

# **Untersuchungen zu orts aufgelösten EPD-Formgebungsverfahren in wässrigen Suspensionen**

**Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Ingenieurwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität der Saarlandes**

**von**

**Alexander Nold**

**Saarbrücken**

**2012**

Tag des Kolloquiums: 05.07.2012

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Busch

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Clasen

Prof. Dr. R. Hempelmann

Akad. Mitarbeiter: Dr. H. Natter

## Abstract

The aim of this thesis was the investigation of capabilities and limits of local deposits by electrophoretic deposition (EPD) in aqueous suspensions. To obtain a local deposition the electric field has to be strongly focused on a small spot. An electrode configuration with a steady plate-electrode and a moveable point-electrode was developed in order to achieve a highly focused electric field. Due to the small diameter of the point-electrode and its proximity to the plate-electrode it is possible to obtain local deposits with improved resolution. The limiting factor is the formation of bubbles caused by water electrolysis as these bubbles disturb the electric field. Therefore, it is extremely important to avoid the formation of bubble during the deposition process.

Various chemical additives were tested with the aim of suppressing the formation of bubbles, but none of them was working reliably. Therefore, the bubbles were suppressed by using unbalanced asymmetric voltage pulses. In this way, it was possible to obtain deposits with dimensions the same as or smaller than that of the electrode diameter (200 - 100  $\mu\text{m}$ ). These deposits present steep edges and are relatively flat on top so that their shapes are similar to that of a cylinder. The deposition rate is in the range of  $0.2 \text{ mg/cm}^2\text{s}^{-1}$ . The small distance between the electrodes causes high local electrical fields which results in a high electroosmotic fluid flow which influences the shape of the deposits significantly.

## Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Möglichkeiten und Grenzen des lokalen elektro-phoretischen Abscheidens (EPD) zu untersuchen. Es ist deshalb notwendig, dass das elektrische Feld stark fokussiert ist. Dazu wurde eine Elektrodenanordnung mit feststehender Platten- und beweglicher Punktelektrode entwickelt. Der kleine Durchmesser der Punkt- und ihre nahe Position zur Plattenelektrode erlauben es, örtlich begrenzte Grünkörper mit verbesserter Auflösung abzuscheiden. Die Blasenbildung, die durch die Elektrolyse des Wassers entsteht, ist der begrenzende Faktor, da diese das elektrische Feld stört. Es ist deshalb sehr wichtig, dass die Blasenbildung während des Abscheideprozesses unterbunden wird.

Mit dem Ziel, die Blasenbildung zu unterbinden, wurden verschiedene chemische Additive ausprobiert. Jedoch funktionierte keines davon zuverlässig. Die Blasenbildung wurde deshalb mittels unausbalancierter asymmetrischer Wechselspannung unterbunden. Dadurch konnten Abscheidungen hergestellt werden, die kleiner oder gleich groß den verwendeten Elektrodendurchmessern (200 - 100  $\mu\text{m}$ ) waren. Die erzielten Abscheidungen besitzen einen steilen Anstieg am Rand und ein Plateau an der Spitze, so dass eine nahezu zylindrische Form entsteht. Die erzielte Abscheiderate liegt im Bereich von unit  $0,2\text{mg}/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ . Der geringe Abstand zwischen den Elektroden verursacht ein starkes elektrisches Feld, woraus eine starke elektroosmotische Strömung resultiert, die die Form der Abscheidungen maßgeblich beeinflusst.

## Danksagung

Meinen besonderen Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Clasen für die Bereitstellung dieses interessanten Themas und die wissenschaftliche Begleitung während der Promotion. Mein besonderer Dank an ihn auch für die zahlreichen Diskussionen und die Möglichkeiten, an internationalen Konferenzen teilzunehmen und Erfahrung zu sammeln.

Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr.-Ing. Guido Falk möchte ich für die wertvollen Anregungen zu EPD und die gute Zusammenarbeit danken.

Besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Ing. Michaela Müller und Dr. Rodrigo Mayén für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und Unterstützung bei der experimentellen Umsetzung.

Ebenfalls möchte ich mich für das Korrekturlesen bei, bei Herrn Dipl.-Ing. Michael Ewen, Dr. Gerhard Mayer, Wolfgang Tomasini und Dr.-Ing. Johannes Zeiner bedanken.

Ich möchte mich auch bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Pulvertechnologie von Glas und Keramik für die vielen hilfreichen Diskussionen, Anregungen und Unterstützung bedanken.

Meiner Frau, meiner Familie und allen Freunden danke ich für die Unterstützung und ihr offenes Ohr während der Promotion.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>i</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen und Stand der Technik</b>	<b>3</b>
2.1 Grundlagen des elektrophoretischen Abscheidens . . . . .	3
2.1.1 Stabilisierung von Suspensionen . . . . .	4
2.1.2 Elektrophoreseprozess . . . . .	9
2.1.2.1 Klassische Elektrophorese . . . . .	9
2.1.2.2 „Klassische“ nichtlineare Elektrophorese . . . . .	10
2.1.2.3 Nichtlineare Elektrophorese zweiter Art . . . . .	10
2.1.3 Abscheideprozess . . . . .	11
2.2 Zur Problematik beim elektrophoretischen Abscheiden aus wässrigen Suspensionen . . . . .	14
2.2.1 Elektrolyse des Wassers . . . . .	14
2.2.2 Blasenbildung . . . . .	15
2.2.3 Unterdrückung elektrolytisch erzeugter Blasen in Wasser . . . . .	19
2.2.3.1 Chemische Ansätze . . . . .	19
2.2.3.2 Ansätze mit gepulster Spannung oder gepulstem Strom	20
2.2.3.3 Weitere Ansätze zur Unterdrückung von Blasen . . . . .	22
2.2.4 Detektion von Blasen . . . . .	23
2.3 Elektrokinetik kolloidaler Partikel in elektrischen Wechselfeldern . . . . .	24
2.3.1 Dielektrophorese (DEP) . . . . .	24
2.3.2 Elektrohydrodynamische (EHD) Kräfte . . . . .	29
2.3.2.1 Elektrothermische Kraft . . . . .	29
2.3.2.2 Elektroosmose . . . . .	30
2.3.3 Brownsche Bewegung und Diffusion . . . . .	31
<b>3 Experimentelle Durchführung</b>	<b>33</b>
3.1 Untersuchung der Blasenbildung an Punktelektroden in Wasser . . . . .	33
3.1.1 Anlegen von Gleichspannung . . . . .	35
3.1.1.1 Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid und Tensid	35

3.1.1.2	Zugabe von Hydrochinon . . . . .	36
3.1.1.3	Zugabe von Natriumbromid . . . . .	36
3.1.2	Anlegen von gepulster Spannung . . . . .	36
3.1.3	Anlegen von alternierender Spannung . . . . .	37
3.1.3.1	Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid . . . . .	39
3.1.3.2	Zugabe von Natriumbromid . . . . .	40
3.2	EPD-Versuche . . . . .	40
3.2.1	Verwendetes Pulver und seine Eigenschaften . . . . .	40
3.2.2	Herstellung und Charakterisierung der Suspension . . . . .	41
3.2.2.1	Leitfähigkeit und pH-Wert . . . . .	41
3.2.2.2	Zeta-Potenzial . . . . .	42
3.2.2.3	Partikelgrößenverteilung . . . . .	42
3.2.2.4	Viskosität . . . . .	42
3.2.3	Elektroden . . . . .	43
3.2.4	Applizierte Spannungsformen . . . . .	46
3.2.5	Voruntersuchungen an Plattenelektroden . . . . .	47
3.2.5.1	Voruntersuchungen an Plattenelektroden mit OX50-Sus- sensionen . . . . .	49
3.2.5.2	Voruntersuchungen an Plattenelektroden mit CR10-Sus- sensionen . . . . .	50
3.2.5.3	Voruntersuchungen an Plattenelektroden mit SM8-Sus- sensionen . . . . .	52
3.2.6	Versuchsaufbau zum Abscheiden mikroskaliger Grünkörper . . . . .	52
3.2.6.1	Verwendung von 500 µm-Punktelektroden . . . . .	54
3.2.6.2	Verwendung von 200 µm-Punktelektroden . . . . .	55
3.2.6.3	Verwendung von 100 µm-Punktelektroden . . . . .	57
3.3	Strömungsverhalten der Suspension zwischen Platten- und Punktelek- trode . . . . .	58
3.4	FEM Modellierung zur Ausbreitung elektrischer Felder . . . . .	60
3.5	Transmissionselektronenmikroskopie TEM . . . . .	60
3.6	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	61
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>62</b>
4.1	Blasenuntersuchung in Wasser . . . . .	62
4.1.1	Einsatz von Gleichspannung . . . . .	62
4.1.1.1	Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid . . . . .	62
4.1.1.2	Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid und Ten- sid . . . . .	65

4.1.1.3	Verwendung von Hydrochinon . . . . .	66
4.1.1.4	Verwendung von Natriumbromid . . . . .	71
4.1.2	Einsatz von gepulster Spannung . . . . .	73
4.1.2.1	Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid . . . . .	73
4.1.2.2	Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid und Tensid . . . . .	75
4.1.3	Einsatz von alternierender Spannung . . . . .	78
4.1.3.1	Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid . . . . .	79
4.1.3.2	Verwendung von Natriumbromid . . . . .	82
4.2	Elektrophoretisches Abscheiden . . . . .	89
4.2.1	Pulvereigenschaften . . . . .	89
4.2.2	Suspensionseigenschaften . . . . .	89
4.2.2.1	Partikelgrößenverteilung . . . . .	89
4.2.2.2	Zeta-Potenzial . . . . .	90
4.2.2.3	Viskosität . . . . .	91
4.2.3	Erzielte Abscheidungen . . . . .	93
4.2.3.1	Voruntersuchungen an Plattenelektroden . . . . .	93
4.2.3.2	Abscheideversuche mit 500 $\mu\text{m}$ -Punktelektrode . . . . .	98
4.2.3.3	Abscheideversuche mit 200 $\mu\text{m}$ -Punktelektrode . . . . .	104
4.2.3.4	Abscheideversuche mit 100 $\mu\text{m}$ -Punktelektrode . . . . .	110
4.3	Strömungsverhalten der Suspension zwischen Platten- und Punktelektrode . . . . .	119
4.4	FEM-Simulationen . . . . .	121
4.5	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	126
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>128</b>
5.1	Blasenuntersuchung in Wasser . . . . .	128
5.1.1	Einsatz von Gleichspannung . . . . .	128
5.1.1.1	Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid . . . . .	128
5.1.1.2	Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid und Tensid . . . . .	130
5.1.1.3	Verwendung von Hydrochinon . . . . .	130
5.1.1.4	Verwendung von Natriumbromid . . . . .	131
5.1.2	Einsatz von gepulster Spannung . . . . .	131
5.1.2.1	Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid . . . . .	131
5.1.2.2	Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid und Tensid . . . . .	132
5.1.3	Einsatz von alternierender Spannung . . . . .	132



---

5.1.3.1	Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid . . . .	132
5.1.3.2	Verwendung von Natriumbromid . . . . .	133
5.2	Elektrophoretisches Abscheiden . . . . .	134
5.2.1	Pulver- und Suspensionseigenschaften . . . . .	134
5.2.2	Erzielte Abscheidungen . . . . .	134
5.2.2.1	Voruntersuchungen an Plattenelektroden . . . . .	134
5.2.2.2	Abscheideversuche mit 500 $\mu\text{m}$ -Punktelektrode . . . .	137
5.2.2.3	Abscheideversuche mit 200 $\mu\text{m}$ -Punktelektrode . . . .	138
5.2.2.4	Abscheideversuche mit 100 $\mu\text{m}$ -Punktelektrode . . . .	140
5.3	Strömungsverhalten der Suspension zwischen Platten- und Punktelektrode . . . . .	141
5.4	Allgemeine Anmerkungen und Kommentare zur veröffentlichten Literatur	143
5.4.1	Allgemeine Anmerkungen: Elektrophorese oder Dielektrophorese?	143
5.4.2	Kritische Kommentare zur veröffentlichten Literatur . . . . .	144
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>145</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>148</b>

# 1 Einleitung

Bei der Fertigung keramischer Bauteile ist die Formgebung ein entscheidender Prozessschritt. Wegen der hohen Härte, die Keramik in der Regel auszeichnet, ist bei hohen Anforderungen an die Geometrie von keramischen Formkörpern eine mechanische Nachbearbeitung meist sehr aufwendig. Daher kommt Formgebungsverfahren, die eine endmaßnahe Fertigung ermöglichen, eine wachsende Bedeutung zu. Die bekannten Verfahren zum Rapid Prototyping (RP) setzen auf den schichtweisen Aufbau, wobei jede Schicht gemäß den strukturellen Vorgaben ausgeprägt wird. Dieser Schichtaufbau über 2D-Strukturen begrenzt nicht nur die Oberflächengüte, sondern meist auch Festigkeit, da der Verbund von Schichten leicht zu Fehlstellen führen kann. Eine hohe Zugfestigkeit bis in GPa-Bereich wird aber insbesondere in der Medizin für Prothesen oder keramischen Zahnersatz (Inlets, Kronen, Brücken) gefordert, um eine hinreichende Betriebssicherheit zu gewährleisten. Daher ist die Entwicklung von Formgebungsverfahren, mit denen direkt homogene 3D-Strukturen generiert werden können, von großem Interesse.

Die strukturierte Elektrophoretische Abscheidung (EPD) könnte eine Lösung sein. Bei der EPD werden die elektrisch geladenen Teilchen entlang der Feldlinien bewegt und es lassen sich so homogene Formkörper mit hoher Grunddichte herstellen. Weitere Vorteile der EPD sind hohe Abscheideraten, die unabhängig von der Teilchengröße sind. Daher ist die EPD im Vergleich zu anderen keramischen Formgebungsverfahren insbesondere für die Verarbeitung von Nanopulvern oder Pulvermischungen mit Nanopulvern geeignet. Als Dispergiermedium für die keramischen Pulver können Wasser oder organische Flüssigkeiten eingesetzt werden. Der Einsatz eines wässrigen Dispergiermediums bringt im Vergleich zu organischen Medien viele Vorteile mit sich. Das wässrige Medium ermöglicht nicht nur hohe Abscheideraten bei geringen Spannungen (typ. 10...40 V), sondern ist kostengünstig, umweltfreundlich und stellt geringe Anforderungen an die Sicherheitseinrichtung.

Die Verhinderung der Elektrolyse des Wassers an den Elektroden und die damit verbundene Bildung von störenden Wasserstoff- und Sauerstoffblasen ist jedoch eine Herausforderung. Ein Lösungsansatz ist den Ort der Abscheidung und der Ort der Blasenbildung (Elektroden) von Wasserstoff und Sauerstoff voneinander zu trennen.

Dies geschieht beispielsweise mit Hilfe einer Ionenpermeablen Membran (Membranverfahren), die zwischen zwei Elektroden platziert wird und auf der sich die Partikel abscheiden.

Am Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik an der Universität des Saarlandes wurde bereits gezeigt, dass aus wässrigen Suspensionen Strukturen hergestellt werden können, deren Abmessungen im Millimeterbereich liegen. Dabei wurden zwei punktförmige gegenüberliegende Elektroden benutzt. Die punktförmigen Elektroden dienen dem lokalen Abscheiden, da sie das elektrische Feld lokal begrenzen. Zwischen die Elektroden wurde eine Membran (Membranverfahren) platziert auf die abgeschieden wurde. Die Elektroden waren so weit von der Membran platziert, dass die entstehenden Blasen nach oben aufsteigen konnten.

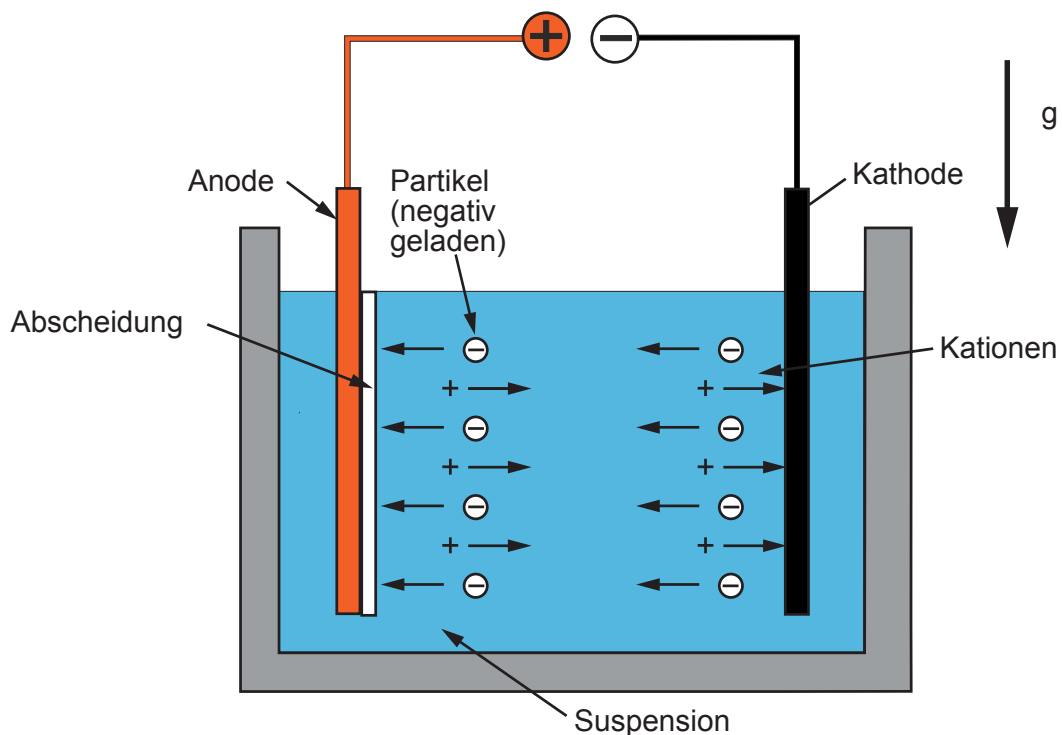
Will man die Elektrophorese als Rapidprototypingverfahren einsetzen, so muss man Strukturen abscheiden können, deren Genauigkeit im Mikrometerbereich liegt. Die Grundvoraussetzung hierfür ist die weitere Fokussierung des elektrischen Feldes. Dazu muss sowohl die Querschnittsfläche der Punktelektroden kleiner als auch der Abstand zwischen den Elektroden weiter verkleinert werden. Das Erstere erhöht die Konzentration der gasbildenden Ionen an der Elektrodenoberfläche und somit das Bestreben zur Gasbildung. Das letztere ist nicht ohne Weiteres möglich, da zwischen den Elektroden eine Membran platziert werden muss und die Elektroden genügend Abstand zu dieser Membran haben müssen, damit Blasen aufsteigen und nicht an der Membran haften bleiben. Die einzige Lösung des Problems kann nur in der Unterbindung der Blasenbildung liegen. Aus diesem Grund lag das Ziel dieser Arbeit auf der Unterbindung der Blasenbildung an den Elektroden und einer Evaluierung der kleinsten, über Punktelektroden abscheidbaren Strukturgrößen.

