.^[10] Diese Partikel können dann den amorphen Kohlenstoff der Cellulose lösen und in Form von geordneten Graphennanostrukturen mit höherer mechanischer Stabilität und elektrischer Leitfähigkeit rekristallisieren. Diese Lösungs/Fällungs-Reaktion des Fe/C-Systems ist bereits von der Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren bekannt^[11] und wurde auch bei der Bildung von ausgedehnten Graphenstrukturen aus polymeren ionischen Flüssigkeiten beobachtet.^[12] Mit dem hier gezeigten System konnten weitere interessante Details des Mechanismus aufgedeckt werden.

Die Tatsache, dass die Reaktion tatsächlich von flüssigen, eutektischen metallischen „Tröpfchen“ (etwa 50:50-Mischung von Eisen und Kohlenstoff)^[9-11] getragen wird, ist auch anhand einiger der gebildeten Fe_3C -Nanostrukturen von einem rein strukturellen Standpunkt aus ersichtlich (Abbildung S10). Während des Abkühlens des Materials wird weiterer Kohlenstoff durch das Abscheiden von dünnen Oberflächenschichten aus den Partikeln auskristallisiert, und kristalline Eisencarbidnanopartikel (Abbildung 3B, Einschub) werden in den entstehenden Hohlräumen gebildet. Diese entstehen aufgrund der Zersetzung des Eutektikums in zwei kristalline Subphasen, bei der überschüssiger Kohlenstoff aus dem Eutektikum gedrängt wird (ermittelt aufgrund

der relativen Volumenanteile der beiden Phasen). Interessanterweise sind die gebildeten Fe_3C -Kristallite kleiner als die ursprünglichen eutektischen „Tröpfchen“ und hinterlassen entsprechende Kavitäten im Kohlenstoff.

Der stichhaltigste Beweis dieses Mechanismus wird durch In-situ-TEM-Untersuchungen zwischen 700 und 800°C geliefert, welches die direkte Beobachtung der Reaktion ermöglicht (Abbildung 4 und S7 sowie Video in den Hintergrundinformationen). Hierbei können die eutektischen „Tröpfchen“ mit einer Größe von 50–200 nm dabei beobachtet werden, wie sie den amorphen Kohlenstoff „auffressen“ und eine Spur von graphitisierterem Kohlenstoff hinterlassen; die Triebkraft hinter diesem Prozess ist die niedrigere freie Energie der hochgeordneten Kohlenstoffstrukturen. Man beachte, dass der Schmelzpunkt von reinem Eisen 1538°C beträgt und einige technische Eisenlegierungen niedrigere Schmelzpunkte von bis zu 1270°C haben. Oberflächeneffekte und die Stabilisierung dieses sehr ungewöhnlichen Kohlenstoff/Eisen-Eutektikums durch Nanoeffekte erniedrigen also den Schmelzpunkt um mehr als 500 K, was sehr überraschend ist.

Aufgrund der offensichtlich hohen Mobilität der „Nanotröpfchen“ hielten wir es für angebracht, die Qualität der gedruckten und graphitisierten Linien zu evaluieren und fanden, dass das Eutektikum höchstens einige hundert nm in den umgebenden amorphen Kohlenstoff vordringt (Abbildungen S11–S13).

Zusammenfassend haben wir hier einen bemerkenswert einfachen und allgemeinen Reaktionsweg vorgestellt, um gewöhnliche Cellulose in mesostrukturierte Graphennanostrukturen umzuwandeln und gleichzeitig die strukturellen Eigenschaften des Templaats mit sehr hoher Genauigkeit zu erhalten. Da der Eisenkatalysator auf das Papier gedruckt werden kann, sind diese Materialien auch in Form von 2D-Mustern zugänglich, beispielsweise um mikrostrukturierte Elektroden auf einfache Weise durch Tintenstrahldruck herzustellen. Die Überreste des Katalysators verbleiben im fertigen Produkt in Form von kohlenstoffverkapselten Eisen-carbid-Nanohybriden, was diese unkritisch für die meisten Anwendungen und weitere Verarbeitung macht.

Die Verwendung der strukturierten Elektroden wurde durch die gezielte Abscheidung von Kupfer auf den graphitisierten Bereichen, entsprechend einer Umwandlung von leitfähigen Kohlenstoffmustern in metallische Objekte demonstriert. Jedoch sind auch deutlich ausgefeilte Anwendungen denkbar, z.B. katalytische Arrays oder papierbasierte Elektronik. Es sollte außerdem festgehalten werden, dass

diese Prozedur nicht nur bemerkenswert günstig, sondern auch sehr schnell ist: Selbst unter einfachen Laborbedingungen benötigt man für graphisches Design, Drucken, Kalzinierung und Beschichtung mit Kupfer eines De-novo-Elektrodendesigns weniger als 2 h, und das auf einem potentiell hochgradig parallelisierbaren Weg. Solche „umgewandelten“ Papierstrukturen haben enormes Potential als Elektroden für Brennstoffzellen und Batterien, da hierbei durch das zeitgleiche Drucken geeigneter Metalle und Metallsalze (z. B. Pt oder Li) auf direktem Weg μm - (Papier) oder mm-dicke (Karton) funktionelle Bauelemente auf einfachste Weise hergestellt werden können.

Eingegangen am 24. September 2012
Online veröffentlicht am 17. Januar 2013

Stichwörter: Carbide · Cellulose · Eisen · Gedruckte Elektronik · Tintenstrahldruck

- [1] L. Venema, *Nature* **2011**, *479*, 309–309.
- [2] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science* **2000**, *290*, 2123–2126.
- [3] a) W. Mueanno, A. Srivastava, K. M. G. Taylor, S. Hauschild, S. Gaisford, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2012**, *80*, 149–155; b) S. Hauschild, U. Lipprandt, A. Rumpler, U. Borchert, A. Rank, R. Schubert, S. Förster, *Small* **2005**, *1*, 1177–1180.
- [4] M. Lejeune, T. Chartier, C. Dossou-Yovo, R. Noguera, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29*, 905–911.
- [5] J. A. Hiller, J. D. Mendelsohn, M. F. Rubner, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 59–63.
- [6] J. T. Delaney, Jr., A. R. Liberski, J. Perelaer, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1970–1976.
- [7] a) J. H. Cho, J. Lee, Y. Xia, B. Kim, Y. He, M. J. Renn, T. P. Lodge, C. D. Frisbie, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 900–906; b) H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dotz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature* **2009**, *457*, 679–686; c) H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. y. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai, T. Hasegawa, *Nature* **2011**, *475*, 364–367; d) E. Tekin, P. J. Smith, U. S. Schubert, *Soft Matter* **2008**, *4*, 703–713.
- [8] F. Torrisi, T. Hasan, W. Wu, Z. Sun, A. Lombardo, T. S. Kulmala, G.-W. Hsieh, S. Jung, F. Bonaccorso, P. J. Paul, D. Chu, A. C. Ferrari, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2992–3006.
- [9] O. P. Krivoruchko, V. I. Zaikovskii, *Kinet. Catal.* **1998**, *39*, 561–570.
- [10] X. Feng, S. W. Chee, R. Sharma, K. Liu, X. Xie, Q. Li, S. Fan, K. Jiang, *Nano Res.* **2011**, *4*, 767–779.
- [11] K. Jiang, C. Feng, K. Liu, S. Fan, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 1494–1504.
- [12] J. Y. Yuan, C. Giordano, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5003–5012.