




Lehrstuhl für Physikalische Chemie

Masterarbeit



Entwicklung von Siebdruckpasten für den
Druck von Lufterlektroden auf
Festoxidzellen

Sebastian Gebhard Rohner, BSc

September 2020



EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 07.09.2020

Unterschrift Verfasser/in
Sebastian Gebhard, Rohner

Danksagung

Bedanken möchte ich mich an erster Stelle beim Institutsleiter Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Werner Sitte, ohne den diese Arbeit nicht stattgefunden hätte. Zudem möchte ich mich recht herzlich bei Dipl.-Ing. Dr. mont. Andreas Egger für seine Hilfestellungen und Tipps, sowohl bei der Erstellung der schriftlichen Arbeit als auch bei den praktischen Versuchen bedanken. Außerdem bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern am Lehrstuhl für Physikalische Chemie, die mir wertvolle Ratschläge mitgegeben haben und mir bei Fragen zur Seite gestanden sind.

Für die Möglichkeit rheologische Messungen am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung durchzuführen, bedanke ich mich beim Institutsleiter Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Clemens Holzer und Dipl.-Ing. Dr.mont. Ivica Duretek, welcher mich tatkräftig unterstützte und mein Verständnis für die Rheologie erweiterte. Zudem danke ich auch DI Dr. Roman Kerschbaumer, welcher im Namen des PCCL die Messung am Rheometer ermöglichte.

Neben Angehörigen der Universität möchte ich mich auch aus vollstem Herzen bei meinen Eltern bedanken. Für ihre Unterstützung und Motivation in meinen Studienjahren und auch zuvor. Ohne ihren Zuspruch und Fürsorge würde ich heute diese Arbeit, und somit mein Studium, nicht abschließen.

Am Schluss bedanke ich mich noch bei meinen Freunden. Sowohl bei jenen welche ich schon seit meinen Kindertagen kenne, als auch jene welche ich im Laufe meines Studiums kennen lernen durfte. Sie halfen mir meinen Horizont zu erweitern und regten durch interessante Diskussionen meinen Forscherdrang an.

Kurzfassung

Durch den zunehmenden Anteil an erneuerbaren und damit volatilen Energiequellen im Stromnetz, wie zum Beispiel Windkraft oder Photovoltaik, wird das Thema der Energiespeicherung immer wichtiger. Durch den Aufbau und die Funktionsweise des Stromnetzes muss zu jeder Zeit ein Ausgleich zwischen Erzeugung und Verbrauch gewährleistet sein. Um das Potential der erneuerbaren Energiequellen vollständig ausschöpfen zu können, ist es daher notwendig, Überschüsse an elektrischer Energie mit hohem Wirkungsgrad zu speichern und sie im Bedarfsfall rasch abrufen zu können.

Eine Möglichkeit zur Erreichung dieser Ziele besteht in der Herstellung von Wasserstoff aus Wasser (Power-to-Gas). Dieser Vorgang, bei dem Wasser in seine Bestandteile zerlegt wird, wird Elektrolyse genannt. Mit einer Festoxidelektrolysezelle (SOEC) ist es möglich, den Strom mit hohem Wirkungsgrad für die Wasserstofferzeugung zu nutzen. Liegt ein Bedarf an Strom vor, kann durch eine Umkehrung dieses Prozesses eine Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) den gespeicherten Wasserstoff in Strom umwandeln und im Netz bereitstellen.

Um die Investitionskosten solcher Systeme zu reduzieren, ist eine Erhöhung der Stromdichten erforderlich. Dafür müssen Elektrodenmaterialien mit verbesserter Leitung für die SOFC-Kathode bzw. SOEC-Anode synthetisiert und charakterisiert werden. Für die Herstellung der Zellen werden extern bezogene Halbzellen mit Elektrodenpasten der synthetisierten Lufterlektrodenmaterialien bedruckt. Für diese Elektrodenpasten wird ein organisches Pastenvehikel mit dem zu untersuchenden Keramikpulver vermengt und mittels Siebdruckverfahren auf die Halbzelle aufgebracht. Die bisher am Lehrstuhl verwendeten Vehikel wurden dabei zugekauft.

Das Ziel dieser Arbeit war es, ein eigenes Vehikel aus organischen Komponenten zu entwickeln und die Qualität der damit hergestellten Pasten und erhaltenen Siebdruckschichten zu überprüfen. Dabei wurden sowohl die Zusammensetzung des Vehikels als auch die Korngröße des Elektrodenpulvers und der Siebdruckvorgang variiert. Als Elektrodenmaterial wurde ein Praseodym-Nickelat mit der Zusammensetzung $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ verwendet. Es wurden rheologische Untersuchungen der Pasten mit einem Rotationsrheometer und Druckversuche mit einer halbautomatischen Siebdruckmaschine an einer $5 \times 5 \text{ cm}^2$ anodengestützten Halbzelle durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein tieferes Verständnis über die Beziehung zwischen Zusammensetzung des Vehikels, der Korngröße des Pulvers und den rheologischen Eigenschaften der Paste erarbeitet werden. Es wurde auch eine Formulierung entwickelt, mit der eine gute Auslösung der Paste aus dem Drucksieb erreicht wurde und welche nach einer kurzen Nivellierzeit eine beinahe fehlerfreie Oberfläche zeigte.

Abstract

Because of the rising share of renewable and volatile energy in the electrical grid, for example photovoltaic or wind power, the topic of energy storage is becoming increasingly important. Due to the structure and functionality of the electrical grid, a balance between supply and demand has to be achieved. In order to take advantage of the full potential of renewable energy sources, it is important to store electrical surplus energy with high efficiency and be able to reclaim that energy in a short amount of time.

One way to achieve these goals is to convert water into hydrogen (Power-to-Gas) by means of electrolysis. The solid oxide electrolyser cell (SOEC) is a very efficient device which uses electrical energy to convert water into hydrogen at high temperatures. If a shortage in electrical energy occurs, the SOEC can in principle operate in reverse mode as a solid oxide fuel cell (SOFC) to convert hydrogen back into electrical energy and deliver it to the grid.

In order to reduce the investment costs of such systems, it is important to operate them at higher current densities. To achieve this goal, high-performance electrode materials have to be developed and characterised. The Chair of Physical Chemistry in Leoben is synthesizing and characterising novel materials for application as air electrodes in SOFCs and SOECs. For the manufacture of solid oxide cells, the electrode materials are processed into a viscous paste and screen-printed onto commercially available half cells. For paste preparation, the synthesised materials are mixed with organic ink vehicles, which so far have been purchased from commercial sources.

The goal of this thesis is to develop a suitable vehicle formulation from its organic components, use it to prepare printing pastes from electrode powders and assess the quality of the electrode layers obtained by screen-printing. The main parameters investigated in this work are the composition of the ink vehicle as well as the grain size of the electrode powder and the screen-printing procedure. Praseodymium nickelate with a composition $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4.6}$ served as electrode material in this study. A rotational rheometer was used to examine the rheological behaviour of the pastes. Printing tests were performed with a semi-automatic screen-printing machine on $5 \times 5 \text{ cm}^2$ anode supported cells. During this thesis, it was possible to gain a deeper understanding about the relationship between vehicle composition, particle size of the powder and rheological properties of the paste. Moreover, a paste formulation and printing procedure was developed which produces electrode layers with only few printing errors.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung in die Thematik	3
1.1	Festoxidbrennstoffzelle	3
1.2	Festoxidelektrolysezelle	4
1.2.1	Ko-Elektrolyse	5
2	Motivation der Arbeit.....	7
3	Grundlagen	8
3.1	Pastenherstellung.....	8
3.1.1	Elektrodenmaterial.....	8
3.1.2	Lösungsmittel	8
3.1.3	Bindemittel	8
3.1.4	Dispergiermittel.....	9
3.2	Eigenschaften einer Paste	9
3.2.1	Viskosität	9
3.2.2	Fließspannung	10
3.2.3	Strukturviskosität	10
3.2.4	Thixotropie	11
3.2.5	Dynamische Eigenschaften.....	12
4	Angewandte Messmethoden	13
4.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	13
4.2	Partikelgrößenverteilung.....	14
4.3	Strom-Spannungs-Analyse und elektrochemische Impedanzmessungen	14
4.4	Rheologische Messungen.....	15
4.4.1	Messvorbereitung	15
4.4.2	Bestimmung der Viskositätskurve	15
4.4.3	Bestimmung der Fließspannung.....	15
4.4.4	Bestimmung der Thixotropie und der Erholungsrate.....	16
4.4.5	Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereiches.....	17
4.4.6	Bestimmung der Kriechnachgiebigkeit und der Erholungsrate.....	18
5	Pastenentwicklung	19
5.1	Verwendete Substanzen für die Herstellung von Vehikeln und Pasten.....	19
5.1.1	Bestimmung der relevanten $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (PNO)-Daten.....	19
5.2	Pastenherstellung nach Stolz	20
5.3	Herstellung von Pastenvehikel	24
5.3.1	Einfluss des Dispergiermittels KD-1.....	27
5.3.2	Einfluss der Lagerung	27

Inhaltsverzeichnis

5.3.3	Korngrößeneinfluss	28
6	Versuche und Auswertung	29
6.1	Druckversuche	29
6.2	Mahlvorgang und PSD-Messung	38
6.3	Rheologische Messungen	42
6.3.1	Messvorbereitung	42
6.3.2	Bestimmung der Spalthöhe über die Viskositätskurven	42
6.3.3	Bestimmung der Viskosität.....	48
6.3.4	Bestimmung der Fließgrenze.....	51
6.3.5	Bestimmung der Thixotropie.....	53
6.3.6	Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereichs.....	59
6.3.7	Bestimmung der Kriechnachgiebigkeit.....	62
6.3.8	Einfluss der Lagerung	64
7	Zusammenfassung.....	65
8	Ausblick.....	67
9	Verzeichnisse	68
	Abkürzungsverzeichnis	68
	Abbildungsverzeichnis.....	69
	Tabellenverzeichnis	70
	Literatur	71

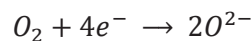
1 Einführung in die Thematik

Es folgt eine kurze Beschreibung der Funktionsweise einer Festoxidbrennstoffzelle (SOFC, engl. Solid Oxide Fuel Cell) und einer Festoxidelektrolysezelle (SOEC, engl. Solide Oxid Electrolyzer Cell).

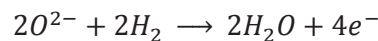
1.1 Festoxidbrennstoffzelle

Eine Festoxidbrennstoffzelle besteht im Allgemeinen aus einer Kathode, einer Anode und einem gasdichten Elektrolyten, welcher zwischen der Kathode und der Anode liegt. Beim Elektrolyten handelt es sich um eine Oxidkeramik. Diese Keramik kann Sauerstoffionen leiten und ermöglicht so den Durchtritt der Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode. Zusammen mit dem Elektronenfluss über einen externen Verbraucher kann dadurch im Betrieb ein geschlossener Stromkreis gebildet werden. Um einen elektronischen Kurzschluss zwischen den Elektroden zu verhindern, darf der Elektrolyt nur eine äußerst geringe elektronische Leitfähigkeit besitzen. Die SOFC wird bei Temperaturen zwischen 700-1000°C betrieben, um eine ausreichende Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten zu gewährleisten. Diese Betriebstemperatur ist ausschlaggebend für die hohe Effizienz der SOFC im Vergleich zu anderen Brennstoffzellenarten.

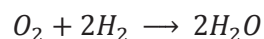
Das Funktionsprinzip beruht auf einem Ungleichgewicht des Sauerstoffpartialdrucks auf der Anoden- und Kathodenseite. Um dieses Ungleichgewicht auszugleichen, werden auf der Kathoden-Seite, auf der ein höherer Sauerstoffpartialdruck herrscht, nach folgender Gleichung Sauerstoffionen, durch Aufnahme von Elektronen, gebildet.



Diese Ionen wandern aufgrund der Differenz der chemischen Potentiale von Sauerstoff durch den Festelektrolyten auf die Anodenseite (Brennstoffseite). Dort findet eine Reaktion mit dem Brennstoff statt, wobei die zuvor auf der Kathoden-Seite (Luftseite) aufgenommenen Elektronen wieder abgegeben werden. Dies geschieht mit Wasserstoff als Brennstoff nach folgender Gleichung [1].



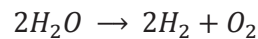
Die Elektronen können nun über eine externe Last zurück zur Kathode geleitet werden und dabei elektrische Arbeit leisten. Aus dieser Betrachtung folgt, dass der Brennstoff die Aufgabe hat, den Gradienten im chemischen Potential des Sauerstoffs (entsprechend dem Unterschied der Sauerstoffpartialdrücke) aufrecht zu erhalten. Dies ermöglicht es der Festoxidbrennstoffzelle auch andere oxidierbare Medien, wie zum Beispiel CO, als Brennstoff zu verwenden. Diese Brennstoffflexibilität ist ein großer Vorteil der Festoxidbrennstoffzelle gegenüber anderen Brennstoffzellen. Die Gesamtreaktion einer Brennstoffzelle, welche mit Wasserstoff betrieben wird, ergibt sich somit als folgende Gleichung:



1.2 Festoxidelektrolysezelle

Um die SOFC möglichst CO₂-neutral betreiben zu können, ist – falls andere regenerative Energieträger nicht zur Verfügung stehen - Wasserstoff als Brennstoff notwendig. Wasserstoff wird heute zum größten Teil durch die sogenannte Dampfreformierung hergestellt. Dabei wird Wasserstoff mittels eines Katalysators aus Erdgas und Wasser unter Freisetzung von CO₂ gebildet. Der durch diese Methode hergestellte Wasserstoff ist somit nicht CO₂-neutral. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung einer Elektrolysezelle, welche mit Hilfe von elektrischem Strom Wasser in seine Bestandteile, Wasserstoff und Sauerstoff, zerlegt. Wird der Strom durch erneuerbare Energiequellen, wie zum Beispiel Windenergie, bereitgestellt, kann Wasserstoff CO₂-neutral hergestellt werden. Festoxidelektrolysezelle (im Folgenden SOEC) hat gegenüber anderen Elektrolysezellen einen entscheidenden Vorteil. Sie kann im Vergleich zu Niedertemperatur-Varianten, wie PEM (proton exchange membrane) oder alkalischen Elektrolyseuren, Wasserstoff bei einer höheren chemischen Reaktionsrate sowie geringerem elektrischen Energieeinsatz erzeugen [2].

Die SOEC besteht prinzipiell aus den gleichen Bestandteilen wie eine SOFC. Sie besitzt also ebenso zwei poröse Elektroden, die Kathode und die Anode, sowie einen gasdichten, elektronisch nicht leitenden Elektrolyten, welcher dazwischen angeordnet ist. Auch hier hat der Elektrolyt die Aufgabe, Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode zu transportieren, wobei die Bezeichnung der Elektroden umgekehrt wie bei der SOFC ist. Um Wasserstoff herzustellen wird an der Kathode Wasserdampf bereitgestellt. Durch das Anlegen einer Spannung dissoziiert Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoffionen. Die Sauerstoffionen wandern durch den Elektrolyten auf die Anodenseite, die Luftseite, und bilden dort unter Abgabe von Elektronen molekularen Sauerstoff. Auf der Kathodenseite reichert sich Wasserstoff als Produkt an. Die Bruttoreaktion, welche endotherm ist (positives ΔH), lautet



Diese Reaktion bildet also die Umkehrung der Reaktion in einer SOFC und kann durch die thermodynamische Beziehung

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

beschrieben werden, wobei ΔG die Änderung der Gibb'schen Reaktionsenergie (freie Reaktionsenthalpie) beschreibt, welche in diesem Fall der Mindestmenge an zugeführter elektrischer Energie entspricht. $T\Delta S$ beschreibt den thermischen Energieaufwand (thermal energy demand). Bei einer Elektrolyse ist ΔH immer positiv, es muss Energie zugeführt werden um die Reaktion starten zu können. An der Zunahme der Gasmoleküle in der Bruttoreaktion ist zu erkennen, dass der Term ΔS , und somit auch die Multiplikation mit der absoluten Temperatur T, ebenfalls positiv ist. Aus dieser Formel ist ersichtlich, dass bei höheren Temperaturen der Verbrauch an elektrischer Energie entsprechend ΔG gesenkt werden kann. Dieses Verhalten ist auch in Abb. 1, welche den Verlauf der elektrischen und thermischen Energie angibt, ersichtlich [2]. Somit besitzt die SOEC den prinzipiellen Vorteil, exergetisch wertvolleren Strom durch Abwärme ersetzen zu können.

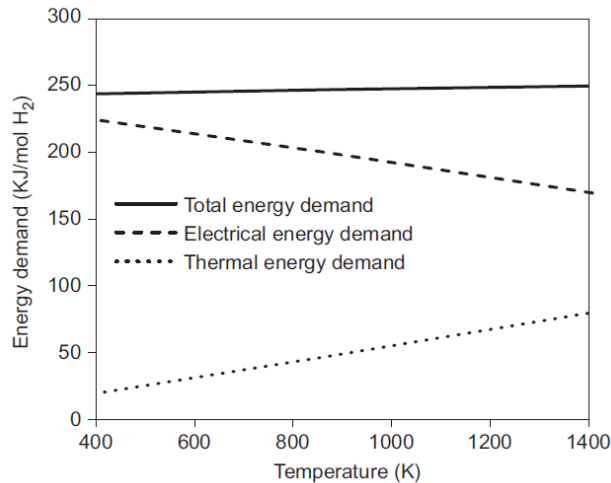
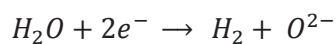
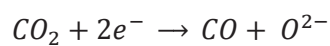


Abb. 1. Zusammenhang zwischen dem elektrischen und dem thermischen Energieaufwand einer SOEC [2].

1.2.1 Ko-Elektrolyse

Neben der Umsetzung von Wasser zu Wasserstoff ist in einer SOEC, im Gegensatz zu anderen Elektrolysetechnologien, auch die Umsetzung von CO₂ zu CO möglich. Bei der Ko-Elektrolyse wird sowohl Wasserdampf als auch CO₂ an der Kathode bereitgestellt und dabei simultan Wasserstoff und CO nach folgenden Gleichungen erzeugt:



Die Sauerstoffionen wandern wiederum durch den Elektrolyten und bilden auf der Anodenseite elementaren Sauerstoff wobei die Elektronen an den externen Stromkreis abgegeben werden (siehe Abb. 2).

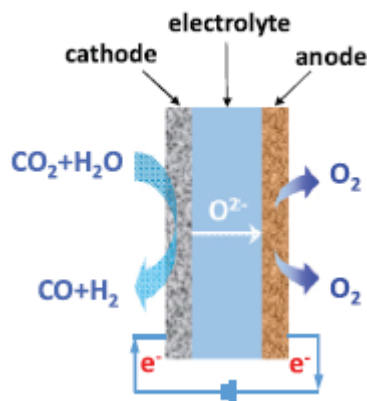


Abb. 2. Funktionsprinzip der Ko-Elektrolyse [3].

Das entstehende Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid wird als Synthesegas bezeichnet. Dieses kann mit unterschiedlichen Methoden in weitere chemische Produkte umgewandelt werden. So wird zum Beispiel mit dem Fischer-Tropsch-Verfahren aus Synthesegas synthetischer Treibstoff hergestellt. Dadurch kann auch ein geschlossener Kreislauf des CO₂ im Bereich der Mobilität und für stationäre Anwendungen realisiert werden [3]. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Zusammensetzung des entstehenden Gases durch die Bereitstellung von Wasserdampf beziehungsweise CO₂ variiert werden kann. Dazu wird das Verhältnis der beiden Reaktanten an der Kathode verändert. Als Nachteil verbleibt hier der Energieaufwand für die Erzeugung von Wasserdampf bei einer Betriebstemperatur von 700-

Einführung

800°C. Verdampfung und Erwärmung von Wasser sind, wie auch bei der rein H₂O-betriebenen SOEC, sehr energieintensiv. Durch thermische Ankopplung an bereits bestehende Infrastruktur kann diese Wärme durch Nutzung der Abwärme hochexergetischer Prozesse kostengünstig und effizient bereitgestellt werden. Der große Vorteil der Ko-Elektrolyse wird bei einem Vergleich von sogenannten „Power to Methane“-Anlagen ersichtlich. Wird ein alkalischer oder ein PEM-Elektrolyseur verwendet liegt der Wirkungsgrad, bezogen auf den oberen Heizwert des Produktgases, bei ca. 60%. Bei einer Ko-Elektrolysezelle ist ein Wirkungsgrad von 70-75% erreichbar. Bei diesem Wirkungsgrad ist dabei der Energieverbrauch, welcher für die Aufkonzentrierung des CO₂ beispielsweise aus Luft benötigt wird, nicht berücksichtigt. Durch diese Effizienzsteigerung kann die Wirtschaftlichkeit einer solchen Anlage trotz hoher Investitionskosten gewährleistet werden [4].

2 Motivation der Arbeit

Die genannten Vorteile von Festoxidzellen zeigen, dass diese einen Beitrag zur Lösung des Energiespeicherproblems leisten können. Durch die Möglichkeit der Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser bei einem Überangebot an elektrischer Energie wird die Speicherung derselben im großen Maßstab ermöglicht. Durch Umkehrung des Prozesses kann chemisch gebundene Energie wiederum mit hohem Wirkungsgrad in Elektrizität umgewandelt werden, sobald diese benötigt wird. Zudem kann bei einer Ko-Elektrolyse aus CO_2 und H_2O auch der sich ergebende Produktstrom aus Synthesegas für die chemische Industrie verwendet werden. Dadurch steigt die Nutzbarkeit von erneuerbaren Energien deutlich an. Überschüssige Energie kann effizient gespeichert werden und Engpässe können abgefangen werden. Um die Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie, z.B. Wasserstoff, möglichst effizient und langfristig zu gewährleisten, sind neue Materialien für die Lufterlektrode zu erforschen. Da die hergestellten Materialien in Pulverform vorliegen, muss zur Zellpräparation mithilfe eines organischen Vehikels eine Paste erzeugt werden. Diese wird benötigt, um vollständige Zellen mittels Siebdruck herstellen zu können. Diese Vehikel haben einen wesentlichen Einfluss auf den Herstellungsprozess und die Qualität der Zelle. Sie können zu fehlerhaften Zellen, beispielsweise durch eine Rissbildung oder Delamination der aufgedruckten Schichten, führen. Zudem kann es durch schlecht eingestellte Vehikel und den sich daraus ergebenden mangelhaften Pasten zu einem Performanceverlust der Zelle kommen. Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit hatte daher die Herstellung eines Vehikels auf Basis von Terpeneol und Ethylcellulose sowie die Bestimmung der Einflüsse der einzelnen Bestandteile auf die Qualität der Siebdruckpaste zum Ziel.

3 Grundlagen

3.1 Pastenherstellung

Um die Lufterlektrode einer SOEC oder SOFC herzustellen, wird in vielen Fällen die Siebdrucktechnik verwendet. Dabei wird aus dem pulverförmigen Elektrodenmaterial zuerst eine Paste hergestellt und diese dann mittels eines Siebes und einer Rakel auf die Zelle aufgedruckt. Für die Herstellung der Paste werden im Allgemeinen folgende Komponenten benötigt:

- Elektrodenmaterial
- Lösungsmittel
- Bindemittel
- Dispergiermittel

Die einzelnen Bestandteile werden im Folgenden genauer erläutert.

3.1.1 Elektrodenmaterial

Dies ist das zu verarbeitende Material, also jenes Pulver welches als Elektrode dienen soll. Nach dem Sintervorgang bildet es die Elektrodenschicht, während die anderen Bestandteile der Paste vollständig ausbrennen. Das aktive Material trägt durch seine Oberfläche maßgeblich zur Viskosität der Paste bei. Bei zu hohen Pulverbeladungen kommt es zu hochviskosen Pasten, welche nicht mehr druckbar sind. Sollte die Beladung zu gering ausfallen, kann es durch die übermäßig große Schwindung zur Rissbildung in der gedruckten Schicht nach dem Trocknen bzw. Sintern kommen. Die Viskosität der Paste hängt dabei nicht nur von der Höhe der Beladung, sondern auch von der Oberfläche des verwendeten Pulvers ab. So können die Beladungen mit zunehmender Korngröße des Pulvers steigen ohne dabei die Viskosität maßgeblich zu verändern [5].

3.1.2 Lösungsmittel

Das Lösungsmittel dient als Basis der Paste, wobei häufig Terpeneol verwendet wird. Das Bindemittel sowie das Dispergiermittel müssen darin vollständig löslich sein. Das Lösungsmittel bestimmt auch wie viel Festanteil in die Paste eingebracht werden kann.

3.1.3 Bindemittel

Das Bindemittel hat die Aufgabe, die Netzwerkstärke der Paste einzustellen. Dabei ist zu Beginn darüber zu entscheiden welche Funktion die Schicht nach dem Sintern zu erfüllen hat. Muss sie gasdicht sein, zum Beispiel bei der Anwendung als Elektrolyt, sollte der Anteil an Bindemittel gering sein, um Porosität zu vermeiden. Bei der Herstellung von Elektroden hingegen ist die Porosität, welche durch das Ausbrennen des Bindemittels entsteht, erwünscht. Bei zu geringem Anteil an Bindemittel kann es zudem zu Rissen beim Trocknen der Druckschicht kommen. Der Grund liegt dabei in einer zu geringen Netzwerkstärke des Partikelverbunds [6]. Bei zu hohen Anteilen an Bindemittel kommt es zu einer zu hohen Viskosität, was wiederum den Druck verschlechtert. Somit ist die richtige Menge an Bindemittel sowohl entscheidend für die Qualität des Drucks als auch die Qualität der resultierenden Schicht [7].

3.1.4 Dispergiermittel

Das Dispergiermittel hat die Aufgabe, die Agglomeration der Pulverteilchen zu verhindern und somit eine höhere Beladung zu ermöglichen. Die Funktion von Dispergiermittel kann auf zwei unterschiedliche Mechanismen zurückgeführt werden. Eine Möglichkeit ist die elektrostatische Stabilisierung. Dabei wird bei polaren Medien der Ladungszustand zwischen der Oberfläche des Partikels und des umgebenden Mediums gezielt beeinflusst. Dies führt zu einer Abstoßung der Pulverteilchen, welche durch das an der Oberfläche adsorbierte Dispergiermittel die gleiche Ladung besitzen. Die andere Möglichkeit beruht auf der Anlagerung von langkettigen Polymeren an der Partikeloberfläche. Dabei wird durch die räumliche Ausdehnung der Polymermoleküle eine Annäherung der einzelnen Partikel verhindert. Die zweite Variante wird sterische Stabilisierung genannt [8]. Das Dispergiermittel beeinflusst zudem unterschiedliche rheologische Eigenschaften der Paste. Durch die Verhinderung der Agglomeration sinkt im Allgemeinen die Viskosität der Pasten. Dies hat den Grund in der Verringerung der Netzwerkstärke, wodurch die Paste flüssiger wird. Durch diese Änderung kann eine gleichmäßigere Oberfläche nach dem Druck erreicht werden. Zu viel Dispergiermittel kann allerdings zu einer erhöhten Oberflächenrauheit führen, weil es dann zur Bildung eines elastischen Netzwerkes kommt, welches wiederum das Ausgleichen von Unebenheiten verhindert. Die optimale Konzentration des Dispergiermittels wird durch die minimale Viskosität der Paste oder der bindemittelfreien Lösung bestimmt [9].

3.2 Eigenschaften einer Paste

Im Folgenden werden die wichtigsten Eigenschaften einer Siebdruckpaste erläutert. Dabei können die Eigenschaften in statische und dynamische Anteile unterteilt werden. Zu den statischen Eigenschaften zählen die Viskosität, die Fließspannung und die Thixotropie. Die dynamischen Eigenschaften werden durch unterschiedliche Module und den linear-viskoelastischen Bereich (engl. linear viscoelastic region, LVR) beschrieben.

3.2.1 Viskosität

Als Viskosität wird im Allgemeinen der Widerstand gegen das Fließen bezeichnet. So haben hochviskose Flüssigkeiten ein sehr großen „Fließwiderstand“ und sind daher zähflüssig. Niederviskose Flüssigkeiten hingegen sind dünnflüssig. Die Scherviskosität (dynamische Viskosität) wird durch folgende Formel berechnet:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

wobei σ die Schubspannung und $\dot{\gamma}$ die Scherrate (Schergeschwindigkeit) bezeichnet. Die Einheit der Viskosität ist Pa·s. Es ist zu beachten, dass die Viskosität von Newton'schen Flüssigkeiten nur mit einem gewissen Fehler von bis zu 5% angegeben werden kann [10]. Die Viskosität einer Siebdruckpaste steigt generell mit dem Anteil an zugefügtem Feststoff. Dabei beinhaltet dieser sowohl den Anteil an Bindemittel als auch den Anteil an zugefügtem Elektrodenpulver. In verschiedenen Studien liegt die optimale Viskosität von Siebdruckpasten zwischen 4 und 45 Pa·s bei einer Scherrate von 100 s^{-1} [11, 12]. Dieser relativ große Bereich lässt darauf schließen, dass die Viskosität alleine nicht ausreicht, um die rheologischen Eigenschaften einer Paste vollständig zu beschreiben [5].

3.2.2 Fließspannung

Die Fließspannung ermöglicht es eine Aussage über die relative Stärke des Partikelverbunds innerhalb des Vehikels zu treffen. Dabei ist sie mit dem Begriff der Elastizität verwandt. Die Fließspannung beschreibt den Übergangspunkt zwischen einem sich flüssig verhaltenden und einem elastisch-festen Medium. Im Normalfall steigt die Fließspannung mit steigender Viskosität, weil eine höhere Viskosität auf ein besser ausgebildetes Netzwerk hindeutet. Wird die Viskosität und damit auch die Fließspannung zu groß, kann es zur Beschädigung des Siebes während des Druckvorganges kommen. Zudem kann auch die Qualität des Drucks vermindert werden. Die Fließspannung ist abhängig von der Zusammensetzung des Vehikels und der daraus entstehenden Paste. Als wichtigster Parameter ist auch hier der Feststoffanteil des Bindemittels oder des Elektrodenmaterials zu nennen [5, 12].

3.2.3 Strukturviskosität

Als Strukturviskosität wird die abfallende Viskosität bei steigender Scherrate bezeichnet. Diese muss von der Thixotropie, welche die Abnahme der Viskosität mit der Zeit der Scherung in Verbindung bringt, unterschieden werden. Die Strukturviskosität eines Materials wird durch drei Kenngrößen beschrieben. Zum einen die Viskosität η_0 , welche die Viskosität bei einer Scherrate von 0 angibt. Wird die Scherrate auf theoretisch ∞ angehoben tritt die Viskosität η_∞ auf. Dazwischen liegt ein Übergangsbereich, der mittels eines Potenzgesetzes beschrieben werden kann [10].