Die Lösung des Problems lag in der Kinetik der Blasenbildung. Dazu wurde Spannung mit alternierenden unausbalancierten Pulsen benutzt. Durch den permanenten Wechsel des Vorzeichens der Spannung hatten die gasbildende Ionen nicht genügend Zeit zu rekombinieren bevor sie wieder in die Suspension abgeführt wurden. Der flächenmäßig größere Spannungspuls sorgte dafür, dass an die Flächenelektrode mehr Pulver transportiert als abtransportiert wurde. Durch die sehr nahe Elektrodenposition und die osmotische Strömung konnten Abscheidungen mit einem Durchmesser unterhalb von 40  $\mu\text{m}$  hergestellt werden, was deutlich unterhalb des Durchmessers der verwendeten Elektrode (100  $\mu\text{m}$ ) lag.

## 2 Grundlagen und Stand der Technik

### 2.1 Grundlagen des elektrophoretischen Abscheidens

Die elektrophoretische Abscheidung (EPD, **e**lectro**p**horetic **d**eposition) bezeichnet einen Vorgang, bei dem sich geladene Partikel im elektrischen Feld entlang der Feldlinien bewegen. Am Abscheideort angekommen, bilden sie ein Koagulat. Im elektrischen Feld bewegen sich aber nicht nur die geladenen Partikel, sondern auch andere geladene Spezies, wie zum Beispiel Ionen. Abbildung 2.1 zeigt schematisch die Vorgänge während der EPD.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der EPD

Wird der EPD-Prozess genauer untersucht, so stellt man fest, dass bis zu einer fertigen Abscheidung mehrere Voraussetzungen erfüllt werden müssen:

- Als erstes wird eine Suspension benötigt, in der sich abzuscheidende Partikel befinden

- Diese Partikel müssen in der Lage sein, sich in einem elektrischen Feld entlang der Feldlinien bewegen zu können
- Am Abscheideort angekommen, müssen sie eine stabile Abscheidung bilden.

Diese drei Bedingungen werden separat, in jeweiligen Unterkapiteln dargestellt. Die Elektrophorese ist ein seit langem bekannter Prozess. Die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen wurden bereits 1940 von Hamaker [1–3] durchgeführt. Bis zur ersten industriellen Nutzung mit dem sogenannten ELEPHANT-Verfahren [4] vergingen jedoch fast 40 weitere Jahre. Nach Hamaker wurden viele theoretische und praktische Berichte zur Elektrophorese verfasst, so dass nach dem heutigen Kenntnisstand behauptet werden kann, dass dieses Gebiet zwar noch nicht vollständig, jedoch gut erforscht ist. In den nachfolgenden Kapiteln wird daher das Verfahren so detailliert erklärt, dass es dem Verständnis dieser Arbeit dient. Für ein tiefergehendes Interesse muss wegen der Fülle an Erkenntnissen und Information auf die weiterführende Literatur verwiesen [5–10] werden. Auf die neuesten Erkenntnisse, die für diese Arbeit bedeutend sind, wird aber detailliert eingegangen.

### 2.1.1 Stabilisierung von Suspensionen

Die Suspension, aus der abgeschieden wird, muss möglichst stabil sein, d.h. die einmal zerschlagenen, agglomerierten Partikel dürfen nach dem Dispergiervorgang nicht erneut koagulieren. Zur Herstellung von Suspensionen können sowohl organische als auch wässrige Medien verwendet werden, die beide Vorteile aber auch Nachteile mit sich bringen. Organische Dispergiermedien sind widerstandsfähiger gegen elektrochemische Zersetzung als wässrige Medien, jedoch ist der Einsatz organischer Dispergiermedien zugleich mit höherem Aufwand an Sicherheitseinrichtungen, aufwendiger Entsorgung der Restsuspension und Gesundheitsgefährdung verbunden. Die Abscheiderate aus organischen Suspensionen ist geringer als in Wasser, d.h. die gewünschte Stärke einer Schicht ist in wässrigen Suspensionen schneller zu erzielen. Die Nachteile organischer Suspensionen treten bei wässrigen Suspensionen nicht auf, jedoch kommt es hierbei zur Zersetzung des Wassers ab ca. 1,4 V, was deutlich unterhalb der zum Abscheiden benötigten Spannung liegt. Auf die Elektrolyse des Wasser wird noch gesondert im Kapitel 2.2.1 eingegangen.

Die Wahl der kolloidalen Teilchen und des Dispergiermediums in Verbindung mit Additiven bestimmt die Stabilität der Suspension. Ob eine Suspension stabil ist, also die Partikel auf Abstand gehalten werden können oder nicht, bestimmen die abstoßenden und die anziehenden Kräfte. Bei den anziehenden Kräften handelt es sich

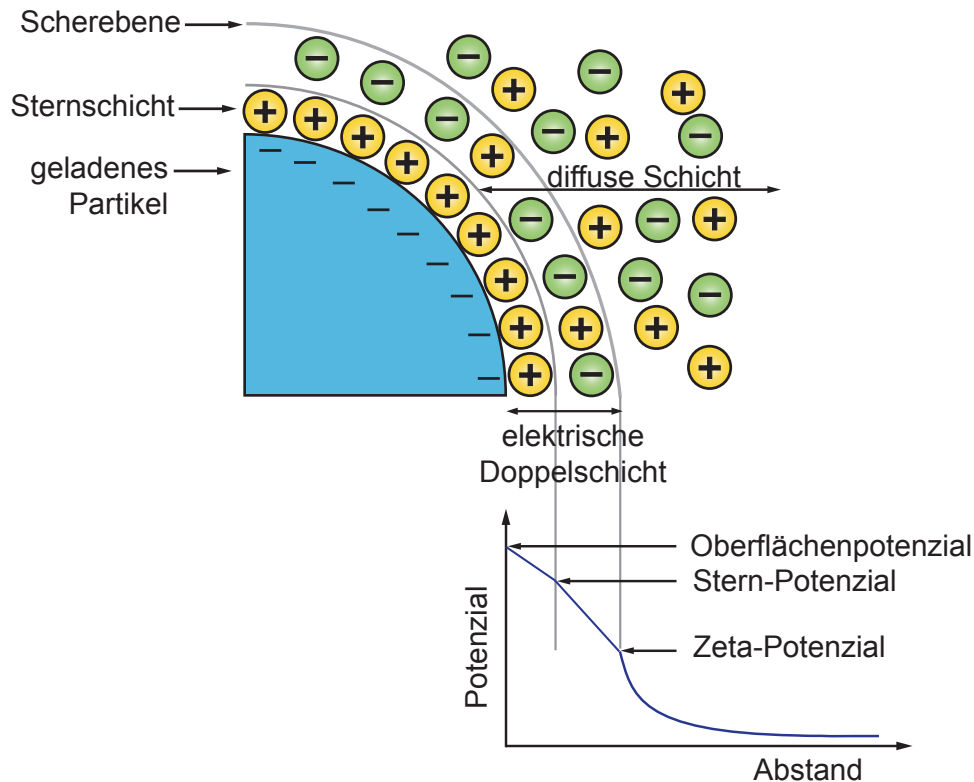
um Van-der-Waals-Kräfte, die abstoßenden Kräfte können elektrostatischer oder sterischer [11–13] Natur sein. Diese elektrostatischen und sterischen Kräfte sind für die Stabilität der Suspension verantwortlich, wobei die Mischung beider als elektrosterische Stabilisierung bezeichnet wird.

### **Sterische Stabilisierung**

Bei der sterischen Stabilisierung werden langkettige Moleküle benutzt. Ein Ende wird am Partikel adsorbiert und das andere Ende ragt in das Dispergiermedium hinein. Dadurch ist das Annähern eines Nachbarpartikels mit ebenfalls adsorbierten langkettigen Molekülen aufgrund der Länge der Enden nicht ohne weitere Kräfte möglich. Die langkettigen Moleküle können sich aber auch mit ihren Seitengruppen mäanderförmig an die Partikeloberfläche anheften und somit eine Annäherung verhindern. Die Agglomeration wird auf diese Weise unterbunden. Während der Abscheidephase können die Polymere aber auch die Binderfunktion übernehmen, um zum Beispiel Trocknungsrisse zu vermeiden. Hier muss jedoch vor dem Sintern ein zeitaufwendiger Entbinderungsschritt eingelegt werden.

### **Elektrostatische Stabilisierung**

Der elektrostatischen Stabilisierung liegt eine elektrische Doppelschicht zugrunde [14]. Diese bildet sich durch Anlagerung der Gegenladungen an einen geladenen Partikel und wird anschließend von einer diffusen Schicht umgeben (siehe Abbildung 2.2). Ist z.B. eine Oberfläche negativ geladen, so kommt es zur Anlagerung von Kationen aus dem Dispergiermedium. Die erste physikalische Beschreibung des Potenzialverlaufs in der elektrischen Doppelschicht wurde 1879 von Helmholtz [15] erstellt. Er geht von einer starren Monolage von geladenen Ionen aus (Modell eines Kugelkondensators). Das Modell von Gouy und Chapman [16] geht nicht von einer starren Monolage aus, sondern von einer diffusen Struktur der Doppelschicht, die thermischer Bewegung unterliegt. Die Theorie von Stern aus dem Jahr 1924 vereinigt die Theorie von Helmholtz und Gouy/Chapman, wonach die Doppelschicht aus einer starren inneren (=Sternschicht) als auch einer diffusen äußeren Schicht besteht [17]. Der Potenzialabfall zum Dispergiermedium hin stellt sich in der starren Schicht linear und in der diffusen Schicht exponentiell ein (siehe Abbildung 2.2). Bei bewegten Teilchen, was während der Elektrophorese der Fall ist, wird die Potenzialdifferenz zwischen der Scherebene (Übergang der starr anhaftenden Schicht in den abgleitenden Teil der diffusen Schicht) und dem Dispergiermedium als  $\zeta$ -Potenzial bezeichnet. Die DLVO-Theorie (Derjaguin & Landau [18], Verwey & Overbeek [19]) beschreibt im elektrostatischen Fall die Stabilität einer Suspension. Wie bereits erwähnt, geht die DLVO-Theorie grundsätzlich davon



**Abbildung 2.2:** Potenzialverlauf zwischen der Sternschicht, diffuser Schicht und Dispergiermedium

aus, dass interpartikuläre Kräfte existieren, die aus attraktiven (z. B. Van-der-Waals-Kräfte) und repulsiven Kräften (abhängig von der elektrochemischen Doppelschicht) bestehen:

$$E_t(d_A) = E_A(d_A) + E_R(d_A) \quad (2.1)$$

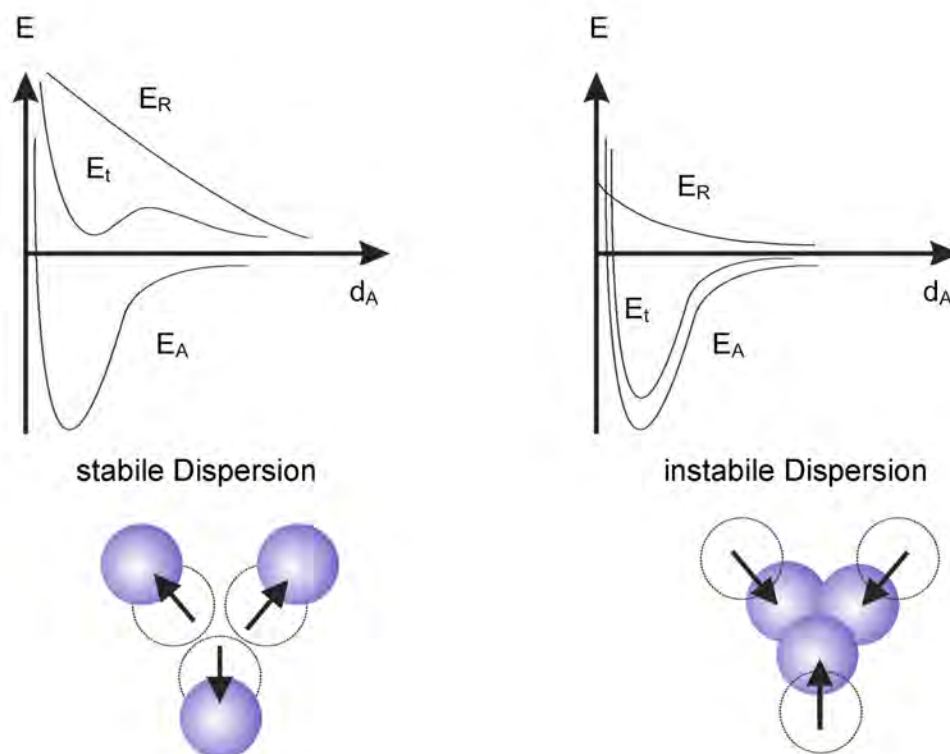
dabei ist  $E_t(d_A)$  die Gesamtenergie,  $E_A(d_A)$  die attraktive Energie und  $E_R(d_A)$  die repulsive Energie. Die einzelnen Kräfte sind in Abbildung 2.3 für eine stabile Dispersion (Abstoßung) und eine instabile Dispersion (Anziehung) dargestellt.

Für die attraktiven Kräfte zwischen zwei Kugeln mit Radius  $r$  und dem Abstand  $R$  macht Hamaker folgende Angabe:

$$E_A = -\frac{A_H \cdot r}{12(R - 2r)} \quad \text{für kleine Abstände der Kugelflächen (} R=2r \text{)} \quad (2.2)$$

$$E_A = -\frac{2r^2 \cdot A_H}{3R^2} \quad \text{für große Abstände der Kugelflächen (} R \gg 2r \text{)} \quad (2.3)$$

$A_H$  ist die Hamakerkonstante. Die abstoßenden elektrostatischen Kräfte zwischen zwei benachbarten Teilchen können nach Overbeek [21] wie im Falle zweier Kondensatorplatten angesehen werden. Danach ist die abstoßende Kraft umso größer, je dicker die Doppelschicht ist. Derjaguin und Landau [18] führten eine Korrektur der repulsiven



**Abbildung 2.3:** Energieabstandsfunction einer stabilen und einer instabilen Dispersion [20]

Kräfte ein, da es sich bei den Teilchen eher um Kugeln als um Platten handelt:

$$E_R = \left( \frac{\varepsilon r \psi_0}{2} \right) \ln (1 + \exp(-\chi H_0)) \quad (2.4)$$

$$\text{mit } \chi = \sqrt{\frac{8\pi n z^2 e^2}{\varepsilon k_B T}}$$

$H_0$ : Abstand der Kugeloberflächen

$r$ : Radius der Kugel

$\psi_0$ : Doppelschichtpotenzial

$\varepsilon$ : Permittivität des Dispergiermediums

$T$ : absolute Temperatur

$n$ : Gegenionenkonzentration

$z$ : Wertigkeit

$e$ : Elektronenladung

$k_B$ : Boltzmannkonstante

$1/\chi$ : Dicke der elektrischen Doppelschicht, charakterisiert durch die Debye-Hückel-Länge

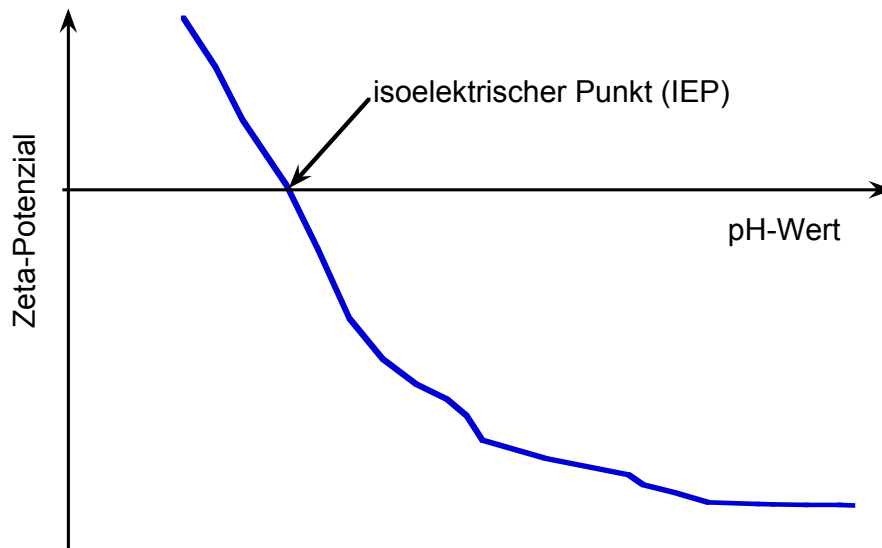


Das  $\zeta$ -Potential ist laut DLVO-Theorie ein Maß für die Ausbildung der elektrischen Doppelschicht, speziell der diffusen Schicht und muss von Null verschieden sein, um eine stabile Suspension zu erreichen. Das  $\zeta$ -Potential ist stark vom pH-Wert abhängig. Diese Abhängigkeit ist exemplarisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Der Schnittpunkt der Abszisse mit der  $\zeta$ -Potenzialkurve wird als isoelektrischer Punkt (IEP) bezeichnet und muss um, eine stabile Suspension herstellen zu können, weiträumig gemieden werden. Ist das  $\zeta$ -Potential gleich Null, so flockt die Suspension aus. Weiterführende Literatur findet sich in [22–26]. Die Messmethoden werden in [27–30] erläutert.

