



Doctoral Thesis

Bottom-up Fabrication of Copper-based Functional Architectures

Author(s):

Kränzlin, Niklaus

Publication Date:

2015

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010460989> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 22648

Bottom-up Fabrication of Copper-based Functional Architectures

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Niklaus Kränzlin

M.Sc. Material Science, ETH Zurich

born July 15th, 1983

Neuheim, Zug

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Markus Niederberger, examiner

Prof. Dr. André Studart, co-examiner

Prof. Dr. Andreas Mortensen, co-examiner

Zurich, 2015

Abstract

The importance of open porous metal structures started to be explored already 50 years ago. Their application in technologically important fields as heat exchangers, electromagnetic shielding materials, catalysts, catalyst-supports, electrode materials, filters and antimicrobial scaffolds has established their value in our daily-life. Regardless of the corresponding field of application their efficiency is defined by the chemical and physical properties of the corresponding metal, the pore structure and the macroscopic shape of the body. Therefore the development of a general strategy for the production of open porous metals, which allows to control the evolving pore structure and macroscopic shape would further boost their efficiency in related functional applications.

A *LEGO*-based approach, where building units are synthesized in a first step, which can be assembled into large-scale architectures in a second step, is an attractive solution to the problem. In the preparation of functional inorganic building units liquid-phase synthesis approaches have been supremely successful. They provide the possibility to control the particle morphology, size, crystallinity and assembly behavior on different length scales. Their great flexibility in preparing a wide variety of functional inorganic materials further accentuates their importance among the bottom-up synthesis approaches. Up to now, it was impossible to use the same wet-chemical “toolbox” for the bottom-up preparation of bulk metals. Hence, in the following a strategy for the bottom-up fabrication of porous copper structures, based on liquid-phase synthesis routes, is disclosed.

In the first chapter a literature overview is presented, where the most important preparation strategies for porous metals are outlined. The corresponding technological and lab-scale processes are evaluated according to their flexibility in producing macroscopic complex bodies and in providing simultaneous control over the evolving pore structure. Relevant fields of application are outlined and the need for the development of wet-chemical bottom-up processes for the controlled fabrication of porous metal structures is highlighted.

In the following chapter a novel liquid-phase copper deposition process is described. Coating is electroless, catalyst-free and independent on the substrate and its surface morphology. The resulting bulk metal structures *i.e.* free standing copper thin

films and Kapton supported conducting line patterns are of high purity and quality. This simple deposition process renders the core piece of the underlying preparation strategy for porous metals.

In chapter three the actual process for the fabrication of macroscopic open porous copper sponges is described. Sacrificial ZnO structures preferably in powdery form are coated with a porous copper layer. Through these pores the underlying template structure can be dissolved in acidic media. The resulting building blocks are then arranged into various, also complex, macroscopic shapes by well-established slip-casting procedures.

To rationalize the underlying crystallization mechanism during the copper deposition process a detailed investigation on the crystal phase evolution is provided in chapter four. It highlights the reaction intermediate copper oxide which renders the coating of different surfaces possible.

Advantages of the process and challenges which have to be addressed in future work to span a maximum range in the parameter space of 3D shape complexity versus pore structure controllability are given in the conclusion.

The last chapter is not related to the copper deposition process, but underlines efforts that were undertaken during the PhD to perform various kinds of in-situ investigations. The chapter contains an in-depth crystallization study of titania polymorphs rutile and anatase in solution. It points out that changes in the chemical environment during crystallization either trigger the formation of rutile or anatase.

Zusammenfassung

Die vielfältige Funktionalität von offenporigen Metallstrukturen wurde bereits vor 50 Jahren erkannt. Deren Anwendung in technologisch wichtigen Gebieten als Wärmetauscher, Abschwächer elektromagnetischer Strahlung, Katalysator/Katalysatorträgermaterial, Elektrodenmaterial, Filter und antimikrobielle Strukturen festigt ihre Bedeutung in unserem Alltag. Unabhängig vom spezifischen Anwendungsgebiet ist ihre Effizienz durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Metalls selber, die Porenstruktur und die makroskopische Form des Fabrikats definiert. Somit würde ein Prozess zur Herstellung offenporiger Metalle, welcher es ermöglicht die Porenstruktur und auch die makroskopische Form zu kontrollieren, deren Effizienz in entsprechenden funktionalen Anwendungen weiter steigern.