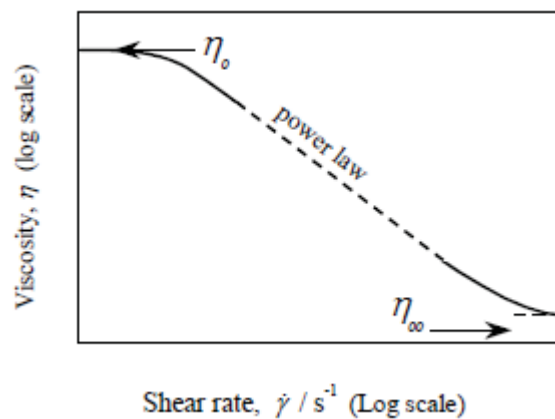


Abb. 3. Viskosität bei scherverdünnendem Verhalten [10].

Ein scherverdünnendes Verhalten kann über ein Verschlaufungsmodell erklärt werden. Dabei ist die Grundannahme, dass im unbelasteten Zustand die kettenförmigen Makromoleküle des Bindemittels als Knäuel vorliegen. Diese haben sich über Ketten untereinander teilweise physikalisch verflochten. Wirkt nun eine Scherkraft auf diese Knäuel, entflechten sich die Makromoleküle wieder. Dies führt zu weniger physikalischen Verbindungen und somit zu einer geringeren Viskosität (Abb. 4) [13].

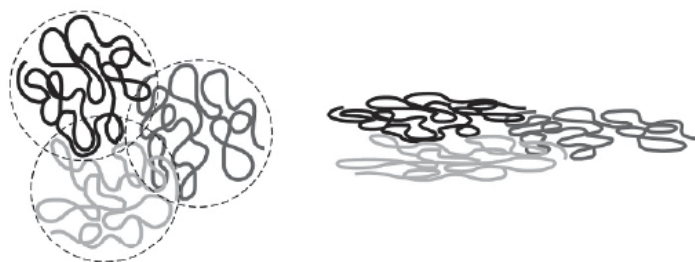


Abb. 4. Verschlaufungsmodell: rechts sind die Makromoleküle ineinander verschlauft, links wirkt eine Scherkraft, wodurch sie teilweise entschlauft werden und die Viskosität sinkt [13].

3.2.4 Thixotropie

Die Thixotropie ist definiert als fortschreitende Abnahme der Viskosität mit der Zeit, wenn ein Fließen der Probe, welche sich zuerst in einem Ruhezustand befunden hat, erzwungen wird. Weiters wird nach Beendigung des Fließens die Viskosität einer thixotropen Probe zeitlich verzögert wieder bis zu ihrem Ursprungswert steigen, wodurch dieser Prozess reversibel ist. Sie kann also auch als eine Art des Gedächtnisses der Paste angesehen werden. Ausschlaggebend dafür, ob ein Material als thixotrop bezeichnet wird, ist dabei der Grad der Erholung. Nur wenn die Ausgangsviskosität nach einer beliebig langen („unendlich langen“) Zeit wieder vollständig erreicht wird, gilt die Substanz als thixotrop. Der Grund für dieses Verhalten liegt in den meist sehr geringen Anziehungskräften der Gerüstpartikel untereinander. Somit reicht bereits eine relativ kleine Scherkraft aus, diese zu überwinden. Kommt es zu diesem Effekt, zerbricht das Netzwerk in kleinere Netzwerke, welche wiederum besser fließen können. Wird die Scherkraft entfernt, bildet sich ein neues Gesamt-Netzwerk aus den zuvor vorhandenen kleinen Netzwerken. Wird die Scherkraft erhöht, bilden sich immer kleinere Unternetzwerke, was wiederum zu einer noch geringeren Viskosität führt. Dieses Verhalten entspricht auch der Strukturviskosität (siehe Kapitel Strukturviskosität). Da dieser Prozess aber eine gewisse Zeit benötigt, ist die Viskosität somit nicht nur von der Scherkraft abhängig, sondern auch von der Zeit. Diese Abhängigkeit von der Zeit tritt bei rein strukturviskosen Substanzen nicht auf und wird als Thixotropie bezeichnet [14].

Der Unterschied zwischen einer rein strukturviskosen und einer thixotropen Substanz ist in einem Sprungversuch ersichtlich und in Abb. 5 abgebildet. Bei einer rein strukturviskosen Substanz reagiert die Viskosität quasi unendlich schnell auf die Änderung der Scherrate. Bei einer thixotropen Substanz hingegen benötigt die Viskosität eine gewisse Zeit um sich an die neue Scherrate anzupassen [15].

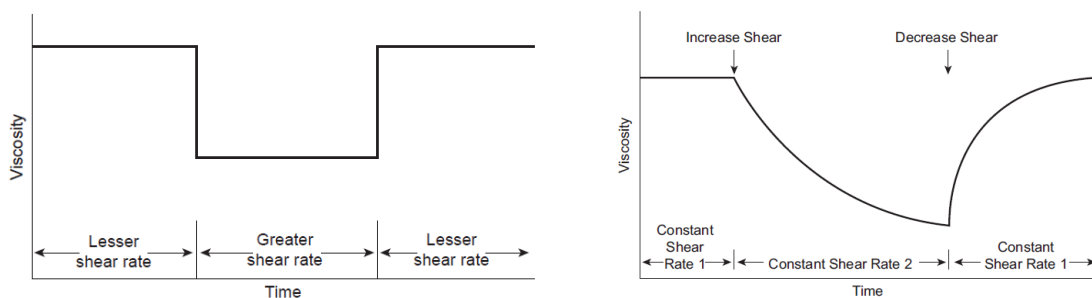


Abb. 5. Verhalten einer strukturviskosen (links) und thixotropen Substanz (rechts) bei einer sprunghaften Änderung der angelegten Scherrate über die Zeit [15].

Die Bestimmung der Thixotropie bei Pastenvehikeln erfolgt durch eine sprunghafte Erhöhung und anschließende sprunghafte Verringerung der Scherrate. Für eine erste Abschätzung der Thixotropie kann die Fläche der Hysteresekurve zwischen den aufgenommenen Viskositätskurven bei steigender und fallender Scherrate als Maß für die Thixotropie angesehen werden. Sie entsteht durch den Netzwerkzerfall, welcher nicht unendlich schnell nach Verringerung der Scherkraft rückgängig gemacht werden kann. Die Thixotropie kann durch den Anteil an Bindemittel verändert werden [7]. Mithilfe der Thixotropie ist zudem der Dispersionsgrad einer Paste bestimmbar [5].

3.2.5 Dynamische Eigenschaften

Die dynamischen Eigenschaften eines Vehikels sind für die Charakterisierung der Paste aussagekräftiger als die statischen Eigenschaften. Aus den viskoelastischen Eigenschaften können mehr Informationen über die Stärke des Partikelnetzwerkes erhalten werden. Die Stärke des Netzwerkes kann über eine Messung des sogenannten linear-viskoelastischen Bereiches (engl. linear viscoelastic region, LVR) bestimmt werden. Bei dieser Messung bleibt die Struktur der Paste unverändert, unabhängig von der angelegten Scherspannung. Das Verhältnis zwischen der angelegten Schubspannung und der sich daraus ergebenden Scherung wird als komplexer Schubmodul G^* bezeichnet. G^* ist dabei ein Indikator für den Widerstand gegen Verformung. Bei Silberpasten wurde festgestellt, dass ein höheres G^* eine elastischere Paste indiziert, was wiederum zu verringertem Ink-Bleeding führt. Als Ink-Bleeding wird das Verrinnen einer gedruckten Schicht an ihren Rändern bezeichnet. Der Modul G^* setzt sich aus den Modulen G' und G'' zusammen. Dabei bildet G' den Realteil und G'' den Imaginärteil, analog zu einem Wechselstromwiderstand in der Elektrotechnik. G' gibt Auskunft über den Elastizitäts- beziehungsweise Speicherterm, sowie über die Festkörpereigenschaften eines Materials. Es ist damit ein Maß für die Energie, die durch Verformung des Materials gespeichert werden kann. Diese Energie ist also in einem elastischen Material zurückgewinnbar. G'' bezeichnet den Viskositäts- oder auch Verlustmodul eines Materials. Er repräsentiert die Flüssigkeitseigenschaften. Er gibt als Verlustmodul an, welcher Anteil an Energie durch permanente Verformung dissipiert wird. Im Allgemeinen stellt man fest, dass Pasten mit einer guten Partikelnetzwerkstärke einen großen Elastizitätsmodul G' besitzen. Ein großer Viskositätsmodul hingegen deutet auf eine unelastische Probe mit verminderter Partikelnetzwerkstärke an. In unterschiedlichen Studien wird ein verstärktes Rakelhängen mit einem hohen G' in Verbindung gebracht. Rakelhängen bedeutet, dass die Paste nicht durch das Drucksieb gedrückt wird, sondern sich an der Rakel sammelt. Zudem kann die Druckgeschwindigkeit durch ein hohes G' beschränkt werden. Im Gegenzug dazu führt ein hohes G'' zum bereits erwähnten Ink-Bleeding, welches für die Herstellung eines genau definierten Druckbildes problematisch ist [5].

Der bereits angesprochene LVR wird durch die maximal anwendbare Scherung definiert bevor es zu einem plötzlichen Abfall der Module G' und G'' bei einem Oszillationstest kommt. Als guter Wert gilt ein Bereich zwischen 100-200 Pa, welcher auf eine passende Partikelnetzstruktur hindeutet und damit einen hochqualitativen Druck bei geringen Fehlstellen ermöglicht. Der Betrag des komplexen Moduls G^* sollte laut verschiedenen Studien in einem Bereich von 500-4000 Pa liegen [5].

4 Angewandte Messmethoden

In diesem Kapitel folgt eine Erläuterung der physikalischen Grundlagen der verwendeten Messmethoden.

4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Mithilfe des „D8 Advance eco“ der Firma Bruker wurden Röntgenpulverdiffraktometrie-Messungen (X-ray diffractometry, XRD) durchgeführt. Das Funktionsprinzip eines Röntgendiffraktometers beruht auf der Auswertung eines Beugungsmusters, welches durch Interaktion eines kristallinen Festkörpers mit Röntgenstrahlung gebildet wird. Durch eine evakuierte Glasröhre werden Röntgenstrahlen erzeugt. Dafür werden Elektronen, welche aus einer Glühkathode austreten, mittels einer anliegenden Hochspannung beschleunigt und auf eine Anode geschossen. Durch das Abbremsen auf der Anode wird ein kleiner Teil der kinetischen Energie der Elektronen in kurzwellige elektromagnetische Strahlung (Röntgenstrahlen) umgewandelt. Die sich ergebende Wellenlänge liegt im gleichen Größenbereich wie die charakteristischen Kristallgitterabstände der Atome im zu untersuchenden Material, was zur Beugung der Röntgenstrahlung am Kristallgitter der Substanz führt und dadurch die Analyse der Kristallstruktur ermöglicht. Durch unterschiedliche Auftreffwinkel des Röntgenstrahls bilden sich Interferenzmaxima aus. Diese wiederum bilden ein Muster anhand dessen Rückschlüsse auf die Identität des Materials und dessen atomaren Aufbau gezogen werden können (Abb. 6). Die notwendige geometrische Bedingung wird als Bragg'sche Reflexionsbedingung bezeichnet und lautet:

$$n * \lambda = 2d * \sin(\theta)$$

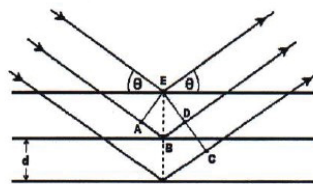


Abb. 6. Bragg'sche Reflexionsbedingung [15].

n ... ganze Zahl, welche die Ordnung der Beugung beschreibt

λ ... Wellenlänge des Röntgenstrahls

θ ... Beugungswinkel

d ... Netzebenenabstand

Durch eine anschließende Verfeinerung mittels Rietveld-Verfahren können Details der Kristallstruktur aufgeklärt und die Zusammensetzung von Phasengemischen quantifiziert werden [16].

4.2 Partikelgrößenverteilung

Um die Partikelgrößenverteilung (engl. Particle Size Distribution, PSD) zu bestimmen, wurde der Particle Analyzer 1064 der Firma Cilas eingesetzt. Die PSD wird dabei mithilfe der Lichtbeugung von Laserstrahlen bestimmt. Durch das Beugungsverhalten der unterschiedlich großen, als Kugeln angenommenen Partikel entstehen differenzierbare Signale, welche zur Bestimmung der Verteilung herangezogen werden. Die unterschiedlichen Signale entstehen durch das Anstrahlen eines Partikels mittels des Laserstrahls, wodurch charakteristische Intensitätsverteilungen auftreten. Für die Berechnung der Partikelgröße ist der Abstand zwischen dem Mittelpunkt des Partikels und des ersten Intensitätsminimums ausschlaggebend. Dieser Abstand r_0 (siehe Abb. 7) wird als Beugungswinkel bezeichnet. Der Beugungswinkel wird bei kleinen Partikeln groß und bei großen Partikeln klein wodurch die Differenzierung gegeben ist [17].

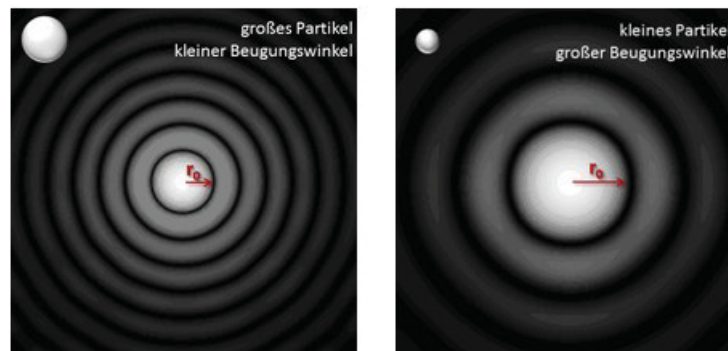


Abb. 7. Beugungswinkel verschiedener Partikel [17].

4.3 Strom-Spannungs-Analyse und elektrochemische Impedanzmessungen

Für die Messung mittels elektrochemischer Impedanz-Spektroskopie (EIS) und Strom-Spannungsanalyse (IU) wird ein Gerät der Firma Novocontrol mit der Bezeichnung *Alpha-A frequency response analyzer* mit dem 15V/10A Potentiostat/Galvanostat-Interface verwendet. Um den Widerstand der Messleitungen zu minimieren wurde eine Vierdraht-Konfiguration gewählt. Die Messdaten wurden mit den von Novocontrol bereitgestellten Programmen *WinDeta* für Impedanzspektren und *WinChem* für IU-Kennlinien aufgenommen.

Durch die EIS ist eine zerstörungsfreie Bestimmung der Impedanzen über einen großen Frequenzbereich möglich. Dazu wird eine Wechselspannung bzw. ein Wechselstrom bei geringer Amplitude über einen weiten Frequenzbereich angelegt und das Antwort-Signal analysiert. Daraus kann der Frequenzgang des Wechselstromwiderstands (Impedanz) erhalten und beispielsweise in Form eines Nyquist-Diagramms in grafischer Form dargestellt werden. Durch das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Impedanzen, wie z.B. des Elektrolyt-Widerstands oder des Polarisationswiderstands, sind sie im genannten Diagramm unterscheidbar. Durch das Aufstellen eines Ersatzschaltbildes können durch eine Analysesoftware die Impedanzen in resistive und kapazitive Komponenten zerlegt und diese im günstigsten Fall entsprechenden physikalischen Größen bzw. Prozessen der Zelle zugeordnet werden [18].

Bei der Strom-Spannungskennlinie wird zwischen zwei unterschiedlichen Modi differenziert. Befindet sich die Festoxidzelle im SOFC-Modus, produziert sie Strom durch die Umwandlung von Wasserstoff in Wasser. Dabei wird der aus der Zelle gezogene Strom schrittweise erhöht. Ist die Zelle im SOEC-Modus, wird aus Wasser Wasserstoff erzeugt, wofür Strom benötigt wird. Dieser wird wiederum durch den Messaufbau in kontrollierter Weise bereitgestellt. Durch die Messung der sich ergebenden Spannung als Funktion der Stromstärke kann die IU-Kennlinie aufgenommen werden.

4.4 Rheologische Messungen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der einzelnen rheologischen Messungen, welche mit dem Messgerät MCR501 (Anton Paar) durchgeführt wurden, erläutert.

4.4.1 Messvorbereitung

Um reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten, muss die Paste „eingefahren“ – d.h. ein definierter Anfangszustand – hergestellt werden. Dazu wird meistens eine kleine Scherrate ($0,1 - 1 \text{ s}^{-1}$) für eine kurze Zeit (30-120 Sekunden) angelegt. Daran folgt eine Erholungsphase ohne Scherung (meist gleich lang wie jene des Einfahrens), während der die Paste äquilibriert. Bei dieser Messvorbereitung werden eventuell vorhandene Vorspannungen abgebaut, welche durch das Auftragen der Probe und die Spaltjustierung entstehen können. Zudem wird gewährleistet, dass die Paste gleichmäßig im Spalt verteilt wird [6, 7, 9, 13].

4.4.2 Bestimmung der Viskositätskurve

Die Viskositätskurve wird üblicherweise als Funktion der Scherrate bestimmt. Dabei wird die Scherrate in einem Bereich von $0,01 \text{ s}^{-1}$ bis zu 1000 s^{-1} erhöht und nach einer kurzen Haltezeit beim Maximalwert wieder auf den Anfangswert verringert [6, 7, 9]. Der Maximalwert der Scherrate hängt dabei sehr stark von der Paste ab. Dieser Wert muss so angepasst werden, dass keine Paste aus dem Messspalt geschleudert wird (Spill-Out). Bei dieser Art der Viskositätsbestimmung ist zudem der Grad der Thixotropie abschätzbar. Dieser zeigt sich durch die Abweichung der Viskositäten mit steigender und sinkender Scherrate. Ist die Fläche zwischen den beiden Kurven groß, ist auch ein höherer Grad an Thixotropie zu erwarten. Um eine quantitative Aussage über die Thixotropie zu treffen ist eine gesonderte Messung durchzuführen [13].

4.4.3 Bestimmung der Fließspannung

Um die Fließspannung (auch Fließgrenze genannt) – also jene Schubspannung bei welcher das Material zu fließen beginnt – zu bestimmen, wird meist eine Rampenfunktion der Schubspannung angelegt. Auf der y-Achse wird dabei der Wert der Schubspannung und auf der x-Achse die Scherrate aufgetragen. Die Fließspannung ist jener Wert, bei der im Messgerät gerade noch keine Scherrate detektiert wird. Sobald eine Scherrate auftritt, ist die Fließspannung bereits überschritten. Bei dieser Art der Bestimmung der Fließgrenze ist darauf zu achten, dass diese sehr stark vom verwendeten Messgerät abhängt. Bei Messgeräten mit einer sehr hohen Auflösung kann ein kleinerer Wert der Scherrate detektiert werden, was somit zu einer geringeren Fließspannung führt. Umgekehrt kann bei einer nur geringen Auflösung ein signifikant größerer Wert der Fließspannung erhalten werden. Diese Messmethode ist daher nur für eine grobe Abschätzung geeignet und dient zum Vergleich zwischen unterschiedlichen Pasten. Um einen genaueren Wert zu bestimmen, kann zur Bestimmung der Fließgrenze die Grenze des linear-elastischen Deformationsbereichs herangezogen werden. Auch dabei wird die Schubspannung entlang einer linearen Rampe stetig erhöht. Die Werte der angelegten Schubspannung sollten etwa eine Dekade unter der vermuteten oder bereits im vorhergehenden Versuch abgeschätzten Fließgrenze beginnen und mindestens eine Dekade darüber enden. In einem doppellogarithmischen Diagramm wird auf der y-Achse die Scherdeformation und auf der x-Achse die Schubspannung aufgetragen. Im vorderen Bereich, also unterhalb der Fließgrenze, ist das Verhältnis zwischen der Schubspannung und der Deformation entsprechend dem Hook'schen Gesetz konstant. Dies führt zu einer Geraden, welche zu höheren Schubspannungen verlängert werden kann und als Auswertegerade bezeichnet wird. Die Fließgrenze ist in jenem Punkt erreicht, indem die Abweichung der Messpunkte von der Auswertegeraden einen bestimmten, zuvor vom Anwender festgelegten Grenzwert überschreitet. Eine weitere Auswertemethode besteht darin, eine zweite Gerade an die Werte bei höherer Deformation anzulegen. Die Steigung dieser zweiten Gerade ist wesentlich höher und schneidet sich mit der ersten Auswertegerade. An diesem Schnittpunkt kann dann auf der x-Achse die Fließgrenze abgelesen werden. Bei der Methode mit zwei Geraden ist darauf zu achten, dass sich

das Material bereits bis zu einem gewissen Grad unelastisch verformt haben kann. In diesem Fall wird es nach dem Entfernen der angelegten Schubspannung nicht mehr zu einer völligen Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes der Paste kommen [13]. An den unterschiedlichen Messmethoden ist zu erkennen, dass der Absolutwert der Fließgrenze nicht eindeutig bestimmt werden kann. Dennoch ist sie für einen Vergleich zwischen verschiedenen Pasten nützlich.

4.4.4 Bestimmung der Thixotropie und der Erholungsrate

Für die Bestimmung der Thixotropie ist es unerlässlich, dass sowohl der Abbau als auch der Aufbau der Struktur berücksichtigt wird. Dabei ist es wichtig, dass in jedem einzelnen Messabschnitt eine konstante Scherspannung vorliegt. Als Vorgabe kann bei diesem Test sowohl ein Scherspannungs- als auch Scherratenprofil dienen. Wenn das Rheometer in der Lage ist, sehr schnelle Änderungen der Drehzahl auszuführen, ist es von Vorteil, ein Scherratenprofil zu verwenden. Der Grund liegt darin, dass der Vorgang des Aufbaus und des Abbaus der Struktur direkt von der Größe der Scherrate abhängt. Denn nur wenn die Struktur durch eine genügend große Scherrate belastet wird, kommt es zum Strukturabbau und damit zur Änderung der Viskosität. Durch diesen Zusammenhang ergibt sich eine erhöhte Reproduzierbarkeit bei scherratengesteuerten Versuchen. Die einzelnen Messabschnitte können in drei Bereiche gegliedert werden:

1. Referenzabschnitt: in diesem ersten Abschnitt wird eine sehr geringe Scherrate (z.B. $0,1 \text{ s}^{-1}$) angelegt. Es wird ein Referenzwert geschaffen, welcher für die spätere Auswertung herangezogen wird. Wichtig dabei ist, dass die Viskosität einen möglichst konstanten Wert erreicht.
2. Belastungsabschnitt: hier wird eine hohe Scherbelastung angelegt, die zum Abbau der Struktur führt. Dieser Abschnitt simuliert den eigentlichen Druckvorgang der Paste durch das Sieb. Wie bei der Bestimmung der Viskositätskurve ist hier darauf zu achten, dass es zu keinem Spill-Out kommt.
3. Strukturholung: die Scherbelastung wird wieder auf Anfangswert des Referenzabschnitts reduziert. Dieser Abschnitt simuliert den Vorgang nach dem Druckprozess, bei dem auf die Probe nur noch eine geringe Belastung durch ihr Eigengewicht wirkt. Während dieser Phase kommt es zum Wiederaufbau der Struktur innerhalb der Paste.

Da die Thixotropie den zeitlichen Verlauf der Viskosität beschreibt, muss zur Bestimmung ein praxisnaher zeitlicher Rahmen festgelegt werden. Für die Untersuchung der Thixotropie eines Materials wird ermittelt, ob in diesem zeitlichen Rahmen der Referenzwert der Viskosität (festgelegt durch den Referenzabschnitt) erreicht wird. Die Zeitdauer, die für die vollständige Wiederherstellung der Viskosität nach einer Belastung benötigt wird, ist ein Maß für den Grad der Thixotropie. Der zeitliche Rahmen kann, je nach Anwendungsfall, stark variieren. So wird bei Lacken eine Zeitdauer von 60 bis 120 Sekunden gewählt, um ein Verrinnen zu ermöglichen. Bei Klebstoffen oder Druckfarben beträgt diese Dauer hingegen nur 1-2 Sekunden, um eine geeignete Pixelschärfe zu gewährleisten. Ob ein Material als thixotrop angesehen wird, hängt sehr stark vom Anwendungsfall ab. So kann ein Material bei Versuchen mit unterschiedlich festgelegtem zeitlichen Rahmen einmal als thixotrop und einmal als nicht thixotrop klassifiziert werden [13]. Bei einem Vergleich von Pasten ist darauf zu achten, dass die Scherraten und die Zeitdauer bei jedem Versuch konstant gehalten werden, um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen.

Um das Ausmaß der Thixotropie zu charakterisieren, können unterschiedliche Methoden angewendet werden. Zwei davon werden im Folgenden erklärt.

Es kann der sogenannte „Structure-Recovery Index“, kurz SRI, berechnet werden. Dafür werden die Viskositäten am Ende des Belastungsabschnittes (η_L) und nach einer festgelegten Erholungszeit im dritten Abschnitt (η_H) benötigt. Der SRI wird nach folgender Formel berechnet:

$$SRI = \log \frac{\eta_L}{\eta_H}$$

Die meist verwendete Methode gibt die prozentuale Regeneration der Viskosität innerhalb eines vorgegebenen Zeitabschnittes an:

$$(\text{Viskositäts-})\text{Erholungsrate} = \frac{\eta_t}{\eta_R} * 100\%$$

Dabei ist η_R der Viskositätsreferenzwert, welcher im ersten Abschnitt erreicht wird, und η_t der Viskositätswert nach einer bestimmten Zeit t. So wird die Viskosität nach dem Zeitabschnitt auf die Viskosität, welche im Referenzabschnitt erzielt wurde, bezogen.

4.4.5 Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereiches

Um den linear-viskoelastischen Bereich zu bestimmen wird ein Oszillationsversuch, genauer ein Amplitudentest, durchgeführt. Dabei wird entweder die Schubspannungsamplitude oder die Deformationsamplitude stetig erhöht, wobei die Frequenz der angelegten Rotationsschwingung auf einem konstanten Wert gehalten wird. Bei der Auswertung wird dementsprechend die Schubspannungsamplitude oder die Deformationsamplitude in einem linearen Maßstab auf der x-Achse aufgetragen. Auf der meist logarithmisch skalierten y-Achse werden die beiden Größen G' und G'' dargestellt. Bei kleinen Amplituden, also im LVR, sind G' und G'' konstant und bilden daher im Diagramm eine Horizontale. Die beiden Plateauwerte G' und G'' weisen meist unterschiedliche Werte auf, wodurch bereits bestimmte Eigenschaften der Paste abschätzbar sind. Für $G' > G''$ dominiert das elastische über das viskose Verhalten. In diesem Fall verhält sich die Paste mehr wie ein Festkörper und besitzt eine gelartige Konsistenz. Des Weiteren besitzen Materialien, für die im „Low-shear-Bereich“ (Scherraten unter 1 s^{-1}) $G' > G''$ gilt, eine hohe Standfestigkeit, sind also in Bezug auf Pasten gut lagerbar, wobei keine Sedimentation zu erwarten ist. Ist hingegen der Wert von G'' größer als jener von G' , dominiert das viskose über das elastische Verhalten. Die Probe ist in der Lagerung nicht formstabil und es kann zur Sedimentation kommen [13].

Um die Grenze des LVR zu bestimmen wird ein Grenzwert festgelegt, ab welchem die Abweichung von $\log G'$ als signifikant gilt (3-10% vom Plateauwert bei niedrigen Schubspannungen). Es kann auch eine Abweichung von $\log G''$ zur Bestimmung des LVR herangezogen werden. In den meisten Fällen wird aber der Wert der G' -Kurve herangezogen, da dieser oft bereits vor G'' die festgelegte Abweichung überschreitet. Für die Auswertung wird der Grenzwert der Abweichung als Gerade in das Diagramm eingezeichnet und der Schnittpunkt auf der x-Achse abgelesen. Es ist darauf zu achten, dass in anderen Oszillationsversuchen der LVR nicht überschritten wird, da sonst der Geltungsbereich der Grundgesetze der Rheologie (Gesetze von Hook und Newton) verlassen wird [13].

In der Literatur wird die Schubspannung zur Bestimmung des LVR zwischen den Werten 0,1-1000 Pa bei 1 Hz [19] und im Bereich von 1-1000 Pa bei einer Frequenz von 2 Hz verändert [7].

4.4.6 Bestimmung der Kriechnachgiebigkeit und der Erholungsrate

Die Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ ist als Verhältnis zwischen der zeitabhängigen Deformation $\gamma(t)$ und der angelegten Scherspannung τ_0 definiert. Sie ist damit der Kehrwert des Schubmoduls G , womit sie als Maß für die Verformbarkeit interpretiert werden kann. Der englische Begriff lautet creep compliance oder shear compliance. Zur Auswertung wird auf der y -Achse die Kriechnachgiebigkeit und auf der x -Achse die Zeit aufgetragen. Da die angelegte Schubspannung in der Belastungsphase konstant ist, folgt $J(t)$ dem Verlauf der Deformation [13]. Mithilfe der Kriechnachgiebigkeit ist es möglich, eine (Kriechnachgiebigkeits-)Erholungsrate der Paste zu berechnen. Dazu wird eine konstante Schubspannung, welche sich innerhalb des LVR befindet, für eine gewisse Zeit (z.B. 120 Sekunden) angelegt. Nach dem Ablauf dieser Zeit wird die Schubspannung entfernt. Diese Erholungsrate berechnet sich wie folgt:

$$R = \frac{J_C - J_R}{J_C} * 100\%$$

Dabei bezeichnet J_C den Wert der Kriechnachgiebigkeit am Ende der Belastungsphase und J_R den Wert nach Ende der Erholungszeit. In der Literatur wird die Erholungszeit meist gleich lang wie die Zeit mit angelegter Schubspannung gewählt [7].

5 Pastenentwicklung

5.1 Verwendete Substanzen für die Herstellung von Vehikeln und Pasten

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden für die hergestellten Vehikel und Pasten folgende Materialien verwendet.

- Lösungsmittel: Terpeneol der Firma Roth und Engelhard
- Bindemittel: Ethylcellulose (EC) der Firma Carl Roth mit 45 cP und 200 cP. Dabei beziehen sich diese Werte auf eine Lösung von 5 m% EC in einer Lösung aus 80 m% Toluol und 20 m% Ethanol bei 25°C. cP ist die Abkürzung für Centipoise, welches eine gängige Einheit der dynamischen Viskosität ist. Die SI-Einheit der dynamischen Viskosität ist Pa·s, 1 cP entspricht 1×10^{-3} Pa·s.
- Dispergiermittel: Hypermer KD-1 der Firma Croda Advanced Materials
- $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ der Firma Marion Technologies (Frankreich)

5.1.1 Bestimmung der relevanten $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (PNO)-Daten

Um die Menge des benötigten Dispergiermittels bestimmen zu können, wird die Pulveroberfläche des PNO ermittelt. Die Messung der Oberfläche des Pulvers wurde an zwei Instituten der Montanuniversität mittels Stickstoffs bei 77 K bestimmt. Zudem wurde sie einmal mittels Krypton ermittelt. Es folgen die Ergebnisse der Messungen:

Tab. 1. Messung der PNO-Pulveroberfläche.