Eine weiterer bedeutender Begriff der Elektrophorese, der unmittelbar mit dem  $\zeta$ -Potential verbunden ist, ist die sogenannte *Dicke der Doppelschicht* oder die Debye-Länge ( $1/\kappa$ ). Diese Dicke ist als Abstand definiert, in dem das Sternpotential auf  $1/e$  seines ursprünglichen Wertes abgefallen ist. Sie ist verantwortlich für die Wechselwirkung der Doppelschichten einzelner benachbarter Partikel und somit für die Stabilität der gesamten Suspension. Die Dicke der Doppelschicht wird beeinflusst durch die Konzentration und die Wertigkeit der sich in Lösung befindenden Ionen. Für wässrige Suspensionen lässt sich  $\kappa$  nach Stern [17] angeben zu:

$$\kappa = 2,3 \cdot 10^9 \left( \sum n_i \cdot z_i^2 \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

Dabei ist  $n_i$  die molare Konzentration und  $z_i$  die Wertigkeit der Ionen der Sorte  $i$ .



**Abbildung 2.4:** Zeta-Potenzialverlauf als Funktion des pH-Wertes, mit isoelektrischem Punkt

## 2.1.2 Elektrophoreseprozess

Die Elektrophorese bezeichnet die Migration geladener Partikel oder Makromoleküle bezüglich der Dispergierflüssigkeit in einem äußeren elektrischen Feld. Bis vor einigen Jahrzehnten hatte sich die Annahme manifestiert, dass die Elektrophorese linear vom angelegten elektrischen Feld abhängt (klassische lineare Elektrophorese). Die Arbeiten von Stotz und Dukhin zeigten jedoch, dass auch nichtlineare Abhängigkeit vom E-Feld existiert, die sich in zwei Bereiche unterteilen lässt: „klassische nichtlineare Elektrophorese“ und „nichtlineare Elektrophorese zweiter Art“. Die letztere wird in der Literatur oft auch als „*Superfast Electrophoresis*“ bezeichnet. In den folgenden Unterkapiteln werden die jeweiligen Arten genauer beleuchtet.

### 2.1.2.1 Klassische Elektrophorese

Nach Smoluchowski hängt die Bewegungsgeschwindigkeit  $v_{\text{eph}}$  der Partikel im elektrischen Feld von dem Feld  $E$  selbst, dem  $\zeta$ -Potenzial, der relativen Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon_r$  und nicht zuletzt von der Viskosität der Suspension  $\eta$  ab [31]:

$$v_{\text{eph}} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r}{4 \cdot \pi \cdot \eta} \cdot \zeta \cdot E \quad (2.6)$$

Eine Abhängigkeit von der Partikelgröße ist nicht gegeben. Diese Behauptung wurde von Morrison [32] überprüft und bestätigt. Weitere Untersuchungen wurden unter anderem von Keh [33, 34] durchgeführt. Gleichung 2.6 von Smoluchowski gilt für nichtleitfähige Partikel, bzw. Partikel deren Leitfähigkeit geringer als die des umgebenden Mediums ist und deren elektrische Doppelschicht dünn ausfällt ( $\kappa r \gg 1$ ). Zusätzlich muss angemerkt werden, dass diese Gleichung nur für kleine elektrische Felder gilt. Um die lineare Abhängigkeit (Gleichung 2.6) vom elektrischen Feld darzustellen, wird diese oft in vereinfachter Form geschrieben:

$$v_{\text{eph}} = \mu_{\text{eph}} \cdot E \quad (2.7)$$

Dabei wird alles, was nicht vom elektrischen Feld abhängt, in den Proportionalitätsfaktor  $\mu_{\text{eph}}$  gepackt und als *elektrophoretische Mobilität* bezeichnet. Diese ist von großer Bedeutung für das elektrophoretische Abscheiden, was zu zahlreichen analytischen [35–38] und theoretischen [39–44] Untersuchungen geführt hat. Die Werte für die theoretisch errechnete elektrophoretische Mobilität wurden von Delgado in [45] den experimentell erhaltenen Daten verschiedener Messmethoden gegenübergestellt.

### 2.1.2.2 „Klassische“ nichtlineare Elektrophorese

Während der Anwendung stärkerer elektrischer Felder, wurde eine Abweichung der elektrophoretischen Geschwindigkeit zu Smoluchowski-Gleichung festgestellt. Bereits 1978 stellte Stotz [46] einen Anstieg der elektrophoretischen Mobilität der Polystyrol-Partikel mit dem Anstieg des angelegten elektrischen Feldes fest. Er geht davon aus, dass bei höheren Geschwindigkeiten nicht nur die Ladungszentren verschoben werden können (lineare Polarisierung der elektrostatischen Doppelschicht), sondern dass sogar die gesamte Doppelschicht von der Partikeloberfläche abgestreift werden kann. Der hierfür verantwortliche Effekt, der sich mit steigender Ionendiffusion in hohen elektrischen Feldern zeigt, wurde von Wien [47] bereits 1928 beschrieben. Die lineare Polarisierung entsteht durch den Einfluss eines angelegten elektrischen Feldes, welche durch die feldinduzierte Abweichung der Elektrolytkonzentration hervorgerufen wird und somit die elektrische Neutralität eines dispergierten Partikels und seiner Doppelschicht in Elektrolytlösung zerstört. Die Deformation der Doppelschicht erzeugt eine Netto-Ladung, die in Verbindung mit dem umgebenden Elektrolyt eine Netto-Kraft erzeugt. Diese Tatsache unterscheidet die nichtlineare klassische Elektrophorese von der linearen Elektrophorese, die durch das feldinduzierte Abgleiten der äußeren Schicht der elektrischen Doppelschicht hervorgerufen wird und keine absolute Kraft mit sich bringt [48, 49]. Mit dieser Tatsache wird das nichtlineare Verhalten der Partikelgeschwindigkeit begründet. Gleichung 2.8 gibt die Abhängigkeit vom elektrischen Feld wieder. Sie lässt sich aus experimentellen Beobachtungen herleiten. Wird bei einem Versuch das E-Feld in seiner Richtung, also seinem Vorzeichen umkehrt, jedoch bei gleichbleibendem Betrag, so ändert sich lediglich die Bewegungsrichtung des Partikels und nicht sein Betrag. Das lässt darauf schließen, dass in der Gleichung lediglich Ausdrücke mit ungeradem Exponent vorkommen dürfen [49].

$$v_{\text{eph}} = \mu_{\text{eph}} \cdot E + \mu_{\text{eph}}^{(3)} \cdot E^3 \quad (2.8)$$

Für die klassische nichtlineare Elektrophorese existieren zwei Besonderheiten im Vergleich zur linearen Elektrophorese: (1.) Sie gilt nur für nicht leitfähige Partikel und (2.) im Gegensatz zur klassischen, besteht bei der nichtlinearen Elektrophorese eine quadratische Abhängigkeit von der Partikelgröße [49].

### 2.1.2.3 Nichtlineare Elektrophorese zweiter Art

Die ersten theoretischen und praktischen Untersuchungen wurden von Dukhin [50] durchgeführt. Während die Mobilität der klassischen Elektrophorese durch die Ladung der elektrischen (primären) Doppelschicht verursacht wird, beruhen die nichtlinearen

Effekte auf der sekundären Doppelschicht, die in starken elektrischen Feldern hinter der sich im Quasi-Gleichgewicht befindlichen primären Doppelschicht entsteht und eine Raumladung induziert. Die hohe Dichte und Dicke der induzierten Ladung verursacht einen hohen Anstieg der elektroforetischen Geschwindigkeit, die die Partikelgeschwindigkeit während der linearen Elektroforese um bis zu zwei Größenordnungen übersteigt [48, 51].

### **2.1.3 Abscheideprozess**

Während der Elektroforese bewegen sich die Partikel in einem elektrischen Feld innerhalb einer stabilen Suspension. Am Abscheideort angekommen, sollen sie sich aneinander anlagern und einen Festkörper bilden. Dazu ist es notwendig, dass am Abscheideort die Partikel andere Bedingungen vorfinden, als dies in der Suspension der Fall ist, wo eine Agglomeration vermieden werden sollte. Die Abscheidemechanismen lassen sich in Akkumulation, elektrochemische Koagulation und Neutralisierung der Partikelladung unterteilen [6].

#### **Akkumulation**

Die ersten Erklärungsversuche gehen auf Hamaker und Verwey [3] zurück. Sie beobachteten, dass eine stehende Suspension ein stark zusammenhaftendes Sediment bildet. Deshalb wurde von ihnen die Behauptung aufgestellt, dass die Prozesse der Sedimentbildung und der Abscheidung auf dem gleichen Phänomen beruhen. Die Hauptaufgabe der Spannung bestand nach Hamaker und Verwey darin, die Partikel an die Elektrode zu bringen, wo sie sich dann aneinander anlagern. Die Abscheidung kommt dadurch zustande, dass die zuletzt angelagerten Partikel, bedingt durch das elektrische Feld, Druck auf die bereits angelagerten Partikel ausüben und somit zur Verdichtung führen.

#### **Elektrochemische Koagulation**

Dieser Mechanismus geht davon aus, dass, bedingt durch den Anstieg der Elektrolytkonzentration in der Nähe der Abscheideelektrode um die Partikel herum, es zur Verminderung der abstoßenden Kräfte kommt und die Partikel koagulieren. Die ersten Untersuchungen gehen auf Koelmans und Overbeek [52, 53] zurück. Sie nahmen an, dass der Anstieg der Elektrolytkonzentration zum Abfall des Zeta-Potenzials führt und somit zum Ausflocken der Partikel. Shimbo [54] hat die Theorie der Bildung von OH<sup>-</sup>-Ionen an der Elektrode aufgestellt. Die OH<sup>-</sup>-Ionen sollen an der Partikeloberfläche

adsorbiert werden und mit anderen Partikeln polymerisieren und somit eine Abscheidung bilden.

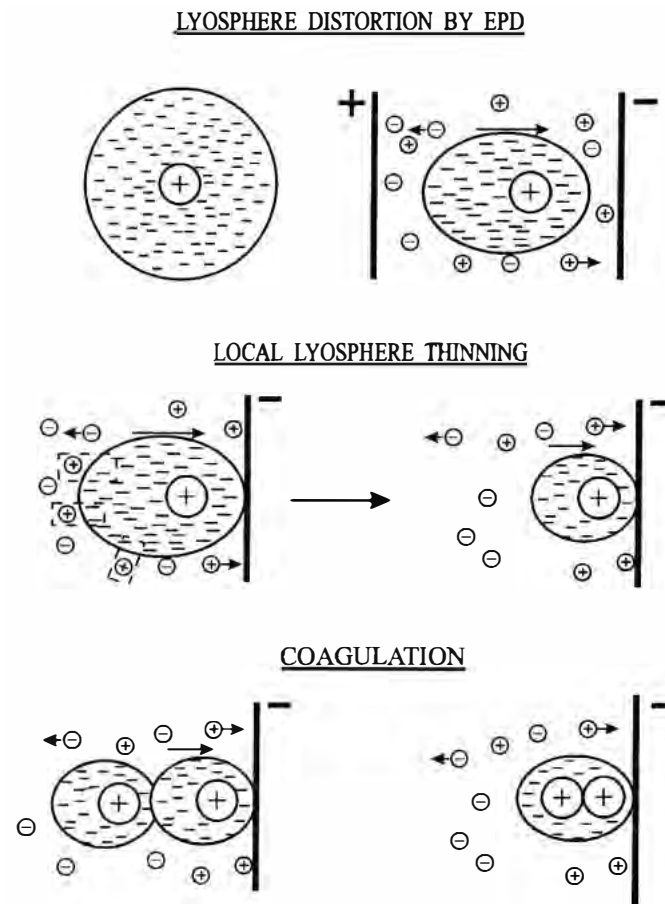
### **Neutralisierung der Partikelladung**

Grillon [55] war der Auffassung, dass die Partikel beim Berühren der Elektrode oder des abgeschiedenen Grünkörpers ihre Ladung verlieren, also neutral werden. Dieser Mechanismus erklärt nur den Beginn des Abscheidens aus stark verdünnten Suspensionen, versagt aber unter folgenden Bedingungen [6]: a) bei Langzeitversuchen mit dicken Abscheidungen, b) wenn kein Kontakt zwischen der Elektrode und dem Partikel besteht, z.B. bei Verwendung der EPD nach dem Membranverfahren [56], c) wenn es zu Reaktionen an der Elektrode kommt, die zur Veränderung des pH-Wertes führen.

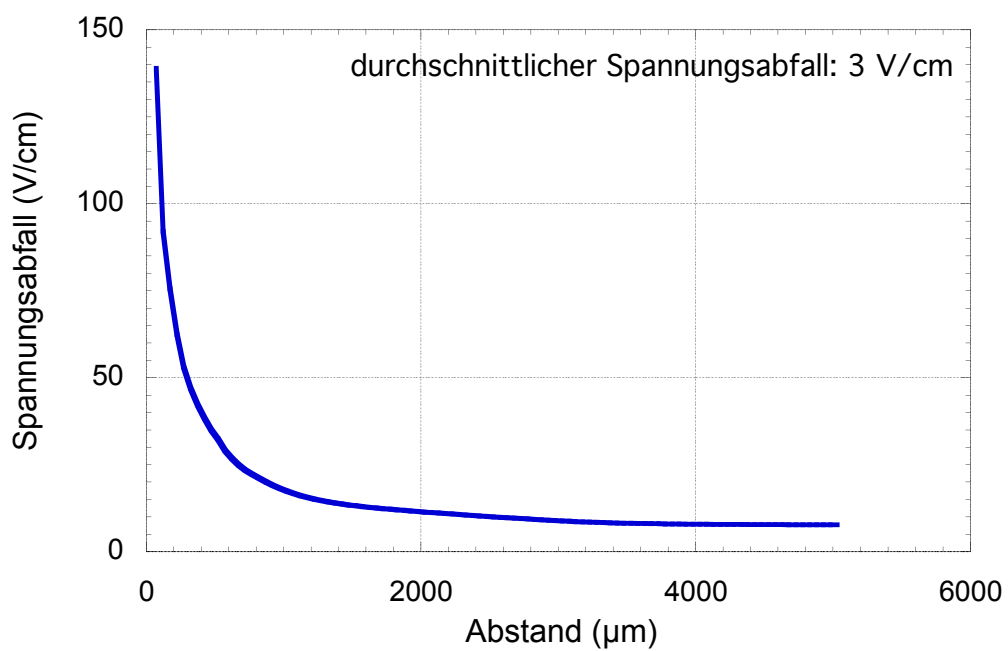
Sarkar [5] prüft alle diese Methoden bezüglich seines Abscheideversuchs auf einer ionenpermeablen Membran, die im Abstand zur Elektrode positioniert wurde und der Zwischenraum mit Elektrolyt gefüllt wurde und stellt fest, dass keine dieser Methoden in der Lage ist, die entstandene Abscheidung zu erklären. Daraufhin erweitert er die DLVO-Theorie um die elektrophoretische Kraft und stellt die Theorie der deformierten und an der Stirnfläche ausdünnenden Lyosphäre auf (siehe Abbildung 2.5). Darüber hinaus hat Sarkar den Spannungsabfall als Funktion des Abstandes von der Abscheideelektrode vermessen und festgestellt, dass die Spannung keinesfalls linear abfällt (vergleiche Abbildung 2.6). Eisenheimer stellt ebenfalls einen überproportionalen Abfall der Spannung an der Membran fest [57].

Eine der jüngsten Zusammenfassungen der möglichen elektrochemischen Veränderungen an einer Elektrode wurde von Van Tassel [58] in einer Liste zusammengetragen und den entsprechenden Abscheidemechanismen inklusive Beispiele gegenübergestellt. Besra [9] geht ebenfalls in seinem Überblick auf die Abscheidemechanismen ein.

