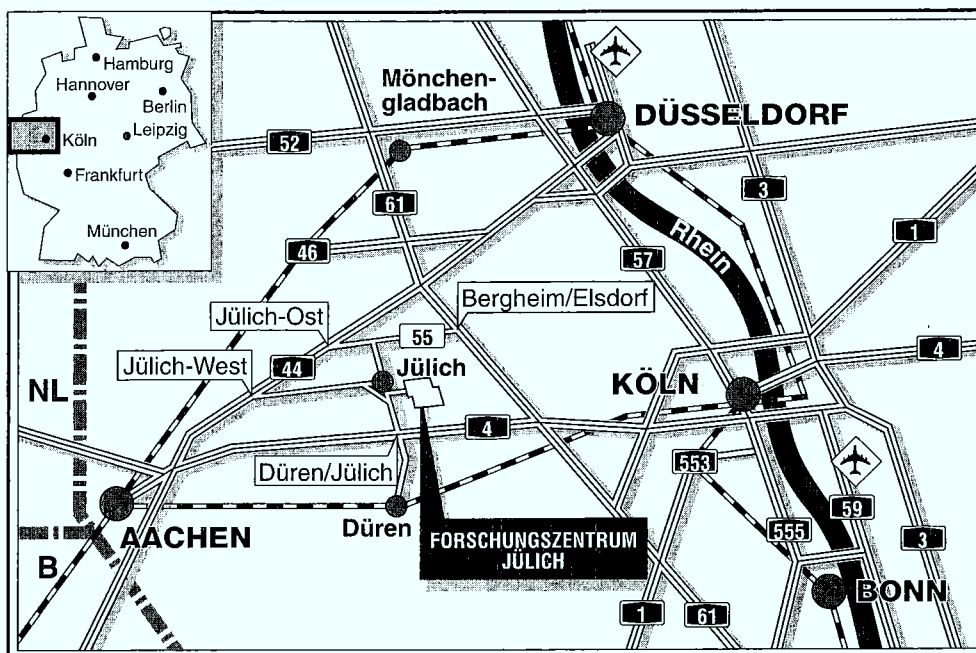


Institut für Werkstoffe der Energietechnik

**Entwicklung der *Elektrophoretischen*
Beschichtung für die Herstellung
dünner Elektrolytschichten**

Martin Hruschka



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3221

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-3221

D5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 02461/61-61 02 · Telefax : 02461/61-61 03 · Telex : 833 556-70 kfa d

Entwicklung der *Elektrophoretischen* *Beschichtung* für die Herstellung dünner Elektrolytschichten

Martin Hruschka

Entwicklung der „Elektrophoretischen Beschichtung“ für die Herstellung dünner Elektrolytschichten

von
Martin Hruschka

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Entwicklung der elektrophoretischen Beschichtung als neues Verfahren zur Herstellung von dünnen, gasdichten Elektrolytschichten für die Feststoffelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) beschrieben. Sie beinhaltet alle Verfahrensschritte von den Ausgangspulvern bis zum leistungsfähigen Elektrolytschicht-Anodensubstrat-Verbund.

Die Eigenschaften des Anodensubstrates sind sowohl für den Erfolg der Beschichtung als auch für die elektrochemische Leistungsfähigkeit des Verbundes in der SOFC ausschlaggebend. Die Anforderungen an die Oberflächenstruktur, Porengrößenverteilung, Porosität, Mikrostruktur, elektrische Leitfähigkeit und Schwindungsverhalten der Anodensubstrate werden erarbeitet und die Möglichkeiten der Anpassung und Optimierung aufgezeigt.

Die elektrophoretische Beschichtung wird durch die Vorbehandlung und Dispergierung des Elektrolyt-Ausgangspulvers und durch die Homogenität des verwendeten elektrischen Feldes erheblich beeinflusst. Die wesentlichen Parameter für die Reproduzierbarkeit und die Dicke der Elektrolytschichten werden experimentell ermittelt und ihre Bedeutung diskutiert. Lokale Defekte der Substratoberflächen und Verunreinigungen verursachen bei der Beschichtung Fehlstellen und Löcher und sind daher unbedingt zu vermeiden.

Die abschließende Sinterung des Schicht-Substrat-Verbundes erfolgt in einem 'Cofiring'-Schritt. Durch die Anpassung von Schicht und Substrat könne planare Verbunde mit gasdichten Elektrolytschicht verformungs- und rißfrei hergestellt werden.

Das Gefüge, die Mikrostruktur und die elektrochemischen Eigenschaften der so hergestellten Dünnschichtelektrolyten werden charakterisiert und der Entwicklungsstand und das Entwicklungspotential des neu entwickelten Verfahrens diskutiert. Es werden Möglichkeiten und Grenzen bei der Anwendung des Verfahrens auf andere Werkstoffe und Schicht-Substrat-Verbunde aufgezeigt.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Einführung in die Thematik	1
1.2	Motivation - Brennstoffzellen	1
1.3	Die Feststoffelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC)	8
1.3.1	Die Komponenten	8
1.3.2	Die verschiedenen Realisierungskonzepte	10
1.4	Aufgabenstellung	14
1.5	Konzept	14
2	GRUNDLAGEN DER „ELEKTROPHORETISCHEN BESCHICHTUNG“	17
2.1	Das Anodensubstrat	17
2.1.1	Mikrostrukturelle Anforderungen	17
2.1.2	Oberflächenanforderungen	19
2.1.3	Herstellungsverfahren	19
2.1.3.1	Das Naßpulvergießen (WPP)	19
2.1.3.2	Das uniaxiale Pressen	20
2.1.3.3	Das Tape-Cast-Verfahren	20
2.1.3.4	Das Coat-Mix-Verfahren	21
2.2	Die Elektrophoresesuspension	21
2.2.1	Elektrostatische Stabilisierung von Partikeln	22
2.2.1.1	Die elektrische Doppelschicht	24
2.2.1.2	Das Zetapotential	25
2.2.2	Die Dispergierung	26
2.3	Die Elektrophorese	28
2.3.1	Theoretische Beschreibung	29
2.3.2	Verfahrenstechnischer Ansatz	31
2.3.2.1	Der experimentelle Aufbau	31
2.3.2.2	Die Verfahrensparameter	32
2.4	Die Trocknung	36
2.5	Die Sinterung	37
2.5.1	Ablauf der Sinterung	37
2.5.2	Problematik der Sinterung	39
2.5.3	Sinteröfen	39

3	CHARAKTERISIERUNGSVERFAHREN	41
3.1	Werkstoffphysikalische Eigenschaften	41
3.1.1	Partikelgrößenbestimmung	41
3.1.2	Differentialthermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG)	42
3.1.3	Dilatometer	42
3.1.4	Mikrostrukturanalyse/Mikroskopie	42
3.1.4.1	Probenpräparation	43
3.1.4.2	Stereomikroskopie (SM)	44
3.1.4.3	Lichtmikroskopie (LM)	44
3.1.4.4	REM-EDX	44
3.1.5	Röntgenbeugungsanalyse	44
3.1.6	Vierpunkt-Biegeversuch	45
3.1.7	Helium-Lecktest	46
3.2	Charakterisierung der Elektrophoresesuspension	46
3.3	Chemische Analytik	47
4	EXPERIMENTELLE ARBEITEN ZUM ELEKTROPHORESEVERFAHREN	48
4.1	Ausgangswerkstoffe	48
4.1.1	Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid	48
4.1.2	Nickel	50
4.1.3	Nickeloxid	51
4.1.4	Physikalische Daten der Ausgangswerkstoffe	53
4.2	Herstellung der Anodensubstrate	53
4.2.1	Verfahrenstechnische Umsetzung	53
4.2.2	Optimierung der Mikrostruktur	56
4.2.3	Schwindungsverhalten	61
4.3	Entwicklung der Elektrophoresesuspension	63
4.3.1	Vorbehandlung des YSZ-Pulvers	64
4.3.2	Dispergierung	65
4.3.3	Additivierung	67
4.3.4	Die Standard-Elektrophoresesuspensionen	71

4.4	Elektrophoretische Abscheidung	72
4.4.1	Entwicklung der Elektrophoreseaufbauten	72
4.4.2	Beschichtung und Einflußgrößen	75
4.4.2.1	Beschichtungsverhalten	75
4.4.2.2	Lokale Defekte in Elektrophoreseschichten	78
4.4.2.3	Einfluß der Verfahrensparameter	85
4.5	Trocknungsproblematik	89
4.5.1	Untersuchungen zum Trocknungsverlauf	89
4.5.2	Aufbau der Trocknungsapparatur	90
4.6	'Cofiring' des Schicht-Substrat-Verbundes	91
4.6.1	'Cofire'-Bedingungen	92
4.6.2	'Cofire'-Schwindung	93
4.6.3	Anpassung des Schwindungsverhaltens	95
5	CHARAKTERISIERUNG DES ELEKTROLYTEN	98
5.1	Gefüge und Mikrostruktur	98
5.1.1	Dichte und Homogenität	98
5.1.2	Kristallstruktur	102
5.1.3	Gasdichtigkeit	103
5.1.4	Grenzfläche Elektrolyt ↔ Anodensubstrat	105
5.2	Elektrochemischen Eigenschaften	106
5.2.1	Ionenleitfähigkeit	109
5.2.2	Elektrische Kenndaten des Schicht-Substrat-Verbundes	111
6	DISKUSION DER ERGEBNISSE UND BEWERTUNG	114
6.1	Stand der Entwicklung	114
6.1.1	Beschichtungsverfahren	114
6.1.2	Funktionelle Eigenschaften der Elektrolytschicht	117
6.2	Entwicklungspotential	118
7	ZUSAMMENFASSUNG	121
8	LITERATURVERZEICHNIS	123
9	ANHANG	130
9.1	Symbole und Abkürzungen	130
9.2	Herleitung der Verfahrensparameter	133

1 EINLEITUNG

1.1 EINFÜHRUNG IN DIE THEMATIK

Die Energieversorgung aller Industrienationen basiert heute zum überwiegenden Teil auf der Verbrennung von fossilen Energieträgern. Die hierbei entstehenden Abgase tragen zum Treibhauseffekt, zur Verschmutzung der Luft und zum sauren Regen bei. Im Rahmen internationaler Abkommen soll der Schadstoff- und der CO₂-Ausstoß daher in den nächsten Jahren weltweit trotz global ansteigendem Energiebedarf deutlich gesenkt werden. Durch den Einsatz von Solarenergie, Windenergie und Wasserkraft ist dieses Ziel in der nächsten Zeit wohl nicht realisierbar. Daher sind umfassende Konzepte notwendig, die sowohl eine bessere Ausnutzung der fossilen Energieträger als auch eine Senkung des Energiebedarfs umfassen.

Brennstoffzellensysteme können durch die direkte Konvertierung chemischer in elektrische Energie höhere Wirkungsgrade und somit eine bessere Ausnutzung der fossilen Energieträger erzielen. Durch Betriebstemperaturen unterhalb von 1000°C erzeugen sie zudem auch weniger NO_x als konventionelle Verbrennungskraftwerke. Sie könnten daher einen deutlichen Beitrag zur Reduzierung der Schadstoffe leisten.

1.2 MOTIVATION - BRENNSTOFFZELLEN

Verbrennungsmotoren, Gas - und Dampfturbinen haben alle eine spezifische Kennwerte bezüglich ihrer Einsetzbarkeit und ihres optimalen Arbeitsbereichs. Ihre Anwendungsbereiche mit effizienten Wirkungsgraden sind durch diese Kennwerte begrenzt. Die Brennstoffzelle kann im Gegensatz dazu in einem sehr breiten Bereich (1 kW bis 1 GW) mit einem sehr hohen elektrischen Wirkungsgrad eingesetzt werden (Diagramm 1.1, PAFC bzw. SOFC). Außerdem arbeitet sie auch bei nur geringer Auslastung mit hoher Effizienz. Die Brennstoffzellen ist sowohl für kleine Blockheizkraftwerke (10 bis 100 kW) als auch in Kombination mit nachgeschalteten Gas- und Dampfturbinen als Großkraftwerke (10 bis 1000 MW) potentiell gut geeignet. Die wohl wichtigste Eigenschaft der Brennstoffzellen im Gegensatz zu den konventionellen Strom/Heizkraftwerken ist die erheblich geringere Schadstoffemission [WEN 90]. Außerdem arbeiten sie nahezu geräuschlos, da sie keine beweglichen Baugruppen besitzen.

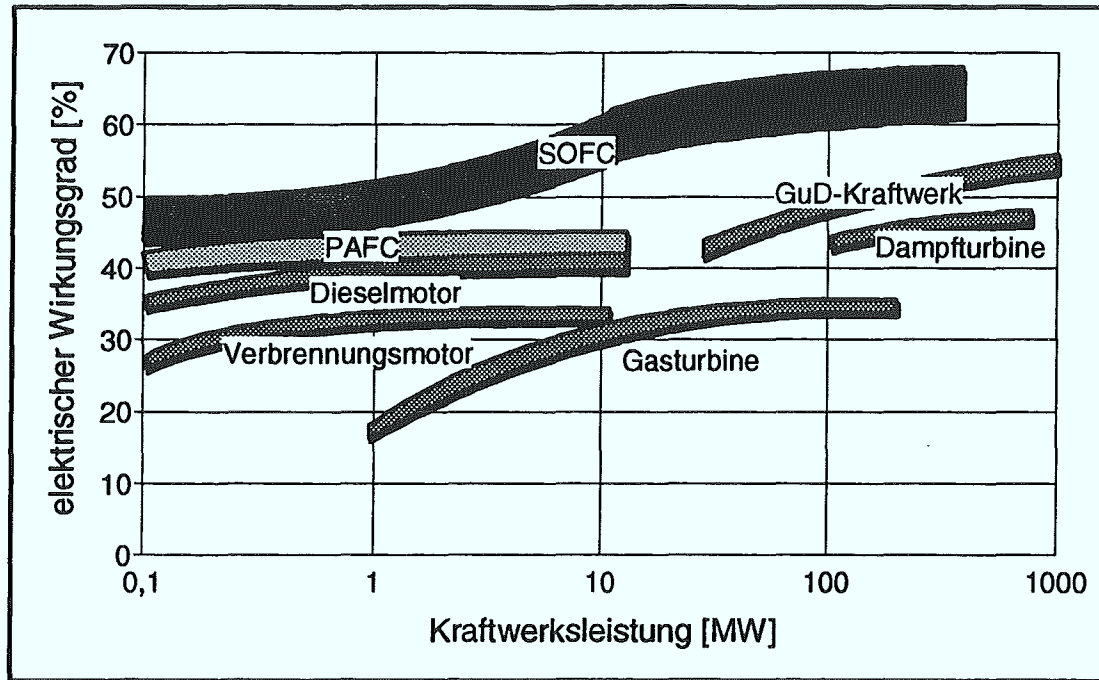


Diagramm 1.1: Elektrischer Wirkungsgrad verschiedener mit Erdgas betriebener Kraftwerkstypen [KAB 94]

Brennstoffzellen können grundsätzlich als eine besonders modifizierte Art einer Batterien betrachtet werden, bei der die Reaktanden ständig nachgeliefert werden. Die eine Elektrode (Anode) wird kontinuierlich mit Wasserstoff (H_2) und die andere (Kathode) mit Sauerstoff (O_2) beaufschlagt. Durch eine Reihe von elektrochemischen Reaktionen werden diese Gase zu Wasser umgesetzt. Dieser Prozeß wird durch die Ausbildung einer Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathode begleitet. Es kann ein elektrischer Gleichstrom abgegriffen werden.

Brennstoffzellen erlauben die direkte Umsetzung von chemischer Energie in Elektrizität ohne die Begrenzungen durch den Carnot-Prozeß. Ursprünglich hatte man entdeckt, daß in einer Zelle mit zwei Platinelektroden und einer wässrigen Säurelösung Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten werden kann, wenn eine genügend starke elektrische Spannung angelegt wird. Nach der Unterbrechung des Stromkreises war es immer noch möglich, eine Zellspannung zu messen. Bei einer ausreichenden Versorgung der Elektroden mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff konnte elektrischer Strom aus dem System entnommen werden. Eins der ältesten Brennstoffzellensysteme, mehr als 150 Jahre alt, ist die „Gasbatterie“ von Sir William Grove (1842).

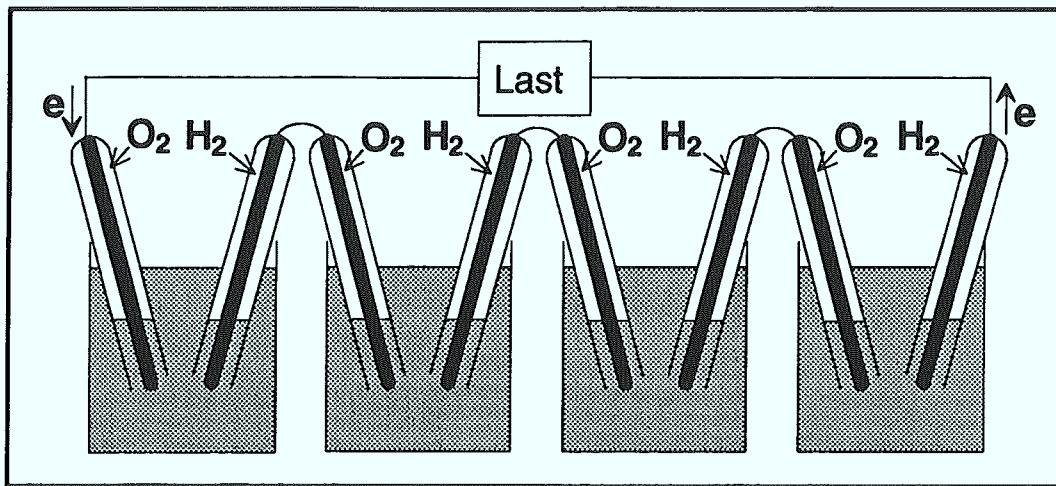


Abbildung 1.1: „Groves Gasbatterie“ (1842)

Genauer betrachtet, besteht die zentrale Einheit jeder Brennstoffzelle aus einer Anode, einem Elektrolyten und einer Kathode. Der molekulare Wasserstoff wird an der Anode unter Abgabe von Elektronen zu H^+ -Ionen umgewandelt. An der Kathode wird der molekulare Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen zu O^{2-} -Ionen transformiert. Je nach Brennstoffzellentyp wird nun eine der beiden Ionensorten durch den rein ionenleitenden Elektrolyten zur anderen Seite transportiert. Dort rekombinieren die Ionen dann zu Wasser. Bei den durch die Elektroden katalysierten Reaktionen entsteht eine Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode. Solange auf beiden Seiten genug Gas zur Verfügung steht, um diese Reaktionen aufrechtzuerhalten, kann an den Elektroden elektrischer Strom abgegriffen werden.

Alle konventionellen Strom/Heizkraftwerke unterliegen bei der Konvertierung von chemischer Energie über die Verbrennung dem Carnotschen Kreisprozeß. Der thermodynamische Wirkungsgrad η_c für den idealen Carnotschen Kreisprozeß ist durch folgende Formel gegeben:

$$\eta_c = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.1)$$

W = abgegebene Arbeit, Q = aufgenommene Wärmemenge, T_1 = Verbrennungstemperatur,

T_2 = Umgebungstemperatur

Der Wirkungsgrad wird ausschließlich durch die Differenz der Temperaturen $T_1 > T_2$ bestimmt und wird immer deutlich unter 100 % liegen, da eine Umgebungstemperatur T_2 von

nahe 0 K niemals erreichbar sein wird. Für reale Kraftwerke liegt der Gesamtwirkungsgrad durch auftretende Verluste (z. B. Reibung, mangelnde Isolierung) noch unterhalb des theoretischen Wertes.

Da die direkte Umwandlung chemischer in elektrische Energie, wie sie in den Brennstoffzellen stattfindet, nicht dem Carnotschen Kreisprozeß unterliegt, gilt hier ein andererm, theoretischer elektrischer Wirkungsgrad η_B :

$$\eta_B = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (1.2)$$

ΔG = freie molare Reaktionsenthalpie, ΔH = Umwandlungsenthalpie, ΔS = Entropieänderung,
 T = Temperatur

Der Wirkungsgrad wird hier durch den Energieinhalt des Brennstoffs (z.B. Wasserstoff) bestimmt.

Alle Brennstoffzellen basieren auf der Oxidation von Wasserstoff. Da die Gewinnung reinen Wasserstoffs aus der Natur sehr aufwendig und energieintensiv ist, müssen andere Quellen für diesen Energieträger eröffnet werden. Hier ist z. B. Wasserstoffgewinnung durch die Elektrolyse von Wasser getrieben durch Solarenergieanlagen zu nennen. Außerdem kann durch das Erhitzen von Methan, Methanol oder Erdgas mit Wasserdampf eine wasserstoffhaltige Gasmischung hergestellt werden (Reformierung). Eine dritte Möglichkeit ist die Vergasung von Kohle. Alle diese Gasmischungen enthalten allerdings auch Spuren anderer Gase, die zu erheblichen technischen Problemen der Werkstoffstabilität in Brennstoffzellen führen. So ist die Auswahl und Neuentwicklung der Werkstoffe im Hinblick auf ihre Resistenz gegenüber den schädlichen Einflüssen dieser Gase bei den jeweiligen Betriebstemperaturen von großer Wichtigkeit.

Die Umsetzung der fossilen Energieträger in wasserstoffhaltige Gasmischungen erfolgt normalerweise außerhalb der Brennstoffzellen in externen Reformern. Die interne Reformierung ist auch möglich; sie erfordert allerdings bei der Konstruktion der Brennstoffzellen eine entsprechende Auslegung. Der Treibstoff kann hierbei nach einer Reinigung ohne weitere Vorbehandlung zusammen mit Wasserdampf in die Zelle gegeben werden. Dort erfolgt dann die Umwandlung in ein wasserstoffhaltiges Gasgemisch. Dieser Prozeß muß durch die Anwesenheit von katalytisch wirkenden Elektrodenmaterialien und

hohen Temperaturen unterstützt werden, um eine ausreichende Umsetzungsgeschwindigkeit zu erzielen.

Zentrale Funktionskomponente der Brennstoffzelle ist der Elektrolyt. Daher ist es gängige Praxis, die Brennstoffzellentypen nach ihrem Elektrolytmaterial zu benennen. Die derzeit wichtigsten Brennstoffzellentypen sind im folgenden kurz zusammengestellt [GAJ 95]:

Alkalische-Brennstoffzelle (AFC)

Die „Alkalische-Brennstoffzelle“ wurde für die Raumfahrt und spezielle militärische Anwendungen entwickelt und eingesetzt. Der Elektrolyt besteht aus einer alkalischen Lösung (z. B.: KOH-Lösung 30 - 45%) mit mobilen OH-Ionen. Die Zelle arbeitet bei 80 - 90°C und hat einen theoretischen Wirkungsgrad von $\eta_{th} = 93\%$.

Der größte Nachteil dieses Brennstoffzellentyps ist die CO₂-Empfindlichkeit (CO₂ < 3 ppm). Die Zellen müssen mit Wasserstoff und Sauerstoff hoher Reinheit betrieben werden. Außerdem sind sie sehr teuer in der Herstellung.

Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC)

Die „Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle“ wird speziell für den Transportsektor und für die Anwendung in Kleinstkraftwerken (1 bis 30 kW) entwickelt. Sie arbeitet bei 80 - 100°C mit einer speziellen protonenleitenden Polymermembran als Elektrolyt. Der theoretische Wirkungsgrad liegt bei $\eta_{th} = 83\%$ für H₂ / O₂ ($\eta_{th} = 40\%$ für Methan / Luft).

Ihre Nachteile sind die CO-Empfindlichkeit (CO < 10 ppm) und die Verwendung von Platin oder Platinlegierungen in den Elektroden. Für die Verwendung von Methan oder Methanol als Treibstoff wird ein zusätzlicher externer Reformier benötigt.

Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC)

In der „Phosphorsäure-Brennstoffzelle“ wird die protonenleitende, flüssige Phosphorsäure (H₃PO₄) als Elektrolyt verwendet. Sie arbeitet bei 200°C und hat einen theoretischen Wirkungsgrad von $\eta_{th} = 80\%$ für H₂ / O₂ ($\eta_{th} = 35 - 45\%$ für Methan / Luft). Sie ist derzeit der am weitesten entwickelte Brennstoffzellentyp. Seit 1991 läuft in Japan eine Testanlage mit einem Limit von 11 MW.

Von Nachteil ist ihre CO-Empfindlichkeit (CO < 1 %) und die Notwendigkeit, Platin für die Konstruktion der Elektroden zu verwenden. Ein weiteres Problem stellt der Umgang mit der

sehr aggressiven Phosphorsäure dar. Auch hier wird für die Verwendung von Methan, Methanol oder Kohlegas ein externer Reformier benötigt.

Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC)

In der „Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle“ dienen schmelzflüssige alkalische Karbonate ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$) als Elektrolyt. Der Ionentransport erfolgt über CO_3^{2-} -Ionen. Die Betriebstemperatur liegt bei 600 - 650°C, so daß auch die Wärmeproduktion für industrielle Anwendungen genutzt werden kann. Der theoretische Wirkungsgrad liegt bei $\eta_{th} = 78\%$ für H_2 / Luft ($\eta_{th} = 60 - 65\%$ für Methan / Luft). Erste Testanlagen mit einem Limit von 250 kW sind für 1995 geplant.

Sehr nachteilhaft bei diesem Brennstoffzellentyp ist die große Empfindlichkeit gegenüber schwefelhaltigen Verbindungen ($\text{S} < 1 \text{ ppm}$) und die Korrosion durch die äußerst aggressive Karbonatschmelze. Für die Verwendung von Methan oder Kohlegas ist dieser Zellentyp besonders geeignet, da hier CO zu CO_2 umgesetzt wird. Es wird allerdings ein externer Reformier benötigt.

Feststoffelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC)

Sie wird im deutschsprachigen Raum auch häufig als „Hochtemperatur-Brennstoffzelle“ bezeichnet. Da ihre wesentliche Charakteristik aber in der Tatsache besteht, daß der Elektrolyt und auch die Elektroden aus festen Oxidkeramiken bestehen, wird hier die Bezeichnung „Feststoffelektrolyt-Brennstoffzelle“ verwendet. Die Betriebstemperatur liegt bei 900 - 1000°C, so daß auch hier die Wärmeproduktion als Prozeßwärme für industrielle Anwendung genutzt werden kann. Durch die hohe Temperatur ist eine interne Reformierung von Methan, Methanol und Kohlegas ohne großen Aufwand möglich. Der theoretische Wirkungsgrad beträgt $\eta_{th} = 73\%$.

Auch die Feststoffelektrolyt-Brennstoffzelle ist empfindlich gegenüber schwefelhaltigen Verbindungen ($\text{S} < 1 \text{ ppm}$). Die Auswirkungen einer Vergiftung sind allerdings unkritischer als bei der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle. Aufgrund der hohen Temperatur weist sie zusätzlich Wechselwirkungen der Werkstoffe und Alterungsvorgänge auf.

In Tabelle 1.1 sind die Brennstoffzellentypen mit ihren derzeit praktisch realisierbaren Wirkungsgraden und dem Stand der Technik zusammengestellt:

FC-Typ	T-Bereich [°C]	Brenngas (Primär)	Oxidant	Wirkungsgrad [%]	Stand der Technik
AFC	60 - 90	reinst H ₂	reinst O ₂	50 bis 65	50 bis 100 kW im Handel
PEMFC	80 - 90	H ₂	O ₂ , Luft	50 bis 60	20 kW, hohe Leistungsdichte
PAFC	200	Methan, H ₂	O ₂ , Luft	35 bis 45	11 MW Kraftwerk, 50 - 500 kW Blockheizkraftwerke
MCFC	650	Methan Kohlegas, H ₂	O ₂ , Luft	45 bis 60	100 kW Prototypen
SOFC	850-1000	Methan Kohlegas, H ₂	O ₂ , Luft	50 bis 60	25 kW Prototypen

Tabelle 1.1: Brennstoffzellen: Energierohstoffe, elektr. Wirkungsgrade [GAJ 95]

Brennstoffzellensystemen zeichnen sich durch eine modulare Bauweise aus. Für einen bestimmten Brennstoffzellentyp ist die Spannung je Einheit ein festgelegter Wert (z. B. 0.8 V). Die Stromstärke hingegen hängt nur von der effektiv genutzten Fläche je Einheit ab (z. B. 0.5 A/cm²). Diese Einheiten werden zu größeren, in Serie geschalteten Gruppen - sogenannten Stacks - zusammengefaßt. Durch die Serien- oder Parallelschaltung vieler solcher Stacks innerhalb eines Brennstoffzellenkraftwerks können Stromstärke und Spannung nahezu allen Erfordernissen angepaßt werden. Dies stellt einen erheblichen Vorteil gegenüber konventionellen Kraftwerken dar, deren Leistungen nur in relativ engen Grenzen an bestimmte Anwendungen angepaßt werden können.

Bei Brennstoffzellenkraftwerken sind die eigentlichen Brennstoffzellen nur eine Komponente eines wesentlich größeren Systems. Sie stellen allerdings die zentrale und wichtigste Baugruppe dar. Für die Funktion des Kraftwerks sind zusätzlich auch noch Gasversorgungssysteme, externe Gas-Reformer und Gasreinigungssysteme sowie Installationen für die benutzergerechte Abgabe der elektrischen Energie notwendig.

Typische Anwendungen für Brennstoffzellensysteme sind die zentrale elektrische Energieversorgung, die kombinierte Strom- und Wärmeversorgung, die Anwendung als dezentrale Blockheizkraftwerke [BAR 92] und im Transportsektor. Je nach Anwendung unterscheiden sich die zur Verfügung stehenden Brennstoffzellentypen und die Auslegung der Kraftwerke. Für die zentrale elektrische Energieversorgung (10 - 1000 MW) eignen sich

potentiell besonders die SOFC und die MCFC mit nachgeschalteten Gas- und Dampfturbinen zur Maximierung des elektrischen Wirkungsgrads. Für die kombinierte Strom- und Wärmeerzeugung sowie für die Anwendung als Blockheizkraftwerke wären neben der SOFC und der MCFC für große Kraftwerke (0.1 - 20 MW), die PAFC und die PEMFC besonders für kleinere Anwendungen (10 - 100 kW) geeignet. Für den Transportsektor (0.1 - 100 kW) wird speziell die PEMFC entwickelt.

1.3 DIE FESTSTOFFELEKTROLYT-BRENNSTOFFZELLE (SOFC)

Die Feststoffelektrolyt-Brennstoffzelle unterscheidet sich von den anderen Typen dadurch, daß sie keine flüssige Komponente enthält. Durch ihre hohe Betriebstemperatur ist potentiell eine interne Reformierung und die Nutzung der erzeugten Abwärme als hochwertige Prozeßwärme für industrielle Anwendungen möglich.

Wissenschaftliche Studien [EPR 94, BOS 89] prognostizieren für zukünftige Generationen dieses Brennstoffzellentyps hohe Energiedichten und die Verwendung von „preiswerten“, gut verfügbaren Werkstoffen. Hierzu sind allerdings noch eine Reihe von Werkstoffentwicklungs- und Alterungsproblemen zu lösen.

1.3.1 DIE KOMPONENTEN

Die zentrale Baugruppe der Feststoffelektrolyt-Brennstoffzelle ist der Trilayer. Er besteht aus den Komponenten Anode, Elektrolyt und Kathode (Abbildung 1.2). Eine weitere wichtige Komponente ist der Interkonnektor. Er dient zur elektrischen Kontaktierung und zur Trennung der Prozeßgase bei der Stapelung der Trilayer zu großen Stacks. Zusammen bilden diese vier Komponenten die „Repeating Unit“.

Die Repeating Unit stellt die kleinste geschlossene Einheit innerhalb der SOFC dar. Entwicklungen der einzelnen Komponenten müssen immer im Zusammenspiel aller Komponenten der Einheit erfolgen. Dies gilt im Besonderen für die Herstellungsverfahren. Nur der Interkonnektor kann getrennt von den anderen Komponenten gefertigt und später mit diesen zu einer Einheit zusammengefügt werden. Aber auch hier ist die Kompatibilität der Komponenten zu beachten. Der Trilayer muß direkt als eine Einheit hergestellt werden. Hierzu ist eine definierte Reihenfolge und ein Zusammenspiel der Fertigungsverfahren notwendig, um kumulative, negative Effekte der einzelnen Verfahrensschritte auf die Komponenten so gering wie möglich zu halten.

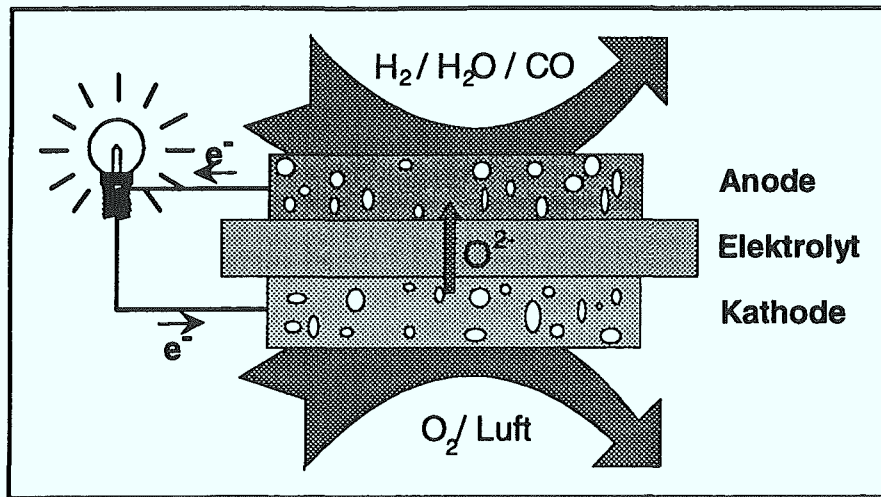


Abbildung 1.2: Schema eines SOFC-Trilayers

Der Betrieb der SOFC stellt an die verschiedenen Komponenten der „Repeating Unit“ unterschiedliche Anforderungen [NET 94]:

Anode

Die Anode muß bei der Betriebstemperatur eine gute elektrische Leitfähigkeit, eine gute Brenngasdurchlässigkeit und an der Grenze zum Elektrolyten eine große, elektrochemisch aktive Fläche aufweisen. Außerdem soll sie die interne Reformierung von Erdgas katalysieren. Derzeit sind hochporöse Metallkeramikverbundwerkstoffe (Cermet) aus Yttriumoxid stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) und Nickel üblich. Der Nickelanteil sorgt für die elektrische Leitfähigkeit, die katalytischen Funktionen und zusammen mit dem YSZ für die elektrochemisch aktive Fläche. Das Yttriumoxid stabilisierte Zirkoniumdioxid wird für die mechanische Stabilität und die Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten benötigt.

Elektrolyt

Der Elektrolyt hat die Aufgaben, die Sauerstoffionen (O^{2-} -Ionen) von der Kathode zur Anode zu transportieren und die Prozeßgase voneinander zu trennen. Für diese Funktion werden zur Zeit weltweit gasdichte Schichten aus YSZ verwendet. Die Betriebstemperatur ist durch die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffionenleitfähigkeit des auf 900 bis 1000°C festgelegt.

Kathode

An der Grenzfläche Kathode - Elektrolyt werden die Sauerstoffmoleküle (O_2) unter Aufnahme von Elektronen in O^{2-} -Ionen überführt und zum Weitertransport an den Elektrolyten übergeben. Für diese Funktionen muß die Kathode bei Betriebstemperatur eine gute Gasdurchlässigkeit, eine gute elektrische Leitfähigkeit und eine große, aktive Grenzfläche zum Elektrolyten aufweisen. Es ist üblich, hierfür eine hochporöse Elektrode aus Strontium dotiertem Lanthan-Manganoxid-Perovskit der allgemeinen Struktur ABO_3 zu verwenden. Zum Teil wird das Mangan auch durch Eisen, Chrom und Kobalt substituiert. Die genaue Zusammensetzung des Perovskit $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Me_yO_{3,8}$ ($Me = Fe, Cr, Co$) variiert daher und ist Gegenstand von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten

Interkonnektor

Der Interkonnektor hat die Funktion, die Anode eines Trilayers mit der Kathode eines zweiten elektrisch leitend zu verbinden, Brenngas und Oxidationsmittel zu den Elektroden zu führen und eine Vermischung der Gase zu vermeiden. Daher werden in der Regel gasdichte und elektrisch gut leitende Platten mit Kanälen zur Gasführung verwendet. Diese Platten müssen unempfindlich gegenüber Hochtemperaturkorrosion durch die beiden Gase sein. Zur Zeit werden noch zwei verschiedene Werkstoffe verwendet: Die metallische $Cr_5Fe_1Y_2O_3$ -Legierung und ein dotierter $LaCrO_{3,8}$ -Perovskit.

1.3.2 DIE VERSCHIEDENEN REALISIERUNGSKONZEPTE

Es gibt verschiedene Konzepte und Designs, um die vier Komponenten der Repeating Unit anzuordnen und zu Stacks zu kombinieren. Unter den derzeit aussichtsreichsten Konzepten unterscheidet man im wesentlichen die folgenden vier [KAB 95]:

1. Das tubulare Design der Firma Westinghouse [WES 92]

Auf ein poröses Trägerrohr (meist Al_2O_3) werden die Komponenten Kathode, Elektrolyt und Anode nacheinander als Schichten aufgetragen. Durch Interkonnektorstreifen werden die Trilayer-Rohre dann zu Stacks zusammengeschaltet (Siehe Abbildung 1.3). Seit Ende 1992 werden die nun 100 cm langen Trägerrohre direkt aus Kathodenmaterial gefertigt, so daß eine weitere Kathodenschicht entfällt. Die Elektrolytschichtdicke beträgt ca. 40 μm .

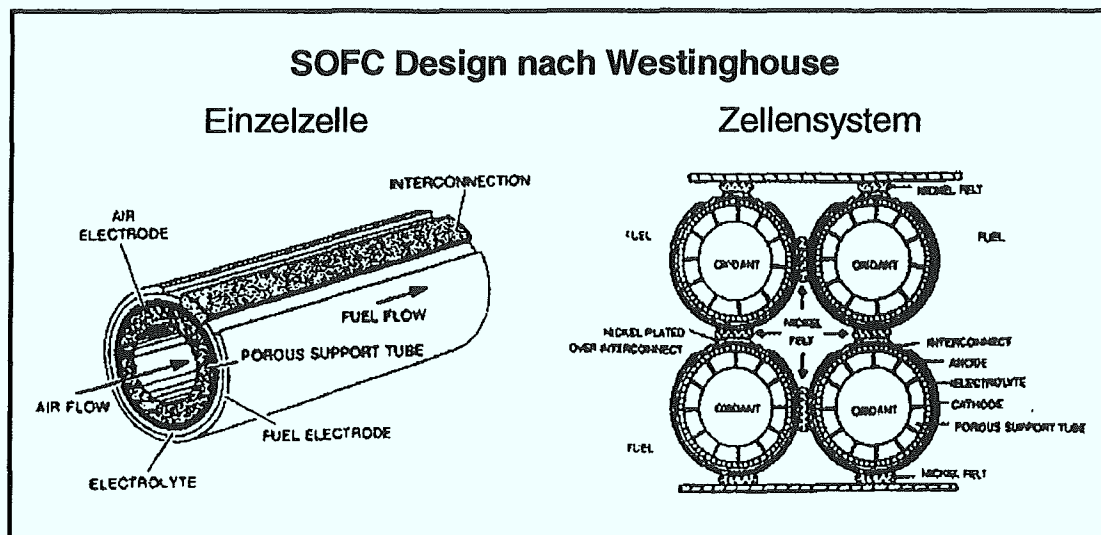


Abbildung 1.3: Die Feststoffelektrolyt-Brennstoffzelle der Firma Westinghouse

Dieses Design ist das älteste und am weitesten entwickelte. Derzeit ist eine erste Testanlage der Firma Westinghouse mit 44 kW in Betrieb. Der große Vorteil ist, daß keine Abdichtungen für die Trennung der Prozeßgase notwendig sind. Es werden poröse Interkonnektoren verwendet. Von erheblichem Nachteil sind allerdings die sehr langen Ladungstransportwege und die designbedingte geringe Leistungsdichte.

2. Das Flachzellenkonzept der Firma Dornier [STL 93]

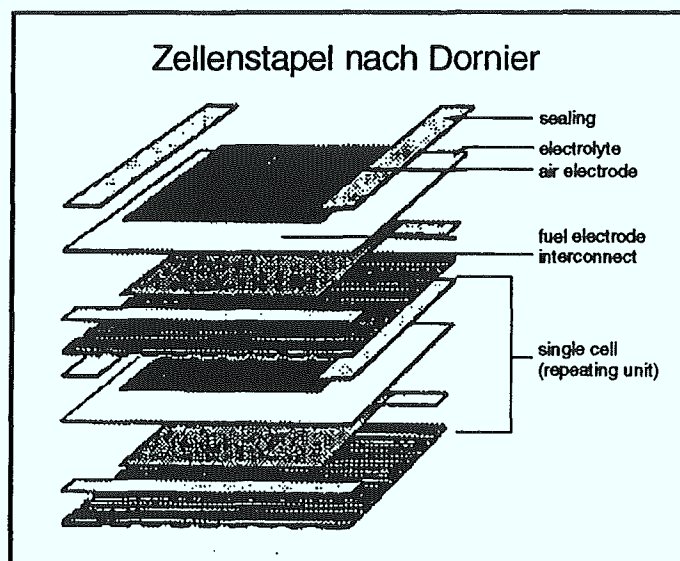


Abbildung 1.4: Das SOFC-Konzept der Firma Dornier

Dieses Konzept geht von einer ca. 150 µm dicken Elektrolytfolie aus. Anode und Kathode werden als Schichten aufgetragen und gesintert. Die Trilayer werden dann durch keramische Interkonnektorplatten aus dotiertem $\text{LaCrO}_{3,8}$ zu Stacks zusammengesetzt (Abbildung 1.4).

Der Stackaufbau ist bei diesem Konzept deutlich einfacher als beim tubularen Design. Durch kurze Ladungstransportwege sind hohe Leistungsdichten erreichbar. Bedingt durch die geringe mechanische Stabilität der Elektrolytfolie sind die Abmessungen der Trilayer derzeit auf maximal 100x100 mm² [KAB 95] begrenzt.

3. Das Flachzellenkonzept mit Fenstertechnik der Firma Siemens [GAJ 95]

Auch bei diesem Konzept wird von ca. 150 µm dicken Elektrolytfolien ausgegangen. Anode und Kathode werden wie beim Flachzellenkonzept von Dornier durch Beschichtungsverfahren aufgebracht und gesintert. Der Unterschied der beiden Konzepte liegt bei dem Zusammenbau der Trilayer zu Stacks. Bei dem Konzept von Siemens werden mehrere Trilayer pro Ebene durch metallische Interkonnektorplatten aus $\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$ zusammengefügt (Abbildung 1.5).

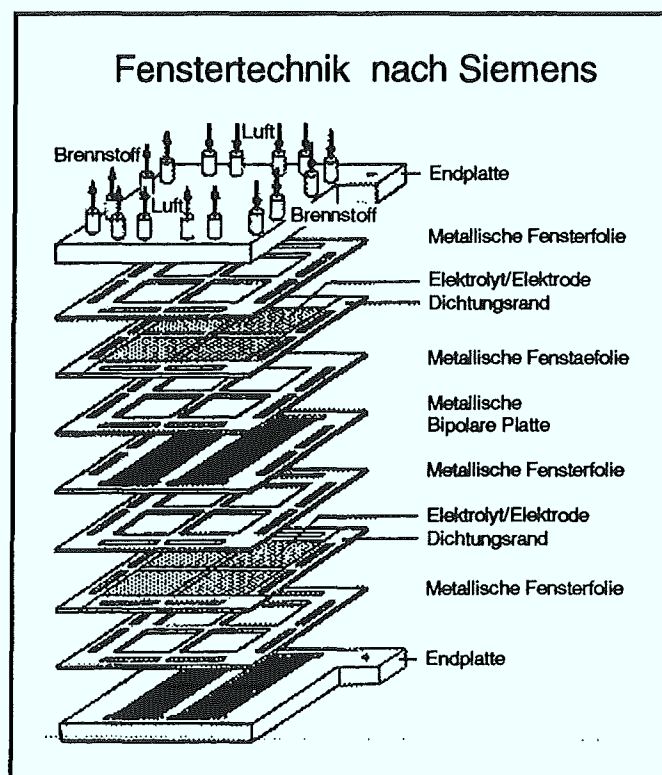


Abbildung 1.5: Die SOFC-Fenstertechnik der Firma Siemens

Auch hier können durch kurze Ladungstransportwege hohe Leistungsdichten erreicht werden. Die Begrenzung in der Abmessung der Trilayer, hier bei ca. 50x50 mm², wird durch die Fenstertechnik zu Lasten von erheblichen Abdichtungsproblemen umgangen.

4. Das Substratkonzept der Forschungszentrum Jülich GmbH (KFA)

Ausgegangen wird von einem planaren Trägersubstrat, das gleichzeitig die Anodenfunktion übernimmt. Elektrolyt und Kathode werden als Schichten aufgetragen und gesintert. Die Trilayer werden dann mit Hilfe von metallischen Interkonnektorplatten aus Cr₅Fe₁Y₂O₃ zum Stack zusammengefügt.

Wie bei den beiden anderen Flachzellenkonzepten kann auch hier durch kurze Ladungstransportwege eine hohe Energiedichte erzielt werden. Durch die Substratbauweise können allerdings auch große Flächen (> 250x250 mm²) und dünne Elektrolytschichten (< 40 µm) realisiert werden.

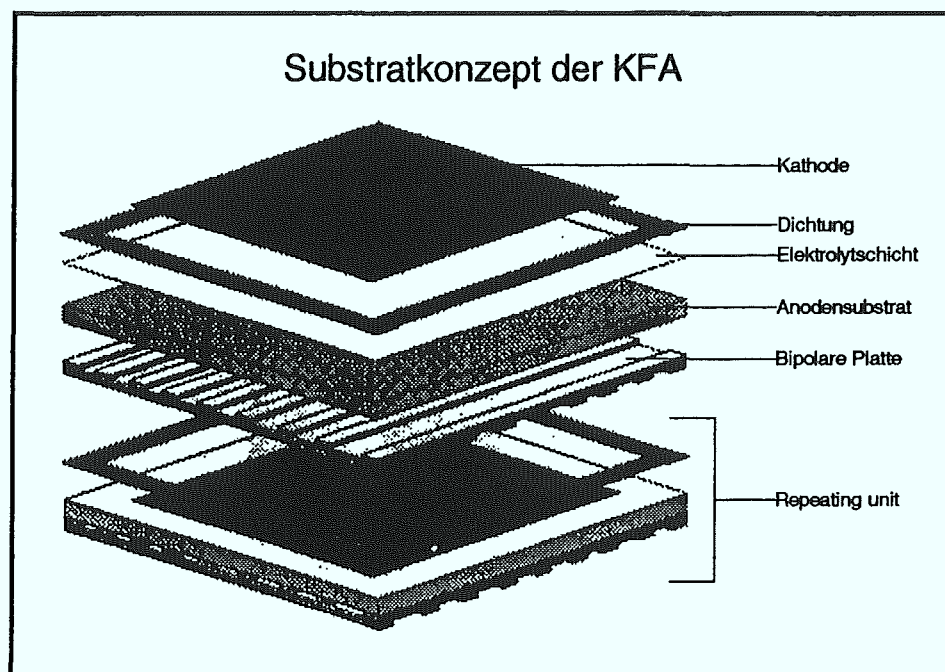


Abbildung 1.6: Das SOFC-Substratkonzept der Forschungszentrum Jülich GmbH (KFA)

1.4 AUFGABENSTELLUNG

Das Substratkonzept der Forschungszentrum Jülich GmbH stellt einen neuen Ansatz für die Entwicklung der Feststoffelektrolyt-Brennstoffzelle dar. Der wohl bedeutenste Vorteil liegt in der Möglichkeit, großflächige Trilayer herzustellen.

Hierbei soll die elektrophoretische Beschichtung als neues, schnelles und wirtschaftliches Verfahren für die Herstellung einer dünnen, gasdichten Elektrolytschicht auf einem hochporösen Anodensubstrat entwickelt werden. Da alle Komponenten der Feststoffelektrolyt-Brennstoffzelle, wie schon erwähnt, bei ihrer Herstellung sehr sorgfältig aufeinander abzustimmen sind, handelt es sich hier um einen Elektrolytschicht-Anodensubstrat-Verbund. Die Entwicklungsarbeit umfaßte daher auch grundlegende Untersuchungen zu den Anforderungen an das Anodensubstrat, vor allem an seine Mikrostruktur und die Wechselwirkungen mit dem Beschichtungsverfahren

Diese grundlegende Verfahrensentwicklung beinhaltet alle Verfahrensschritte vom angelieferten Ausgangspulver bis zum funktionsfähigen Schicht-Substrat-Verbund. Es sollen die wesentlichen Prozeßparameter in allen Teilschritten erarbeitet werden. Das Potential für die Umsetzung der elektrophoretischen Beschichtung in die technische Anwendung ist zu diskutieren.

1.5 KONZEPT

Bei der elektrophoretischen Abscheidung und Beschichtung werden Partikel in Suspension eingebracht und auf der Oberfläche elektrisch aufgeladen. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes wandern diese Partikel zur entgegengesetzt geladenen Elektrode und werden dort abgeschieden. Durch die Optimierung der Oberflächenladungen und durch die konstruktive Anpassung der Elektrophoresezelle können die Partikel gezielt auf den Elektroden abgeschieden und durch nachfolgende Trocknungs- und Sinterbehandlungen zu Formkörpern oder Beschichtungen umgesetzt werden.

Für die Herstellung von dünnen Elektrolytschichten für die SOFC sind derzeit PVD- und CVD-Verfahren in der Entwicklung. Die Veröffentlichungen des Instituts für neue Materialien in Saarbrücken [SCH 90] und zweier japanischer Wissenschaftlergruppen [TAN 91, ISH 91], lassen die elektrophoretische Beschichtung in diesem Zusammenhang interessant erscheinen. Die Beschichtungszeiten liegen zwischen einigen Sekunden bis wenigen Minuten.

Große Bauteile und Flächen können homogen beschichtet werden. Bei der Aufbereitung der Pulver und der Anpassung der Anodensubstrate besteht ein erheblicher Entwicklungsbedarf.