	Messung	Medium	Oberfläche [m ² /g]
Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie (Institut 1)	#1	N ₂	3,9265
	#2	N ₂	3,3004
	#3	N ₂	3,2804
Institut für Physik (Institut 2)	#1	N ₂	6
	#2	Kr	3

Da drei Messungen des Instituts 1 vorliegen und diese in einem ähnlichen Bereich liegen wurde das Ergebnis des Instituts 2 verworfen. Somit bildet sich der Mittelwert zu 3,5 m²/g.

Die Dichte des Pulvers wurde mit einem Helium-Pyknometer (Ultrapycnometer 1000, Quantachrome) bestimmt. Dabei wurden folgende Messergebnisse erhalten:

Tab. 2. Ergebnisse der Pulverdichtebestimmung.

Messung	Dichte [g/cm ³]
#1	7,3534
#2	7,3933
#3	7,3437
#4	7,337
#5	7,3338

Als Mittelwert der Dichte ergibt sich somit ein Wert von 7,3382 g/cm³.

Um die Phasenreinheit des verwendeten Kathodenpulvers zu bestimmen wurde eine XRD-Messung durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 8 ersichtlich.

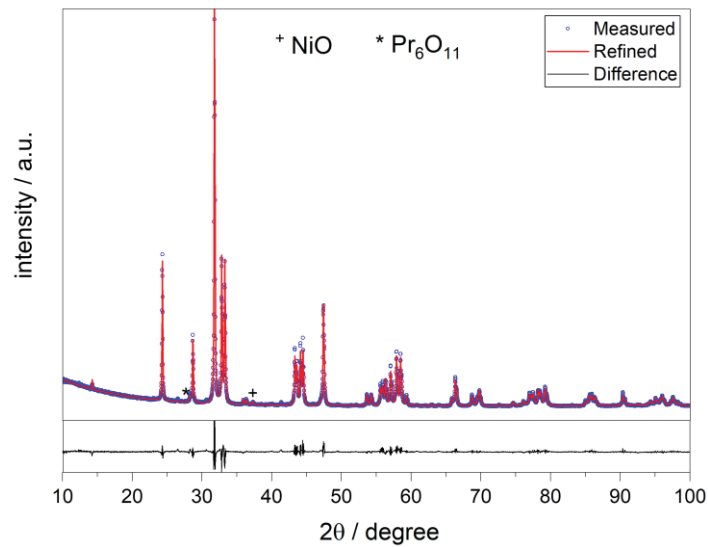


Abb. 8. XRD-Messung des verwendeten Elektrodenpulvers.

Mithilfe der Rietveld-Analyse wurden geringe Anteile an Pr₆O₁₁ (1,3 m%) und NiO (1,6 m%) festgestellt. Das Pulver ist damit für die Präparation von Elektroden Schichten genügend phasenrein.

5.2 Pastenherstellung nach Stolz

Die Dissertation von Stolz [8] behandelt die Herstellung von Siebdruckpasten aus leitfähigen Keramiken und deren Siebdruck. Dabei wird ebenfalls eine Paste auf Terpeneol und Ethylcellulose-Basis hergestellt. Aus diesem Grund wurden die Ergebnisse von Stolz [8] als Ausgangspunkt verwendet, um in einem ersten Versuch eigene Pasten herzustellen.

Das Herstellungsverfahren der Paste beruht auf zwei voneinander unabhängigen Anteilen. In einem wird das Bindemittel bei ca. 40°C im Lösungsmittel aufgelöst. Im zweiten Anteil wird Dispergiermittel im Lösungsmittel ebenfalls bei 40°C aufgelöst, und anschließend das aktive Material (PNO) hinzugegeben. Während und nach der Zugabe von PNO wird mittels eines Ultraschallfingers eine Leistung von 40 W über fünf Minuten eingetragen. Im letzten Schritt werden beide Anteile vermischt und somit die fertige Paste hergestellt [8].

Da noch keine Erfahrung bezüglich des Unterschieds von Ethylcellulose mit 45 cP und 200 cP vorhanden sind, wurden aus beiden Typen Lösungen mit jeweils 10 m% EC hergestellt.

Tab. 3. Einwaagen der Proben P1-P3.

Name	m_Terpeneol	m_EC	m_EC	m_EC	verwendetes EC
	Einwaage	berechnet	Einwaage		
	[g]	[g]	[g]	[m%]	[cP]
P1	12,4865	1,3874	1,3808	9,96%	200
P2	4,9647	0,5519	0,5627	10,18%	45
P3	13,757	1,5286	1,5294	10,00%	45

Probe P3 wurde auf Grund eines eventuell aufgetretenen Fehlers bei der Präparation der Probe P2 mit den gleichen Spezifikationen hergestellt. Die Behälter mit den entsprechenden Einwaagen wurden in ein 40°C warmes Wasserbad gestellt. Die Verweildauer betrug mehrere Tage.

Pastenentwicklung

Bei den Proben P1 und P2 bildeten sich zwei Schichten mit unterschiedlicher Viskosität. Die obere Schicht ist sehr dünnflüssig und die untere Schicht sehr viskos beziehungsweise zähflüssig. Der Grund dafür könnte die Absetzung des Bindemittels sein, welches dann in größerer Konzentration im unteren Bereich vorliegt. Dort wird aus diesem Grund ein stärkeres Netzwerk aufgebaut, was die erhöhte Viskosität erklärt. P3 ist homogener wofür der Grund aber nicht klar ist, da der Herstellungsprozess derselbe wie bei P2 ist.

Um die Auswirkung von unterschiedlichen Konzentrationen von EC zu ermitteln wurden Proben mit 5-20 m% EC hergestellt wobei das EC mit 45 cP verwendet wurde. Dabei wurden zwei unterschiedliche Terpeneol-Chargen verwendet. In den Proben P4, P6, P8 und P10 wurde Terpeneol der Marke Engelhard verwendet. Dies wurde bereits länger gelagert und besitzt eine gelbe Färbung. Für die Proben P5, P7, P9 und P11 wurde ein Terpeneol der Marke Roth benutzt, wobei dieses neu angeschafft wurde und keine Gelbfärbung aufgewiesen hat. Für das Abmessen des Terpeneols wurde eine 10 ml Pipette verwendet, wobei 10 ml einer Masse von 9,1295 g Terpeneol entsprechen. Bei der Berechnung der benötigten Massen an EC wurde ein Fehler gemacht. Aus diesem Grund wurde der Massenanteil an EC nur zwischen 5-18 m% EC variiert. Für erste Vorversuche zur Abschätzung des Zusammenhangs zwischen EC-Gehalt und Viskosität ist dies aber kein Problem. Es wurden folgende Einwaagen mit den sich daraus ergebenden Anteilen an EC getätigt:

Tab. 4. Einwaagen der Proben P4-P11.

Name	m_Terpeneol	m_EC	m_EC	m_EC
	Einwaage	berechnet	Einwaage	
	[g]	[g]	[g]	[m%]
P4	9,1295	0,5072	0,511	5,30%
P5	9,1295	0,5072	0,5125	5,32%
P6	9,1295	1,0144	1,0265	10,11%
P7	9,1295	1,0144	1,0208	10,06%
P8	9,1295	1,5216	1,5168	14,25%
P9	9,1295	1,5216	1,5239	14,30%
P10	9,1295	2,0288	2,0094	18,04%
P11	9,1295	2,0288	2,0273	18,17%

Alle Proben wurden manuell geschüttelt und bei ca. 40-50°C Wassertemperatur in einem Wasserbad erwärmt.

Nach mehreren Tagen Standzeit wurden folgende Ergebnisse erreicht:

- P4, P5: Es wurden wie bei den Proben P1 und P2 zwei Schichten gebildet. Auch hier besitzt die untere Schicht eine deutlich höhere Viskosität, wobei diese ein ähnliches Fließverhalten wie die kommerziellen Vehikel zu haben scheint. Wird die Probe mit einem Spatel vermischt bilden sich feste Klumpen.
- P6, P7: Bei einem erhöhten EC-Anteil wird die viskose Schicht dicker. Bei dieser Probe bildete sich ein fester Kern aus.
- P8, P9: Es bildet sich bei diesen Proben eine sehr feste obere Schicht.
- P10, P11: Die Bildung eines sehr harten Klumpens in der Mitte wurde beobachtet.

Pastenentwicklung

Bei keiner der Proben wurde ein Unterschied zwischen den verwendeten Terpeneol-Chargen festgestellt. Somit scheint die lange Lagerung des Terpeneols keinen Einfluss auf dessen Verwendbarkeit zu haben. Als Fazit ergibt sich, dass durch reine Erwärmung der Proben keine homogene Mischung erhalten werden kann, da es entweder zur Klumpen- oder Schichtbildung kommt.

Daher wurde im nächsten Schritt ein Magnetrührer zur Homogenisierung bei Raumtemperatur eingesetzt. Da die Proben mit einem EC-Anteil von 5-15 m% am vielversprechendsten wirkten, wurde dieser Zusammensetzungsbereich weiter verfolgt.

Für die Proben P12-P14 wurden folgende Einwaagen gewählt, wobei nur noch das Terpeneol der Marke Roth verwendet worden ist:

Tab. 5. Einwaagen der Proben P12-P14.

Name	m_Terpeneol	m_EC	m_EC	m_EC
	Einwaage	berechnet	Einwaage	
	[g]	[g]	[g]	[m%]
P12	9,1826	0,4833	0,4867	5,03%
P13	9,2903	1,0324	1,016	9,86%
P14	8,2836	1,4618	1,4618	15,00%

Die Probe P12 bildet auch mit dem Magnetrührer einen harten Kern aus. Das gleiche Verhalten wird bei der Probe P13 festgestellt, wobei hier der Magnetrührer kaum noch in der Lage war, die Lösung zu rühren. Bei der Probe P14 war der Magnetrührer nicht mehr fähig, eine Rührbewegung zu vollziehen. Daher ergab sich das gleiche Bild wie bei den Proben P8 und P9 mit einer sehr harten oberen Schicht.

Da auch mit dem Magnetrührer alleine keine homogene Mischung erreicht werden konnte, wurde als nächstes zusätzlich Wärme eingebracht. Dazu wurden die Proben in ein Wasserbad gestellt, welches auf der Heizplatte des Magnetrührers erwärmt wird. Somit kann sowohl ein Wärmeeintrag als auch eine Rührbewegung in der Mischung erreicht werden.

Zur Herstellung der Proben welche mit dieser Methode behandelt wurden, wurden folgende Einwaagen getroffen:

Tab. 6. Einwaagen der Proben P15-P17.

Name	m_Terpeneol	m_EC	m_EC	m_EC
	Einwaage	berechnet	Einwaage	
	[g]	[g]	[g]	[m%]
P15	8,7461	0,4603	0,4867	5,27%
P16	9,2957	1,0329	1,016	9,85%
P17	9,2112	1,6255	1,4618	13,70%

Nach 2 Stunden Rühren bei 35-40°C zeigte sich ein ähnliches Bild wie bei den unbeheizten Proben. Wie in [20] beschrieben wurde die Probe in der Literatur auf 90°C erwärmt. Aus diesem Grund wurde die Wassertemperatur auf 60-65°C erhöht, was zu einer homogenen Lösung führte. Die Probe P15 wirkte im gelösten Zustand sehr flüssig und besaß eine geringere Viskosität als vergleichbare zugekaufte Vehikel. Die Viskosität der Probe P16 verhielt sich wie Honig und ähnelte somit jener der kommerziellen Vehikel. Probe P17 tropfte nicht, sie besaß also eine Fließgrenze, wirkte aber für den Druck zu viskos. Mit dieser Methode gelang es die erste der beiden benötigten Lösungen homogen herzustellen.

Pastenentwicklung

Der zweite Anteil bestand, wie bereits beschrieben, aus einer Mischung von Lösungsmittel, Dispergiermittel und der aktiven Substanz. Die bisher am Lehrstuhl hergestellten Pasten besaßen einen Pulveranteil von 60-70 m%. Daher wurden Kathodenmischungen mit 60, 65 und 70 m% PNO-Beladung hergestellt. Im ersten Schritt wurde das Dispergiermittel in Terpeneol gelöst. Dabei wurde die Menge an Dispergiermittel entsprechend der Pulvermenge an PNO angepasst. Um die Masse an benötigten Dispergiermittel zu berechnen, wurde die spezifische Oberfläche des Elektrodenmaterials benötigt. Laut Stolz [8] wird mit dem gewählten Dispergiermittel Hypermer KD-1 das beste Ergebnis erzielt, wenn pro m² Pulveroberfläche 1 mg KD-1 hinzugefügt wird. Für die Berechnung der Massenanteile an PNO wurde das Dispergiermittel aufgrund seiner sehr geringen Masse von unter 0,1 g vernachlässigt. Somit ergeben sich folgende Formeln für die Einwaagen von PNO und dem Dispergiermittel:

$$m(PNO) = \frac{X \text{ m\% PNO}}{(1 - X) \text{ m\% PNO}} * m(Terpeneol)$$

$$m(\text{Dispergiermittel}) = m(PNO) * 1 \frac{\text{mg}}{\text{m}^2} * 3,5 \frac{\text{m}^2}{\text{g}(PNO)}$$

Folgende Massen wurden für die Herstellung der Proben K1-K3 (K für Kathodenmaterial) eingewogen:

Tab. 7. Einwaagen der Proben K1-K3.

Name	m_Terpeneol	m_PNO	m_PNO	m_Disp.	m_Disp.	m_EC
	Einwaage	berechnet	Einwaage	berechnet	Einwaage	
	[g]	[g]	[g]	[mg]	[mg]	[m%]
K1	9,1804	13,7706	13,7693	48,2	46,5	60,00%
K2	9,3371	17,3403	17,3411	46,7	60,5	65,00%
K3	9,3763	21,8780	21,8621	76,5	78,3	69,98%

Nachdem eine homogene Mischung des Dispergiermittels und des Terpeneols erreicht wurde, konnte das Aktivmaterial hinzugegeben werden. Während der Zugabe wurde mittels Ultraschallstab (UP200S Ultrasonic Processor) eine Leistung von 40 W über 5 min eingebracht. Um eine konstante Leistung einzubringen, wurde der Duty-Cycle des Geräts auf 1 gestellt, was eine kontinuierliche Energieeinbringung ermöglichte. Da die maximale Ausgangsleistung 200 W betrug wurde die Amplitude auf 20% eingestellt.

Nach einer Standzeit von ca. 2 Wochen setzte sich das PNO in allen Lösungen (K1-K3) ab. Das Dispergiermittel war nicht fähig, das PNO in Lösung zu halten wodurch eine inhomogene Lösung entstand. Mit dieser Lösung war es nicht möglich klar definierte Pasten herzustellen. Der Ansatz von Stolz scheint für das Aktivmaterial PNO nicht geeignet zu sein.

5.3 Herstellung von Pastenvehikel

Aufgrund der im vorigen Abschnitt dargestellten Ergebnisse wurde dazu übergegangen, das Pastenvehikel komplett (d.h. inklusive Dispergiermittel) herzustellen und das Elektrodenpulver/Kathodenpulver darin in einem zweiten Schritt einzuarbeiten. Das Vehikel muss daher schon bei der Herstellung an das zu dispergierende Pulver und dessen spezifische Oberfläche angepasst werden. Zu Beginn der Herstellung des Vehikels wird bestimmt, wie viel Massenprozent an EC das Vehikel besitzen soll. Dann erfolgt die Berechnung, wieviel PNO für eine vorgegebene Beladung (z.B. 65 m%) benötigt wird. Damit kann dann die Menge an benötigtem Dispergiermittel berechnet werden. Auch hier wurde die Angabe von Stolz [8] zur optimalen Pulverdispergierung von 1 mg Dispergiermittel pro m² Oberfläche des Elektrodenmaterials zu Grunde gelegt. Der Ablauf ist ähnlich wie bei der Herstellung der ersten Lösung von Stolz. Auch hier wurde zuerst das Terpeneol bei ca. 65°C mit dem Dispergiermittel in einem Magnetrührer homogenisiert. Dann erfolgte die Zugabe von EC. Nachdem eine homogene Lösung erreicht wurde, wird das Pulver hinzugegeben und die Paste in einem Dreiwalzenstuhl homogenisiert.

Für die Herstellung der Pasten wurden folgende Mengen der Bestandteile berechnet:

Tab. 8. Berechnete Werte für die Herstellung der Vehikel V1-V3.

Name	m_Terpeneol	m_EC	m_Disp.	m_PNO
	berechnet	berechnet	berechnet	berechnet
	[g]	[g]	[mg]	[g]
V1	5,3494	0,2815	36,06	10,4574
V2	5,4493	0,6055	39,36	11,2446
V3	5,7403	1,0130	43,9	12,5418

Mit diesen Einwaagen ergaben sich Massenanteile von 5-15 m% an EC bezogen auf das reine Vehikel. Die Masse an benötigtem PNO und die sich daraus ergebenden Masse an Dispergiermittel (m_Disp.) berechnet sich nach folgender Formel:

$$m(PNO) = \frac{X \text{ m\% PNO}}{(1 - X) \text{ m\% PNO}} * [m(Terpeneol) + m(EC)]$$

$$m(Dispergiermittel) = m(PNO) * 1 \frac{mg}{m^2} * 3,5 \frac{m^2}{g(PNO)}$$

Der Unterschied zu der Berechnung vom ersten Ansatz besteht darin, dass hier die Masse von EC berücksichtigt werden muss. Die Berechnung der Massen an Dispergiermittel bleibt ident. Folgende Werte sind bei den Einwaagen erzielt worden:

Tab. 9. Einwaagen für die Herstellung der Vehikel V1-V3.

Name	m_Terpeneol	m_EC	m_Disp.	m_EC
	Einwaage	Einwaage	Einwaage	
	[g]	[g]	[mg]	[m%]
V1	5,3494	0,2768	36,1	4,92%
V2	5,4493	0,6036	39	9,97%
V3	5,7403	1,0117	44,4	14,98%

Nachdem eine homogene Mischung aus Terpeneol, EC und Dispergiermittel erreicht wurde, wird das fertige Vehikel in ein Becherglas überführt. Da es bei der Überführung zu Rückständen im

Pastenentwicklung

Homogenisierungsbehälter kommt, wird die Masse an PNO auf die Masse im Rührbehälter bezogen. Dadurch ist die passende Menge an Dispergiermittel in der fertigen Paste sichergestellt. Folgende Werte wurden ermittelt:

Tab. 10. Einwaagen für die Herstellung der Pasten Pa1-Pa3.

Name	verwendetes Vehikel	m_Vehikel	m_PNO	m_PNO	m_PNO
		Einwaage	berechnet	Einwaage	
		[g]	[g]	[g]	[m%]
Pa1	V1	3,6661	6,8085	6,7970	64,96%
Pa2	V2	4,6039	8,5501	8,5455	64,99%
Pa3	V3	5,8116	10,7930	10,7895	64,99%

Zuerst wurde das Vehikel mit dem Elektrodenpulver verrührt. Dazu wurde ein Rührer der Firma Heidolph (RZR 2050) verwendet. Als Rührstab wurde ein Propellerrührer mit zwei Blättern gewählt wobei die Rotationsgeschwindigkeit 5 Umdrehungen/Minute betrug. Danach erfolgte die Homogenisierung auf einem Dreiwalzenstuhl (Exakt 50I). Die Walzenabstände wurden schrittweise verringert, wie im Folgenden angegeben. Dabei entspricht die erste Zahl der Einstellung des Spaltes zwischen Aufgaberolle und Mittelrolle, die zweite Zahl gibt den Spalt zwischen der Mittelrolle und der Abnehmerrolle an:

- 15/8 → 8/4 → 2/1 → 1/1

Nach der Einarbeitung des Pulvers in das Vehikel veränderte sich die Viskosität enorm. Dies bestätigt somit die Aussage, dass eine erhöhte Beladung zu einer höheren Viskosität führt. Die Paste Pa3 besaß eine so große Viskosität, dass sie nicht mehr für den Siebdruck geeignet war. Das Optimum für einen guten Druck liegt somit zwischen 5 und 10 m% EC bezogen auf das Vehikel.

Um den Einfluss des Dispergiermittels zu eruieren, wurden zwei Proben hergestellt, wobei nur eine davon das Dispergiermittel beinhaltet. Bei der Herstellung der Pasten Pa1-Pa3 wurde festgestellt, dass die Mengen an Paste für eine effektivere Homogenisierung erhöht werden muss. Daher wurde die Menge an Terpeneol auf etwa 10 g erhöht. Da das Optimum des EC-Gehalts zwischen 5 und 10 m% EC liegt wurden die Pasten mit 6 m% EC hergestellt.

Tab. 11. Einwaagen für die Herstellung der Vehikel V4 und V5.

Name	m_Terpeneol	m_EC	m_Disp.	m_EC
	Einwaage	Einwaage	Einwaage	
	[g]	[g]	[mg]	[m%]
V4	9,2103	0,5864	67,7	5,99%
V5	9,4149	0,6018	0	6,01%

Pastenentwicklung

Das Herstellungsverfahren wurde bei der Produktion der Vehikel nicht verändert. Nach der Überführung der fertigen Vehikel in das Becherglas wurden folgenden Einwaagen getätigt:

Tab. 12. Einwaagen für die Herstellung der Pasten Pa4 und Pa5.

Name	verwendetes Vehikel	m_Vehikel	m_PNO	m_PNO	m_PNO
		Einwaage	berechnet	Einwaage	
		[g]	[g]	[g]	[m%]
Pa4	V4	6,6433	12,3376	12,3338	64,99%
Pa5	V5	8,0079	14,8718	14,8771	65,01%

Um den Herstellungsvorgang zu beschleunigen, wurde hier nicht mit einem Rührer vordispersiert. Stattdessen wurden Vehikel und Elektrodenpulver mit einem Spatel im Becherglas manuell vermischt bevor die Paste auf dem Dreiwalzenstuhl vollständig homogenisiert wurde. Bei dieser Herstellungsvariante konnte kein Unterschied zur Verwendung eines Rührers festgestellt werden. Damit kann durch das Vordispersieren mit einem Spatel eine Zeitersparnis ohne Qualitätsverlust erzielt werden.

Um den Einfluss des Dispergiermittels auf die Langzeitstabilität festzustellen, wurden Teile der Pasten in ein Probenröhrchen gegeben, um eine eventuell auftretende Sedimentation des Pulvers zu beobachten. Zudem wurde die Probe in einem Trockenschrank bei 60°C gelagert. Dadurch wurde die Viskosität des Lösungsmittels verringert, was die eventuell auftretende Sedimentation des Elektrodenmaterials weiter beschleunigen sollte.

Bei der Lagerung der Pasten Pa1-Pa3 wurde kein luftdichtes Gefäß verwendet wodurch sich vermutlich Terpeneol zum Teil verflüchtigt hat. Erkennbar ist dies an der stark gestiegenen Viskosität im Vergleich zur Viskosität der neu hergestellten Pasten. Daher sind die Pasten nicht mehr für den Druck geeignet. Um diesen Fehler zu beheben, wurden noch einmal 2 Pasten mit 5 und 10 m% EC hergestellt. Die Einwaagen für die Vehikel sind:

Tab. 13. Einwaagen für die Herstellung der Vehikel V6 und V7.

Name	m_Terpeneol	m_EC	m_Disp.	m_EC
	Einwaage	Einwaage	Einwaage	
	[g]	[g]	[mg]	[m%]
V6	9,0165	1,0025	68,9	10,01%
V7	7,9934	0,4207	54	5,00%

Die Pasten Pa6 und Pa7 wurden wie die Pasten Pa4 und Pa5 mittels Spatel vermischt. Die Bearbeitung mittels Dreiwalzenstuhl ist dabei ident. Es wurden folgende Einwaagen durchgeführt:

Tab. 14. Einwaagen für die Herstellung der Pasten Pa6 und Pa7.

Name	verwendetes Vehikel	m_Vehikel	m_PNO	m_PNO	m_PNO
		Einwaage	berechnet	Einwaage	
		[g]	[g]	[g]	[m%]
Pa6	V6	8,6630	16,0884	16,0708	64,98%
Pa7	V7	6,561	12,1847	12,1941	65,02%

5.3.1 Einfluss des Dispergiermittels KD-1

Aufgrund der nicht zufriedenstellenden Druckergebnissen der bisherigen Pasten wurden Pasten ohne Dispergiermittel hergestellt. Damit sollte es möglich sein, die Viskosität zu verändern und einen besseren Druck zu erzeugen. Grundlegend dafür ist der im Kapitel 6.3.3 beschriebene Einfluss des Dispergiermittels auf das Ausmaß der Scherverdünnung. Bei den Pasten beträgt der Anteil an EC 5 m% und 10 m% um einen direkten Vergleich mit den Pasten Pa6 und Pa7 zu gewährleisten.

Tab. 15. Einwaagen für die Herstellung der Vehikel V8 und V9.

Name	m_Terpineol	m_EC	m_Disp.	m_EC
	Einwaage	Einwaage	Einwaage	
	[g]	[g]	[mg]	[m%]
V8	10,3815	0,5497	0	5,03%
V9	9,7771	1,0851	0	9,99%

Tab. 16. Einwaagen für die Herstellung der Pasten Pa8 und Pa9.

Name	verwendetes Vehikel	m_Vehikel	m_PNO	m_PNO	m_PNO
		Einwaage	berechnet	Einwaage	
		[g]	[g]	[g]	[m%]
Pa8	V8	9,2325	17,1461	17,1462	65,00%
Pa9	V9	9,7188	18,4748	18,4752	65,53%

5.3.2 Einfluss der Lagerung

Um die Langzeitstabilität der Pasten zu testen wurden die rheologischen Eigenschaften einer Paste, welche bereits drei Monate gelagert wurde, mit einer Paste, welche neu hergestellt wurde, verglichen. Um zusätzlich Daten über den Einfluss des Dispergiermittels zu erhalten, wurden zwei Proben mit 6 m% EC hergestellt. Dabei enthält eine Paste KD-1, wohingegen die andere kein Dispergiermittel enthält.

Tab. 17. Einwaagen für die Herstellung der Vehikel V10 und V11.

Name	m_Terpineol	m_EC	m_Disp.	m_EC
	Einwaage	Einwaage	Einwaage	
	[g]	[g]	[mg]	[m%]
V10	10,1363	0,647	0	6,00%
V11	9,9718	0,6376	69,7	6,01%

Tab. 18. Einwaagen für die Herstellung der Pasten Pa10 und Pa11.

Name	verwendetes Vehikel	m_Vehikel	m_PNO	m_PNO	m_PNO
		Einwaage	berechnet	Einwaage	
		[g]	[g]	[g]	[m%]
Pa10	V10	9,2486	17,1760	17,1765	65,00%
Pa11	V11	9,7553	18,1170	18,1180	65,00%

5.3.3 Korngrößeneinfluss

Die Pulveroberfläche hat laut unterschiedlichen Literaturquellen einen großen Einfluss auf die Viskosität. Um diesen Einfluss genauer zu untersuchen, wurde über eine Reduktion der Korngröße die Pulveroberfläche – unter Konstant halten der Pulverbeladung – vergrößert. Dazu muss die Korngröße durch einen Mahlvorgang verringert werden. Um den Einfluss des Elektrodenmaterials nicht zu verändern, wurde wieder PNO verwendet. Die Korngrößen wurden von einem ursprünglichen d50-Wert von $\sim 0,6 \mu\text{m}$ auf $\sim 0,3 \mu\text{m}$ verkleinert. Um diese Korngrößen zu erreichen, wird das Pulver gemahlen und die Korngröße mittels PSD untersucht (siehe Kapitel 6.2).

Für die Herstellung des Vehikels wurden folgende Einwaagen getroffen.

Tab. 19. Einwaagen für die Herstellung des Vehikels V12.

Name	m_Terpineol	m_EC	m_Dis.	m_EC
	Einwaage	Einwaage	Einwaage	
	[g]	[g]	[mg]	[m%]
V12	9,9724	0,6351	0	5,99%

Um die Paste Pa12 herzustellen wurden folgende Mengen an PNO verwendet.

Tab 20. Einwaagen für die Herstellung der Paste Pa12.

Name	verwendetes Vehikel	m_Vehikel	m_PNO	m_PNO	m_PNO
		Einwaage	berechnet	Einwaage	
		[g]	[g]	[g]	[m%]
Pa12	V12	9,1467	16,9867	16,9732	64,98%

6 Versuche und Auswertung

Es folgen eine Beschreibung der Versuchsdurchführung und die Ergebnisse der Auswertungen der durchgeführten Messungen.

6.1 Druckversuche

Für die Druckversuche wurde eine Fläche von 4×4 cm² bedruckt. Dabei handelte es sich um ein Bruchstück einer 10×10 cm² Zelle (anodengestützte Zelle mit einer Ni/YSZ-Komposit Elektrode, einem YSZ-Elektrolyten und einer GDC-Barrierschicht). Die verwendeten Druckparameter sind in folgender Tabelle aufgelistet.

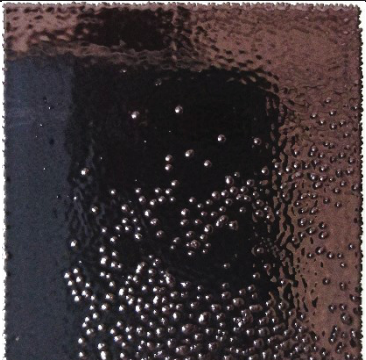
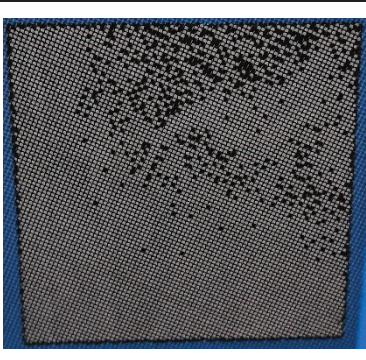
Tab. 21. Druckeinstellungen für D#1-D#7.