Abschließend lässt sich sagen, dass in der Literatur keine Einigkeit über den genauen Abscheidemechanismus herrscht.



**Abbildung 2.5:** Schema des Abscheidemechanismus basierend auf der Verzerrung und der Ausdünnung der Lyosphäre [5]



**Abbildung 2.6:** Spannungsabfall (V/cm) als Funktion des Abstandes von der Abscheideelektrode [5]

## 2.2 Zur Problematik beim elektrophoretischen Abscheiden aus wässrigen Suspensionen

### 2.2.1 Elektrolyse des Wassers

Bei der Elektrolyse von Wasser entsteht durch Aufwendung von elektrischer Energie aus Wasser, gemäß der Gleichung, Wasserstoff und Sauerstoff:



Die zur Umsetzung benötigte Energie lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

$$\Delta H = H_{\text{H}_{2\text{g}}} + H_{\frac{1}{2}\text{O}_{2\text{g}}} - H_{\text{H}_2\text{Ofl}} = \Delta G + T\Delta S_E \quad (2.10)$$

Befindet sich die Elektrolysezelle im thermischen Gleichgewicht, d. h. keine Wärme wird abgegeben oder aufgenommen, so lässt sich die dazu notwendige Spannung berechnen zu:

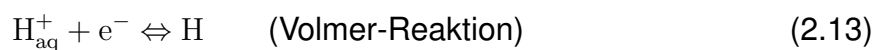
$$EV = \frac{\Delta H}{nF} = 1,48 \text{ V} \quad (2.11)$$

dabei ist  $n$  die Anzahl der umgesetzten Elektronen und  $F$  die Farraday-Konstante. Dies gilt für kleine Stromdichten, die gegen Null tendieren. Zur technischen Umsetzung sind höhere Stromdichten erforderlich. Die Elektrolysezelle kann nicht mehr im Gleichgewicht betrieben werden und es werden höhere Spannungen als 1,48 V benötigt.

Die Bruttoreaktion der Wasserstoffelektrode lautet:



Am meisten tritt dabei der Mechanismus nach Volmer-Heyrowsky auf



An ein auf der Metalloberfläche adsorbiertes Wasserstoffatom wird unter Bildung von molekularem Wasserstoff ein hydratisiertes oder solvatisiertes  $\text{H}^+$ -Ion entladen [59].

## 2.2.2 Blasenbildung

Die molare Löslichkeit bei 20 °C von Wasserstoff in Wasser beträgt  $1,455 \times 10^{-5}$  und von Sauerstoff  $2,501 \times 10^{-5}$  [60]. Aufgrund der geringeren Größe diffundiert das Wasserstoff-Ion ( $D_{(H^+)} = 9,31 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$ ) in Wasser bei 25 °C schneller als das OH<sup>-</sup>-Ion ( $D_{(OH^-)} = 5,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$ ) [61].

Bei sehr kleinen Stromdichten kommt es zu keiner Blasenbildung an Elektroden, weil der molekulare Wasserstoff in den Elektrolyt zurück diffundiert. Überschreitet die Stromdichte einen kritischen Wert, so findet an der Elektrodenoberfläche heterogene Keimbildung statt. Wie bereits erwähnt, ist die Übersättigung des Elektrolyts die Voraussetzung dafür. Die Blasenbildung hängt von vielen Parametern ab, die wichtigsten sind [59]:

- Stromdichte
- Elektrodenüberspannung
- Druck
- Temperatur

Wie bei allen Bildungs- und Wachstumsprozessen muss auch bei der Blasenentstehung ein homogener und ein heterogener Fall der Keimbildung unterschieden werden. Für den homogenen Fall entsteht die Blase durch statistische Schwankungen in der Dichte der gasbildenden Moleküle direkt in der Flüssigkeit. Dabei beträgt der kritische Radius  $r^*$ :

$$r^* = \frac{2 \cdot \gamma_{LG}}{p_G - p_L} \quad (2.15)$$

Unter  $\gamma_{LG}$  wird die Grenzflächenspannung zwischen der Flüssigkeit und dem Gas verstanden.  $(p_G - p_L)$  stellt die Druckdifferenz zwischen der Flüssigkeit und dem Gas dar. Dies hat zur Folge, dass alle entstandenen Gasblasen mit einem Radius unterhalb des kritischen Radius nicht existenzfähig sind und wieder aufgelöst werden. Wenn Blasen beispielsweise an Elektroden, Kavitäten oder Verunreinigungen entstehen, dann spricht man von heterogener Keimbildung. Die für die heterogene Keimbildung benötigte Energie ist geringer, als die für die homogene Keimbildung. In realen Systemen findet deshalb überwiegend heterogene Keimbildung statt.

Dinkelacker [59] gibt in seiner Dissertation eine Stromdichte-Potenzial-Kennlinie für Ni-Elektroden in 5 molarer KOH-Lösung an, die er in vier Bereiche unterteilt. Im Bereich I unterhalb von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2} \text{ mA/cm}^2$  findet keine Blasenbildung statt. Hier werden die Wasserstoffmoleküle durch Diffusion und Konvektion von der Elektrode abgeführt.



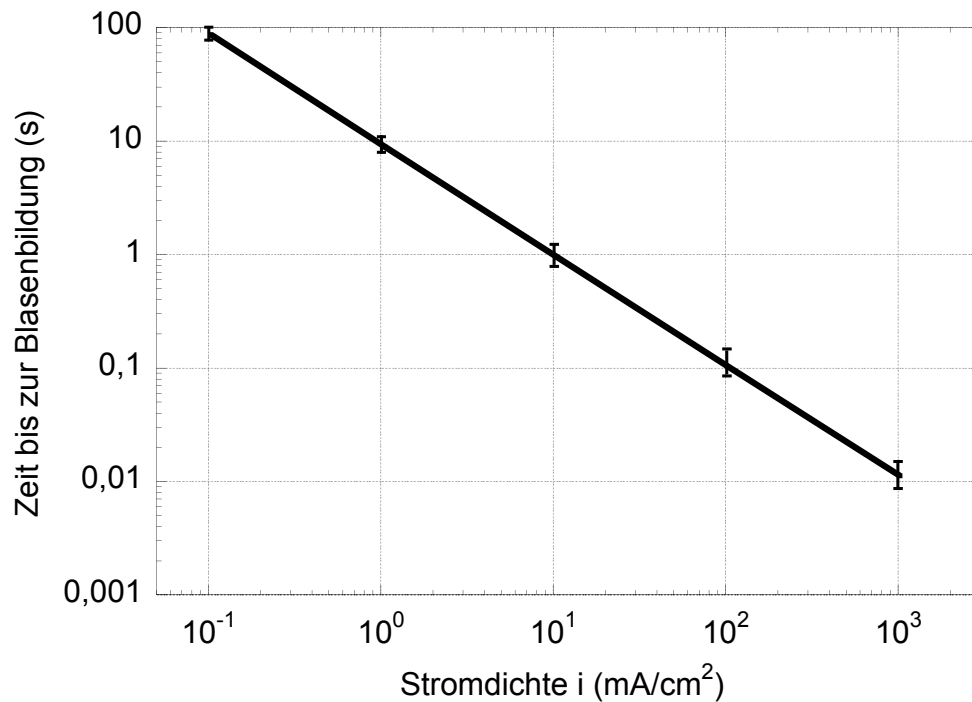
Im Bereich II, der durch Entstehung von einzelnen Blasen gekennzeichnet ist, ist die Stromdichte bis  $10 \text{ mA/cm}^2$  angegeben. In diesem Bereich weichen die gemessenen Überspannungen nur unwesentlich von der Tafelgeraden ab. Das heißt die Wasserstoffentwicklung ist nur durch elektrochemische Teilschritte und nicht durch Transportvorgänge bestimmt. In Verlauf der weiteren Stromdichtesteigerung findet starke Blasenbildung statt.

Bis zum Beginn der Blasenbildung, bei einer Stromdichte von  $1 \text{ mA/cm}^2$ , gibt Dinkelacker [59] eine Dauer zwischen 10 und 15 s an. Dabei herrscht unmittelbar an der Elektrode eine relative Übersättigung:

$$S = \frac{\xi - \xi_s}{\xi_s} \quad (2.16)$$

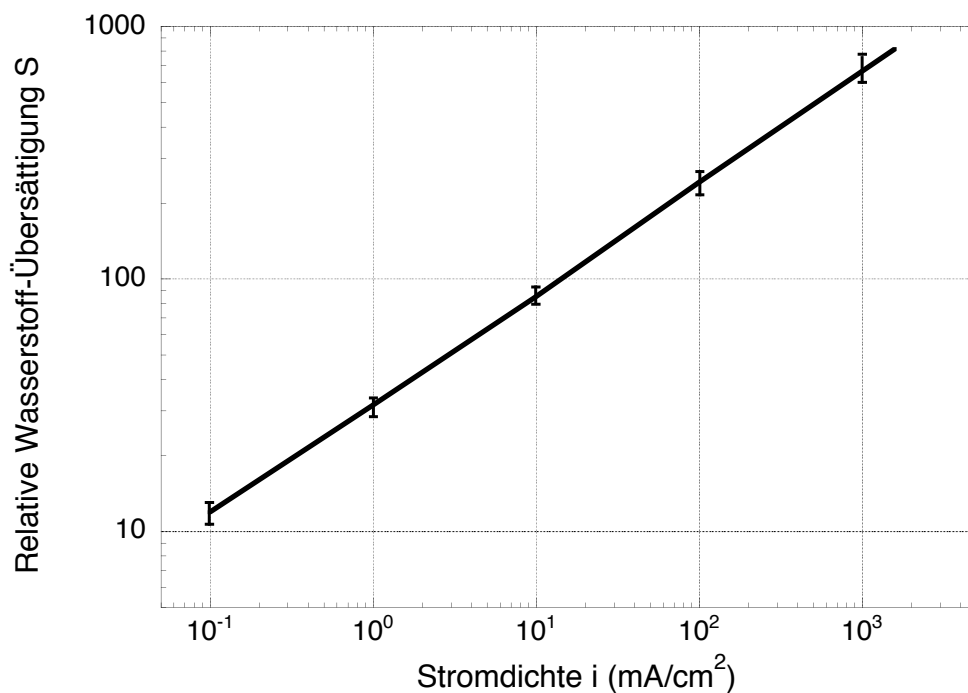
( $\xi = \text{H}_2$  Konzentration im Elektrolyt,  $\xi_s = \text{Sättigungskonzentration von H}_2$  im Elektrolyt) zwischen 25 und 33. Beim Anlegen höherer Stromdichten von  $1000 \text{ mA/cm}^2$  verkürzt sich die Zeit bis zum Blasenbeginn auf 50 bis 150 ms, dabei steigt die relative Übersättigung auf das 600 bis 1000 fache an.

In der doppellogarithmischen Auftragung in Abbildung 2.7 ist die Zeit, die zur Blasenbildung benötigt wird, als Funktion der Stromdichte aufgetragen. Durch die Bildung des Produktes aus der Zeit, die bis zur Blasenentstehung verstreicht und der Stromdichte erhält man die Ladung je Flächeneinheit, die bis zum Blasenbeginn umgesetzt wird. Diese ist unabhängig von der Stromdichte und beträgt ca.  $25 \text{ mC/cm}^2$ , was ungefähr einer Monolage von  $\text{H}_2$ -Molekülen entspricht. Alfred Coehn ist bereits 1923 [62] zu einem ähnlichen Ergebnis gekommen. Er hat die Zeit bis zur sichtbaren Blasenbildung an Elektroden in Abhängigkeit von der Konzentration der Elektrolytlösung untersucht und festgestellt, dass bei kleinen Elektrolytkonzentrationen entweder keine Blasenbildung zu beobachten ist oder diese lange Zeit bis zum Sichtbarwerden braucht. Dagegen bedarf es bei höheren Elektrolytkonzentrationen vergleichsweise weniger Zeit, bis die Gasblasen sichtbar werden. Diese Ergebnisse korrelieren mit denen von Dinkelacker, wenn man bedenkt, dass höhere Elektrolytkonzentrationen auch automatisch höhere Leitfähigkeiten und somit höhere Stromstärken mit sich bringen. Abbildung 2.8 gibt die relative Übersättigung an der Elektrode als Funktion der Stromdichte an, zu dem Zeitpunkt, bei dem in Abbildung 2.7 die Blasen sichtbar werden. Die relative Übersättigung zum Zeitpunkt der Blasenbildung steigt linear mit zunehmender Stromdichte an. Dagegen ist die bis dahin umgesetzte Ladung unabhängig von der Stromdichte. Der Abbildung 2.7 ist zu entnehmen, dass bei hohen Stromdichten über  $100 \text{ mA/cm}^2$ , die Zeit bis zur Blasenenerzeugung unterhalb von 100 ms liegt. In dieser kurzen Zeit entstehen viele  $\text{H}_2$ -Moleküle. Durch Diffusion können in dieser Zeit aber nur wenige



**Abbildung 2.7:** Abhängigkeit der Zeit bis zur Blasenbildung von der Stromdichte  $i$  [59]

H<sub>2</sub>-Moleküle von der Elektrodenoberfläche abtransportiert werden. Der große Anteil wird im Elektrolyt gepuffert. Bei kleineren Stromdichten unter 1 mA/cm<sup>2</sup> werden wenige H<sub>2</sub>-Moleküle pro Zeiteinheit erzeugt, die meisten können durch Diffusion abtransportiert



**Abbildung 2.8:** Relative Wasserstoff-Übersättigung  $S$  in Abhängigkeit von der Stromdichte zum Zeitpunkt des Beginns sichtbarer Blasenbildung [59]

tiert werden, es kommt daher lediglich zu geringeren relativen Übersättigung. Ist die Sättigungskonzentration an der Elektrode überschritten, so beginnen zunächst wenige Keimbildungsstellen aktiv zu werden. Bei steigender Stromdichte steigt auch die relative Übersättigung, somit werden weitere Keimbildungsstellen aktiv [59]. Es ist allgemein anerkannt, dass Keimbildung bevorzugt in Kavitäten stattfindet, die auf der Elektrode verteilt sind. Weil die Keimbildung auf einer Makroelektrode statistisch auf der Elektrodenfläche verteilt ist und somit der Ort der Blasenbildung zufällig ist, untersuchte Volanschi [63] Keimbildung auf einer Mikroelektrode mit einer einzigen vorgegebenen Kavität. Auf diese Weise war er in der Lage eine einzige Blase in der Kavität zu erzeugen, d.h. die Blasenentstehung ist nicht mehr zufällig, sondern an einen bestimmten Ort gebunden und dadurch beobachtbar. Bei dieser Untersuchung wurde eindeutig festgestellt, dass die Keimbildung und das Blasenwachstum in der Kavität auf dem Boden beginnt, wo die Wasserstoffkonzentration am höchsten ist. Das bedeutet, dass an technisch hergestellten Elektroden, also mit gewisser Rauigkeit, für die Blasenbildung günstige Bedingungen herrschen. Diese Erkenntnis deckt sich mit der Beobachtung von Dinkelacker [59], dass während der gleichen Zeit, an Elektroden aus flüssigem Quecksilber, höhere Stromdichten realisiert werden können, bevor es zur Blasenbildung kommt, als an Festkörperelektroden. Am flüssigen Quecksilber liegt die Rauigkeit in der atomaren Größenordnung. Dadurch existieren wenige Keimbildungsstellen (Kavitäten), die erst später aktiv werden.

Normalerweise werden an einer Punktelektrode entstandene Gasblasen zunächst in Richtung der Gegenelektrode beschleunigt, bevor der Auftrieb sie zur parabelförmigen Bewegung nach oben zwingt [62, 64]. Abstände von wenigen Millimetern zwischen der Elektrode und Abscheidung reichen jedoch bereits aus, damit die Blase in die Abscheidung eingebaut wird und diese schädigt [65–68]. Untersuchungen von Nefedov [69] zeigen, dass unter bestimmten Bedingungen der Blasenstrom seine Richtung ändern kann. Das bedeutet, dass sich die Blasen nicht mehr in Richtung der Gegenelektrode, sondern in die Gegenrichtung um die Punktelektrode herum, an der sie entstanden sind, bewegen. Auf diese Weise kann zwar die Blasenbildung nicht verhindert werden, jedoch können die Blasen auch nicht in die Abscheidung eingebaut werden. Der Autor bezeichnet diesen Effekt als „umgekehrte Fontäne“ (original: reverse fountain). Bereits 1903 hat Richards [70] begründet, dass das, was als „Elektrolyse von Wasser“ bezeichnet wird, nicht als alleinige elektrochemische Zersetzung von Wasser betrachtet werden darf. Es ist vielmehr die Mischung aus Wasser und Säuren oder Salzen, die die Elektrolyse beeinflusst. Denn alleine können weder Wasser, Salz noch Säure zersetzt werden. Bei der Elektrolyse von Wasser muss deshalb immer die Gesamtmischung betrachtet werden.