Den Ansatzpunkt dieser Dissertation bildeten die Entwicklungsarbeiten von Ishihara et al. [ISH 91] aus Japan. Bei 1400°C gesinterte Anodensubstrate aus einem Nickeloxid-Zirkoniumdioxid-Cermet (NiO + YSZ) wurden bei Raumtemperatur elektrophoretisch mit Zirkoniumdioxid-Pulver (YSZ) beschichtet. Zur besseren Beschichtung wurde zuvor eine elektrische Leitfähigkeit der Substratoberflächen durch Platinieren erzeugt. Bei der anschließenden Sinterung der Proben traten, bedingt durch die Sinterschwindung des YSZ-Pulvers, Risse in den Elektrolytschichten auf. Diese Risse konnten durch mehrmaliges Wiederholen der Beschichtung und Sinterung geschlossen werden. In vier bis fünf Zyklen konnten so gasdichte Elektrolytschichten von 5 bis 20 µm Dicke erzeugt werden. Die Kenndaten dieses Verbundes lagen im internationalen Vergleich im oberen Mittelfeld. Die fünfmalige Wiederholung von Beschichtung und Sinterung und auch die Platinierung der Substrate stellten allerdings Verfahrensschritte dar, die sehr viel Zeit und Energie beanspruchen und das Verfahren zudem auch noch erheblich verteuern.

Ausgehend von diesem Stand der Technik sollte ein neues elektrophoretisches Beschichtungsverfahren entwickelt werden. Es sollten hierbei folgende Verbesserungen gegenüber dem japanischen Verfahren direkt integriert werden: Durch die Anpassung der Verfahrensparameter und der Konstruktion der Elektrophoresezelle sollten auch elektrisch nicht leitende Anodensubstrate beschichtet werden können. Der Verfahrensschritt der Platinierung würde damit entfallen. Die mehrfache Beschichtung und Sinterung der Schichten ist sehr zeit- und energieaufwendig. Das neue Verfahren sollte dagegen die Herstellung einer gasdichten Schicht von unter 30 µm Dicke in einem einzigen Beschichtungs- und Sinterzyklus erlauben. Die Ausgangsdichte, die sogenannte Gründichte, der abgeschiedenen Schichten mußte durch die Anpassung der Suspension und der Abscheideparameter auf einen möglichst hohen Wert gebracht werden. Dabei war es notwendig zu überprüfen, ob auch ungesinterte bzw. vorgesinterte Substrate beschichtet werden können. Schicht und Substrat sollten dann in einem „Cofire“-Prozeß gemeinsam bis zur Enddichte gesintert werden. Hierfür war zu untersuchen, ob durch eine entsprechende Anpassung die Schwindungsdifferenz zwischen Schicht und Substrat eine Rißbildung und Verformung des Verbunds vermieden werden kann. Es waren damit folgende Entwicklungsschritte für das Verfahren der elektrophoretischen Beschichtung durchzuführen:

1. Grundlegende Entwicklung von Anodensubstraten für die elektrophoretische Beschichtung

Mit den vorhandenen keramischen Formgebungsverfahren (Naßpulvergießen, uniaxiales Pressen) sollten erste Untersuchungen und Entwicklungen zu den Anodensubstraten durchgeführt werden. Die Schwerpunkte lagen hierbei bei der Mikrostruktur, den Oberflächenanforderungen für die Beschichtbarkeit und den Möglichkeiten der Schwindungsanpassung.

2. Entwicklung und Optimierung einer Elektrophoresesuspension

Für die Dispergierung des YSZ-Pulvers mußte ein geeignetes wasserfreies Lösungsmittel und ein organisches Additiv gefunden werden. Hierbei mußte sowohl die Oberflächenladung, die Morphologie der Pulverpartikel als auch die Stabilität der Suspension gegen Sedimentation für die Herstellung von Schichten mit hoher Gründichte optimiert werden.

3. Aufbau einer Elektrophoresezelle und Ermittlung der grundlegenden Verfahrensparameter

Die Konstruktion der Elektrophoreseapparatur beeinflusst die Verfahrensparameter bei der Beschichtung. Daher mußte die Optimierung der Konstruktion und die Untersuchung der Beschichtungsparameter im direkten Zusammenhang erfolgen. Zielsetzung war hierbei die Beschichtbarkeit höchstporöser Substrate (70 Volumenprozent Poren) und die Homogenität der abgeschiedenen Schichten.

4. Trocknung der abgeschiedenen Schichten

Obwohl in der japanischen Veröffentlichung [ISH 91] keine Hinweise auf Trocknungsprobleme bei den Schichten erwähnt wurden, mußten entsprechende Versuche durchgeführt und gegebenenfalls eine geeignete Trocknungsapparatur entwickelt und in Betrieb genommen werden.

5. Sinterung des Schicht-Substrat-Verbunds

Für die Sinterung des Verbundes mußten die Randbedingungen durch die SOFC und die Fügetechnik für die Stacks erarbeitet und umgesetzt werden. Schwerpunkte bildeten hier die ausreichende Verdichtung der Elektrolytschicht bis zur Gasundurchlässigkeit und die Anpassung von Schicht und Substrat zur Vermeidung von Rißbildung und Verformung.

2 GRUNDLAGEN DER „ELEKTROPHORETISCHEN BESCHICHTUNG“

Am Institut für Werkstoffe der Energietechnik 2 (IWE 2) stand eine große Bandbreite verschiedenster Verfahren zur keramischen Formgebung und Beschichtung sowie zur Charakterisierung von Proben zur Verfügung. Außerdem bestanden zu Beginn dieser Dissertation zusätzlich auch noch mehrjährige Erfahrungen in der Werkstoff- und Verfahrensentwicklung für die Feststoffelektrolyt-Brennstoffzelle [JAN 92]. Mit dem Verfahren der „Elektrophoretischen Abscheidung“ waren zum damaligen Zeitpunkt noch keinerlei Erfahrungen gemacht worden.

2.1 DAS ANODENSUBSTRAT

Als Werkstoff für das Anodensubstrat ist ein Metall-Keramik-Verbund, ein Cermet, aus Nickel (Ni) und einem mit acht Molprozent Yttriumoxid (Y_2O_3) dotierten Zirkoniumdioxid (ZrO_2), YSZ zu verwenden. Die elektrische Leitfähigkeit soll bei einer Betriebstemperatur von $950^\circ C$ mindestens 100 S/cm betragen. Die Dreiphasengrenze Nickel, YSZ und Brenngas soll an der Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt möglichst groß sein, da sie den elektrochemisch aktiven Bereich bildet. Die Gasdurchlässigkeit des Substrats muß ausreichen um das Brenngas (H_2) zur Grenzfläche und das Reaktionsprodukt (H_2O) von dieser weg zu transportieren. Außerdem soll die thermische Ausdehnung möglichst gut an die Elektrolytschicht angepaßt sein, und das Substrat eine ausreichende mechanische Stabilität besitzen, um als tragendes Element im Trilayer dienen zu können.

Die Gesamtheit dieser Anforderungen kann durch die optimale Anordnung der beiden Werkstoffe Nickel und YSZ auf mikrostruktureller Ebene erfüllt werden.

2.1.1 MIKROSTRUKTURELLE ANFORDERUNGEN

Für die Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten an die Elektrolytschicht und eine ausreichende mechanische Stabilität, muß das Substrat ein tragendes Gerüst aus YSZ-Keramik aufweisen, da Nickel bei der geforderten Betriebstemperatur duktil wird und mikrostrukturelle Änderungen auftreten. Der Gastransport innerhalb des Substrats wird durch die Porosität, vor allem aber durch die Größe und die Form der Poren bestimmt. Um einen ausreichenden Gastransport zu gewährleisten sollte die Porosität daher, je nach Porenstruktur, 25 bis 40 Volumenprozent nicht unterschreiten. Zur Erzeugung eines großen elektrochemisch

aktiven Bereichs sollten die Ausgangspulver für die Herstellung eine möglichst große spezifische Oberfläche, d. h. einen geringen Primärpartikeldurchmesser, besitzen. Um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zu erzielen, ist innerhalb des geforderten YSZ-Gerüsts ein weiteres elektrisch leitendes Gerüst aus feinen Nickelpartikeln notwendig.

Die Optimierung der Mikrostruktur aus den zwei Phasen Nickel, YSZ und Porenvolumen gestaltet sich sehr schwierig: Für die elektrische Leitfähigkeit ist ein Mindestanteil an Nickel erforderlich, für die Stabilität ein hoher YSZ-Anteil. Für die Gasdurchlässigkeit kann zudem ein strukturspezifisches Porenvolumen nicht unterschritten werden. McLachlan et al. [MCL 90] zeigt mit seiner Arbeit über die elektrische Leitfähigkeit von Kompositen einen Ausweg. Bei einer gegebenen Zusammensetzung kann durch die Einstellung eines bestimmten Verhältnisses der Partikelradien der leitenden Phasen (Ni) zu den nicht leitenden Phasen (YSZ, Poren) eine nahezu metallische Leitfähigkeit erreicht werden (Abbildung 2.4).

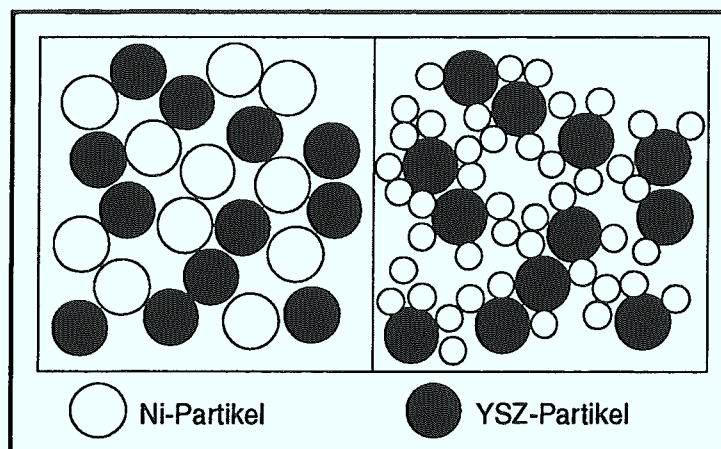


Abbildung 2.4: Einfluß des Partikelradienverhältnisses auf die Elementverteilung

Die optimale Mikrostruktur stellt sich nach diesen Überlegungen nun wie folgt dar: das Substrat sollte aus einem größeren YSZ-Gerüst bestehen, in dem sich ein feineres Gerüst aus Nickel befindet und ein strukturspezifisches, offenes Porenvolumen aufweisen. Die Partikelradien des Nickel-Pulvers sollten um den Faktor 5 bis 10 kleiner als die des YSZ-Pulvers und dabei möglichst klein sein [VBE 94]. Für die Partikelradien ergäben sich damit einige Hundert Nanometer für Nickel und einige Mikrometer für YSZ.

2.1.2 OBERFLÄCHENANFORDERUNGEN

Die Oberflächenanforderungen an die Rauigkeit, die Poren und die Sauberkeit ergeben sich aus dem elektrophoretischen Beschichtungsverfahren.

Für die Oberflächenrauigkeit gilt, daß die höchsten Erhebungen aus der Oberfläche deutlich kleiner als die zu erreichende Schichtdicke des Elektrolyten sein müssen. Für Elektrolytdicken von 20 bis 40 μm ergibt sich somit eine maximale Rauhtiefe (höchste Erhebung) von ca. 10 μm .

Andererseits bedeutet eine Verringerung der Oberflächenrauigkeit, daß bei einer Beschichtung keine Verzahnung zwischen Schicht und Oberfläche mehr stattfinden und somit die Schicht, je nach Binder, eventuell abgleiten kann. Die Haftung der Schicht verschlechtert sich.

Die Oberflächeporen der Substrate müssen beim Beschichten durch suspendierte Partikel verstopft werden, um eine deckende Beschichtung zu ermöglichen. Bei zu großen und zu tiefen Poren ist dies nicht möglich und die Substrate werden infiltriert. Der Durchmesser der Oberflächeporen ist daher in Abhängigkeit von der Partikelgröße in der Suspension auf einige Mikrometer zu beschränken. Hierzu liegen allerdings aus der Literatur keinerlei Erkenntnisse vor, so daß entsprechende Untersuchungen durchzuführen sind.

Da die Auswirkungen von Staubpartikeln auf der Substratoberfläche auf die elektrophoretische Abscheidung nicht bekannt sind, kann hierzu keine abschließende Aussage gemacht werden. Generell gilt aber, daß Staubpartikel als Erhebungen auf der Oberfläche zu betrachten und daher zu vermeiden sind.

2.1.3 HERSTELLUNGSVERFAHREN

Für die Entwicklung und Herstellung der Anodensubstrate wurden das Naßpulvergießverfahren, das uniaxiale Pressen, das Tape-Casting und das Coat-Mix-Verfahren angewendet.

2.1.3.1 DAS NAßPULVERGIEßEN (WPP)

Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine neue Entwicklung [RUD 91]. Es wurde vorwiegend für die schnelle Fertigung von Prototypen und zur Herstellung von Kleinserien von komplexen Bauteilen aus keramischen oder metallischen Pulverwerkstoffen entwickelt.

Die Ausgangspulver werden zusammen mit einem Binder in eine Trägerlösung eingebracht. Nach eventuellen Mahl- oder Mischzyklen wird diese hochkonzentrierte Suspension in Formen aus Silikonkautschuk gegossen. Nach dem Trocknen, je nach Komplexität der Bauteil zwischen einigen Stunden und Tagen, können die Bauteile entformt und gesintert werden.

Für die Auswahl des Binders und der Trägerlösung gelten ähnliche Kriterien wie bei der Elektrophoresesuspension. Da bei diesem Verfahren aber die Schwerpunkte auf der Klebkraft des Binders und auf der Vergießbarkeit liegen und hierzu ausreichende Erfahrungen vorhanden sind, konnte ein gängiges Binder-Lösungsmittel-System für die Arbeiten verwendet werden.

2.1.3.2 DAS UNIAXIALE PRESSEN

Im IWE2 befindet sich eine uniaxiale Presse mit einem maximalen Preßkraft von ca. 700 kN.

Die Ausgangspulver werden in der Regel in einem Aufbereitungsschritt mit einem Binder und/oder einem Preßhilfsmittel (z. B. Wachs) homogen vermischt. Dieser Aufbereitungsschritt kann allerdings auch umfangreiche Mahl- oder Mischzyklen enthalten. Das aufbereitete Pulver wird in ein Preßwerkzeug gegeben und uniaxial mit dem gewünschten Preßdruck beaufschlagt. Direkt nach diesem Pressen kann das grüne (ungesinterte) Bauteil entformt und das Preßwerkzeug erneut verwendet werden. Die Bauteile können nach der Entfernung des Binderanteils bis zu ihrer Endform gesintert werden. Beim Pressen treten verfahrensbedingt Gradienten im Preßdruck auf.

Die Entwicklung der Substrate mit diesem Verfahren wurde ab August 1994 im IWE 2 von Herrn Dr. Li im Rahmen des KFA-SOFC-Projekts weitergeführt [LI 94, LI 95].

2.1.3.3 DAS TAPE-CAST-VERFAHREN

Das Tape-Cast-Verfahren steht im IWE1 seit einigen Jahren zur Verfügung und wird für die Herstellung von freitragenden YSZ-Elektrolytfolien für die SOFC verwendet.

Die Ausgangspulver werden nach umfangreichen Mahl- und Mischvorgängen mit verschiedenen organischen Zusätzen und Füllstoffen in einem Lösungsmittel auf der Basis von Alkoholen zu einem Schlicker verarbeitet. Durch die mehrjährigen Erfahrungen in der Herstellung von Elektrolytfolien war eine solide Ausgangsbasis für die Auswahl der

Zusatzstoffe (Dispergiermittel, Binder, Plastifizierer, Netzmitteln, Oberflächenentspanner) bei der Anodensubstratentwicklung vorhanden.

Die zur Verfügung stehende Anlage verwendet einen Schlitten für den Schlicker und eine planare Unterlage zur Befestigung einer PE-Folie. Der Schlitten besitzt an der Unterseite einen einstellbaren Spalt, durch den der Schlicker kontrolliert ausfließen kann. Während des Gießens wird der Schlitten auf einer Führung mit konstanter Geschwindigkeit über die PE-Folie, die dabei drucklos beschichtet wird (siehe Abbildung 2.5) geleitet. Der gesamte Prozeß läuft bei Raumtemperatur ab. Nach dem Gießen wird die Folie getrocknet, zerteilt und zum Abschluß gesintert.

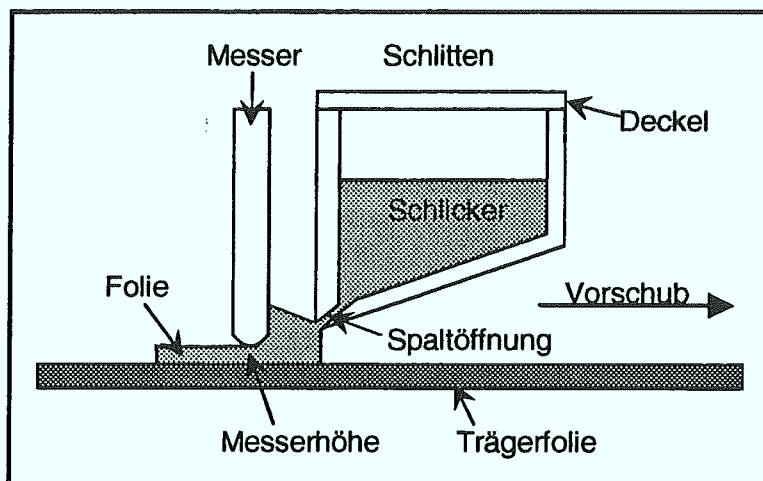


Abbildung 2.5: Schematische Zeichnung des Tape-Cast-Verfahrens [SCH 95]

Die Entwicklungsarbeiten mit diesem Formgebungsverfahren erfolgten im IWE 1. Sie wurden von Herrn Schirbach [SCH 95] betreut.

2.1.3.4 DAS COAT-MIX-VERFAHREN

Das Coat-Mix-Verfahren [LUH 75] wurde u. a. für die Herstellung von Heißgasfiltern [NIC 91] entwickelt.

Die Ausgangspulver werden hierbei in eine mit Binder (Phenolharz) versehene Ethanollösung gegeben und aufgeschlämmt. Diese Aufschlämmung wird dann unter ständigem Rühren in Wasser eingespritzt, wobei sich auf den Pulverpartikeln eine sehr dünne Binderhaut bildet. Nach einer Wärmebehandlung wird das beschichtete Pulver von der Flüssigkeit getrennt und

getrocknet. Diese Pulver werden nun in ein beheiztes Preßwerkzeug gegeben, wobei der Binder weich wird. Die Pulver können nun durch einen geringen Druck in die gewünschte Form gebracht werden. Es treten hierbei nahezu keine Gradienten im Preßdruck auf. Nach der Entfernung des Binders können die Proben normal gesintert werden.

Die Entwicklungsarbeiten an Anodensubstraten mit dem Coat-Mix-Verfahren erfolgten im IWE 1 durch Herrn Dias [DIA 95].

2.2 DIE ELEKTROPHORESESUSPENSION

Es gibt zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten, Partikel in einer Flüssigkeit gegen Agglomeration und Sedimentation zu stabilisieren: die „Sterische Stabilisierung“ und die „Elektrostatische Stabilisierung“.

Bei der sterischen Stabilisierung werden in der Regel langkettige organische Moleküle zugegeben, die mit einem Ende an der Partikeloberfläche haften. Das andere Ende wird von der Flüssigkeit solvatisiert. Durch diese Oberflächenbelegung der Partikel ist ein direkter Kontakt und somit eine Agglomeration nicht möglich.

Bei der elektrostatischen Stabilisierung wird die Oberfläche aller Partikel elektrisch gleich aufgeladen. Die Partikel stoßen sich nun gegenseitig ab. Die Agglomeration und Sedimentation wird verhindert.

Eine Kombination dieser beiden Möglichkeiten ist unter dem Namen „Elektrosterische Stabilisierung“ bekannt. Sie ist allerdings sehr komplex und wird daher nur selten verwendet.

Die elektrophoretische Abscheidung basiert auf einer Oberflächenladung der Partikel. Daher wurde für die Entwicklung der Elektrophoresesuspension eine elektrostatische Stabilisierung durchgeführt.

2.2.1 ELEKTROSTATISCHE STABILISIERUNG VON PARTIKELN

Bei Kontakt zweier verschiedener Stoffe kommt es durch einen Elektronenübergang zu einer Potentialdifferenz. Dies geschieht natürlich auch beim Einbringen von Pulverpartikeln in eine Flüssigkeit. Die weiteren Betrachtungen und Erläuterungen beschränken sich nur noch auf die Vorgänge, die zur Ausbildung einer Oberflächenladung auf den Partikeln in Flüssigkeiten führen.

Für diese Ladungsbildung in Suspensionen sind einer oder mehrere der folgenden Mechanismen verantwortlich [WEI 77, BIN 90]:

- Adsorption oder Orientierung von Molekülen an der Partikeloberfläche
- selektive Adsorption von Ionen aus der Flüssigkeit an das Pulverpartikel
- Dissoziation von ionischen Verbindungen auf der Partikeloberfläche
- Reibungselektrizität (nur relevant bei dynamischen Prozessen und bei starken Strömungen wie z. B. bei der Umkehrosmose)

Besonders die ersten beiden Mechanismen bilden die Ansatzpunkte für die Verwendung von Additiven in der keramischen Fertigung. Bei Adsorption und Dissoziation sind verschiedene Mechanismen beteiligt. Sie beruhen alle auf der Veränderung der gleichmäßig periodischen Kristallstruktur eines Festkörpers an seiner Oberfläche, unterscheiden sich jedoch in den wirksamen Kräften. An der Oberfläche eines Pulverpartikels kommen Van-der-Waals-Kräfte zur Wirkung. Sie sind in der Lage, fremde Atome und Moleküle locker an das Partikel zu binden. Bei überwiegend ionischen oder kovalenten Kristallgittern sind die Bindungswerten der an der Oberfläche liegenden Ionen oder Atome nicht durch Nachbarn abgesättigt. An diese freien Valenzen können nun fremde Atome, Ionen oder Moleküle fest an das Partikel gebunden werden. Normalerweise erfolgt die Ausbildung der Oberflächenladung in Suspensionen durch eine Überlagerung dieser Effekte.

Auf der Oberfläche von Pulverpartikeln sitzen in der Regel auch noch ionisationsfähige Gruppen. Bei organischen Molekülen sind dies meistens Hydroxy- (-OH), Amino- (-NH₂) oder Carboxylgruppen (-COOH) [GRA 93]. Auch bei anorganischen Verbindungen lassen sich manche Gruppen (z. B. Si(OH)₂-Gruppen auf SiC-Partikeln) ionisieren. Die Dissoziation dieser funktionellen Gruppen steigt mit steigender Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit. Bei wässrigen Suspensionen ist dies normalerweise der Hauptmechanismus für die Ladungsbildung.

Bei der Entwicklung einer Suspension ist daher die Vorbehandlung und der Verunreinigungsgrad des Pulvers, der Zusätze und der Flüssigkeit von erheblicher Bedeutung. Bereits geringe Veränderungen hierbei können zu deutlichen Änderungen der Oberflächenladung, der Stabilität und der Verarbeitbarkeit führen.

2.2.1.1 DIE ELEKTRISCHE DOPPELSCHICHT

In einer Flüssigkeit umgeben sich elektrisch geladene Partikel mit einer Schicht aus entgegengesetzt geladenen Flüssigkeitsbestandteilen. Diese Bestandteile sind in der Regel die Gegenionen, die bei der Ausbildung der Oberflächenladung durch Adsorption oder Dissoziation entstehen.

Die Oberflächenladungsschicht wird nach Helmholtz [HEL 1879] von einer zweiten Schicht aus Ionen entgegengesetzter Ladung umgeben. Er faßte diese Schichten näherungsweise als Plattenkondensator auf, um so erste, grundlegende Berechnungen über die Ladung von Partikeln, sogenannten Kolloiden, durchführen zu können. Erste näheren Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften von Kolloidhüllen zeigten aber, daß die Doppelschichten erheblich dicker sind, als sie sich nach diesem Modell ergeben.

Die Theorie wurde später von Guy und Chapman erweitert, indem sie dieses Verhalten durch eine diffuse Struktur der Gegenionenhülle erklärten [BIN 90]. Die Gegenionen sind hierbei nicht als schalenförmige, kompakte Schicht rund um die Partikel angeordnet, sondern als ein lockerer Verbund, in dem ihre Häufigkeit nach außen hin deutlich abnimmt. Erzeugt wird diese Schicht durch die Überlagerung zweier entgegengesetzt wirkender Effekte. Zum Einen verursacht die elektrostatische Anziehungskraft, daß sich die Gegenionen möglichst dicht an die Oberflächenladungsschicht anlagern, um diese zu kompensieren, zum Anderen sorgt die Brownsche Bewegung für eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Ionen im Gesamtvolumen. Die Berechnung der elektrischen Kapazität für dieses Model ergibt einen exponentiellen Abfall des Potentials mit zunehmender Entfernung von der Partikeloberfläche. Vergleiche mit Meßwerten ergeben allerdings einige erhebliche Unstimmigkeiten. So wäre zum Beispiel der Abstand der Ionen, die der Oberflächenladungsschicht am nächsten liegen, kleiner als ihr Radius.

Stern [STE 24], der dieses Problem erkannte, löste es durch die Vorstellung einer zweiteiligen Schicht aus Gegenionen. Ein Teil der Gegenionen lagert sich als erste Schicht fest an die Oberflächenladungsschicht. Die Restlichen verteilen sich diffus als kontinuierliche räumliche Ladung in der Flüssigkeit. Ihre Konzentration nimmt dabei mit zunehmender Entfernung vom Partikel deutlich ab und geht dabei gegen Null.

Der Potentialverlauf in der Doppelschicht ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Ψ_0 bezeichnet das Potential der Oberflächenladung, Ψ_1 das Potential an der Grenzfläche zwischen stationärem

und diffusem Schichtbereich. δ ist die Schichtdicke der stationären, fest gebundenen Gegenionen. Diese zweiteilige Schicht wird von Stern selbst ungenau mit den Begriffen „molekularer Kondensator“ für den inneren und „diffuse Doppelschicht“ für den äußeren Bereich bezeichnet. Im Weiteren wird der Begriff „diffuse Doppelschicht“ in Anlehnung an die Literatur für den gesamten Schichtaufbau verwendet.

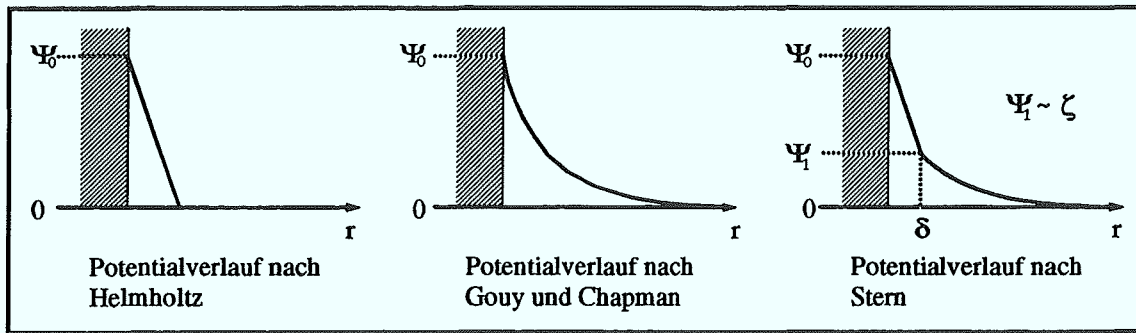


Abbildung 2.1: Potential in der Doppelschicht

2.2.1.2 DAS ZETAPOTENTIAL

Bei der praktischen Anwendung zeigt sich, daß die Theorie von Stern die elektrokinetischen Eigenschaften von Kolloiden am besten beschreibt. Bewegen sich die Partikel aufgrund eines äußeren Einflusses relativ zur Flüssigkeit, z. B. durch ein elektrisches Feld, so verschiebt sich die Flüssigkeit nicht direkt längs der Oberfläche. Die Scherfläche bei dieser Bewegung ist vielmehr näherungsweise identisch mit der Grenze zwischen stationärem und diffusem Anteil der Doppelschicht. Die monomolekulare erste Schicht haftet so fest, daß sie alle Bewegungen gemeinsam mit dem Partikel durchführt. Die diffuse Schicht hingegen wird vom Partikel abgestreift; durch weitere Gegenionen aus der Flüssigkeit aber sofort wieder aufgebaut. Hierbei stellt sich sowohl eine Deformation der normalerweise kugelförmigen Doppelschicht als auch eine Verschiebung gegenüber dem Partikel auf Grund der Strömungsmechanik ein. Diese Deformation verursacht die Relaxationskraft, die die Bewegung hemmt.

Der Potentialunterschied zwischen der Scherebene und dem Inneren der Lösung wird als elektrokinetisches Potential oder als Zetapotential (ζ) bezeichnet. Da das Zetapotential mit handelsüblichen Geräten anhand verschiedener physikalischer Effekte als einzige Meßgröße leicht erfaßbar ist, hat es sich als Standardgröße für die Charakterisierung von kolloidalen

Systemen durchgesetzt. In der Literatur wird es auch als „wirksames Bruttopotential eines Partikels“ bezeichnet [WEI 77].

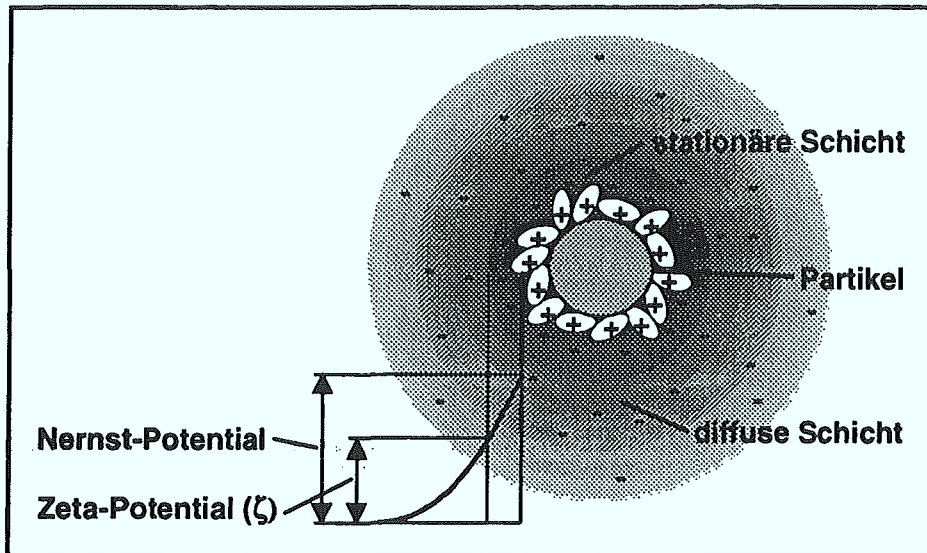


Abbildung 2.2: Doppelschicht um ein elektrisch stabilisiertes Partikel [STO 93]

In der Praxis stimmen die Scherebene und die Grenzfläche zwischen der stationären und der festgebundenen Gegenionenschicht nahezu überein. Eine geringe Differenz wird durch die realen Systeme aus Pulverpartikeln, Additiven und Flüssigkeiten erzeugt. So hat zum Beispiel die Oberflächenstruktur der Partikel einen Einfluß, bei zunehmender Rauigkeit steigt die Differenz [SON 75]. Für die praktische Anwendung hat sie aber nur eine untergeordnete Bedeutung. Das Zetapotential ist für die elektrophoretische Abscheidung ein wichtiger Parameter.

2.2.2 DIE DISPERGIERUNG

Die elektrophoretische Abscheidung wird sehr stark durch die Qualität der Pulver-Suspension beeinflusst. Die Wahl des Dispergiermittels und der Additive bestimmen die elektrokinetischen Eigenschaften der Suspension. Außerdem stellen noch der Massengehalt an Pulver und die Art der Dispergierung physikalische Einflußgrößen auf die Qualität dar. Hierbei ist zu beachten, daß das Zetapotential als Charakteristikum für die Partikelladung nicht nur die Größe der elektrokinetischen Kraft bestimmt, sondern über die Abstoßung der Partikel auch die Stabilität der Suspension erheblich beeinflusst.

Durch die in der diffusen Doppelschicht enthaltenen Gegenionen sind dispergierte Teilchen nach außen als elektrisch neutral zu betrachten. Zu einer Wechselwirkung kommt es erst dann, wenn sich zwei Partikel soweit nähern, daß sich ihre Doppelschichten gegenseitig durchdringen. Mit sinkendem Abstand steigt die elektrostatische Abstoßung exponentiell an. Die Van-der-Waals-Kräften führen zu einer Anziehung der Partikel in der Suspension. Sie nehmen mit sinkendem Partikelabstand a nach der allgemeinen Funktion $1/a^n$ mit variablem, steigenden n deutlich zu.

Die Stabilität von Suspensionen kann auf der Basis der wirksamen Kräfte und der daraus resultierenden Wechselwirkungsenergien erklärt [KRÜ 92, BAA 93] werden. Die Koagulationsmöglichkeit wird nach dieser Theorie durch das Vorzeichen der resultierenden Wechselwirkungsenergie bestimmt. Die Wechselwirkungsenergie E ergibt sich zu:

$$E_{\text{Wechselwirkung}} = E_{\text{elektrostatisch}} + E_{\text{Van-der-Waals}} \quad (2.1)$$

Im Kurvenverlauf von Abbildung 2.3 ist ein Maximum der Partikelabstoßung bei einem mittleren Abstand a' zu erkennen. Bei geringeren Abständen dominieren Anziehungskräfte, bei größeren verliert die elektrische Abstoßung nach und nach an Einfluß, so daß die Partikel sedimentieren.

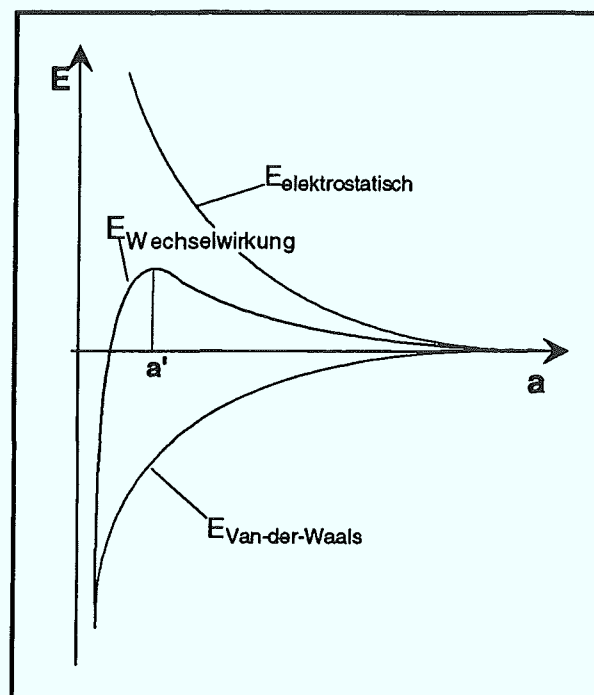


Abbildung 2.3: Stabilitätsverhalten: Wechselwirkungsenergie-Abstandsverhalten [WOL 91]

Dieses Wechselwirkungs-Abstandsverhalten ist für die elektrophoretische Abscheidung von fundamentaler Bedeutung, da die Teilchenwanderung in Elektrodennähe zu einer Verringerung des Partikelabstands und damit zur Koagulation führt. Außerdem ergibt sich hieraus, daß für die Ausbildung einer Elektrophoreseschicht eine Mindestfeldstärke ΔE erforderlich ist, um die Wechselwirkungsenergie bei a' zu überwinden.

Eine vollständige Stabilisierung ist allerdings nur bei sehr kleinen Partikeln zu erreichen, da die Brownsche Molekularbewegung nur hier das Absinken der Teilchen vollständig verhindern kann. Nach Binner [BIN 90] zeigen daher auch stabile Suspensionen eine Sedimentbildung der größeren Anteile. Diese Sedimente weisen dann allerdings eine hohe Dichte auf. Die Koagulation der Partikel innerhalb der Suspension und die dann folgende schnelle Sedimentation wird dagegen als „Instabilität“ einer Suspension bezeichnet.

In der vorliegenden Arbeit wurden für die mechanische Zerkleinerung und Dispergierung ein Hochleistungsultraschall (Brandson Sonifier W-450) und eine Rollenbank verwendet. Zur Vermeidung der Gasblasenbildung bei der Elektrophorese, durch die elektrolytische Zersetzung von Wasser, mußten wasserfreie Trägerflüssigkeiten für die Herstellung der Suspensionen verwendet werden. Die Trägerflüssigkeiten und auch die Additive mußten der spezifischen Pulveroberfläche zur Maximierung des Zetapotentials angepaßt werden.

2.3 DIE ELEKTROPHORESE

Bei der Elektrophorese handelt es sich um ein elektrokinetisches Phänomen [BER 87]. Sie bezeichnet die Bewegung elektrisch geladener Partikel in Suspensionen unter dem Einfluß von elektrischen Feldern. Sie wurde 1807 von dem russischen Wissenschaftler F.F. Reuss [REU 1809] entdeckt. Die praktische [GUT 64] und später auch kommerzielle [SHE 27] Anwendung ließ allerdings über hundert Jahre bis 1908 bzw. 1927 auf sich warten. 1930 entwickelte der Schwede A. Tiselius auf der Elektrophorese basierende Analyse- und Trennverfahren. Für diese Leistung erhielt er 1948 den Nobelpreis für Chemie [MEL 72].

Bei der elektrophoretischen Abscheidung und Beschichtung werden Partikel in Suspension eingebracht und auf der Oberfläche elektrisch aufgeladen und durch das Anlegen eines elektrischen Feldes gezielt abgeschieden. Dieser Effekt wird seit 1948 zur Herstellung von keramischen Formkörpern angewandt [BER 48, AND 69, FAL 73, HAR 90, NAS 92, WIT 93]. Die Herstellung von keramischen Schichten wurde zum ersten Mal schon 1939 von De Boer et al. [BOE 39] erfolgreich durchgeführt. Besonders in den letzten Jahren wird die

elektrophoretische Beschichtung für die Herstellung von keramischen Mikro- und Ultrafiltrationschichten [ALA 94], Beschichtungen aus Hochtemperatursupraleitern [HEI 89, HEI 90] und Dünnschichtelektrolyten für die Feststoffelektrolyt Brennstoffzelle [TAN 91] eingesetzt.

Der Grund für die Bewegung, der an sich als neutral zu betrachtenden Kolloide, liegt im spezifischen Aufbau der Doppelschicht um die Partikel. Der diffuse Anteil wird durch das elektrische Feld zunächst verlagert, so daß ein Dipol entsteht. Nun wirkt das Feld direkt auf das Partikel und die damit verbundene feste Gegenionenschicht. Das Kolloid gerät in Bewegung und der diffuse Anteil der Doppelschicht wird abgestreift.

2.3.1 THEORETISCHE BESCHREIBUNG

Legt man an eine Suspension ein elektrisches Feld an, so wirkt auf die geladenen Partikel in der Suspension eine elektrische Kraft.

Bei der Bewegung eines geladenen Teilchens in einer Suspension unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes E wirken die folgenden Kräfte (Abbildung 2.6):

- Coulombkraft:
$$F_C = z \cdot e \cdot E \quad (2.2)$$

- Relaxation:
$$F_{\text{Rel}} = -\frac{e_i \cdot e_j \cdot E \cdot \kappa}{6 \cdot \pi \cdot k \cdot T} \cdot g(\lambda) \quad (2.3)$$

- Stoke'sche Reibung:
$$F_R = -6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad (2.4)$$

- Retardation:
$$F_{\text{Ret}} = -z \cdot e \cdot \epsilon \cdot \zeta \cdot a_0 \cdot E \quad (2.5)$$

a_0 = Ionen-/Partikelradius, e = Elementarladung, e_i, e_j = Ladung bzw. Gegenladung eines Partikels, ϵ = Dielektrizitätskonstante, g_{λ} = Wechselwirkungskonstante, k = Boltzmannkonstante, κ = spezifische Leitfähigkeit, η = Viskosität, r = Radius, v = Geschwindigkeit, T = Temperatur, z = Ladungszahl, ζ = Zetapotential,

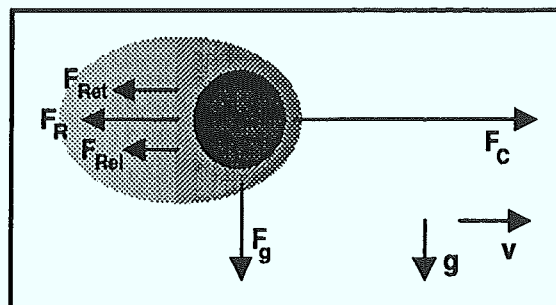


Abbildung 2.6: Kräfte auf ein wanderndes Partikel

Die Relaxation bezeichnet die elektrische Rückwirkung des deformierten und verschobenen diffusen Anteils der Doppelschicht auf das Partikel. Unter der Retardation ist ein zusätzlicher Strömungswiderstand zu verstehen: Auf die Gegenionen wirkt das gleiche elektrische Feld, so daß sie sich zur Gegenelektrode bewegen und dabei die gesamte Flüssigkeit in Bewegung versetzen. Den Kolloiden wirkt damit zusätzlich eine Strömung entgegen.

Overbeek [OVE 42] berechnete 1942 anhand dieser Kräfte für die Teilchenbeweglichkeit u , die sogenannte „Elektrophoretische Mobilität“, folgende Beziehung:

$$u = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{6 \cdot \pi \cdot \eta} \cdot f_{(\kappa \cdot a_0, \zeta)} \quad (2.6)$$

Der Wert des Klammerausdrucks $f_{(\kappa \cdot a_0, \zeta)}$, der in seiner Arbeit tabelliert vorliegt, schwankt zwischen 0.6 und 1.5. Im Grenzfall von kleinen Teilchen mit großen Doppelschichtdicke ergibt sich daraus die Debye/Hückel-Gleichung [HER 40]:

$$u = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{6 \cdot \pi \cdot \eta} \quad (2.7)$$

Für Teilchen, bei denen die Doppelschichtdicke klein gegenüber dem Partikelradius, d. h. bei stark ionisierten Flüssigkeiten, z. B. bei wässrigen Suspensionen, zeigen sich aber erhebliche Abweichungen. Hier läßt sich dann der andere Grenzfall, die Smoluchowski-Gleichung [OVE 46], anwenden:

$$u = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{4 \cdot \pi \cdot \eta} \quad (2.8)$$

Für beide Gleichungen, (2.7) und (2.8) gilt jedoch, daß der Geschwindigkeitsverlauf für sehr hohe Feldstärken nicht mehr linear, sondern progressiv mit der Feldstärke wächst. Die Ursache hierfür ist ein fortschreitender Abbau der Doppelschicht [EGE 55] und damit eine Vergrößerung der Bruttoladung des Kolloids.

Mit der elektrophoretischen Mobilität läßt sich nun nach Hamaker [HAM 49] eine Beziehung für die abgeschiedene Masse bei der Elektrophorese aufstellen:

$$m_{(t)} = \int_0^t A \cdot C \cdot u \cdot E \cdot dt \quad (2.9)$$

$m_{(t)}$ = abgeschiedene Masse in der Zeit t , A = Elektrodenfläche, C = Partikelkonzentration der Suspension, E = elektrische Feldstärke, u = elektrophoretische Mobilität

Aus dieser Gleichung läßt sich direkt erkennen, daß die elektrophoretische Abscheidung nicht nur von äußeren Größen A, C und E abhängt, sondern über die elektrophoretische Mobilität und die Stabilität auch wesentlich von der Qualität der Suspension beeinflusst wird. Eine Veränderung der Suspension durch Sedimentation oder Koagulation und damit der Konzentration, der Massenverteilung und der Viskosität wirkt sich direkt auf das Abscheideverhalten aus.

2.3.2 VERFAHRENSTECHNISCHER ANSATZ

2.3.2.1 DER EXPERIMENTELLE AUFBAU

Bei der Planung der experimentellen Aufbauten zu Elektrophorese sind mehrere Faktoren zu beachten. Die Gravitation ist eine der Kräfte, die auf wandernde Partikel wirken. Bei vollständig stabilisierten Suspensionen sollte sie allerdings einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Abscheidung besitzen. Neigen die Suspensionen aber zu Sedimentation, dann wird die Gravitation zu einer meßbaren Einflußgröße für Schichtdicke und Qualität. Es erscheinen daher drei mögliche Elektrodenkonfigurationen für die Abscheidung sinnvoll (Abbildung 2.7).

Die horizontale Abscheidung (Elektrodenkonfiguration 1, Abscheidung in Pfeilrichtung) stellt den am einfachsten zu realisierenden Aufbau dar. Bei einer nur geringen Sedimentationsneigung der Suspension sollte die Gravitation keinen erkennbaren Effekt haben. Problematisch ist hierbei allerdings die Halterung für das Substrat, daß einen guten Kontakt zur Elektrode benötigt.

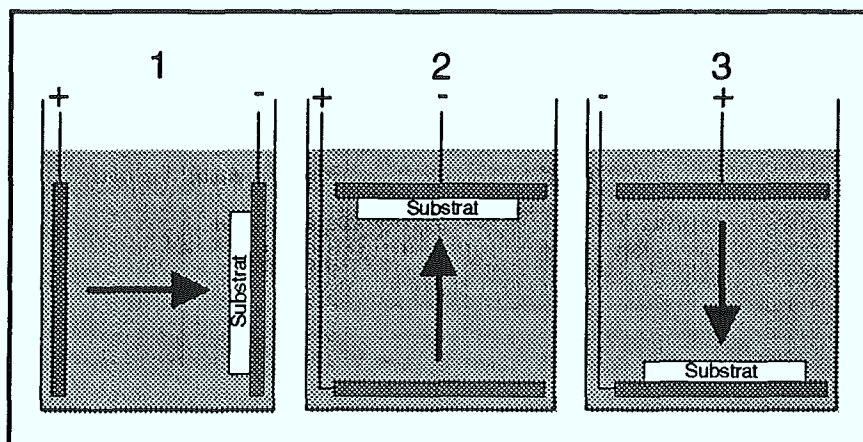


Abbildung 2.7: unterschiedliche Elektrodenkonfigurationen für die Elektrophorese

Die zweite Möglichkeit, Abscheidung gegen die Schwerkraft, hat den Vorteil, daß sie auch für Suspensionen mit höherer Sedimentationsneigung geeignet ist und bei diesen dann nur der feine Pulveranteil abgeschieden wird. Auch bei diesem etwas komplizierteren Aufbau stellt die Halterung für das Substrat ein Problem dar.

Die dritte Möglichkeit, Abscheidung mit der Schwerkraft, löst dieses Problem sehr elegant. Das Substrat kann direkt auf die Abscheideelektrode gelegt werden, eine Halterung entfällt. Dieser Aufbau kann allerdings nur für Suspensionen mit einer vernachlässigbaren Sedimentationsneigung eingesetzt werden, da ansonsten die elektrophoretische Abscheidung von der Sedimentation erheblich überlagert wird.

Aus diesen Überlegung folgt, daß die Entwicklung einer stabilen Suspension für die Elektrophorese von großer Bedeutung ist. Sie beeinflußt nicht nur die apparativen Möglichkeiten der Abscheidung, sondern auch die Homogenität und Dicke der Schichten.

Die Hamaker-Gleichung (2.9) zeigt, daß auch die Homogenität des elektrischen Feldes einen Einfluß auf die Qualität der abgeschiedenen Schichten haben wird.

In der vorliegenden Arbeit sollen alle drei Möglichkeiten für die Elektrodenanordnung in Abhängigkeit vom Entwicklungsstand der Suspension experimentell erprobt werden. Die Auswirkungen von Inhomogenitäten im elektrischen Feld sollen hierbei beobachtet und wenn nötig die Homogenität apparativ durch die Verwendung von Hilfselektroden verbessert werden.

2.3.2.2 DIE VERFAHRENSPARAMETER

Für die elektrophoretische Abscheidung wurden die Abscheidespannung U_0 und die Beschichtungszeit t_b als äußere Verfahrensparameter verwendet. Das Anodensubstrat hat bei der Beschichtung über seine Dielektrizitätskonstante einen Einfluß auf das elektrische Feld und damit auf die Abscheidung. Daher ist auch die Substratdicke D als wichtige Einflußgröße zu betrachten. Im folgenden wird daher der Einfluß dieser drei Größen auf die Dicke der abgeschiedenen Schichten theoretisch behandelt.

Die Suspension wird für diese Betrachtung als vollständig stabilisiert und als zeitlich und räumlich homogen betrachtet. Die Gravitation wird als beeinflussende Kraft vernachlässigt und das elektrische Feld als vollständig homogen angenommen.