Druck	Paste	EC in Vehikel [m%]	Siebfluten	Anpressdruck [bar]	Langer Anfahrtsweg	Rakel- geschwindigkeit [Stufe]
D#1	Pa1	5	nein	8	nein	10
D#2	Pa1	5	ja	8	nein	10
D#3	Pa4	6	nein	8	nein	10
D#4	Pa4	6	nein	6	ja	10
D#5	Pa4	6	ja	6	ja	10
D#6	Pa4	6	nein	6	ja	5
D#7	Pa4	6	nein	6	ja*	10






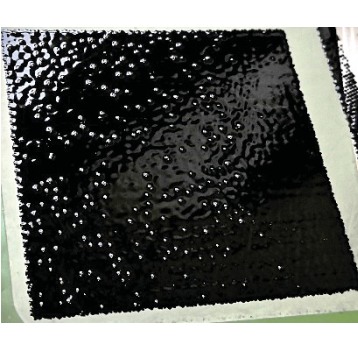
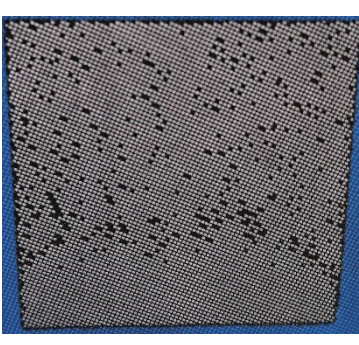

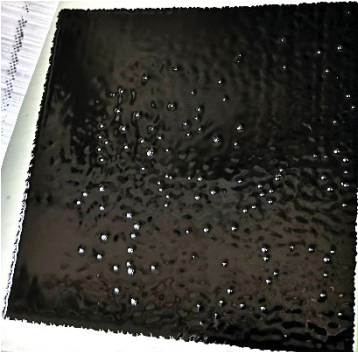
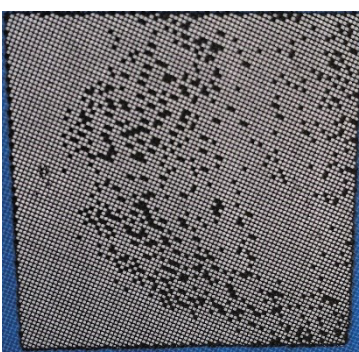

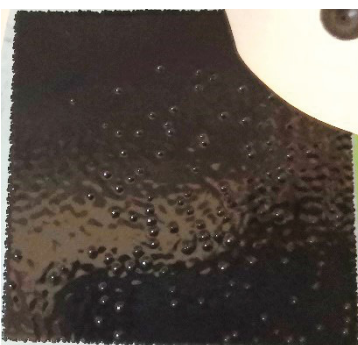
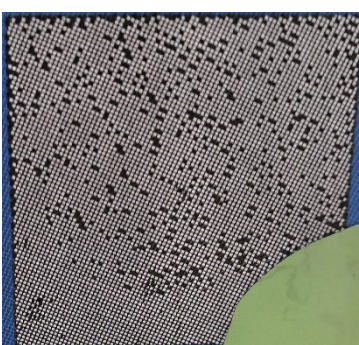
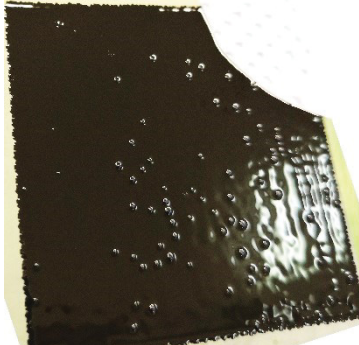
*es wurde hier ebenfalls ein sehr langer Nachlauf durchgeführt.

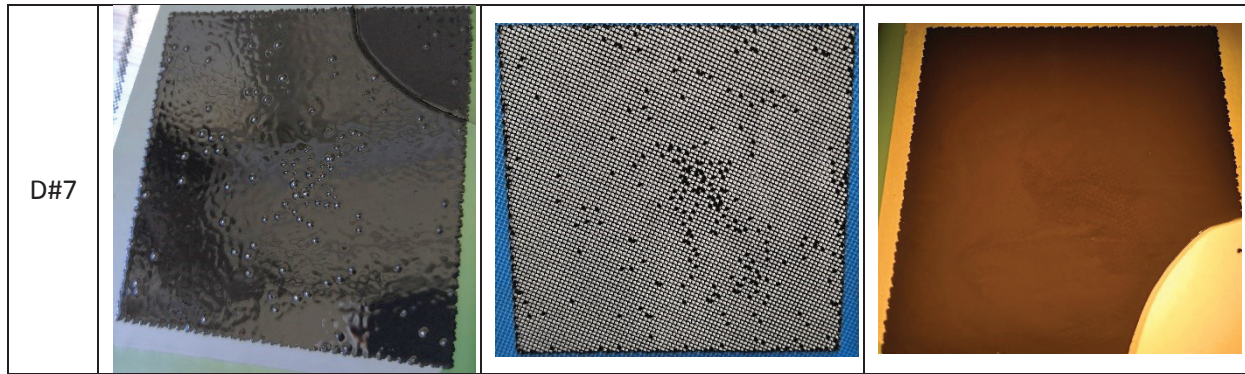
Beim Fluten des Siebes wurde die Paste vor dem eigentlichen Druck mit einer Handrakel auf dem Sieb verteilt. Unter dem Begriff „Langer Anfahrtsweg“ ist folgendes zu verstehen. Da die Druckrakel eine gewisse Elastizität besitzt, verändert sich der Winkel zwischen der Rakel und dem Sieb durch die Reibung zwischen den beiden während des Drucks. Dieser Winkel bestimmt maßgeblich das Druckergebnis. Durch einen langen Anfahrtsweg (Aufsetzpunkt der Rakel ca. 5 cm vor der Druckfläche) wird gewährleistet, dass diese Winkeländerung in einem Bereich stattfindet, in welchem noch nicht gedruckt wird. Dadurch wird sichergestellt, dass der Winkel über den gesamten Druckvorgang konstant bleibt.

Tab. 22. Ergebnisse der Druckversuche D#1 - D#7.

	Direkt nach dem Druck	Siebrückstände	Nach ca. 10 min
D#1			(kein Foto vorhanden)

Versuche und Auswertung

D#2			(kein Foto vorhanden)
D#3			
D#4			
D#5			
D#6			



Bei den ersten beiden Versuchen wurde die Paste Pa1 verwendet. Diese hatte, wie bereits erwähnt, aufgrund ihrer falschen Lagerung eine erhöhte Viskosität durch teilweises Abdampfen des Terpeneols. Diese Ergebnisse waren also nicht repräsentativ für die Pasten aus dem Vehikel mit 5 m% EC. Bei den anderen Versuchen wurde die Paste Pa4 benutzt, welche sich im Originalzustand befand. Der Prozentsatz der nicht ausgelösten Maschen im Sieb nahm bei Paste Pa4 im Vergleich zu Pa1 deutlich ab. Dieser Prozentsatz muss für einen optimalen Druck gegen null gehen. Dies führte zu dem Schluss, dass die Viskosität einen sehr großen Einfluss hatte. Zudem schien das Fluten, zumindest bei dieser Zellgröße, keinen Einfluss auf das Druckergebnis zu haben. Der lange Anfahrtsweg der Rakel hingegen homogenisierte die Auslösung etwas. Den besten Anteil an Auslösungen wurden mit den Druckversuchen D#7 erreicht, wobei auch D#5 nach ca. 10 min Leveling kaum noch Blasen und damit Fehlstellen aufweist.

Für die Druckversuche mit den Pasten Pa6 und Pa7 wurden folgende Parameter verwendet.

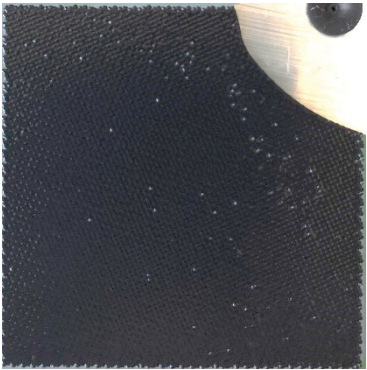
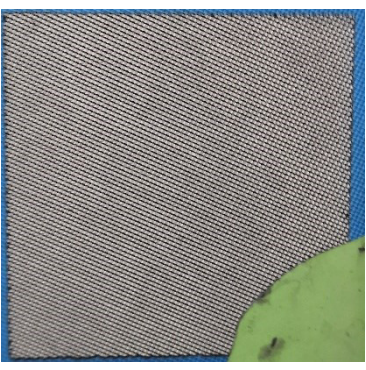
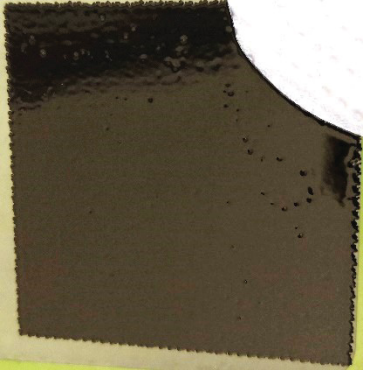

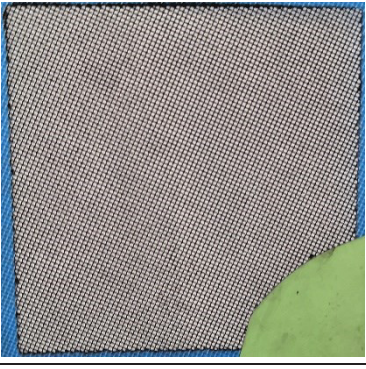
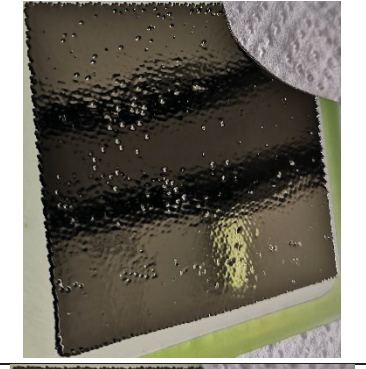

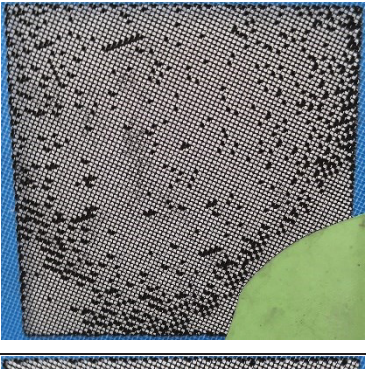
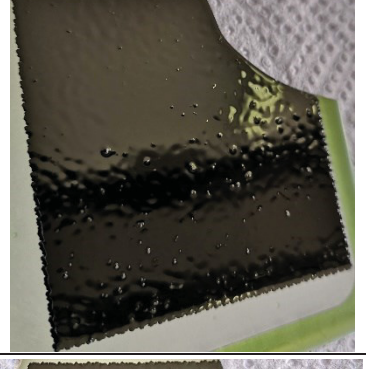

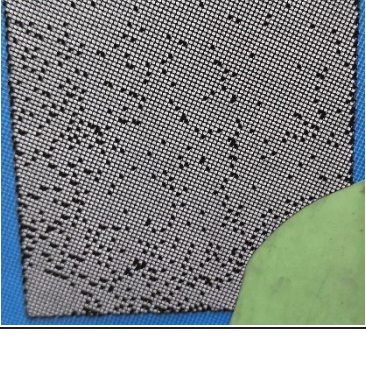

Tab. 23. Druckeinstellungen für D#8-D#13.

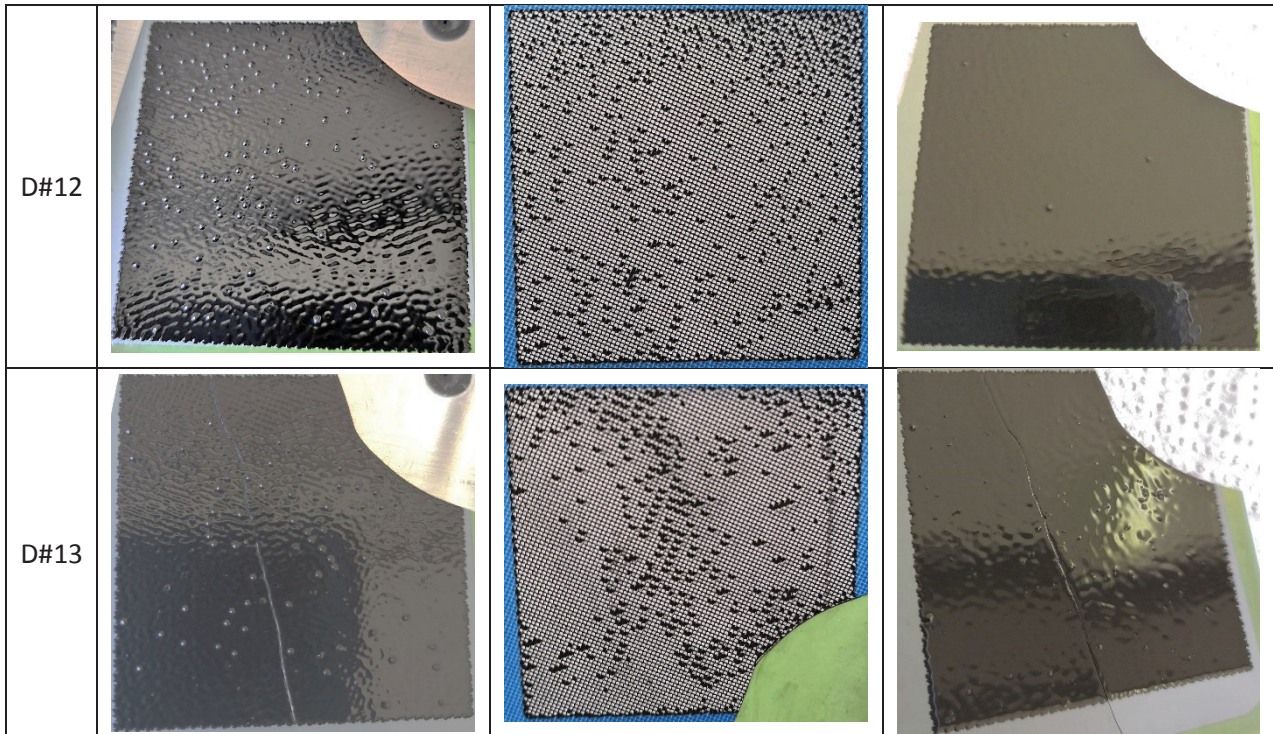
Druck	Paste	EC in Vehikel [m%]	Siebfluten	Anpressdruck [bar]	Langer Anfahrtsweg	Rakel- geschwindigkeit [Stufe]
D#8	Pa6	10	nein	6	ja	10
D#9	Pa6	10	ja	6	ja	10
D#10	Pa7	5	nein	6	ja	10
D#11	Pa7	5	nein	6	ja	5
D#12	Pa7	5	nein	8	ja	5
D#13	Pa7	5	nein	8	ja	10

Versuche und Auswertung

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Tab. 24. Ergebnisse der Druckversuche D#8-D#13.

	Direkt nach dem Druck	Siebrückstände	Nach ca. 10 min
D#8			
D#9			
D#10			
D#11			



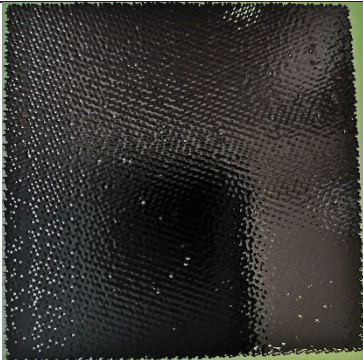
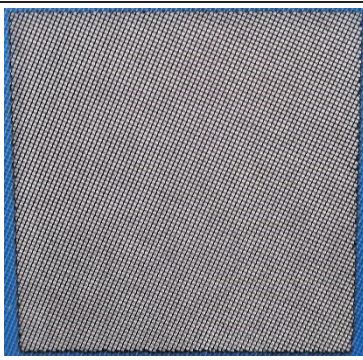
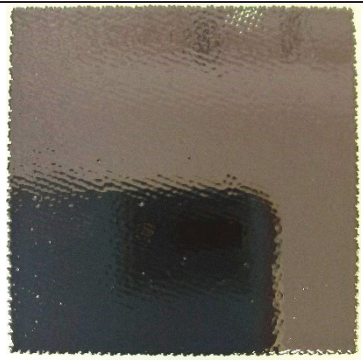
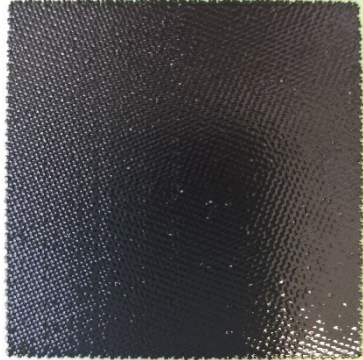
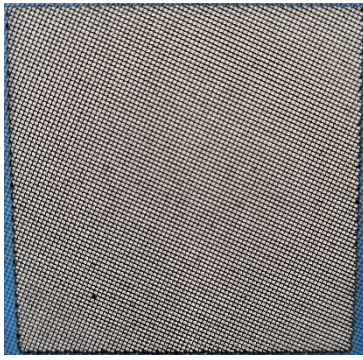
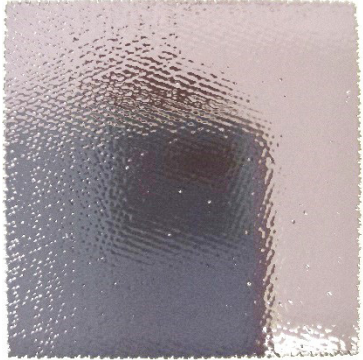

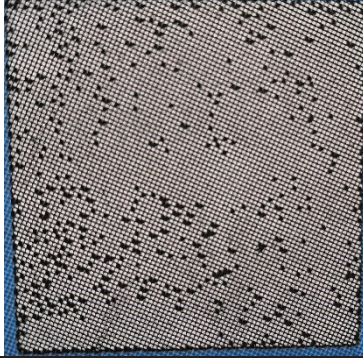

Bei der Paste mit hohem EC-Gehalt (10 m%) war bei den Versuchen D#8 und D#9 eine vollständige Auslösung zu beobachten. Dabei machte es keinen Unterschied, ob das Sieb geflutet wurde oder nicht. Diese gute Auslösung wurde vermutlich durch die hohe Viskosität und Haftung auf dem Substrat ermöglicht. Die hohe Viskosität hatte allerdings den Nachteil, dass die Paste nicht verronnen ist. Dadurch konnten entstandene Fehlstellen (Blasen) auch nach einer Wartezeit von 10 min nach dem Druck (siehe Bilder in der rechten Spalte) nicht behoben werden. Zudem wurde auch das Leveling verhindert, was dazu führte, dass die Maschen des Siebes im Druckbild deutlich sichtbar blieben. Daher scheint diese Paste, trotz guter Auslösecharakteristik, für den Druck ungeeignet zu sein. Bei den Versuchen mit der Paste Pa7 (5 m% EC) war die Auslösung deutlich schlechter. Dagegen war das Leveling sehr gut und auch die Fehlstellen (Blasen) wurden nach einer Ruhephase von 10-15 Minuten sichtbar weniger. Der Nachteil der schlechten Auslösung war, dass Material fehlte. Wie sich dies auf die Schichtdicke und die Zellperformance auswirkt, ist im Druckversuch nicht feststellbar. Die Erhöhung des Anpressdrucks auf 8 bar und die Veränderung der Rakelgeschwindigkeit zeigen keinerlei erkennbare Auswirkungen auf die Druckqualität. Die Paste mit geringerem EC-Anteil liefert somit ein besseres Ergebnis nach der Ruhephase.

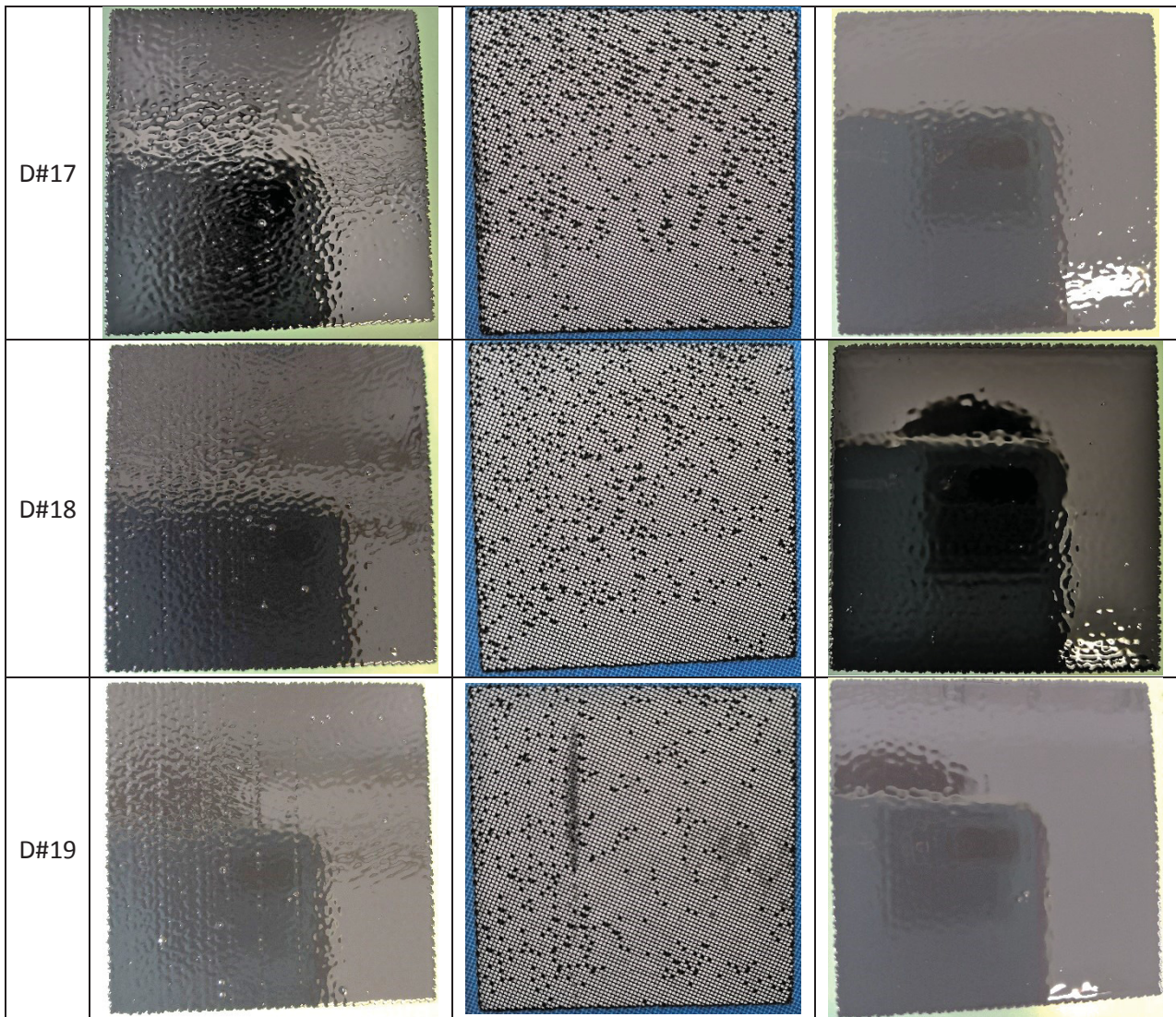
An den rheologischen Messungen in Kapitel 6.3 ist der große Einfluss an KD-1 erkennbar. Um diesen Einfluss auf das Druckverhalten der Pasten zu eruieren, wurden folgende Druckparameter, aufbauend auf den bereits durchgeführten Druckversuchen, gewählt. Dabei enthielten die verwendeten Pasten kein KD-1. Zudem wurde bei allen folgenden Versuchen eine neue 4x4 cm² Zelle, also kein Bruchstück einer 10x10 cm² Zelle, verwendet.

Tab. 25. Druckeinstellungen für D#14-D#19.

Druck	Paste	EC in Vehikel [m%]	Siebfluten	Anpressdruck [bar]	Langer Anfahrtsweg	Rakel- geschwindigkeit [Stufe]
D#14	Pa9	10	nein	8	ja	10
D#15	Pa9	10	nein	8	ja	5
D#16	Pa8	5	nein	8	ja	10
D#17	Pa8	5	nein	8	ja	5
D#18	Pa8	5	nein	6	ja	5
D#19	Pa8	5	nein	6	ja	10

Mit diesen Pasten konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

	Direkt nach dem Druck	Siebrückstände	Nach ca. 10 min
D#14			
D#15			
D#16			



Bei einem Vergleich der Auslösung mit und ohne KD-1 bei Pasten mit 5 m% EC ist kein eindeutiger Unterschied zu erkennen. Auch bei einer Veränderung der Druckparameter (Rakelgeschwindigkeit und Anpressdruck) ist keine eindeutige Veränderung der Auslösung zu sehen. Nach dem Leveling ergibt der Druckversuch D#19, mit einem Anpressdruck von 6 bar und einer Rakelgeschwindigkeit von 10, das beste Ergebnis. Dieses wurde nicht durch ein mehrmaliges Drucken bei konstanten Druckparametern validiert, weil die Auslösung nicht zufriedenstellend war.


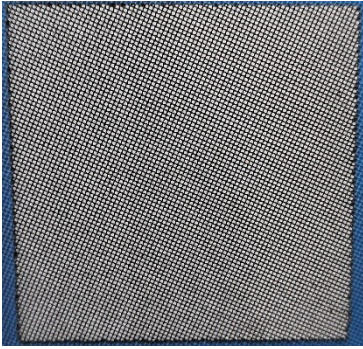

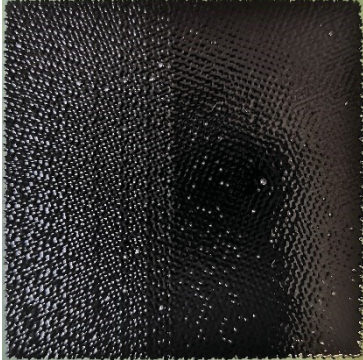
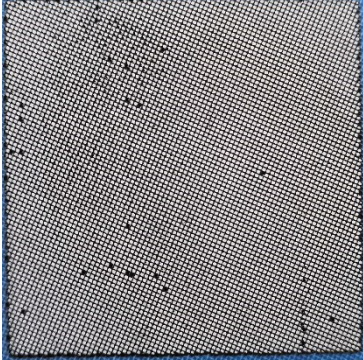
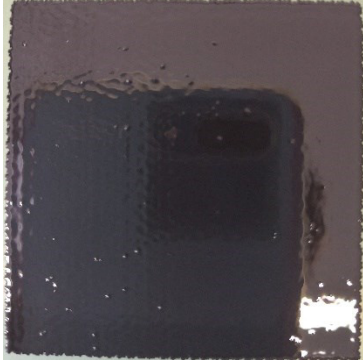
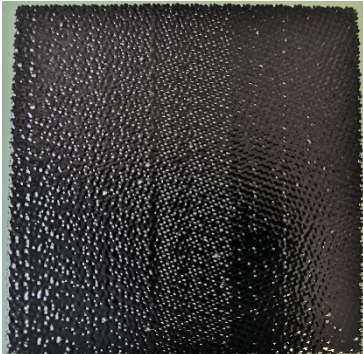
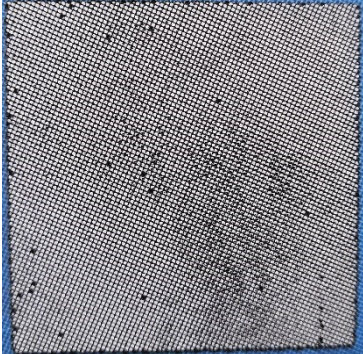

Versuche und Auswertung


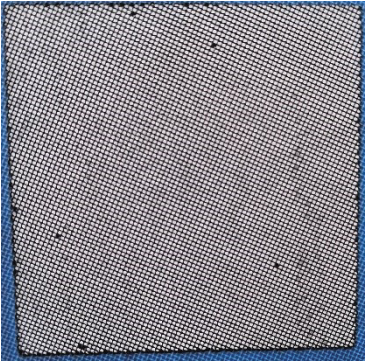
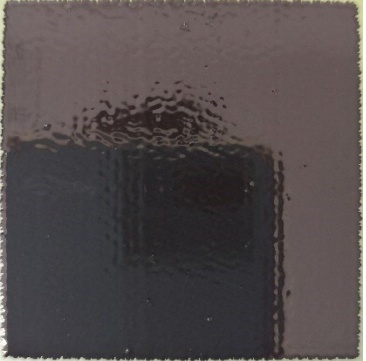
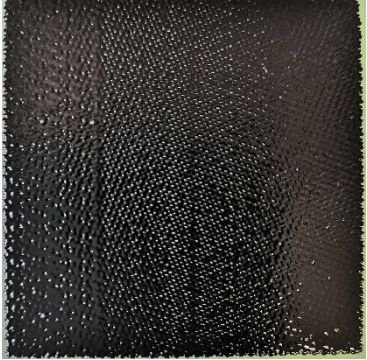
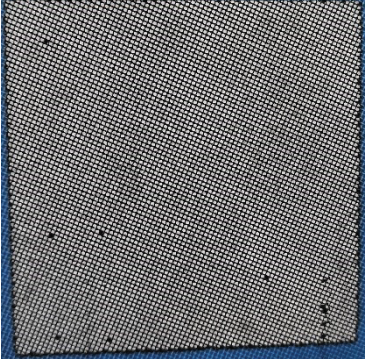
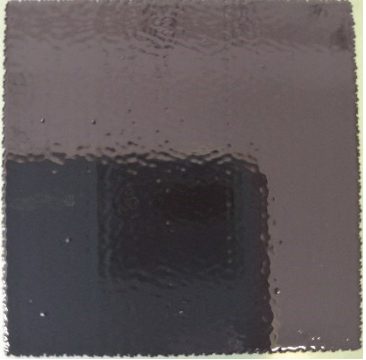
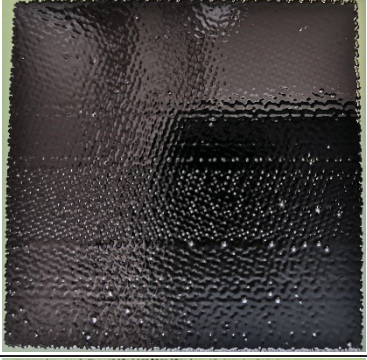
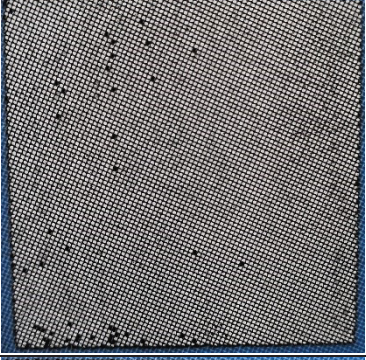
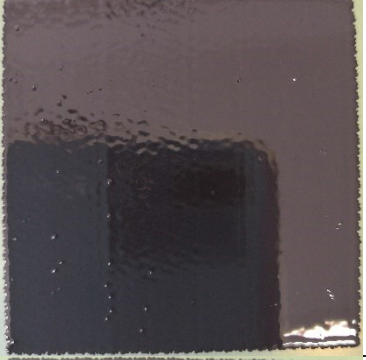


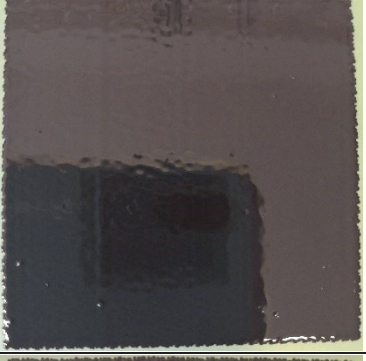

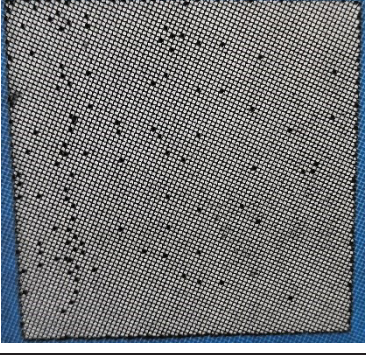
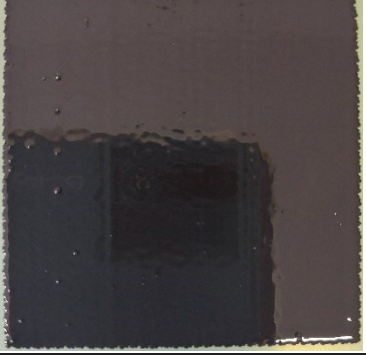
Für die Pasten Pa10 und Pa11 wurden folgende Druckparameter gewählt:

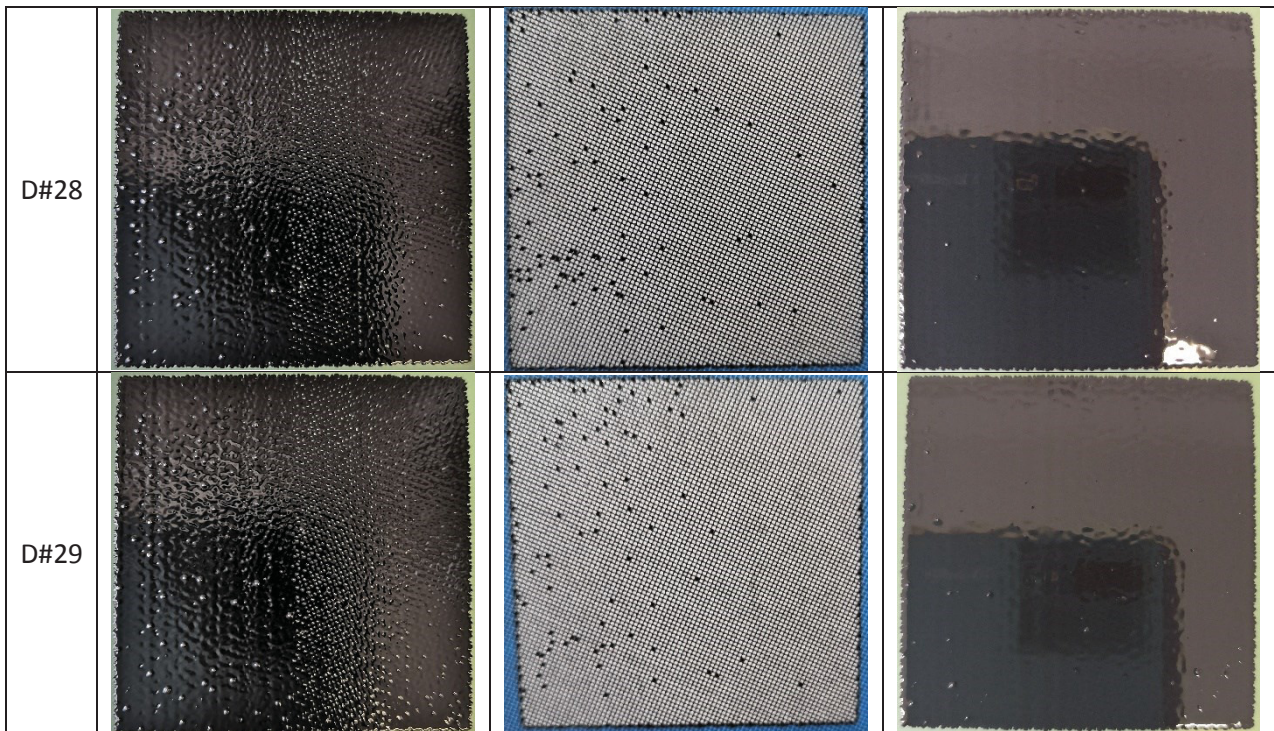
Tab. 26. Druckeinstellung für D#20-D#29.