## 2.2.3 Unterdrückung elektrolytisch erzeugter Blasen in Wasser

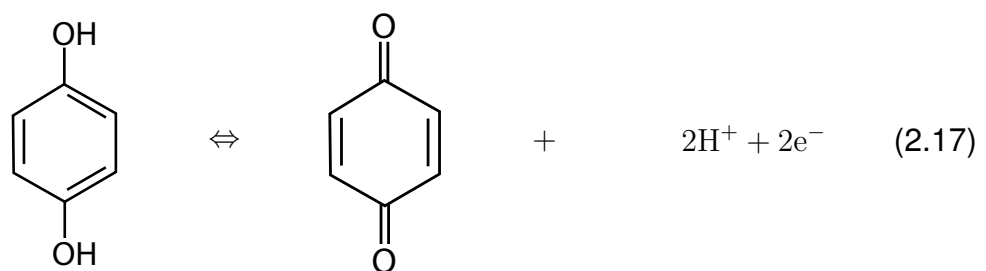
Der einfachste Ansatz zur Blasenunterdrückung in wässrigen Elektrolyten ist der Austausch von Wasser gegen ein organisches Lösungsmittel. Dies unterdrückt zwar die Blasenbildung meistens erfolgreich, bringt jedoch Nachteile mit sich. Organische Lösungsmittel gefährden die menschliche Gesundheit und Umwelt. Die Handhabung größerer Mengen bedarf Schutzmaßnahmen gegen Explosion, Entzündung und Gesundheitsgefährdung.

Die meisten in der Literatur dargestellten Verfahren, mit deren Hilfe die Blasenbildung in Wasser verhindert werden kann, lassen sich in zwei Bereiche aufteilen, nämlich chemische und elektrische Ansätze. Im Folgenden werden diese Ansätze in separaten Kapiteln einzeln dargestellt. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die chemischen Ansätze nur Blasenbildung an einer der beiden Elektroden unterbinden und nicht an beiden Elektroden gleichzeitig.

### 2.2.3.1 Chemische Ansätze

#### Verwendung von Hydrochinon

In der Literatur finden sich Berichte über den erfolgreichen Einsatz von Hydrochinon zur Unterdrückung der Blasenentstehung an Elektrodenoberflächen [71–73]. Es ist bereits gut bekannt, dass Hydrochinon bei hohen pH-Werten in alkalischen Lösungen sich zu Chinon oxidieren lässt (vergleiche Gleichung 2.17), wobei hier zwei  $H^+$ -Ionen frei werden. Die ergänzende Reduktion findet mit Hilfe des elektrolytisch hergestellten und in der Lösung gelösten Sauerstoffes statt (vergleiche Gleichung 2.18). Auf diese Weise kann der Sauerstoff an der Kathode in Wasser umgewandelt werden. Die Kinetik der Oxidation von Hydrochinon zu Chinon ist stark pH-Wert abhängig. Diese Reaktion verläuft nur sehr langsam bei  $pH < 9$ , dagegen bei  $pH > 10$  sehr schnell [73].



### Verwendung von Bromid

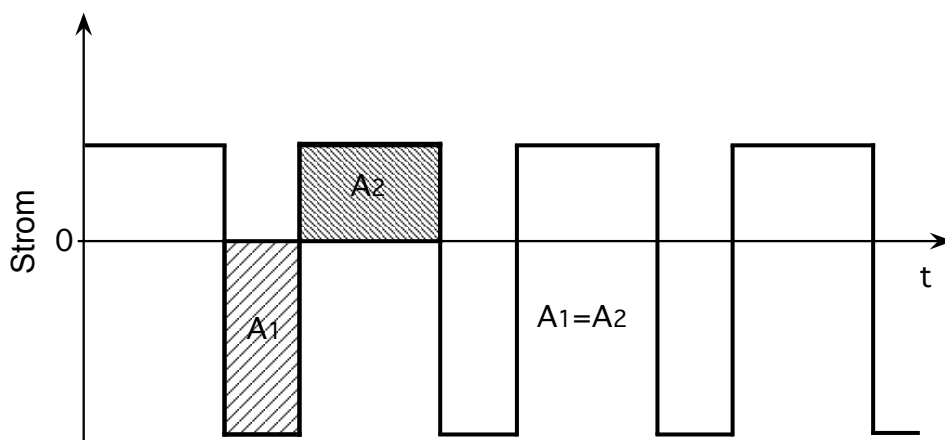
Durch die Verwendung Bromid wird erwartet, dass dieses an der Anode mit  $\text{OH}^-$  zu Bromat und Wasser gemäß Gleichung 2.19 [74] reagiert. Auf diese Weise lässt sich an der Anode die Rekombination von  $\text{OH}^-$  zu Gasblasen verhindern. Das Bromid kann zum Beispiel in Form von Natriumbromid ( $\text{NaBr}$ ) vorliegen.



#### 2.2.3.2 Ansätze mit gepulster Spannung oder gepulstem Strom

Denkt man an mikrobiologische Untersuchungen, wo zum Beispiel lebende Zellen in Flüssigkeiten transportiert werden müssen, so stellt man fest, dass für ihren Transport die natürliche Umgebung aufrechterhalten werden muss, was wässrige Elektrolytlösungen sind. Die Nutzung organischer Lösungsmittel ist hierfür undenkbar. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass für die Mikrobiologie Lösungen notwendig waren, die die Zellen in wässrigen Medien transportieren konnten. 2002 stellte Selvagana-pathy [75] das Verfahren zum blasenfreien elektrokinetischen Pumpen von wässrigen Lösungen vor. Die unerwünschte elektrolytische Blasenbildung wurde vermieden, indem aperiodischer Strom mit gleicher positiver und negativer Fläche auf der Zeitachse angelegt wurde (Abbildung 2.9). In der Summe wird dadurch keine Nettoladung transportiert. Die dabei resultierende Spitzenspannung betrug  $\pm 5$  V. Hier stellt sich die Frage, warum es überhaupt zu einer netto Teilchenverschiebung kommt. 2005 liefert Dukhin [76] die Erklärung, warum keine Blasen entstehen, aber Partikel sich dennoch bewegen. Eigentlich müssten die Partikeln dem Gesetz:

$$v_{\text{eph}} = \mu_{\text{eph}} \cdot E \quad (2.20)$$



**Abbildung 2.9:** Zeit-Strom-Kurve zum blasenfreien elektrokinetischen Pumpen von wässrigen Lösungen [75]

( $v_{\text{eph}}$ : durch Elektrophorese verursachte Partikelgeschwindigkeit,  $\mu_{\text{eph}}$ : elektrophoretische Mobilität und  $E$  das elektrische Feld) folgen und wie die  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen um ihre Ruhelage gleichmässig oszillieren. Dukhin stellte fest, dass dieses Gesetz nur schwachen elektrischen Feldern genügt und für starke Felder um einen nichtlinearen Faktor erweitert werden muss:

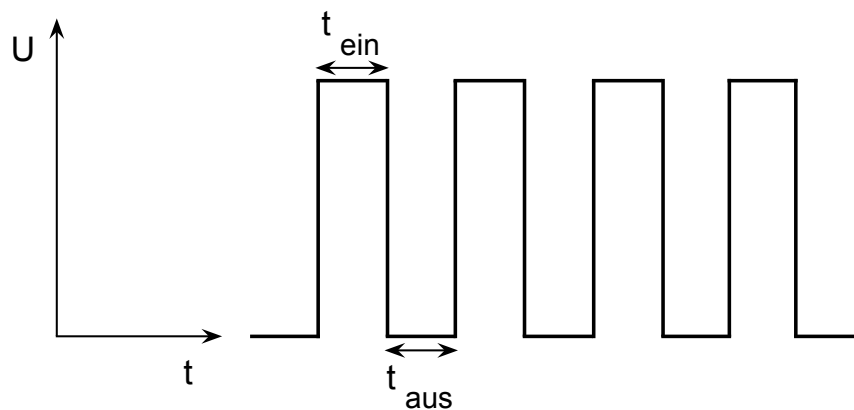
$$v_{\text{eph}} = \mu_{\text{eph}} \cdot E + \mu_{\text{eph},3} \cdot E^3 \quad (2.21)$$

Denn für stärkere elektrische Felder hängt die Partikelgeschwindigkeit nichtlinear vom elektrischen Feld ab. Die nichtlineare Abhängigkeit geht auf die Publikation von Stotz [46] zurück. Diese wird mit der Polarisierung der Doppelschicht des Partikels durch ein starkes E-Feld erklärt. Dukhin schlägt vor, das elektrische Feld so zu applizieren, dass in der zeitlichen Abhängigkeit der lineare Term eliminiert wird und die Partikelverschiebung durch den kubischen Anteil realisiert wird. Er nennt es „aperiodische Elektrophorese“ und formuliert die notwendigen Bedingungen:

$$\int_0^T E \, dt = 0 \quad (2.22)$$

$$\int_0^T E^3 \, dt \neq 0 \quad (2.23)$$

Gleichung 2.22 bedeutet, dass keine lineare Zeitabhängigkeit des Stroms im System existiert. Das hat zur Folge, dass der Gleichstromanteil verschwindet. Somit findet keine elektrochemische Reaktion statt. Zusätzlich wird die gerichtete Partikelbewegung, die in Verbindung mit der linearen Komponente der elektrophoretischen Mobilität steht, zu einer simplen Oszillation um den Ruhepunkt reduziert. Die Forderung durch Gleichung 2.23 hält den nichtlinearen Anteil zum Partikeldrift aufrecht. In jüngster Zeit wurden zwei Publikationen veröffentlicht [72, 77], in denen mit alternierenden E-Feldern die Blasenbildung in wässrigen Medien erfolgreich unterdrückt wurde. 2008 hat Besra [78] aus wässriger Suspension elektrophoretisch blasenfreie und dichte Grünkörper mittels gepulster Gleichspannung (Abbildung 2.10) auf großflächigen Elektroden abgeschieden und diese mit Grünkörpern verglichen, die mittels ungepulster Spannung erzeugt wurden. Dabei wurde kein Unterschied in der Dichte festgestellt. Es existiert ein enger Pulsdauerbereich (Verhältnis Puls-/Pausendauer ist 1) in dem keine Blasenbildung stattfand. Unterhalb dieses Bereichs (kürzere Zeiten) findet keine Abscheidung statt, oberhalb bilden sich Blasen. Mit steigender Spannung wird der Pulsdauerbereich zu kürzeren Zeiten verschoben und wird schmaler. Diese Ergebnisse decken sich mit der Aussage von Dinkelacker [59] (vergleiche Abbildung 2.7), denn mit Anhebung der Spannung wird gemäß dem Ohmschen Gesetz, bei unverändertem Wi-

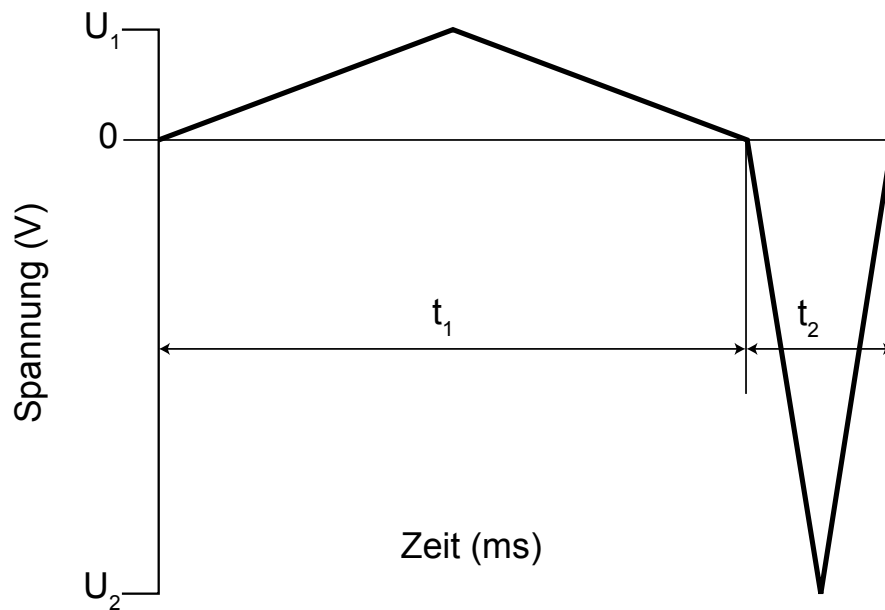


**Abbildung 2.10:** Rechteckpulse mit konstanter Spannung, Verhältnis von Pulsdauer und Pulspause ist 1:1 [78]

derstand, die Stromstärke erhöht. Dies führt bei gleich bleibender Elektrodenfläche zu höherer Stromdichte und somit zu kürzeren Zeiten bis zur sichtbaren Blasenbildung. Nur kurze Zeit später gelingt es Neirinck [79], das bereits oben beschriebene Verfahren von Dukhin [76] auf kolloidale Suspensionen anzuwenden und erfolgreich aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen elektrophoretisch blasenfrei abzuscheiden. Das dazu verwendete asymmetrische, alternierende elektrische Feld ist in Abbildung 2.11 gezeigt. Hier wurden die Zeiten und die Spannungen so gewählt, dass die Fläche des ersten Dreiecks ( $A_1 = \frac{1}{2} \cdot U_1 \cdot t_1$ ) mit der des zweiten Dreiecks ( $A_2 = \frac{1}{2} \cdot U_2 \cdot t_2$ ) übereinstimmt und die von Dukhin in Gleichung 2.22 geforderte Bedingung erfüllt. Der asymmetrische Spannungsverlauf genügt Gleichung 2.23. Die hohe negative Steigung des negativen Spannungsbereiches verursacht das nichtlineare Verhalten aus Gleichung 2.21 und somit die Nettoverschiebung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel. Es kommt zu einer Abscheidung. Im Gegensatz zu Besra, der keinen Unterschied in der Gründichte im Vergleich zu Gleichspannung-EPD bemerkt hat, stellte Neirinck bei der asymmetrischen alternierenden EPD höhere Gründichten, verglichen mit EPD bei Gleichspannung, fest.

### 2.2.3.3 Weitere Ansätze zur Unterdrückung von Blasen

In jüngster Zeit veröffentlichte Koza [80, 81] eine Untersuchung zur Desorption von Wasserstoff von der Elektrodenoberfläche unter Einflussnahme eines externen magnetischen Feldes. Er hat gezeigt, dass die Desorptionsrate von Wasserstoff steigt, wenn das elektrische mit dem magnetischen Feld überlagert wird. Dies wird damit begründet, dass, wenn sich eine  $\text{H}_2$ -Blase an der Elektrodenoberfläche bildet, die Stromflussverteilung in der näheren Umgebung dieser Blase deformiert wird. Die Stromlinien sind nicht mehr exakt parallel zum Normalenvektor der Elektrodenoberfläche ausgerichtet, wodurch eine parallel zur Elektrode gerichtete Komponente des elektrischen Feldes



**Abbildung 2.11:** Asymmetrisches alternierendes elektrisches Feld zum blasenfreien elektrophoretischen Abscheiden [79]

entsteht. Als Folge davon kommt es zur Ausbildung einer Lorenz-Kraft. In der Umgebung der Blase induziert die Lorenz-Kraft eine Konvektion. Diese Konvektion bewirkt eine hydrodynamische Zugkraft, die an der  $H_2$ -Blase angreift, so dass diese sich früher von der Elektrodenoberfläche ablöst. Die kürzere Verweildauer auf der Elektrode führt zu geringerer Blasengröße.

Eine andere Möglichkeit, die Blasenbildung während der EPD aus wässrigen Suspensionen zu eliminieren, wurde von Yaseen [82] gezeigt. Ihm gelang es eine  $BaTiO_3$ -Suspension mit einer Leitfähigkeit von lediglich  $10 \mu S/cm$  herzustellen und sie dann sterisch zu stabilisieren. Bis zur Spannung von 3 V konnte er blasenfreie Grünkörper abscheiden. Erst ab 4 V wurde beginnende Blasenbildung festgestellt.

## 2.2.4 Detektion von Blasen

1961 haben Westerheide und Westwater [83] mit Hilfe der Hochgeschwindigkeitsfotografie durch ein Mikroskop experimentell das Blasenwachstum während der Elektrolyse untersucht. 1985 beschreiben Sides und Tobias [84] ein Verfahren, bei dem Bildung, Wachstum und Ablösung von Sauerstoffblasen auf der Rückseite einer transparenten  $SnO_2$ -Elektrode beobachtet werden können. Der Vorgang wird von einer Hochgeschwindigkeitskamera in Verbindung mit einem Mikroskop aufgezeichnet. Iwasaki [85] benutzt 1996 ein Video-Mikroskop und einen Videorekorder, um elektrochemische Wasserstoffentwicklung unter der Bedingungen der Mikrogravitation zu untersuchen. In



[63] wird ein Verfahren vorgestellt, bei dem zunächst einzelne Blasen an einer Mikrokavität-Elektrode erzeugt und mittels Erfassung der Überspannung und Impedanz detektiert werden. Ähnliche Untersuchungen wurden auch von Olthuis [86] durchgeführt. Er benutzt jedoch keine Mikrokavität zur Erzeugung reproduzierbarer Einzelblasen, sondern einen Harvey nuclei [87]. Dieser stellt einen energetisch günstigen Blasenbildungskeim dar. Beim Harvey nuclei handelt es sich um eine Restspur von Gas in einer Tasche auf der Elektrodenoberfläche, die im Gleichgewicht zur flüssigen Umgebung steht. 2003 stellt Leifer [88] ein Verfahren zur Erfassung von Blasenverteilung in einem Blasenschwarm vor. Der Messaufbau besteht im Wesentlichen aus einem Videokamerasystem, Beleuchtung und einem Datenerfassungssystem. Zhang et al. [89] untersuchten 2006 erfolgreich Wasserstoff-Nanoblasen auf einem höchstorientierten, pyrolytischen Graphit (highly oriented pyrolytic graphite HOPG) via in-situ TMAFM (tapping mode atomic force microscope). Ebenfalls 2006 hat Puleo [90] eine Möglichkeit zur automatischen Erfassung der Blasenverteilung aufgezeigt. Dazu wurden die Bilder digital aufgenommen und anschließend mit verschiedener Software ausgewertet.