Zweifellos ist ein *LEGO*-basierter Ansatz die ideale Lösung zu dieser Problemstellung. Dabei werden in einem ersten Schritt die Bausteine hergestellt. Das Anordnen dieser Bausteine zu makroskopischen Formen erfolgt dann in einem zweiten Schritt. In der Herstellung von funktionalen, anorganischen Bausteinen haben sich vor allem nasschemische Methoden bewährt. Sie ermöglichen die Kontrolle über die Bausteinmorphologie, -grösse, -kristallinität und ihr Anordnungsverhalten über mehrere Grössenordnungen. Des Weiteren bestärkt die Vielfalt an herstellbaren, anorganischen, funktionalen Bausteinen die Wichtigkeit der nasschemischen Verfahren unter den “bottom-up” Synthesestrategien. Bis jetzt war es unmöglich, dieselbe nasschemische “toolbox” für die Herstellung von Bulk-Metallen zu benutzen. Deshalb wird nachfolgend eine generelle Strategie für die “bottom-up” Herstellung von porösen Kupferstrukturen, basierend auf nasschemischen Prozessen, ausgearbeitet.

Das erste einleitende Kapitel beinhaltet eine breite Literaturübersicht, worin die gängigen Herstellungsstrategien für poröse Metalle beschrieben werden. Die entsprechenden technologischen und im Labormassstab entwickelten Prozesse werden anhand folgender Kriterien evaluiert: Flexibilität bezüglich der Herstellung makroskopischer, komplexer Geometrien und der Möglichkeit, die Porenstruktur zu kontrollieren. Entsprechende Anwendungen werden vorgestellt und die Notwendigkeit der Entwicklung eines nasschemischen Prozesses zur kontrollierten “bottom-up” Synthese von porösen Metallstrukturen wird aufgezeigt.

Im folgenden Kapitel wird ein neuartiger Kupferabscheidungsprozess beschrieben.

Die Abscheidung erfolgt stromlos, ohne Katalysator und ist unabhängig vom Substrat und dessen Oberflächenmorphologie. Die hergestellten Bulk-Metallstrukturen z.B. freistehende Kupferfolien und auf Kapton anhaftende Leiterbahnmuster sind von hoher Reinheit und Qualität. Dieser Abscheidungsprozess bildet das Herzstück der zugrunde liegenden Strategie für die Herstellung von porösen Metallstrukturen.

Der eigentliche Prozess zur Herstellung von makroskopischen, offenporigen Kupferstrukturen ist in Kapitel drei beschrieben. Sphärische ZnO Partikel dienen als Templatmaterial und werden mit einem porösen Kupferfilm beschichtet. Diese Poren erlauben das Auflösen des darunterliegenden ZnO Templats in saurer Lösung. Die so hergestellten porösen Bausteine werden dann in einem vom Schlickerguss abgeleiteten Verfahren in unterschiedliche, auch komplexe, makroskopische Formen gebracht.

Um den zugrunde liegenden Kristallisationsmechanismus des Abscheidungsprozesses aufzudecken wird in Kapitel vier die Phasenentwicklung kristalliner Spezies im Detail untersucht. Die Bildung von Kupferoxid als Zwischenprodukt wird hervorgehoben, da es das Beschichten unterschiedlicher Oberflächen erst möglich macht.

Vorteile des entwickelten Prozesses, aber auch Herausforderungen, welche in kommenden Arbeiten adressiert werden müssen, um einen maximalen Bereich im Parameterraum von 3D Formenkomplexität versus Porenstrukturkontrollierbarkeit abzudecken, sind im Fazit beschrieben.

Das letzte Kapitel hat keinen Bezug zu dem vorgestellten Kupferabscheidungsprozess. Es enthält Bestrebungen unterschiedlicher in-situ Studien, welche während des Doktorats durchgeführt wurden. Das Kapitel enthält eine detaillierte Kristallisationsstudie der Titanoxid Polymorphe Rutil und Anatas in flüssiger Phase. Es wird gezeigt, dass Änderungen in der chemischen Umgebung während der Kristallisation entweder die Bildung von Rutil oder Anatas begünstigen.