Druck	Paste	EC in Vehikel [m%]	Siebfluten	Anpressdruck [bar]	Langer Anfahrtsweg	Rakel- geschwindigkeit [Stufe]
D#20	Pa10	6	nein	6	ja	10
D#21	Pa10	6	nein	6	ja	5
D#22	Pa10	6	nein	8	ja	5
D#23	Pa10	6	nein	8	ja	10
D#24	Pa10	6	nein	8	ja	10
D#25	Pa10	6	nein	6	ja	10
D#26	Pa11	6	nein	6	ja	10
D#27	Pa11	6	nein	6	ja	10
D#28	Pa11	6	nein	8	ja	10
D#29	Pa11	6	nein	8	ja	10

Damit konnten folgende Druckergebnisse erzielt werden:

	Direkt nach dem Druck	Siebrückstände	Nach ca. 10 min
D#20			
D#21			
D#22			

D#23			
D#24			
D#25			
D#26			
D#27			



Bei der 6 m% EC Paste ohne KD-1 war eine sehr gute Auslösung zu beobachten (Druckversuche D#20 - D#25). Dabei war der Einfluss der Druckparameter nicht von großer Bedeutung. Generell waren bei beiden Pasten, also bei den Druckversuchen (D#20-D#29), gute Endergebnisse zu erzielen. Es sind kaum noch Fehlstellen nach einer Zeit von ca. 10 Minuten festzustellen. Trotzdem ist der Einfluss des Dispergiermittels deutlich an der Auslösung zu erkennen. Bei der Paste Pa11, welche für die Druckversuche D#26 – D#29 verwendet wurde, war diese deutlich schlechter. Die Ergebnisse bei den Druckversuchen D#20, D#23, D#26 und D#28 konnten mit den Druckversuchen D#25, D#24, D#27 beziehungsweise D#29 validiert werden. Anhand dieser Ergebnisse wurde festgestellt, dass für optimale Endergebnisse nach dem Druck eine Paste mit 6 m% EC ohne KD-1 der Paste mit KD-1 zu bevorzugen war. Es konnte damit eine bessere Auslösung erreicht werden, wodurch der Materialverlust reduziert wurde. Zudem wiesen die bedruckten Formen nach einer Ruhezeit von 10 Minuten kaum noch Fehlstellen auf.

6.2 Mahlvorgang und PSD-Messung

Es folgt eine Beschreibung des Mahlvorganges und die Präsentation der Ergebnisse der PSD-Messungen mit welchen die Korngrößenveränderung des PNO-Pulvers charakterisiert wurden. Um einen Referenzwert zu erhalten, wurde das zu verarbeitende Pulver in seinem Lieferzustand („as received“) aufgenommen. Für das Mahlen wurde das Pulver mit Ethanol (abs.) und Mahlkugeln aus Zirkonoxid (Durchmesser 3 mm) vermischt und auf der Rollbank (LABINCO) gemahlen. Die Geschwindigkeit der Rollbank wurde auf Stufe 7,5 gestellt. Die Einwaagen für die Anteile an Ethanol und Mahlkugeln basierten auf der 1,1-fachen Masse an Ethanol und der 5-fachen Masse an ZrO_2 -Kugeln, bezogen auf das Pulver. Um die Partikelgröße zu bestimmen, wurde das PNO-Pulver (0,2 g) mit destilliertem Wasser (20 ml) und NPA (0,2 g) als Dispergiermittel vermischt. Darauf folgte eine Vordispergierung mittels Ultraschallstab (UP200S Ultrasonic Processor) für 5 Minuten bei einer Amplitude von 60% und einem Cycle von 0,5 Sekunden. Daraufhin wurde dieses Gemisch im Particle Analyzer 1064 untersucht.

6.2.1.1 PSD-Messung des unverarbeiteten Pulvers (mit Ultraschallstab)

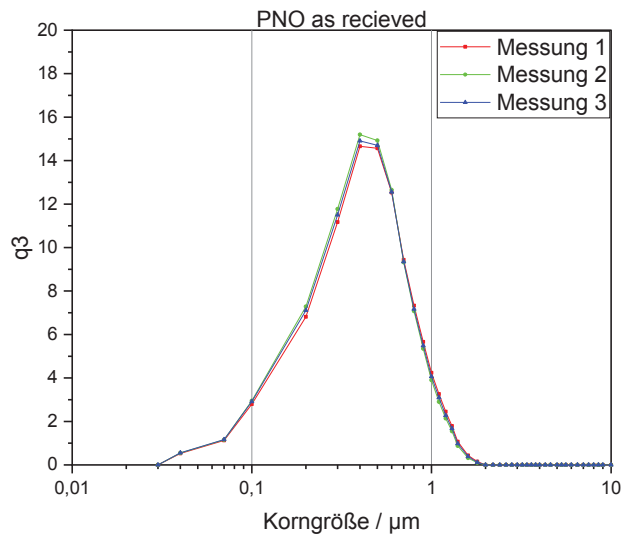


Abb. 9. PSD-Messung des unverarbeiteten Pulvers (mit Ultraschallstab).

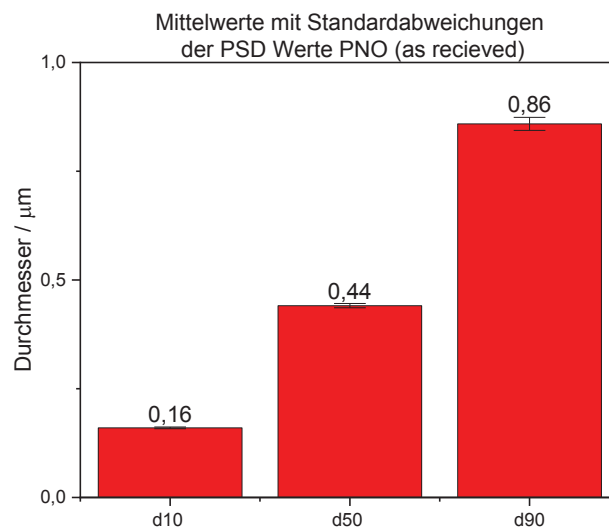


Abb. 10. 10/50/90-Quantile des unverarbeiteten Pulvers (mit Ultraschallstab).

Die Messung zeigte eine monomodale Verteilung, welche sich bei drei Serienmessungen beinahe vollständig deckte. Laut Hersteller liegt ein d50 von 0,8 μm vor. Dieser Wert entspricht fast dem Doppelten unseres Messergebnisses. Es wird vermutet, dass durch die Energieeinbringung bei der Vordispersierung eine Zerkleinerung der Partikel stattfand. Aus diesem Grund wurde die PSD-Messung wiederholt, wobei in diesem Fall keine Vordispersierung mittels Ultraschallstab stattfand.

6.2.1.2 PSD-Messung des unverarbeiteten Pulvers (ohne Ultraschallstab)

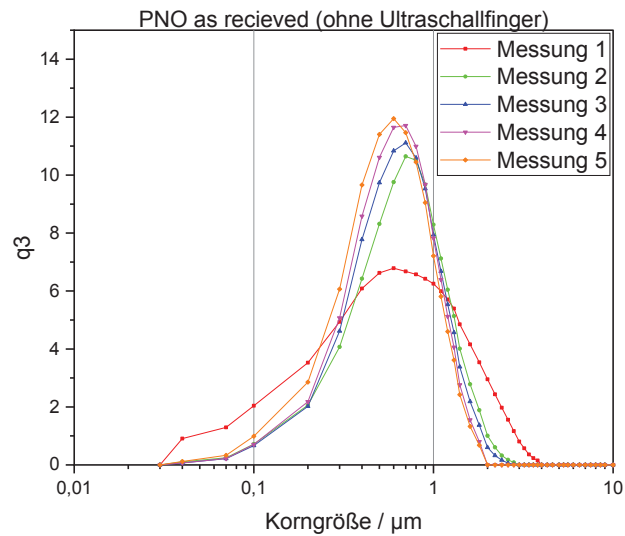


Abb. 11. PSD-Messung des unverarbeiteten Pulvers (ohne Ultraschallstab).

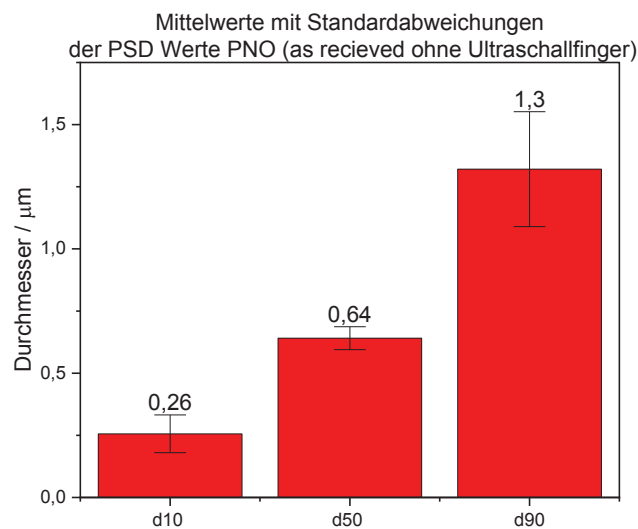


Abb. 12. 10/50/90-Quantile des unverarbeiteten Pulvers (ohne Ultraschallstab).

Dieses Ergebnis weicht deutlich von der vorherigen Messung ab. Die Kurven zeigen wiederum eine monomodale Verteilung, wobei hier keine Deckung der Kurven erreicht wird. Besonders auffällig ist die Abweichung der roten Kurve, welche als erste aufgenommen wurde, im Vergleich zu den darauffolgenden Messungen. Zudem gibt es bei den Kurven einen Trend zu geringeren Korngrößen. Diese Tendenz lässt auf eine Sedimentation der größeren Körner schließen. Dies wiederum bedeutet, dass das Dispergiermittel nicht fähig ist, die großen Körner in Schwebelage zu halten. Der Wert d_{50} liegt hier näher an jenem des Herstellers, wobei eine gewisse Messunsicherheit besteht.

Die Vordispersierung ist ungünstig, da sie die Korngröße des zu messenden Pulvers bereits stark verringert. Es liegt daher ein verfälschtes Messergebnis vor, sollte das Pulver mittels Ultraschallstab vordispersiert worden sein. Zudem scheint das Dispergiermittel NPA nicht fähig, die Partikel in Schwebelage zu halten. Dies ist an der Verschiebung der Kurve hin zu kleineren Korngrößen zu erkennen.

6.2.1.3 PSD-Messung des Pulvers nach 25 h im Mahlprozess

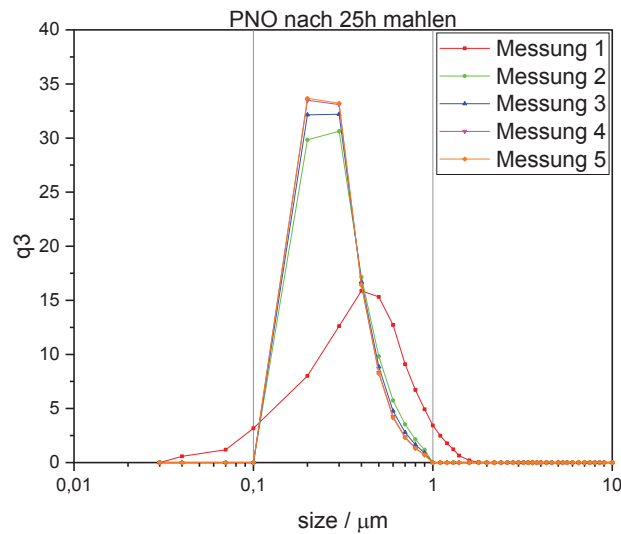


Abb. 13. PSD-Messung des Pulvers nach 25 Stunden mahlen (ohne Ultraschallstab).

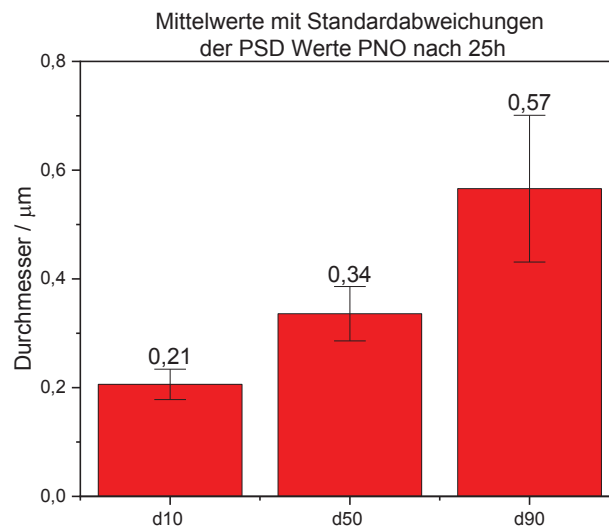


Abb. 14. 10/50/90-Quantile des Pulvers nach 25 Stunden mahlen (ohne Ultraschallstab).

Bei dieser Messung am gemahlten Pulver wurde die Vordispersierung nicht durchgeführt. Auch bei dieser Messung besteht ein sehr großer Unterschied zwischen der zuerst aufgenommenen Kurve (in rot) und der darauffolgenden Messungen. Auch hier scheint es bei Beginn zu einer Sedimentation der größeren Partikel gekommen zu sein. Sobald diese sedimentiert waren, blieben die Kurven im Wesentlichen unverändert. Der d50-Wert hat sich nach dem Mahlprozess von 25 h deutlich von 0,6 auf 0,3 μm verringert.

6.3 Rheologische Messungen

Es folgt eine Beschreibung der Versuchsdurchführung und der Ergebnisse der durchgeführten rheologischen Untersuchungen.

6.3.1 Messvorbereitung

Wie bereits in Kapitel 4.4.1 beschrieben, musste vor der eigentlichen rheologischen Messung eine Standardisierung der Probe stattfinden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Dazu wurde eine geringe Scherrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ für 60 Sekunden angelegt. Darauf folgte eine Ruhephase ohne Belastung von ebenfalls 60 Sekunden. Nach diesem Einfahrprozess begann die eigentliche Aufnahme der Messpunkte.

6.3.2 Bestimmung der Spalthöhe über die Viskositätskurven

Um bei unterschiedlichen Pasten vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, mussten zuerst die Messparameter festgelegt werden. Bei der Untersuchung der Viskosität wurde festgestellt, dass die Größe des Scherspalt des Messsystems (Spalthöhe) einen erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse und die Reproduzierbarkeit der Messungen hatte. Im folgenden Kapitel wurde der Einfluss der Spalthöhe untersucht, um eine gute Reproduzierbarkeit bei allen darauffolgenden Messungen zu gewährleisten. Dabei wurde, sofern nicht anders angegeben, ein Platte-Platte System benutzt. Der Durchmesser der mobilen Messplatte beträgt 25 mm.

Da keinerlei bekannte Daten über das rheologische Verhalten dieser Paste vorliegen, musste durch ein „Trial and Error“-Verfahren die Spalthöhe bestimmt werden. Zu Beginn wurde eine Spalthöhe von 0,5 mm gewählt. Diese Einstellung wurde von analogen Untersuchungen der Viskosität verschiedener Kunststoffschmelzen übernommen. Die Scherrate wurde in einem Bereich von $0,1$ bis 100 s^{-1} verändert. In der Abbildung Abb. 15 kennzeichnen Dreiecks-Symbole, welche mit der Spitze nach oben zeigen, die aufgenommene Kurve bei steigender Scherrate (Up-Sweep). Dementsprechend stehen die nach unten zeigenden Dreiecke für jene Werte, welche bei der Verringerung der Scherrate auf ihren Startwert erhalten wurden (Down-Sweep).

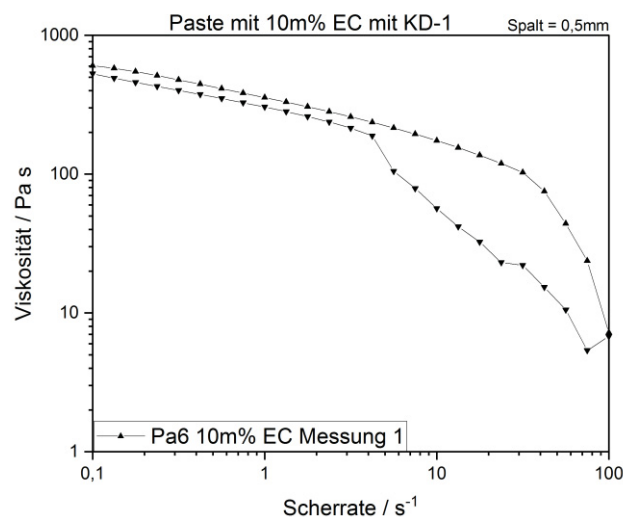


Abb. 15. Viskositätskurve bei einem Spalt von $500 \mu\text{m}$ mit erkennbarem Spill-Out.

Es ist ein starker Abfall der Viskosität ab einem Wert von ca. 30 s^{-1} zu erkennen. Bei der anschließenden Verringerung der Scherrate verhält sich das Material erst ab einer Scherrate von etwa 4 s^{-1} wieder annähernd linear. Dieses Verhalten kennzeichnet den bereits beschriebenen Spill-Out. Hier wurde also bei hohen Scherraten Paste aus dem Spalt geschleudert. Dieses Material fehlt bei den sinkenden

Scherraten, was zu dem nicht-linearen Kurvenverlauf führt. Um den Spill-Out bei dieser Spalthöhe zu verhindern, muss die maximal auftretende Scherrate auf einen Wert von höchstens 30 s^{-1} begrenzt werden.

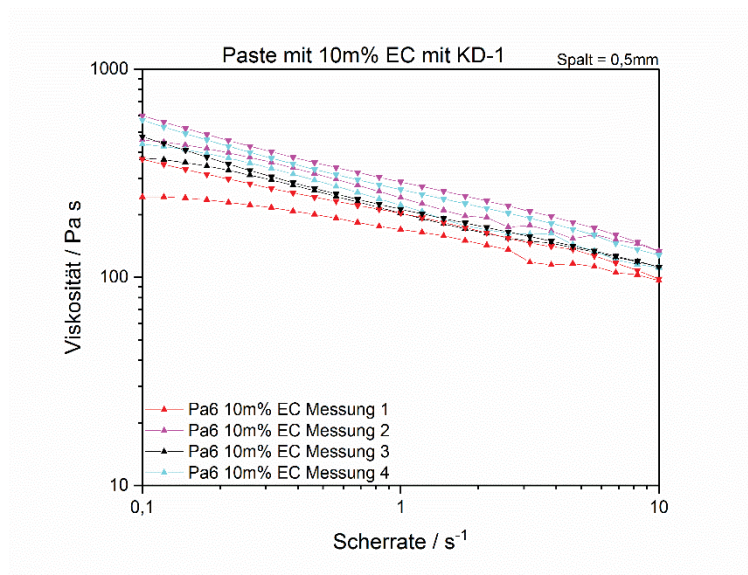


Abb. 16. Vergleich der Viskosität von unterschiedlichen Batches bei einem Spalt von $500 \mu\text{m}$.

Bei einer Reduktion der Scherrate auf maximal 10 s^{-1} wird die gewünschte Linearität der Kurven erreicht (Abb. 16). Dies deutet darauf hin, dass der Spill-Out verhindert wird. Die einzelnen Messungen wurden jeweils mit einem neuen Batch der Paste durchgeführt, die Paste also nach jeder Messung ausgewechselt. Grund dafür war, dass das Terpeneol, welches für die Pastenherstellung verwendet wird, ausdampfen kann und sich dadurch die Viskosität veränderte. Zudem kann sich auch die Vorbelastung einer Paste auf die Ergebnisse auswirken. Bei den Messungen in Abb. 16 ist eine große Streuung zu erkennen, welche durch Temperaturänderungen verursacht werden kann. Da sich die Raumtemperatur zwischen den Messungen um ungefähr $2 \text{ }^\circ\text{C}$ verändert hat, wurde ab Messung 2 in Abb. 17 die Probe auf 30°C thermostatisiert. Diese Temperatureinstellung wurde bei allen folgenden Messungen ebenfalls vorgenommen.

Bei einer genauen Analyse der Kurven in Abb. 15 und Abb. 16 ist zudem erkennbar, dass die Hystereseschleifen umgekehrt verlaufen. In Abb. 15 ist die Viskosität bei steigender Scherrate größer als bei sinkender Scherrate. Bei den Scherraten in Abb. 16 sind die Viskositäten bei steigender Scherrate hingegen geringer. Worauf dieser Unterschied zurückzuführen ist, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Wurde die Messung ohne Austausch der Paste wiederholt, kam es nur zwischen der ersten und zweiten Messung zu einer Verschiebung. Ab der zweiten Messung scheint die Paste ins Gleichgewicht zu kommen, was bei allen weiteren Messungen zu annähernd deckungsgleichen Kurven führte (Abb. 16).

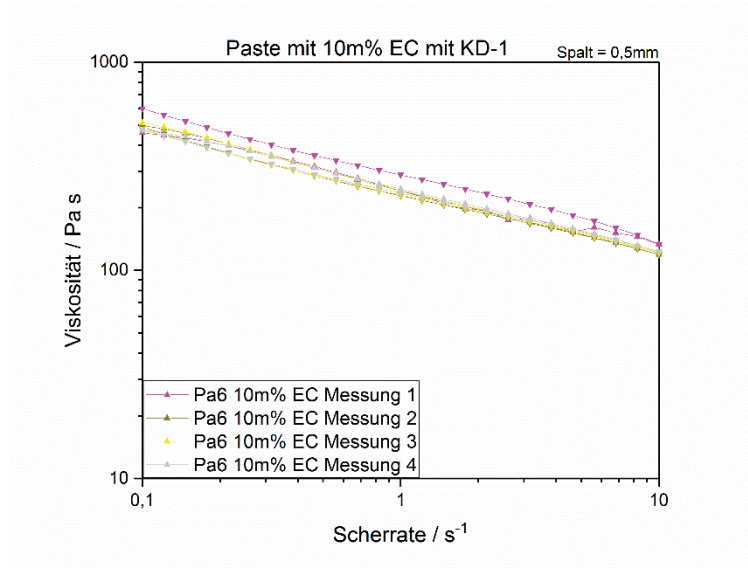


Abb. 17. Reproduzierbarkeit der Messungen ohne Wechsel der Paste (Spaltweite 500 μm).

Messung 1 in Abb. 17 wurde mit einem neuen Batch durchgeführt. Die Temperaturerhöhung auf 30°C zeigt im vorhergehenden Diagramm (Abb. 16) keine Stabilisierung der Messkurven. Aus diesem Grund wird die Veränderung zwischen der ersten und zweiten Messung in Abb. 17 nicht auf einen Temperatureinfluss zurückgeführt. Die Messungen 2 und 3 wurden nacheinander durchgeführt. Zwischen der Messung 3 und 4 wurde eine Zeitdauer von 10 Minuten abgewartet. Diese Wartezeit wurde eingehalten, um zu untersuchen, ob die Paste aufgrund ihres thixotropen Verhaltens eine Erholungszeit benötigt. Bei einem Vergleich der entsprechenden Kurven tritt dieser Fall nicht ein. Wurden die Messungen am gleichen Batch durchgeführt, tritt die Thixotropie, erkennbar an der Fläche zwischen den Kurven, schwächer in Erscheinung. Wodurch dieser Effekt zustande kommt, ist nicht geklärt. Da scheinbar nach der zweiten Messung ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht wird, resultieren beinahe vollkommen deckungsgleiche Kurven. Die gleichen Effekte wurden auch bei einem weiteren Batch festgestellt.

Um den Einfluss der Spalthöhe festzustellen, wurde die Spalthöhe auf 250 μm halbiert. Dadurch soll eine bessere Reproduzierbarkeit erreicht werden.

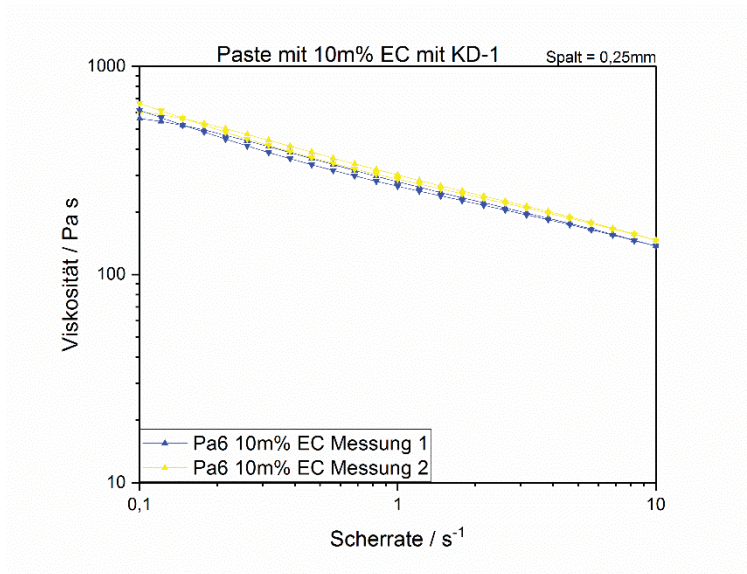


Abb. 18. Vergleich der Viskosität von unterschiedlichen Batches bei einer Spaltweite von 250 μm .

Eine Reduktion der Spalthöhe wirkt sich positiv auf die Reproduzierbarkeit aus. Dabei wurden die Kurven 1 und 2 der Abb. 18 an unterschiedlichen Batches durchgeführt. Wurde eine Messung am gleichen Batch wiederholt durchgeführt, waren die gleichen Effekte wie bei einem Spalt von 500 μm zu beobachten. So wurde ebenfalls die Fläche zwischen den Kurven kleiner, was auf eine reduzierte Thixotropie hindeutet. Bei einer wiederholten Messung am gleichen Batch wurden in etwa deckungsgleiche Kurven erzeugt Abb. 19.

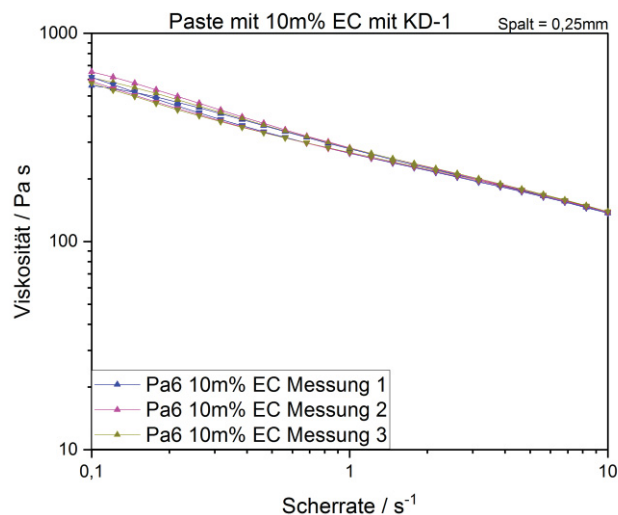


Abb. 19. Vergleich der Viskosität bei wiederholtem Messen am gleichen Batch mit einer Spaltweite von 250 μm .

In der Literatur werden weit geringere Spalthöhen verwendet. So wird im Rheologie-Handbuch von Mezger [13] eine Mindestspaltweite vom 5-10-fachen des größten Korndurchmessers angegeben. Bei einem maximalen Korndurchmesser ($\sim d_{90}$) von etwa 1,5 μm entspricht dies einem Wert von 7,5 - 15 μm . Kleine Spalthöhen haben den Nachteil, dass kleine Abweichungen des Messtools zu großen Messfehlern führen. Da das Messtool, welches an die Sensorik des Messgeräts angeschlossen ist,

Kratzer aufweist und nicht exakt parallel zur Auftragsfläche ist, wurde ein Mindestspalt von 70 μm ausgewählt. Ein Vorteil der geringen Spalthöhe ist die Möglichkeit höhere Scherraten aufzunehmen, ohne dass dies zu einem Spill-Out führt. So sind damit auch Scherraten von bis zu 100 s^{-1} möglich. Dies bringt den Vorteil, dass ein Druckversuch, welcher Werte von mehr als 1000 s^{-1} aufweisen kann [8], besser abgebildet wird.