## 2.3 Elektrokinetik kolloidaler Partikel in elektrischen Wechselfeldern

In jüngster Vergangenheit hat das Interesse an AC-Elektrokinetik massiv zugenommen. Dieses Interesse ist durch das Aufkommen vom sogenannten „Lab-on-a-chip“ begründet. Darunter wird ein mikrofluidisches Labor verstanden, welches einige Funktionseinheiten wie zum Beispiel Verdichtung, Separation oder auch Detektion auf einem einzelnen Chip unterbringen kann [91].

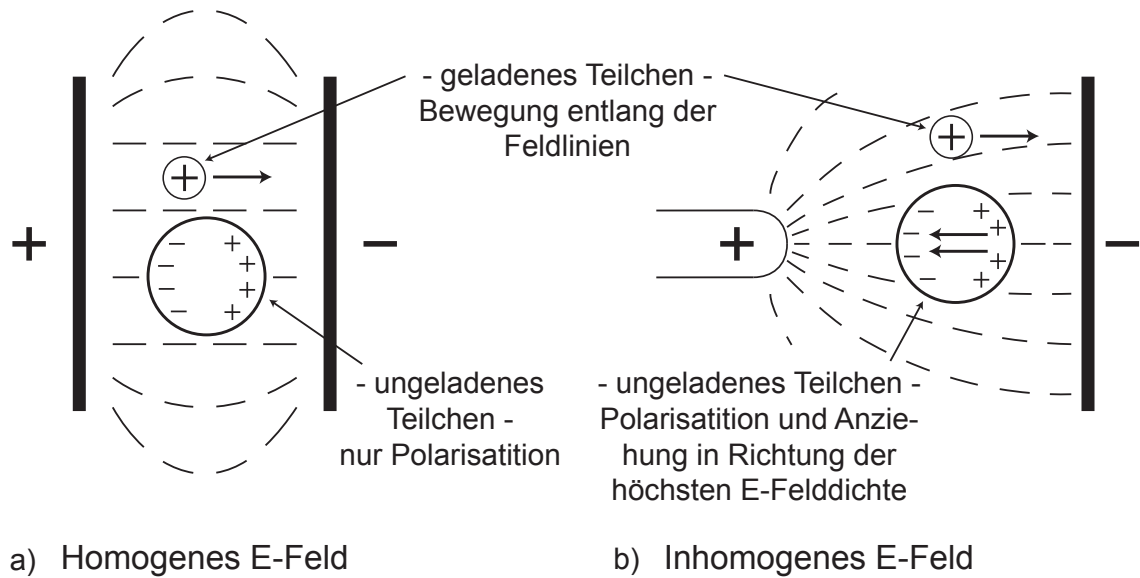
Nach Ramos [92] lassen sich die Kräfte, die auf ein Partikel in einem Wechselfeld wirken, in drei Kategorien einteilen: Dielektrophorese (DEP), elektrohydrodynamische (EHD) Kraft sowie Brownsche Bewegung und Diffusion. Nachfolgend wird in jeweiligen Unterkapiteln genauer auf die einzelnen Kräfte eingegangen. Die Dielektrophorese in elektrischen Wechselfeldern findet bei relativ geringen Frequenzen statt (unterhalb der 1 kHz-Grenze), deshalb diese quasi als Gleichfeld-EPD behandelt werden kann. Die EPD im elektrischen Gleichfeld wurde bereits im Kapitel 2.2.3.2 betrachtet.

### 2.3.1 Dielektrophorese (DEP)

Der Begriff der Dielektrophorese (DEP) geht auf H. A. Pohl [93] zurück. Unter DEP ist die Verschiebung ungeladener Materie zu verstehen, die durch Polarisierungseffekte

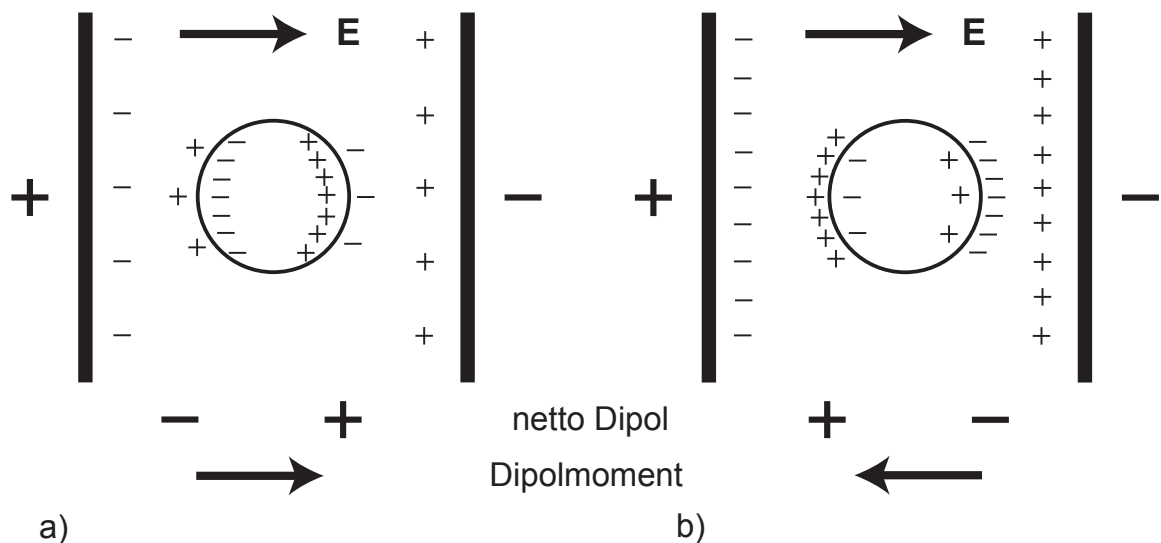
im inhomogenen elektrischen Feld verursacht wird. Dieses Phänomen muss sorgfältig von der Elektrophorese unterschieden werden, da die Bewegung während der Elektrophorese durch die Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit der vorhandenen Oberflächenladung der Materie hervorgerufen wird. Der Unterschied ist am besten darzustellen (siehe Abbildung 2.12), wenn man sich das Verhalten eines geladenen und eines ungeladenen Teilchens für den Fall der homogenen und für den Fall der inhomogenen Verteilung des E-Feldes betrachtet. Im homogenen E-Feld (Abbildung 2.12 a)) bewegt sich das geladene Partikel entlang der Feldlinien in Richtung der Elektrode mit entgegengesetzter Polarität. Das ungeladene Partikel wird im inhomogenen E-Feld lediglich polarisiert. Resultierend kann es hier lediglich zu einem Moment kommen, das Rotation hervorruft, aber keine netto Verschiebung des Teilchens bezüglich der Elektroden bewirken kann. Abbildung (2.12 b)) zeigt das Verhalten der beiden Teilchen im inhomogenen E-Feld. Das geladene Teilchen bewegt sich hier, wie im homogenen Feld, entlang der Feldlinien in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode. Das ungeladene Teilchen erfährt im inhomogenen E-Feld eine translatorische Bewegung in Richtung der höheren Feldliniendichte. Durch das inhomogene Feld wird das ungeladene Teilchen polarisiert. Weil das Partikel ungeladen ist, entstehen während der Polarisierung zwei vom Betrag her gleiche Raumladungen. Das E-Feld, welches mit jeder Raumladung wechselwirkt, ist jedoch unterschiedlich. In dem hier skizzierten Fall würde das ungeladene polarisierte Teilchen sich in Richtung der Punktelektrode bewegen, da hier die Feldliniendichte um einiges höher ist und somit das Teilchen angezogen wird. Dabei ist es unerheblich, ob die Punktelektrode positiv und die Plattelektrode negativ geladen ist, oder umgekehrt. Entscheidend ist der Unterschied in der Feldliniendichte. Diese Tatsache erlaubt es, eine Nettoverschiebung in einem inhomogenen Wechselfeld hervorzurufen. Mit dem Wechsel der Feldrichtung wird das Teilchen umpolarisiert und weiterhin in Richtung der höheren Feldliniendichte verschoben [93].

Durch die Bildung des Dipols im Inneren des Partikels kommt es an der Grenzfläche zwischen dem Partikel und dem Suspensionsmedium zur Doppelschichtbildung (siehe Abbildung 2.13). Bezüglich der Polarisierbarkeit müssen hier drei Fälle unterschieden werden. Beim ersten Fall ist die Polarisierbarkeit des Partikels viel höher als die des umgebenden Elektrolyts, wodurch mehr Ladungsträger sich innerhalb des Partikels als außerhalb befinden (siehe Abbildung 2.13 a)). Bedingt durch diesen Ladungsunterschied bildet sich ein Dipol in Richtung des E-Feldes aus. Beim zweiten Fall ist es umgekehrt, die Polarisierbarkeit des Partikels ist hier viel geringer als die Polarisierbarkeit des Elektrolyts (siehe Abbildung 2.13 b)) und somit dreht sich die Richtung des Dipolmoments um. Der dritte Fall tritt dann ein, wenn die Polarisierbarkeit des Partikels



**Abbildung 2.12:** Verhalten neutraler und geladener Teilchen im a) homogenen und b) inhomogenen elektrischen Feld nach Pohl [93]

und des Elektrolyts übereinstimmt. In diesem Fall kommt es zu keiner Ausbildung des Dipols. Zu beachten ist hier auch, dass nach dem Abschalten des E-Feldes auch der Dipol verschwindet. Die Größe des Dipolmomentes hängt von der Anzahl der bewegten Ladungen und von der Größe des Partikels ab. Der in Abbildung 2.13 gezeigte Zustand stellt sich nicht unmittelbar nach dem Anlegen des E-Feldes ein, sondern bedarf Zeit zur Bewegung der Ladungen im Elektrolyt. Beim Wechsel der Richtung des E-Feldes bedarf es wiederum an Zeit für die Verschiebung der Ladungen, bis sich erneut



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung der Polarisierbarkeit und Dipolbildung eines dielektrischen Partikels mit viel höherer a) oder viel niedrigerer b) Polarisierbarkeit bezüglich des Suspensionsmediums nach Morgan [91]

ein Gleichgewichtszustand einstellt. Bei tiefen Frequenzen haben die freien Ladungen genügend Zeit um sich umzulagern, bei Erhöhung der Frequenz reicht ab einem gewissen Punkt die Zeit nicht mehr aus, um Ladungsneutralität durch Bewegung der freien Ladungen herzustellen. Stattdessen wird die Polarisierung der gebundenen Ladungen dominant. Bedingt durch den Unterschied in der Polarisierbarkeit zwischen dem Partikel und dem Elektrolyt kann es auch zur so genannten „negativen Dielektrophorese“ kommen, wo sich der Partikel in Richtung der geringeren Feldliniendichte bewegt [91]. Müller [94] berichtet, dass es im Falle der geringeren Permittivität und der geringeren Leitfähigkeit des Partikels im Vergleich zum umgebenden Medium, bei allen Frequenzen zur negativen Dielektrophorese kommt.

### Polarisationsmechanismen

Nach Morgan [91] lassen sich die Polarisationsmechanismen in Verschiebungspolarisation, Ionenpolarisation, Orientierungspolarisation und Raumladungs-/Grenzflächenpolarisation unterscheiden.

Unter *Verschiebungspolarisation*  $a_e$  versteht man die Verschiebung der negativ geladenen Elektronenwolke gegenüber dem positiv geladenen Atomkern. Die Polarisation eines Atoms mit dem Durchmesser  $d$  ist in Gleichung 2.24 gegeben [91].

$$a = 4\pi\epsilon_0 d^3 \quad (2.24)$$

Die *Ionenpolarisation*  $a_a$  beruht darauf, dass z. B. in einem KCl-Kristall die Kationen und Anionen sich in einem elektrischen Feld parallel zu Feldlinien in die entgegengesetzte Richtung leicht verschieben und es somit zur Polarisation des Kristalls kommt.

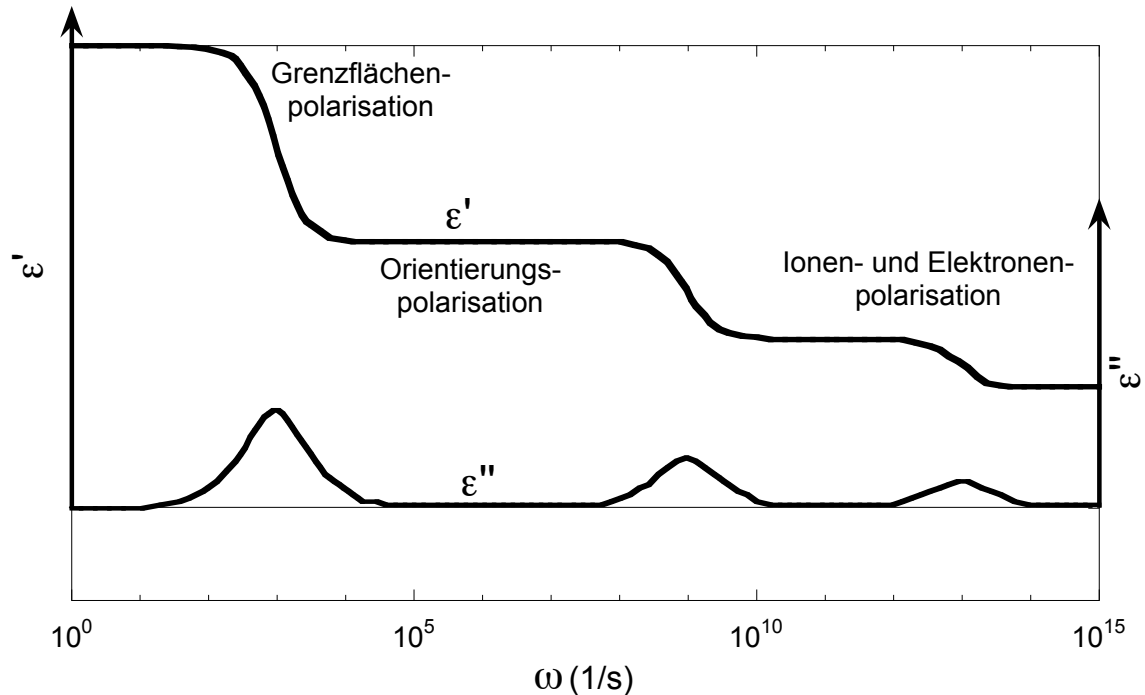
Bei *Orientierungspolarisation*  $a_d$  handelt es sich um Ausrichtung polarer Moleküle (z. B. Wasser) im elektrischen Feld.

Die *Raumladungs- bzw. Grenzflächenpolarisation*  $a_i$  wurde bereits in Abbildung 2.13 angedeutet. Durch die Partikelpolarisation sammeln sich an der Oberfläche entgegengesetzte Ladungsträger, die aus dem Elektrolyt stammen.

Die Gesamtpolarisation setzt sich aus der Summe der einzelnen Polarisationsarten zusammen:

$$a_T = a_e + a_a + a_d + a_i \quad (2.25)$$

In Abbildung 2.14 ist die Abhängigkeit der komplexen Permittivität von der Frequenz des angelegten elektrischen Feldes gezeigt. Hier ist zu sehen, dass die Grenzflächen-



**Abbildung 2.14:** Abhängigkeit der komplexen Permittivität von der Frequenz des angelegten E-Feldes [91]

polarisation bis 1 kHz wirksam ist und dass dabei die höchste reale Permittivität erzielt wird. Die Orientierungspolarisation ist bis 1 GHz wirksam und die Ionen- und Elektronenpolarisation sogar bis 1 PHz.

Allgemein ist die dielektrophoretische Kraft  $\mathbf{F}_{\text{DEP}}$  auf einen Partikel angeben als:

$$\mathbf{F}_{\text{DEP}} = (\mathbf{p} \cdot \nabla) \mathbf{E} \quad (2.26)$$

dabei ist  $\mathbf{p}$  der Dipolmomentvektor und  $\mathbf{E}$  das elektrische Feld. Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass im Falle des homogenen Feldes die dielektrophoretische Kraft gleich Null ist und somit die Dielektrophorese nur in inhomogenen elektrischen Feldern auftreten kann.

Für den zeitlichen Mittelwert der dielektrophoretischen Kraft in elektrischen Wechselfeldern mit unterschiedlicher Amplitude und Frequenz gibt Morgan [91] Gleichung 2.27 an:

$$\langle \mathbf{F}_{\text{DEP}} \rangle = \frac{1}{4} \nu \text{Re}[\tilde{\alpha}] \nabla |\tilde{\mathbf{E}}|^2 - \frac{1}{2} \nu \text{Im}[\tilde{\alpha}] (\nabla \times (\text{Re}[\tilde{\mathbf{E}}] \times \text{Im}[\tilde{\mathbf{E}}])) \quad (2.27)$$

das Partikelvolumen wird durch  $\nu$  beschrieben,  $\tilde{\alpha}$  ist die komplexe Polarisierbarkeit und  $\tilde{\mathbf{E}}$  ist der Effektivwertzeiger des elektrischen Wechselfeldes.