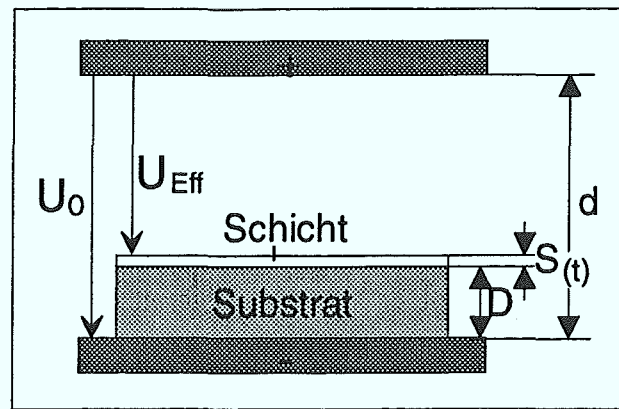


Abbildung 2.8: schematischer Aufbau der elektrophoretischen Abscheidung

Für die theoretische Herleitung werden einige Konstanten und Variablen, die in der Abbildung 2.8 nicht definiert sind, benötigt:

m	abgeschiedene Masse
A	Elektrodenfläche
E_{eff}	effektiv wirkende elektrische Feldstärke
ϵ_L	Dielektrizitätszahl der Elektrophoresesuspension
ϵ_s	Dielektrizitätszahl der abgeschiedenen Schicht
ϵ_A	Dielektrizitätszahl des Anodensubstrats
$C \cdot \frac{\zeta \cdot \epsilon_L \cdot \epsilon_0}{6 \cdot \pi \cdot \eta}$	Konstanten der Suspension (bei Herstellung festgelegt)

Die Dicke S ist über die Dichte der Schicht direkt proportional zur abgeschiedenen Masse m pro Fläche A . Durch eine kleine Umformung der Hamaker-Gleichung (2.9) und der Debye/Hückel-Gleichung (2.7) erhält man damit diesen Zusammenhang:

$$S(t) \sim \frac{m(t)}{A} = \int_0^t E_{\text{eff}} \cdot C \cdot \frac{\zeta \cdot \epsilon_L \cdot \epsilon_0}{6 \cdot \pi \cdot \eta} \cdot dt \quad (2.10)$$

Da das elektrische Feld sowohl durch das Anodensubstrat als auch durch die schon abgeschiedene Schicht abgeschwächt wird, steht hier die effektive Feldstärke E_{eff} . Für ihre Ableitung kann der Elektrophoreseaufbau als Plattenkondensator betrachtet werden. Für die dielektrische Verschiebung Dv gilt in diesem Fall:

$$Dv_{\text{Suspension}} = Dv_{\text{Schicht}} = Dv_{\text{Substrat}} \quad (2.11)$$

$$\text{mit } Dv = \epsilon_r \epsilon_0 E \text{ und } E = \frac{U}{d} \quad (2.12)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (2.12) in die Gleichung (2.11) erhält man:

$$\epsilon_L \frac{U_{\text{Eff}}}{d - D - S_{(t)}} = \epsilon_A \frac{U_A}{D} = \epsilon_s \frac{U_s}{S_{(t)}} \quad (2.13)$$

U_A = Spannungsabfall am Substrat, U_s = Spannungsabfall an der Schicht

$$\text{mit } U_{\text{Eff}} + U_A + U_s = U_0 \quad (2.14)$$

Durch Umformungen lässt sich nun die effektiv anliegende Feldstärke E_{Eff} wie folgt darstellen:

$$E_{\text{Eff}} = \frac{U_{\text{Eff}}}{d - D - S_{(t)}} = \frac{U_0}{d + D \cdot \frac{\epsilon_L - \epsilon_A}{\epsilon_A} + S_{(t)} \cdot \frac{\epsilon_L - \epsilon_s}{\epsilon_s}} \quad (2.15)$$

Setzt man nun die Gleichung (2.15) in die Abscheidgleichung (2.10) ein und löst das Integral über die Beschichtungszeit t_b mit Hilfe einer Substitution auf, so erhält man für die Schichtdicke eine quadratische Gleichung der Form (Herleitung: Kapitel 9.2, Anhang):

$$S_{(t_b)}^2 + 2 \cdot C_2 \cdot S_{(t_b)} - C_1 \cdot t_b = 0 \quad (2.16)$$

Durch Auflösung dieser Gleichung erhält man damit für die Schichtdicke folgende Abhängigkeit von der Beschichtungszeit t_b :

$$S_{(t_b)} \sim \frac{m_{(t_b)}}{A} = -C_2 \pm \sqrt{C_2^2 + C_1 \cdot t_b} \quad (2.17)$$

$$\text{mit } C_1 = C \cdot U_0 \cdot \frac{\zeta \cdot \epsilon_L \cdot \epsilon_s \cdot \epsilon_0}{3 \cdot \eta \cdot (\epsilon_L - \epsilon_s)} \quad \text{und} \quad C_2 = \frac{[d + D \cdot (\epsilon_L - \epsilon_A)] \cdot \epsilon_s}{(\epsilon_L - \epsilon_s) \cdot \epsilon_A}$$

Die Werte der Konstanten C_1 und C_2 werden von den Dielektrizitätszahlen ϵ_A , ϵ_s und ϵ_L bestimmt. Aus der Kombination von positive bzw. negative Werte von C_1 bzw. C_2 mit dem Vorzeichen der Wurzel ergeben sich acht qualitativ verschiedene Lösungsfunktionen. Für die Beschreibung der elektrophoretischen Abscheidung sind allerdings nur diejenigen Funktionen sinnvoll, die durch den Nullpunkt gehen (keine Schicht für $t_b = 0$) und eine mit der Zeit ansteigende Schichtdicke aufweisen.

Die einzige physikalisch sinnvolle Lösung ergibt sich mit $C_1 > 0$ und $C_2 > 0$ und einem positiven Vorzeichen vor der Wurzel zu (Herleitung: Kapitel 9.2, Anhang):

$$S_{(t_B)} \sim \frac{m_{(t_B)}}{A} = -C_2 + \sqrt{C_2^2 + C_1 \cdot t_B} \quad (2.18)$$

Für eine elektrophoretische Abscheidung ergeben sich damit aber die Forderungen: $\epsilon_L > \epsilon_S$ und $d + D \cdot (\epsilon_L - \epsilon_A) > 0$. Nur wenn diese erfüllt sind, ist mit einer Beschichtung zu rechnen.

Für die Abhängigkeit von der **Abscheidespannung** U_0 erhält man durch eine weitere Umformung:

$$S_{(U_0)} \sim \frac{m_{(U_0)}}{A} = -C_2 + \sqrt{C_2^2 + C_3 \cdot U_0} \quad (2.19)$$

$$\text{mit } C_2 = \frac{[d + D \cdot (\epsilon_L - \epsilon_A)] \cdot \epsilon_S}{(\epsilon_L - \epsilon_S) \cdot \epsilon_A} \quad \text{und} \quad C_3 = C \cdot t_B \cdot \frac{\zeta \cdot \epsilon_L \cdot \epsilon_S \cdot \epsilon_0}{3 \cdot \eta \cdot (\epsilon_L - \epsilon_S)}$$

Hier zeigt sich das gleiche Verhalten wie bei der Beschichtungszeit. Die Kurve wird allerdings nicht durch den Nullpunkt gehen, sondern nach rechts verschoben sein, da eine Mindestfeldstärke ΔE für die Beschichtung benötigt wird (Kapitel 2.2.2).

Für den Einfluß der **Substratdicke** D auf die Schichtdicke erhält man:

$$S_{(D)} \sim \frac{m_{(D)}}{A} = C_4 + C_5 \cdot D + \sqrt{C_6 + (C_4 + C_5 \cdot D)^2} \quad (2.20)$$

$$\text{mit } C_4 = -\frac{d \cdot \epsilon_S}{(\epsilon_L - \epsilon_S) \cdot \epsilon_A}, \quad C_5 = -\frac{(\epsilon_L - \epsilon_A) \cdot \epsilon_S}{(\epsilon_L - \epsilon_S) \cdot \epsilon_A} \quad \text{und} \quad C_6 = C \cdot t_B \cdot U_0 \cdot \frac{\zeta \cdot \epsilon_L \cdot \epsilon_S \cdot \epsilon_0}{3 \cdot \eta \cdot (\epsilon_L - \epsilon_S)}$$

Für die Schichtdicke ergeben sich für $\epsilon_A > \epsilon_L$ oder $\epsilon_A < \epsilon_L$ zwei verschiedene Abhängigkeiten:

1. Bei $\epsilon_A > \epsilon_L$ wird sie bei zunehmender Substratdicke beinahe linear abfallen und schließlich gegen Null gehen. 2. Bei $\epsilon_A < \epsilon_L$ wird die Schichtdicke bei zunehmender Substratdicke dagegen zunehmen. Der Einfluß der Substratdicke wird damit in Abhängigkeit von ϵ_A zu einer interessanten Größe, da Schwankungen bei der Anodensubstratherstellung nicht auszuschließen sind.

Die in Abbildung 2.9 dargestellten theoretischen Zusammenhänge zwischen der Schichtdicke und den Verfahrensparametern bzw. der Substratdicke sind experimentell zu überprüfen. Dies wird auch zeigen, ob die Näherungen und Annahmen gerechtfertigt waren.

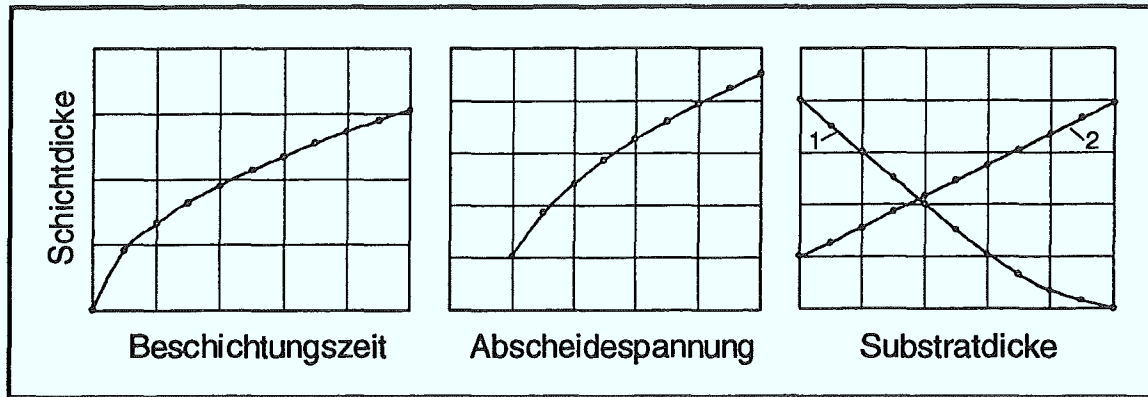


Abbildung 2.9: theoretische Abhängigkeit der Schichtdicke von den Verfahrensparametern

2.4 DIE TROCKNUNG

Bei der sogenannten „nassen“ keramischen Formgebung (Formgebung aus Suspensionen heraus) stellt die Trocknung meist einen kritischen Verfahrensschritt dar, da hierbei Rißbildung auftreten kann.

Bei der Trocknung verdunstet zuerst die Flüssigkeit auf den Oberflächen und dann aus den Poren der Proben. Hierbei werden zuerst die großen und dann immer kleinere Poren ausgetrocknet. Die Trocknungsgeschwindigkeit an der Oberfläche wird durch die Temperatur und das Aufnahmevermögen der umgebenden Atmosphäre für das Lösungsmittel bestimmt. Im Inneren der Probe wird sie allerdings durch die Kapillarkräfte und die Gasphasendiffusion entlang der Porenkanäle bestimmt. In der Probe wirken dabei zum Teil erhebliche Kapillarkräfte, die zu Spannungen und lokal auch zur Umordnung von Partikeln führen. Bei Proben mit einer geringen Gründichte, d. h. mit einem großen Abstand zwischen den Partikeln, ist die Schwindung bei der Trocknung und damit die Ausbildung von Spannungen und die Tendenz zur Rißbildung besonders groß. Bei homogenen, hohen Gründichten (≥ 60 Vol. %) haben die Partikel einen direkten Kontakt zu allen ihren Nachbarn. Eine Umlagerung der Partikel aufgrund von Spannungen ist daher nicht möglich. Selbst bei schneller Trocknung treten unter diesen Bedingungen keine Risse auf.

Bei zu schneller, inhomogener Trocknung oder bei Proben mit inhomogener Dichte kommt es aufgrund unterschiedlicher Schwindung in verschiedenen Teilen der Probe zu makroskopischen Spannungen und damit zur Rißbildung. Die Rißbildung kann normalerweise durch eine entsprechend langsame, homogene und kontrollierte

Verfahrensführung bei der Trocknung vermieden werden. Bei kleinen Proben und bei dünnen Schichten ist die Rißanfälligkeit aufgrund einer homogenen Trocknung deutlich unkritischer als bei großen, voluminösen Proben.

Im Falle einer Rißbildung ist das Trocknungsverhalten und die Rißenstehung zu untersuchen. Es ist dann eine geeignete Apparatur zur reproduzierbaren und kontrollierten Trocknung aufzubauen.

2.5 DIE SINTERUNG

Das Sintern ist der letzte wesentliche Verfahrensschritt für die Herstellung von keramischen Bauteilen. Ihm schließt sich meist nur noch eine mechanische Feinbearbeitung an, um Maß- und Formungengenauigkeiten zu beseitigen.

2.5.1 ABLAUF DER SINTERUNG

Unter Sintern versteht man die Verfestigung eines kontaktierten Pulvergemenges unter dem Einfluß einer Wärmebehandlung. Die treibende Kraft für diesen Vorgang ist das Bestreben des Körpers, seine innere Energie zu minimieren. Diese innere Energie beruht auf der großen inneren Oberfläche hochporöser Körper. Diese große innere Oberfläche stellt einen metastabilen Zustand dar. Durch das Aufbringen einer bestimmten Aktivierungsenergie mittels Wärme und/oder Druck kann der Sinterprozeß eingeleitet werden.

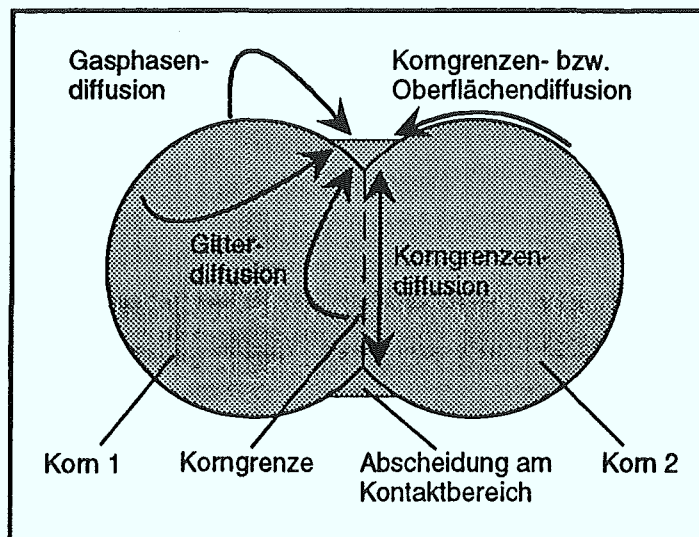


Abbildung 2.10: Materialtransport während der Sinterung [SPU 89]

Er läuft prinzipiell in drei Stufen, die durch bestimmte Temperaturgrenzen darstellbar sind, ab. Im ersten Bereich, unterhalb einer Temperatur von $0.23 T_s$ (T_s = Schmelztemperatur), ist die Adhäsion der Partikel der vorherrschende Sintermechanismus. Im Temperaturbereich zwischen $0.23 T_s$ und $0.37 T_s$ wird die Sinterung durch die Oberflächendiffusion dominiert. Oberhalb von $0.37 T_s$ weist die Gitterselbstdiffusion die höchste Geschwindigkeit auf. Normalerweise liegen Sintertemperaturen für Einphasensysteme bei ca. 80 % der Schmelztemperatur.

Neben der Temperatur beeinflussen aber auch andere Faktoren den Sinterprozeß:

- die wirksame Berührungsfläche und damit:
 - Pulverteilchengröße
 - Pulverteilchenverteilung
 - Pulverteilchengestalt
- die Diffusionskoeffizienten
- die freie Oberflächenenergie
- die erhöhte Gitterenergie bei Versetzungen und Gitterbaufehlern
- die Art und Menge an Verunreinigungen

Bei der Sinterung sind folgende Punkte zu beachten:

1. Das Pulver sollte einen möglichst geringen Partikeldurchmesser und damit eine hohe Sinteraktivität (eine hohe Oberflächenenergie) aufweisen
2. Der Formkörper sollte eine homogene Dichteverteilung aufweisen, um lokal unterschiedliche Sintergeschwindigkeiten zu vermeiden
3. Um eine möglichst hohe Volumendiffusion zu erzielen, sollten ausreichend Leerstellen im Kristallgitter der Ausgangspulver zur Verfügung stehen. Die Leerstellenkonzentration kann durch die Vorbehandlung der Ausgangspulver beeinflusst werden.

Bei Mehrphasensystemen kommt es vor, daß die notwendige Sintertemperatur höher als die Schmelztemperatur einer Komponente ist. Das Auftreten einer Flüssigphase beeinflusst die Sinterkinetik und die Sinterreaktionen. Faktoren wie die Oberflächenspannung der flüssigen Phase, Grenzflächenspannungen und das Benetzungsverhalten werden relevanter als die sonst üblichen Einflußgrößen der Sinterung bei Einphasensystemen. Außerdem können in Mehrphasensystemen auch noch metallurgische Reaktionen wie z. B. Mischkristallbildung, Phasenumwandlungen und Ausscheidung einzelner Phasen vorkommen.

2.5.2 PROBLEMATIK DER SINTERUNG

Ein großes technische Problem bei der Sinterung stellt die Temperaturführung in den Sinteröfen dar. Inhomogene Temperaturverteilungen aufgrund schlechter Ofenisolierungen oder zu großer Heizraten führen zu Temperaturgradienten in den Bauteilen. Sie haben immer lokal verschiedene Sintergeschwindigkeiten und damit eine ungleichmäßige Schwindung der Bauteile zur Folge. Dies führt schließlich zu Verformungen und Rißbildung. Durch eine sorgfältige Temperaturführung werden diese Probleme vermieden.

Für Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde wie, z. B. dem Elektrolytschicht-Anodensubstrat-Verbund, wird die gemeinsame Sinterung allen Komponenten des Verbundes in einem Sinterlauf auch als 'Cofiring' bezeichnet. Beim 'Cofiring' können allerdings noch weitere Probleme auftreten. Unterscheiden sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Werkstoffe zu sehr, so treten beim Aufheizen und beim Abkühlen erhebliche mechanische Spannungen in den Verbunden auf, die wiederum zu Verformung und Rißbildung führen können. Durch sehr niedrige Heizraten (kleiner 5 K/min) können die auftretenden Spannungen direkt relaxieren und somit kritische Werte, die zur Schädigung der Bauteile führen könnten, vermieden werden.

Ein weiteres, schwerwiegendes Problem für Werkstoffverbunde stellt die Schwindung beim 'Cofiring' dar. Durch unterschiedliche Diffusionskoeffizienten, Partikelgrößen oder Ausgangsdichten der verschiedenen Werkstoffe treten verschiedene Sintergeschwindigkeiten und Schwindungen auf. Die hieraus resultierenden mechanischen Spannungen können zur vollständigen Zerstörung der Bauteile führen. Nur durch eine sorgfältige Anpassung der zeitlichen Schwindungsverläufe der einzelnen Werkstoffe kann hier eine Schädigung der Bauteile vermieden werden.

Für die Entwicklung des Schicht-Substrat-Verbund sind daher eingehende Untersuchungen und Anpassungen zu Ausdehnungskoeffizienten und Schwindungsverläufen notwendig.

2.5.3 SINTERÖFEN

Folgende Öfen standen für die Sinterung der Schicht-Substrat-Verbunde und für die Reduktion von oxidierten Anodensubstraten zur Verfügung:

Ofenbezeichnung	Ofenvolumen	Max. Temperatur	Atmosphäre
Ceram Aix Kammerofen	8 l	1750°C	Luft
Nabertherm HT 08/17	8 l	1700°C	Luft
Nabertherm HT 64/16	64 l	1600°C	Luft
Nabertherm HT 160/17	160 l	1600°C	Luft
Heraeus ROF 10/100	ca. 2 l	1300°C	Vakuum, Schutzgas, Schweißgas (Argon + 4% H ₂)
Degussa VSL 10/18	ca. 1 l	2500°C	Vakuum, Schutzgas, Schweißgas (Argon + 4% H ₂)

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der Sinteröfen

3 CHARAKTERISIERUNGSVERFAHREN

Für die Entwicklung des elektrophoretischen Beschichtungsverfahrens war die Charakterisierung und Analyse von Proben aller Teilschritte notwendig.

3.1 WERKSTOFFPHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

In den Instituten für Werkstoffe der Energietechnik 1 und 2 sowie in anderen Instituten der Forschungszentrum Jülich GmbH standen verschiedene Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Mit ihnen war die Charakterisierung und Analyse von Pulvern und Oberflächen, Sinterverhalten, Schwindung und Dichten von Formkörpern sowie die Bestimmung von Struktur und mechanischer Belastbarkeit möglich.

3.1.1 PARTIKELGRÖßENBESTIMMUNG

Die Bestimmung von Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungskurven diente der Charakterisierung von Pulvern in Ausgangs- und verschiedenen Verarbeitungszuständen.

Das verwendete Meßverfahren beruht auf dem Prinzip der Laser-Granulometrie. Die Pulver wurden dazu mittels Ultraschall in einer Flüssigkeit (meist Propanol) dispergiert und diese dann mit Laserlicht einer bestimmten Wellenlänge durchstrahlt. Aus der Beugung des Laserstrahls am Partikel konnte dessen Größe bestimmt werden. Aus den ermittelten Meßdaten wurden Verteilungskurven anhand kugelförmiger Vergleichskörper berechnet und nach ihrer Häufigkeit in Größenklassen angegeben.

Durch die Abweichung der Partikelform von der idealen Kugelform und durch die Bildung von Agglomeraten konnten Verzerrungen der Meßwerte auftreten. Je nach Verwendung der Pulver war daher die Charakterisierung durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zu ergänzen. Bei der Partikelgrößenbestimmung war darauf zu achten, in welchem Zustand (agglomeriert oder im agglomeratfrei) die Pulver verarbeitet wurden. Die Dispergierung war entsprechend anzupassen. Ein weiteres Problem bildete die Meßgrenze des verwendeten Gerätes. Partikel, deren Durchmesser eine bestimmte untere oder obere Grenze unter- bzw. überschritten, wurden automatisch der kleinsten bzw. größten Größenklasse zugeordnet. Dies führte dann bei der Bildung von Mittelwerten oder der Berechnung von Pulveroberflächen unweigerlich zu systematischen Fehlern. Für die Pulvercharakterisierung wurde daher der Partikeldurchmesser d_{50} (50 Gew. % der Partikel $\leq d_{50}$) verwendet.

Die Messungen wurden am Institut für Energieverfahrenstechnik (IEV) mit einem FRITSCH Partikel Sizer (untere Meßgrenze: 0.2 μm) durchgeführt.

3.1.2 DIFFERENTIALTHERMOANALYSE/THERMOGRAVIMETRIE (DTA/TG)

Mit der Kombination Differentialthermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG) ließen sich chemische oder physikalische Reaktionen nachweisen, die während des Aufheizens oder Abkühlens stattfanden. Das Meßprinzip der DTA bestand darin, daß die Temperatur des Probekörpers während des Heizens oder Kühlens kontinuierlich mit der eines Referenzkörpers verglichen wurde. Bei Reaktionen im Probekörper kam es zu einer zusätzlichen Erwärmung oder Abkühlung, je nachdem ob diese exotherm oder endotherm abliefen. Kombiniert man diese Messung mit einer entsprechenden, kontinuierlichen Vergleichsmessung des Gewichts des Probekörpers mit einer Referenz (TG), so erhält man zusätzlich noch Aussagen über Masseänderungen. Abdampfung, Verbrennung oder Reaktionen unter Abspaltung oder Aufnahme von Gasen können so von einer Rekristallisation, Phasenumwandlung oder Festkörperreaktionen unterschieden werden, da bei letzteren keine Gewichtsänderungen auftraten.

Die Messungen wurden im IWE 1 mit einem LINSEIS Meßgerät bei Temperaturen bis 1000°C an Luft durchgeführt.

3.1.3 DILATOMETER

Mit dem Dilatometer kann man die Längenänderung von Probekörpern bei Erwärmung messen. Der Probekörper wird hierzu in eine kleine Ofenkammer eingebaut und mit einem hoch präzisen Wegaufnehmer kontaktiert. Die Ausdehnung und Schwindung des Körpers kann so beim Aufheizen und Abkühlen präzise gemessen und zur Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten mit der Ausgangsmessung korreliert werden. Durch diese Messungen kann sowohl der thermische Ausdehnungskoeffizient als auch die Schwindung eines Körpers bei der Sinterung bestimmt werden.

Diese Messungen wurden im IWE 2 bzw. im IWE 1 mit dort entwickelten Anlagen bei Temperaturen bis 1500°C durchgeführt. Die Anlage im IWE 1 wies eine höhere Meßgenauigkeit auf, war dafür allerdings bei der Geometrie der Probekörper sehr eingeschränkt.

3.1.4 MIKROSTRUKTURANALYSE/MIKROSKOPIE

Zur Untersuchung von Pulvern und für die Mikrostrukturanalyse an Formkörpern wurden Lichtmikroskope, Rasterelektronenmikroskope und energiedispersive Röntgenanalysen verwendet. Bei Pulvern ließen sich Struktur und Morphologie der Partikel sowie der Agglomerationszustand charakterisieren. An Formkörpern konnten Oberflächen, Bruchflächen oder Schliffe auf Phasen- oder Elementverteilung hin analysiert werden. Auch die Dichte, die Porenstruktur und das Gefüge waren der Untersuchung zugänglich.

3.1.4.1 PROBENPRÄPARATION

Die Probenpräparation gestaltete sich je nach Zielsetzung und gewünschter Untersuchungsmethode unterschiedlich schwierig. Alle Untersuchungen am REM erforderten elektrisch leitende Proben. Bestanden die Proben oder Pulver aus nichtleitenden Werkstoffen, so wurden sie vorher mit Gold (Au) bedampft. Bei der quantitativen Bestimmung von Zirkonium (Zr) mußte für die Bedampfung Kohlenstoff (C) verwendet werden, da sich die K_{α} -Linien von Gold und Zirkonium überlagern. Die Bedampfungsschichten war allerdings bei der Lichtmikroskopie störend.

Pulverproben wurden mittels einer Leit-Kohlenstoff-Paste auf Aluminiumbleche aufgeklebt. Nach einer zusätzlichen Bedampfung waren sie dann für alle Mikroskopieverfahren verwendbar. Bei Ober- und Bruchflächenuntersuchungen war eine Verunreinigung durch Staub und Fremdpartikel zu vermeiden. Da anhand von Oberflächen oder Bruchflächen keine quantitativen Aussagen über die Mikrostruktur im Volumen von Formkörpern möglich waren, mußten hierfür Schliffe angefertigt werden.

Die folgenden Präparationsschritte haben sich für das Schleifen von harten, hochporösen ZrO_2 -Keramiken bewährt:

1. Kalteinbetten mit Spezialharz von Buehler oder Araldit
2. Vorschleifen (Buehler AUTOMED 4) mit 400'er und 800'er Papier
3. Läppen über 60 min auf einer Keramiklappscheibe mit 9 μm Diamantsuspension
4. Polieren für 30 min auf Buehler Mastertex mit 3 μm Diamantsuspension
5. Polieren für 10 min auf Buehler Mastertex mit Mastermet (Al_2O_3 -Suspension)
6. Reinigen für 15 min im Ultraschall mit Wasser und Ethanol
7. Ausheizen über 2 Stunden bei 60 bis 90°C im Trockenschrank

3.1.4.2 STEREOMIKROSKOPIE (SM)

Stereomikroskope wie das NIKON SMZ-U besitzen zwei vollkommen getrennte Optiken mit hoher Tiefenschärfe. Dadurch erhält der Betrachter bei Vergrößerungen bis ca. 150-fach einen dreidimensionalen Eindruck von den betrachteten Flächen. Bei höheren Vergrößerungen läßt die Tiefenschärfe so stark nach, daß dieser Effekt nahezu verschwindet.

Durch die große Tiefenschärfe und die dreidimensionale Betrachtung war die Stereomikroskopie für die Untersuchung von Oberflächen, Bruchflächen und zerklüfteten Strukturen ideal geeignet. Die Vergrößerung war stufenlos zwischen 15 und 150-fach verstellbar. Diese geringe maximale Vergrößerung führte bei Untersuchungen allerdings zu einer Beschränkung auf relativ grobe Strukturen.

3.1.4.3 LICHTMIKROSKOPIE (LM)

Das Polarisationslichtmikroskop LEITZ Orthoplan mit bis zu 1000-facher Vergrößerung konnten dagegen auch zur Untersuchung von feinen Strukturen eingesetzt werden. Die Tiefenschärfe war allerdings so begrenzt, daß nur Schliffe sinnvoll untersucht werden konnten.

Das Lichtmikroskop diente zusätzlich zur Voruntersuchung von allen Proben für REM-EDX.

3.1.4.4 REM-EDX

Die Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen (REM) wurden mit einem JOEL JSM T-300 mit angeschlossener energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) durchgeführt. Es waren Vergrößerungen bis weit über 10000-fach möglich. Als sinnvoll für die Untersuchung von Anodensubstraten erwiesen sich allerdings Vergrößerungen von 1000 bis 10000-fach, da sonst der Bildausschnitt zu klein wurde und der Gesamtüberblick verloren ging. Im REM waren verschiedene Phasen oder Elemente nur sehr schwer unterscheidbar, so daß aufwendige EDX-Analysen notwendig wurden. Diese konnten punktuell oder als Elementverteilungsbilder von Elementen mit einer Ordnungszahl größer 5 angefertigt werden. Die maximale Auflösung beträgt hierbei ca. $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Strukturen im submikron-Bereich ließen sich daher auch hier nicht ausreichend charakterisieren.

3.1.5 RÖNTGENBEUGUNGSANALYSE

Die Röntgenbeugung diente der Identifizierung kristalliner Phasen. Die Probe wurde mit Röntgenstrahlung bestrahlt, deren Ablenkung gemessen wurde. Aus der charakteristischen Beugung der Strahlung am Kristallgitter (siehe Abbildung 3.1) konnten die Abstände der Gitterebenen nach der Braggschen Gleichung bestimmt werden:

$$\sin \vartheta = \frac{n \cdot \lambda / 2}{d} \quad \text{oder} \quad n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \vartheta \quad (3.1)$$

Durch den Vergleich der auftretenden Signale mit Standards (JCPDS-Kartei) konnten die Phasen identifiziert und auch Spannungszustände oder Mischphasen im Kristallgitter bestimmt werden.

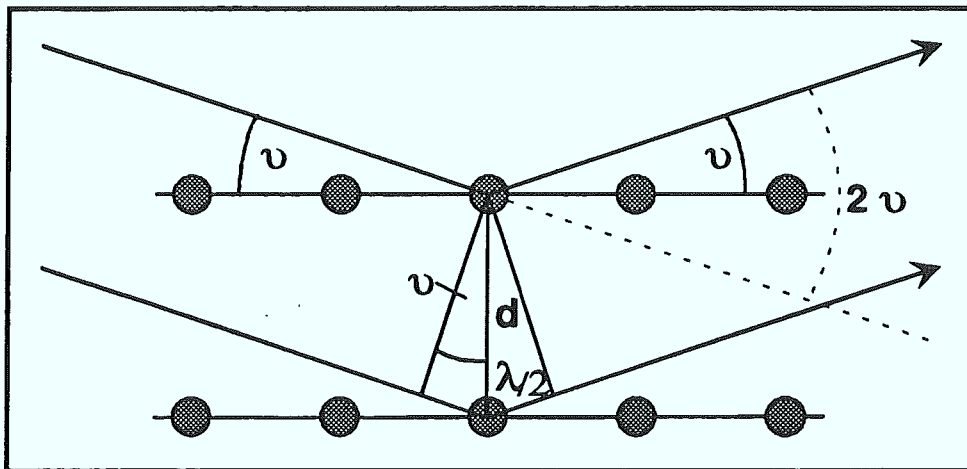


Abbildung 3.1: Interferenz-Reflexion an benachbarten Gitterebenen nach Bragg [BER 81]

Die Röntgenbeugungsanalysen wurden im IWE 1 an einem SIEMENS 5000 Diffraktometer mit einer Cu K α -Quelle ($\lambda = 0.1544$ nm) durchgeführt.

3.1.6 VIERPUNKT-BIEGEVERSUCH

Die Charakterisierung der Elektrolytschicht-Anodensubstrat Verbindung war durch optische Methoden oder durch mechanische Zugversuche sehr schwierig und wenig aussagekräftig [JAN 92]. Im IWE 1 wurden daher genormte Vierpunkt-Biegeversuche an den Schicht-Substrat-Verbunden unternommen. Die Proben wurden dabei zur Schichtseite hin in der Mitte

ca. 0.1 mm durchgebogen und die Schicht so unter Zugspannung gesetzt. Über das Bruchverhalten wurden die Verbindung zwischen Schicht und Substrat dann charakterisiert. Die Untersuchungen erfolgten bei Raumtemperatur.

3.1.7 HELIUM-LECKTEST

Der Helium-Lecktest dient der Erkennung von Gasleckagen in Festkörpern und Schichten. Bei der Entwicklung der Dünnschichtelektrolyte stellte die Gasdichtigkeit die wohl wichtigste Größe zur Charakterisierung dar. Der Probekörper wurde mit dem Zweikomponentenkleber UHU Endfest 300 auf eine Halterung mit einem Loch gasdicht aufgeklebt [JAN 92]. Die Halterung mit dem Probekörper wurde als Abdichtung zwischen einer Kammer mit definiert einstellbarem Helium-Druck und einer Vakuumkammer mit nachgeschaltetem Massenspektrometer (Atommasse 4) eingebaut und mit 0 bis 150000 Pa Helium beaufschlagt. Nur bei gasdichten Schichten konnte kein Anstieg der Leckrate beobachtet werden. Die Meßvorrichtung konnte auch zur Kontrolle einer ausreichenden Gasdurchlässigkeit bei Anodensubstraten verwendet werden [ZER 95].

Die Lecktests wurden im IWE 2 mit einem LEYBOLD-HERAEUS Ultratest M 2 Lecktester durchgeführt. Der Meßbereich des Gerätes lag zwischen 10^{-3} und 10^{-7} Pa · dm³/s.

3.2 CHARAKTERISIERUNG DER ELEKTROPHORESESUSPENSION

Zur Charakterisierung der elektrokinetischen Eigenschaften der Elektrophoresesuspensionen wurde das Zetapotential mittels Mikroelektrophorese gemessen.

Die Messungen wurden im Institut für Physikalische Chemie (IPC) an einem handelsüblichen Gerät der Firma Collotec (PEM KEM 501) durchgeführt. Das Meßprinzip beruhte auf der Mikroelektrophorese, d. h. auf der optischen Messung der Bewegung der Teilchen in einem definierten elektrischen Feld. Die sich bewegendenden Teilchen wurden bei diesem Gerät seitlich mit einem Laser angestrahlt. Durch ein Mikroskop konnte die Bewegung der Teilchen beobachtet werden. Im Strahlengang befand sich ein schwenkbares Prisma mit einstellbarer Schwenkgeschwindigkeit. Hierdurch war es möglich, die Bewegung der Teilchen optisch zu kompensieren, so daß sie scheinbar zum Stillstand kamen. Die Schwenkgeschwindigkeit war ein Maß für das Zetapotential, daß automatisch berechnet wird. Da das PEN KEM 501 Meßgerät für wässrige Lösungen geeicht war, mußten bei den Messungen technische und rechnerische Korrekturen vorgenommen werden [STO 93].

Ein anderes Problem bestand in der notwendigen Verdünnung der Suspensionen für die Zetapotentialmessungen. Da das Meßgerät die Partikel mit einem Laser anstrahlte, mußten die Suspensionen optisch durchlässig sein. Der Feststoffanteil war dazu von 25 bis 50 Gewichtsprozent auf 0.1 bis 0.01 Gew. % zu verringern. Diese erhebliche Verdünnung hatte natürlich einen Einfluß auf den Meßwert. Nach Sonntag [SON 75] ließen sich die Meßergebnisse verschiedener Suspensionen bei gleicher Verdünnung miteinander vergleichen. Das Zetapotential konnte somit zur vergleichenden Charakterisierung der Suspensionen herangezogen werden.

3.3 CHEMISCHE ANALYTIK

Bei allen Verfahrensschritten der elektrophoretischen Beschichtung kamen die verwendeten Werkstoffe mit anderen Materialien in Berührung. Eine fortschreitende Kontamination der Werkstoffe und damit der Anodensubstrate und Elektrolytschichten war daher zu erwarten. Zur Kontrolle dieser Verunreinigungen wurden chemische Analysen auf Spurenelemente in der Zentralabteilung für chemische Analysen (ZCH) durchgeführt. Es standen dort unter anderem folgende Meßverfahren zur Verfügung:

Methode		Detektionsgrenze [ppm]	Reproduzier- barkeit
SSMS	Funkenentladungsmassenspektrometer	0.001 - 0.1	± 20 %
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometer	0.001 - 1000	± 30 - 40 %
SNMS	Sekundärneutralteilchenmassenspektrometer	1 - 100	± 20 %

Tabelle 3.1: Methoden zur Spurenanalyse im ZCH

4 EXPERIMENTELLE ARBEITEN ZUM ELEKTROPHORESEVERFAHREN

Die experimentellen Arbeiten zu den verschiedenen Teilschritten der elektrophoretischen Beschichtung wurden überwiegend parallel durchgeführt, da sie sich gegenseitig beeinflussen.

4.1 AUSGANGSWERKSTOFFE

Alle Ausgangswerkstoffe lagen in der Form von Pulvern vor. Sie beeinflussten durch ihre Morphologie, Partikelgröße, Dichte und Oberfläche die verschiedenen Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren. Die chemische Zusammensetzung sowie die Chemie und Struktur der Partikeloberfläche waren für die elektrostatische Stabilisierung der Partikel ausschlaggebend. Die Dichte und Größe bestimmte das Sedimentationsverhalten und damit die Stabilisierbarkeit der Teilchen in Suspensionen. Die Morphologie hatte einen erheblichen Einfluß auf die Verarbeitbarkeit und die erreichbaren Gründichten von Schichten und Substraten. Die Kenntnis des Ausgangszustands der Pulver war daher von besonderer Bedeutung.

4.1.1 YTTRIUMOXID STABILISIERTES ZIRKONIUMDIOXID

Als Ausgangswerkstoff für die Elektrolytschichten und für das tragende Gerüst in den Anodensubstraten wurde das sauerstoffionenleitende Yttriumoxid- (Y_2O_3) stabilisierte Zirkoniumdioxid (ZrO_2) der Firma TOSOH aus Japan mit der Bezeichnung TZ-8Y verwendet. Der Yttriumoxid-Gehalt lag nominell bei 8 Molprozent. Er schwankte allerdings, nach Herstellerangaben [TOS], von Charge zu Charge zwischen 7,4 und 8,1 Molprozent. In der vorliegenden Arbeit wird für dieses Pulver die gebräuchlichere Bezeichnung YSZ verwendet.

Das Pulver wurde über einen Sol-Gel-Prozeß hergestellt. Es war daher sehr rein und bestand aus kleinen (< 25 nm) Primärpartikeln [TOS], die zu groben Sekundärpartikeln agglomeriert waren. Die REM-Aufnahmen (Abbildung 4.1 und 4.2) des angelieferten Pulvers bestätigten diese Aussage. Die Sekundärpartikelgröße betrug im Durchschnitt zwischen 20 und 80 μm .

Beim Einbringen der Pulver in eine Flüssigkeit kam es spontan zu einer teilweisen Dispergierung der Primärpartikel. Dieser Effekt, der in Wasser besonders deutlich auftrat, wies darauf hin, daß sich auf der Pulveroberfläche noch Reste der Herstellungsadditive des Sol-Gel-Prozesses befanden. Im Diagramm 4.1 ist die Partikelgrößenverteilung für YSZ in Ethanol dargestellt.

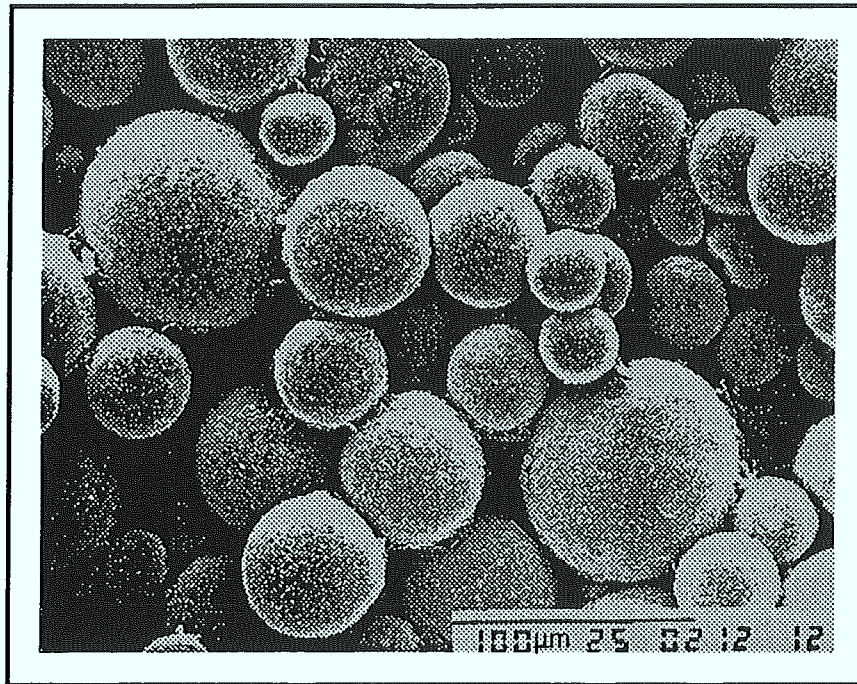


Abbildung 4.1: YSZ-Pulver TZ-8Y, 3500 : 1: Das YSZ-Pulver ist zu Kugeln mit 20 bis 80 μm Durchmesser koagulierte. (REM)

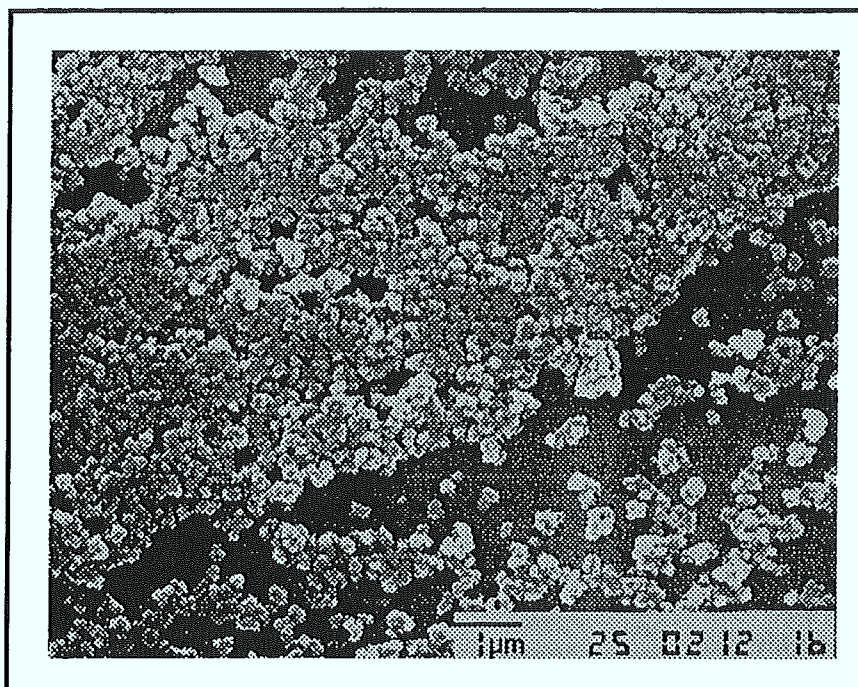


Abbildung 4.2: YSZ-Pulver TZ-8Y, 10000 : 1, Oberfläche einer YSZ-Kugel: Es sind deutlich kleiner Primärpartikel zu erkennen. (REM)

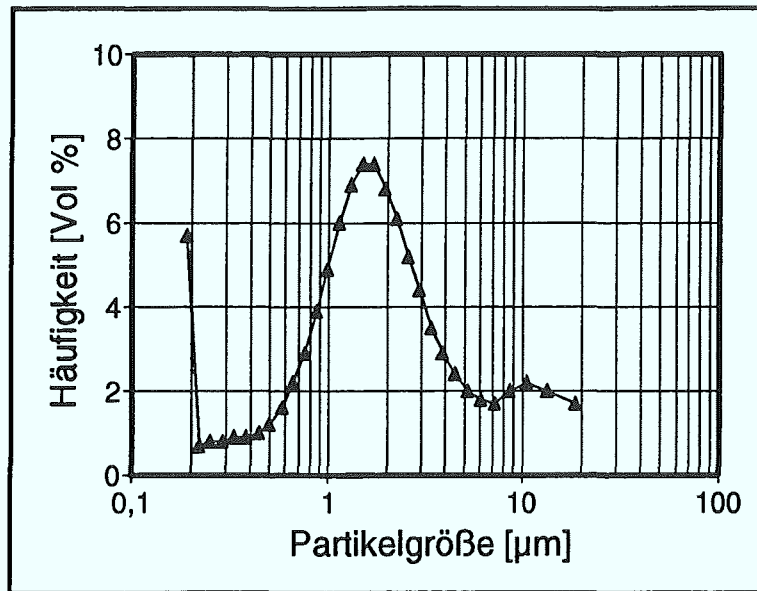


Diagramm 4.1: Partikelgrößenverteilung von YSZ-Pulver (TZ-8Y) in Ethanol

4.1.2 NICKEL

Die Entwicklung der Anodensubstrate wurde mit dem Nickelpulver 255 der Firma INCO durchgeführt.

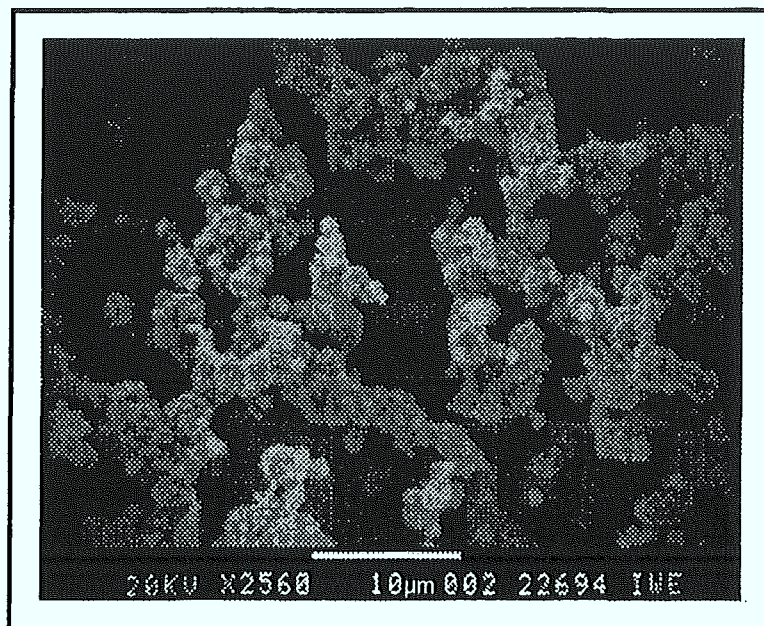


Abbildung 4.3: Nickelpulver INCO 255, 3500 : 1: Das Pulver weist eine sehr verästelte Struktur auf. (REM)

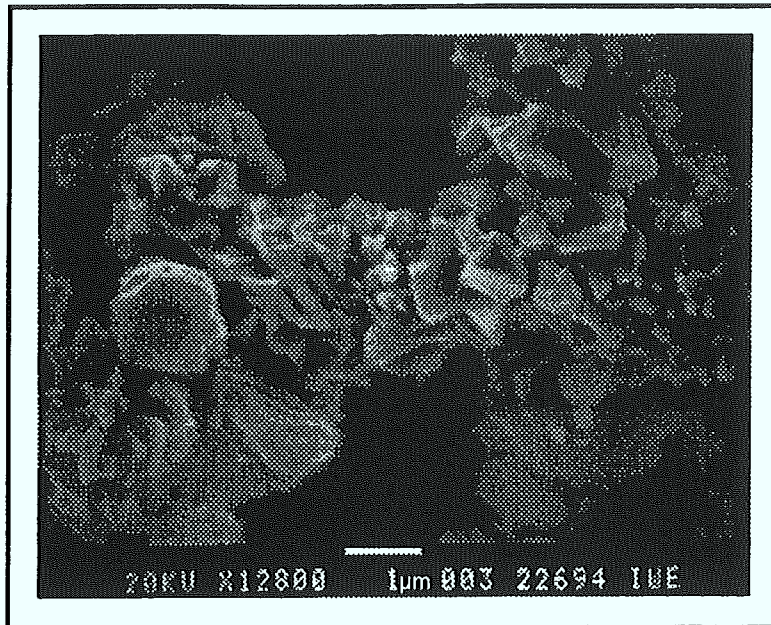


Abbildung 4.4: Nickelpulver INCO 255, 15000 : 1: Die Kristalle sind scharfkantig und miteinander zu grossen Partikeln verwachsen. (REM)

Diese Pulver wurde über die Pyrolyse von Nickelsalzen hergestellt und besaß daher eine sehr hohe Reinheit und eine große Oberfläche bei einer mittleren Partikelgröße von 7 bis 8 µm. Die REM-Bilder (Abbildung 4.3 und 4.4) zeigten eine sehr verästelte Struktur des Ausgangspulvers. Für die katalytischen Eigenschaften der Anodensubstrate und für die Ausbildung von elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenzen war sie daher nahezu ideal. Wegen der sehr verästelten Struktur, die eine hohe interne Reibung der Partikel verursacht und eine hohe Packungsdichte verhindert, waren im Gegensatz zum YSZ keine gute Verarbeitbarkeit und keine hohe Gründichten zu erwarten.

4.1.3 NICKELOXID

Im Laufe der Entwicklung der Anodensubstrate wurde das Nickelpulver durch Nickeloxidpulver der Firma Baker ersetzt. Es trug die Bezeichnung „NiO grün“. Ähnlich wie bei dem YSZ-Pulver lagen auch bei diesem Pulver große Agglomerate aus viel feineren Primärpartikeln (~ 0.3 µm, Abbildung 4.5 und 4.6) vor. Durch die Deagglomeration dieses Pulvers auf seine Primärpartikelgröße sollte sowohl eine gute Mikrostruktur der Anodensubstrate (Kapitel 2.1.1) als auch eine gute Verarbeitbarkeit einstellbar sein.

Die Reinheit des Pulvers betrug nach Herstellerangaben [VDB 93] über 99.9 Gewichtsprozent.