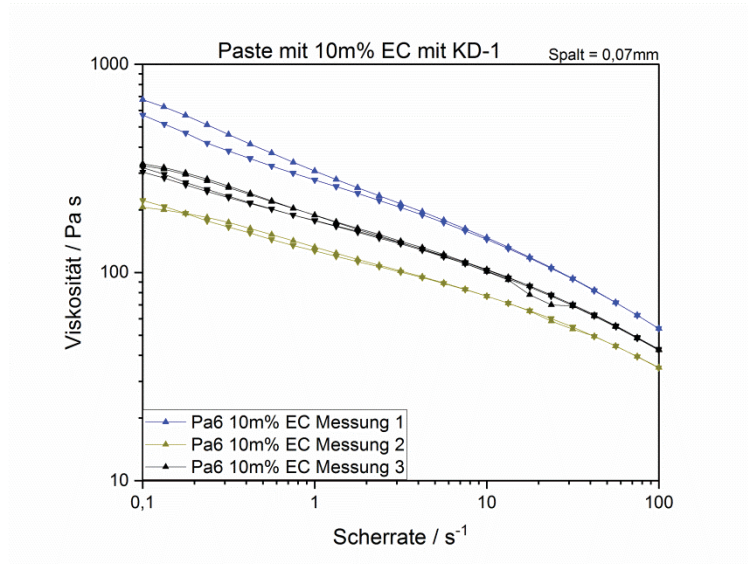


Abb. 20. Vergleich der Viskosität von unterschiedlichen Batches bei einem Spalt von 70 μm

Bei verringerter Spalthöhe wird die Streuung zwischen Einzelmessungen, im Vergleich zu den bisher aufgenommenen Kurven, deutlich größer (Abb. 20). Dieser Effekt kann unter anderem durch die bereits erwähnte Unebenheit oder fehlenden Parallelität des Messtools entstehen. Die schwarze Kurve (Messung Nr. 3) wurde mit einem anderen Messablauf aufgenommen. Dabei wurde nur zu Beginn eine Äquilibration durchgeführt. Daran anschließend erfolgten zwei Durchgänge mit jeweils steigender und fallender Scherrate. Auch hier wurden praktisch deckungsgleiche Kurven bei Messungen am selben Batch erreicht.

Aufgrund der erhöhten Streuung wurde der Spalt bei einem Wert von 100 μm untersucht. Ziel war es hierbei den Vorteil der höheren Scherrate mit der guten Reproduzierbarkeit zu kombinieren.

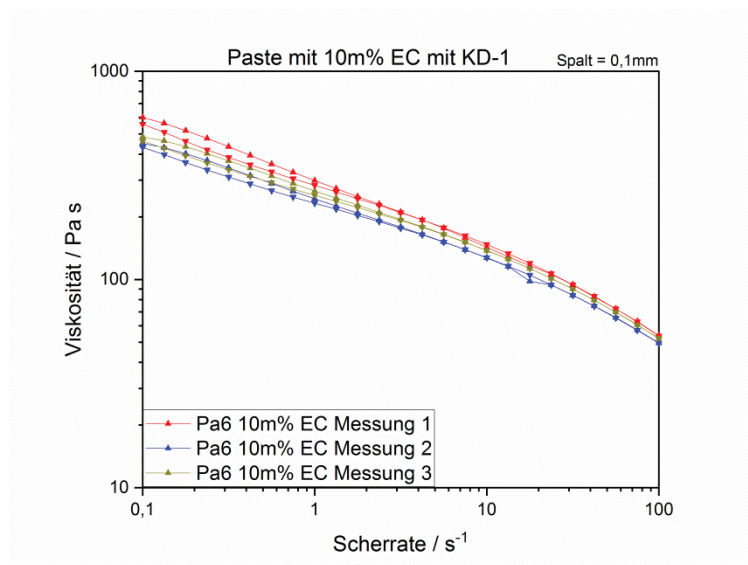


Abb. 21. Vergleich der Viskosität von unterschiedlichen Batches bei einem Spalt von 100 μm .

Bei einem Spalt von 100 μm ist die Abweichung zwischen unterschiedlichen Batches gering und eine Scherrate von 100 s^{-1} möglich (Abb. 21). Aus diesem Grund wurde die Spalteinstellung von 0,1 mm bei den folgenden Messungen beibehalten.

Um zu untersuchen, ob mit einem Kegel-Platte System die Reproduzierbarkeit weiter verbessert werden kann, wurde ein Kegel mit einem Winkel von 2° und einem Durchmesser von 25 mm gewählt. Bei diesen Systemen wird die Kegelspitze abgeschnitten, um zu verhindern, dass einzelne Partikel zwischen der Kegelspitze und der Auftragsfläche eingeklemmt werden. Dies hätte eine unzulässig große Normalkraft zufolge. Der Abstand zwischen dem virtuellen Kegelspitze und der tatsächlichen Kegeloberfläche wird als „Truncation“ angegeben, wobei dieser Wert beim verwendeten System 50 μm beträgt. Bei Kegel-Platte-Systemen ist dieser Truncation-Wert entscheidend, da er die einzustellende Spalthöhe angibt. Es kann die Spalthöhe nicht mehr frei gewählt werden, da der virtuelle Kegelspitze auf der Auftragsfläche aufliegen muss [13]. Aus diesem Grund beträgt die Spalthöhe zwischen Kegelstumpf und Grundplatte 50 μm .

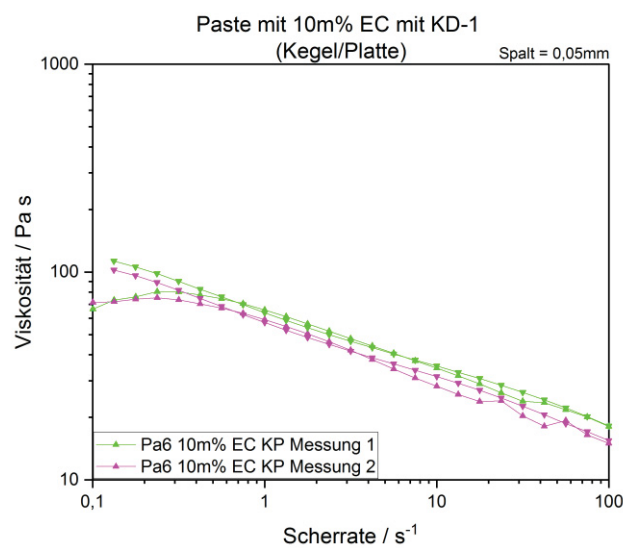


Abb. 22. Vergleich der Viskosität unterschiedlicher Batches mit einem Kegel-Platte System.

Mit dem Kegel-Platte-System wurde eine geringere Viskosität und eine ungefähr gleich gute Reproduzierbarkeit wie beim Platte-Platte System festgestellt (Abb. 22). Die Vorteile, welche ein Kegel-Platte System bei Rotationsversuchen bringen sollte, wie zum Beispiel die konstante Scherrate im gesamten Spalt, sind somit nicht ausreichend. Daher wurde bei allen folgenden Messungen weiterhin ein Platte-Platte System verwendet.

6.3.3 Bestimmung der Viskosität

Die Viskositätskurven wurden bei allen folgenden Messungen in einem Scherratenbereich von $0,1 \text{ s}^{-1}$ bis 100 s^{-1} und einer Spalthöhe von $100 \mu\text{m}$ aufgenommen.

6.3.3.1 Vergleich der Viskosität bei Pasten mit unterschiedlichem Gehalt an EC

In Abb. 23. ist ein Vergleich der Viskosität von Pasten mit unterschiedlichem Gehalt an EC wiedergegeben.

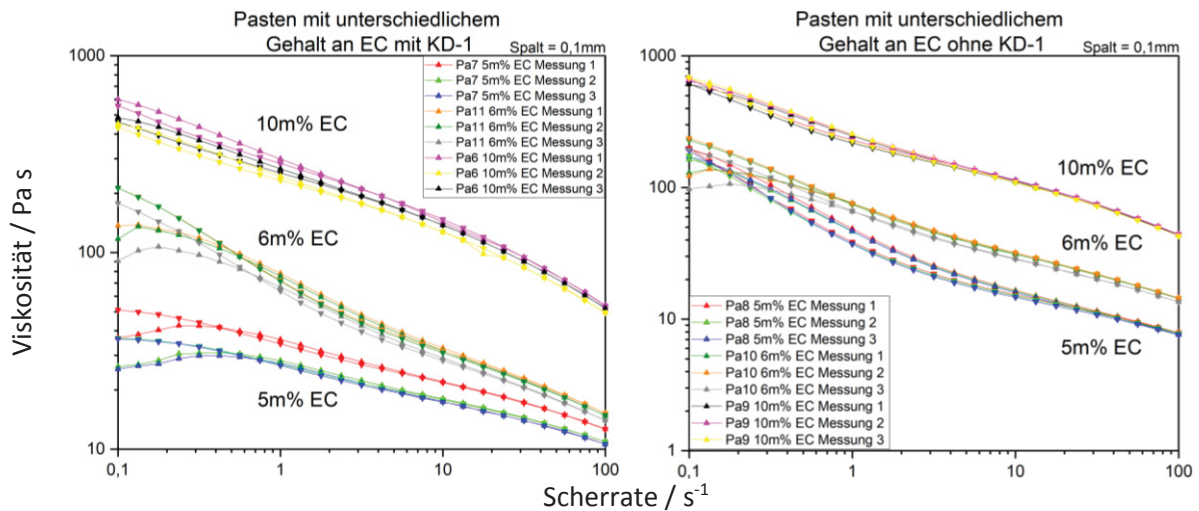


Abb. 23. Einfluss des EC-Anteils und des Dispergiermittels auf die Viskosität.

Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Pasten zu erkennen. Eine Halbierung des EC-Gehalts von 10 m% auf 5 m% bewirkt eine Verringerung der Viskosität um ungefähr eine Größenordnung. Die Steigung der Kurven nimmt zudem mit sinkendem Gehalt an EC ab. In der Literatur wird eine Änderung um den Faktor 100 im gleichen Scherratenbereich berichtet [7, 12]. Wie bereits im Kapitel 3.2.1 beschrieben, sollte für eine gut druckbare Paste die Viskosität bei einer Scherrate von 100 s^{-1} , im Bereich von $4\text{-}45 \text{ Pa s}$ liegen. Die gemessene Viskosität liegt bei Pasten mit 5, 6 und 10 m% EC bei Werten von $10\text{-}13$, $14\text{-}15$ und $49\text{-}53 \text{ Pa s}$. Die Viskosität der Pasten mit 5 und 6 m% EC befindet sich somit innerhalb des in der Literatur vorgegebenen Bereichs. Bei den Druckversuchen wurde allerdings festgestellt, dass sich auch die Paste mit 10 m% EC gut drucken lässt, wobei die Auslösung aus dem Sieb deutlich besser als bei den Proben mit 5 und 6 m% EC war.

Die starke Erhöhung der Viskosität bei steigendem EC-Anteil ist auf die Zunahme der Stärke des Netzwerkes zurückzuführen. Auch die unterschiedlichen Steigungen lassen sich dadurch erklären. Da die Paste mit mehr Bindemittel ein besseres Netzwerk aufbauen kann, ist zu erwarten, dass dieses bei einer genügend hohen Scherkraft auch deutlich stärker abgebaut wird. Pasten mit weniger EC besitzen hingegen ein schwächeres Netzwerk, welches bei einer Erhöhung der Scherrate somit auch nicht so stark abgebaut wird, beziehungsweise dessen Abbau keinen so großen Einfluss auf die Viskosität hat.

Warum sich die Viskosität über den gesamten Scherratenbereich nur maximal um den Faktor 10 ändert ist in der Dissertation von Stolz [8] beschrieben. Laut dieser Untersuchung setzt das verwendete Dispergiermittel (Hypermer KD-1) die Viskosität erheblich herab. So wird erkennbar, dass die Viskosität von Pasten mit KD-1 bei gleicher Scherrate um den Faktor 10 bis 1000 geringer ist als ohne KD-1 (Abb. 24). Da die Reduktion der Viskosität vorwiegend im Bereich niedriger Scherraten auftritt, wird dadurch auch die Steigung der Viskositätskurven verringert.

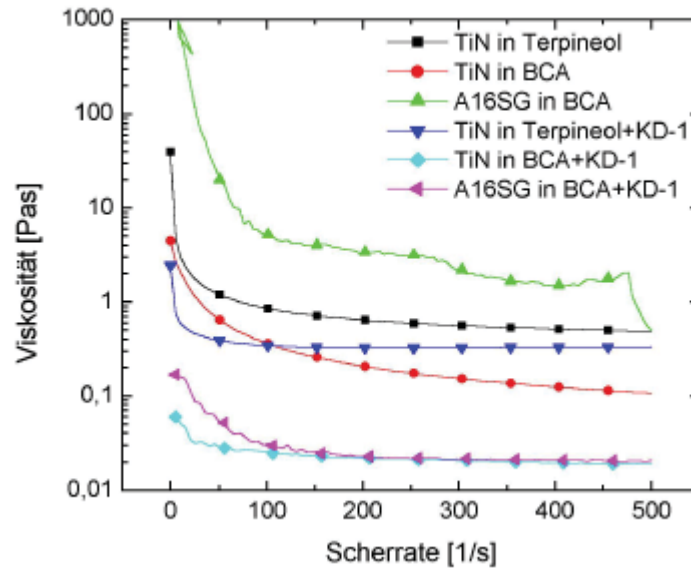


Abb. 24. Vergleich von unterschiedlichen Pasten mit und ohne KD-1 [8]

Aus diesem Grund wurden Pasten ohne Dispergiermittel hergestellt. Um einen Vergleich zu ermöglichen wurden die gleichen Anteile an EC verwendet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind im rechten Diagramm der Abb. 23. gezeigt und werden im nächsten Kapitel genauer diskutiert.

6.3.3.2 Einfluss des Dispergiermittels auf die Viskosität

Um den Einfluss des Dispergiermittels zu eruieren, wurden Pasten mit 5, 6 und 10 m% EC ohne KD-1 hergestellt. Im Folgenden wird auf die Unterschiede der Pasten eingegangen.

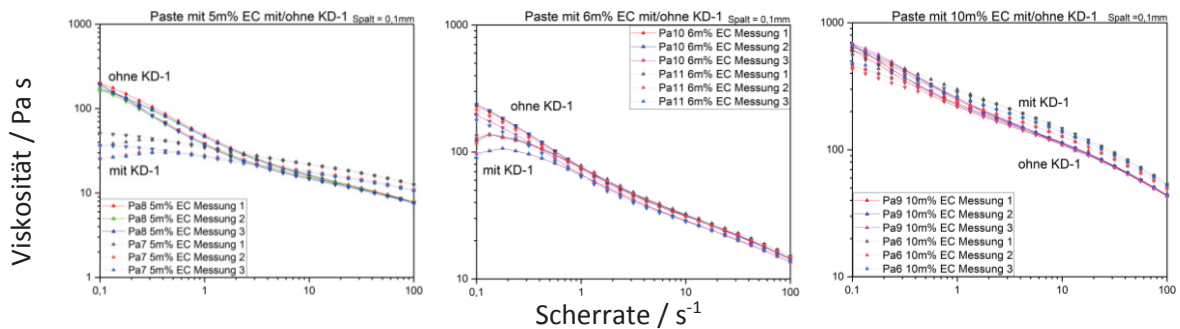


Abb. 25. Einfluss des Dispergiermittels auf die Viskosität.

Der Effekt, welcher von Stolz beschrieben wird, tritt bei der Paste mit dem geringsten EC-Gehalt von 5 m% (Abb. 25 links) am deutlichsten auf. Durch Weglassen des Dispergiermittels steigt die Viskosität bei geringen Scherraten etwa um den Faktor 5. Zudem ändert sich auch, wie bereits beschrieben, die Steigung der Viskositätskurve. Aufgrund der höheren Viskosität bei geringen Scherraten könnte die Paste ohne KD-1 damit eine bessere Langzeitstabilität besitzen, da Sedimentationsvorgänge bei der Lagerung verhindert oder zumindest verlangsamt werden. Auch scheint sich die Fläche zwischen steigender und fallender Scherrate etwas zu vergrößern, was auf einen Anstieg der Thixotropie hindeutet. Dieser Anstieg wird in Kapitel 6.3.5 genauer untersucht. Bei der Paste mit dem geringsten EC-Gehalt (5 m%) ohne KD-1 verhält sich auch der Viskositätsverlauf nach einem anderen Muster. So liegt der Wert der Viskosität bei fallender Scherrate (Dreiecke nach unten) unterhalb jener bei steigender Scherrate. Die Messungen besitzen zusätzlich eine geringere Streuung was die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse deutlich erhöht.

Die Auswirkungen des Dispergiermittels auf die Viskosität nimmt mit steigendem Gehalt an EC schnell ab. Bei den Pasten mit 10 m% EC ist kaum noch ein Unterschied zu sehen.

6.3.3.3 Einfluss der Korngröße auf die Viskosität

Um den Einfluss der Korngröße zu untersuchen wurde eine Paste mit einem für 25 h gemahlene Pulver hergestellt. Dabei betrug der d_{50} des verwendeten Pulvers $0,34 \mu\text{m}$. Im Vergleich dazu besaß das Pulver im Lieferzustand ein d_{50} von $0,64 \mu\text{m}$. Für die Bestimmung der Korngrößenabhängigkeit der Viskositätskurven wurden Pasten mit 6 m% EC ohne Verwendung von KD-1 hergestellt.

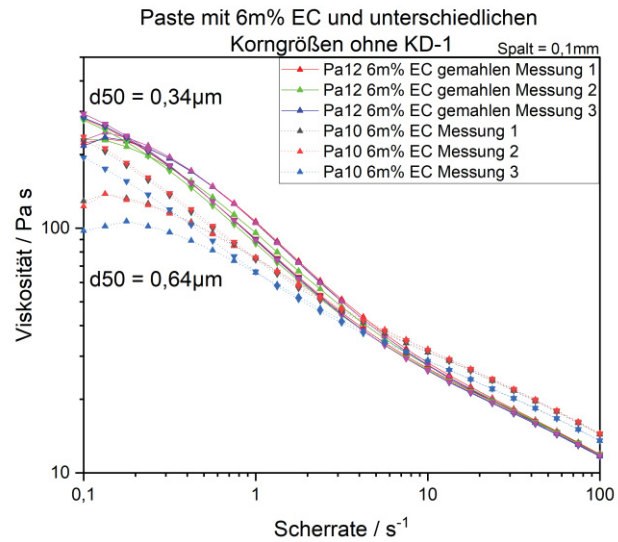


Abb. 26. Einfluss der Korngröße auf die Viskosität.

Bei der Verringerung der Korngröße des Pulvers werden ähnliche Effekte wie bei den Pasten ohne Dispergiermittel beobachtet (Abb. 26). So ist eine etwas höhere Viskosität bei geringen Scherraten zu erkennen. Zudem verschiebt sich der Punkt, bei dem die Viskositätskurve bei fallender Scherrate jene bei steigender Scherrate schneidet, erst bei geringeren Scherraten.

6.3.4 Bestimmung der Fließgrenze

Mithilfe der Fließgrenze ist ein einfacher Vergleich der Netzwerkstärke verschiedener Pasten möglich. Dabei wird eine rampenförmige Schubspannung angelegt (x-Achse) und die dadurch verursachte Deformation der Paste auf die y-Achse aufgetragen. Für die Auswertung werden beide Achsen in einem logarithmischen Maßstab dargestellt.

6.3.4.1 Vergleich der Fließgrenze bei Pasten mit unterschiedlichem Gehalt an EC

Es folgt die Abbildung der Messergebnisse für die Pasten mit 5, 6 und 10 m% EC. Dabei ist im linken Diagramm der Abb. 27 der Vergleich der Fließspannung bei Pasten mit Dispergiermittel dargestellt. Das rechte Diagramm zeigt einen Vergleich der Pasten, welche ohne Dispergiermittel hergestellt wurden. Auf die Effekte des Dispergiermittels auf die Fließspannung wird im Kapitel 6.3.4.2 genauer eingegangen.

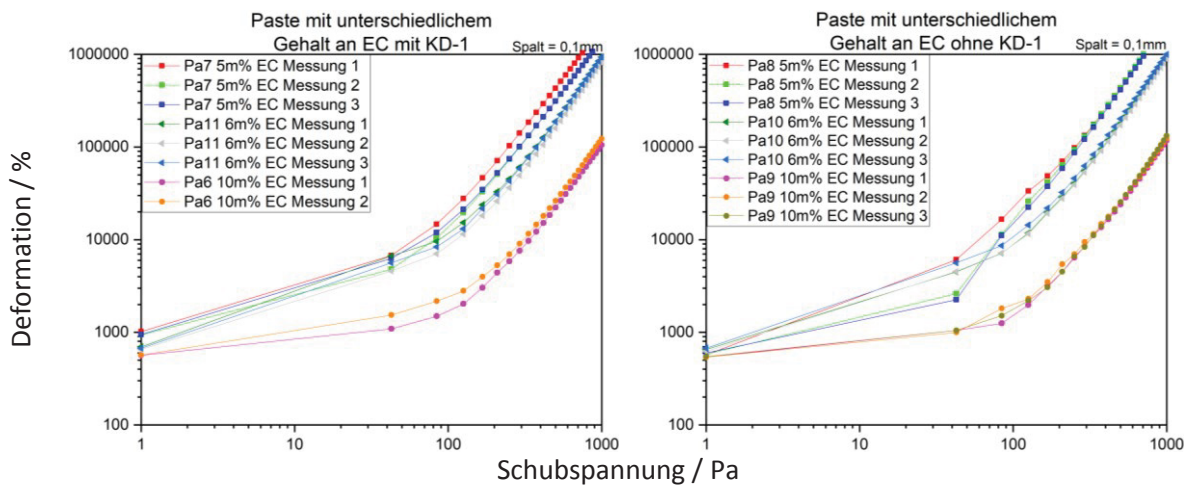


Abb. 27. Einfluss des EC-Anteils auf die Fließspannung.

Bei steigendem EC-Anteil ist eine Erhöhung der Fließspannung, und damit eine zunehmende Netzwerkstärke, ersichtlich. Dies zeigt, dass durch einen größeren Anteil an Bindemittel die Paste ein stärkeres Netzwerk aufbaut. Mit Hilfe von zwei Auswertegeraden kann der Wert der Fließspannung, auch Fließgrenze genannt, bestimmt werden (Abb. 28).

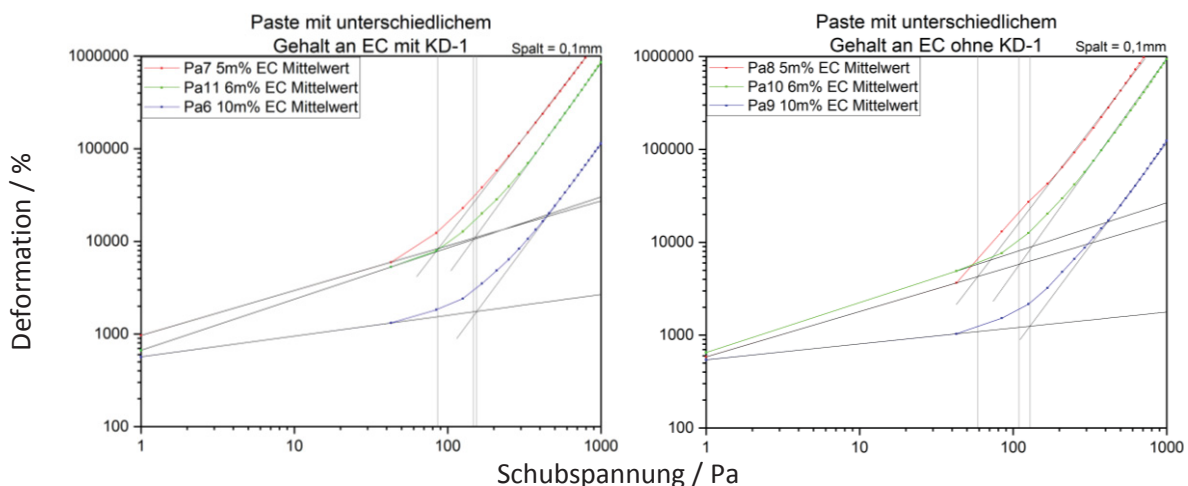


Abb. 28. Auswertung des Einflusses des EC auf die Fließspannung.

Für die Auswertung wurde ein Mittelwert der entsprechenden Kurven gebildet. Daraus ergeben sich Fließspannungen von 87, 147 und 155 Pa für die Pasten mit Dispergiermittel und 5, 6 beziehungsweise 10 m% EC. Durch die Verdoppelung des EC-Anteils von 5 m% auf 10 m% kann die Netzwerkstärke um fast das doppelte erhöht werden. Durch den Anstieg der Fließspannung wird ebenfalls eine erhöhte

Thixotropie erwartet, da diese zwei Werte eng zusammenhängen [21]. In der Literatur werden für die Fließspannung Werte zwischen 50 und 150 Pa für einen guten Druck angegeben [7, 12]. Alle drei Pasten liegen in diesem Bereich. Zu erwähnen ist, dass es für die experimentelle Bestimmung der Fließspannungen mehrere Möglichkeiten gibt und diese Werte nicht immer vergleichbar sind.

6.3.4.2 Einfluss des Dispergiermittels auf die Fließspannung

Um den Einfluss des Dispergiermittels vergleichen zu können, wurden Pasten mit dem gleichen Anteil an EC mit und ohne Dispergiermittel hergestellt. Die Auswertung der Fließspannung mit und ohne Dispergiermittel (siehe Abb. 29) erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie in Abb. 28.

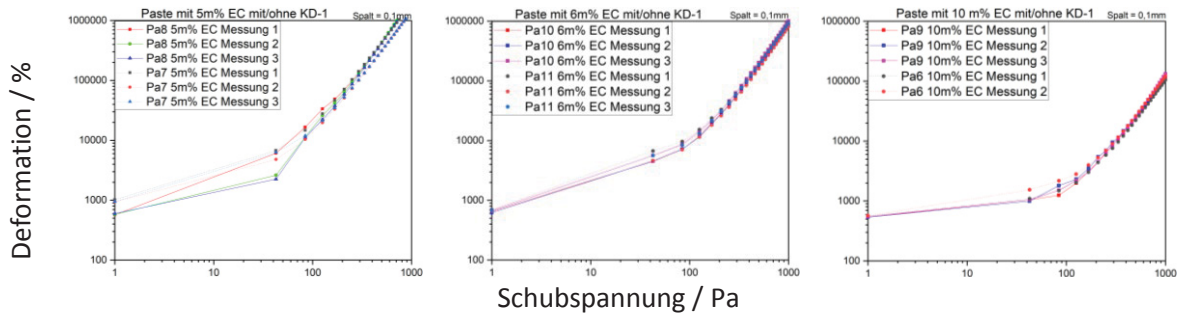


Abb. 29. Einfluss des Dispergiermittels auf die Fließspannung.

Durch das Dispergiermittel sinkt die Fließgrenze bei allen Pasten. So liegen die Fließgrenzen bei 59, 109 und 129 Pa für die Pasten ohne Dispergiermittel mit 5, 6 und 10 m% EC. Auffallend ist, dass die Pasten mit KD-1 eine höhere Fließspannung besitzen, obwohl die Viskosität geringer ausfällt. Wodurch dieser Effekt auftritt, konnte nicht geklärt werden. Trotz dieser leichten Abnahme der Fließspannung liegen auch die Pasten, welche ohne Dispergiermittel hergestellt wurden, im Bereich von 50-150 Pa.

6.3.4.3 Einfluss der Korngröße auf die Fließgrenze

Die Auswirkung der Korngröße auf die Fließgrenze wurde anhand einer Paste mit 6 m% EC ohne Dispergiermittel untersucht. Dabei wurden zwei Pulver mit einem d_{50} von $0,34 \mu\text{m}$ und $0,64 \mu\text{m}$ Partikeldurchmesser verwendet.

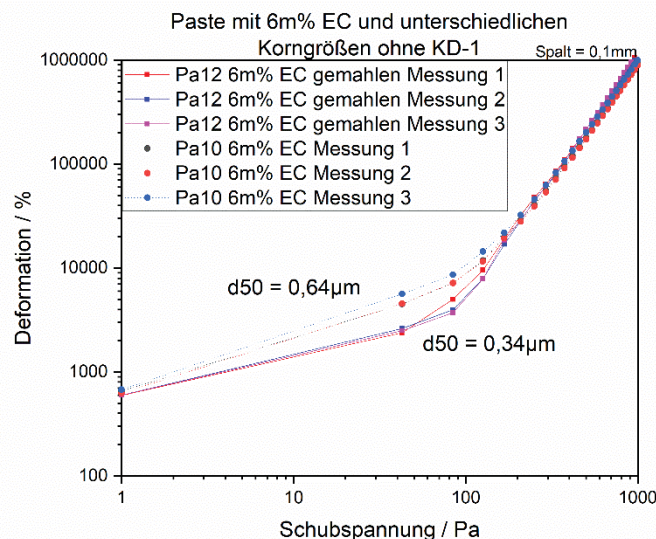


Abb. 30. Einfluss der Korngröße auf die Fließgrenze.

Die Fließspannung bei dem Pulver mit einem d_{50} von $0,34 \mu\text{m}$ liegt dabei bei einem Wert von 92 Pa. Durch eine Verkleinerung der Korngröße wird die Fließspannung von zuvor 109 Pa auf 92 Pa herabgesetzt, das Netzwerk also geschwächt.

6.3.5 Bestimmung der Thixotropie

Für die Bestimmung der Thixotropie wird ein Sprungversuch angewandt. Dabei wird eine Scherratenfunktion mit drei unterschiedlichen Bereichen an die Probe angelegt. Im ersten Bereich wird der sogenannte Referenzabschnitt aufgenommen, entsprechend einer geringen Scherrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$. Ziel dieses Abschnittes ist es, einen möglichst konstanten Wert für die Viskosität zu erreichen. Dieser Wert gilt als Referenzwert für eine der Auswertungsmethoden. Der zweite Abschnitt beinhaltet den eigentlichen Sprung der Scherrate auf 1000 s^{-1} , wodurch das Netzwerk der Paste zerstört wird. Im dritten Abschnitt, dem Strukturerholungsabschnitt, erfolgt der Wiederaufbau des Netzwerkes. Während dieses Abschnitts, an dem nur eine kleine Scherrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ anliegt, kommt es zur Regeneration der Netzwerkstruktur und zur Wiederherstellung der Ausgangsviskosität. Der dritte Abschnitt simuliert damit den Prozess direkt nach dem Druckvorgang, also die Erholung der Paste nach der mechanischen Belastung [13]. Das verwendete Scherratenprofil ist in Abb. 31 gezeigt.