Weitere theoretischen Betrachtungen der DEP-Kraft finden sich in [95–97]. Prakti-

sche Untersuchungen der dielektrophoretischen Kraft in Wasser wurden in [98, 99] durchgeführt. Eine Auswahl an Präzisionspositionierung von nanoskaligen Kohlenstoffröhrchen findet sich in [100], von Nanodrähten in [101] und Selbstorganisation von Au-Kolloiden in [102].

## 2.3.2 Elektrohydrodynamische (EHD) Kräfte

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der elektrophoretischen Abscheidung von Mikrostrukturen. Dies setzt voraus, dass die Partikel sich in einem Elektrolyt befinden und somit eine Suspension bilden. Es ist daher wichtig, nicht nur den Einfluss der elektrischen Felder auf die Partikeln zu betrachten, sondern auch den Einfluss dieser auf das Elektrolyt selbst. Bewegt sich z.B. ein solches Partikel in einer unbewegten Flüssigkeit, so übt diese auf ihn eine der Bewegung entgegengesetzte viskose Kraft aus. Die Elektrolytflüssigkeit bewegt sich zusätzlich im elektrischen Feld dem Partikel entgegen und übt somit eine zusätzliche Gegenkraft aus, die als Elektroosmose bezeichnet wird. Der Grund für die Bewegung liegt darin, dass das elektrische Feld mit den Raumladungen des Elektrolyts wechselwirkt und dadurch ein Fluss in Richtung des elektrischen Feldes entsteht. In Mikrofluidsystemen kann diese Kraft wegen der hohen elektrischen Felder sehr groß ausfallen. Zusätzlich zu dieser Kraft kann es auch zu elektrothermischen Effekten kommen, d.h. zur lokalen Erwärmung und in Folge dessen zu Konvektion. Auf die beiden Effekte, elektrothermische Kraft und Elektroosmose, wird nachfolgend näher eingegangen.

### 2.3.2.1 Elektrothermische Kraft

Die Leistung, die in einem Einheitsvolumen in einem elektrischen Feld entsteht, kann mit Hilfe der Gleichung:

$$W = \sigma E^2 \quad (\text{Wm}^{-3}) \quad (2.28)$$

angegeben werden. In dieser Gleichung steht  $\sigma$  für die Leitfähigkeit der Flüssigkeit und  $E$  für das mittlere elektrische Feld. Anhand dieser Gleichung schätzt Ramos [92] den Energieeintrag für zwei parallel angeordnete Mikroelektroden ab und trifft damit anhand der Gleichung für das Energiegleichgewicht:

$$\rho_m c_p \bar{\nu} \cdot \nabla T + \rho_m c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + \sigma E^2 \quad (2.29)$$

eine Aussage über die Temperaturänderung. In Gleichung 2.29 ist  $\nu$  die Geschwindigkeit,  $T$  die Temperatur,  $\rho_m$  die Dichte,  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck,  $k$  die Wärmeleitfähigkeit und  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit des Mediums.

Für einen Plattenkondensator wird daraus die Formel für die Temperaturänderung hergeleitet:

$$T = T_0 + \frac{\sigma E^2 d^2}{8k} \quad (2.30)$$

Die Berechnung ergibt einen Temperaturanstieg im einstelligen Bereich, wobei die Kontrollmessung nur halb so groß ausfällt. Ramos folgert daraus, dass der Temperaturanstieg so gering ausfällt, dass keine nennenswerte thermische Strömung entsteht.

### 2.3.2.2 Elektroosmose

Allgemein wird als Elektroosmose das Wandern von Flüssigkeit in einem elektrischen Feld bezeichnet. Steht ein Festkörper, z. B. eine Elektrode, in Kontakt mit einer leitenden Flüssigkeit (Elektrolyt), so bildet sich an der Grenzfläche eine elektrochemische Doppelschicht (siehe Kapitel 2.1.1). Durch das Anlegen des elektrischen Feldes bewegt der tangentielle Anteil die Ladungen der Doppelschicht, die wiederum die Flüssigkeit mitreißen [91, 103]. Es kommt zu einem Fluss, dessen Geschwindigkeit unmittelbar an der Elektrodenoberfläche gleich Null ist und bis zur Scherebene der Doppelschicht sein Maximum erreicht. Der zweidimensionale Fall der elektroosmotischen Kraft ist in Abbildung 2.15 gezeigt. Der Ausdruck für die elektroosmotische Kraft lautet dabei:

$$F_x = E_x \rho A dy \quad (2.31)$$

mit  $\rho$  als Ladungsdichte. Aus Gleichung 2.31 leitet Morgan [91] für einen zweidimensionalen Fall die elektroosmotische Geschwindigkeit der Flüssigkeit (z. B. in einem sehr flachen Kanal) ab:

$$u_x = -E_x \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad (2.32)$$

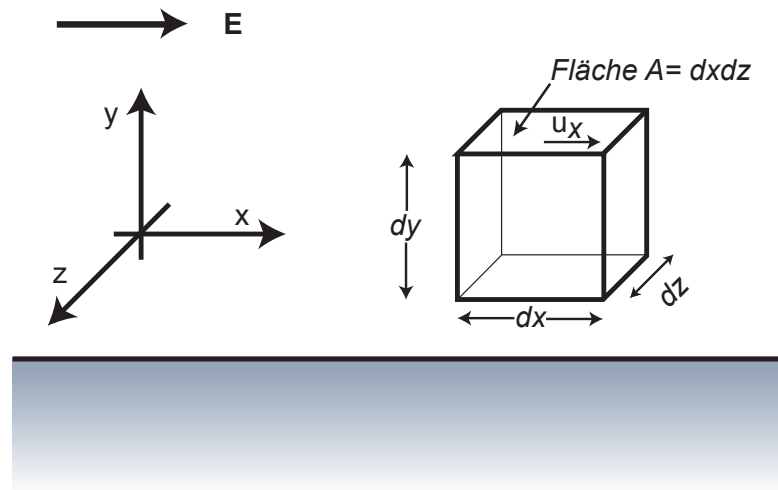
Die elektroosmotische Mobilität in x-Richtung lässt sich somit als:

$$\mu_x = \frac{u_x}{E_x} = -\frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad (2.33)$$

angeben.

### AC-Elektroosmose (ACEO)

Normalerweise ist zu erwarten, dass, in dem in der Abbildung 2.15 skizzierten Fall, beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes die Flüssigkeit zu oszillieren beginnt, was jedoch zu keiner Nettoverschiebung führt. Die Untersuchungen mit Mikroelektroden [92, 94, 104–106] zeigten jedoch, dass es möglich ist, eine örtliche Bewegung der Flüssigkeit durch die Wechselwirkung des elektrischen Feldes in Verbindung mit



**Abbildung 2.15:** Schematische Darstellung der Elektroosmose [91]

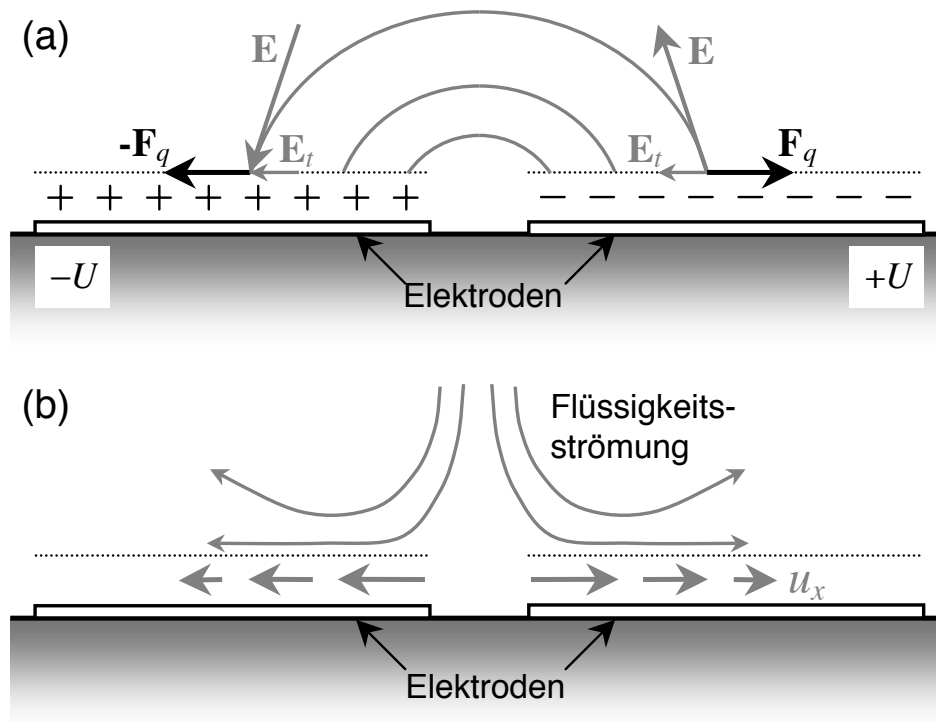
der Ladung der Doppelschicht hervorzurufen. Die Autorengruppe Ramos [92, 107], Green [106, 108] und González [109] zeigten experimentell und theoretisch, dass die Flüssigkeitsströmung in einem elektrischen Wechselfeld (AC) sich analog der Elektroosmose einstellt. Dies geschieht wegen der Inhomogenität des elektrischen Feldes zwischen den Mikroelektroden, die im zeitlichen Mittel eine Nettoströmung verursacht.

In Abbildung 2.16 a) ist zu sehen, dass der Grund für die AC-Elektroosmose in der Doppelschichtbildung an den Elektrodenoberflächen liegt. Wird an die Elektroden die Spannung  $+U$  beziehungsweise  $-U$  angelegt, so entsteht ein elektrisches Feld, das an der äußeren Seite der Doppelschicht die tangentielle Komponente  $E_t$  besitzt und zugleich für die Ausbildung der Doppelschicht und somit einer Ladung an der Elektrodenoberfläche verantwortlich ist. Die tangentielle Komponente des E-Feldes greift an der Ladung in der Doppelschicht an und verursacht eine Kraft  $F_q$ , die wiederum eine Strömung zur Folge hat. In Abbildung 2.16 a) ist die Hälfte eines Zyklus gezeigt. Während der zweiten Hälfte dreht sich der E-Feldvektor um, der Fluss nach außen jedoch bleibt, wodurch sich ein kontinuierlicher Flüssigkeitsstrom einstellt 2.16 b) [91]. Wegen der Nutzung von AC-Feldern ist die Ladung der Doppelschicht zeitabhängig und somit auch die Strömungsgeschwindigkeit [107].

### 2.3.3 Brownsche Bewegung und Diffusion

Brownsche Bewegung ist ein stochastischer Prozess, so dass die Gesamtbewegung ungerichtet ist und im zeitlichen Mittel eine Verschiebung von Null ergibt. Durch die stochastische Bewegung der Moleküle der Flüssigkeit wird auf die Partikel in der Suspension eine zufällige Kraft ausgeübt. Ramos schätzt den Einfluss der Brownschen





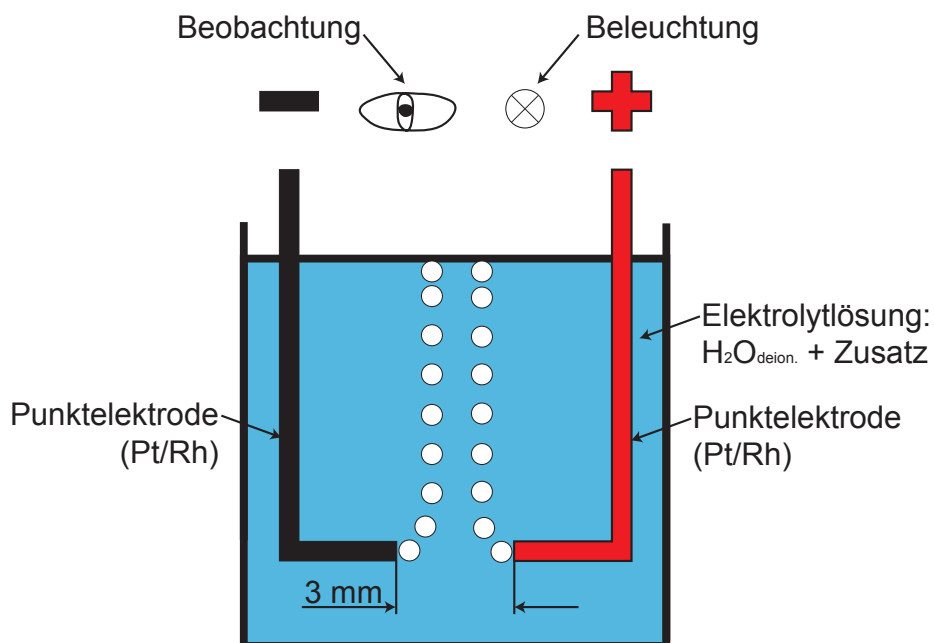
**Abbildung 2.16:** a) Schematische Darstellung der Elektroosmose in elektrischen Wechselfeldern, b) die Wechselwirkung vom tangentialen Anteil des E-Feldes an der Oberfläche mit den Ladungen in der Doppelschicht verursachten Flüssigkeitsströmung mit der Geschwindigkeit  $u_x$  und dadurch entstehenden Massestrom [91]

Bewegung in Vergleich zu Dielektrophorese als vernachlässigbar ein [92]. Es wird deshalb auf eine ausführliche Darstellung an dieser Stelle verzichtet.

# 3 Experimentelle Durchführung

## 3.1 Untersuchung der Blasenbildung an Punktelektroden in Wasser

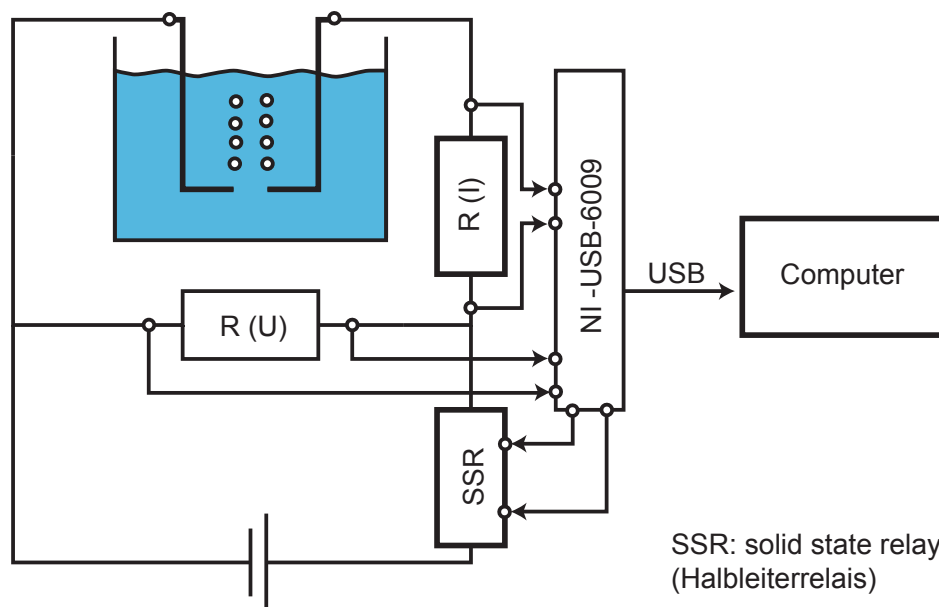
Eigene Voruntersuchungen [65–67, 110–112] zeigen, dass die Bildung von Blasen an punktförmigen Elektroden unterbunden werden muss, um kleinere und fehlerfreie Strukturen aus wässrigen Suspensionen abscheiden zu können. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Versuchsaufbau, an dem die Blasenbildung untersucht wurde. In eine Kammer wurde deionisiertes Wasser ( $\sigma = 0,9 \mu\text{S}/\text{cm}$ , deionisiert mit Milli-Q Plus von Millipore, Filterkartusche CPMQ004DE) und je nach Bedarf noch ein Zusatz zur Einstellung der Leitfähigkeit und Nachahmung von Suspensionen hinzugefügt. Dadurch, dass lediglich Elektrolytlösung und keine Suspension (intransparent) verwendet wurde, konnten die entstehenden Blasen an den Elektrodenspitzen visuell beobachtet werden. In der Elektrolytlösung wurden zwei Punktelektroden im Abstand von 3 mm positioniert. Die Elektroden wurden so gebaut, dass lediglich ihre Querschnitts-



**Abbildung 3.1:** Versuchsaufbau zur Untersuchung der Blasenbildung an Punktelektroden

flächen unisoliert waren, der Rest wurde mit einer Polymerschicht ummantelt, siehe Abbildung 3.6. Im Falle einer abgeschirmten Elektrode (Koaxialkabelprinzip) wurde diese noch zusätzlich mit metallischem Mantel und einer weiteren Polymerschicht umgeben. (Abbildung 3.7). Die beiden Querschnittsflächen wurden planparallel und gegenüberliegend angeordnet. Bei dem Elektrodenkernmaterial handelte es sich um eine Legierung aus 90 % Platin und 10 % Rhodium. Da die Elektrodenabmessungen nicht für alle Versuche gleich waren, wird darauf in einzelnen Unterkapiteln gesondert eingegangen. Die Versuchskammer wurde mit Kaltlicht beleuchtet und visuell beobachtet. Alle Versuche fanden bei Raumtemperatur, -atmosphäre und -druck statt.