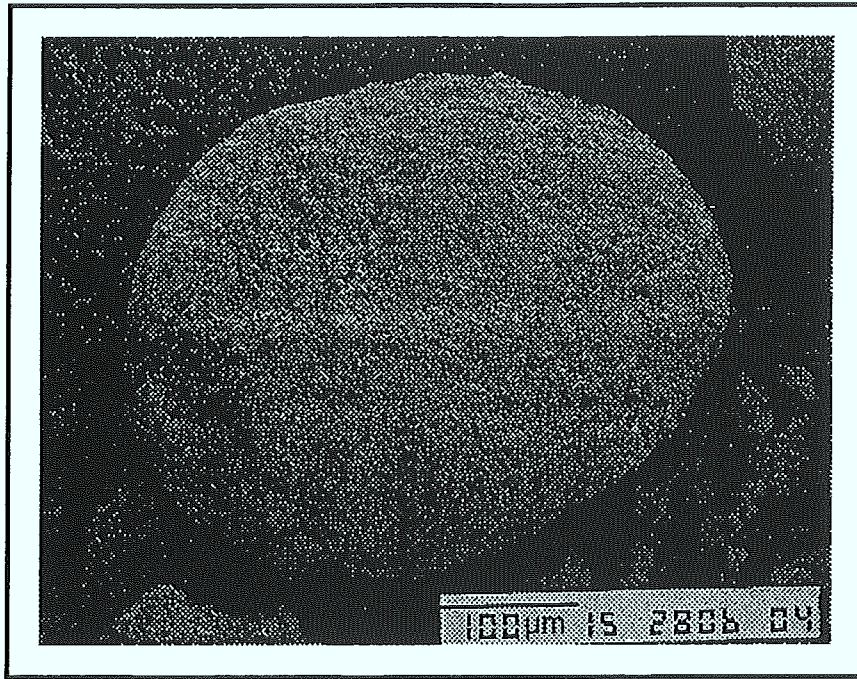


Abbildung 4.5: Nickeloxidpulver: Baker, 2000 : 1 (REM)

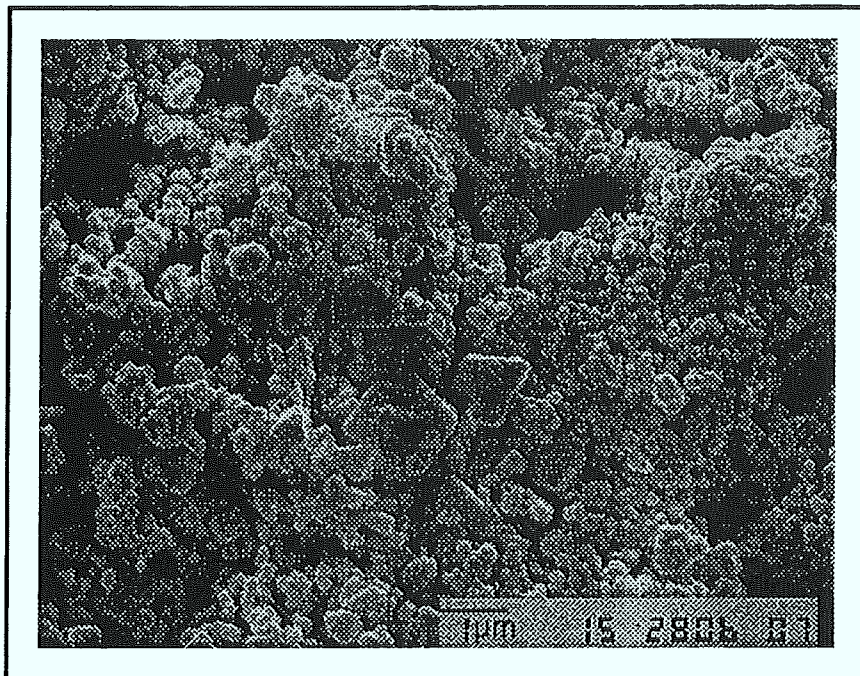


Abbildung 4.6: Nickeloxidpulver: Baker, 10000 : 1 (REM)

4.1.4 PHYSIKALISCHE DATEN DER AUSGANGSWERKSTOFFE

In Tabelle 4.1 sind einige physikalische Daten zu den Ausgangswerkstoffen zusammengestellt:

Bezeichnung	chemische Formel	Dichte [g/cm ³]	Leitfähigkeit [S/m]	Dielektrizitätszahl ϵ_r
TZ-8Y	$Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\gamma}$	5,90	$\approx 10^{-11}$ bei RT $[85000 \cdot e^{\frac{11000}{T}}]$	12.5
Nickel 255	Ni	8.90	$1.44 \cdot 10^7$	-
NiO grün	$Ni_{1-\delta}O$	5.74 - 6.82 *	$10^{-4} - 10^{-16} *$	100 - 1000 * bzw. 11.9 #

* Werte gelten für reines NiO. Sie sind über die Pulvervorbehandlung sehr stark Abhängig von δ [GME 66]
nach LID 94 (Reinheit des NiO nicht angegeben!)

Tabelle 4.1: Physikalische Daten der Ausgangswerkstoffe [GME 66, GME 67, GME 58, LID 94, BOS 92]

Bei Nickeloxid werden Abweichen von der stöchiometrischen Zusammensetzung NiO mit einem Mangel an Nickel beobachtet. Diese geringen Abweichungen ($Ni_{1-\delta}O$ mit $\delta \ll 0.1$) werden sehr stark durch die Vorbehandlung (Kalzinierung, Sinterung, Mahlung an Luft oder Inertgas) des Pulvers beeinflusst und haben extreme Schwankungen der Dichte, der elektrischen Leitfähigkeit und der Dielektrizitätszahl zur Folge [GME 66].

4.2 HERSTELLUNG DER ANODENSUBSTRATE

Die Entwicklung und Herstellung der Anodensubstrate stellte für die spätere elektrophoretische Beschichtung eine wichtige Grundlage dar. Ihre Mikrostruktur bestimmte die elektrische Leitfähigkeit, die Gasdurchlässigkeit und die Leistungsfähigkeit des Trilayers.

4.2.1 VERFAHRENSTECHNISCHE UMSETZUNG

Die Entwicklungsarbeiten zum Anodensubstrat wurden mit dem Naßpulvergießverfahren (WPP) durchgeführt. Die Geometrie wurde auf runde Proben mit einem Durchmesser von maximal 25 mm festgelegt.

Naßpulvergießen (WPP)

Zur Herstellung der Substrate wurde das Nickelpulver mit dem YSZ-Pulver im Molverhältnis 3 : 1 (Gewichtsverhältnis: 57 : 43 oder Volumenverhältnis: 49 : 51) gemischt und in eine Träger-Binder-Lösung aus Ethanol (vergällt) mit 8 Gewichtsprozent Schellack gegeben. Problematisch wurde das Abgießen in die Silikonkautschukformen, da die nicht stabilisierten Suspensionen aufgrund der höheren Dichte des Nickels zur Trennung der Pulver neigten. Die beiden Pulver wurden daraufhin zuerst gemischt, gemeinsam bei 1200 bis 1400°C an Luft gesintert und anschließend wieder aufgemahlen. Die Partikel dieses neuen Pulvers bestanden nun sowohl aus YSZ als auch aus Ni bzw. NiO. Eine Trennung der Elemente trat daher nicht mehr auf.

Die Proben wurden nun nach dem Abgießen 24 Stunden getrocknet, entformt und schließlich bei 1400°C/3h an Luft oder Argon + 4 Vol. % Wasserstoff gesintert. Durch die Reduktion des NiO zu Ni bei 600°C in Ar + 4 Vol. % H₂ wurden die Substrate anschließend für die elektrophoretische Abscheidung elektrisch leitfähig.

Die mangelnde Maßhaltigkeit der Proben, besonders die schwankende Dicke der Substrate, und das Auftreten von Trocknungsrissen bei großflächigen Proben führte bei der Herstellung und der späteren Beschichtung zu erheblichen Schwierigkeiten. Durch die Verwendung von stabilisierten Suspensionen aus NiO- und YSZ-Pulver wurde die Qualität der Proben deutlich verbessert. Dieses Problem konnte aber nicht vollständig gelöst werden, so daß das Verfahren zugunsten des uniaxialen Pressens eingestellt wurde.

uniaxiales Pressen

Beim uniaxialen Pressen wurde mit trockenen Ausgangspulvern gearbeitet. Es traten daher weder Trocknungs- noch Sedimentationsprobleme. Durch das Preßwerkzeug und die genaue Einwaage des Pulvers wurde die Maßhaltigkeit auch bei größeren Stückzahlen gewährleistet.

Die Ausgangspulver (Ni und YSZ) konnten durch einfaches Mischen zusammengegeben und zum Pressen vorbereitet werden. Durch gezieltes Kalzinieren (nur YSZ) und Mahlen der Pulver sowie durch die Zugabe von Mikrowachs (Hoechst Ceridust 3910) als Binder konnte die Verarbeitbarkeit und die Mikrostruktur der Substrate verbessert werden.

Da das Ni-Pulver nicht durch einen Vorbehandlungsschritt oxidiert wurde, bot sich die Sinterung unter reduzierenden Bedingungen (Ar + 4 Vol. % H₂) bei 1400°C an. Diese Sinterung wurde allerdings sehr schnell wieder aufgegeben. Der Schmelzpunkt von reinem

Nickel liegt bei 1453°C, so daß die Ni-Partikel bei 1400°C deutlich agglomerierten und die Anoden somit alterten. Außerdem wurden mehrfach Proben durch Temperaturgradienten in den Öfen lokal auf diese Schmelztemperatur überhitzt, und es trat eine Flüssigphasensinterung mit fast vollständiger Verdichtung auf (Abbildung 4.7).

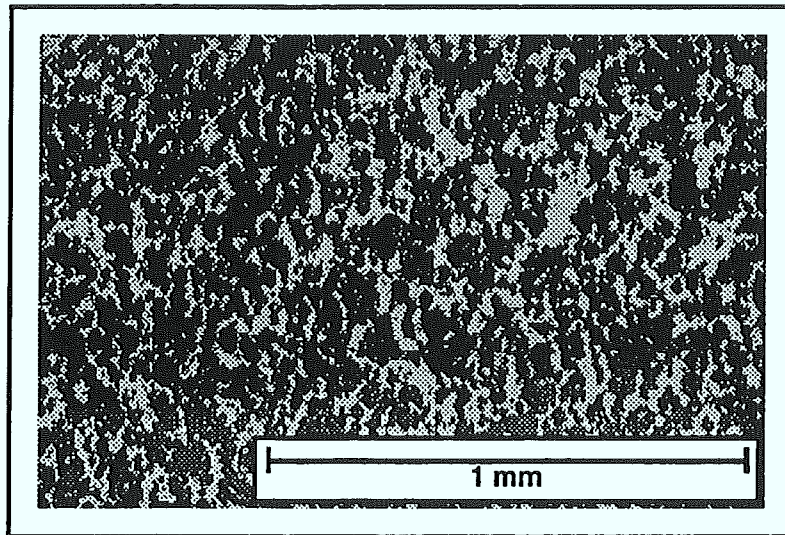


Abbildung 4.7: Bei reduzierendem Sintern überhitztes Anodensubstrat (Dichte > 95 Vol. %, Schliff, LM)

Aufgrund dieser Erfahrungen wurde die reduzierende Sinterung eingestellt und die elektrophoretische Abscheidung auf die Beschichtung von elektrisch nicht leitenden Substraten umgestellt.

Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten des Substratkonzpts wurden diese Erfahrungen auf das Tape-Casting (Kapitel 2.1.3.3), das Coat-Mix-Verfahren (Kapitel 2.1.3.4) und das uniaxiale Pressen übertragen (Kapitel 2.1.3.2). Alle drei Verfahren zeigten, daß sie in der Lage waren, leistungsfähige Anodensubstrate herzustellen.

Für die abschließende Bewertung der verschiedenen Verfahren war die Leistungsfähigkeit und die Größe der Substrate ausschlaggebend. Beim uniaxialen Pressen traten vor allem bei großflächigen Proben (Durchmesser > 100 mm) deutliche Gradienten im Preßdruck auf. Sie führten zu einer unterschiedlichen Verdichtung des Pulvers und dadurch bei der Sinterung zur Verformung und Reißbildung [LI 95]. Da auch das Tape-Casting verfahrensbedingt auf eine

Fläche von 120x120 cm² beschränkt war, wurde das Coat-Mix-Verfahren für die Substratherstellung ausgewählt.

4.2.2 OPTIMIERUNG DER MIKROSTRUKTUR

Den Schwerpunkt der Optimierung bildete die Herstellung, der in Kapitel 2.1.1 als ideal beschriebenen Mikrostruktur. Die Arbeiten wurden mit dem WPP-Verfahren durchgeführt.

Die Mikrostruktur wurde bei diesem Verfahren über die Vorbehandlung der Pulver gesteuert. Sie wurde normalerweise in vier Teilschritten durchgeführt:

- Kalzinieren des YSZ-Ausgangspulvers
- Mischen/Mahlen des Ni- und des YSZ-Pulvers
- Sintern der Pulvermischung
- Aufmahlen des Sinterblocks

Durch das Kalzinieren des YSZ-Pulvers bei 1200°C wurden die großen, weichen Agglomerate deutlich dichter und härter, so daß sie beim Mischen und Mahlen mit dem Ni-Pulver schlechter zermahlen werden konnten. Hierdurch konnte das Partikelgrößenverhältnis und die Umhüllung der YSZ-Partikel gesteuert werden.

Das Mischen erfolgte in Anwesenheit von Al₂O₃-Mahlkugeln, um eine bessere Homogenisierung zu erreichen. Gleichzeitig wurden die Agglomerate des Ni- und des YSZ-Pulvers teilweise aufgemahlen. Die Mischdauer wurde auf 24 Stunden begrenzt um das kalzinierte Pulver nicht wieder vollständig aufzumahlen.

Durch das Sintern bei 1200 bis 1400°C wurde ein guter Kontakt zwischen dem Nickel und dem YSZ erreicht. Die Stärke dieser Verbindung hing von der Sintertemperatur ab.

Durch das abschließende Aufmahlen des Sinterblocks mit einer Scheibenschwingmühle im ZCH wurde das neue WPP-Pulver in einen verarbeitbaren Zustand versetzt. Es war darauf zu achten, daß das Pulver nicht zu fein zermahlen wurde, um nicht die Wirkung der Kalzinierung und Mischung zunichte zu machen. Eine Partikelgröße zwischen 5 und 50 µm war optimal.

Bezeichnung	Ni : YSZ (Gew. %)	Kalzinierung	Mischung	Sinterung	Aufmahlung
P1	57 : 43	keine	120h	1300°C/10h	Scheiben- schwingmühle
P2	57 : 43	keine	24h	1300°C/10h	Scheiben- schwingmühle
P3	57 : 43	1200°C/3h	24h	1300°C/10h	Scheiben- schwingmühle
P4	72 : 28	1200°C/3h	24h	1300°C/10h	Scheiben- schwingmühle

Tabelle 4.2: Unterschiedlich hergestellte WPP-Pulver

Durch Variation dieser vier Teilschritte wurden mehrere verschieden WPP-Pulver hergestellt. Die vier wichtigsten sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Das Pulver P1 weist eine sehr feine Verteilung von Ni und YSZ auf, während bei P3 die YSZ-Partikel sehr grob verteilt sind. Beim Pulver P4 wurde der Ni-Gehalt drastisch erhöht, um eine gute Vernetzung der Ni-Partikel zu erzwingen.

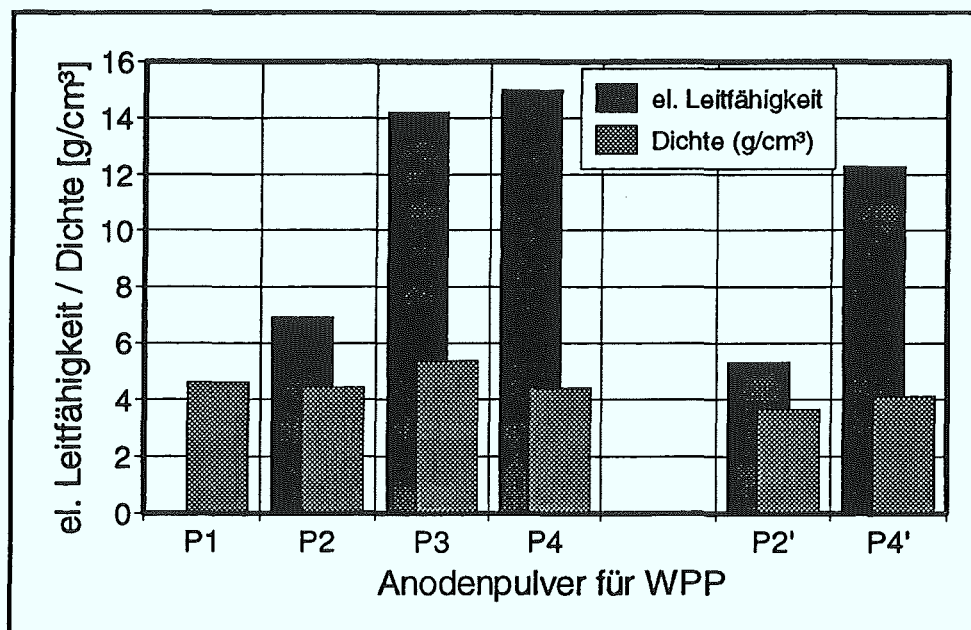


Diagramm 4.2: Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Anodenausgangspulvern

Die Pulver wurden zu Proben verarbeitet und bei 1400°C drei Stunden in Ar + 4 Vol. % H₂ gesintert. Für die Pulver P1 und P4 wurden zusätzlich Proben bei 1400°C drei Stunden in Luft gesintert und anschließend gemeinsam bei 600°C über 5 Stunden in Ar + 4 Vol. % H₂ reduziert. Diese Proben wurden mit P2' bzw. P4' bezeichnet. Zur Charakterisierung der Ni-Vernetzung wurde die elektrische Leitfähigkeit unter identischen Bedingungen mit einem Ohmmeter für mehrere Proben je Serie bestimmt. Da die Messungen nicht unter normierten Bedingungen stattfanden, konnten sie nur zum Vergleich der Proben untereinander herangezogen werden. Die Meßwerte sind zusammen mit den Dichten der Proben im Diagramm 4.2 dargestellt.

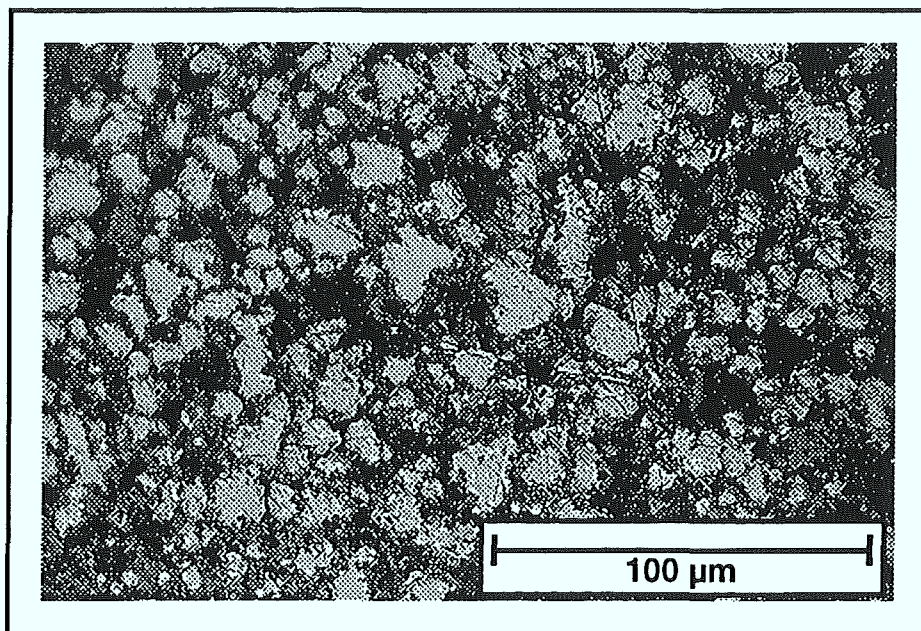


Abbildung 4.8: P1-Substrat: Das Nickel ist von YSZ-Partikeln umhüllt (Schliff, LM)

Die Meßwerte ergaben zusammen mit den Mikrostrukturschliffbildern (Abbildungen 4.8 bis 4.12) eindeutige Aussagen. Trotz gleicher chemischer Zusammensetzung traten bei den Proben P1, P2 und P3 drastische Unterschiede bei der elektrischen Leitfähigkeit auf. Während bei P1 keine Leitfähigkeit nachweisbar war, erreichte P3 fast den Wert der Probe P4 mit wesentlich höherem Ni-Gehalt. Diese Unterschiede waren sehr gut aus der Mikrostruktur zu erklären. Bei P1 (Abbildung 4.8) waren die Ni-Partikel von YSZ vollständig umhüllt. Eine Stromleitung war daher nicht möglich. Bei P2 (Abbildung 4.9) lagen etwa gleich große Ni- und YSZ-Partikel nebeneinander vor. Bei P3, dessen Mikrostruktur der von P4

(Abbildung 4.10) glich, war das YSZ von Nickel umgeben. Die Meßwerte und Bilder von P2' und P4' zeigten die gleichen Tendenzen. Das Nickel war allerdings erheblich feiner verteilt, was auf eine starke Agglomerationsneigung des Ni bei der reduzierenden Sinterung hindeutet. Bei P4' ist sogar ein filigranes Ni-Netzwerk innerhalb eines YSZ-Gerüsts zu erkennen.

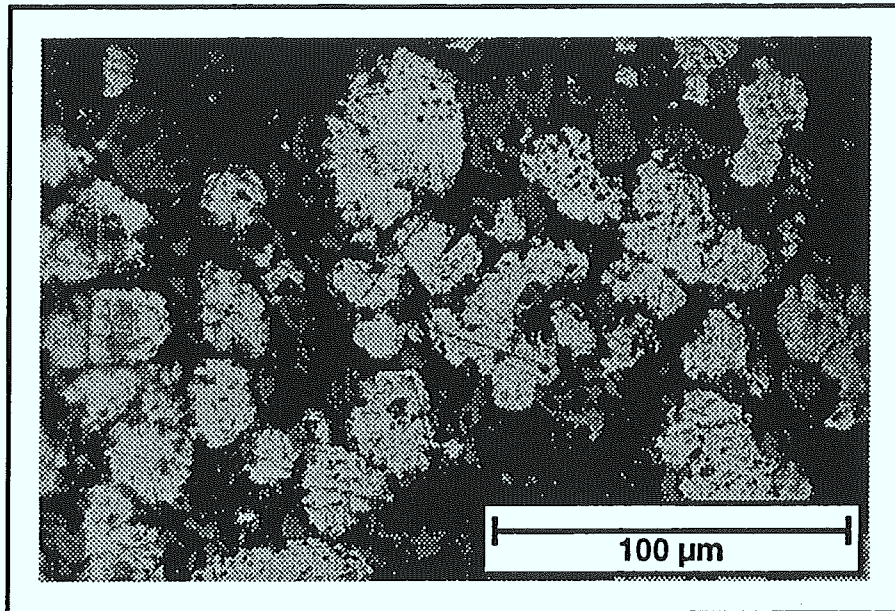


Abbildung 4.9: P2- Substrat: Nickel und YSZ liegen nebeneinander vor (Schliff, LM)

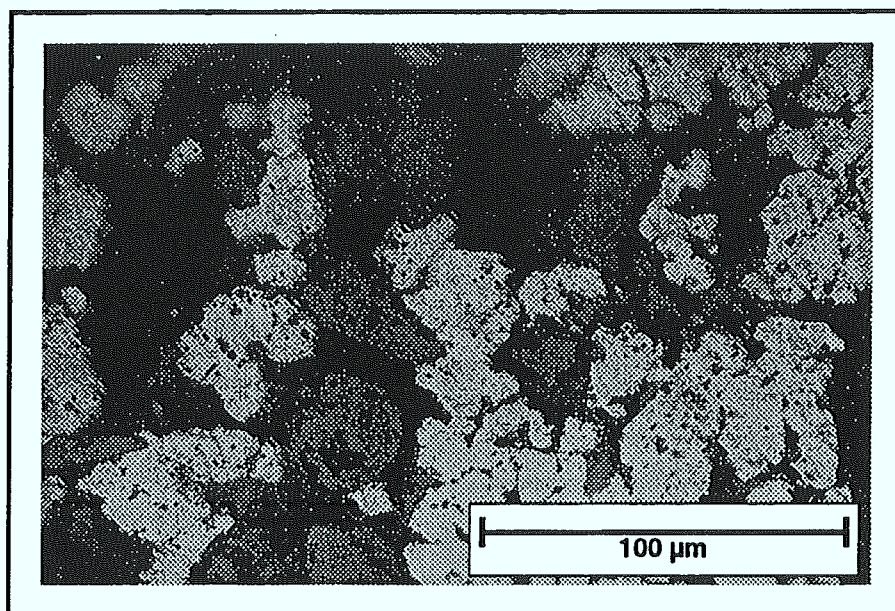


Abbildung 4.10: P4- Substrat: Das Nickel umhüllt teilweise die YSZ-Partikel (Schliff, LM)

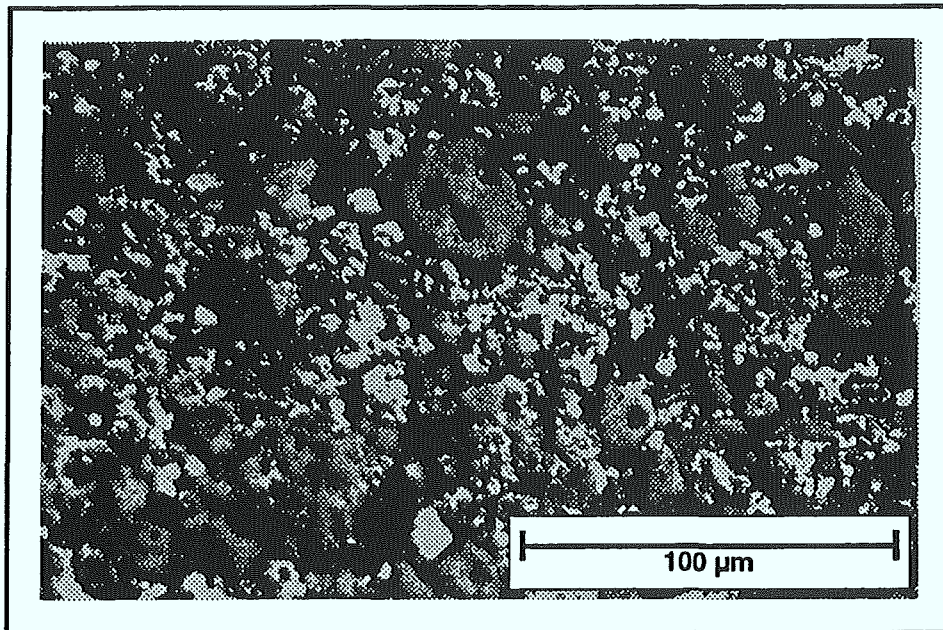


Abbildung 4.11: P2' - Substrat: feine Ni- Partikel neben feinen YSZ-Partikeln (Schliff, LM)

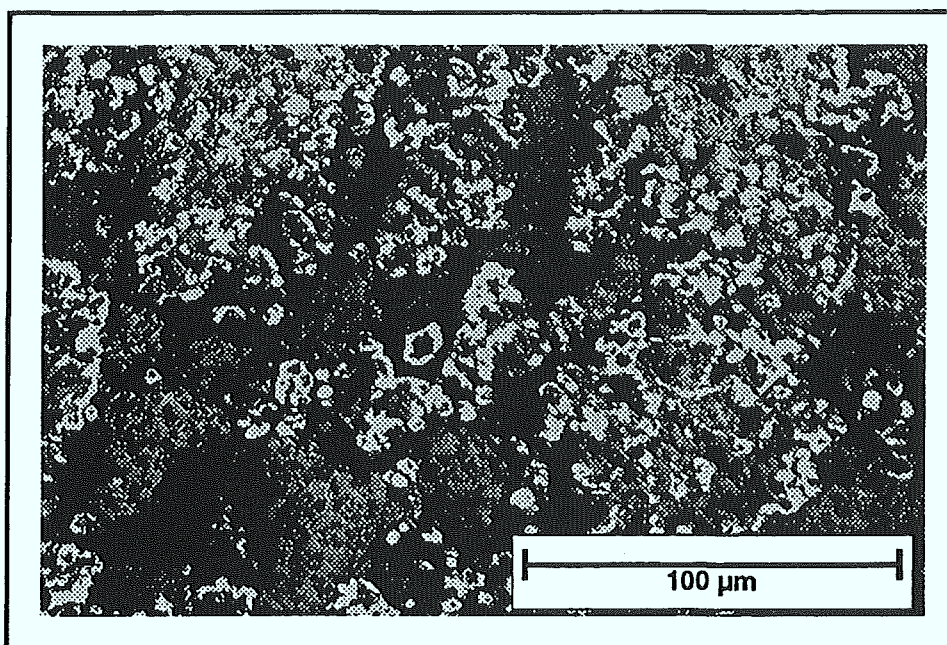


Abbildung 4.12: P4' - Substrat: Nickel filigran in der YSZ-Matrix verteilt (Schliff, LM)

Während bei den Proben P2, P3 und P4 das Ni zu großen Partikeln agglomeriert war, zeigte P1 eine sehr viel feinere Ni-Struktur. Die Agglomeration war scheinbar durch das feinst verteilte YSZ blockiert worden. Dies könnte ein Ansatz für die Verbesserung der

Langzeitstabilität den Anoden darstellen. Durch die gezielte Zugabe eines sehr feinen YSZ-Anteils könnte dann die Agglomeration des Nickels erheblich verlangsamt und damit die Langzeitstabilität der Anoden deutlich verbessert werden. Hier besteht allerdings ein noch erheblicher Forschungs- und Entwicklungsbedarf.

Diese Ergebnisse bestätigen, wie Van Berkel et al. [VBE 94], daß die in Kapitel 2.1.1 beschriebene Mikrostruktur zu einer guten elektrischen Leitfähigkeit der Anoden führt. Das Partikelgrößenverhältnis bestimmt die elektrische Leitfähigkeit. Eine reduzierende Sinterung sollte vermieden werden, um keine vorzeitige Agglomeration des Nickels und damit eine Alterung der Anodensubstrate zu bewirken.

Diese Ergebnisse wurden mit sehr guten Resultaten auf das uniaxiale Pressen und das Coat-Mix-Verfahren übertragen. Auch hier konnte das Partikelradienverhältnis über Kalzinierung und Mahlung gezielt beeinflusst werden.

4.2.3 SCHWINDUNGSVERHALTEN

Das Schwindungsverhalten der Anodensubstrate war für die Herstellung und Entwicklung des Schicht-Substrat-Verbunds von grundlegender Bedeutung. Die Untersuchungen wurden mit uniaxial gepreßten Anodensubstraten durchgeführt.

Das Schwindungsverhalten konnte über die Parameter des Herstellungsverfahrens in bestimmten Grenzen beeinflusst werden. Die Partikelgröße der Ausgangspulver hat einen erheblichen Einfluß auf die Sinteraktivität und bestimmt damit weitgehend Sintertemperatur und Sintergeschwindigkeit. Die Sintertemperaturen liegen bei Pulvern mit Korngrößen im Nanometerbereich z. B. um mehrere hundert Grad unterhalb des normalen Wertes für Mikropulver. Durch die Zugabe von Bindern oder Zuschlagstoffen (Wachs, Graphit) konnte die Porosität und die Gesamtschwindung der Formkörpers gezielt erhöht und gesteuert werden. Über die Pulveraufbereitung für das uniaxiale Pressen, aber auch für das Tape-Casting und das Coat-Mix, wurde somit das Schwindungsverhalten gezielt beeinflusst. Einflüsse durch Änderungen bei der Pulvervorbehandlung auf andere Verfahrensschritte können daher generell nicht ausgeschlossen werden. Für größere Meßreihen wurden sie deshalb konstant gehalten.

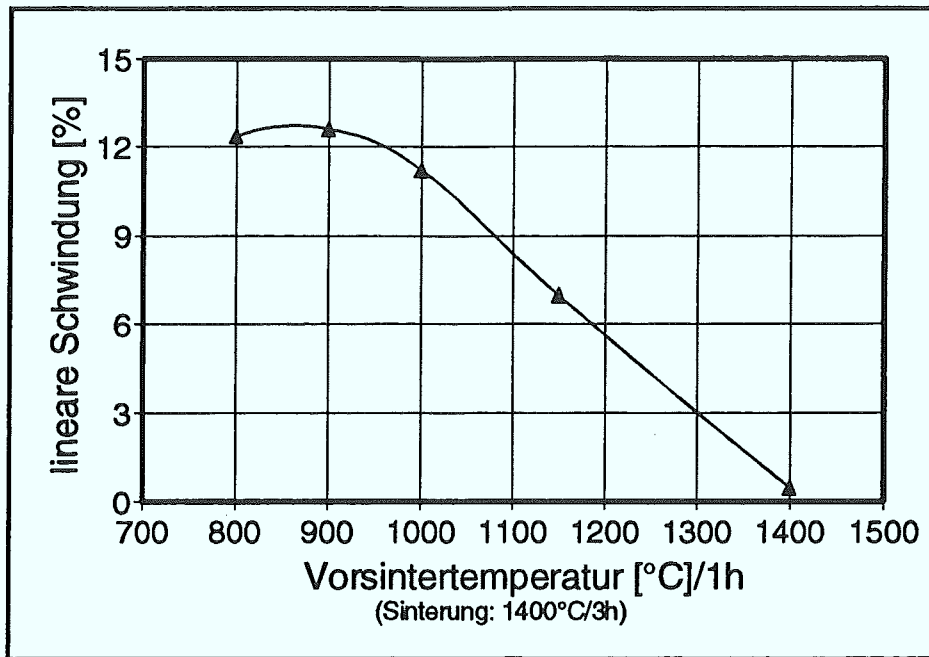


Diagramm 4.3: Schwindungsverhalten bei unterschiedlicher Vorsinterung der Substrate

Die Temperaturbehandlungen hatten ebenfalls einen erheblichen Einfluß auf das Schwindungsverhalten. Da die Substrate im Normalfall nicht im Grünzustand beschichtet werden konnten, wurden sie in einem Vorsinterungsschritt bei Temperaturen zwischen 800 und 1400°C in einen handhabbaren Zustand überführt. Im Diagramm 4.3 ist die lineare Schwindung bei der Sinterung in Abhängigkeit von der Vorsintertemperatur für Anodenpreßlinge aus Ni/YSZ (ohne Zusätze) dargestellt. Unterhalb von 900°C war ein leichter Anstieg der Kurve durch die Oxidation des Nickels zu erkennen. Oberhalb von 900°C setzte die Versinterung ein. Die lineare Schwindung ging hier erwartungsgemäß gegen Null, da Vorsinter- und Sintertemperatur identisch waren. Die Vorsinterung wurde hiernach auf 1000°C/1h festgelegt, da die Substrate bei niedrigeren Werten kaum handhabbar waren.

Im Diagramm 4.4 ist das Schwindungsverhalten und die Porositätsänderung für vorgesinterte Anodenpreßlinge aus NiO/YSZ mit Wachs dargestellt. Die Werte wurden für Substrate mit 100 mm Durchmesser aufgenommen [LI 94].

Für Anodensubstrate dieser Entwicklungsserie sollte die Sintertemperatur zwischen 1300 und 1400°C liegen, um die Anforderungen an die Porosität (Kapitel 2.1.1) von 25 bis 40 Volumenprozent einhalten zu können.

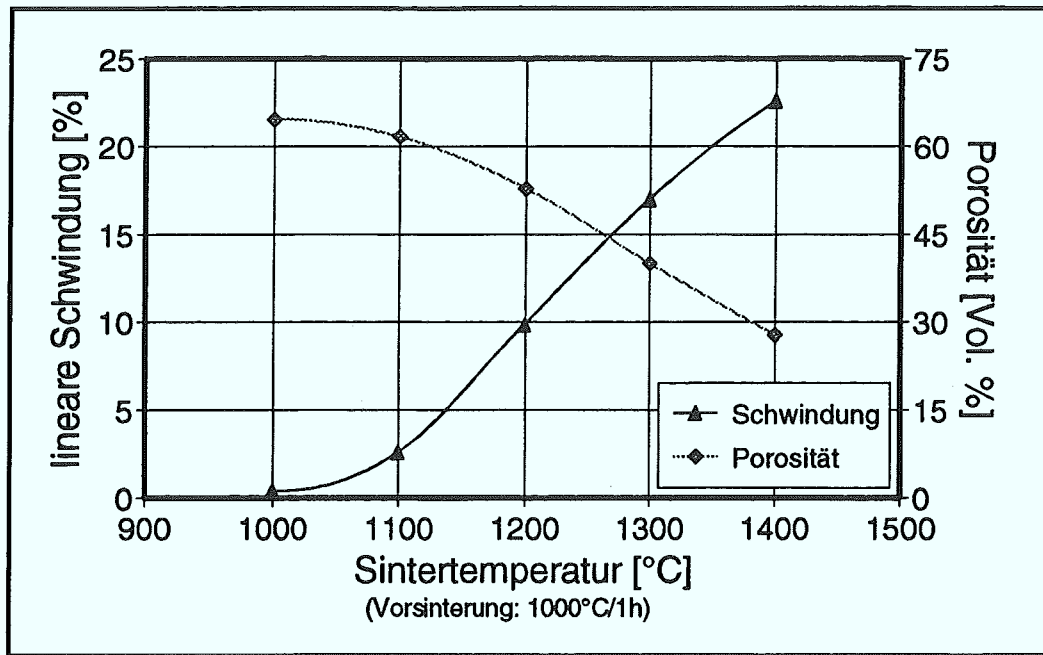


Diagramm 4.4: Schwindungsverhalten und Porosität von Anodenpreßlingen [LI 94]

4.3 ENTWICKLUNG DER ELEKTROPHORESESUSPENSION

Schon die ersten Vorversuche zur Entwicklung einer Elektrophoresesuspension zeigten, daß eine Additivierung mit organischen Zusatzstoffen und eine mechanische Dispergierung der Pulver unbedingt notwendig waren. Das Einbringen von Pulver in eine Mischung aus Nitromethan und 2-Propanol (Volumenverhältnis 50 : 50) führten ohne Additivierung zur unerwünschten, spontanen und vollständigen Sedimentation der Partikel.

Im Diagramm 4.5 ist die Partikelgrößenverteilung des YSZ-Pulvers im Ausgangszustand, als dispergiertes und als dispergiertes, additiviertes Pulver (kalziniert 600°C/1h) dargestellt. Durch die mechanische Dispergierung und die Additivierung wurden die Partikel deutlich kleiner und die Suspension erheblich stabiler.

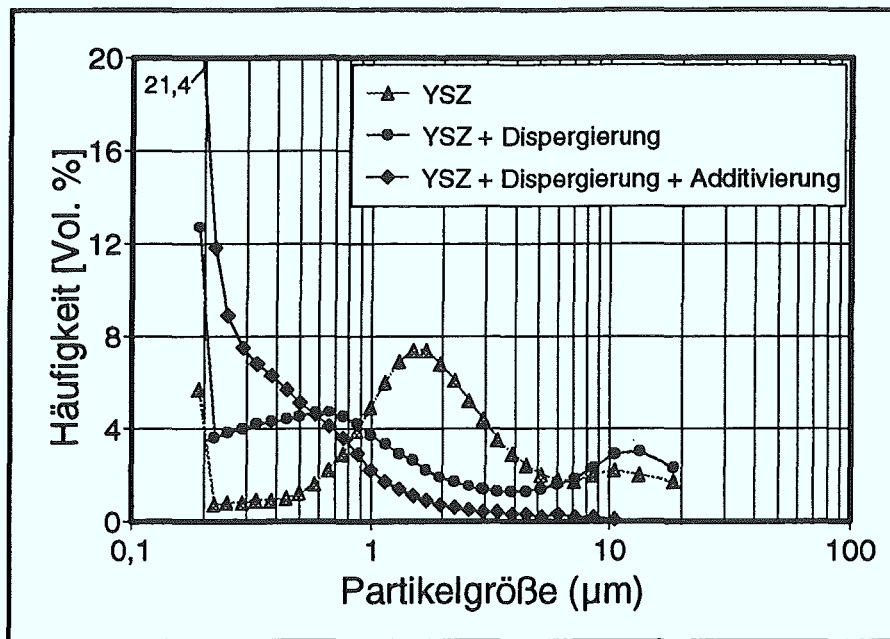


Diagramm 4.5: Partikelgrößenverteilung von YSZ: Ausgangszustand, dispergiert, additiviert

4.3.1 VORBEHANDLUNG DES YSZ-PULVERS

Die restlichen Additive aus dem Herstellungsprozeß auf der Pulveroberfläche führten bei der gezielten Additivierung zu erheblichen Problemen. Im Diagramm 4.6 ist die Partikelgrößenverteilung für drei verschiedene dispergierte YSZ-Pulver dargestellt. Ein in Ethanol dispergiertes (YSZ [disp]) und ein zusätzlich additiviertes Ausgangspulver (YSZ [disp] + Additiv). Die dritte Suspension wurde identisch zur zweiten hergestellt. Bei dem YSZ-Pulver wurden allerdings zuvor durch einen Kalzinierungsschritt bei 600°C über eine Stunde die Herstellungsadditive abgebrannt.

Man erkennt deutlich, daß das dispergierte Ausgangspulver eine sehr feine Größenverteilung aufweist. Nach der Additivierung vergrößerte das Pulver allerdings erheblich. Durch die vorherige Kalzinierung des Ausgangspulvers konnte dieser Effekt vermieden werden. Die Vergrößerung des Pulvers durch die Additivierung wurde daher auf eine chemische Reaktion zwischen den Herstellungsadditiven und dem verwendeten Dispergiermittel unter Ausbildung schwer löslicher Salze zurückgeführt.

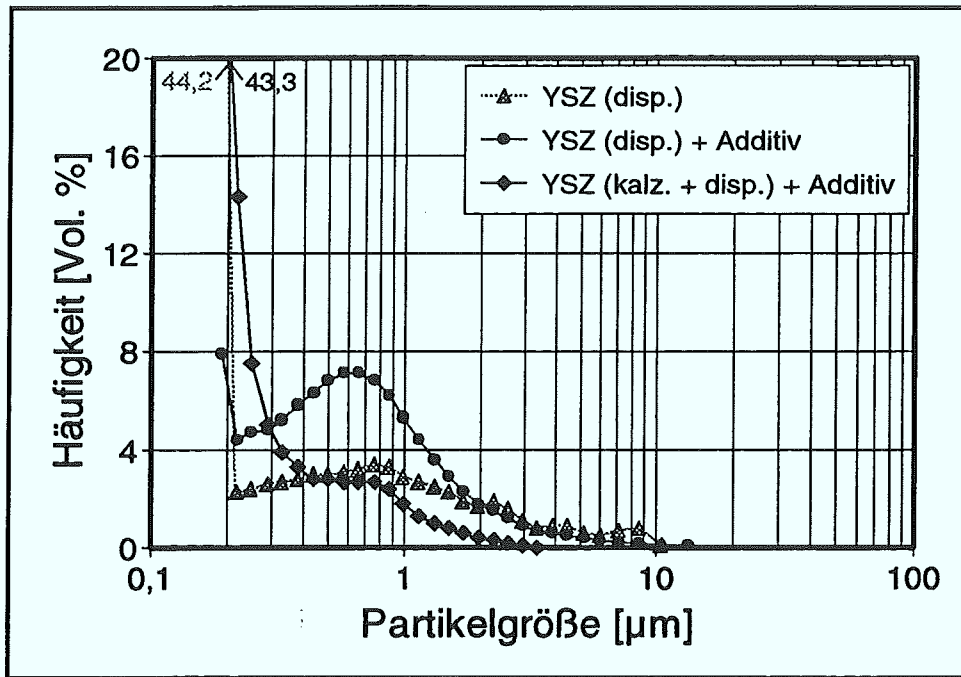


Diagramm 4.6: Auswirkung der Pulvervorbehandlung auf die Partikelgrößenverteilung

Für alle weiteren Entwicklungsschritte wurde daher nur noch kalziniertes YSZ-Pulver eingesetzt. Es kamen zwei verschiedene Kalzinierungszyklen zur Anwendung:

1. RT $\xrightarrow{5K/min}$ 600°C / 1h $\xrightarrow{5K/min}$ RT an Luft
2. RT $\xrightarrow{3K/min}$ 1200°C / 3h $\xrightarrow{3K/min}$ RT an Luft

Der erste Zyklus diente nur dem Abbrennen der Herstellungsadditive. Mit dem zweiten wurde zusätzlich eine Änderung der Pulvermorphologie bewirkt. Ab 1150°C tritt bei diesem YSZ-Pulver ein erhebliches Wachstum der Primärpartikel und eine Änderung der Partikelform auf. Dieser Schritt hat auf die Dispergierung, die erzielten Partikelgrößen und die Dichte der abgeschiedenen Schichten einen erheblichen Einfluß und dient der Optimierung der Elektrophoresesuspension (Kapitel 4.3.2, 4.3.3 und 4.4.2).

4.3.2 DISPERGIERUNG

Die mechanische Dispergierung erfolgte durch Mahlen des kalzinierten YSZ-Pulvers ohne Additiv im Lösungsmittel. Das Mahlen wurde in 0.5l PE-Flaschen bei mittlerer Drehzahl auf einer Rollenbank über 72 Stunden durchgeführt. Es wurden Al_2O_3 -Kugeln mit einem

Durchmesser von 10 mm im Gewichtsverhältnis Pulver zu Kugeln 1 zu 1 verwendet. Bei längeren Mahlzyklen war keine weitere Verfeinerung der Pulver festzustellen.

Im Laufe der Arbeit wurde das Mahlvolumen auf 1l PE-Flaschen erhöht und die Mahlkugeln durch 3 bzw. 5 mm durchmessende Zirkoniumdioxid-Mahlkugeln (TZ-3Y der Firma TOSOH) ersetzt. Es wurden je 300g Kugeln zusammen mit 100g Pulver vermahlen. Durch diese Änderungen wurde die Verunreinigung mit Al_2O_3 vermieden und die Mahldauer auf 40 Stunden verkürzt. Die Verwendung dieser Mahlkugeln führten außerdem zu einer feineren und engeren Partikelgrößenverteilung und damit zu einer stabileren Suspension.

Nach dem Mahlen wurde die Suspensionen für 4 Minuten mit Ultraschall (Brandson Sonifier 450W, maximale Leistung) behandelt. Die dispergierende Wirkung dieser Beschallung war an den Partikelverteilungskuren (Diagramm 4.7) zu erkennen.

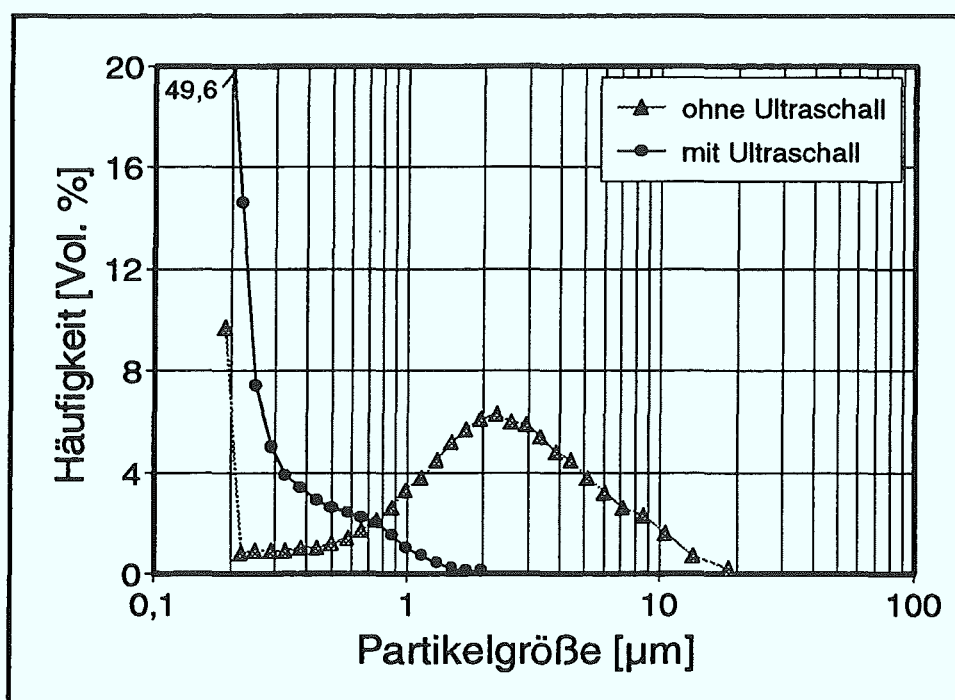


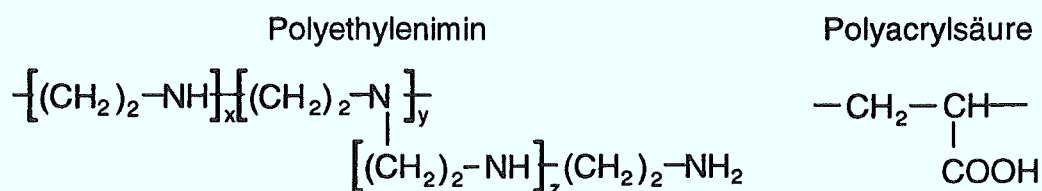
Diagramm 4.7: Auswirkung der Ultraschallbehandlung auf die Partikelgrößenverteilung

Aufgrund dieser deutlichen Wirkung wurde die Ultraschallbehandlung zur weiteren Dispergierung direkt nach dem Mahlen und Additivieren eingeführt. Auch für die Redispergierung von gelagerten Suspensionen, vor dem Einsatz in der Elektrophorese, erwies sich die Ultraschallbehandlung als sehr zweckmäßig.

4.3.3 ADDITIVIERUNG

Mit der Additivierung werden drei Zielsetzungen verfolgt: Die Erzeugung einer Oberflächenladung, die Stabilisierung der Partikel in der Suspension und die Haftung der abgeschiedenen Partikel auf der Substratoberfläche durch eine Binderwirkung des Additivs.

Für die ersten Versuche wurden drei unterschiedliche Additive verwendet. Polyethylenimin (PEI: PEI-Lösung: 50 Gewichts % in H₂O, Aldrich) und zwei verschiedene Polyacrylsäuren (PAA: cp10s und cp12s, BASF).



Da das YSZ-Pulver in Wasser sauer reagierte, bot sich die Additivierung mit dem basischen Polyethylenimin an. Die Versuche zeigten dann auch, daß mit PEI eine deutlich bessere Stabilität der Suspensionen erreichbar war. Die Arbeiten mit Polyacrylsäure wurden daraufhin eingestellt.

Der nächste Entwicklungsschritt war die Auswahl eines geeigneten wasserfreien Lösungsmittels. Im Diagramm 4.8 sind die Zetapotentiale für verschiedene PEI-Gehalte in Methanol, Propanol und Ethanol zusammengestellt. Der PEI-Gehalt wurde immer auf die Masse des YSZ-Pulvers bezogen. Mit Methanol wurde das höchste Zetapotentiale (~ 78 mV) erreicht. Das Maximum war allerdings im Vergleich zu Ethanol (~ 68 mV) und Propanol (~ 30 mV) deutlich zu einem höheren PEI-Gehalt verschoben. Für diese Versuche wurde nur unvergällter, absoluter Alkohol (Reinheit > 99.5 Vol. %) der Firma Riedel de Haën verwendet.