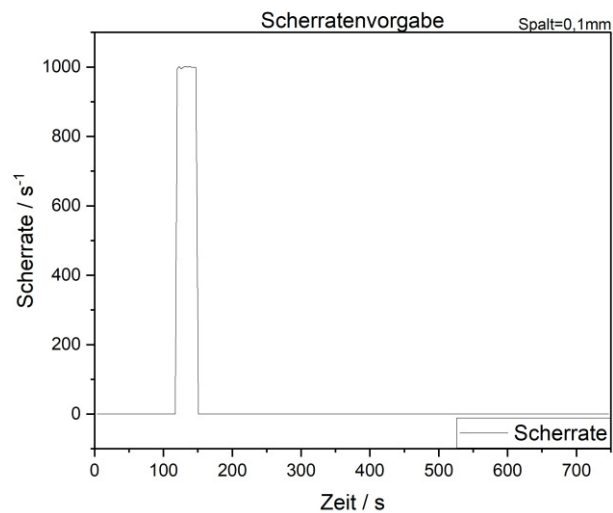


Abb. 31. Scherratenprofil zur Bestimmung der Thixotropie.

Für die Auswertung der Erholungsrate ist es notwendig, den bereits genannten Referenzwert im ersten Abschnitt zu erhalten. Um dies zu erreichen, ist es beim verwendeten Rheometer notwendig, eine automatische Zeitdauer für die Messpunktaufnahme im ersten Abschnitt zu wählen. Dabei ist ebenfalls zu beachten, dass die relativ konstanten Viskositätswerte im ersten Abschnitt nur bei Batches erreicht wurden, an welchen bereits eine Thixotropie-Messung durchgeführt wurde. Grund dafür ist, dass bei diesen Messungen die geringe Scherrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ durch den Erholungsabschnitt der vorhergehenden Messung bereits längere Zeit anliegt.

6.3.5.1 Vergleich der Thixotropie bei Pasten mit unterschiedlichem Gehalt an EC

Es wurden wieder Pasten mit 5, 6 und 10 m% EC untersucht, die Ergebnisse sind in Abb. 32 dargestellt.

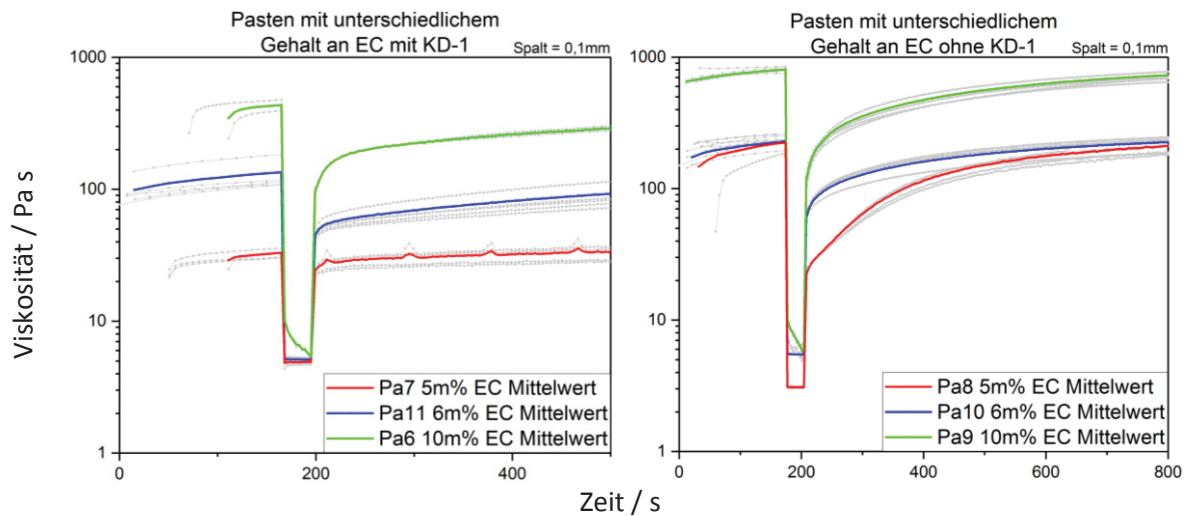


Abb. 32. Einfluss des EC-Anteils auf die Thixotropie.

Anhand der Ergebnisse wird wieder der starke Unterschied der Netzwerkstärken der verschiedenen Pasten deutlich. Pasten mit einem starken Netzwerk besitzen im Referenzabschnitt eine höhere Viskosität. Dieser Effekt ist dementsprechend auch im Kapitel 6.3.3.1 bei geringen Scherraten erkennbar. Die in Abb. 32 gezeigten farbigen Kurven sind ein Mittelwert aus mindestens zwei Einzelmessungen.

Für den Vergleich der einzelnen Pasten wurden zwei unterschiedliche Auswertemethoden ausgewählt. Zum einen wurde der Structure-Recovery-Index, kurz SRI, und zum anderen die Erholungsrate berechnet. Der SRI hat den Vorteil, dass nur der Wert der Viskosität am Ende der Scherbeanspruchung sowie der Wert der Viskosität nach einer bestimmten Ruhezeit benötigt wird. Somit ist es nicht zwingend erforderlich, einen konstanten Plateauwert in der Ruhephase zu erreichen. Die Berechnung des SRI erfolgt nach folgender Formel:

$$SRI = \log \frac{\eta_L}{\eta_H}$$

Dabei steht der Wert η_H für die Viskosität am Ende des Sprungs, also für jenen Wert, bei dem die Viskosität minimal wird. η_L ist die Viskosität nach einer bestimmten Ruhezeit im Strukturholungsabschnitt und wird nach einer Zeitdauer von 100, 200 und 400 Sekunden nach dem Sprung zurück auf $0,1 \text{ s}^{-1}$ aufgenommen [13]. In Tab. 27 sind die entsprechenden Ergebnisse angegeben. Dabei wurden alle vermessenen Pasten mit KD-1 hergestellt.

Tab. 27. Auswertung des SRI bei Pasten mit unterschiedlichem Gehalt an EC.

Probe	Viskosität		SRI
	η_H	η_L	
	[Pa s]	[Pa s]	
nach 100 Sekunden			
Pa7 (5m% EC)	4,91	32,50	0,82
Pa11 (6m% EC)	5,14	68,59	1,12
Pa6 (10m% EC)	5,36	218,40	1,61
nach 200 Sekunden			
Pa7 (5m% EC)	4,91	31,95	0,81
Pa11 (6m% EC)	5,14	81,25	1,20
Pa6 (10m% EC)	5,36	289,35	1,73
nach 400 Sekunden			
Pa7 (5m% EC)	4,91	34,66	0,85
Pa11 (6m% EC)	5,14	101,83	1,30
Pa6 (10m% EC)	5,36	315,95	1,77

Am über die Zeitabschnitte relativ konstanten SRI der einzelnen Proben ist zu erkennen, dass sich auch nach 400 Sekunden das Netzwerk kaum erholt hat. Bei einem Vergleich zwischen den einzelnen Proben stellt man fest, dass die Pasten mit einem höheren Anteil an EC einen größeren SRI besitzen. Dies führt zum Schluss, dass jene Pasten mit mehr EC, und daher auch einem stärkeren Netzwerk, länger brauchen, um sich von einer Belastung zu erholen. Aus Sicht des SRI empfiehlt es sich, Pasten mit einem geringen Anteil an EC zu verwenden, da dadurch ein größerer Wiederaufbau der Netzwerkstruktur in der gleichen Zeitdauer möglich ist [13]. Die Erholungsrate konnte bei diesen Proben nicht bestimmt werden, da bei der Messung kein Referenzwert erzeugt wurde.

6.3.5.2 Einfluss des Dispergiermittels auf die Thixotropie

Um den Einfluss des Dispergiermittels auf die Thixotropie zu untersuchen, wurden Pasten mit 5, 6 und 10 % EC ohne Dispergiermittel hergestellt.

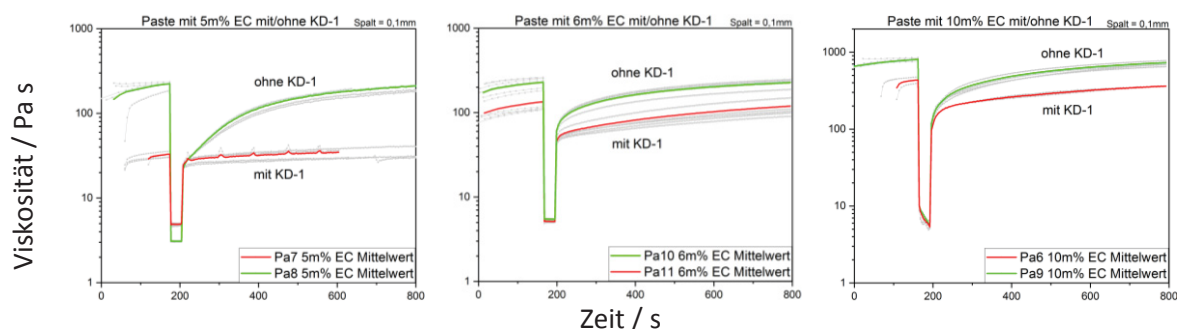


Abb. 33. Einfluss des Dispergiermittels auf die Thixotropie.

Bei allen Proben ist ein eindeutiger Einfluss des Dispergiermittels zu erkennen (Abb. 33). Wie schon im Kapitel 6.3.3.2 angesprochen, ist die Viskosität bei Pasten ohne Dispergiermittel größer. Zudem ändern sich offensichtlich auch die thixotropen Eigenschaften, was vor allem bei der Paste mit 5 m% EC deutlich zu beobachten ist. Das Netzwerk benötigt mit Dispergiermittel weit länger, um sich zu erholen. Um dieses Verhalten quantitativ darzustellen, wurde wiederum der SRI ermittelt. Da bei diesen Werten eine Referenzgerade ermittelt wurde, kann auch eine Erholungsrate berechnet werden.

Tab. 28. Auswertung des SRI bei Pasten ohne Dispergiermittel.

Probe	Viskosität		SRI
	η_H	η_L	
	[Pa s]	[Pa s]	
nach 100 Sekunden			
Pa8 (5m% EC)	3,08	75,44	1,39
Pa10 (6m% EC)	5,47	128,93	1,37
Pa9 (10m% EC)	5,93	361,40	1,78
nach 200 Sekunden			
Pa8 (5m% EC)	3,08	122,20	1,60
Pa10 (6m% EC)	5,47	161,90	1,47
Pa9 (10m% EC)	5,93	478,00	1,91
nach 400 Sekunden			
Pa8 (5m% EC)	3,08	180,85	1,77
Pa10 (6m% EC)	5,47	201,03	1,57
Pa9 (10m% EC)	5,93	633,63	2,03

Bei den Pasten mit KD-1 ist eine deutliche Abnahme des SRI zu beobachten. In der Tabelle Tab. 29 werden die SRI-Werte gegenübergestellt.

Tab. 29. Vergleich des SRI bei Pasten mit/ohne Dispergiermittel.

Probe	EC-Gehalt m%	SRI	
		mit KD-1	ohne KD-1
nach 100 Sekunden			
Pa7 / Pa8	5	0,82	1,39
Pa11 / Pa10	6	1,12	1,37
Pa6 / Pa9	10	1,61	1,78
nach 200 Sekunden			
Pa7 / Pa8	5	0,81	1,6
Pa11 / Pa10	6	1,2	1,47
Pa6 / Pa9	10	1,73	1,91
nach 400 Sekunden			
Pa7 / Pa8	5	0,85	1,77
Pa11 / Pa10	6	1,3	1,57
Pa6 / Pa9	10	1,77	2,03

Die Abnahme des SRI bei den Pasten mit KD-1 hat zur Folge, dass diese schneller nivellieren, gleichzeitig aber die Gefahr des Ink-Bleedings steigt. Pasten mit KD-1 können dadurch bei gleicher Liegezeit gleichmäßigere Oberflächen der Druckschichten ergeben bzw. Druckschichten von Pasten ohne KD-1 müssen vor dem Trocknen/Sintern etwas länger abliegen, um die gleiche Oberflächenqualität zu erreichen. Letzteres wäre außerhalb der Massenfertigung aber eher von geringer Bedeutung, ausgenommen der Nivellierungsprozess läuft so langsam ab, dass durch Lufttrocknung die Paste zum Stehen kommt, noch bevor die Druckschicht ausreichend verlaufen ist. Der Effekt des Ink-Bleedings ist für den Druck feiner Strukturen von großer Bedeutung, beim Druck von großflächigen Elektrodenschichten aber eher zweitrangig.

Für die Berechnung der Erholungsrate werden Viskositätswerte nach frei wählbaren Zeiten innerhalb des Strukturerholungsabschnitts, in diesem Fall wieder 100, 200 und 400 Sekunden, und der Viskositätswert im Bereich des Referenzabschnittes benötigt [13]. Der Viskositätswert nach diesen definierten Zeiten wird dann auf den Wert vor dem Sprung bezogen, um die Erholungsrate zu berechnen.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tab. 30 dargestellt.

Tab. 30. Auswertung der Erholungsraten bei Pasten ohne Dispergiermittel.

Probe			Zeit	Zeit	Zeit
			[s]	[s]	[s]
			100	200	400
Pa8 (5m% EC)	Erholung	[%]	33,87	54,87	81,21
Pa10 (6m% EC)	Erholung	[%]	52,64	66,10	82,08
Pa9 (10m% EC)	Erholung	[%]	46,09	60,96	80,81

Die Erholungsraten sind bei der Paste Pa10 mit 6 m% EC am höchsten. Mit steigendem und fallendem EC-Gehalt verringert sich die Erholungsrate.

6.3.5.3 Einfluss der Korngröße auf die Thixotropie

Um den Einfluss der Korngröße auf die Thixotropie zu ermitteln, wurden Pasten mit d50 von 0,34 µm und 0,64 µm ohne KD-1 hergestellt. Die Ergebnisse sind in Abb. 34 dargestellt.

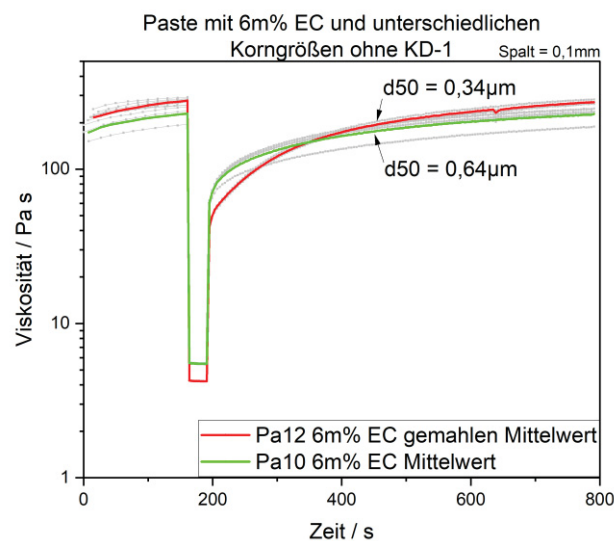


Abb. 34. Einfluss der Korngröße auf die Thixotropie.

Es wurde der SRI nach der bereits beschriebenen Methode berechnet (Tab. 31).

Tab. 31. Auswertung des SRI bei einem d_{50} von $0,34 \mu\text{m}$.

Probe	Viskosität		SRI
	η_H	η_L	
	[Pa s]	[Pa s]	
nach 100 Sekunden			
Pa12	4,22	115,17	1,44
nach 200 Sekunden			
Pa12	4,22	169,90	1,60
nach 400 Sekunden			
Pa12	4,22	233,60	1,74

Tab. 32. Vergleich des SRI bei unterschiedlichen Korngrößen.

Pa12	Pa10
SRI	SRI
$d_{50}=0,34\mu\text{m}$	$d_{50}=0,64\mu\text{m}$
nach 100 Sekunden	
1,44	1,37
nach 200 Sekunden	
1,60	1,47
nach 400 Sekunden	
1,74	1,57

In Tab. 32 ist zu erkennen, dass der SRI bei kleinerer Korngröße zunimmt. Pasten von Pulvern kleinerer Korngrößen erreichen daher schneller wieder ihre Ausgangsviskosität, vorausgesetzt die Zerstörung der Netzwerkstruktur ist vollständig reversibel. Die Relevanz für den Druckprozess wurde weiter oben bereits diskutiert.

Für die Erholungsrate errechneten sich folgende Werte.

Tab. 33. Auswertung der Erholungsrate bei einem d_{50} von $0,34 \mu\text{m}$ und Vergleich mit der Paste mit einem d_{50} von $0,64 \mu\text{m}$.

Probe	d_{50}			Zeit	Zeit	Zeit
	[μm]			[s]	[s]	[s]
				100	200	400
Pa12	0,34	Erholungsrate	[%]	42,40	62,55	86,00
Pa10	0,64	Erholungsrate	[%]	52,64	66,10	82,08

Trotz eines größeren SRIs ist die Erholungsrate im Vergleich zu einer identen Paste mit einem d_{50} von $0,64 \mu\text{m}$ nach den ersten beiden Zeitabschnitten geringer. Dies bedeutet, dass sich die Paste zwar schneller, aber nicht vollständiger erholt. Erst nach einer Zeit von 400 Sekunden ist die Erholungsrate der Paste mit feinerem Pulver größer.

6.3.6 Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereichs

Für die Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereiches (LVR) wurde die Spannungsamplitude von 1 bis 1000 Pa verändert. Die Frequenz der Oszillationsmessungen lag dabei bei 1 Hz. Als obere Grenze des LVRs wurde jene Schubspannung definiert, bei der die Abweichung des Speichermoduls (G') 10% des Wertes des Anfangsplateaus überschreitet.

6.3.6.1 Vergleich des LVR bei Pasten mit unterschiedlichem Gehalt an EC

Mit Pasten, welche einen EC-Anteil von 5, 6 und 10 m% EC aufweisen, konnten folgende Ergebnisse erzielt werden (Abb. 35).

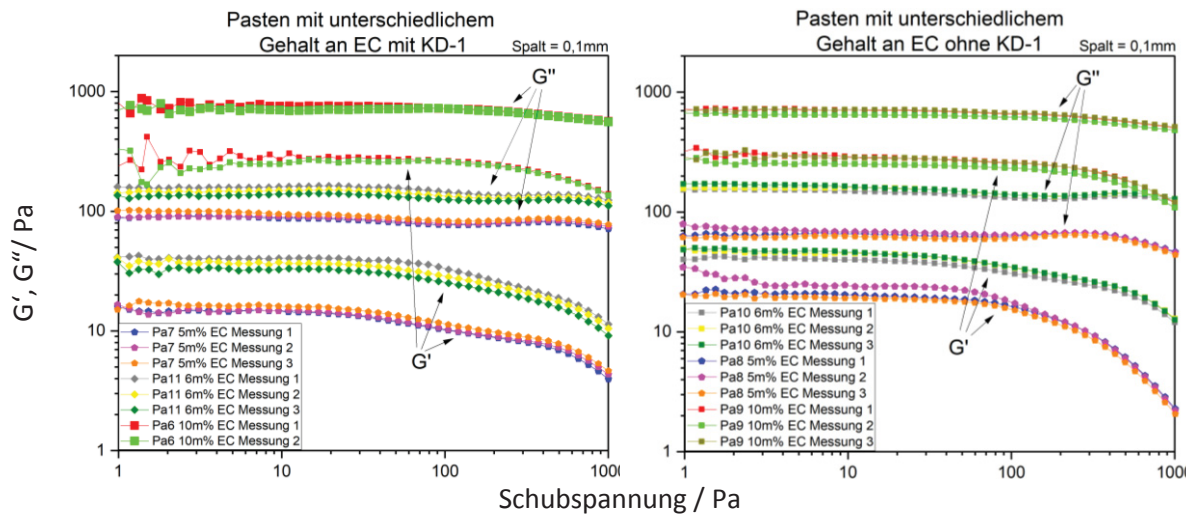


Abb. 35. Einfluss des EC-Anteils auf den LVR.

Für die Bestimmung des Plateauwertes der Pasten wurde ein Mittelwert aus Mehrfachmessungen herangezogen. Dabei wurden stark schwankenden Werte am Anfang der Messungen nicht miteinbezogen. Aus den bereits in Kapitel 4.4.5 genannten Gründen wurden für die Auswertung der Grenze des LVR nur die Werte von G' , dem Speichermodul, untersucht (Abb. 35).

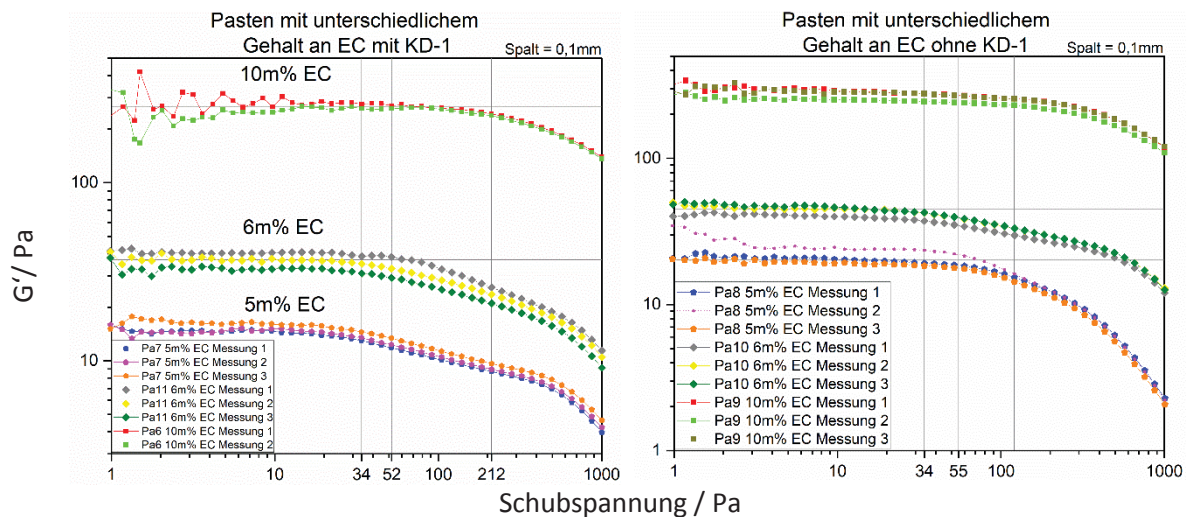


Abb. 36. Auswertung des Einflusses des EC-Anteils auf den LVR.

Die Grenzen des LVR liegen bei der Probe mit 10 m% EC bei 212 Pa, bei der Probe mit 6 m% EC bei 52 und bei der Probe mit 5 m% EC bei 34 Pa. Auch hier steigt dieser Bereich mit steigendem EC-Anteil und somit steigender Netzwerkstärke.

Der Einfluss des Dispergiermittels wird im nachfolgenden Kapitel erläutert.

6.3.6.2 Einfluss des Dispergiertmittels auf den LVR

Um den Einfluss des Dispergiertmittels zu ermitteln wurden dieselben Pasten ohne Dispergiertmittel hergestellt. In Abb. 37 sind die Ergebnisse dargestellt.

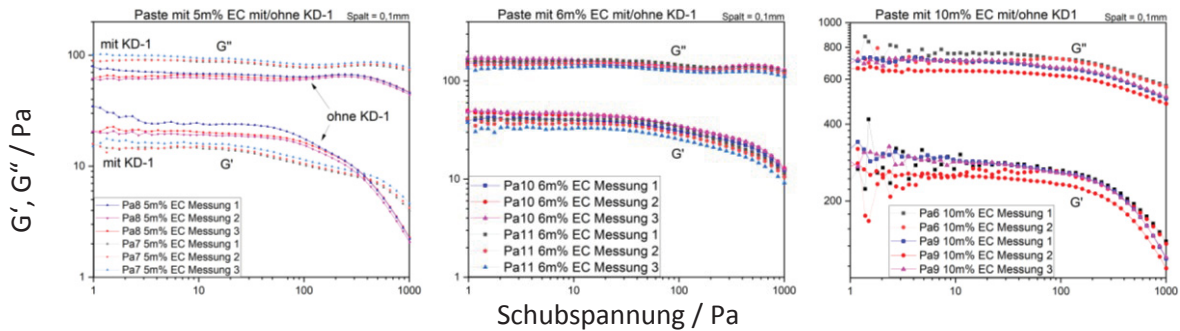


Abb. 37. Einfluss des Dispergiertmittels auf den LVR.

Analog zu den Viskositätsuntersuchungen ist auch hier der Einfluss des Dispergiertmittels bei geringen Anteilen an EC-Gehalten am größten. Mit steigendem EC-Anteil nimmt der Effekt ab und ist durch die Streuung der Messwerte nicht mehr eindeutig bestimmbar.

Die Grenze des LVR ändert sich durch das Dispergiertmittel. So liegt er bei der Paste mit 5 m% EC mit Dispergiertmittel bei 34 Pa, ohne Dispergiertmittel erhöht sich der Wert auf 52 Pa. Bei der Paste mit 6 m% EC sinkt er hingegen beim Weglassen von KD-1 von 52 auf 34 Pa. Ebenso sinkt der Wert ohne Dispergiertmittel bei der Probe mit 10 m% EC von 212 Pa auf 121 Pa. Mit diesen Messungen konnte kein eindeutiger Trend der Wirkung des Dispergiertmittels auf den LVR festgestellt werden, da die Grenze bei 5 m% EC größer und bei den anderen beiden Proben kleiner wird.

6.3.6.3 Einfluss der Korngröße auf den LVR

Die in diesem Abschnitt untersuchten Pasten enthalten kein Dispergiertmittel und einen EC-Anteil von 6 m%. Der d50 Wert der verwendeten Pulver liegt wieder bei 0,64 µm und 0,34 µm.

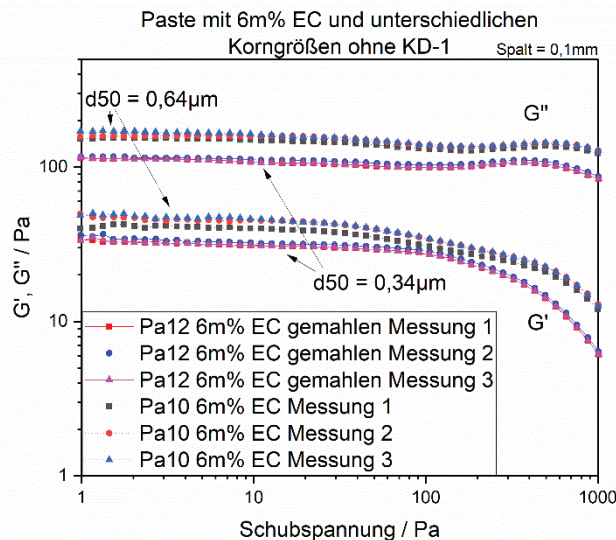


Abb. 38. Einfluss der Korngröße auf den LVR.

Durch Verringerung der Korngröße kann der LVR vergrößert werden, obwohl die Fließspannung bei kleineren Korngrößen sinkt. So wird der LVR, bei sonst gleicher Pastenzusammensetzung, von 34 auf 69 Pa erhöht.

Der komplexe Modul der einzelnen Proben wurde aus den einzelnen Punktwerten berechnet und der Mittelwert daraus gebildet. Dabei werden nur jene Messpunkte ausgewertet, welche innerhalb des LVR liegen. Zudem wurden bei der Paste mit 10 m% EC die Messpunkte, welche bei einer Schubspannung von kleiner als 10 Pa aufgenommen wurden, aufgrund der großen Schwankung ignoriert. Mit dieser Berechnung ergibt sich ein komplexer Schubmodul von 767 Pa, 164 Pa beziehungsweise 92 Pa für die Proben mit 10, 6 und 5 m% EC. Ohne Dispergiermittel liegen diese Werte bei 734, 151 und 68 Pa. Die Werte steigen alle durch die Zugabe von Dispergiermittel um einige Pascal. Bei einer Verringerung der Korngröße von 0,64 μm auf 0,34 μm (d_{50}) sinkt der Wert von zuvor 151 Pa auf 114 Pa.

In der Literatur wird ein Betrag im Bereich von 500 bis 4000 Pa des komplexen Modules für eine gute Siebdruckschicht angegeben. Werte unter 500 Pa werden darin als zu flüssig bewertet. Unter diesem Wert fließt die Paste laut einer Literaturstelle durch das Sieb [12]. Bei Werten über 4000 Pa kommt es zu dem bereits beschriebenen Rakelhängen [5]. Obwohl der Wert von 500 Pa in dieser Arbeit bei mehreren Proben deutlich unterschritten wurde, konnte beim Druckprozess das beschriebene Fließen nicht festgestellt werden.

6.3.7 Bestimmung der Kriechnachgiebigkeit

Um die Kriechnachgiebigkeit (Kehrwert des Schubmoduls) zu bestimmen, wird die Messung in zwei Bereiche unterteilt. Im ersten Bereich, dem Belastungsbereich, wird eine Schubspannung innerhalb des LVR an die Probe angelegt. Diese Belastung liegt 120 Sekunden an, woraufhin die Entlastungsphase folgt. Während der zweiten Phase wird beobachtet, ob es zu einer Erholung der Paste kommt.

6.3.7.1 Vergleich der Kriechnachgiebigkeit bei Pasten mit unterschiedlichem Gehalt an EC

Für die Proben mit 5, 6 und 10 m% EC wurden Schubspannungen von 10, 20 und 100 Pa angelegt. Um eine vergleichbare Kriechnachgiebigkeit zu erreichen, wurden diese Spannungen sowohl bei den Proben mit als auch ohne Dispergiermittel verwendet.

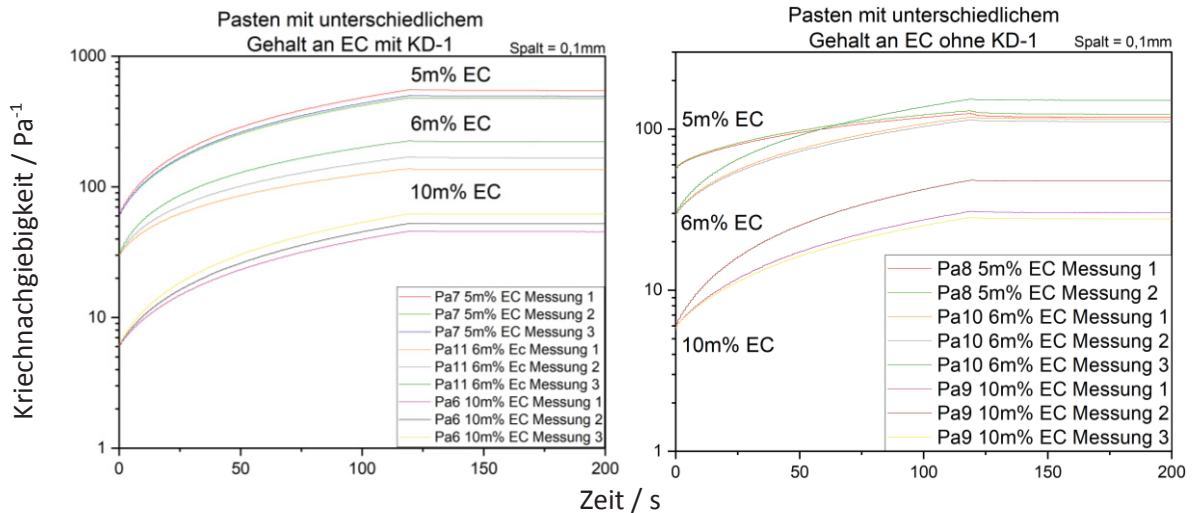


Abb. 39. Einfluss des EC-Anteils auf die Kriechnachgiebigkeit.

Da die Kriechnachgiebigkeit proportional zu der Verformbarkeit ist, erklärt sich der deutliche Unterschied zwischen den Pasten über die unterschiedliche Netzwerkstärke. So besitzt die Paste mit 10 m% EC ein deutlich stärkeres Netzwerk und verformt sich, trotz der größeren angelegten Schubspannung, deutlich weniger. Es ist zu erwarten, dass die Paste mit weniger EC-Anteil eine deutlich größere Kriechnachgiebigkeit, also Verformbarkeit, besitzt. Auffällig ist zudem, dass es bei den Pasten praktisch zu keiner Erholung kommt, da sich der Wert der Kriechnachgiebigkeit nach der Entlastung nicht signifikant verändert.

6.3.7.2 Vergleich der Kriechnachgiebigkeit bei Pasten mit und ohne Dispergiermittel

Es folgt ein Vergleich der Pasten, welche mit beziehungsweise ohne Dispergiermittel hergestellt wurden.

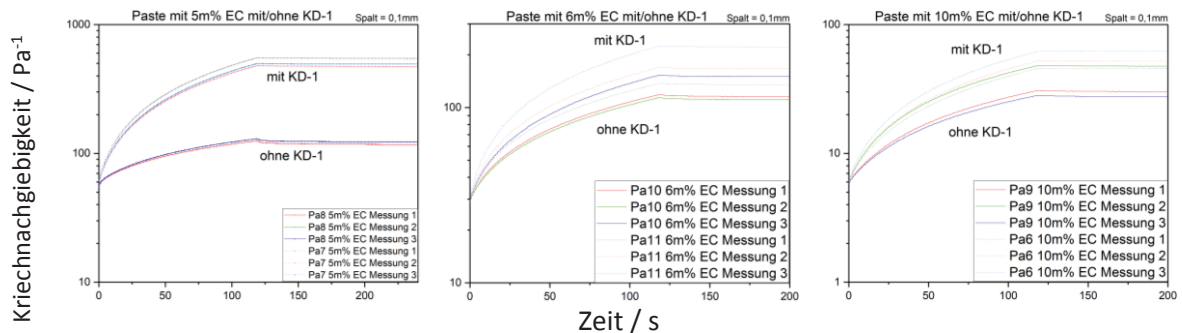


Abb. 40. Einfluss des Dispergiermittels auf die Kriechnachgiebigkeit.

Bei den Pasten ohne Dispergiermittel ist eine Erholung ersichtlich. Durch die größere Netzwerkstärke der Paste ohne KD-1 wird auch die Kriechnachgiebigkeit signifikant kleiner. Dieser Effekt tritt vor allem bei Pasten mit einem EC-Anteil von 5 m% auf. Bei den Pasten ohne KD-1 ist erstmals eine kleine Erholung sichtbar und kann ausgewertet werden. Mit der Formel aus Kapitel 4.4.6 lässt sich die Erholungsrate der Paste berechnen. Dazu werden zwei Kriechnachgiebigkeitswerte (J_C und J_R) nach 120 und 240 Sekunden benötigt. Für die Pasten errechnen sich folgende Erholungsraten, welche in Tab. 34 dargestellt sind.

Tab. 34. Erholungsraten bei Pasten mit und ohne Dispergiermittel.

Erholungsrate [%]			
	5 m% EC	6 m% EC	10 m% EC
mit Dispergiermittel	1,4	1,7	0,8
ohne Dispergiermittel	4,4	2,4	1,8

Bei allen Proben ist eine leichte Verringerung der Erholungsrate bei Zugabe von Dispergiermittel zu erkennen. Es empfiehlt sich daher Proben ohne Dispergiermittel herzustellen um eine bessere Erholungsrate zu erreichen. In der Literatur werden Erholungsraten im Bereich von 40-65% für einen defektfreien Druck empfohlen [12]. Diese hohen Werte konnten in dieser Arbeit bei keiner Probe erreicht werden. Trotzdem wurden bei den Druckversuchen teilweise sehr gute Ergebnisse erzielt.

6.3.7.3 Vergleich der Kriechnachgiebigkeit bei Pasten mit unterschiedlicher Korngröße

Es folgen die aufgenommenen Messwerte mit 6 m% EC ohne Dispergiermittel bei unterschiedlichen Korngrößen.

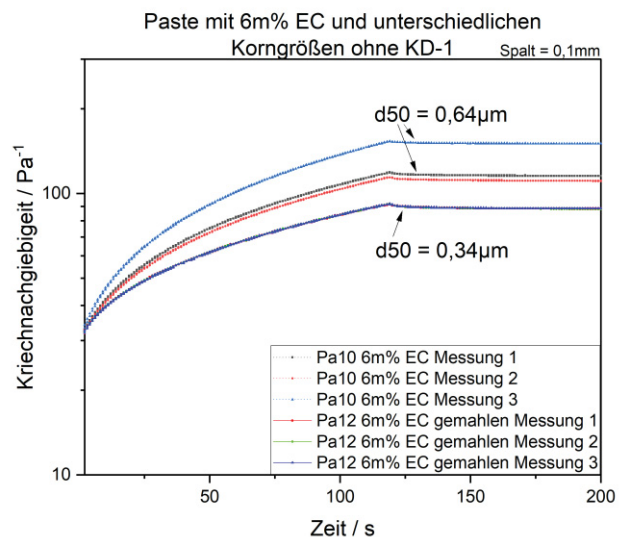


Abb. 41. Einfluss der Korngröße auf die Kriechnachgiebigkeit.

Mit diesen Werten errechnen sich folgende Erholungsraten.

Tab. 35. Erholungsraten bei Pasten mit unterschiedlichen Korngrößen.

Erholungsrate [%]	
	6 m% EC
d50 = 0,34 μm	3,5
d50 = 0,64 μm	2,4

Mit einer Verringerung der Korngröße auf etwa die Hälfte ist eine Steigerung der Erholungsrate um 1,1 Prozentpunkte möglich. Ob dieser Effekt auch bei Pasten mit anderen EC-Anteilen auftritt, wurde nicht untersucht.

6.3.8 Einfluss der Lagerung

Falsche Lagerung kann die Eigenschaften einer Paste verändern. Für die Lagerung wurde ein einfaches Gebinde mit Drehverschluss verwendet. Zusätzlich wurde, um ein Verflüchtigen des Terpeneols zu verhindern, ein Parafilm um den Deckel gewickelt. Trotz diesen Maßnahmen kam es zu einer Veränderung der Pastenrheologie. Dies kann bereits durch einfaches Umrühren festgestellt werden, wobei ein anderes rheologisches Verhalten wie bei einer neu hergestellten Paste zu bemerken ist. Bei gelagerten Pasten bilden sich kleine, weiche Klumpen aus, während dieses Verhalten bei frisch hergestellten Pasten nicht auftritt. Um dieses Verhalten quantitativ zu untersuchen, wurden Viskositätsmessungen von neu hergestellten sowie 3 Monate gelagerten Pasten durchgeführt. Dabei wurden die Pasten Pa4 und Pa11 sowie Pa5 und Pa10 miteinander verglichen.

Folgende Ergebnisse wurden mit dem Rheometer erhalten (Abb. 42).

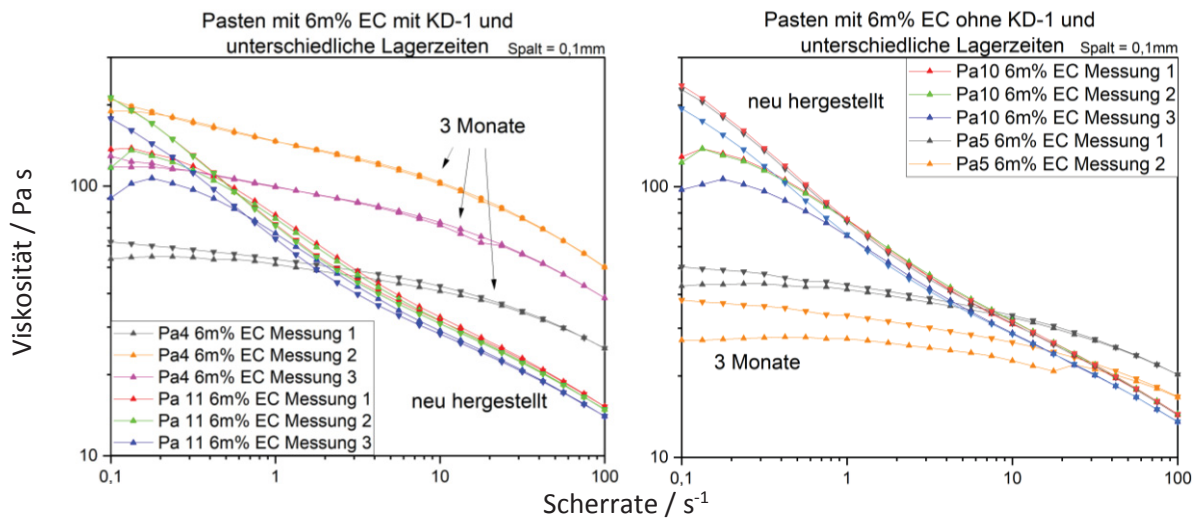


Abb. 42. Vergleich der Viskosität zwischen frisch hergestellten und 3 Monate gelagerten Pasten.

Weder bei den Pasten mit KD-1 noch bei den Pasten ohne KD-1 wurde nach er Lagerung eine vergleichbare Viskosität erhalten. Es ist unklar, ob die mangelnde Lagerfähigkeit durch das Gebinde oder durch die Eigenschaften der Paste selbst verursacht wird.

7 Zusammenfassung

Zielsetzung dieser Arbeit war die Entwicklung eines Pastenvehikels, welches es ermöglicht, pulverförmige Kathodenmaterialien mittels Siebdruck auf Halbzellen aufzubringen. Die grundlegende Zusammensetzung des Vehikels bestand aus Terpeneol, Ethylcellulose und einem Dispergiermittel. Es wurde der Einfluss der Ethylcellulose und des Dispergiermittels auf die Pasteneigenschaften genauer untersucht. Zudem wurde auch die Korngröße des aufzudruckenden Kathodenpulvers variiert. Neben der Zusammensetzung des Vehikels wurde auch der Einfluss der Druckparameter auf die Qualität der Druckschichten untersucht.

Die Arbeit gliedert sich in fünf Teile. Am Beginn erfolgt die Einführung in die Thematik, wobei die grundlegende Funktionsweise von Festoxidbrennstoff- und -elektrolysezellen behandelt und ihre Vorteile erläutert werden.

Der zweite Teil beinhaltet die Beschreibung der einzelnen Komponenten einer Siebdruckpaste und untersucht deren Einfluss auf die Pasteneigenschaften. Auf die Charakterisierung der Pasteneigenschaften wird hier im Detail eingegangen. Zudem werden Vergleichswerte aus der Literatur in diesem Kapitel angeführt.

Der dritte Teil beschäftigt sich mit den angewandten Messmethoden, welche sich vor allem auf die Aufnahme von rheologischen Kenngrößen konzentriert. Darin sind auch der Messablauf und die Messeinstellungen für die aufgenommenen Kennwerte zu finden.

Die verschiedenen angewandten Methoden der Pastenentwicklung und die Herstellung der Pasten werden im vierten Teil genauer beleuchtet. Darin werden auch die hergestellten Pasten mit ihren unterschiedlichen Herstellungsverfahren und ihren genauen Zusammensetzungen angegeben.

Der letzte Teil beschäftigt sich mit der Versuchsdurchführung und den Auswerteverfahren. Die erhaltenen Ergebnisse werden einander gegenübergestellt und interpretiert. Es werden die durchgeführten Druckversuche und die aufgenommenen rheologischen Messgrößen analysiert und daraus Empfehlungen zur Herstellung der Vehikel und Pasten abgeleitet.

Aus folgenden Gründen empfiehlt es sich, Vehikel mit 6 m% EC (bezogen auf Terpeneol und EC) ohne Dispergiermittel herzustellen:

- Aus Sicht der Druckergebnisse kann mit dieser Paste ein guter Kompromiss zwischen Auslösung und Leveling erreicht werden. Mit Pasten, welche einen größeren Anteil an EC besitzen, ist es zwar möglich, eine noch bessere Auslösung zu erreichen, jedoch ist dabei kein ausreichendes Leveling mehr möglich. Bei Pasten mit geringerem EC-Gehalt wird die Auslösung verringert, was zu einem vergrößerten Verlust an Paste beim Druckvorgang führt. Zugabe von Dispergiermittel, bei sonst gleicher Pastenzusammensetzung, verschlechtert die Auslösung aus dem Sieb.
- Die Viskosität von Pasten ohne Dispergiermittel liegt bei geringen Scherraten bei etwas höheren Werten. Dies könnte zu einer Verbesserung der Lagerfähigkeit der Paste führen, da Sedimentationsvorgänge des Pulvers im Vehikel verlangsamt werden.
- Die Fließgrenze dieser Paste liegt bei 109 Pa und somit innerhalb des Bereichs von 50-150 Pa, welcher in verschiedenen Studien empfohlen wird.
- Die Erholungsrate der Viskosität, welche im Kapitel 6.3.5 beschrieben wurde, ist bei dieser Paste am größten. Zudem liegt auch ein passender Verlauf der Thixotropie vor. So nimmt die Viskosität der Paste nach dem Druck so langsam zu, dass ein gutes Leveling der Druckschicht erreicht wird. Trotzdem konnte bei den Druckversuchen kein nennenswertes Ink-Bleeding beobachtet werden.

Zusammenfassung

- Durch eine Verkleinerung der Korngröße der Pulverpartikel von $\sim 0,6 \mu\text{m}$ auf $\sim 0,3 \mu\text{m}$ (d_{50}) ist ein stärkerer Abfall der Viskosität bei zunehmenden Scherraten feststellbar. Anhand des Vergleichs der Fließgrenzen ist bei kleineren Korngrößen ein schwächeres Netzwerk erkennbar. Bezüglich der thixotropen Eigenschaften ist ein kleinerer SRI und damit eine schnellere Erholung erreichbar, wobei die thixotrope Erholungsrate leicht geringer ausfällt. Für die berechnete Kriechnachgiebigkeits-Erholungsrate werden hingegen bessere Werte erreicht.

8 Ausblick

Folgende Messungen sind in weiterführenden Untersuchungen möglich, um noch bestehende Probleme zu lösen und ein tieferes Verständnis für die Pastenherstellung zu gewinnen.

- Um den Einfluss unterschiedlicher Kathodenmaterialien zu untersuchen, sollte eine Paste mit einem anderen Kathodenmaterial als PNO hergestellt werden. Dafür ist in einem ersten Schritt darauf zu achten, dass die Korngröße des verwendeten Pulvers auf ähnliche Werte wie in dieser Arbeit (vorwiegend $\sim 0,6 \mu\text{m}$) eingestellt wird, um Vergleichbarkeit mit den bisher erhaltenen Ergebnissen zu gewährleisten. Zudem sollten für das verwendete Material bereits IU-Kennlinien und EIS-Daten vorliegen. Dadurch wird es möglich zu eruieren, ob die Pastenzusammensetzung einen signifikanten Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der fertigen Zelle hat. Es wäre zum Beispiel zu erwarten, dass durch eine Erhöhung des EC-Anteils die Porosität der gesinterten Elektrodenschicht gesteigert werden kann. Dies sollte in der Theorie die aktive Oberfläche vergrößern, wodurch die elektrochemischen Eigenschaften verbessert werden könnten. Es ist darauf zu achten, dass dabei auch die Pulverbeladung verändert werden muss. Dabei ist zu erwarten, dass bei einer Erhöhung des EC-Anteils die Pulverbeladung verringert werden muss, um vergleichbare rheologischen Eigenschaften für die Paste zu erhalten.
- Um ein besseres Verständnis für den Einfluss der Korngröße zu erreichen, sollte der Einfluss der Korngröße auf die rheologischen Eigenschaften untersucht werden. Dabei sollte die Pastenzusammensetzung konstant bleiben (z.B. 6 m% EC ohne Dispergiermittel, 65 m% Pulverbeladung) und die Korngröße weiter verändert werden.
- Um die Lagerung zu verbessern, sollte zuerst festgestellt werden, ob die verwendeten Gebinde dicht abschließen oder ob Terpeneol abdampfen kann. Dazu reicht es, die Massen der befüllten Pastengebinde zu protokollieren und diese in gewissen Zeitabständen zu überprüfen. Ein Massenverlust wäre ein eindeutiger Hinweis, dass Terpeneol abdampft. Ist dies der Fall, kann versucht werden, durch kühle Lagerung (z.B. Kühlschrank) das Abdampfen zu verringern. Dies würde auch der Sedimentation des Pulvers in der Paste entgegenwirken. Zudem sollte die Anschaffung von luftdichten Aufbewahrungsbehältern in Erwägung gezogen werden.

9 Verzeichnisse

Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere
cP	Centipoise
<i>d</i>	Netzebenenabstand
<i>d</i> ₁₀	10%-Quantil des Partikeldurchmessers bzgl. Volumenanteil
<i>d</i> ₅₀	50%-Quantil des Partikeldurchmessers bzgl. Volumenanteil
<i>d</i> ₉₀	90%-Quantil des Partikeldurchmessers bzgl. Volumenanteil
e ⁻	Elektron
EC	Ethylcellulose
ΔG	Gibb'sche Reaktionsenergie
g	Gramm
<i>G</i> *	Komplexer Schubmodul
<i>G</i> '	Speicherterm des Schubmoduls
<i>G</i> ''	Verlustmodul des Schubmoduls
GDC	Gadolinium dotiertes Ceroxid
ΔH	Reaktionsenthalpie
Hz	Hertz
<i>J</i> (<i>t</i>)	Kriechnachgiebigkeit
K	Kelvin
LVR	Linear-viskoelastischer Bereich (engl. linear viscoelastic region)
m	Meter
m%	Massenprozent
Pa	Pascal
PEM	proton exchange membrane
PNO	Praseodym-Nickel-Oxid
PSD	Partikelgrößenverteilung (engl. Particle Size Distribution)
<i>R</i>	Erholungsrate
<i>r</i> ₀	Beugungswinkel
ΔS	Reaktionsentropie
s	Sekunde
SOEC	Festoxidelektrolysezelle
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle
SRI	Structure-Recovery Index
<i>T</i>	Temperatur
V	Volt
W	Watt
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid
γ (<i>t</i>)	Deformation
η	Viskosität
θ	Beugungswinkel
λ	Wellenlänge
σ	Schubspannung
τ ₀	Scherspannung
%	Prozent
$\dot{\gamma}$	Scherrate
η_H	Viskosität im hohen Scherbereich
η_L	Viskosität im niedrigen Scherbereich
η_R	Viskosität im Referenzbereich
η_t	Viskosität nach der Zeit <i>t</i>

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1. Zusammenhang zwischen dem elektrischen und dem thermischen Energieaufwand einer SOEC [2].	5
Abb. 2. Funktionsprinzip der Ko-Elektrolyse [3].	5
Abb. 3. Viskosität bei scherverdünnendem Verhalten [10].	10
Abb. 4. Verschlaufungsmodell: rechts sind die Makromoleküle ineinander verschlauft, links wirkt eine Scherkraft wodurch sie teilweise entschlauft werden und die Viskosität sinkt [13].	10
Abb. 5. Verhalten einer strukturviskosen (links) und thixotropen Substanz (rechts) bei einer sprungartigen Änderung der angelegten Scherrate über die Zeit [15].	11
Abb. 6. Bragg'sche Reflexionsbedingung [15].	13
Abb. 7. Beugungswinkel verschiedener Partikel [17].	14
Abb. 8. XRD-Messung des verwendeten Elektrodenpulvers.	20
Abb. 9. PSD-Messung des unverarbeiteten Pulvers (mit Ultraschallstab).	39
Abb. 10. 10/50/90-Quantile des unverarbeiteten Pulvers (mit Ultraschallstab).	39
Abb. 11. PSD-Messung des unverarbeiteten Pulvers (ohne Ultraschallstab).	40
Abb. 12. 10/50/90-Quantile des unverarbeiteten Pulvers (ohne Ultraschallstab).	40
Abb. 13. PSD-Messung des Pulvers nach 25 Stunden mahlen (ohne Ultraschallstab).	41
Abb. 14. 10/50/90-Quantile des Pulvers nach 25 Stunden mahlen (ohne Ultraschallstab).	41
Abb. 15. Viskositätskurve bei einem Spalt von 500 μm mit erkennbarem Spill-Out.	42
Abb. 16. Vergleich der Viskosität von unterschiedlichen Batches bei einem Spalt von 500 μm .	43
Abb. 17. Reproduzierbarkeit der Messungen ohne Wechsel der Paste (Spaltweite 500 μm).	44
Abb. 18. Vergleich der Viskosität von unterschiedlichen Batches bei einer Spaltweite von 250 μm .	45
Abb. 19. Vergleich der Viskosität bei wiederholtem Messen am gleichen Batch mit einem Spalt von 250 μm .	45
Abb. 20. Vergleich der Viskosität von unterschiedlichen Batches bei einem Spalt von 70 μm .	46
Abb. 21. Vergleich der Viskosität von unterschiedlichen Batches bei einem Spalt von 100 μm .	46
Abb. 22. Vergleich der Viskosität unterschiedlicher Batches mit einem Kegel-Platte System.	47
Abb. 23. Einfluss des EC-Anteils und des Dispergiermittels auf die Viskosität.	48
Abb. 24. Vergleich von unterschiedlichen Pasten mit und ohne KD-1 [8].	49
Abb. 25. Einfluss des Dispergiermittels auf die Viskosität.	49
Abb. 26. Einfluss der Korngröße auf die Viskosität.	50
Abb. 27. Einfluss des EC-Anteils auf die Fließspannung.	51
Abb. 28. Auswertung des Einflusses des EC auf die Fließspannung.	51
Abb. 29. Einfluss des Dispergiermittels auf die Fließspannung.	52
Abb. 30. Einfluss der Korngröße auf die Fließgrenze.	52
Abb. 31. Scherratenprofil zur Bestimmung der Thixotropie.	53
Abb. 32. Einfluss des EC-Anteils auf die Thixotropie.	54
Abb. 33. Einfluss des Dispergiermittels auf die Thixotropie.	55
Abb. 34. Einfluss der Korngröße auf die Thixotropie.	57
Abb. 35. Einfluss des EC-Anteils auf den LVR.	59
Abb. 36. Auswertung des Einflusses des EC-Anteils auf den LVR.	59
Abb. 37. Einfluss des Dispergiermittels auf den LVR.	60
Abb. 38. Einfluss der Korngröße auf den LVR.	60
Abb. 39. Einfluss des EC-Anteils auf die Kriechnachgiebigkeit.	62
Abb. 40. Einfluss des Dispergiermittels auf die Kriechnachgiebigkeit.	62
Abb. 41. Einfluss der Korngröße auf die Kriechnachgiebigkeit.	63
Abb. 42. Vergleich der Viskosität zwischen frisch hergestellten und 3 Monate gelagerten Pasten.	64

Tabellenverzeichnis

Tab. 1. Messung der PNO-Pulveroberfläche.	19
Tab. 2. Ergebnisse der Pulverdichtebestimmung.	19
Tab. 3. Einwaagen der Proben P1-P3.	20
Tab. 4. Einwaagen der Proben P4-P11.	21
Tab. 5. Einwaagen der Proben P12-P14.	22
Tab. 6. Einwaagen der Proben P15-P17.	22
Tab. 7. Einwaagen der Proben K1-K3.	23
Tab. 8. Berechnete Werte für die Herstellung der Vehikel V1-V3.	24
Tab. 9. Einwaagen für die Herstellung der Vehikel V1-V3.	24
Tab. 10. Einwaagen für die Herstellung der Pasten Pa1-Pa3.	25
Tab. 11. Einwaagen für die Herstellung der Vehikel V4 und V5.	25
Tab. 12. Einwaagen für die Herstellung der Pasten Pa4 und Pa5.	26
Tab. 13. Einwaagen für die Herstellung der Vehikel V6 und V7.	26
Tab. 14. Einwaagen für die Herstellung der Pasten Pa6 und Pa7.	26
Tab. 15. Einwaagen für die Herstellung der Vehikel V8 und V9.	27
Tab. 16. Einwaagen für die Herstellung der Pasten Pa8 und Pa9.	27
Tab. 17. Einwaagen für die Herstellung der Vehikel V10 und V11.	27
Tab. 18. Einwaagen für die Herstellung der Pasten Pa10 und Pa11.	27
Tab. 19. Einwaagen für die Herstellung des Vehikels V12.	28
Tab. 20. Einwaagen für die Herstellung der Paste Pa12.	28
Tab. 21. Druckeinstellungen für D#1-D#7.	29
Tab. 22. Ergebnisse der Druckversuche D#1 - D#7.	29
Tab. 23. Druckeinstellungen für D#8-D#13.	31
Tab. 24. Ergebnisse der Druckversuche D#8-D#13.	32
Tab. 25. Druckeinstellungen für D#14-D#19.	34
Tab. 26. Druckeinstellung für D#20-D#29.	36
Tab. 27. Auswertung des SRI bei Pasten mit unterschiedlichem Gehalt an EC.	55
Tab. 28. Auswertung des SRI bei Pasten ohne Dispergiermittel.	56
Tab. 29. Vergleich des SRI bei Pasten mit/ohne Dispergiermittel.	56
Tab. 30. Auswertung der Erholungsraten bei Pasten ohne Dispergiermittel.	57
Tab. 31. Auswertung des SRI bei einem d50 von 0,34 µm.	58
Tab. 32. Vergleich des SRI bei unterschiedlichen Korngrößen.	58
Tab. 33. Auswertung der Erholungsrate bei einem d50 von 0,34 µm und Vergleich mit der Paste mit einem d50 von 0,64 µm.	58
Tab. 34. Erholungsraten bei Pasten mit und ohne Dispergiermittel.	63
Tab. 35. Erholungsraten bei Pasten mit unterschiedlichen Korngrößen.	63

Literatur

- [1] Ledjeff, K. (Hrsg.): Brennstoffzellen: Entwicklung - Technologie - Anwendung.
- [2] Ni, M.; Leung, M. K.H.; Leung, D. Y.C.: Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). In: International Journal of Hydrogen Energy 2008 33, S. 2337–54.
- [3] Zhang, X.; Song, Y.; Wang, G.; Bao, X.: Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in high-temperature solid oxide electrolysis cells: Recent advance in cathodes. In: Journal of Energy Chemistry 26 (2017) 5, S. 839–53.
- [4] Wang, L.; Pérez-Fortes, M.; Madi, H.; Diethelm, S.; van herle, J.; Maréchal, F.: Optimal design of solid-oxide electrolyzer based power-to-methane systems: A comprehensive comparison between steam electrolysis and co-electrolysis. In: Applied Energy 211 (2018), S. 1060–79.
- [5] Somalu, M. R.; Muchtar, A.; Daud, W. R. W.; Brandon, N. P.: Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: a review. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews 75 (2017), S. 426–39.
- [6] Phair, J. W.: Rheological Analysis of Concentrated Zirconia Pastes with Ethyl Cellulose for Screen Printing SOFC Electrolyte Films. In: Journal of the American Ceramic Society 91 (2008) 7, S. 2130–37.
- [7] Somalu, M. R.; Brandon, N. P.: Rheological Studies of Nickel/Scandia-Stabilized-Zirconia Screen Printing Inks for Solid Oxide Fuel Cell Anode Fabrication. In: Journal of the American Ceramic Society 95 (2012) 4, S. 1220–28.
- [8] Stolz, S.: Siebdruck von elektrisch leitfähigen Keramiken zur Entwicklung heizbarer keramischer Mikrokomponenten, Dissertation. Freiburg im Breisgau 2002.
- [9] Mücke, R.; Büchler, O.; Menzler, N. H.; Lindl, B.; Vaßen, R.; Buchkremer, H. P.: High-precision green densities of thick films and their correlation with powder, ink, and film properties. In: Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 15, S. 3897–916.
- [10] Barnes, H. A.: A HANDBOOK OF ELEMENTARY RHEOLOGY 2000.
- [11] Ried, P.; Lorenz, C.; Brönstrup, A.; Graule, T.; Menzler, N. H.; Sitte, W.; Holtappels, P.: Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC. In: Journal of the European Ceramic Society 2008 28, S. 1801–08.
- [12] Somalu, M. R.; Yufit, V.; Brandon, N. P.: The effect of solids loading on the screen-printing and properties of nickel/scandia-stabilized-zirconia anodes for solid oxide fuel cells. In: International Journal of Hydrogen Energy 2013 22, S. 9500–10.
- [13] Mezger G., T.: Das Rheologie-Handbuch. Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern, 5., vollständig überarbeitete Auflage. Hannover.
- [14] Mewis, J.; Wagner, N. J.: Thixotropy. In: Advances in colloid and interface science 147-148 (2009), S. 214–27.
- [15] BeMiller, J. N.: Polysaccharides: Carbohydrate Chemistry for Food Scientists 2019.
- [16] Fix, I.: Anwendungen der quantitativen Röntgendiffraktometrie (QXRD) in der pharmazeutischen Analytik, Dissertation 2004.
- [17] Sympatec GmbH: Partikelgrößenanalyse mit Laserbeugung. URL: <https://www.sympatec.com/de/partikelmesstechnik/glossar/laserbeugung/>.
- [18] Knoblauch, C.: Impedanzspektroskopie - Ein Überblick von der Theorie bis zur Anwendung. In: WOTECH (2015) 4, 31-22.
- [19] Murakami, S.; Ri, K.; Itoh, T.; Izu, N.; Shin, W.; Inukai, K.; Takahashi, Y.; Ando, Y.: Effects of ethyl cellulose polymers on rheological properties of (La,Sr)(Ti,Fe)O₃-terpineol pastes for screen printing. In: Ceramics International 40 (2014) 1, S. 1661–66.

Verzeichnisse

- [20] Azzolini, A.; Downs, J.; Sglavo, V. M.: Fabrication and co-sintering of thin tubular IT-SOFC with Cu_2O -GDC cermet supporting anode and Li_2O -doped GDC electrolyte. In: Journal of the European Ceramic Society 35 (2015) 7, S. 2119–27.
- [21] Lin, H.-W.; Chang, C.-P.; Hwu, W.-H.; Ger, M.-D.: The rheological behaviors of screen-printing pastes. In: Journal of Materials Processing Technology 197 (2008) 1-3, S. 284–91.