Der Additivgehalt der Elektrophoresesuspension sollte möglichst niedrig sein, um eine rückstandsfreie Verbrennung ohne Rißbildung beim 'Cofiring' zu gewährleisten. Daher wurde Ethanol für die weiteren Entwicklungen ausgewählt. Es war weniger giftig als Methanol und benötigte für die Dispergierung deutlich weniger PEI.

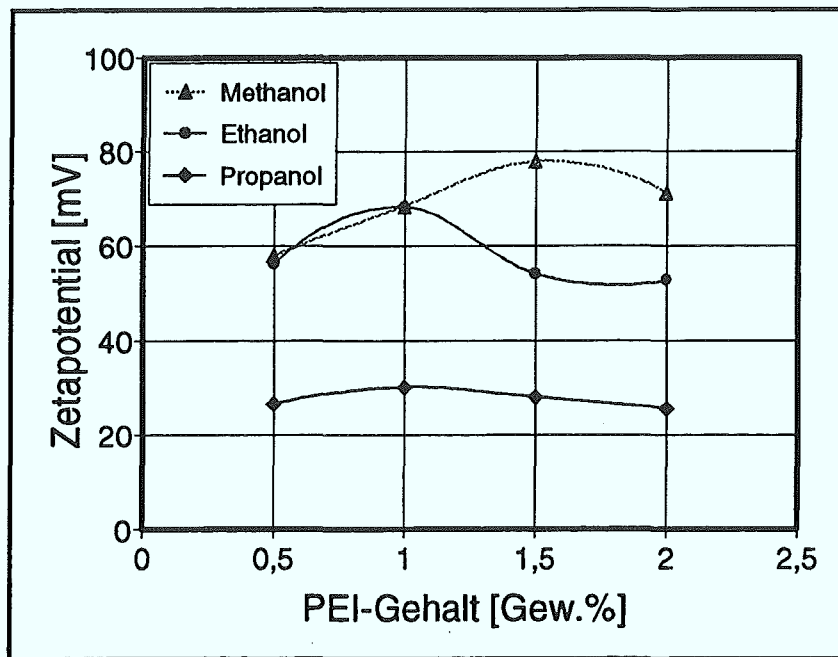


Diagramm 4.8: Zetapotential für verschiedene Lösungsmittel (1200°C/3h kalz. YSZ)

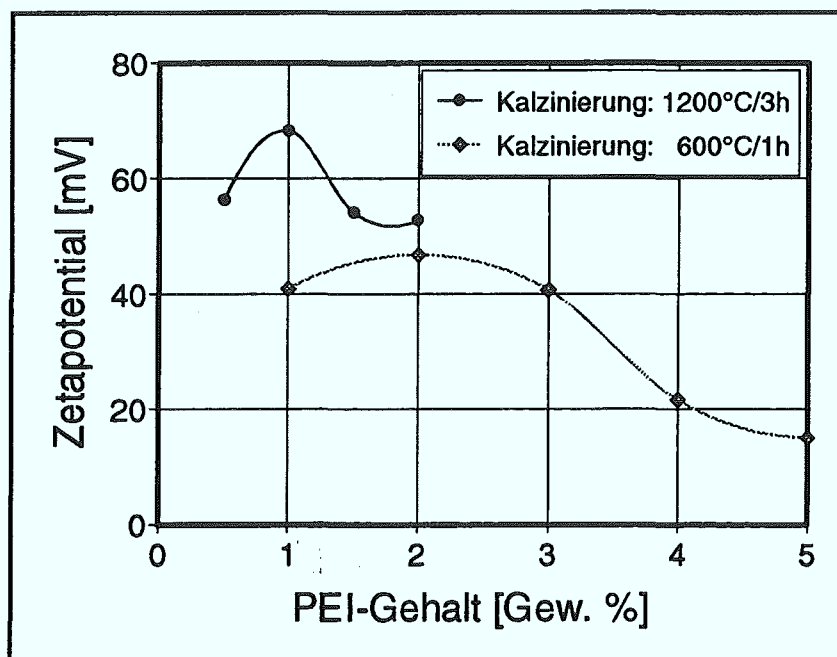


Diagramm 4.9: Zetapotential für verschiedene PEI-Gehalte (Ethanol, 600°C/1h kalz. YSZ)

Die Optimierung des PEI-Gehalts über das Zetapotential wurde für beide Kalzinierungszyklen des YSZ-Ausgangspulvers durchgeführt. Im Diagramm 4.9 ist der Zetapotentialverlauf für die 600°C/1h-Modifikation und die 1200°C/3h-Modifikation im

vergleich dargestellt. Bei dem 600°C/1h kalzinierten Pulver war das Maximum aufgrund einer höheren Verdünnung niedriger. Der doppelt so hohe PEI-Gehalt hierfür wurde durch die geringeren Partikelgrößen und die damit verbundene deutlich größere Gesamtoberfläche verursacht. Für die Pulversuspensionen ergaben sich damit folgende optimale PEI-Gehalte:

1 Gewichtsprozent für die 1200°C/3h kalzinierte Pulvermodifikation

2 Gewichtsprozent für die 600°C/1h kalzinierte Pulvermodifikation

Der Einfluß des Additivierungszeitpunkts - vor oder nach dem Mahlen - auf die Stabilisierung und die Partikelgrößenverteilung wurde als nächstes untersucht. Hierzu wurden zwei identische Suspensionsansätze hergestellt. Ein Ansatz wurde vor dem Mahlen additiviert (S2), der andere nachher (S1). Nach sechsstündigem Mahlen, nach der Additivierung am Ende der Mahlung (28 Stunden) und nach drei Tagen Lagerung wurden von beiden Suspensionen Proben genommen und die Partikelgrößenverteilung bestimmt. In den Diagrammen 4.10, 4.11 und 4.12 sind die Verteilungskurven zum Vergleich dargestellt.

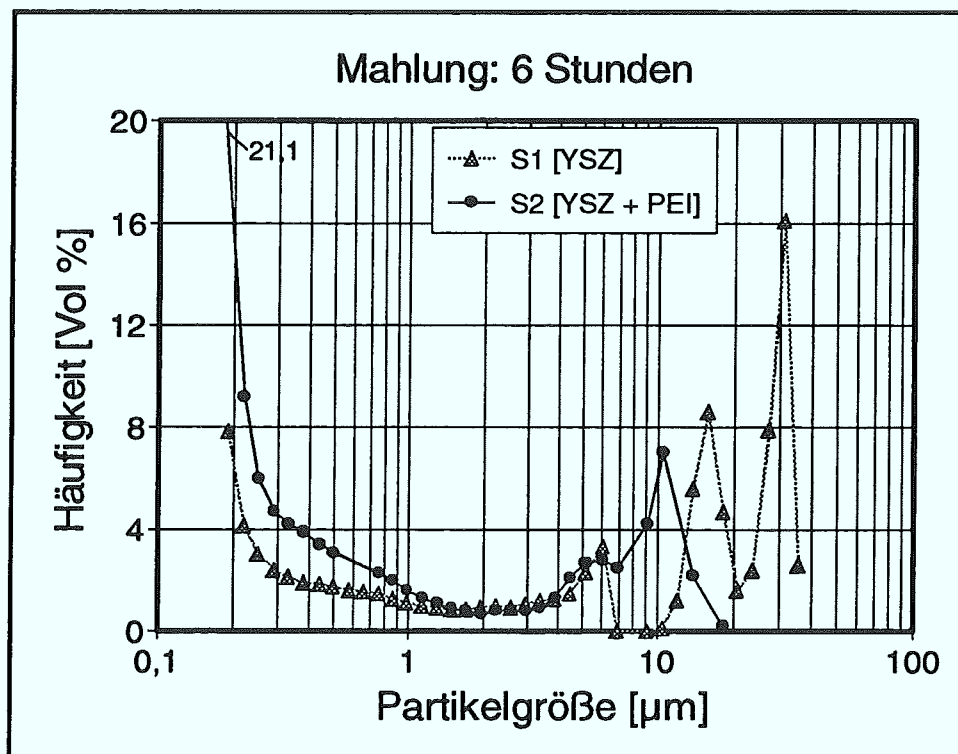


Diagramm 4.10: Einfluß des Additivierungszeitpunkts: 6 Stunden gemahlen

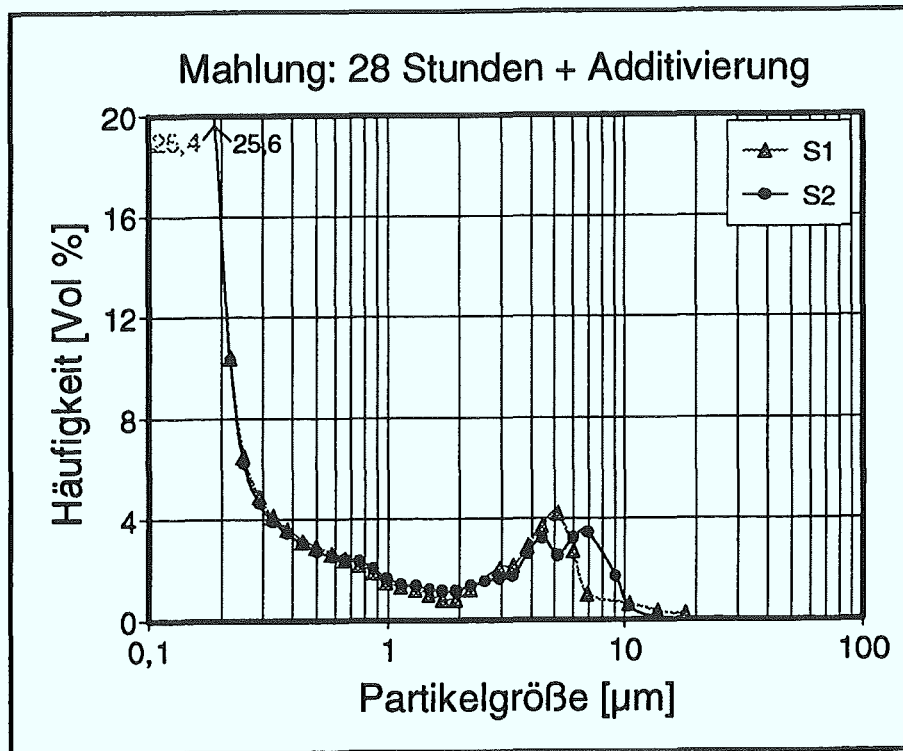


Diagramm 4.11: Einfluß des Additivierungszeitpunkts: 28 Stunden gemahlen und additiviert

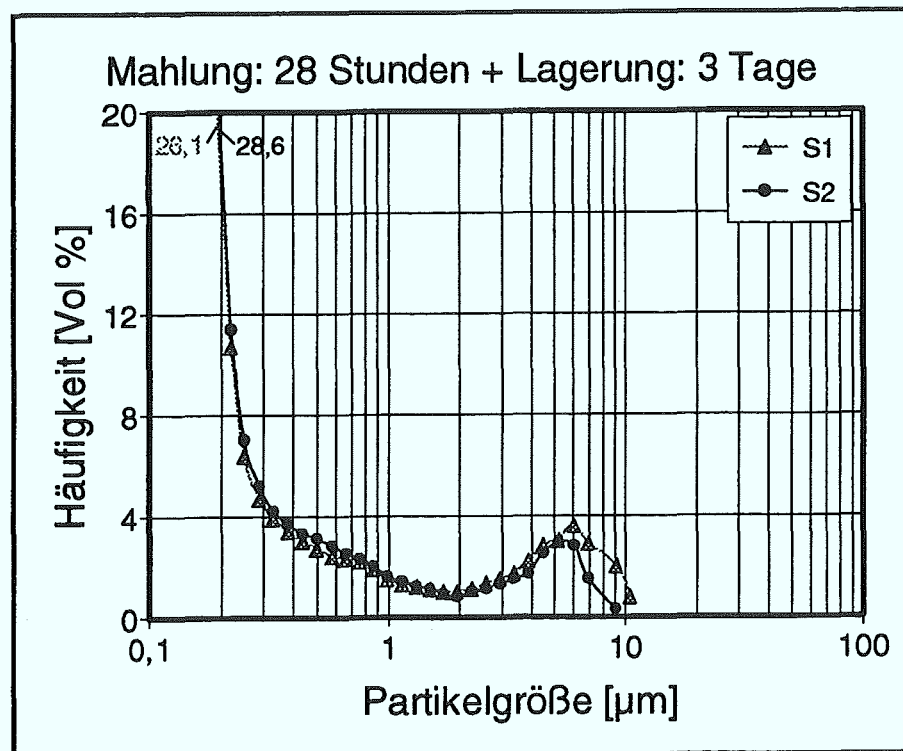


Diagramm 4.12: Einfluß des Additivierungszeitpunkts: 3 Tage gelagert

Nach sechs Stunden Mahldauer war die nicht additivierte Suspension (S1) noch deutlich gröber (Diagramm 4.10). Nach 28 Stunden und der anschließenden Additivierung dieser Suspension (Diagramm 4.11) war kein nennenswerter Unterschied mehr vorhanden. Ebenso nach der dreitägigen Lagerung (Diagramm 4.12). Der Additivierungszeitpunkt hatte somit keinen erkennbaren Einfluß auf die Partikelgrößen und die Stabilität der Suspensionen.

Der Massengehalt des YSZ-Pulver betrug anfangs 50 Gewichtsprozent und wurde später zur besseren Steuerung der elektrophoretischen Abscheidung auf 25 Gewichtsprozent reduziert. Hierbei wurde allerdings sowohl das Zetapotential als auch die Stabilität der Suspension geringfügig verschlechtert. Der nicht stabilisierte Feststoffanteil (60 bis 80 Gew. %) sedimentierte innerhalb von 48 Stunden nach der Suspensionsherstellung und konnte dann abgetrennt und wiederverwendet werden.

4.3.4 DIE STANDARD-ELEKTROPHORESESUSPENSIONEN

Mit diesen Erfahrungen und Ergebnissen wurden nun zwei unterschiedliche Standard-Elektrophoresesuspensionen (EPD-1 und EPD-2) definiert:

- Kalzinierung des Ausgangspulvers:

EPD-1: RT $\xrightarrow{3K/min}$ 1200° C / 3h $\xrightarrow{3K/min}$ RT an Luft

EPD-2: RT $\xrightarrow{5K/min}$ 600° C / 1h $\xrightarrow{5K/min}$ RT an Luft

- Dispergierung (für beide identisch):

300g Ethanol (absolut) und 600g Mahlkugeln (3 bzw. 5 mm) auf 100g YSZ-Pulver

Mahldauer: 40 bis 48 Stunden bei mittlerer Drehzahl

- Additivierung:

EPD-1: 1 Gewichtsprozent Polyethylenimin bezogen auf den Feststoffanteil

EPD-2: 2 Gewichtsprozent Polyethylenimin bezogen auf den Feststoffanteil

- Ultraschallbehandlung (für beide identisch):

4 Minuten bei maximaler Leistung und maximal 1l Suspension

- Mindestlagerzeit (für beide identisch):

48 Stunden (Sedimentation des nicht stabilisierten Pulveranteils)

- charakteristischer Partikeldurchmesser d_{50} :

EPD-1: $0.27 \mu m < d_{50} < 0.31 \mu m$

EPD-2: $d_{50} < 0.20 \mu m$ (Grenze des Meßgeräts)

4.4 ELEKTROPHORETISCHE ABSCHIEDUNG

Die elektrophoretische Beschichtung erfolgte, indem das Anodensubstrat zwischen den beiden Elektroden der Abscheidevorrichtung angebracht wurde. Normalerweise befand es sich auf der Oberfläche der Kathode, da durch das Polyethylenimin eine positive Oberflächenladung der Partikel erzeugt wurde. Die Apparatur wurde nun in einen Behälter gestellt, die Suspension zugegeben und das elektrische Feld eingeschaltet. Während der 10 bis 300 s langen Beschichtungszeit konnten deutlich Partikelbewegungen, Strömungen und Blasenbildung beobachtet werden. Das Anodensubstrat und der nicht abgedeckte Teil der Kathode wurden hierbei beschichtet. Das elektrische Feld wurde ausgeschaltet und die Apparatur aus der Suspension genommen. Nach dem Ausbau und der Trocknung konnten die Substrate gesintert und untersucht werden.

Aus der Abscheidungsformel (2.10) im Kapitel (2.3.2.2), die hier noch einmal dargestellt ist, ergaben sich eine Reihe von Einflußgrößen für die Beschichtung.

$$S_{(t)} \sim \frac{m_{(t)}}{A} = \int_0^{t_B} E_{\text{eff}} \cdot C \cdot \frac{\zeta \cdot \epsilon_L \cdot \epsilon_0}{6 \cdot \pi \cdot \eta} \cdot dt \quad (4.1)$$

Die Parameter Partikelkonzentration C , Zetapotential ζ , Dielektrizitätszahl ϵ_L und Viskosität η wurden bereits bei der Entwicklung der Elektrophoresesuspension optimiert und festgelegt. Der Einfluß der Elektrodenoberfläche, -anordnung und des Elektrodenmaterials waren aus dieser Formel nicht abzulesen.

4.4.1 ENTWICKLUNG DER ELEKTROPHORESEAUFBAUTEN

Die ersten Beschichtungsversuche wurden mit horizontaler Anordnung der Elektroden auf Metallblechen durchgeführt. Die Struktur der Elektrodenoberfläche und das Elektrodenmaterial konnten die Abscheidung beeinflussen. Die Oberfläche der glatten Metallplatten wurde durch Sandstrahlen modifiziert. Außer einer deutlich besseren Haftung der abgeschiedenen Schichten konnte allerdings kein Effekt beobachtet werden. Für die Elektroden wurden Bleche aus V₂A-Stahl, Messing, Kupfer und Aluminium verwendet. Trotz einer zusätzlichen Änderung der Elektrodengeometrie wurde auch hier kein Einfluß auf die Abscheidung beobachtet.

Die Sedimentationsneigung der ersten Elektrophoresesuspensionen zeigte allerdings durch die Ausbildung von erkennbaren Gradienten in der Schichtdicke einen nicht vernachlässigbaren Einfluß auf die Abscheidung.

Die Homogenität des elektrischen Feldes erwies sich als grundlegende Voraussetzung für eine reproduzierbare und gleichmäßige elektrophoretische Beschichtung. Inhomogenitäten traten vor allem in den Randbereichen der Substrate auf und hatten erhebliche Störungen der Beschichtung und deutliche Schwankungen in der Dicke der Schichten zur Folge. Sie waren zumeist durch die Konstruktion der Elektrophoreseapparatur bedingt, z. B. durch die Halterung der Substrate. Aber auch Poren oder Risse in den Substraten konnten zu Störungen der Feldhomogenität und damit zu Fehlern in den Schichten führen (Abbildung 4.13).

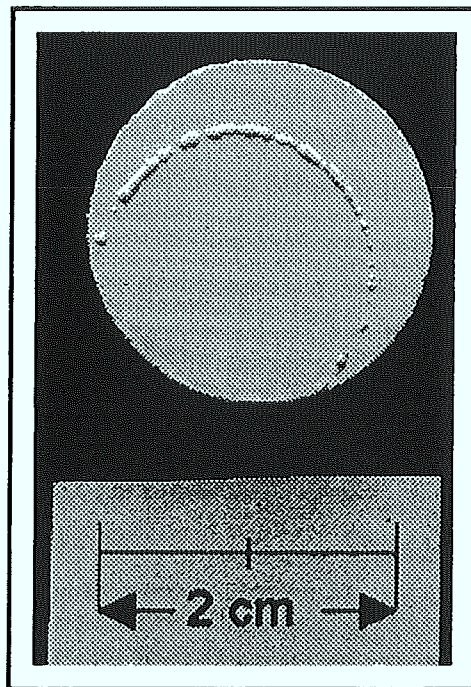


Abbildung 4.13: Materialanhäufung entlang eines Risses im Anodensubstrat

Die Arbeiten mit dieser Apparatur wurde daher eingestellt.

Als nächstes wurde die Abscheidung gegen die Schwerkraft zur Vermeidung des Sedimentationseffektes erprobt. Zur Homogenisierung des elektrischen Feldes wurde um die Kathode eine ringformige Hilfskathode angebracht. Durch die Abscheidung nach oben konnten zum ersten mal reproduzierbar dünne Schichten hergestellt, gesintert und im IEV elektrochemisch charakterisiert werden. Die Probleme durch Feldinhomogenitäten und Sedimentation konnten gering gehalten werden. Problematisch wurde allerdings die elektrolytische Zersetzung des geringen Wasseranteils der Suspensionen (< 1 Gew. %). Die

Gasblasen stiegen nach oben, sammelten sich auf der Unterseite der Anodensubstrate und blockierten so die Schichtbildung. Mit zunehmender Probenfläche stieg die Gasentwicklung deutlich an und wurde für die Abscheidung zu einer kritischen Größe. Eine homogene Beschichtung größerer Flächen ($\varnothing > 25 \text{ mm}$) war daher nahezu unmöglich. Der Wasseranteil in den Suspensionen war nicht zu vermeiden, da reines Ethanol sehr hygroskopisch ist und ein Kontakt mit der Umgebungsluft unvermeidbar war.

Die Entwicklung der Standard-Elektrophoresesuspensionen ermöglicht aufgrund ihrer Stabilität gegenüber Sedimentation die Abscheidung mit der Schwerkraft. Mit den neuen Apparaturen wurde nun auch die Gasentwicklung für die Abscheidung unkritisch. Eine Halterung für die Anodensubstrate entfiel, da sie einfach auf die Abscheideelektrode gelegt werden konnten. Das elektrische Feld wurde durch die Anbringung einer ringförmigen Hilfselektrode homogenisiert. Erstmalig konnten Substrate mit einer Fläche von $120 \times 120 \text{ mm}^2$ homogen beschichtet werden.

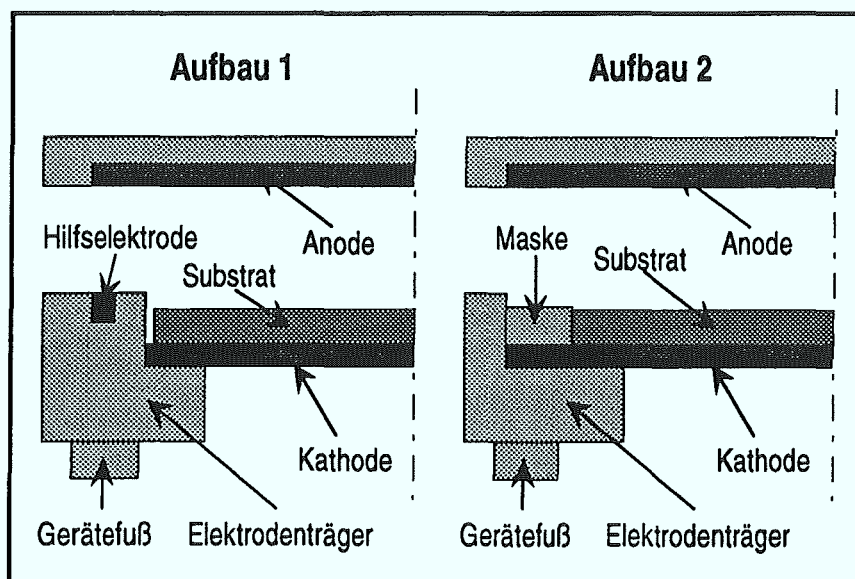


Abbildung 4.14: Verschiedene Elektrophoreseaufbauten in der Seitenansicht

In der Zusammenarbeit der Technischen Universität Ilmenau wurde eine Maskentechnik zur Homogenisierung des Feldes entwickelt [KRÜ 95]. Hierbei werden die Anodensubstrate auf eine wesentlich größere Elektrode gelegt und mit einer PVC-Maske umgeben. Durch die Auswahl des Maskenmaterials und der Maskendicken wurde die Dielektrizitätskonstante der

Maske an das Substrat angepaßt. Aufgrund der nun gleichmäßige Abschwächung des elektrischen Feldes konnten die Feldinhomogenitäten in den für die Beschichtung uninteressanten Bereich der Maske verlegt werden. Der Spalt zwischen Maske und Substrat mußte zur Vermeidung von Feldstörungen möglichst gering gehalten werden.

In Abbildung 4.14 sind die Elektrophoreseapparaturen mit Hilfselektrode bzw. in Maskentechnik für die Abscheidung mit der Schwerkraft dargestellt. Derzeit ist die Beschichtung von runden Substraten mit Durchmesser 25 mm und 100 mm und von rechteckigen mit 135x135 mm² möglich. Eine Apparatur für die Beschichtung von 350x350 mm² befindet sich zur Zeit im Bau. Die Beschichtungsapparaturen für rechteckige Substrate wurden in Maskentechnik gebaut.

4.4.2 BESCHICHTUNG UND EINFLUßGRÖßEN

Die Entwicklung geeigneter Suspensionen durch Additivierung und Dispergierung bildete die Grundvoraussetzung für die elektrophoretische Abscheidung.

4.4.2.1 BESCHICHTUNGSVERHALTEN

Zu Beginn der Entwicklung wurde die elektrophoretische Beschichtung der Anodensubstrate durch einen zweiten, dem Schlickerguß ähnlichen Effekt, überlagert. Beim Einbringen der hochporösen Substrate in die Elektrophoresesuspension wurde das Porenvolumen mit Ethanol aufgefüllt. Das Substrat wirkte wegen der sehr feinen Porenstruktur hierbei wie ein Filter, so daß die YSZ-Partikel während der Infiltration auf der Oberfläche abgeschieden wurden. Die Dicke dieser Schicht wurde durch das Porenvolumen der Substrate bestimmt. Sie war sehr homogen, besaß allerdings, wie spätere Untersuchungen zeigten, eine deutlich geringere Dichte (< 50 Vol. %) als die Elektrophoreseschichten.

Zur Vermeidung dieses Schlickerguß-Effektes wurden die Substrate vor dem Einbringen in die Suspension mit einer Binderlösung getränkt, um so das Porenvolumen vollständig aufzufüllen. Es war hierbei darauf zu achten, daß das Auffüllen der Poren langsam und gleichmäßig erfolgte, damit sich keine Lufteinschlüsse innerhalb des Substrats bilden konnten. Diese Lufteinschlüsse beeinträchtigten das elektrische Feld und damit die Homogenität der Schichten erheblich. Zusätzlich wurde die Kontaktierung zwischen Substrat und Abscheideelektrode und damit die Beschichtung durch die Verwendung der Binderlösung deutlich verbessert.

Die Binderlösung wurde durch die Zugabe von 4.0g Polyethylenimin-Lösung (50 Gew. %'ig in H_2O) zu 600g Ethanol (absolut) mit anschließender Ultraschallbehandlung (4 min, maximale Leistung) hergestellt.

Mit den beiden in Kapitel 4.3.4 definierten Standard-Elektrophoresesuspensionen wurden Beschichtungsversuche durchgeführt und die Ergebnisse verglichen. Mit der gröberen Suspension EPD-1 konnten solide Elektrolytschichten zwischen 10 und 200 μm Dicke (nach dem 'Cofiring') auf allen vorhandenen Substrattypen hergestellt werden. Die Gründichte der abgeschiedenen Schichten konnte nicht direkt gemessen werden. Alle vorhandenen Meßverfahren zerstörten entweder die Schichten, oder führten aufgrund des nicht abtrennbaren Anodensubstrats zu Meßfehlern von mindestens 40 %. Eine Abschätzung der Dichte über das Schwindungsverhalten und die Sinterdichte ergab allerdings einen Wert von 55 bis 60 % der theoretischen Dichte. Die Sinteraktivität des Pulvers reichte aus, um bei 1350 bis 1400°C innerhalb von drei Stunden dichte Schichten zu erzeugen.

Mit der deutlich feineren Suspension EPD-2 konnten dagegen keine brauchbaren Schichten erzeugt werden. Die abgeschiedenen Schichten waren sehr dünn ($< 10 \mu m$) und homogen, aber schon bei der Trocknung neigten sie sehr zu Rißbildung und Abplatzung. Aus dem Schwindungsverhalten konnte eine Gründichte von maximal 40 % der theoretischen Dichte abgeschätzt werden. Dies erklärte die deutliche Tendenz zur Rißbildung bei dickeren Schichten oder größeren Flächen. Der Grund für diese erheblich niedrigere Dichte als bei EPD-1 war in der Morphologie und der Kalzinierung der YSZ-Partikel zu suchen. Während bei EPD-1 der größte Teil des Pulvers bis auf seine großen, relativ runden Primärpartikel dispergiert werden konnte, wurden bei EPD-2 nur sehr voluminöse, spratzige Agglomerate aus Primärteilchen erzielt. Diese Agglomerate konnten zwar elektrophoretisch dicht gepackt werden, erreichten aber durch ihre große innere Porosität keine ausreichende Gründichte. Diese Erfahrungen wurden von Stoy [STO 93] für die Dispergierung von Nano-SiC-Partikeln bestätigt. Die Arbeiten mit der Suspension EPD-2 wurden daher eingestellt.

Bei einigen Serien von Anodensubstraten wurde bei der Elektrophorese nur ein schlechter, ungleichmäßiger oder überhaupt kein Schichtaufbau auf der Oberfläche beobachtet. Die der Abscheideelektrode zugewandte Rückseite der Substrate, waren hingegen dick mit YSZ-Partikeln belegt.

Umfangreiche Untersuchungen der Porenstruktur und der inneren Oberfläche von Substraten aus gut beschichtbaren Serien und solchen aus nicht beschichtbaren Serien mit REM- und

BET-Messungen [BLA 95] ergaben signifikante Unterschiede in der Porenstruktur und der inneren Oberfläche. Gut beschichtbare Proben wiesen mehr Poren mit geringeren Probenradien und eine verzweigtere Porenstrukturen auf. Auch die innere Oberfläche dieser Substrate war größer. Nicht beschichtbare Substrate zeigten dagegen eine grobe, durchgehende Porenstruktur. Mit diesen Ergebnissen und den direkten Beobachtungen bei den Abscheidungsversuchen wurde eine erste Vorstellung für die Abscheidung der Partikel und den Aufbau der Beschichtung erarbeitet. Die Beschichtung läuft danach in drei aufeinanderfolgenden Phasen ab:

1. Infiltration:

Die suspendierten Partikel dringen an den Orten mit lokal erhöhter, elektrischer Feldstärke, den Oberflächenporen, in die obersten Substratbereiche ein.

2. Auffüllen der Poren:

Die in das Substrat eingedrungenen Partikel setzten bei ihrer Wanderung zuerst die feinen Poren und dann immer größere Poren zu, bis die gesamte Porenstruktur im oberflächennahen Bereich der Substrate verstopft ist.

3. Aufbau der Schicht:

Der Schichtaufbau setzt nun durch die Abscheidung von Partikeln auf die aufgefüllten Poren aus dem Substrat heraus ein. Nach kurzer Zeit bildet sich auf der Substratoberfläche eine geschlossene Beschichtung.

Aus diesem Modell folgt für die Partikel bei der Abscheidung eine mittlere Eindringtiefe in das Substrat. Diese Eindringtiefe wird sowohl durch die Partikelgröße als auch durch die Porenstruktur im oberflächennahen Bereich der Substrate erheblich beeinflusst. Je größer die Porenstruktur wird und je weniger die Struktur der Poren ein Auffüllen durch die kleinen Partikel der Suspension ermöglicht, desto größer wird diese Eindringtiefe. Im Grenzfall wird ein Auffüllen der Porenstruktur und damit eine Beschichtung unmöglich. Bei den Substraten, der nur schlecht oder gar nicht beschichtbaren Serien ist dieser Grenzfall hier offenbar eingetreten.

Ausführlichere Untersuchungen zu Abscheidung und Schichtaufbau stehen allerdings noch aus. Die Verifizierung dieser Vorstellung war daher bisher nicht möglich.

Für die Anodensubstrate ergab sich damit die Forderung nach einer sehr feinen Porenstruktur im oberflächennahen Bereich. Alternativ könnten auch Substrate mit einer groben

Porenstruktur und einer dünnen Deckschicht mit einer entsprechend feinen Porenstruktur verwendet werden. Die Dicke der Deckschicht müsste hierbei deutlich größer als die mittlere Eindringtiefe der Partikel sein. Für die Beschichtung solcher Substrate sind dann allerdings umfangreiche Entwicklungsarbeiten notwendig. Für die Verbindung zwischen Schicht und Substrat ist allerdings eine gute Kontaktierung durch eine Art „Verzahnung“ zu erwarten.

4.4.2.2 LOKALE DEFEKTE IN ELEKTROPHORESESCHICHTEN

Auch bei sorgfältiger elektrophoretischer Beschichtung konnten auf dem Anodensubstrat lokale Defekte in der Schicht auftreten, die nach dem 'Cofiring' zu Leckagen oder zu einer Funktionsminderung führten.

„Schornsteine“ - Partikel auf der Substratoberfläche

Mit Schornsteinen wurden spratzige Partikel mit einem Durchmesser zwischen 10 und über 200 μm auf der ansonsten glatten Oberfläche der Substrate bezeichnet. Sie gelangten während der Herstellung, des Transports oder der Lagerung auf die Oberfläche (Abbildung 4.15)

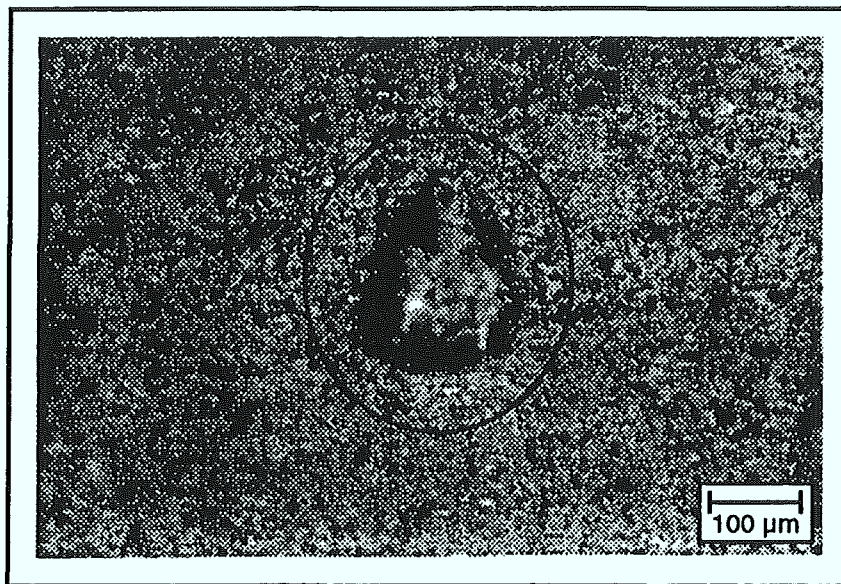


Abbildung 4.15: „Schornstein“ auf einem vorgesinterten Anodensubstrat (SM)

Bei der elektrophoretischen Abscheidung störten sie lokal das elektrische Feld, da sie gegenüber der Suspension eine deutlich höhere Dielektrizitätskonstante besaßen. Das Feld wurde praktisch aus ihnen herausgedrängt. Die Partikel wurden daher nahezu nicht

beschichtet, sondern nur eingebettet. Das resultierende Loch in der YSZ-Schicht konnte auch beim anschließenden 'Cofiring' nicht mehr geschlossen werden. Bei späteren Tests der Schicht-Substrat-Verbunde wirkten die porösen Partikel in der ansonsten dichten Elektrolytschicht wie Schornsteine und ließen die Gase durch (Abbildung 4.16).

Durch einen sehr sorgfältigen Umgang mit den Substraten bei Herstellung, Transport und Lagerung konnten die Schornsteine fast vollständig vermieden werden. Bei großflächigen Substraten war eine optische Kontrolle mit dem Stereomikroskop und eine gründliche Reinigung der Oberfläche immer noch notwendig. Die Reinigung erfolgte mit der Binderlösung in einer Ultraschallwanne und einem anschließenden manuellen Abspülen und Abreiben der restlichen Partikel. Hierdurch wurden die Substrate gleichzeitig noch mit Binderlösung getränkt und die Oberfläche entfettet.

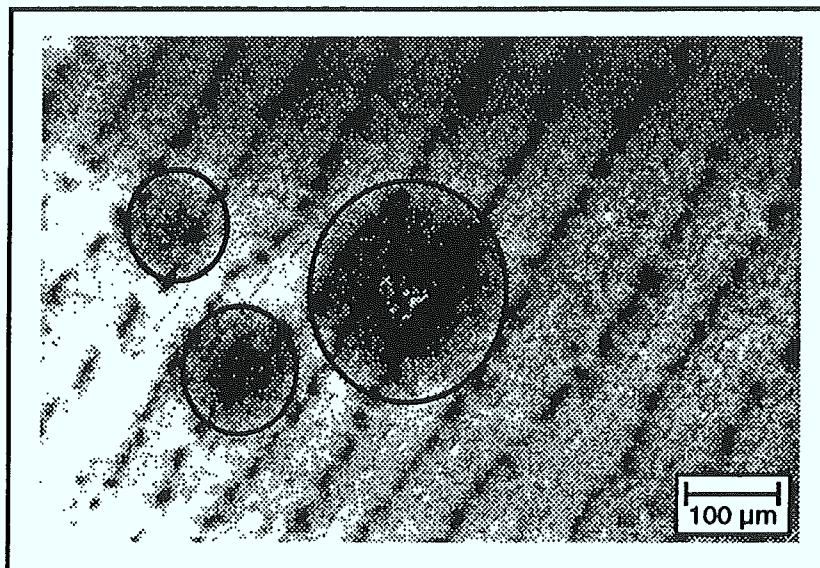


Abbildung 4.16: „Schornsteine“ in einer gesinterten Elektrolytschicht (SM)

„Pin-Holes“ - Löcher in der Substratoberfläche

Mit „Pin-Holes“ wurden trichterförmige Löcher in der YSZ-Schicht bezeichnet. Sie wurden durch große Löcher oder Poren (Durchmesser $> 20 \mu\text{m}$) in der Substratoberfläche hervorgerufen (Abbildung 4.17). Bei der elektrophoretischen Abscheidung von 20 bis 30 μm dicken Schichten konnten solche Defekte nicht geschlossen beschichtet werden. Beim 'Cofiring' entstanden dann die markanten trichterförmigen Pin-Holes (Abbildung 4.18).

Durch die entsprechend feine Aufbereitung der Ausgangspulver und eine angepaßte Verfahrensführung konnten diese Löcher und Oberflächenporen beim uniaxialen Pressen, Tape-Casting und Coat-Mix-Verfahren vollständig vermieden werden. Durch eine optische Kontrolle mit dem Stereomikroskop konnten solche Substrate, bei denen doch Pin-Holes auftraten, vor der Beschichtung aussortiert werden.

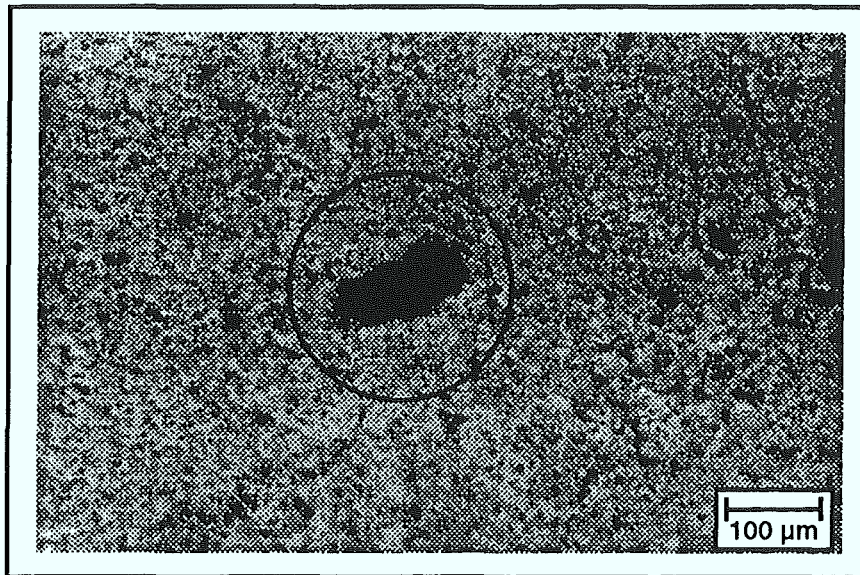


Abbildung 4.17: „Pin-Hole“ in einem vorgesintertem Anodensubstrat (SM)

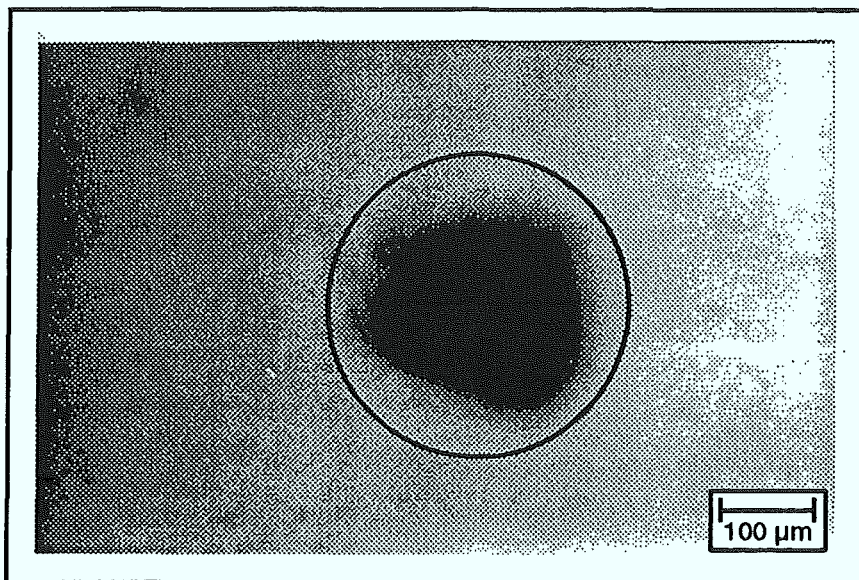


Abbildung 4.18: „Pin-Hole“ in einer gesinterten Elektrolytschicht (SM)

Verunreinigungen in der Elektrophoresesuspension

Bei der Herstellung und Verarbeitung der Elektrophoresesuspensionen kam es durch Staub, Flusen und Partikel aus der Umgebung zu Verunreinigungen. Da sie genauso additiviert und abgeschieden wurden wie die YSZ-Partikel, wurden sie in die Schichten mit eingebaut (Abbildung 4.19).



Abbildung 4.19: Fluse in einer ungesinterten Elektrolytschicht (SM)



Abbildung 4.20: Leakage durch Flusen in einer gesinterten Elektrolytschicht (SM)

Beim 'Cofiring' wurden diese Verunreinigungen dann mehr oder weniger rückstandsfrei verbrannt, wobei sie Defekte und Löcher in den Schichten hinterließen (Abbildung 4.20).

Durch einen sorgfältigen Umgang mit den Ausgangspulvern und den fertigen Suspensionen konnten die Verunreinigungen gering gehalten werden. Bei der Verarbeitung konnte durch die Filtration der Suspensionen vor der Beschichtung eine weitere Verringerung erreicht werden. Die regelmäßige Erneuerung der Suspensionen war die beste Methode zur Vermeidung von Verunreinigungen, sie führte allerdings zu einem erhöhten Arbeitsaufwand und zu höheren Kosten.

Die Verlegung aller Arbeitsschritte der Suspensionsherstellung und -verarbeitung unter Reinraumbedingungen würde die Verunreinigungen auf ein Minimum reduzieren. Das gilt auch für die Vermeidung der Oberflächenverunreinigungen der Anodensubstrate („Schornsteine“).

Kontamination der Substrate und Schichten

Substrate und Schichten wurden bei Herstellung, Transport und Weiterverarbeitung mit anderen chemischen Elementen kontaminiert. Vor allem beim 'Cofiring' traten Kontaminationen der Proben durch Verunreinigungen aus den Öfen und durch chemische und physikalische Reaktionen mit den Auf- und Unterlageplatten auf. Aber auch Staubpartikel aus der Laborluft konnten als Quelle nicht ausgeschlossen werden vor allem dann, wenn in den Laboren gleichzeitig noch mit anderen Pulvern gearbeitet wurde. Die Auswirkungen der verschiedenen Kontaminationen auf die Elektrolytschichten und Anodensubstrate, vor allem aber auf die elektrochemischen Eigenschaften, sind bisher nicht bekannt. Sie sind allerdings für das Katalysevermögen und die Langzeitstabilität der Substrate als sehr kritisch zu beurteilen.

Die Kontamination von Substraten und Schichten durch das Herstellungsverfahren und die Umgebungsluft konnten durch entsprechende Sorgfalt nahezu vermieden werden. Die Anschaffung von neuen, kontaminationsfreien Sinteröfen sowie Auf- und Unterlageplatten reduzierte auch beim 'Cofiring' die Verunreinigungen auf ein Minimum. Die in den Abbildungen 4.21 und 4.22 dargestellten Kontaminationen der Substrate erwiesen sich als besonders hartnäckig.

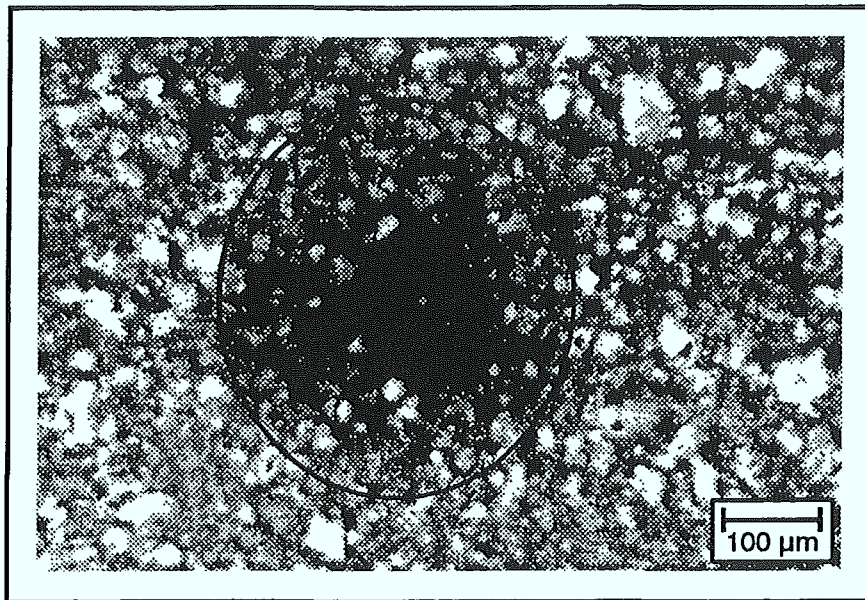


Abbildung 4.21: Kontamination in einem vorgesinterten Anodensubstrat (SM)

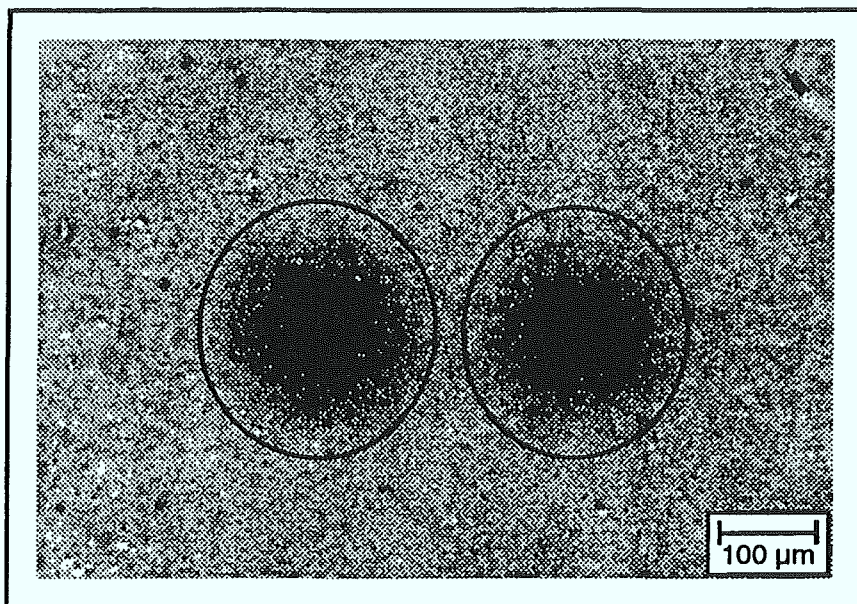


Abbildung 4.22: Kontamination in einer gesinterten Elektrolytschicht (SM)

Sie traten immer nach einer Wärmebehandlung der Substrate oberhalb von 1100°C punktuell in der Form von braunen Flecken auf. Durch die chemische Analyse mittels SIMS und SNMS [HOL 94] konnten sie als Fremdpartikel, die hauptsächlich aus Eisen (Fe), Aluminium (Al) und Nickel (Ni) bestehen, identifiziert werden. Zusätzlich wurden noch Titan (Ti),

Kalium (K) und Kalzium (Ca) nachgewiesen. Da diese Verunreinigungen bei allen Herstellungsverfahren für die Anodensubstrate aus NiO/YSZ gleichermaßen auftraten, obwohl verschiedene Personen mit unterschiedlichen Geräten und Maschinen beteiligt waren, konnte die Ursache nur im NiO-Ausgangspulver zu suchen sein. Daher liegt die Vermutung nahe, daß die angegebenen geringfügigen Verunreinigungen in der Form von Fremdpartikeln vorliegen.

Die Kontamination des Elektrolytwerkstoffs bei der elektrophoretischen Beschichtung wurde durch eine chemische Reihenanalyse auf Spurenelemente bei verschiedenen Verfahrensschritten untersucht [BEC 95]:

Element	YSZ-Pulver		EPD-Suspension: EPD-1		Elektrolytschicht ³⁾	
	Lieferzustand	kalziniert ²⁾	unbenutzt	benutzt	ungesintert	'cofired'
Mg [ppm-wt]	1,2	3,2	11	9,6	18	16
Al [ppm-wt]	3,8	5,6	40	32	47	35
P [ppm-wt]	0,8	0,6	0,5	0,8	1,3	0,9
S [ppm-wt]	1,1	2,1	3,1	1,5	1,0	1,4
K [ppm-wt]	6,8	9,0	12	8,8	22	15
Ca [ppm-wt]	4,0	11	35	22	35	27
Ti [ppm-wt]	0,8	0,5	1,0	0,9	1,2	8,9
V [ppm-wt]	1,0	1,8	1,5	1,1	2,4	2,0
Cr [ppm-wt]	1,1	2,1	5,1	8,8	6,4	6,3
Mn [ppm-wt]	0,5	0,6	1,3	0,6	2,3	2,4
Fe ¹⁾ [ppm-wt]	23	38	50	80	65	67
Co [ppm-wt]	0,3	0,6	1,1	1,0	2,8	2,4
Ni [ppm-wt]	0,3	0,2	1,2	2,8	3,5	250
Cu [ppm-wt]	1,5	1,8	2,0	2,5	3,5	1,5
Zn [ppm-wt]	0,8	0,6	1,0	2,1	0,5	0,9
Nb [ppm-wt]	0,25	0,3	0,3	0,26	0,4	0,5
Mo [ppm-wt]	0,23	0,3	0,2	0,4	0,5	47

¹⁾ Kontamination während der Analyse im ZCH möglich

²⁾ Kalzinierung: (1200°C / 3h)

³⁾ Diese Elektrolytschichten waren vor bzw. während des 'Cofiring' abgeplatzt

Tabelle 4.3: Verunreinigungen in einer Charge YSZ-Pulver bei der elektrophoretischen Abscheidung: Ausgangspulver → EPD-Suspension → Elektrolytschicht

Diese Reihenanalyse bestätigte, daß die Herstellung von Elektrolytschichten mittels elektrophoretischer Abscheidung mit nur sehr geringe Mengen an Verunreinigungen möglich ist. Die geringe Erhöhung von Aluminium und Magnesium (Mg) bei der Suspensionsherstellung stammten aus den TZ-3Y Mahlkugeln. Das Nickel diffundierte beim 'Cofiring' aus dem Anodensubstrat in die Elektrolytschicht. Ebenso das Molybdän (Mo), daß als MoS₂ aus beschädigten Heizelementen des Ofens freigesetzt wurde.

4.4.2.3 EINFLUß DER VERFAHRENSPARAMETER

Bei den Grundlagen der elektrophoretischen Beschichtung wurden im Kapitel 2.3.2.2 die Verfahrensparameter Abscheidespannung U_0 , Beschichtungszeit t_b und Substratdicke D theoretisch behandelt. Die Partikelverteilung in der stabilen Suspension wurde hierzu als räumlich und zeitlich gleichmäßig und konstant und das elektrische Feld als vollständig homogen angenommen.

Der Einfluß dieser Beschichtungsparameter auf die Dicke der abgeschiedenen Schichten wurde eingehend untersucht und mit der Theorie verglichen. Die Arbeiten wurden mit der optimierten Suspension EPD-1 und kleinen Tape-Casting-Anodensubstraten (Charge: AN-SS-20, Durchmesser 25 mm) durchgeführt. Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte nach dem für alle Proben identischen 'Cofiring'. Von den Proben wurden dazu Schliffe senkrecht durch den Schicht-Substrat-Verbund angefertigt und diese dann mit dem Lichtmikroskop bei 1000-facher Vergrößerung vermessen [ZER 95].

Für die Beschichtungszeit t_b war der folgende theoretischer Zusammenhang (Formel 2.18) erarbeitet worden:

$$S_{(t_b)} \sim \frac{m_{(t_b)}}{A} = -C_2 + \sqrt{C_2^2 + C_1 \cdot t_b} \quad (4.2)$$

$$\text{mit } C_1 = C \cdot U_0 \cdot \frac{\zeta \cdot \epsilon_L \cdot \epsilon_s \cdot \epsilon_0}{3 \cdot \eta \cdot (\epsilon_L - \epsilon_s)} \quad \text{und} \quad C_2 = \frac{[d + D \cdot (\epsilon_L - \epsilon_A)] \cdot \epsilon_s}{(\epsilon_L - \epsilon_s) \cdot \epsilon_A}$$

Die Voraussetzung $\epsilon_L > \epsilon_s$ wurde von allen Suspensionen erfüllt, da die Dielektrizitätskonstante von Ethanol (absolut) mit 24.30 fast doppelt so hoch ist wie die von YSZ (12.5). Durch die höhere Dichte an YSZ-Partikeln in der Schicht lag daher ihre Dielektrizitätskonstante unter dem Wert der Suspension.

Zur Überprüfung dieser Abhängigkeit wurden acht Anodensubstrate direkt hintereinander bei einer Abscheidenspannung von 50 V (70 V/cm) beschichtet. Die Beschichtungszeit wurde zwischen 5 und 180 s variiert. Die Meßwerte für die Schichtdicke wurden im Diagramm 4.13 zusammen mit einer nach Ausgleichsfunktion nach Gleichung 4.2 aufgetragen.

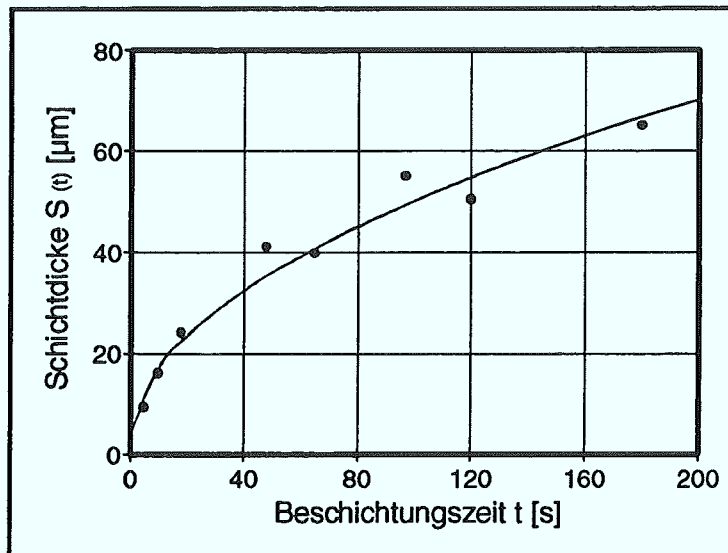


Diagramm 4.13: Abhängigkeit der Schichtdicke s_0 von der Beschichtungszeit t

Für die Beschichtungszeit zeigt sich deutlich die Übereinstimmung von Theorie und Experiment.

Für die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Abscheidenspannung U_0 ergab die Gleichung (2.19):

$$s_{(U_0)} \sim \frac{m_{(U_0)}}{A} = -C_2 + \sqrt{C_2^2 + C_3 \cdot U_0} \quad (4.3)$$

$$\text{mit } C_2 = \frac{[d + D \cdot (\epsilon_L - \epsilon_A)] \cdot \epsilon_s}{(\epsilon_L - \epsilon_s) \cdot \epsilon_A} \quad \text{und} \quad C_3 = C \cdot t_B \cdot \frac{\zeta \cdot \epsilon_L \cdot \epsilon_s \cdot \epsilon_0}{3 \cdot \eta \cdot (\epsilon_L - \epsilon_s)}$$

Diese theoretische Abhängigkeit wurde durch eine Serie von fünf Proben überprüft. Die Beschichtungszeit betrug einheitlich 60 s. Die Meßwerte wurden auch hier zusammen mit einer theoretischen Ausgleichsfunktion, diesmal entsprechend der Gleichung 4.3, dargestellt

(Diagramm 4.14). Bei der Ermittlung dieser Funktion wurde die oben schon ermittelte Konstante C_2 verwendet.

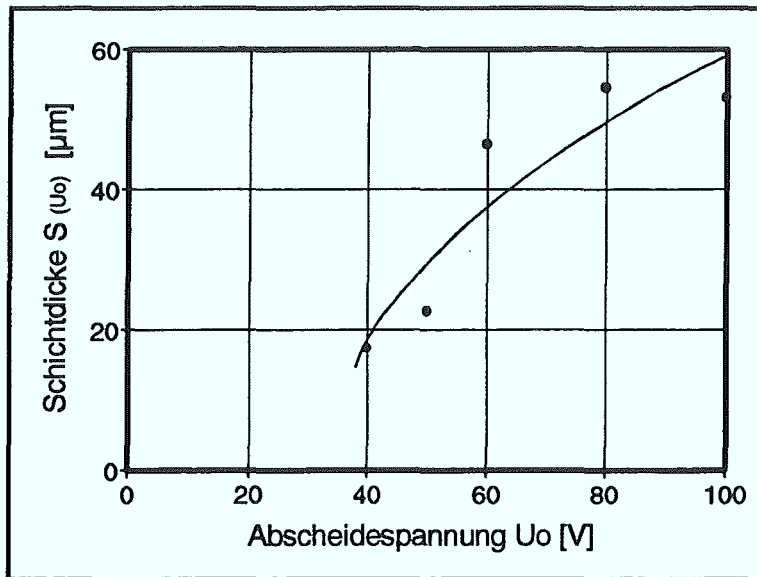


Diagramm 4.14: Abhängigkeit der Schichtdicke $s_{(u_0)}$ von der Abscheidespannung U_0 .

Auch hier war eine generelle Übereinstimmung von Theorie und Experiment zu erkennen. Die Streuung der Meßwerte war allerdings zu groß, um eine definitive Aussage über die Abhängigkeit zu ermöglichen. Da für die Abscheidung erst eine Schwellspannung ΔU überschritten werden mußte (Kapitel 2.2.2), ging die Kurve erwartungsgemäß nicht durch den Nullpunkt

Der Einfluß der Substratdicke D wurde in der Gleichung (2.20) beschrieben:

$$S_{(D)} \sim \frac{m_{(D)}}{A} = C_4 + C_5 \cdot D + \sqrt{C_6 + (C_4 + C_5 \cdot D)^2} \quad (4.4)$$

$$\text{mit } C_4 = -\frac{d \cdot \epsilon_s}{(\epsilon_L - \epsilon_s) \cdot \epsilon_A}, \quad C_5 = -\frac{(\epsilon_L - \epsilon_A) \cdot \epsilon_s}{(\epsilon_L - \epsilon_s) \cdot \epsilon_A} \quad \text{und} \quad C_6 = C \cdot t_B \cdot U_0 \cdot \frac{\zeta \cdot \epsilon_L \cdot \epsilon_s \cdot \epsilon_0}{3 \cdot \eta \cdot (\epsilon_L - \epsilon_s)}$$

Diesmal wurden vier Proben (Beschichtungszeit: 60 s, Abscheidefeldstärke: 50 V) zur Überprüfung des theoretischen Ansatzes hergestellt. Die Meßwerte wurden auch hier wieder zusammen mit einer Ausgleichsfunktion dargestellt (Diagramm 4.15).

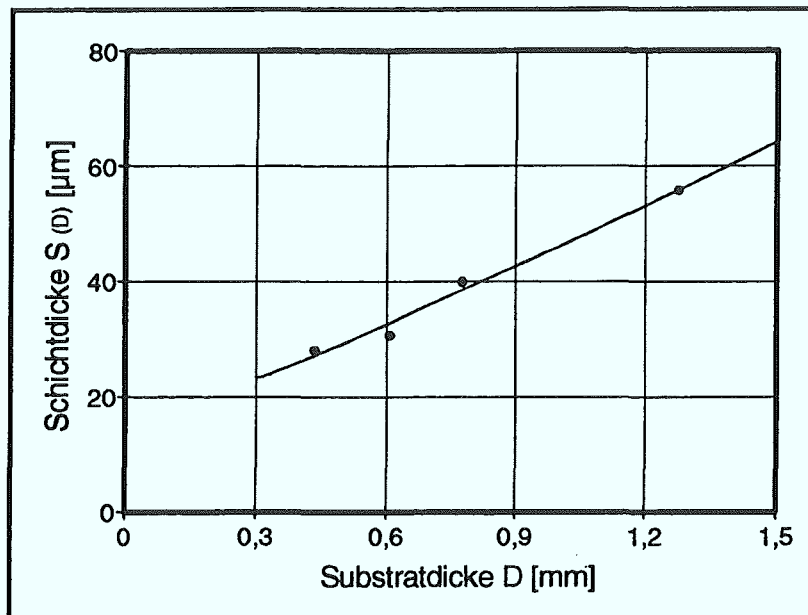


Diagramm 4.15: Abhängigkeit der Schichtdicke s_w von der Substratdicke D

Die Ausgleichsfunktion nach (4.4 bzw. 2.19) stellte eine sehr gute Beschreibung für die experimentell ermittelten Meßwerte dar. Der Anstieg der Schichtdicke mit steigender Substratdicke deutet darauf hin, daß die Dielektrizitätskonstante des Substrats ϵ_A ebenfalls kleiner als die der Suspension ϵ_L war. Die Dielektrizitätszahl dieses NiO liegt demnach nicht zwischen 100 und 1000 [GME 66] sondern bei 11,9 [LID 94]. Die zweite Voraussetzung $(d + D \cdot (\epsilon_L - \epsilon_A)) > 0$, Kapitel 2.3.2.2) für eine elektrophoretische Abscheidung wurde damit ebenfalls erfüllt.

Die Meßkurve zeigte auch, daß der Einfluß der Substratdicke auf die Dicke der Elektrolytschicht in einem akzeptablen Rahmen lag. Bei Schwankungen der Substratdicke um 100 μm waren demnach Schwankungen der Schichtdicke um weniger als 4 μm zu erwarten.

Die elektrophoretische Beschichtung wird durch die in Kapitel 2.3.2.2 abgeleiteten theoretischen Zusammenhänge gut beschrieben. Die Untersuchung ergab, daß durch die Optimierung der Verfahrensparameter die Dicke der Elektrolytschichten in einem sehr großen Bereich variiert werden kann. Für niedrige Schichtdicken im Bereich von wenigen Mikrometern stellten allerdings die Oberflächenstruktur und -porosität der Substrate sowie Verunreinigungen einen begrenzenden Faktor dar.

4.5 TROCKNUNGSPROBLEMATIK

Die rißfreie Trocknung der Schichten war für die elektrophoretische Beschichtung genauso wichtig wie die Beschichtung selbst.

4.5.1 UNTERSUCHUNGEN ZUM TROCKNUNGSVERLAUF

Die Trocknung von kleinen Anodensubstraten ($\varnothing = 25 \text{ mm}$) erfolgte direkt nach der Beschichtung an Raumluft und verlief anfangs vollkommen unkritisch. Mit der fortschreitenden Optimierung der Anodensubstrate wurde die Rauhtiefe und die Porosität der Oberflächen verringert. Die Haftung der Schicht auf dem Substrat wurde hierdurch ebenfalls herabgesetzt. Dies führte dazu, daß die Spannung durch die geringe Trockenschwindung bei Schichten mit einer Dicke oberhalb von $100 \text{ }\mu\text{m}$ an Schwachstellen die Haftfestigkeit überschreiten konnte. Diese Schichten platzten dann während der Trocknung an Luft ab (Abbildung 4.23).

Bei der Beschichtung von großflächigen Substraten ($120 \times 120 \text{ mm}^2$) wurde dies besonders kritisch. Bedingt durch die große Fläche erreichten die Spannungen höhere Werte, die an den Ecken der Proben zu deutlichen Spannungsspitzen führten. Die Schichten platzten daher unabhängig von ihrer Dicke auf der gesamten Fläche von den Ecken ausgehend ab.

In provisorischen Apparaturen wurde die Trocknungsgeschwindigkeit durch die Verwendung von nahezu mit Ethanol gesättigter Luft deutlich herabgesetzt. Hierdurch konnten die auftretenden Spannungen relaxieren, bevor sie den für Rißbildung kritischen Wert erreichten. Die rißfreie Trocknung auch großer Proben wurde damit möglich. Die Trocknungszeiten betrugen zwischen drei und fünf Tagen. Die ersten fünf bis sechs Stunden erwiesen sich als ausschlaggebend für die Haftung der Schichten. Hatten sie die fünf bis sechs Stunden rißfrei überstanden, so lösten sich die Schichten im Normalfall bis zum Ende der Trocknung nicht ab. Die Verwendung von porösen Unterlagen führte während dieser Zeit zu Verbesserungen, da die Proben nun von allen Seiten gleichmäßig getrocknet wurden.

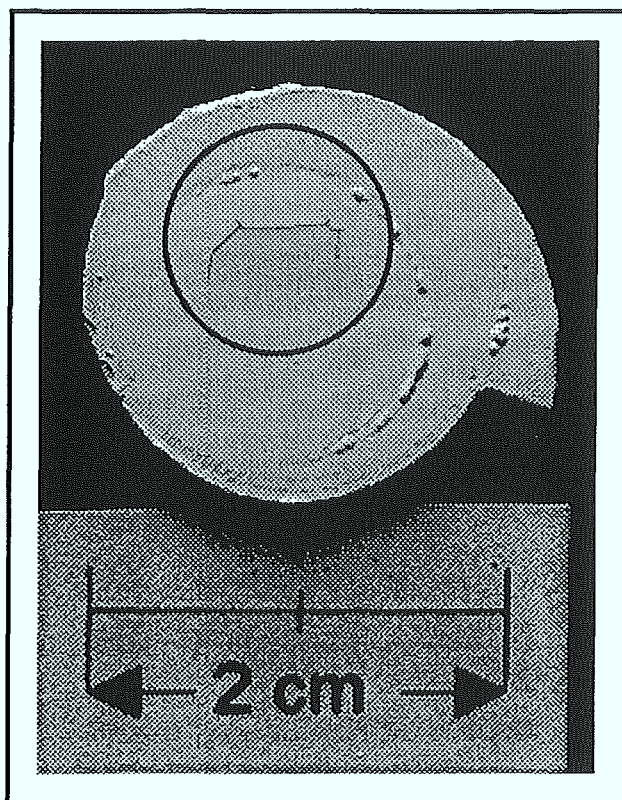


Abbildung 4.23: Trocknungsrisse in einer Elektrophoreseschicht auf einem beschädigtem Substrat

Die mit Ethanol gesättigte Luft stellte eine explosive Gasmischung dar, so daß die Trocknungsanlagen mit großer Vorsicht betrieben werden mußten. Wegen der Explosionsgefahr stand für keine der provisorischen Apparaturen eine Temperaturregelung zur Verfügung. Eine kontrollierte, reproduzierbare Trocknung war daher nicht möglich.

4.5.2 AUFBAU DER TROCKNUNGSAPPARATUR

Die Trocknungsapparatur ist in Abbildung 4.24 schematisch dargestellt. Die beiden getrennt temperierbaren Behälter bestanden aus einem mit Ethanol gefüllten Dreihalsrundkolben in einem Kryostaten und einer transportablen Box für bis zu 30 Proben der Abmessung 120x120 mm². Während der Trocknung befand sich diese Box in einem Trockenschrank und wurde von diesem beheizt. Beide Behälter waren in der unten angegebenen Reihenfolge an eine Gasversorgung angeschlossen. Aus Gründen der Explosionssicherheit wurde Stickstoff (N₂) verwendet.

Im Behälter 1 wurde der Stickstoff auf die Temperatur T_1 gebracht und mit Ethanol bis zum maximalen Sättigungsdampfdruck p_{D1} gesättigt (relative Feuchte $\phi_1 = 100\%$). Das Stickstoff-Ethanol-Gemisch wurde nun in den Behälter 2 eingeleitet. Durch die Regelung der Temperaturen $\Delta T = T_2 - T_1$ ($T_2 > T_1$) wurde hierbei die Differenz der Ethanol-Sättigungsdampfdrücke $\Delta p_D = p_{D2} - p_{D1}$ ($p_{D2} > p_{D1}$) und damit die relative Feuchte $\phi_2 < 1$ gesteuert. Der Wert der relativen Feuchte ϕ_2 im Behälter 2 bestimmte die Trocknungsgeschwindigkeit.

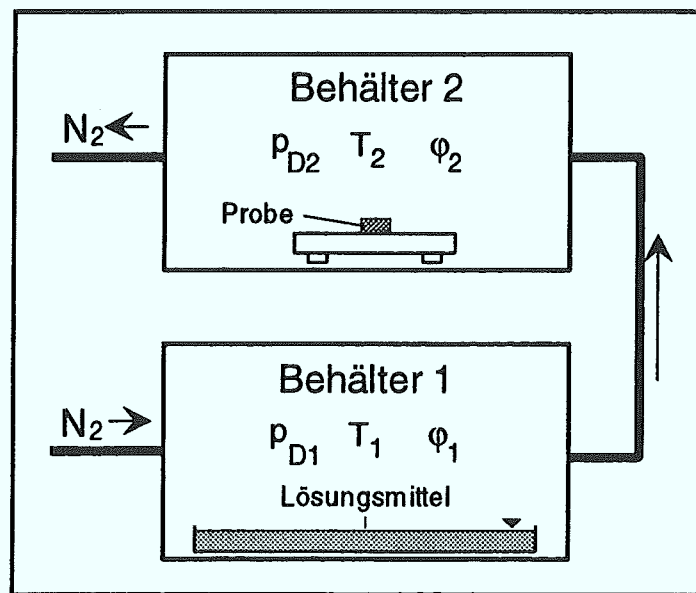


Abbildung 4.24: Schematischer Aufbau der Trocknungsapparatur

Durch die behutsame Führung der Trocknungstemperaturen T_1 und T_2 bei 25 bis 40°C mit $\Delta T \leq 10\text{ °C}$ konnten mit dieser Apparatur auch 120x120 mm² Proben innerhalb von 48 Stunden rißfrei getrocknet werden. Größere Proben mit bis zu 350x350 mm² standen bis zum Ende der Arbeiten nicht zur Verfügung. Über ihr Trocknungsverhalten konnten daher keine Aussagen gemacht werden.

4.6 'COFIRING' DES SCHICHT-SUBSTRAT-VERBUNDES

Den letzten Verfahrensschritt der elektrophoretischen Beschichtung stellte das 'Cofiring' des Schicht-Substrat-Verbundes dar.

4.6.1 'COFIRE'-BEDINGUNGEN

Bei der Sinterung von Formkörpern ist das Verdampfungs- oder Verbrennungsverhalten der Zusätze (Binder, Stabilisatoren, Dispergiermittel) von großer Bedeutung. Eine zu schnelle Aufheizung der Proben könnte zu ihrem schlagartigen Entweichen und somit zu einer Schädigung führen. Da die Anodensubstrate durch ihre Vorsinterung frei von Zusätze waren, mußte nur das Polyethylenimin aus den Elektrophoresesuspensionen beim 'Cofiring' berücksichtigt werden.

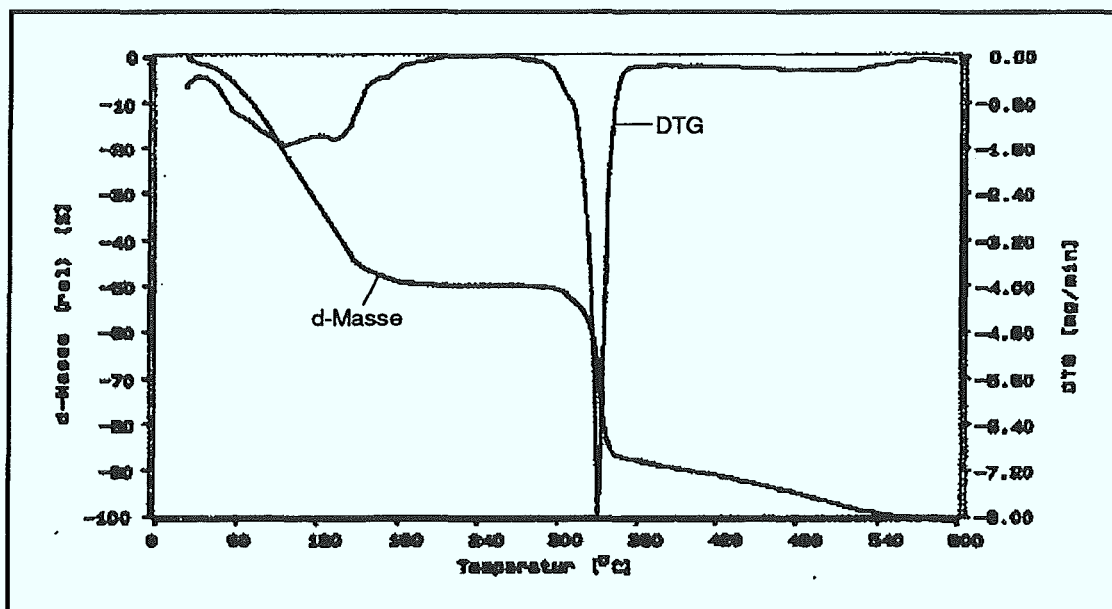
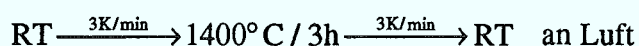


Diagramm 4.16: Thermogravimetriedaten von PEI/H₂O-Lösung [WIL 95]

Für die verwendete PEI / H₂O-Lösung wurde daher eine Thermogravimetrieanalyse durchgeführt (Diagramm 4.16). Die Verdunstung des Wasser fand zwischen 30 und 180°C statt. Das Polyethylenimin verbrannte dagegen bei $(330 \pm 10)^\circ\text{C}$ an Luft schlagartig.

Für das 'Cofiring' wurden Aufheiz- und Abkühlraten von 3K pro Minute gewählt, um eine langsame Relaxation von mechanischen Spannungen im Verbund zu ermöglichen. Untersuchungen zeigten, daß bei diesen niedrigen Heizraten die vollständige Verbrennung des PEI auch ohne die anfangs verwendete einstündiger Haltezeit bei 350°C schädigungsfrei ablief. Der Sinterzyklus ergab sich somit zu:



Die Sintertemperatur von 1400°C stellte einen Kompromiß der verschiedenen Anforderungen der Anodensubstrate und der Elektrolytschichten dar. Zur Verdichtung der abgeschiedenen Schichten bis zur Gasdichtigkeit war für den Verbund eine Temperatur von mindestens 1350°C erforderlich. Bei den Anodensubstraten war aufgrund der Porositätsanforderung eine Temperatur zwischen 1300 und 1400°C zu wählen (Kapitel 4.2.3). Die Sinterung erfolgte an Luft. Es wurden Auf- und Unterlageplatten aus ZrO_2 und Al_2O_3 verwendet.

4.6.2 'COFIRE'-SCHWINDUNG

Das 'Cofiring' nach dem oben angegebenen Sinterzyklus führte zu einer gleichmäßigen Verformung der Schicht-Substrat-Verbunde in der Form einer Krümmung zur Schichtseite hin. Bei identischer Sinterung konnte bei unbeschichteten Substraten keine Verformung beobachten werden. Sie mußte daher durch Schwindungsdifferenzen im Verbund verursacht werden. Bei Anodensubstraten, die über uniaxiales Pressen und eine Vorsinterung bei 1000°C hergestellt wurden, betrug die Schwindungsdifferenz ca. 4 %.

Bei der Verwendung von gesinterten Substraten (1400°C/3h) wurde keine Verformung des Verbundes, dafür aber eine Bildung von Schwindungsrissen in den YSZ-Schichten beobachtet (Abbildung 4.25).

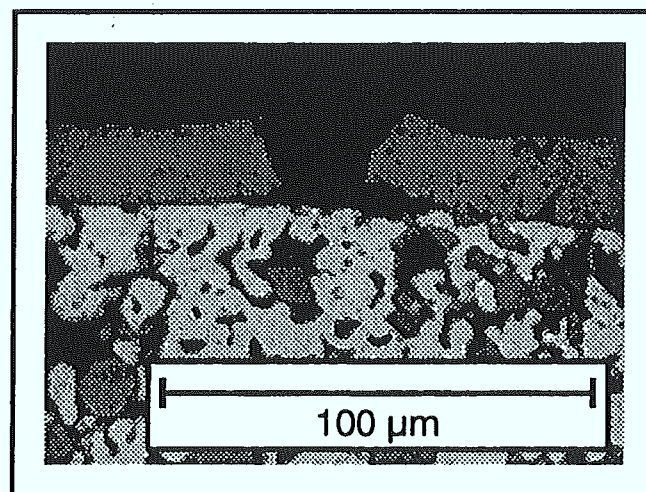


Abbildung 4.25: Riß in einer gesinterten YSZ-Schicht (Schliff, LM)

Als Ursachen kamen daher nur Temperaturgradienten im Sinterofen, unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten und eine deutlich verschiedene Sinterschwindung in

Frage. Die experimentellen Untersuchungen wurden an Anodenpreßlingen (Scheiben, $\varnothing = 100 \text{ mm}$) durchgeführt und mit theoretische Abschätzungen [BOI 95] verglichen.

Temperaturgradienten $\Delta T/\Delta x$ im Sinterofen

Größere Temperaturgradienten ($\Delta T/\Delta x > 1 \text{ K/cm}$) konnten durch sehr niedrige Heizraten und durch die Verwendung von Auf- und Unterlageplatten vermieden werden. Die maximale Temperaturdifferenz innerhalb der Probe betrug daher $\Delta T \leq 10 \text{ K}$. Für sich einstellende Normalspannungen und Schwindungen galt daher grob:

$$\sigma = \tilde{E} \cdot \bar{\alpha} \cdot \Delta T \quad \text{und} \quad \varepsilon = \bar{\alpha} \cdot \Delta T \quad (4.5)$$

σ = Normalspannung, $\tilde{E}$ = Elastizitätsmodul, $\bar{\alpha}$ = thermischer Ausdehnungskoeffizient,
 ε = lineare Schwindung, T = Temperatur

Mit $\tilde{E} \approx 10^{11} \text{ Pa}$, $\bar{\alpha} \approx 10^{-5} \frac{1}{\text{K}}$ und einer maximalen Temperaturdifferenz von $\Delta T = 10 \text{ K}$ ergibt sich für die Normalspannung $\sigma \approx 10^7 \text{ Pa}$ und für die Dehnung $\varepsilon \approx 0.01\%$ (Beobachtung $\varepsilon \approx 4\%$). Temperaturgradienten konnten daher bei dem verwendeten 'Cofire'-Zyklus als Ursache für Verformungen ausgeschlossen werden.

Unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\alpha$

Für die Elektrolytschichten ($\bar{\alpha}_{\text{Schicht}} = 10.42 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$) und für die verschiedenen Anodensubstrate ($\bar{\alpha}_{\text{Substrat}} = 11.42 - 11.67 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$) wurden im IWE 1 die thermischen Ausdehnungskoeffizienten gemessen. Es galt auch hier:

$$\sigma = \tilde{E} \cdot \Delta\bar{\alpha} \cdot T \quad \text{und} \quad \varepsilon = \Delta\bar{\alpha} \cdot T \quad (4.6)$$

Mit den Werten $\tilde{E} \approx 10^{11} \text{ Pa}$, $\Delta\bar{\alpha} \approx 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$ und $T \approx 1670 \text{ K}$ wurde eine Normalspannung von $\sigma \approx 1.5 \cdot 10^8 \text{ Pa}$ und eine Dehnung von $\varepsilon \approx 0.15\%$ berechnet. Auch dieser Wert war noch zu niedrig um die Verformungen zu erklären. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten kamen daher als Ursache ebenfalls nicht in Frage.

Unterschiedliche Sinterschwindung $\Delta\varepsilon$ von Schicht und Substrat

Die Schwindung der Schicht und des Substrats wurden durch die Ausgangsdichte, die Partikelgröße und die Zusammensetzung beeinflusst. Unterschiede im Schwindungsverlauf und in der Gesamtschwindung waren daher durchaus zu erwarten. Bei den verwendeten 'Cofire'-Temperaturen zwischen 1300 und 1400°C war die Gitterselbstdiffusion, auch

Volumendiffusion genannt, der dominierende Verdichtungsmechanismus (Kapitel 2.5.1). Für die Normalspannung und die Schwindung galt daher:

$$\sigma = \tilde{E} \cdot \Delta\epsilon \quad \text{mit} \quad \Delta\epsilon = \epsilon_{\text{Schicht}} - \epsilon_{\text{Substrat}} \quad \text{und} \quad \epsilon \equiv \left(\frac{A_v \cdot \gamma \cdot D_v}{k \cdot T \cdot d^3} t \right)^{\frac{2}{5}} \quad (4.7)$$

A_v = Konstante, D_v = Volumendiffusionskonstante, d = Partikeldurchmesser, $\tilde{E}$ = Elastizitätsmodul, $\Delta\epsilon$ = lineare Schwindungsdifferenz, k = Boltzmannkonstante, σ = Normalspannung, γ = spezifische Oberflächenenergie

Nach einer Abschätzung [BOI 95] ergab sich eine Schwindungsdifferenz von $\Delta\epsilon \equiv (1 \text{ bis } 5) \%$ bei einer Normalspannung von $\sigma \equiv 10^9 \text{ Pa}$. Bei dieser Spannung hätte man ein Abplatzen oder Reißen der Schichten erwartet. Aufgrund des superplastischen Verhaltens von YSZ oberhalb von 1200°C konnten die Spannungen wohl rißfrei relaxieren.

Die Tatsache, daß die Krümmung über die Vorsinterung der Substrate beeinflußt und sogar umgekehrt werden konnten, deutete zusammen mit dem Wert dieser Abschätzung auf eine mangelnde Schwindungsanpassung als Ursache für die Verformungen hin.

4.6.3 ANPASSUNG DES SCHWINDUNGSVERHALTENS

Die Abhängigkeit der linearen Schwindung (ϵ) von der Gründichte (ρ_G) und der Sinterdichte (ρ_s) eines Formkörpers ergab sich aus der Volumenschwindung

$$V_s = (1 - \epsilon)^3 \cdot V_G \quad \text{oder} \quad \epsilon = 1 - \sqrt[3]{\frac{V_s}{V_G}} \quad (4.8)$$

V_s = gesintertes Volumen, V_G = Volumen des Grünkörpers

und der Massenerhaltung

$$m_s = V_s \cdot \rho_s = V_G \cdot \rho_G = m_G \quad (4.9)$$

m_s, ρ_s = Masse bzw. Dichte des gesinterten Körpers, m_G, ρ_G = Masse bzw. Dichte des Grünkörpers

$$\text{zu:} \quad \epsilon = 1 - \sqrt[3]{\frac{\rho_G}{\rho_s}} \quad (4.10)$$

Aus diesem Zusammenhang (Diagramm 4.17) ergab sich für YSZ-Schichten bei einer Gründichte von 55 bis 60 Vol. % eine lineare Sinterschwindung von 16 bis 18 %. Je nach

Herstellungsverfahren, Verfahrensführung und Vorsinterung erhielt man bei den Substraten eine Schwindung zwischen 0 und 25 %.

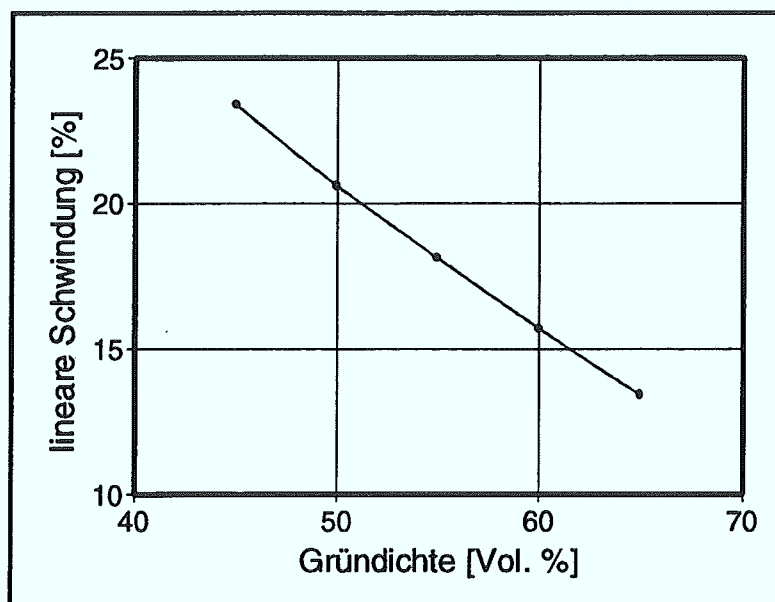


Diagramm 4.17: Theoretische Schwindung: lin. Schwindung gegen Gründichte ($\rho_s = 100\%$)

Für die Anpassung der Gesamtschwindung der Anodensubstrate bot sich die Vorsinterung an, soweit sie mindestens 18 % betrug. Ein Teil der Schwindung wurde dabei durch das Vorsintern vorweggenommen, so daß die Restschwindung des Substrats mit der Schwindung der Schicht übereinstimmte. Der zeitliche Schwindungsverlauf konnte über die Sinteraktivität der Ausgangspulver, d. h. durch Variation der Partikelgrößen und -morphologie, beeinflußt werden.

Das Schwindungsverhalten von uniaxial gepreßten Anodensubstraten und von YSZ-Schichten wurde mit Dilatometern bei verschiedenen Temperaturen vermessen (Diagramm 4.18). Die YSZ-Schichten wurden hierfür auf Metallplatten in einer Dicke von ca. 2 mm abgeschieden und anschließend abgelöst.

Die Elektrophoreseschichten waren nach dem Ablösen von der Metallplatte leicht gekrümmt, so daß durch eine Verformung bei der Messung (Schichten waren anschließend planar) eine systematische Meßabweichung zu höheren Werten auftrat. Im Diagramm 4.18 sind daher Fehlerbalken zu diesen Meßwerten eingezeichnet.

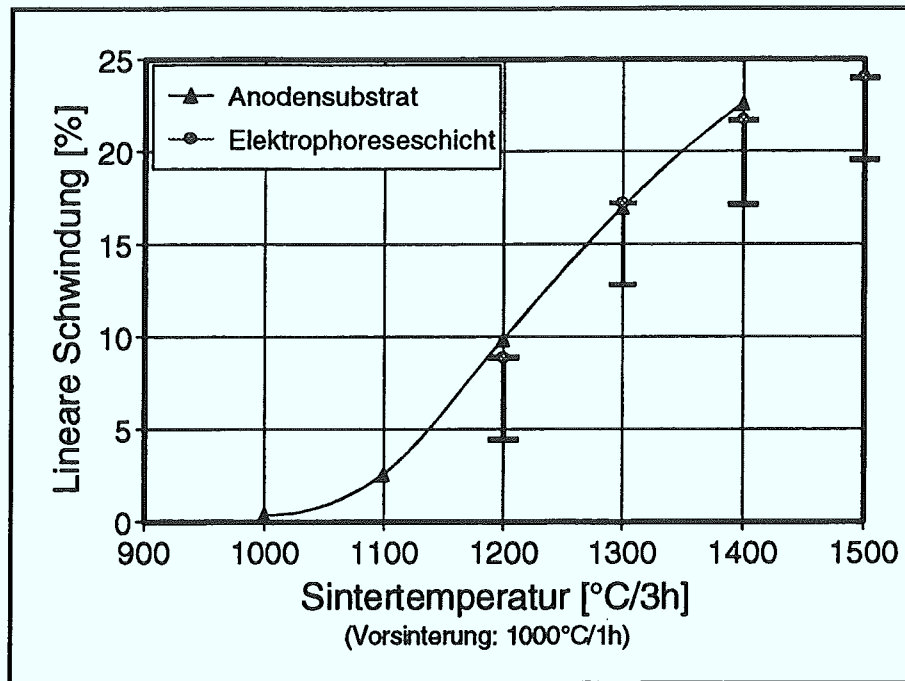


Diagramm 4.18: Schwindungsverhalten von Anodenpreßlingen und YSZ-Schichten

Die Schwindung der bei 1000°C vorgesinterten Substrate war um 2 bis 4 % größer als die der Schichten. Wesentlich wichtiger war allerdings, daß der Schwindungsverlauf der Schicht gegenüber dem Substrat um ca. 50 bis 100°C zu höheren Temperaturen verschoben war. Bei einer entsprechend höherer Vorsinterung (1050 bis 1150°C) dieser Substrate sollten sie nahezu deckungsgleich sein. Auf die komplizierte Manipulation der Sinteraktivitäten der Ausgangspulver für die Substratherstellung konnte damit verzichtet werden.

Mit diesen Ergebnissen konnte das Schwindungsverhalten der Anodensubstrate an die Elektrolytschichten angepaßt und beim 'Cofiring' planare Schicht-Substrat-Verbunde mit bis zu 100x100 mm² hergestellt werden. Die Vorsintertemperaturen der Substrate waren allerdings für die verschiedenen Herstellungsverfahren und auch für verschiedene Entwicklungsserien je nach Pulvervorbehandlung und Zusätzen unterschiedlich.

Für die praktische Anwendung hat es sich als nützlich erwiesen, die Schwindung der Substrate um ca. 0.5 % größer zu wählen als die der Schichten, um eventuelle Schwankungen bei der Substratherstellung oder Beschichtung auszugleichen. Die geringfügige Aufwölbung der Verbunde zur Schicht hin konnte durch die Verwendung leichter Auflageplatten einfach unterdrückt werden. Außerdem wurden so die Schicht bei der Sinterung unter leichte Druckspannung gesetzt und ihre Verdichtung damit zusätzlich unterstützt.

5 CHARAKTERISIERUNG DES ELEKTROLYTEN

Die dünnen Elektrolytschichten weisen eine Mikrostruktur und ein Gefüge auf, die für die elektrophoretischen Beschichtung charakteristisch sind und über die Abscheidungsparameter in verfahrenabhängigen Grenzen gesteuert werden können. Die funktionellen Eigenschaften der Schichten sind materialspezifisch, werden aber durch Gefügeeigenschaften oder Fehlstellen in der Mikrostruktur (z.B: Anisotropien, Poren, Korngrenzen) wesentlich beeinflußt.

Eine umfangreiche, begleitende Charakterisierung der funktionellen Eigenschaften der Elektrolytschicht war daher für die Entwicklung der elektrophoretischen Beschichtung von größter Bedeutung, um die Zielrichtung der Verfahrensentwicklung zu überprüfen und gegebenenfalls zu korrigieren.

Unter den funktionellen Eigenschaften der Dünnschichtelektrolyte sind besonders das Gefüge und die Mikrostruktur, sowie die elektrochemischen Eigenschaften für den Einsatz in der Festelektrolytbrennstoffzelle ausschlaggebend.

5.1 GEFÜGE UND MIKROSTRUKTUR

Die Beschichtungsparameter und die Charakteristika der Elektrophoresesuspension bestimmten die Packungsdichte der Partikel und ihre Eindringtiefe in die Substratoberfläche im Grünzustand und beeinflussten somit Dichte, Homogenität, Gasdichtigkeit und Kontaktierung der Elektrolytschicht wesentlich. Über den Sinterzyklus wurde die Verdichtung, das Kornwachstum und auch die Ausbildung der Kristallstruktur kontrolliert. Ein Einfluß der Trocknung durch die Bildung von Fehlstellen und Rissen, konnte bei entsprechend langsamer Durchführung ausgeschlossen werden.

5.1.1 DICHT E UND HOMOGENITÄT

Die Dichte und Homogenität wurde an Proben mit gasdichten Elektrolytschichten (1400°C/3h) mittels REM-Aufnahmen von Schliffen und Bruchkanten ermittelt. Eine direkte Messung der Dichte z. B. mittels Auftriebsmethode oder Quecksilberporosimetrie war nicht möglich, da die Schichten nur im Verbund mit Anodensubstraten unbekannter Porosität hergestellt werden konnten.

Messungen an Schichtbruchstücken, die bei der Trocknung vom Substrat abgeblättert waren und getrennt gesintert wurden, waren nicht repräsentativ, da bei ihnen der Einfluß der Substratschwindung auf die Verdichtung der Schicht (Kapitel 4.6.3) nicht berücksichtigt werden konnte. Schliffbilder dieser Elektrolyten zeigten immer eine Dichte von über 98 % des theoretischen Wertes.

Die Abbildungen 5.1 und 5.2 zeigen Schliffbilder eine der ersten dieser Proben im ungesinterten und im gesinterten Zustand:

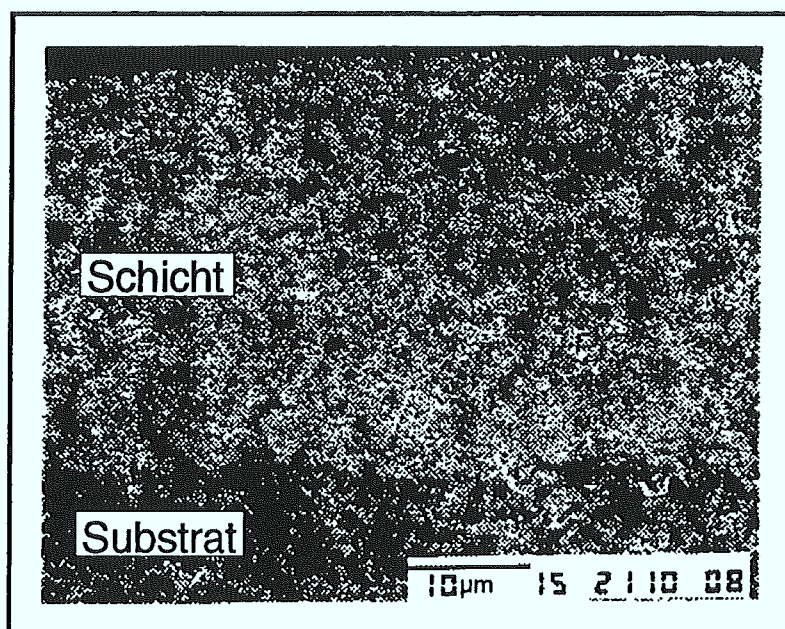


Abbildung 5.1: Ungesinterte YSZ-Schicht auf einem vorgesinterten Anodensubstrat (Schliff, REM)

Die Dicke der Grünschicht betrug 30 bis 35 µm. Die Schicht und das Substrat können aufgrund verschiedener Strukturen deutlich voneinander unterschieden werden. Innerhalb der Schicht ist eine homogene Verteilung der Partikel zu erkennen. Da die Präparation von ungesinterten, keramischen Proben bekanntermaßen äußerst schwierig ist und mit deutlichen Präparationseffekten gerechnet werden muß, konnten solche Schliffbilder nur unter Vorbehalt für eine qualitative Charakterisierung herangezogen werden.

Im gesinterten Zustand betrug die Dicke der Elektrolytschicht ca. 25 µm. Im Gegensatz zur ungesinterten Probe ist hier keine klare Grenze zwischen Schicht und Substrat zu erkennen,

da sie keine deutlich unterschiedlichen Strukturen mehr aufwiesen. Die verschiedenen chemischen Elemente sind auf dieser REM-Aufnahme allerdings nicht unterscheidbar, so daß hier keine Aussagen über den Übergangsbereich gewonnen werden konnten. Innerhalb der gesinteten Elektrolytschicht sind nur einige kleine Poren zu erkennen. Die Dichte lag deutlich oberhalb von 97 % der theoretischen Dichte. Der obere Bereich der Schicht, der Grenzbereich zur Einbettmasse (hier schwarz), wies allerdings eine deutlich andere Porosität auf. Diese Beobachtung, die bei allen Probenserien auftrat, konnte durch das Ausbrechen von Körnern während der Probenpräparation aufgrund der angrenzenden, weicheeren Einbettmasse erklärt werden. Eine zusätzliche geringfügige Verminderung der Packungsdichte der Partikel bei der Abscheidung, verursacht durch das sich mit zunehmender Schichtdicke mehr und mehr abschwächende elektrische Feld (Kapitel 4.4.2), konnte allerdings nicht ausgeschlossen werden.

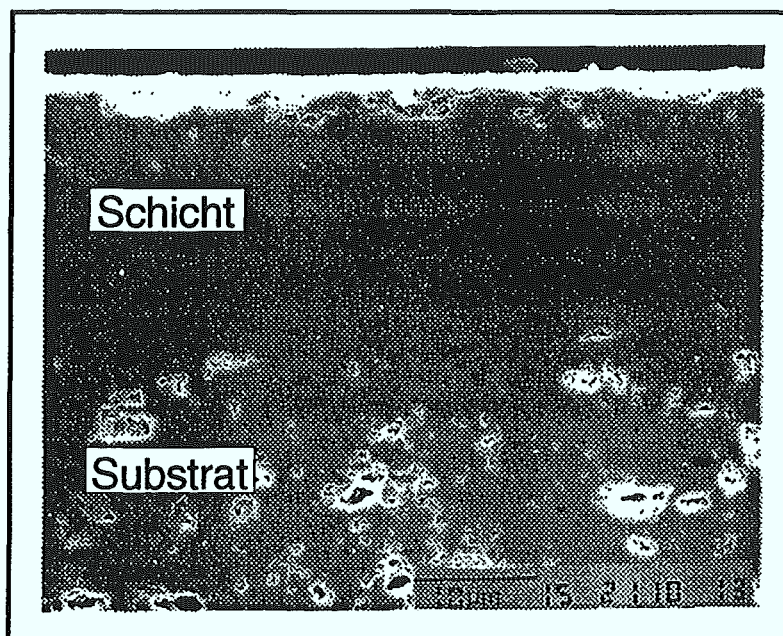


Abbildung 5.2: Schicht-Substrat-Verbund nach dem 'Cofiring' (Schliff, REM)

Die Porosität des abgebildeten Anodensubstrats entsprach nach dem 'Cofiring' allerdings nicht den Anforderungen für einen ausreichenden Gastransport. Die Porosität der Substrate wurde daraufhin durch weitere Entwicklungen bei allen Herstellungsverfahren auf mindestens 30 Volumen % erhöht.

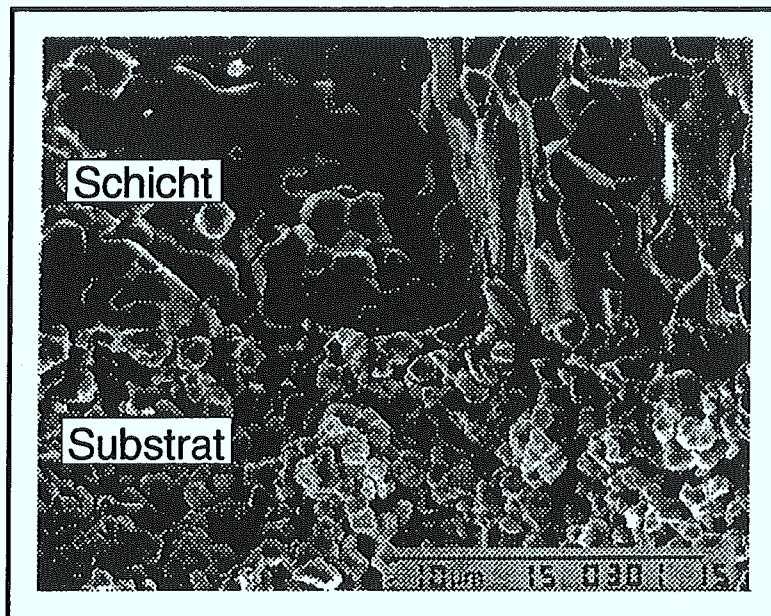


Abbildung 5.3: Bruchgefüge eines Elektrolytschicht-Anodensubstrat-Verbundes (REM)
(Der Riß im Elektrolyt wurde durch das Zerschneiden der Probe verursacht.)

Abbildung 5.3 zeigt das Bruchgefüge eines Schicht-Substrat-Verbundes. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Elektrolytschicht aus YSZ-Kristallen mit einem Durchmesser von 1 bis 3 μm bestand. In den Zwickeln zwischen den Kristallen sind eine Reihe kleiner ($< 1 \mu\text{m}$), geschlossener Poren zu erkennen. Im Schliffbild der gesinterten Probe (Abbildung 5.2) sind solche Poren nur zu erkennen, wenn sie die Schliffebene schneiden. Sie erscheinen daher im Schliff deutlich kleiner. Die Partikelgröße im Substrat lag bei knapp einem Mikrometer und war damit deutlich geringer als in der Schicht.

Die Variation der Sintertemperatur ($1350^\circ\text{C} < T_s < 1450^\circ\text{C}$) und der Sinterzeit ($1\text{h} < t_s < 5\text{h}$) hatte keinen erkennbaren Einfluß auf die Gefügeausbildung des Verbundes. Unterhalb von 1300°C wurde auch bei langen Sinterzeiten ($t_s > 10\text{h}$) keine ausreichende Verdichtung der Elektrolytschicht beobachtet. Keine der Schichten war daher gasdicht. Oberhalb von 1500°C setzte eine deutliche Kornvergrößerung in der Schicht und im Substrat ein. Bei Proben die über 500 h bei 1500°C gehalten worden waren, konnten in der Elektrolytschicht Körner mit einigen hundert Mikrometern Durchmesser beobachtet werden, während die Substrate eine deutlich höhere Verdichtung zeigten.

Die umfangreiche Charakterisierung der Trilayer-Mikrostruktur in Abhängigkeit der Sintertemperatur [Jan 92] hatte gezeigt, daß die Sinterung der Anoden innerhalb der oben

angegebene Temperatur- und Zeitintervalle die besten elektrochemischen Leistungsdaten lieferten. Außerhalb dieser engen Parameter sank die Leistungsfähigkeit rapide ab.

Diese Proben wiesen bei $T_s = 1400^\circ\text{C}$ und $t_s = 3\text{h}$ eine mit den Elektrolytschicht-Anodensubstrat-Verbunden vergleichbare Mikrostruktur auf. Bei einer erneuten umfangreichen Charakterisierung des Gefüges waren daher keine neuen Erkenntnisse zu erwarten.

5.1.2 KRISTALLSTRUKTUR

Die Kristallstruktur des verwendeten Elektrolytmaterials TZ-8Y wird durch den Y_2O_3 -Gehalt bestimmt. Verunreinigungen in der Schicht könnten allerdings die Bildung einer Fremdphase mit verlängerter Ionenleitfähigkeit begünstigen. Solche Fremdphasen könnten die elektrochemischen Eigenschaften der Elektrolytschichten nachhaltig negativ beeinflussen, vor allem dann, wenn sie an den Korngrenzen auftreten. Die Kristallstruktur der Elektrolytschichten wurde daher mittels Röntgenbeugungsanalyse auf die Phasenreinheit der ionenleitenden, kubischen Gitterstruktur des Zirkoniumdioxids hin analysiert.

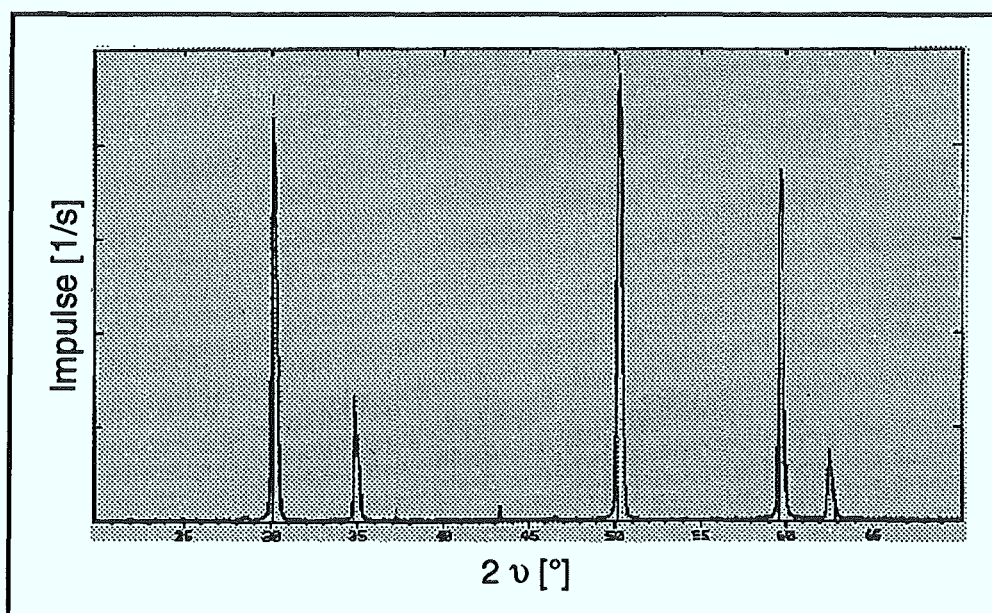


Diagramm 5.1: Meßsignal der Röntgenbeugungsanalyse einer gasdichten Elektrolytschicht

Es wurden sieben verschiedene Proben untersucht. Darunter eine, die bei 1500°C über 500 Stunden hinweg homogenisiert worden war. Die Meßsignale stimmten in allen Fällen mit den

JCPDS-Karteidaten von YSZ überein (Diagramm 5.1). Bei einigen Proben trat aufgrund von Krümmungen eine geringe Defokussierung der Röntgenstrahlen und dadurch eine Verschiebung und Deformation der Signale auf.

Das YSZ der Elektrolytschichten war phasenrein. Die elektrophoretische Abscheidung und die Schwankungen des Yttriumoxidgehalts bei verschiedenen Pulverchargen (Kapitel 4.1.1) hatten keinen Einfluß auf die Ausbildung der kubischen Gitterstruktur.

5.1.3 GASDICHTIGKEIT

Eine der wesentlichsten Anforderungen der SOFC an die Elektrolytschicht ist ihre Gasundurchlässigkeit. Leckagen führen zu einer Vermischung und Verbrennung der Prozeßgase. Sie haben damit eine Änderung der Partialdrücke und eine Verringerung des Nernst-Potentials an den Elektroden zur Folge. Die Zellspannung nimmt ab und der elektrische Wirkungsgrad des Trilayers sinkt. Die Verbrennung der Gase hat eine lokale Überhitzung zur Folge, die die Degradation der Elektroden und des Elektrolyten beschleunigt und zu Rißbildung und Kurzschluß führen kann.

Die Gasdichtigkeit der Proben wurde mittels einer He-Lecktest-Apparatur parallel zur Entwicklung der elektrophoretischen Abscheidung gemessen. Da diese Messungen schnell und ohne großen Aufwand durchgeführt werden konnten, dienten sie zur Charakterisierung der Entwicklungserfolge.

Im Diagramm 5.2 sind charakteristische Meßkurven der Gasdichtigkeit für die verschiedenen Entwicklungsschritte der elektrophoretischen Beschichtung dargestellt. Die erste Kurve zeigt den Ausgangspunkt der Entwicklung: Die Untergrundzählrate der Meßapparatur.

Mit dem Dip-Coating konnten erstmals zusammenhängende und rißfreie Schichten hergestellt werden. Sie wiesen allerdings eine sehr hohe Gasdurchlässigkeit auf. Die Charakterisierung des zugehörigen Elektrolytschichtgefüges (Abbildung 5.4) zeigte eine durchgehende, offene Porosität von 35 bis 40 Vol. %.

Durch die Vermeidung des Dip-Coatings und die Optimierung der Abscheideparameter der Elektrophorese, konnte die Gasdichtigkeit um drei Zehnerpotenzen verbessert werden. Sie reichte aber weiterhin für den Einsatz solcher Schicht-Substrat-Verbunde in der SOFC bei weitem nicht aus. Es war weiterhin eine offene Porosität in den Schichten vorhanden.

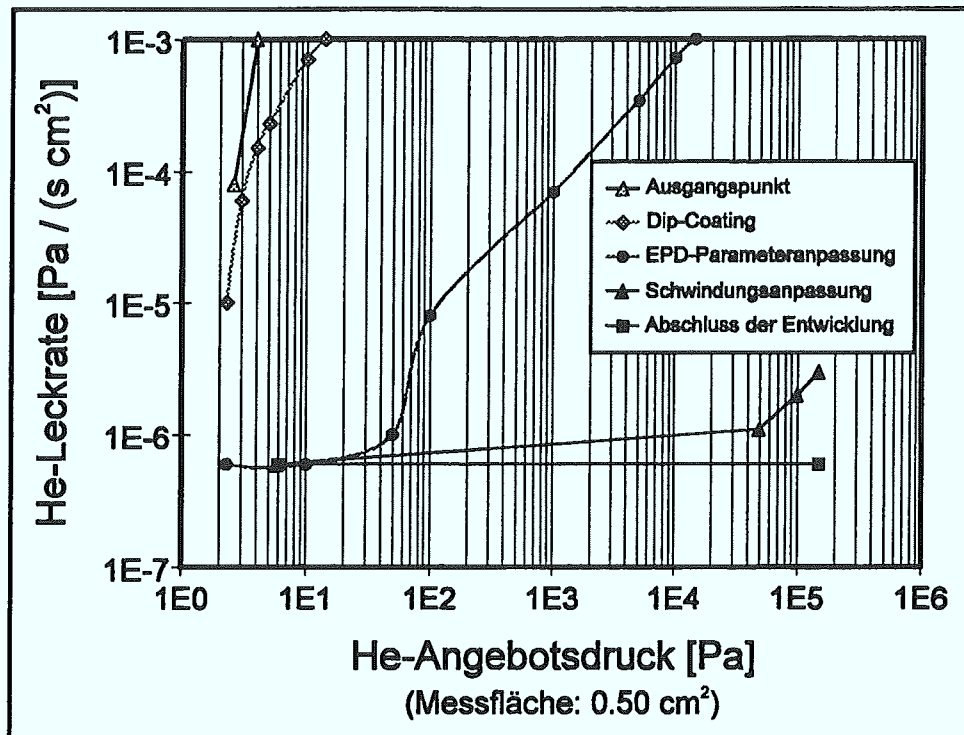


Diagramm 5.2: Einfluß der Optimierung der verschiedenen Verfahrensschritte auf die Gasdichtigkeit der dünnen Elektrolytschichten.

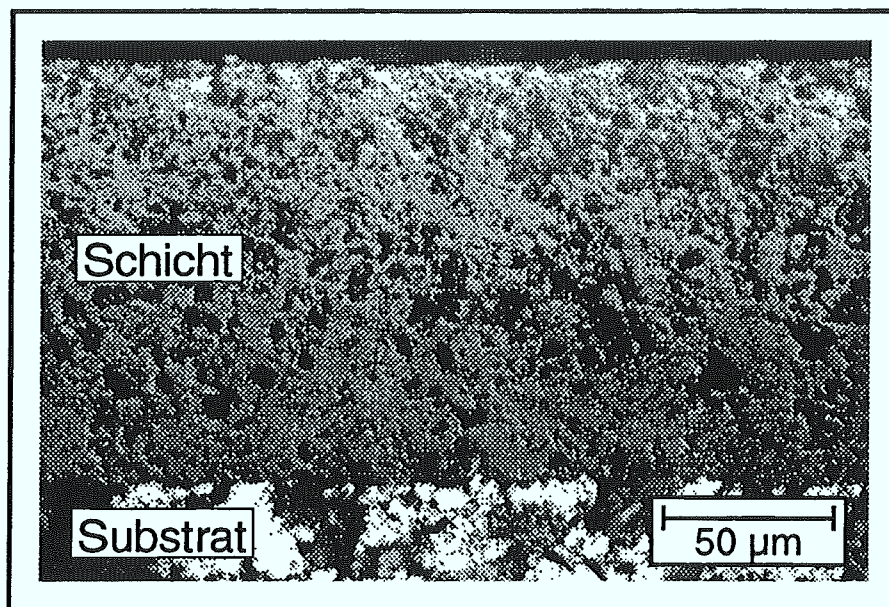


Abbildung 5.4: Elektrolytschicht, hergestellt über Dip-Coating (Schliff, LM)

Durch die Schwindungsanpassung (4. Kurve) und schließlich ihre Optimierung und Abstimmung auf die Elektrophoreseparameter (5. Kurve) konnten Werte für die Gasdichtigkeit erreicht werden, die einen Einsatz der elektrophoretischen Abscheidung zur Herstellung von Dünnschichtelektrolyten für die SOFC überhaupt erst sinnvoll erscheinen lassen. In den Elektrolytschichten trat nach Abschluß dieser Entwicklungen nur noch eine geringe, geschlossene Porosität auf (Abbildung 5.2 und 5.3).

Staubpartikel, Oberflächendefekte in den Substraten und Verunreinigungen der Elektrophoresesuspension konnten immer noch lokale Defekte und damit Leckagen verursachen (Kapitel 4.4.2). Für die Entwicklung hin zu dünnen Elektrolytschichten waren sie der limitierende Faktor, da bei einer Verringerung der Schichtdicke unter 20 bis 30 μm die Leckagen überproportional anstiegen. Auch bei der Herstellung großflächiger Beschichtungen war dieser Punkt besonders kritisch. Eine Verringerung der Schichtdicke unter diese Grenze hat nur bei der Verwendung von geschlossenen Systemen für die Herstellung der Elektrophoresesuspensionen und von Reinraumtechnik bei der Beschichtung Aussicht auf Erfolg. Die Oberflächenstruktur und -porosität der Substrate wird dann die Grenzen für die elektroporetische Abscheidung vorgeben.

5.1.4 GRENZFLÄCHE ELEKTROLYT $\leftrightarrow$ ANODENSUBSTRAT

Die Struktur der Grenzfläche zwischen Elektrolytschicht und Anodensubstrat ist sowohl für die Haftung der Schichten auf dem Substrat (mechanische Belastbarkeit des Verbundes) als auch für die elektrochemisch aktive Grenzfläche und damit für die Leistungsfähigkeit des Verbundes ausschlaggebend.

Die Erfahrungen mit der Abscheidung von Partikeln auf Trägersubstraten mit großen Oberflächenporen ließ ein Eindringen der Partikel in die obersten Mikrometer des Substrats während der elektrophoretischen Beschichtung und damit eine gute Kontaktierung erwarten (Kapitel 4.4.2).

Abbildung 5.5 zeigt ein Schliffbild des Kontaktbereiches zwischen Schicht und Substrat. Wie in Abbildung 5.2 ist hier keine klare Grenzfläche sondern eine Übergangszone zu erkennen. Die YSZ-Schicht geht in das YSZ-Gerüst des Anodensubstrats über und schließt dabei die obersten Nickel-Partikel vollständig ein. Dieser Übergangsbereichs und die feine Substratstruktur sollten eine große, elektrochemisch aktive Dreiphasengrenze zwischen den Nickel-Partikeln, dem Elektrolyten und dem Brenngas ermöglichen.

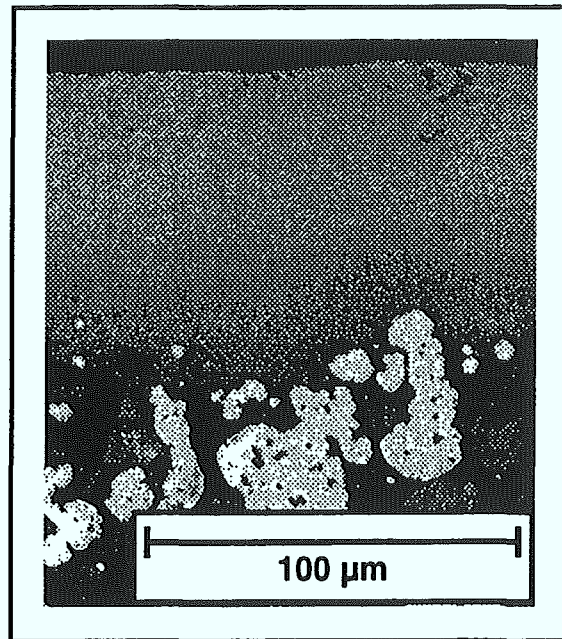


Abbildung 5.5: Übergangsbereich zwischen Elektrolytschicht und Anodensubstrat (Schliff, LM)

Eine aussagekräftige Beschreibung der mechanischen Eigenschaften der Elektrolytschicht-Anodensubstrat-Grenzfläche durch Zugversuche war nach den Erfahrungen von Jansen [JAN 92] nicht zu erwarten. Die Haftung der Schicht auf dem Substrat wurde daher durch das Bruchverhalten der Proben beim Vierpunkt-Biegeversuch charakterisiert (Abbildung 5.3).

Bei den sieben Biegeversuchen wurden Biegefestigkeiten zwischen 72.0 und 86.5 MPa gemessen (mittlere Biegefestigkeiten: 81.4 ± 5.34 MPa). Eine Ablösung der Elektrolytschicht vom Anodensubstrat konnte bei keinem der Versuche an den eine zerbrochenen Proben beobachtet werden. Der Verbund versagte immer als Einheit. Die Haftung wurde daher als ausgesprochen gut beurteilt [STB 95].

5.2 ELEKTROCHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN

Die für die Anwendung in der SOFC wesentliche elektrochemische Eigenschaft der Dünnschichtelektrolyten ist seine Ionenleitfähigkeit. Bei Zirkoniumdioxid ist sie eine materialspezifische Eigenschaft der kubischen Kristallstruktur, die durch den Y_2O_3 -Gehalt eingestellt wird.

Die elektrischen Kenndaten des Schicht-Substrat-Verbundes werden aber sowohl durch die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten als auch durch die katalytischen und elektrischen Eigenschaften der Elektroden und vor allem durch die beiden Grenzflächen zwischen Elektrolyt und Elektroden wesentlich beeinflusst.

Die Ionenleitfähigkeit der Elektrolytschicht und auch die Struktur der Grenzflächen konnten von den Verfahrensparametern der Elektrophorese über Korngrenzenphasen oder Porosität beeinflusst werden. Die Charakterisierung dieser funktionellen Eigenschaften war daher für die Beurteilung der Entwicklungserfolge bei den verschiedenen Verfahrensschritten von größter Bedeutung.

Die elektrochemische Charakterisierung von SOFC-Komponenten wurden zentral im Institut für Energieverfahrenstechnik (IEV) durchgeführt [HAA 95]. Der Elektrolytschicht-Anodensubstrat-Verbund mußte für diese Messungen zu einem Trilayer vervollständigt werden. Die fehlende Kathode wurde hierzu in Form einer Platin-Paste (Pt) auf den Elektrolyten aufgetragen und bei ca. 1100°C über eine Stunde an Luft eingebrannt.

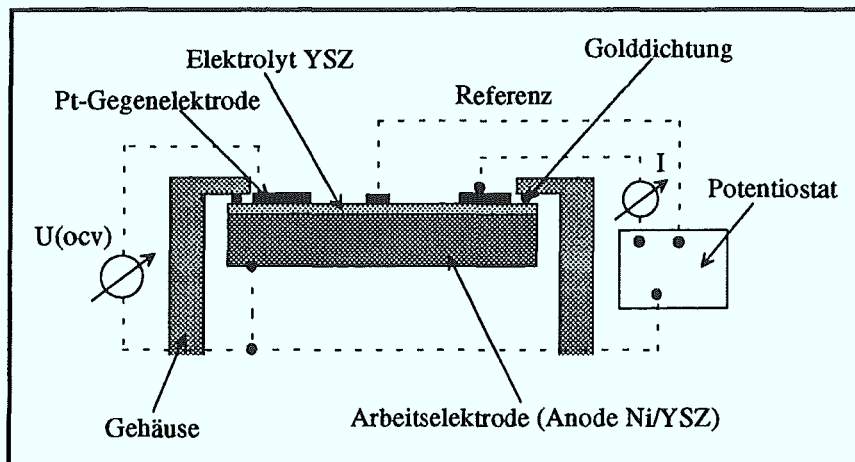


Abbildung 5.5: Meßzelle für die elektrochemische Charakterisierung im IEV [ZER 95]

In Abbildung 5.5 ist die Meßzelle für die elektrochemische Charakterisierung im IEV schematisch dargestellt. Die Untersuchungen der nun komplettierten Trilayer wurden in Anlehnung an das Anwendungsfeld einer Feststoffelektrolyt-Brennstoffzelle bei unterschiedlichen Gasatmosphären für Anode und Kathode bei einer Temperatur von 950°C durchgeführt. Die Anode wurde dabei mit einer Brenngasmischung aus 0.78 bar Argon,

0.19 bar Wasserstoff und 0.03 bar Wasserdampf und die Kathode mit synthetischer Luft beaufschlagt. Der Wassergehalt auf der Anodenseite wurde zur Kontrolle des dortigen Sauerstoffpartialdrucks benötigt. Die offene Zellspannung an der Probe stellte sich nun entsprechend der Nernstgleichung (5.1) ein:

$$\Delta U = \Delta U_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{\text{Anode}}}{C_{\text{Kathode}}} = 0.93 \text{ V} \quad (5.1)$$

$C_{\text{Anode}} = 10^{-16}$ bar O_2 (Sauerstoffpartialdruck Anode), $C_{\text{Kathode}} = 0,209$ bar O_2 (Sauerstoffpartialdruck Kathode), $F = 96487$ C/mol Faraday-Konstante, $R = 8.314$ J/(mol K) molare Gaskonstante, $T = 1223$ K, $\Delta U_0 = 0$ V, $z = 4$ (Zahl der Elektronen: $\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}^{2-}$)

Durch den Kontakt mit der reduzierenden Brenngasatmosphäre wurde der NiO-Anteil, der unter oxidierenden Bedingungen hergestellten Anodensubstrate in elementares Nickel umgewandelt. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit der Proben betrug 2 K/min. Zur Reduktion der Anode wurde beim Aufheizen bei 600°C ein Stopp von 4 Stunden eingelegt.

Bei der elektrochemischen Charakterisierung wurden erhebliche Beeinträchtigungen der Messungen beobachtet, die sich auf folgende Probembereiche zurückführen ließen:

1. Leckagen

Nach dem Einbau und dem Aufheizen der Proben auf die Meßtemperatur wurden häufig kleine Leckagen in der Abdichtung der beiden Gasräume gegeneinander beobachtet. Sie wurden zum Einen durch lokale Defekte in den YSZ-Schichten und zum Anderen durch Abdichtungsprobleme beim Einbau von nicht ganz ebenen Proben verursacht. Die Leckagen führten zu Änderungen des Sauerstoffpartialdrucks und damit zu einer deutlichen Erniedrigung oder sogar zum Zusammenbruch der Zellspannung. Sie machten sich durch deutliche Schwankungen der Zellspannung bemerkbar.

2. Anodensubstrate

Während der gesamten Entwicklungsarbeiten an der elektrophoretischen Abscheidung standen keine standardisierten Anodensubstrate zur Verfügung. Es konnten immer nur kleine, unzureichend charakterisierte Probenserien aus der Anodenentwicklung beschichtet und gemessen werden. Die Gasdurchlässigkeit, die elektrische Leitfähigkeit und auch die Oberflächenstruktur der Substrate wiesen von Charge zu Charge deutliche Schwankungen auf. Eine Trennung der Einflüsse des Substrats und der Elektrolytschicht auf die elektrochemischen Kenndaten, vor allem bei der Charakterisierung der Grenzfläche, war daher nahezu unmöglich.

5.2.1 IONENLEITFÄHIGKEIT

Die Untersuchung der Kristallstruktur (Kapitel 5.1.2) der Elektrolytschicht hatte keine Phasenverunreinigungen ergeben. Die Ionenleitfähigkeit des Elektrolytmaterials sollte daher den Literaturdaten [BOS 92] entsprechen. Abbildung 5.3 zeigt die Meßkurve für die thermisch aktivierte Ionenleitfähigkeit einer über Dip-Coating hergestellten Elektrolytschicht. Die Messung erfolgte bei identischer Gasatmosphäre auf beiden Seiten des Elektrolyten.

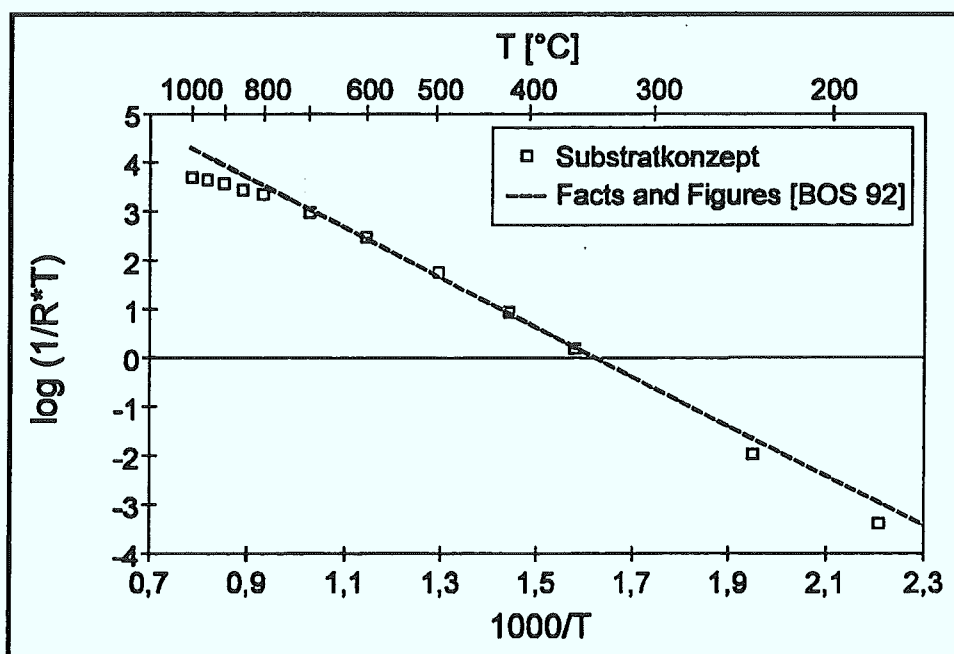


Diagramm 5.3: thermisch aktivierte Ionenleitfähigkeit eines Dünnschichtelektrolyten (Hergestellt über Dip-Coating) [HOL 94]

Die Übereinstimmung der Meßwerte mit den Literaturdaten ist deutlich zu erkennen. Ab ungefähr 800°C sind alle Ladungsträger thermisch aktiviert. Eine weitere Temperaturerhöhung steigert nur noch die Beweglichkeit dieser Ladungsträger im Kristallgitter. Diese Meßkurve bestätigt die Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchungen. Sie macht aber keine Aussage über den Einfluß des Gefüges der Elektrolytschichten auf den Ionentransport.

Zur Charakterisierung des Gefüges wurde daher die Ionenstromdichte bei unterschiedlichen Spannungen gemessen und mit der Ionenstromdichte einer Elektrolytfolie aus dem

Folienkonzept verglichen (Abbildung 5.4). Die Messungen erfolgten bei identischer Gasatmosphäre.

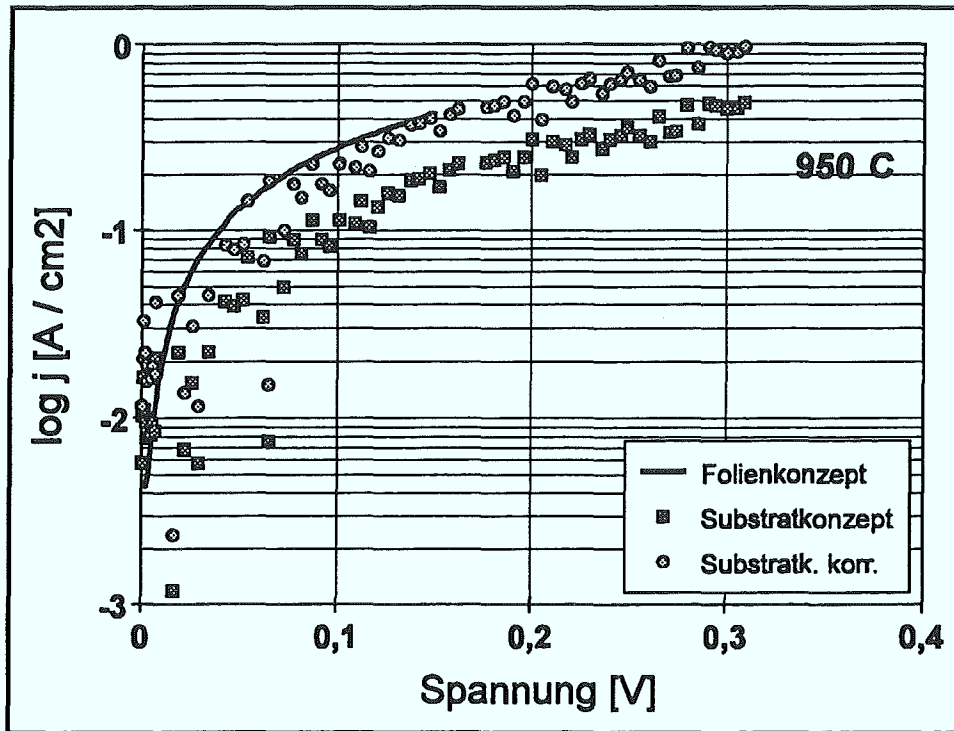


Diagramm 5.4: Vergleich der Ionenstromdichte eines porösen Dünnschichtelektrolyten mit einer Elektrolytfolie aus dem Folienkonzept [HOL 94]

Die Ionenstromdichte des Dünnschichtelektrolyten (Substratkonzept) liegt über dem gesamten Spannungsbereich deutlich unterhalb der Vergleichswerte der Elektrolytfolie (Folienkonzept). Das Gefüge der hier charakterisierten Schicht wurde schon in Abbildung 5.4 dargestellt. Sie hatte eine offene Porosität von 35 bis 40 Vol. %, die für die starke Streuung der Meßwerte verantwortlich war.

Diese hohe offene Porosität hat eine deutliche Verringerung des effektiv genutzten Probenquerschnittes zur Folge. Die Meßwerte mußten daher unterhalb von denen der dichten Elektrolytfolien liegen. Eine homogene Porosität von 35 bis 40 Vol. % bewirkt eine Querschnittsverringerng von 50 bis 55 %. Bei gleicher Ionenstromdichte wäre der Meßwert damit um den Faktor 2 bis 2,2 niedriger. In der dritten Meßkurve (Substratkonzept, korrigiert) sind die mit dem Faktor 2 multiplizierten Werte der ersten Kurve dargestellt. Die

gute Übereinstimmung der so 'korrigierten' Meßwerte mit denen der Elektrolytfolie zeigte deutlich den Einfluß der Porosität auf die Ionenstromdichte der Elektrolytschicht.

Bei den elektrophoretisch hergestellten, dichten Elektrolytschichten war die Ionenstromdichte mit der der Elektrolytfolie vergleichbar [KLO 94].

5.2.2 ELEKTRISCHE KENNDATEN DES SCHICHT-SUBSTRAT-VERBUNDES

Die Ermittlung der elektrischen Kenndaten der Schicht-Substrat-Verbunde war vor allem für die Charakterisierung der Grenzflächeneigenschaften zwischen Elektrolytschicht und Anodensubstrat interessant. Außerdem dienten sie zum Vergleich der verschiedenen SOFC-Konzepte.

Leckagen in der Abdichtung der beiden Gasräume führten bei den Messungen der elektrischen Kennlinien häufig zu einer deutlichen Verringerung der Zellspannung aufgrund von Änderungen der Sauerstoffpartialdrücke und damit zu einer Erniedrigung der Leistungsfähigkeit der Proben.

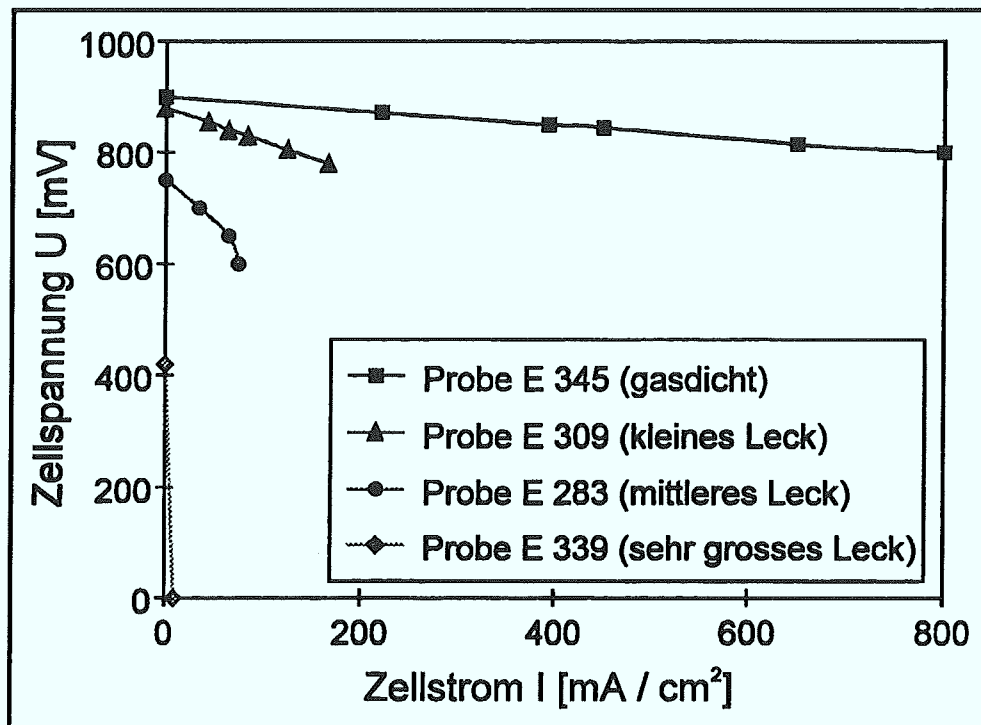


Diagramm 5.5: Einfluß von Gasleckagen auf die Strom-Spannungs-Kennlinien von Schicht-Substrat-Verbunden

Im Diagramm 5.5 ist der Einfluß von Gasleckagen auf die Strom-Spannungs-Kennlinien von Schicht-Substrat-Verbunden dargestellt. Mit zunehmender Leckgröße sinkt die offene Zellspannung U_{ocv} deutlich ab. Bei elektrischer Belastung mit einem Zellstrom geht die Zellspannung bei den Proben mit zunehmender Gasundichtigkeit überproportional stark zurück. Die Leistungsfähigkeit der Zellen (Zellspannung $\times$ Zellstrom) nimmt erheblich ab. Die Charakterisierung der Grenzflächeneigenschaften von Schicht-Substrat-Verbunden über die elektrischen Kenndaten war daher, auch schon bei kleinen Leakage, nicht mehr aussagekräftig.

Zur Messung der elektrischen Kenndaten wurden zehn Anodensubstraten aus der selben Charge der Serie NZ-25 unter identischen Bedingungen elektrophoretisch mit einem Dünnschichtelektrolyten beschichtet. Diese Anodensubstrate wurden mit dem Coat-Mix-Verfahren hergestellt. In den Strom-Spannungs-Kennlinien traten zwischen diesen Proben deutliche Schwankungen der Meßwerte auf. Die Ursache hierfür waren im wesentlichen Gasundichtigkeiten in der Abdichtung der nicht ganz ebenen Proben. Aber auch geringfügige Unterschiede in der Anodenmikrostruktur und Defekte in den Schichten konnten nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Bei Anzeichen von Gasleckagen wurden die Messungen direkt abgebrochen.

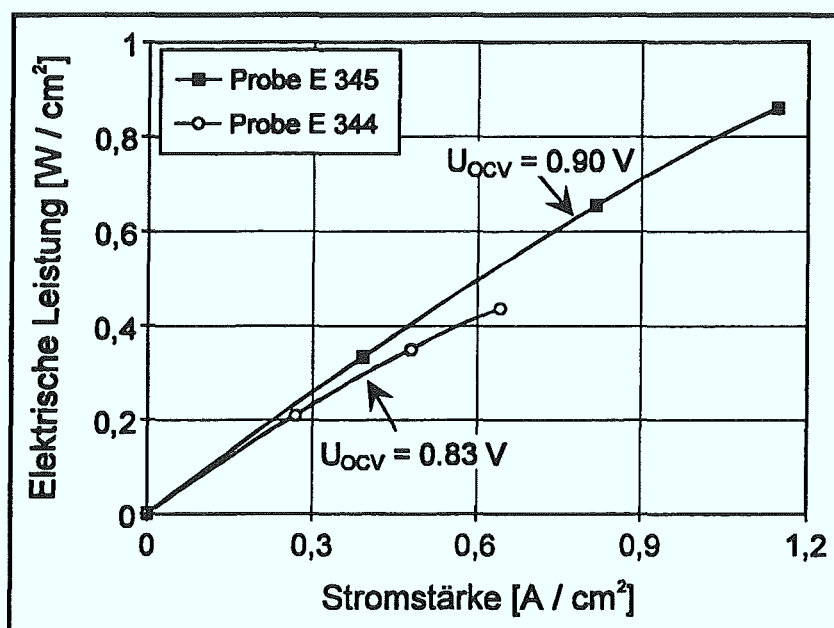


Diagramm 5.6: Kennlinien von zwei gasdichten Schicht-Substrat-Verbunden [KLO 95]

($p(\text{Ar}) = 0.78 \text{ bar}$, $p(\text{H}_2) = 0.19 \text{ bar}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.03 \text{ bar}$)

Im Diagramm 5.6 sind die elektrischen Kennlinien der besten und der schlechtesten Proben aus dieser Serie dargestellt. Die Kennlinie der Probe E 345 erreichte 1.147 A/cm^2 bei einer Überspannung an der Anode von 0.15 V . Die Kennlinie der Probe E 344 zeigt bei gleicher Belastung geringere elektrische Leistungen. Sie brach bei einer Überspannung oberhalb von 150 mV ab. Als Ursache hierfür wurde die partielle Oxidation des Anodensubstrats bei weiter steigender Überspannung identifiziert. Bei den Stromdichten traten erhebliche Diffusionsüberspannungen beim Abtransport des auf der Anodenseite gebildeten Wassers auf. Die folgende Anreicherung des Wassers konnte so lokal zu einer Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks und zur Überschreitung des Oxidationspotentials von Nickel in der Anode führen.

Beide Proben waren gasdicht und zeigten nach einer ca. zweistündigen Einlaufphase für die nächsten 10 Stunden keine Alterung (Belastung: 100 mA/cm^2). Die Messungen wurden danach abgebrochen.

Für eine aussagekräftige, umfassende Charakterisierung der Grenzflächen zwischen Elektrolyt und Anodensubstrat wären sehr große Serien identisch hergestellter Proben vonnöten. Aufgrund der nicht abgeschlossenen Entwicklungsarbeiten an den Anoden waren aber in der Regel nur kleine Chargen von maximal 20 weitgehend identischen Substraten erhältlich. Diese waren dann meist auch noch unzureichend charakterisiert.

Die Impedanzspektroskopie [MAC 87], eine Methode zur Untersuchung von Grenzflächen- und Volumeneigenschaften von Werkstoffen und Werkstoffverbunden, beruht auf der Messung von komplexen Widerständen bei definierten Wechselströmen. Ihre Anwendung auf Schicht-Substrat-Verbunde ist allerdings erst sinnvoll, wenn umfassend charakterisierte und standardisierte Anodensubstrate zur Verfügung stehen. Erste Messungen erbrachten keine quantifizierbaren Aussagen. Der Übergangswiderstand zwischen Schicht und Substrat wurde allerdings als überraschend niedrig beschrieben [HAA 94].

6 DISKUSION DER ERGEBNISSE UND BEWERTUNG

Im folgenden werden die Entwicklungsarbeiten zur elektrophoretischen Beschichtung und die Ergebnisse der Charakterisierung des Elektrolytschicht-Anodensubstrat-Verbundes zusammengestellt und bezüglich der Aufgabenstellung diskutiert. Das Entwicklungs- und Anwendungspotential der elektrophoretischen Abscheidung wird aus heutiger Sicht kurz dargestellt.

6.1 STAND DER ENTWICKLUNG

Bei der Beschreibung des Entwicklungsstandes sind sowohl das Beschichtungsverfahren in Hinblick auf seine Anwendung, als auch die funktionellen Eigenschaften der so hergestellten Elektrolytschichten zu berücksichtigen.

6.1.1 BESCHICHTUNGSVERFAHREN

Die Grundlage für die elektrophoretische Abscheidung stellen elektrostatisch stabilisierte Pulversuspensionen dar. Der derzeitige Stand der Entwicklung ist für die hier verwendete Elektrophoresesuspension EPD-1 sehr kritisch zu beurteilen. Die Anforderungen an Stabilität gegenüber Sedimentation, Packungsdichte in den abgeschiedenen Schichten und Sinteraktivität der Partikel konnten durch die gezielte Kombination der bekannten Verfahrenstechniken der Kalzinierung, Dispergierung und Additivierung des Ausgangspulvers eingestellt werden. Die Sedimentation von 60 bis 80 Gew. % des eingesetzten Pulvers bei der Vorsedimentation ist allerdings im Hinblick auf eine technische Anwendung des Verfahrens nicht akzeptabel, obwohl das Sediment wiederverwendet werden kann. Aufgrund des geringen Feststoffgehaltes sind die Partikelabstände deutlich größer als die Reichweite der repulsiven Kräfte auf die Partikel. Die Gravitation führt daher trotz hoher Oberflächenladungen zur Sedimentation. Für die Verbesserung der Stabilität der Suspension besteht daher noch ein erheblicher Entwicklungs- und Optimierungsbedarf.

Die Fertigung großflächige Anodensubstrate (100x100 cm² und mehr) ist mit zwei verschiedenen Herstellungsverfahren (Coat-Mix und Tape Casting) generell möglich. Für eine Optimierung ihrer Anodenfunktion in der SOFC konnte eine Modellvorstellung für eine Mikrostruktur erarbeitet und angewendet werden. Sie führte zu elektrischen Leistungsdichten mit Spitzenwerten von über 1 A/cm² bei einer Zellspannung von 750 mV. Die

Reproduzierbarkeit der Mikrostruktur und des Gefüges sowie der Porenstruktur und Porenverteilung an den zu beschichtenden Oberflächen, konnte allerdings aufgrund der fortschreitenden Substratentwicklung von Charge zu Charge nicht gewährleistet werden.

Die elektrophoretische Beschichtung selbst stellt eine neue Entwicklung für die Herstellung von Dünnschichtelektrolyten dar [HRU 94]. Durch die Homogenisierung der elektrischen Felder konnten Elektrophoresezellen entwickelt werden, die die Anwendung dieses Beschichtungsverfahrens auch für großflächige Substrate ermöglicht. Die wichtigsten Parameter der Verfahrenssteuerung lassen sich gut theoretisch beschreiben. Die Infiltration und Abscheidung der Pulverpartikel aus der Suspension in die Substratoberfläche und damit der Aufbau der Beschichtung sind bisher nicht befriedigend aufgeklärt. Es wurde eine erste Vorstellung entwickelt, die die beobachteten Phänomene beschreibt, umfangreiche Versuchreihen zu ihrer Überprüfung stehen aber noch aus. Ohne eine große Anzahl von gut charakterisierten Substraten mit definierten Oberflächenstrukturen ist diese Untersuchung allerdings sinnlos. Die statistischen Schwankungen würden die interessanten Effekte überlagern und zu unspezifischen oder gar falschen Ergebnissen führen.

Die lokalen Defekte in den Schichten durch Staub und Verunreinigungen stellen allerdings ein deutliches Problem dar. Vor allem bei großen Flächen sind sie der begrenzende Faktor für die Minstdicke der Elektrolytschichten von 20 bis 30 μm . Die Durchführung der Suspensionsherstellung in geschlossenen Systemen bzw. der Beschichtung unter Reinraumbedingungen sollte hier zu deutlichen Verbesserungen führen. Aber auch mit den derzeitigen Problemen zeigt die elektrophoretische Beschichtung bei entsprechender Weiterentwicklung schon ein großes Potential für die Herstellung von dünnen Elektrolytschichten.

Die Trocknungsgeschwindigkeit der abgeschiedenen Schichten läßt sich in der neu entwickelten Apparatur über den Ethanolgehalt in der Atmosphäre so steuern, daß die Trocknung als unkritisch zu betrachten ist. Die Anpassung des Trocknungsprozesses auf neue, deutlich unterschiedliche Proben kann sehr schnell und unproblematisch erfolgen.

Die Schwindungsanpassung von Schicht und Substrat, durch die Vorsinterung der Anodensubstrate, war der wichtigste Entwicklungsschritt für die Herstellung der Schicht-Substrat-Verbunde. Ohne sie wäre eine Vermeidung der Rißbildung oder Verformung beim 'Cofiring' nicht möglich gewesen. Für jede neue Substratsérie ist allerdings eine erneute Parameteranpassung notwendig. Die Reproduzierbarkeit der Anodensubstrate von Charge zu

Charge ist allerdings die Grundvoraussetzung für eine Anwendung auf großflächige Proben oder hohe Stückzahlen. Auch für die Herstellung anderer Werkstoffverbunde kann dieser Entwicklungsansatz neue Alternativen aufzeigen.

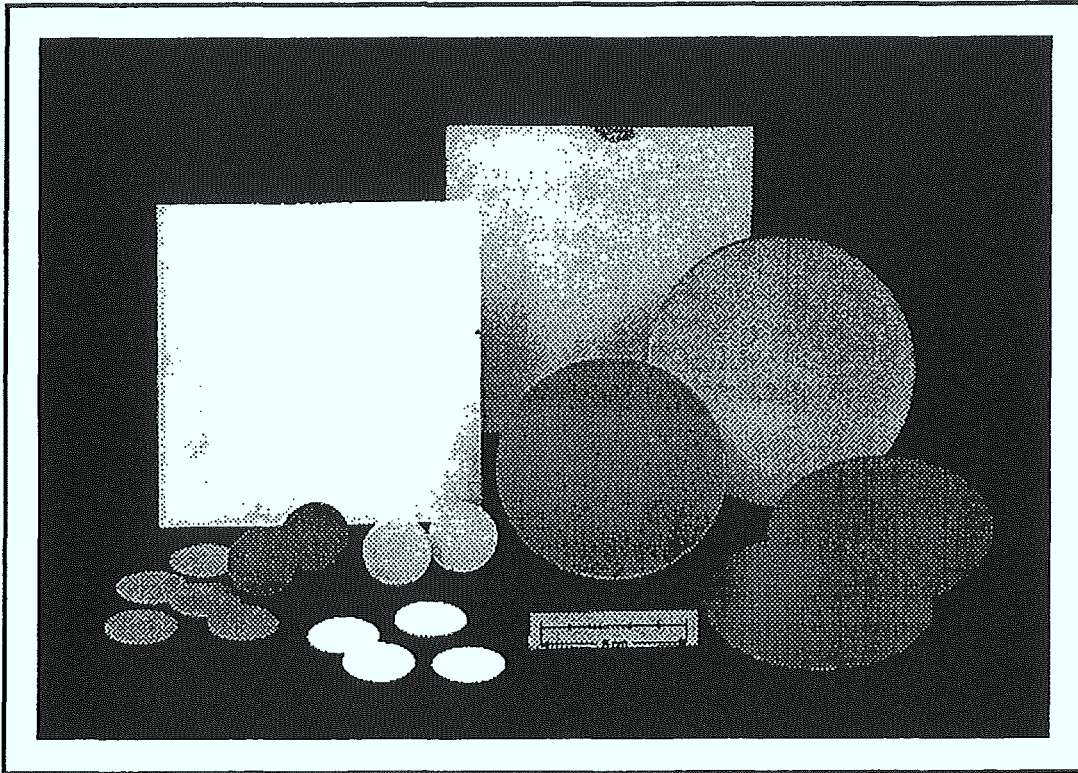


Abbildung 6.1: Beschichtete, unbeschichtete und gesinterte Anodensubstrate

Den Ansatzpunkt für diese Verfahrensentwicklung lieferten Ishihara et al. [ISH 91]. Gegenüber dem dort beschriebenen Verfahren konnten eine Reihe von Verbesserungen in die Tat umgesetzt werden. So wurde durch die Anpassung der Elektrophoreseapparaturen und -parameter die Beschichtung von elektrisch nicht leitenden Substraten ermöglicht [HRU 95a]. Auf die mehrfache Beschichtung mit Sinterung konnte durch das 'Cofiring' und die Schwindungsanpassung verzichtet werden. Einige Verfahrensschritte konnten so eingespart oder vereinfacht werden. Die neue Verfahrensentwicklung stellt daher eine erhebliche Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik von 1991 dar [HRU 95b].

6.1.2 FUNKTIONELLE EIGENSCHAFTEN DER ELEKTROLYTSCHICHT

Für die funktionellen Eigenschaften des Elektrolyten sind das Gefüge und die Mikrostruktur in der Schicht und in der Grenzfläche zum Anodensubstrat ausschlaggebend. Die abgeschiedenen Pulverpartikel waren im grünen Zustand dicht und homogen gepackt. Nach der Sinterung erhielt man ein homogenes Gefüge mit einer engen Korngrößenverteilung und einem mittleren Durchmesser von 1 bis 3 μm . Es war nur noch eine sehr geringe, geschlossene Porosität innerhalb der Schichten zu beobachten. An der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Anodensubstrat wurde eine gute Kontaktierung durch eine Verzahnung der beiden Komponenten beobachtet. Biegebruchversuche, mit denen die Haftung der Schichten auf den Substraten charakterisiert wurden, bestätigten diese Beobachtung.

Durch Analysen der Kristallstruktur der Elektrolytschichten mittels Röntgenbeugung wurden phasenreine, kubische Gitterstrukturen für das verwendete Yttrium stabilisierte Zirkoniumdioxid nachgewiesen. Gefüge, Mikro- und Kristallstruktur der Elektrolytschichten entsprachen damit den Charakteristika der für das Folienkonzept der SOFC verwendeten Elektrolytfolien der Firmen Cerafol oder Siemens [JAN 92].

Die Gasdichtigkeit der Elektrolytschichten wurde durch He-Lecktests der Schicht-Substrat-Verbunde charakterisiert. Die Weiterentwicklung des Beschichtungsverfahrens ermöglichte schließlich, durch die Parameteroptimierung der Elektrophorese und die Anpassung der Substratschwindung, die reproduzierbare Herstellung gasdichter Elektrolyte. Unbefriedigend war allerdings, das Auftreten von lokalen Defekten in den gesinterten Schichten. Durch optische Untersuchungen konnten Staubpartikel aus der Umgebungsluft, Verunreinigungen in der Suspension und schadhafte Oberflächen der Anodensubstrate als Ursachen identifiziert werden. Für eine aussagekräftige Bewertung dieser Defekte ist eine umfangreiche statistische Zusammenstellung von He-Lecktest-Daten mit den zugehörigen optischen Analysen der Elektrolytschichtoberflächen, Schichtdicken und Defekthäufigkeiten von mindestens 20 identischen Proben notwendig. Durch den Mangel an standardisierten Anodensubstraten war die Herstellung von ausreichend vielen Proben unter identischen Bedingungen nicht möglich, so daß diese Statistik nicht erstellt werden konnte. Die Mindestschichtdicke für die Elektrolytschichten wurde daher, bei den derzeitigen Abscheidebedingungen, nur auf 20 bis 30 μm abgeschätzt. Eine Bewertung der Defektursachen im Hinblick auf die Gasdichtigkeit war nicht möglich.

Die Ionenleitfähigkeit der Elektrolytschichten ist für die Anwendung in der SOFC von besonderer Bedeutung. Die Charakterisierung der thermisch aktivierten Ionenleitung der Dünnschichtelektrolyten ergab Meßwerte, die sehr gut mit Literaturdaten übereinstimmten und so die Kristallstrukturanalysen bestätigten. Während die Ionenleitfähigkeit von dem Gefüge, insbesondere von der Porosität, der Elektrolytschichten nicht beeinflusst wurde, konnten bei Messungen der Ionenstromdichten erhebliche Unterschiede zu Vergleichsproben beobachtet werden. Die Porosität der Proben hat über die Verringerung des effektiven Probenquerschnitts einen direkten Einfluß auf die Ionenstromdichte und damit auch auf die elektrische Leistungsfähigkeit der Verbunde. Ein Einfluß der Korngröße und der Schichtdicke der Elektrolyten auf die Ionenleitfähigkeit und Ionenstromdichte wurde bisher nicht untersucht. Bei sehr kleinen Korngrößen ($\ll 1 \mu\text{m}$) findet der Ionentransport überwiegend in den Korngrenzen der Schichten statt. Aufgrund der dort vorherrschenden Verzerrungen des Kristallgitters ist mit geringeren Aktivierungsenergien und höheren Ionenbeweglichkeiten zu rechnen. Ein ähnlicher Effekt könnte auch bei geringen Schichtdicken auftreten, wenn die Dicke in derselben Größenordnung wie die Korngröße liegt.

Bei den Messungen der elektrischen Kenndaten der Elektrolytschicht-Anodensubstrat-Verbunde traten erhebliche Probleme auf, die eine umfangreiche und aussagekräftige Charakterisierung der Einflüsse des Elektrolytgefüges auf die Elektrochemie verhinderten. Ein wesentliches Problem waren Gasleckagen, die durch Defekte in den Elektrolytschichten oder eine schlechte Abdichtung von unebenen Proben verursacht wurden und Zellspannungen stark verringerten. Durch eine Änderung des Meßaufbaus und eine sorgfältige Probenauswahl ließe sich dieses vermeiden. Ein wesentlich größeres Problem stellten die Anodensubstrate dar. Aufgrund von deutlichen Qualitätsschwankungen von Charge zu Charge und sogar von Probe zu Probe waren vergleichende Meßreihen nicht möglich oder nicht aussagekräftig. Selbst Impedanzuntersuchungen brachten dabei keine sinnvollen Ergebnisse.

6.2 ENTWICKLUNGSPOTENTIAL

Die Verfahrenssteuerung, die Einsatzbedingungen und damit auch das Anwendungspotential der elektrophoretischen Abscheidung als Beschichtungsverfahren kann durch die gezielte zukünftige Weiterentwicklung ausgebaut und verbessert werden.

Mit der Annahme, daß die Partikel in der Elektrophoresesuspension eine enge Partikelgrößenverteilung und eine homogene Oberflächenbelegung mit Additiv aufweisen, kann in guter Näherung jedem Partikel eine bestimmte elektrische Ladung zugeordnet werden. Für die Beschichtung bedeutet daher eine definierte Schichtdicke ($\sim$ definierte Oberflächenbelegung m_0/A) einen definierten Ladungstransport pro Fläche $Q_{B(0)}/A$. Die Verwendung der elektrischen Stromstärke I und der Beschichtungszeit t_b zur Steuerung der Abscheidung würde die Verfahrensführung daher deutlich vereinfachen. Die Stromstärke muß hierzu durch eine automatische Nachregelung der Abscheidespannung U_0 während der Beschichtung konstant gehalten werden. Die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Beschichtungszeit würde damit einen linearen Verlauf annehmen und den Einfluß der Substratdicke auf die Abscheidung vollständig unterdrücken. Diese Umstellung der Verfahrenssteuerung erfordert die Entwicklung eines neuen Steuergeräts mit Stromregelung und eine entsprechende Verfahrensanpassung. Aufgrund dieser direkten Steuerung der abgeschiedenen Partikelmenge würde die Notwendigkeit für Suspensionen mit geringem Feststoffgehalt entfallen.

Einen weiteren zukünftigen Entwicklungsschwerpunkt könnte die Verringerung der Mindestschichtdicke auf unter $10\ \mu\text{m}$ darstellen. Sie erscheint nur in der Kombination mit der neuen Verfahrenssteuerung sinnvoll, da sie über die Stromstärke und die Beschichtungszeit eine direkte, lineare Kontrolle dieser geringen Schichtdicken ermöglicht. Da sich Verunreinigungen und Staubpartikel auf den Oberflächen der Anodensubstrate für die Gasdichtigkeit als begrenzende Faktoren erwiesen haben, sind Staubfreiheit, Sauberkeit und Ebenheit der Substratoberflächen sowie eine feine Mikrostruktur im oberflächennahen Bereich unabdingbare Anforderungen an die Trägersubstrate.

Die Verringerung der Schichtdicke in den Submikrometerbereich hinein stellt allerdings erheblich größere Anforderungen an das gesamte Beschichtungsverfahren, da für eine homogene Beschichtung der mittlere Partikelradius d_{50} in der Suspension deutlich kleiner als die angestrebte Schichtdicke sein muß. Es kommen daher nur Suspensionen aus Partikeln mit einer Größe unterhalb von $100\ \text{nm}$ in Frage. Für diese Suspensionen muß ein völlig neuer Entwicklungsweg beschritten werden. Da eine Redispergierung von Partikeln mit einem Durchmesser im Nanometerbereich mit konventionellen Methoden nicht möglich ist, müssen die Partikel in der Suspension, z. B. über Sole, hergestellt werden. Außerdem gelten für diese extrem dünnen Schichten deutlich erhöhte Anforderungen an die Verfahrenssteuerung, die

Sauberkeit und Ebenheit der Substratoberflächen gegenüber Schichten im Mikrometerbereich.

Eine Umstellung der elektrophoretischen Beschichtung auf die Verwendung von wässrigen Suspensionen würde die technische und industrielle Anwendung aus Kosten- und Umweltschutzgründen deutlich erleichtern. Problematisch ist hierbei die Elektrolyse des Wassers und die damit verbundene Gasblasenbildung in den Suspensionen. Sie erfordert ein neues Konzept für die Abscheidung um die Gasblasen von der sich bildenden Schicht fernzuhalten. Außerdem müssen wegen der Knallgasentwicklung entsprechende Sicherheitsmaßnahmen berücksichtigt werden.

Die elektrophoretische Beschichtung ist in ihrer Anwendung nicht nur auf die SOFC in Substratbauweise für verschiedene Temperaturbereiche und Werkstoffkombinationen beschränkt. Die Anwendbarkeit dieses Abscheidungsverfahrens konnte auch für verschiedene andere Pulverwerkstoffe, von nanokristalliner Keramik bis zu Hartmetallen, demonstriert werden [STO 93]. Anwendungen von gasdichten bzw. definiert porösen Schichten für die technische Gastrennung, die Mikro- und Ultrafiltration sowie für Heißgasfilter oder thermische bzw. mechanische Schutzschichten auf Formkörpern sind daher ebenfalls denkbar.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Die elektrophoretische Beschichtung wurde als neues Verfahren zur Herstellung von dünnen, gasdichten Elektrolytschichten für die Feststoffelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) im Rahmen des KFA-Substratkonzeptes entwickelt. Diese Entwicklung beinhaltete alle Verfahrensschritte von den Ausgangspulvern bis zum leistungsfähigen Elektrolytschicht-Anodensubstrat-Verbund:

1. Entwicklung und Herstellung der Anodensubstrate
2. Entwicklung und Optimierung der Elektrophoresesuspension
3. Aufbau der Elektrophoresezellen
4. Beschichtung der Anodensubstrate
5. Trocknung der abgeschiedenen Schichten
6. 'Cofiring' des Schicht-Substrat-Verbundes

Für die Anodensubstrate wurde im Hinblick auf die Anforderungen durch die SOFC eine Modellvorstellung für eine optimierte Mikrostruktur erarbeitet und experimentell bestätigt. Die Verfahrensführung bei der Herstellung und die Vorbehandlung der Ausgangspulver ist für die Einstellung der Mikrostruktur und damit für die elektrische Leitfähigkeit, die Porosität, das Schwindungsverhalten beim 'Cofiring' und die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Substrate in der SOFC ausschlaggebend. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf verschiedenste Herstellungsverfahren für die Anodensubstrate konnte nachgewiesen werden.

Durch die Vorbehandlung des Ausgangspulvers, die Dispergierung und die Wahl der Trägerflüssigkeit und der organischen Zusätze wird die Stabilität der Elektrophoresesuspension gegenüber Sedimentation und die Oberflächenladung der Partikel definiert. Diese beiden Größen charakterisieren die Qualität der Suspension für die Anwendung bei der elektrophoretischen Abscheidung.

Bei der Entwicklung und dem Aufbau der Elektrophoresezellen erwies sich die Homogenität des elektrischen Feldes als kritische Größe für die elektrophoretische Abscheidung homogener Schichten. Daher wurde für die Feldhomogenisierung eine Maskentechnik entwickelt. Durch die Weiterentwicklung der Elektrophoresesuspensionen und -zellen wurde

die Abscheidung mit der Schwerkraft ermöglicht. Da hierdurch z. B. Halterungen für die Substrate entfallen, stellt dies eine deutliche Vereinfachung der Verfahrenstechnik dar.

Die theoretischen Zusammenhänge der erzielten Schichtdicke mit den wichtigsten Verfahrensparametern wurden abgeleitet und experimentell bestätigt. Lokale Defekte, die durch Verunreinigungen hervorgerufen werden, begrenzen allerdings die Minstdicke von reproduzierbar gasdichten Elektrolytschichten auf 20 bis 30 μm .

Auftretende Trocknungsprobleme wurden durch den Aufbau einer neuen Trocknungsapparatur gelöst. In der kontrollierten Gasatmosphäre können großflächige Proben (135x135 mm²) innerhalb von drei Tagen rißfrei getrocknet werden.

Die Sinterung des Elektrolytschicht-Anodensubstrat-Verbundes erfolgte in einem 'Cofiring'-Schritt. Durch die erfolgreiche Anpassung der Sinterschwindung von Schicht und Substrat können selbst große Verbunde (100x100 mm²) ohne Risse oder Verformungen hergestellt werden. Für Proben mit 250x250 mm² ist die Schwindungsanpassung derzeit in der Versuchsphase. Eine weitere Vergrößerung der Probengeometrie auf ca. 500x500 mm² in den nächsten Jahren ist im Gespräch. Besonders diese Entwicklung kann auf andere Beschichtungsverfahren oder Verbundentwicklungen übertragen werden.

Das Gefüge, die Mikrostruktur und die Ionenleitfähigkeit der elektrophoretisch hergestellten Dünnschichtelektrolyten sind mit den Eigenschaften der kommerziellen Elektrolytfolien vergleichbar. Gasleckagen und Schwankungen in der Mikrostruktur der Anodensubstrate verzerrten die Meßwerte so sehr, daß die Charakterisierung der elektrischen Kenndaten äußerst problematisch und wenig aussagekräftig war.

Insgesamt stellt sich die elektrophoretische Beschichtung als neues Verfahren mit großem Anwendungspotential für die Herstellung von dünnen Schichten und Schicht-Substrat-Verbunden dar. Gegenüber dem bisherigen Stand der Technik [ISH 91] ist es eine deutliche Verbesserung, da durch einige Vereinfachungen und Neuentwicklungen Energie, Zeit und Kosten eingespart werden können. Diese Neuerungen wurden in drei Anmeldungen zum Patent [HRU 94, HRU 95a, HRU 95b] eingereicht.

8 Literaturverzeichnis

- ALA 94 J.-A. ALARY, F. GUGLIERMOTTE, J.-P. ISNARD
„Procédé de fabrication d'une membrane semi-permeable sur un support conducteur poreux par électrophorese“
Europäisches Patent 0 388 330 B1, 12. Januar 94
- AND 69 J.M. ANDREWS, A.H. COLLINS, D.C. CORNISH, J. DRACASS
„The forming of ceramic bodies by elektrophoretic deposition“
Proc. Brit. Ceram. Soc. 12, S. 211-229, 1969
- BAA 93 F.H. BAADER, TH.J. GRAULE, L.J. GAUKLER
„Hochkonzentrierte Schlicker: Erklärung einiger Verhaltensmerkmale Anhand der DLVO-Theorie“
DKG-Jahrestagung Weimar, 6.-8. Oktober, 1993
- BAR 92 B. BARP, R. DIETHELM, K. HONGGER
„Brennstoffzellen für Wärme-Kraft-Kopplung“
Sonderdruck Nr. 1278, gwa 12/92, 72. Jahrgang, Dezember 1992
- BEC 95 J.S. BECKER, W. KRUMPEN
Analysebericht 236/95, Zentralabteilung für Chemische Analysen, 30. März 1995
- BER 48 A.S. BERKMAN
Tr. Keram. Inst. 20, S. 6, 1948
- BER 81 „Aufbau der Materie“
Bergmann Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik
Band IV, Teil 1, S. 433 ff, 2. Auflage, 1981
- BER 87 „Elektrokinetische Erscheinungen“
Bergmann Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik
Band II, 7. Auflage, S. 111-112, Walter de Gruyter Berlin Neu York, 1987
- BIN 90 J.G.P. BINNER
„Advanced Ceramic Processing and Technology“
Noyes Publikations, Park Ridge New Jersey, USA, S. 255-283, 1990
- BLA 95 H. BLAß
persönliche Mitteilung, Februar 1995
- BOE 39 J.H. DE BOER, H.C. HAMAKER, E.J.W. VERWEY
„Electrodeposition of a thin layer of powdered substances“
Rec. Trav. Chem. 58, S. 662-665, 1939
- BOI 95 J. BOIKO
Tätigkeitsbericht für Oktober 1994 - Januar 1995, interner Bericht, Februar 1995
-

- BOS 89 U. BOSSEL
„Solid Oxide Fuel Cells“
Proc. of the Workshop on Math. Mod. of Natural Gas Fuelled SOFC & Systems,
2.-6.7.1989, Charmey/Ch, S. 9 ff.
- BOS 92 U.G. BOSSEL
„Facts & Figures“
Swiss Federal Office of Energy, Berne, April 1992
- DIA 95 F. Dias
„Das Coat-Mix-Verfahren“
Fachgruppe Werkstofffragen SOFC, interner KFA-Bericht, 26. Januar 1995
- EGE 55 K.A. EGERER, G. LANDSBERG
„Elektrophorese und Elektrosedimentation in nichtwässrigen Suspensionen“
Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 59, Nr. 3, S. 207.222, 1955
- EPR 94 „Solid-State Fuel Cells“
ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUT EPRI, EPRI Journal, März 1994
- FAL 73 J. FALLY, C. LASNE, Y. LECARS, P. MARGOTIN
„Study of a beta-alumina electrolyte for sodium-sulfur battery“
J. Electr.-chem. Soc. 120, S. 1296- 1298, 1973
- GAJ 95 W. GAJEWSKI
„Die Brennstoffzelle - ein wiederentdecktes Prinzip der Stromerzeugung“
Spektrum der Wissenschaft, Juli 7/95, S. 88-92, Juli 1995
- GME 58 „Zirkonium(IV)-Oxid“
Gmelin, Band 42, Zr, 8. Auflage, S. 215ff, 1958
- GME 66 „Nickel(II)-Oxid“
Gmelin, Band 57, Ni B2, 8. Auflage, S. 396ff, 1966
- GME 67 „Nickel“
Gmelin, Band 57, Ni A1.1, 8. Auflage, S. 206ff, 1967
- GRA 93 T.J. GRAULE, P.C. HIDBER, F. BAADER, L.J. GAUCKLER
„Einfluß der Struktur organischer Verflüssiger auf die Stabilität elektrostatisch
stabilisierter Schlicker“
DKG-Jahrestagung Weimar, 6.-8. Oktober, 1993
- GUT 64 C.P. GUTIERREZ, J.R. MOSLEY
Encyclopaedia of Electrochemistry, S. 542-544
Reinhold Publishing Corp., New York, 1964
- HAA 94 L.G.J. DE HAART
Dienstliche Mitteilungen, Institut für Energieverfahrenstechnik (KFA), 1994

- HAA 95 L.G.J. DE HAART
„Impedanzspektroskopische Untersuchungen von elektrokeramischen Materialien“
26. IFF-Ferienkurs, Elektrokeramische Materialien
Forschungszentrum Jülich GmbH (KFA), 6.-17. März 1995
- HAM 49 H.C. HAMAKER
„Formation of a deposit by electrophoresis“
Trans. Faraday Soc. 36, S. 287-295, 1949
- HAR 90 F. HARBACH, R. NEFF, H. NIENBURG, L. WEILER
„Zuverlässige keramische Bauteile aus kolloiden Suspensionen“
DKG 67, No. 4, 1990
- HEI 89 M. HEIN, G. MÜLLER, H. PIEL, L. PONTO, M. BECKS, U. KLEIN, M. PEINIGER
„Electrophoretic deposition of textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ films on silver substrates“
J. Appl. Phys. 66, No. 12, S. 5940-5943, 15. Dezember 1989
- HEI 90 M. HEIN, S. KRAUT, E. MAHNER, G. MÜLLER, D. OPIE, H. PIEL, L. PONTO, D. WEHLER, M. BECKS, U. KLEIN, M. PEINIGER
„Electromagnetic Properties of Electrophoretic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ “
Journal of Superconductivity 3, No. 3, 1990
- HEL 1879 H. HELMHOLTZ
„Studien über elektrische Grenzschichten“
Ann. Phys. Chem. 7, S. 337-382, 1879
- HER 40 HERMANN
Trans. Faraday Soc. 36, S. 133, 1940
- HOL 94 H. HOLZBRECHER, U. BREUER, J.S. BECKER
Analysebericht 439/94, Zentralabteilung für Chemische Analysen, 5. Dez. 1994
- HRU 94 M. HRUSCHKA, W. MALLÉNER
„Verfahren zur Herstellung von dünnen ($< 100 \mu\text{m}$) Festelektrolytschichten“
KFA-Anmeldung: Deutsche Patentanmeldung P 44 37 105.5-45, 29. Oktober 1994
- HRU 95a M. HRUSCHKA, W. MALLÉNER
„Vorrichtung zur elektrophoretischen Beschichtung von Substraten“
KFA-Anmeldung: Deutsche Patentanmeldung 195 20 458.1, 3. Juni 1995
- HRU 95b M. HRUSCHKA, W. MALLÉNER
„Verfahren zur Herstellung eines Substrat-Schicht-Verbundes mittels elektrophoretischer Abscheidung“
KFA-Anmeldung: Deutsche Patentanmeldung 195 24 750.7, 7. Juli 1995

- ISH 91 T. ISHIHARA, T. KUDO, H. MATSUDA, Y. MIZUHARA, Y. TAKITA
„Elektrophoretic deposition of stabilized zirconia for solid oxide fuel cells“
Proceedings of the third international symposium on Solid Oxide Fuel Cells,
Honolulu, 1991
- JAN 92 H. JANSEN
„Herstellungsverfahren und Eigenschaften von Komponenten für die
Hochtemperaturbrennstoffzelle“
Dissertation 1992, Berichte des Forschungszentrum Jülich; 2763, ISSN 0944-
2952
- KAB 94 H. KABS
„KFA SOFC Programm“
Solid Oxide Fuel Cells, KFA-Statusseminar, 1.12.1994
- KAB 95 H. KABS
„Entwicklungsstand und -aussichten der Brennstoffzelle“
26. IFF-Ferienkurs, Elektrokeramische Materialien
Forschungszentrum Jülich GmbH (KFA), 6.-17. März 1995
- KLO 94 T. KLOIDT
Dienstliche Mitteilung, Institut für Energieverfahrenstechnik (KFA), Dez. 1994
- KLO 95 T. KLOIDT, L.G.J. DE HAART
Meßprotokolle der Proben E344 und E345, Interne KFA-Berichte, 5. April 1995
- KRÜ 92 H.-G. KRÜGER, H. WITTEW
„Elektrophoretische Abscheidung feiner keramischer Pulver für die Formgebung
von SiC“
Bericht zum BMFT-Projekt 03M20727, 16. Oktober 1992
- KRÜ 95 H.G. KRÜGER, H. WITTEW
„Simulationsrechnungen zur Elektrodengestaltung für eine elektrophoretische
Abscheidevorrichtung“
Technische Universität Ilmenau, Abschlußbericht, 24. März 1995
- LI 94 Z. LI
„Schrumpfungsverhalten und Porosität der Ø 100 Proben aus P-AS-20“
Interner KFA-Bericht, 20. Dez. 94
- LI 95 Z. LI
„Entwicklung des Ni-YSZ-Substrates über uniaxiales Pressen“
Fachgruppe Werkstofffragen SOFC, interner Bericht, 3. März 1995
- LID 94 D. R. LIDE
Handbook of Chemistry and Physics
CRC, 74. Edition, 1993- 1994

- LUH 75 H. LUHLEICH, F.J. DIAS, P. PFLAUM, H. NICKEL
„Das Coat-Mix-Verfahren“
KFA-Bericht Jül 1221
- MAC 87 J.R. MACDONALD
„Impedance Spectroscopy“
John Wiley & Sons, New York Chichester Brisbane Toronto Singapore, 1987
- MCL 90 D. S. McLACHLAN, M. BLASZKIEWICZ, R.E. NEWNHAM
„Electrical Resistivity of Composites“
J. Am. Ceram. Soc. 73, No. 8, S. 2187-2203, 1990
- MEL 72 M. MELVIN
„Elektrophoresis“
John Wiley & Sons, Chisester, Akademie-Verlag, Berlin, 1972
- NAS 92 R. NAB, R.L. MEISEL, H. SCHMIDT
„Elektrophoretische Formgebung von α -SiC mit partikulären Sinteradditiven“
DKG Jahrestagung Bayreuth, 4.-7. Okt. 1992
- NET 94 „Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)“ und „Energy and Fuel Cells“
ECN energy innovation, Netherlands Energy Research Foundation ECN, ECN
Fossil Fuels, 1994
- NIC 91 H. NICKEL, F.J. DIAS, K. BACH, W. BEST, W. SIMONIS
„Entwicklung von Heißgasfiltern aus SiC auf der Basis des Coat-Mix-Verfahrens“
2. Symp. Materialforschung 1991, Dresden
- OVE 42 J.T.G. OVERBEEK
Kolloidbeiheft 54, S. 287, 1942
- OVE 46 J.T.G. OVERBEEK
„On Smoluchowski Equation for Elektrophoresis of Colloid Partners“
N. V. Phillips Res. Rep., S. 215, 1946
- REU 1809 F.F. REUSS
„Notice sur un nouvel effet de l'electricite galvanique“
Mem. Soc. Imp. Natr. Moscou 2, S. 327-337, 1809
- RUD 91 A. RUDER, H.P. BUCHKREMER, R. HECKER, D. STÖVER
„Wet Powder Pouring“
Proc. of the 2nd ASM Paris Conference, Paris, 11.-13. Sept. 1991, ASM
European Office Brussels, Sept. 1991
- SCH 90 H. SCHMIDT
„Elektrophoretische Abscheidung von Al_2O_3 aus nichtwäßrigen Suspensionen“
PdN-Ch. 8/39 Jg 1990

- SCH 95 A. SCHIRBACH
„Foliengießen zur Herstellung von Komponenten für die planare Hochtemperatur-Brennstoffzelle“
Fachgruppe Werkstofffragen SOFC, interner KFA-Bericht, 7. April 1995
- SHE 27 S.E. SHEPPARD
„The electrical deposition of rubber“
Trans. Am. Electrochem. Soc. 52, S. 47-82, 1927
- SON 75 H. SONNTAG
Lehrbuch der Kolloidwissenschaften
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1975
- SPU 89 G. SPUR
„Keramikbearbeitung“
Carl Hanser Verlag München Wien, 1989
- STB 95 R.W. STEINBRECH
Analysebericht, Vierpunkt-Biegeversuch an Probe E257, interner KFA-Bericht,
17. März 1995
- STE 24 O. STERN
„Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht“
Zeitschrift für Elektrochemie 30, S. 508-516, 1924
- STL 93 D. STOLTEN, M. KURBJUHN, W. SCHÄFER
„Die Oxidkeramische Brennstoffzelle von Dornier - Aufbau und Herstelltechnik“
DKG-Jahrestagung '93, 6.-8. Oktober 1993, Weimar
- STO 93 W. STOY
„Formgebung und Verdichtung von Pulvern im Submikron-Bereich“
Diplomarbeit RWTH Aachen, Fachbereich Werkstoffkunde, Dezember 1993
- TAN 91 H. TANABE, S. FUKUSHIMA, E. KIMURA
„Process for preparation of thick films by elektrophoresis“
US Patent 5.002.647, 26. März 1991
- TOS TOSOH CORPORATION
„Properties of TOSOH-ZIRCONIA Powder“
Herstellerspezifikationen für die Losnummern: Z802348P, Z801320P, Z803479P
und Z804068P
- VBE 94 F.P.F. VAN BERKEL, F.H. VAN HEUVELN, J.P.P. HUIJSMANS
„Characterisation of solid oxide fuel cell electrodes by impedance spectroscopy
and I-V characteristics“
Solid State Ionics 72, S. 240 - 247, 1994

- VDB 93 H. VANDEN BERG
„Certificate of Analysis“
Baker Chemikalien, Nickel(II) Oxide Green, Product No. 1153, Lot No. C34091,
9. Sept. 1993
- WEI 77 J. WEIGL
„Elektrokinetische Grenzvorgänge“
Verlag Chemie Weinheim, 1977
- WEN 90 H. WENDT, V. PLZAK
„Brennstoffzellen“
VDI-Verlag 1990, Düsseldorf
- WES 92 WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION
„Solid Oxide Fuel Cell power generation of the next decade“
Program - A 1992 Progress Report, Oktober 1992
- WIL 95 R. WILKENHÖNER
Quartalsbericht Januar bis März 1995, interner Bericht, 25. April 1995
- WIT 93 H. WITTWER, H.G. KRÜGER
„Möglichkeiten und Grenzen der elektrophoretischen Formgebung“
DKG Jahrestagung Weimar, S. 36-38, 6.-8. Okt. 1993
- WOL 91 M. WOLSKE
„Oberflächenladung und rheologische Eigenschaften von Aluminiumoxyd-
Suspensionen“
DKG 68, No. 10/11, 1991
- ZER 95 R. ZERVOß
„Optimierung der Betriebsparameter der elektrophoretischen
Komponentenherstellung für die Hochtemperaturbrennstoffzelle“
Diplomarbeit an der Fachhochschule Aachen, Fachbereich Werkstoffkunde,
April 1995

9 Anhang

9.1 Symbole und Abkürzungen

$\tilde{E}$	Elastizitätsmodul
$\overline{\alpha}$	thermischer Ausdehnungskoeffizient
η	dynamische Viskosität
ε	lineare Schwindung
σ	Normalspannung
γ	spezifische Oberflächenenergie
κ	spezifische Leitfähigkeit
ζ	Zetapotential
ε_0	elektrische Feldkonstante ($=8.854 \times 10^{-12} \text{ As/Vm}$)
ε_A	Dielektrizitätszahl des Anodensubstrats
ε_L	Dielektrizitätszahl der Elektrophoresesuspension
ε_s	Dielektrizitätszahl der abgeschiedenen Schicht
η_B	theoretischer Wirkungsgrad der Brennstoffzellen
η_c	thermodynamischer Wirkungsgrad des Carnot'schen Kreisprozesses
ΔE	Mindestfeldstärke für die elektrophoretische Abscheidung
ΔG	freie molare Reaktionsenthalpie
ΔH	Umwandlungsenthalpie
ΔS	Entropieänderung
ΔU	Schwellspannung
ΔU_0	Überspannung
A	Elektrodenfläche
a_0	Ionen- / Partikelradius
A_v	Konstante
'Cofiring'	gemeinsame Sinterung aller Komponenten eines Werkstoffverbundes in einem Sinterlauf
C	Partikelkonzentration in der Suspension

$C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$	Konstanten
C_{Anode}	Sauerstoffpartialdruck an der Anode
C_{Kathode}	Sauerstoffpartialdruck an der Kathode
d	Elektrodenabstand
DTA	Differentialthermoanalyse
D_v	Volumendiffusionskonstante
E	elektrische Feldstärke
e	Elementarladung
$E_{\text{Dispersion}}$	Dispersionsenergie
E_{Eff}	effektiv wirkende elektrische Feldstärke
$E_{\text{elektrostatisch}}$	elektrostatische Abstoßungsenergie
e_i, e_j	Ladung bzw. Gegenladung eines Partikels
$E_{\text{Wechselwirkung}}$	Wechselwirkungsenergie zweier Partikel
F	Faraday-Konstante [= 96487 C/mol]
F_c	Coulombkraft
F_g	Gewichtskraft
F_R	Stoke'sche Reibungskraft
F_{rel}	Relaxationskraft
F_{ret}	Retardationskraft
$g(\lambda)$	Wechselwirkungskonstante
I	elektrische Stromstärke
IEV	Institut für Energieverfahrentechnik (KFA)
IPC	Institut für Physikalische Chemie (KFA)
IWE 1	Institut für Werkstoffe der Energietechnik 1 (KFA) (bis zum 1.7.1993: Institut für Reaktorwerkstoffe IRW)
IWE 2	Institut für Werkstoffe der Energietechnik 2 (KFA) (bis zum 1.7.1993: Institut für angewandte Werkstoffforschung IAW)
k	Boltzmannkonstante
KFA	Forschungszentrum Jülich GmbH
$m, m_{(i)}, m_{(v)}, m_{(D)}$	abgeschiedene Masse
Ni	Nickel
NiO	Nickeloxid

NO_x	Stickstoffoxid mit verschiedenen Sauerstoffgehalten
PAA	Polyacrylsäuren (cp10s und cp12s, BASF).
PEI	Polyethylenimin (Lösung: 50 Gewichts % in H_2O , Aldrich)
Q_{el}	elektrische Ladung
Q	Wärmemenge
R	molare Gaskonstante [= 8.314 J/(mol K)]
r	Radius
$S, S_{(t)}, S_{(w)}, S_{(D)}$	Dicke der abgeschiedenen Elektrophoreseschicht
T	Temperatur
t	Zeit
T_1	Verbrennungstemperatur
T_2	Umgebungstemperatur
t_{B}	Beschichtungszeit
TG	Thermogravimetrie
T_{s}	Schmelztemperatur
u	Teilchenbeweglichkeit / elektrophoretische Mobilität
U_0	Abscheidespannung
U_{A}	Spannungsabfall im Anodensubstrat
$U_{\text{eff}}, U_{\text{L}}$	effektiv wirkende Abscheidespannung, Spannungsabfall in der Suspension
U_{ocv}	offene Zellspannung
U_{s}	Spannungsabfall in der abgeschiedenen Schicht
v	Geschwindigkeit
W	abgegebene Arbeit
Y_2O_3	Yttriumoxid
YSZ, TZ-8Y	8 Molprozent Yttriumoxid (Y_2O_3) dotiertes Zirkoniumdioxid (ZrO_2) (Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid)
z	Ladungszahl
ZCH	Zentralabteilung für chemische Analysen (ZCH)
Zr	Zirkonium
ZrO_2	Zirkoniumdioxid

9.2 Herleitung der Verfahrensparameter

Für die Herleitung der Verfahrensparameter wird die Suspension als vollständig stabilisiert und als zeitlich und räumlich homogen betrachtet. Die Gravitation wird als beeinflussende Kraft vernachlässigt und das elektrische Feld als vollständig homogen angenommen.

Für die Beweglichkeit der Partikel gilt die Debye/Hückel-Gleichung (9.1):

$$u = \frac{\epsilon \cdot \zeta}{6 \cdot \pi \cdot \eta} \quad (9.1)$$

η = Viskosität, ζ = Zetapotential, ϵ = Dielektrizitätskonstante

Die bei der Elektrophorese abgeschiedene Masse lässt sich durch die Hamaker-Gleichung (9.2) beschreiben:

$$m_{(t)} = \int_0^t A \cdot C \cdot u \cdot E \cdot dt \quad (9.2)$$

$m_{(t)}$ = abgeschiedene Masse in der Zeit t , A = Elektrodenfläche, C = Partikelkonzentration der Suspension, E = elektrische Feldstärke, u = elektrophoretische Mobilität

Die elektrophoretische Abscheidung ist in Abbildung 9.1 schematisch dargestellt.

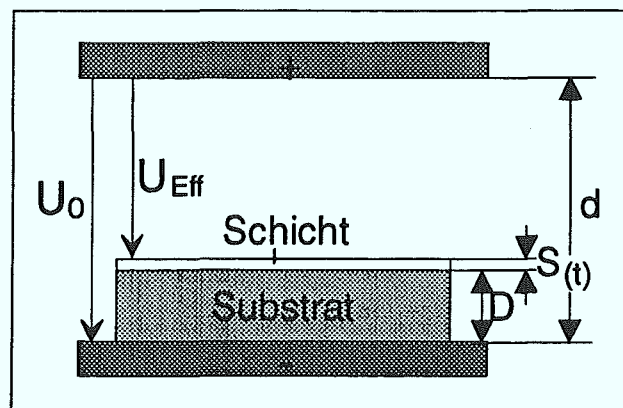


Abbildung 9.1: schematischer Aufbau der elektrophoretischen Abscheidung

Durch Einsetzen der Debye/Hückel-Gleichung (9.1) in die Hamaker-Gleichung (9.2) und eine kleine Umformung (Schichtdicke S direkt proportional zur abgeschiedenen Masse m pro Fläche A) erhält man (2.10):

$$S_{(t)} \sim \frac{m_{(t)}}{A} = \int_0^{t_B} E_{\text{Eff}} \cdot C \cdot \frac{\zeta \cdot \epsilon_L \cdot \epsilon_0}{6 \cdot \pi \cdot \eta} \cdot dt \quad (9.3)$$

m = abgeschiedene Masse, A = Elektrodenfläche, E_{eff} = effektiv wirkende elektrische Feldstärke, ϵ_L = Dielektrizitätszahl der Elektrophoresesuspension, ϵ_s = Dielektrizitätszahl der abgeschiedenen Schicht

ϵ_A = Dielektrizitätszahl des Anodensubstrats, $C \cdot \frac{\zeta \cdot \epsilon_L \cdot \epsilon_0}{6 \cdot \pi \cdot \eta}$ = Konstanten der Suspension

Da das elektrische Feld sowohl durch das Anodensubstrat als auch durch die schon abgeschiedene Schicht abgeschwächt wird, steht hier die effektive Feldstärke E_{eff} . Für ihre Ableitung kann der Elektrophoreseaufbau als Plattenkondensator betrachtet werden. Es gilt dann für die dielektrische Verschiebung Dv :

$$Dv_{\text{Suspension}} = Dv_{\text{Schicht}} = Dv_{\text{Substrat}} \quad (9.4)$$

$$\text{mit } Dv = \epsilon_r \epsilon_0 E \quad \text{und} \quad E = \frac{U}{d} \quad (9.5)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (9.5) in die Gleichung (9.4) erhält man:

$$\epsilon_L \frac{U_{\text{Eff}}}{d - D - S_{(t)}} = \epsilon_A \frac{U_A}{D} = \epsilon_s \frac{U_s}{S_{(t)}} \quad (9.6)$$

$$\text{mit } U_{\text{Eff}} + U_A + U_s = U_0 \quad (9.7)$$

Hieraus folgen dann:

$$U_s = \frac{S_{(t)}}{D} \cdot \frac{\epsilon_A}{\epsilon_s} \cdot U_A \quad (9.8)$$

$$U_A = \frac{D}{d - D - S_{(t)}} \cdot \frac{\epsilon_L}{\epsilon_A} \cdot U_{\text{Eff}} \quad (9.9)$$

Durch und Einsetzen von Gleichung (9.8) in Gleichung (9.7) und Umformen erhält man:

$$U_0 - U_{\text{Eff}} = \left(\frac{S_{(t)}}{D} \cdot \frac{\epsilon_A}{\epsilon_s} + 1 \right) \cdot U_A \quad (9.10)$$

Durch das weitere Einsetzen von Gleichung (9.9) folgt schließlich:

$$U_0 = \left(\frac{S_{(t)}}{d - D - S_{(t)}} \cdot \frac{\epsilon_L}{\epsilon_s} + \frac{D}{d - D - S_{(t)}} \cdot \frac{\epsilon_L}{\epsilon_A} + 1 \right) \cdot U_{\text{Eff}} \quad (9.11)$$

$$\text{oder } U_0 = \frac{U_{\text{Eff}} \cdot \epsilon_L}{d - D - S_{(t)}} \cdot \left(\frac{S_{(t)}}{\epsilon_s} + \frac{D}{\epsilon_D} + \frac{d - D - S_{(t)}}{\epsilon_L} \right)$$

Durch die Umformung nach U_{Eff} erhält man nun:

$$\Rightarrow U_{\text{Eff}} = \frac{U_0 \cdot (d - D - S_{(t)}) \cdot \epsilon_L}{\frac{S_{(t)}}{\epsilon_s} + \frac{D}{\epsilon_A} + \frac{d - D - S_{(t)}}{\epsilon_L}} \quad (9.12)$$

Damit folgt auch die effektiv anliegende Feldstärke E_{Eff} :

$$E_{\text{Eff}} = \frac{U_{\text{Eff}}}{d - D - S_{(t)}} = \frac{U_0}{d + D \cdot \frac{\epsilon_L - \epsilon_A}{\epsilon_A} + S_{(t)} \cdot \frac{\epsilon_L - \epsilon_s}{\epsilon_s}} \quad (9.13)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (9.13) in Gleichung (9.3) erhält man eine neue Abscheidegleichung (differentielle Schreibweise):

$$dS_{(t)} = K_1 \cdot \frac{U_0}{K_2 + S_{(t)} \cdot K_3} \cdot dt \quad (9.14)$$

$$\text{mit } K_1 = C \cdot \frac{\zeta \cdot \epsilon_L \cdot \epsilon_0}{6 \cdot \pi \cdot \eta}, \quad K_2 = d + D \cdot \frac{\epsilon_L - \epsilon_A}{\epsilon_A} \quad \text{und} \quad K_3 = \frac{\epsilon_L - \epsilon_s}{\epsilon_s}$$

In integraler Schreibweise hat sie dieses Aussehen:

$$K_2 \cdot \int_0^{S_{t_B}} dS_{(t)} + K_3 \cdot \int_0^{S_{t_B}} S_{(t)} \cdot dS_{(t)} = U_0 \cdot K_1 \cdot \int_0^{t_B} dt \quad (9.15)$$

Durch Pfadintegration kann sie nun in folgende quadratische Gleichung überführt werden:

$$S_{(t)}^2 + 2 \cdot \frac{K_2}{K_3} \cdot S_{(t)} - \frac{2 \cdot U_0 \cdot K_1}{K_3} \cdot t_B = 0 \quad (9.16)$$

$$\text{oder } S_{(t_B)}^2 + 2 \cdot C_2 \cdot S_{(t_B)} - C_1 \cdot t_B = 0 \quad (9.17)$$

$$\text{mit } C_1 = \frac{2 \cdot U_0 \cdot K_1}{K_3} \quad \text{und} \quad C_2 = \frac{K_2}{K_3}$$

Durch Auflösung dieser Gleichung erhält man damit für die Schichtdicke folgende Abhängigkeit von der Beschichtungszeit t_B :

$$S_{(t_B)} \sim \frac{m_{(t_B)}}{A} = -C_2 \pm \sqrt{C_2^2 + C_1 \cdot t_B} \quad (9.18)$$

$$\text{mit } C_1 = C \cdot U_0 \cdot \frac{\zeta \cdot \epsilon_L \cdot \epsilon_s \cdot \epsilon_0}{3 \cdot \eta \cdot (\epsilon_L - \epsilon_s)} \quad \text{und} \quad C_2 = \frac{[d + D \cdot (\epsilon_L - \epsilon_A)] \cdot \epsilon_s}{(\epsilon_L - \epsilon_s) \cdot \epsilon_A}$$

Die Werte der Konstanten C_1 und C_2 werden von den Dielektrizitätszahlen ϵ_A , ϵ_s und ϵ_L bestimmt. Aus der Kombination positiver bzw. negativer Werte von C_1 bzw. C_2 mit dem Vorzeichen der Wurzel ergeben sich acht qualitativ verschiedene Lösungsfunktionen. Für die Beschreibung der elektrophoretischen Abscheidung sind allerdings nur diejenigen Funktionen sinnvoll, die berücksichtigen, daß für $t_B = 0$ keine Schicht vorhanden ist, d.h. die durch den Nullpunkt gehen.

Für $C_1 < 0$ treten bei Beschichtungszeiten $t_B > -C_2^2/C_1$ allerdings nur komplexe, physikalisch nicht sinnvolle Lösungen auf. Alle Lösungsfunktionen mit $C_1 < 0$ können daher ausgeschlossen werden. Für $C_1 > 0$, $C_2 < 0$ zusammen mit einem positiven Vorzeichen folgt für $t_B = 0$ eine positive Anfangsschichtdicke $s_0 = -2 \cdot C_2$. Auch diese Funktion entfällt daher für die Beschreibung der elektrophoretischen Abscheidung.

Für die Kombination $C_1 > 0$ mit einem negativen Vorzeichen vor der Wurzel ergibt sich unabhängig von C_2 eine zeitlich abnehmende Schichtdicke. Physikalisch bedeuten diese Lösungen, daß eine Abscheidung nicht stattfinden wird. Die Kombination C_1 und $C_2 > 0$ mit einem positiven Vorzeichen vor der Wurzel liefert als einzige eine Funktion, die durch den Nullpunkt geht und eine zeitlich ansteigende Schichtdicke aufweist und damit die elektrophoretische Abscheidung beschreibt:

$$S_{(t_B)} \sim \frac{m_{(t_B)}}{A} = -C_2 + \sqrt{C_2^2 + C_1 \cdot t_B} \quad (9.19)$$

$$\text{mit } C_1 = C \cdot U_0 \cdot \frac{\zeta \cdot \epsilon_L \cdot \epsilon_s \cdot \epsilon_0}{3 \cdot \eta \cdot (\epsilon_L - \epsilon_s)} \quad \text{und} \quad C_2 = \frac{[d + D \cdot (\epsilon_L - \epsilon_A)] \cdot \epsilon_s}{(\epsilon_L - \epsilon_s) \cdot \epsilon_A}$$

Für das stattfinden einer elektrophoretischen Abscheidung ergibt sich aus dieser Formel aber die Forderungen: $\epsilon_L > \epsilon_s$ und $d + D \cdot (\epsilon_L - \epsilon_A) > 0$. Nur wenn sie erfüllt sind, ist ein Schichtaufbau bei Anlegen eines elektrischen Feldes überhaupt zu erwarten.

Für die Abhängigkeit von der **Abscheidespannung** U_0 erhält man unter diesen Bedingungen durch eine weitere Umformung:

$$S_{(U_0)} \sim \frac{m_{(U_0)}}{A} = -C_2 + \sqrt{C_2^2 + C_3 \cdot U_0} \quad (9.20)$$

$$\text{mit } C_2 = \frac{[d + D \cdot (\epsilon_L - \epsilon_A)] \cdot \epsilon_s}{(\epsilon_L - \epsilon_s) \cdot \epsilon_A} \quad \text{und} \quad C_3 = C \cdot t_B \cdot \frac{\zeta \cdot \epsilon_L \cdot \epsilon_s \cdot \epsilon_0}{3 \cdot \eta \cdot (\epsilon_L - \epsilon_s)}$$

Hier zeigt sich das gleiche Verhalten wie bei der Beschichtungszeit. Die Kurve wird allerdings nicht durch den Nullpunkt gehen, sondern nach rechts verschoben sein, da eine Mindestfeldstärke ΔE für die Beschichtung benötigt wird (Kapitel 2.2.2).

Für den Einfluß der **Substratdicke** D auf die Schichtdicke erhält man:

$$S_{(D)} \sim \frac{m_{(D)}}{A} = C_4 + C_5 \cdot D + \sqrt{C_6 + (C_4 + C_5 \cdot D)^2} \quad (9.21)$$

$$\text{mit } C_4 = -\frac{d \cdot \epsilon_s}{(\epsilon_L - \epsilon_s) \cdot \epsilon_A}, \quad C_5 = -\frac{(\epsilon_L - \epsilon_A) \cdot \epsilon_s}{(\epsilon_L - \epsilon_s) \cdot \epsilon_A} \quad \text{und} \quad C_6 = C \cdot t_B \cdot U_0 \cdot \frac{\zeta \cdot \epsilon_L \cdot \epsilon_s \cdot \epsilon_0}{3 \cdot \eta \cdot (\epsilon_L - \epsilon_s)}$$

Für die Schichtdicke ergeben sich für $\epsilon_A > \epsilon_L$ oder $\epsilon_A < \epsilon_L$ zwei verschiedene Abhängigkeiten:

1. Bei $\epsilon_A > \epsilon_L$ wird sie bei zunehmender Substratdicke beinahe linear abfallen und schließlich gegen Null gehen.
2. Bei $\epsilon_A < \epsilon_L$ wird die Schichtdicke bei zunehmender Substratdicke dagegen beinahe linear zunehmen.

In Abbildung 9.2 sind diese theoretischen Zusammenhänge zwischen der Schichtdicke und den Verfahrensparametern bzw. der Substratdicke zusammengestellt:

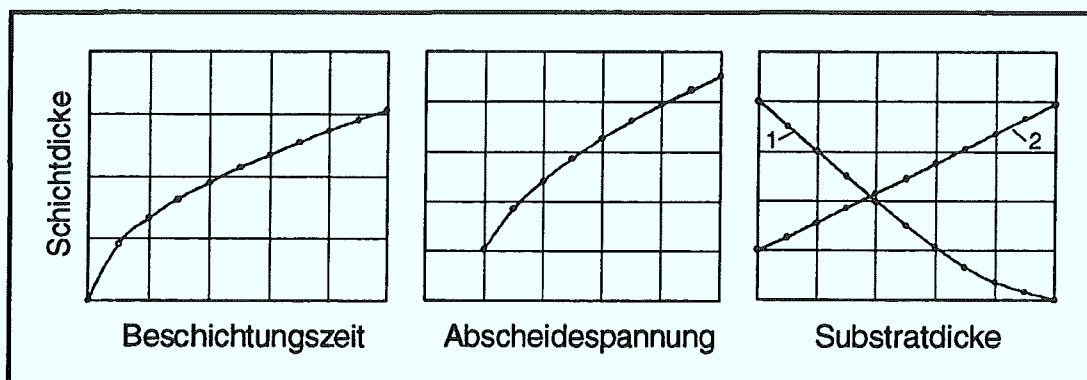


Abbildung 9.2: theoretische Abhängigkeit der Schichtdicke von den Verfahrensparametern

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Werkstoffe der Energietechnik II (bis zum 1.7.1993 Institut für Angewandte Werkstofforschung) der Forschungszentrum Jülich GmbH (KFA). Sie wurde im Rahmen des Substratkonzpts für die Feststoffelektrolytbrennstoffzelle der KFA durchgeführt. Für die Unterstützung, die Messungen, die Zusammenarbeit und die zahlreichen Diskussionen möchte ich allen an diesem Projekt beteiligten Mitarbeitern danken.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. U. Stimming danke ich für die Themenstellung und die wohlwollende Förderung der Arbeit, sowie für die Übernahme des Hauptgutachtens. Herrn Prof. Dr. rer. nat. K. Wandelt danke ich für seine Arbeit als zweiter Gutachter und Prüfer.

Herrn Dr. rer. nat. D. Stöver danke ich für zahlreiche Ratschläge und Hilfestellungen, sowie für die konstruktive Kritik bei der Durchsicht der Arbeit. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. W. Malléner für seine Engagement und seine Unterstützung bei der praktischen Durchführung und bei organisatorischen Fragen.

Herrn G. Schliebach, Herrn G. Blaß, Herrn A. Schirbach und den Mitarbeitern der Werkstatt danke ich für ihre Unterstützung und die gute Zusammenarbeit, die einen reibungslosen Ablauf der Elektrophoreseversuche ermöglichte. Ich möchte an dieser Stelle auch Herrn Prof. Dr. rer. nat. J. Boiko für die umfangreichen Diskussionen und meinen beiden ehemaligen Dilpomanden Herrn Dipl.-Ing. W. Stoy und Herrn Dipl.-Ing. R. Zervoß für ihre Mitarbeit und ihr Engagement für das neue Verfahren danken. Herrn Dr.-Ing. T. Serpekian danke ich für die Arbeiten am REM-EDX und Frau H. Moitroux für ihre Mühen mit den Photoarbeiten.

Mein besonderer Dank gilt allen Doktoranden-Kollegen am Institut, besonders Frau Dipl.-Ing T. Echardt, Herrn Dipl.-Ing. U. v. d. Crone, Herrn Dipl.-Ing. R. Wilkenhöner und meinem ehemaligen Kollegen Herrn Dr.-Ing. W. Aschern für die zahllosen fachliche Diskussionen. Besonderer Dank gilt auch Frau Dipl.-Phys. D. Bleileben für die kritische Durchsicht meiner Arbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Hauses, sowie den Mitarbeitern der Zentralabteilung für Chemische Analyse, den Mitarbeitern am Institut für Werkstoffe der Energietechnik I und den Mitarbeitern am Institut für Energieverfahrenstechnik, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Jül-3221
April 1996
ISSN 0944-2952