Damit die Blasenbildung nicht ausschließlich durch visuelle Beobachtungen, sondern auch messtechnisch erfasst und untermauert werden konnte, wurde der Aufbau aus Abbildung 3.1 um zwei Messwiderstände und eine Messkarte zur Datenerfassung erweitert. Der erweiterter Aufbau ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Der Widerstand,  $R(I)$ , der in Reihe in die Schaltung integriert wurde, diente zur Messung des Spannungsabfalls und somit zur Berechnung der Stromstärke gemäß dem Ohmschen Gesetz. Der Widerstand  $R(U)$  wurde dagegen parallel in den Schaltungskreis integriert und diente der Kontrolle der angelegten Spannung. Der Spannungsabfall an den Widerständen  $R(I)$  und  $R(U)$  wurde von der Datenerfassungskarte NI-USB-6009 von National Instruments gemessen. Die Karte ist in der Lage, insgesamt maximal 48.000 Messwerte pro Sekunde zu erfassen. Die gemessenen Daten wurden mittels USB 2.0-Schnittstelle an einen Computer übergeben. Zur Erfassung, Analyse, Verarbeitung und Speicherung



**Abbildung 3.2:** Um die Datenerfassungskomponente erweiterter Versuchsaufbau aus Abbildung 3.1

von Daten wurde ein selbst erstelltes Programm genutzt. Dieses Programm wurde mittels der Programmierumgebung LabView 8.5 erstellt. Die Gleichspannung zwischen 0 und 300 V wurde von der Spannungsquelle XANTREX XHR 300-3,5 bereit gestellt. Da auch Untersuchungen mit gepulster Spannung durchgeführt wurden, wurde als Schalter zum Öffnen und Schließen des Spannungskreises das SSR (englisch: **solid state relay**, deutsch: Halbleiterrelais oder eingedeutscht: **Solid-State-Relais**) mit der Bezeichnung „WD MODC 5-18“ (Firma Günther GmbH, Nürnberg, Germany) benutzt. Ein SSR hat im Vergleich zu einem Spulen-Relais keine mechanische Teile, die bewegt werden müssen, wodurch sich sehr hohe Schaltfrequenzen und hohe Zuverlässigkeit ergeben. Das Relais wurde mit dem erstellten Programm über die USB-Karte vom Computer aus gesteuert. Im Kapitel 3.1.2 wird detaillierter auf die Versuchsdurchführung mit gepulster Spannung und den eingestellten Parametern eingegangen. Um sicher zu sein, dass keine Störeinflüsse gemessen werden, wurde vor jeder Versuchsreihe eine Leermessung durchgeführt.

### 3.1.1 Anlegen von Gleichspannung

#### 3.1.1.1 Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid und Tensid

Bei der Verwendung von konstanter Spannung wurden als Elektrolyt zwei Lösungen und zusätzlich reines deionisiertes Wasser ohne Zusätze nacheinander untersucht. Die erste Lösung war eine Mischung aus deionisiertem Wasser und TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid), bei der sich eine Leitfähigkeit von 20 mS/cm ergab. Bis auf die Zugabe von 1 g von Zetesol 856 T (Zschimmer & Schwarz) auf 300 ml, glich die zweite Lösung der ersten. Das Zetesol ist ein Tensid, das mit dem Ziel zugesetzt wurde, die Blasengröße zu beeinflussen. Für die erste und für die zweite Elektrolytlösung wurden jeweils drei unterschiedliche Spannungen von 10 V, 20 V und 30 V angelegt. Verwendet wurden ein nicht abgeschirmtes und ein abgeschirmtes Elektrodenpaar. Der Elektrodenaufbau mit Abmessungen ist in Abbildung 3.6 und 3.7 gezeigt. Sowohl für die Spannung als auch für die Stromstärke wurden jeweils 30000 Datenpunkte mit der Abtastrate von 5000 Hz aufgenommen. Somit wurden 6 s lang synchron die Daten für Spannung und Stromstärke als Funktion der Zeit aufgezeichnet. An so erfassten Daten wurde anschließend automatisch Fast-Fourier-Transformation (FFT) durchgeführt und die Daten ebenfalls gespeichert. Die FFT stellt ein leistungsfähiges Werkzeug zur Frequenzanalyse dar. Vereinfacht formuliert, analysiert die FFT ein Signal auf das Vorhandensein einzelner Schwingungen mit bestimmter Frequenz und transformiert diese in den Frequenzraum. Als Resultat wird die Häufigkeit von auftretender Schwingung als Funktion ihrer Frequenz dargestellt, d. h., man sucht sich die Spitze mit höchster Intensität und liest auf der x-Achse die Frequenz der Schwingung ab.

### 3.1.1.2 Zugabe von Hydrochinon

Für die Versuche mit Hydrochinon wurden Lösungen mit drei unterschiedlichen Konzentrationen 0,05 mol/l, 0,1 mol/l und 0,5 mol/l angerührt. Dazu wurde deionisiertes Wasser (Details siehe Kapitel 3.1) und Hydrochinon (Hydrochinon, ReagentPlus<sup>®</sup>, 99 %, Artikelnummer: H1,790-2 von SIGMA-ALDRICH) benutzt. Dabei nahmen die Lösungen, entsprechend der Konzentration, folgende Werte für elektrische Leitfähigkeit an: 3,2  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 5,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und 18  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Mit zunehmender Konzentration verschiebt sich der pH-Wert der Lösungen geringfügig in saure Richtung. Bei der Lösung mit 0,05 mol/l beträgt er 4,8, bei 0,1 mol/l 4,7 und bei 0,5 mol/l beträgt der pH-Wert 4,5. Von der Konzentrationserhöhung vom Hydrochinon wurde erwartet, dass dadurch die Blasen noch besser und auch bei höheren Spannungen unterdrückt werden können. Die Untersuchung wurde mit abgeschirmten Elektroden mit den 500  $\mu\text{m}$ -Durchmessern (Abbildung 3.7) durchgeführt. Die Spannung wurde in 10 V-Schritten von 10 bis 100 V erhöht. Zu jedem Versuch wurden, wie auch bei den Experimenten zuvor, auch die Spannung und die Stromstärke protokolliert. Dies geschah im Gegensatz zu Kapitel 3.1.1.1 20 s lang, bei der Datenerfassungsrate von 200 Hz.

### 3.1.1.3 Zugabe von Natriumbromid

Der mechanische Aufbau für diesen Versuch gleicht dem, der für die Untersuchungen von Hydrochinon verwendet wurde, d. h. gleiches Elektrodenpaar und gleicher Elektrodenabstand. Lösungen mit drei unterschiedlichen Konzentrationen 0,01 Gew.-%, 0,05 Gew.-% und 0,1 Gew.-% aus deionisiertem Wasser und Natriumbromid (NaBr) wurden hergestellt. Die gemessenen Leitfähigkeiten betragen 118  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 536  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und 1048  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Hier gilt: je höher die Konzentration, desto höher die Leitfähigkeit. Angelegt wurden zwei Spannungen von 5 V und 10 V.

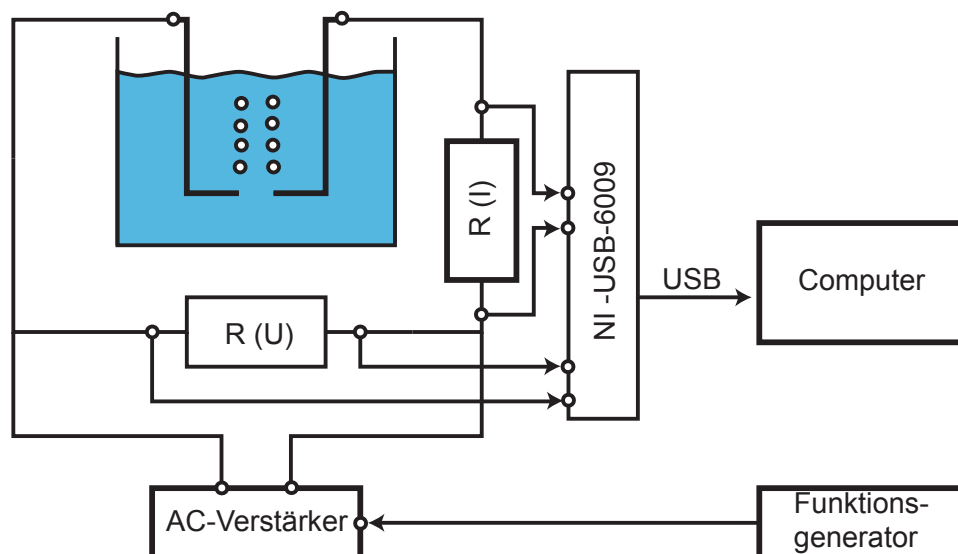
## 3.1.2 Anlegen von gepulster Spannung

Die Untersuchungen zur Blasenbildung mit gepulster Spannung unterschieden sich nur unwesentlich von solchen mit konstanter Spannung. Ein Unterschied war das verwendete SSR, welches vom Computer über die USB-6009-Karte angesteuert wurde und für die Spannungsunterbrechung verantwortlich war. Auf diese Weise wurden Pulse mit dem Verhältnis von  $t_{\text{Ein}}$  zu  $t_{\text{Aus}}$  gleich 1 und der Frequenz von 5 Hz, 10 Hz, 50 Hz und 100 Hz realisiert. Als Elektrodenpaar wurde lediglich die nicht abgeschirmte Variante mit 300  $\mu\text{m}$  Durchmesser benutzt. Durch das Pulsen macht die Fast-Fourier-Transformation wenig Sinn, weshalb darauf verzichtet wurde. Als Lösungen wurden lediglich die Mischung aus deionisiertem Wasser und TMAH (Leitfähigkeit= 20 mS/cm)

und aus deionisiertem Wasser mit TMAH und Tensid untersucht. Auf die Untersuchungen im reinen deionisierten Wasser bzw. Zugabe von Hydrochinon oder Natriumbromid wurde verzichtet.

### 3.1.3 Anlegen von alternierender Spannung

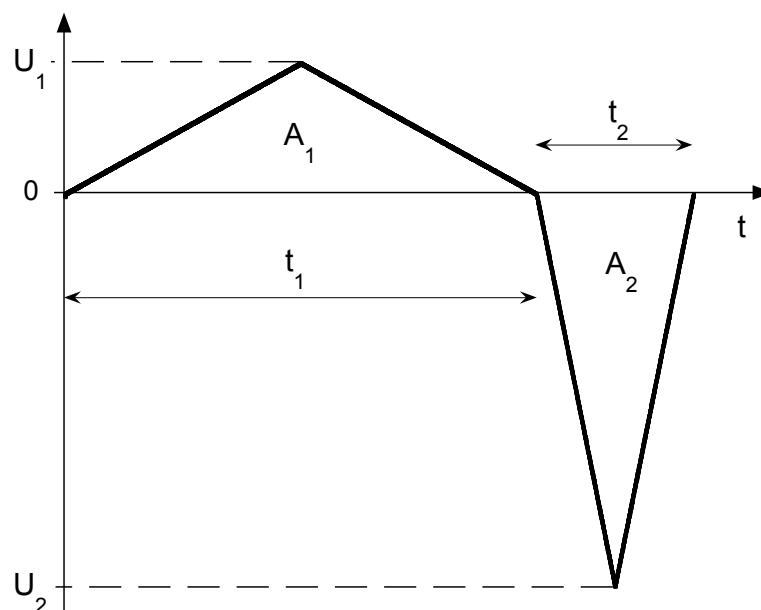
Auf die Fähigkeit der Wechselspannung [79] oder des Wechselstroms [75] wurde bereits im Kapitel 2.2.3.2 eingegangen. Die Nutzung der sich permanent wechselnden Stromfließrichtung soll die Konzentration der gasbildenden Ionen unterhalb des für die Blasenbildung kritischen Wertes halten. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Im Vergleich zu Versuchen mit gepulster Spannung ist der Aufbau nahezu gleich geblieben, lediglich das Solid-State-Relais wurde durch den Wechselstromverstärker (PAS 1000) der Firma Spitzenberger & Spieß GmbH & Co. KG (Viechtach, Deutschland) ersetzt. Bei dem Verstärker handelt es sich um einen spannungsgesteuerten 4-Quadranten-Leistungsverstärker mit maximaler Spannung von  $\pm 382 \text{ V}_{\text{DC}}$ , wobei die Anstiegszeit  $> 52 \text{ V}/\mu\text{s}$  beträgt. Spannungsgesteuert bedeutet, dass durch das automatische Anpassen bzw. Nachregeln der Stromstärke die gewünschte Spannung eingestellt wird. Der Verstärker arbeitet sowohl im DC- als auch in AC-Modus, hier im Frequenzbereich bis 5 kHz. Die Verstärkerpole sind so geschaltet, dass an einem der beiden Pole permanent das Erdpotenzial und am anderen Pol das aktive, also sich verändernde Potenzial anliegt. Liegt zum Beispiel am aktiven Pol positives Potenzial an, so übernimmt der geerdete Pol die Funktion des negativen Pols. Sollte an den aktiven Pol negatives Potenzial angelegt worden sein, so fungiert der geerdete Pol als ein



**Abbildung 3.3:** Versuchsaufbau zur Untersuchung der Blasenbildung mit Hilfe alternierender Spannung

Pluspol. Gesteuert wurde der Verstärker über seinen Analogeingang mit dem frei programmierbaren Funktionsgenerator 33210 A von der Firma Agilent. Alle Untersuchungen mit alternierender Spannung wurden mit dem nicht abgeschirmten Elektrodenpaar (siehe Abbildung 3.7) durchgeführt.

Die Eignung der alternierenden Spannung zur Unterbindung der Blasenbildung und elektrophoretischen Abscheidung in wässrigen Suspensionen hat Neirinck [79] bereits gezeigt. Er führte seine Untersuchungen jedoch an großflächigen Elektroden durch. Es lag daher nahe, den in seiner Arbeit bewährten Spannungsverlauf auch zur Untersuchung für punktförmige Mikroelektroden zu benutzen. Dieser Spannungsverlauf besteht aus zwei Pulsen, einem positiven und einem negativen (Abbildung 3.4). Der für die Abscheidung verantwortliche Puls befindet sich unterhalb der Zeitachse und schließt mit ihr die Fläche  $A_2$  ein. Damit die nichtlineare Abhängigkeit der Partikelwanderungsgeschwindigkeit ausgenutzt wird, fällt die Höhe ( $U_2$ ) dieses Peaks um Faktor drei ( $U_2/U_1 = 3$ ) vom Betrag her größer aus als die des positiven Pulses. Der positive Puls ist für Ladungsneutralität und somit für die Unterdrückung der Blasenentstehung verantwortlich. Damit  $A_1$  und  $A_2$  gleich bleiben, fällt die Spannung  $U_1$  des positiven Pulses vom Betrag her kleiner aus als die des negativen Pulses. Die Zeit, in der der positive Puls wirkt, ist dreimal länger als die Zeit  $t_2$  ( $t_1/t_2 = 3$ ). Insgesamt wurden zwei Lösungen untersucht. Die erste bestand aus deionisiertem Wasser und TMAH und die zweite aus deionisiertem Wasser und Natriumbromid. Die Einzelheiten werden nachfolgend in separaten Unterkapiteln erläutert.



**Abbildung 3.4:** Spannungsverlauf nach Neirinck [79] mit  $A_1 = A_2$ ,  $U_2/U_1 = 3$ ,  $t_1/t_2 = 3$

### 3.1.3.1 Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid

Untersuchungen mit deionisiertem Wasser und TMAH erfolgten an drei Lösungen mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten 0,25 mS/cm, 1 mS/cm und 3,9 mS/cm. Jede dieser Lösungen wurde mit drei unterschiedlichen Spannungspaaren  $U_1/U_2$  beaufschlagt. Die Steuerspannung wurde am arbiträren Funktionsgenerator eingestellt, die dann durch den Verstärker mit dem Verstärkungsfaktor 38 auf das gewünschte Potenzial angehoben wurde. Wünscht man sich zum Beispiel als Ausgangsspannung  $U_1 = +10$  V und  $U_2 = -30$  V so müsste man, beim Verstärkungsfaktor 38, am Funktionsgenerator die Steuerspannungen  $U_{st,1} = 263,16$  mV und  $U_{st,2} = -789,47$  mV einstellen. Aus den eingestellten 263,16 mV macht jedoch der Funktionsgenerator 263 mV und aus den 789,47 mV macht dieser -789 mV, da die Auflösung bei drei Stellen liegt. Damit das Verhältnis zwischen  $U_{st,1}$  und  $U_{st,2}$  bei 3 bleibt, wurde  $U_{st,1} = 250$  mV und  $U_{st,2} = -750$  mV gewählt. Für die nächst höhere Spannung wurde  $U_{st,1} = 500$  mV und  $U_{st,2} = -1,5$  V gewählt, was einer Verdoppelung der Ausgangsspannung entspricht. Für die höchste Spannung wurde der Verstärker mit 750 mV und -2,25 V angesteuert. Tabelle 3.1 zeigt die benutzten Frequenzen in Abhängigkeit von der Spannung mit der der Verstärker gesteuert wurde und der Leitfähigkeit der Lösung. Prinzipiell wurde die Frequenz der an die Messzelle angelegten Spannung von einem Schritt zum nächsten verdoppelt. Um jedoch „runde“ Werte zu bekommen, wurde auf die nächsthöheren Frequenzen zurückgegriffen. Ein Beispiel hierfür ist der Sprung von 2 Hz auf 5 Hz, anstatt auf 4 Hz. Ein weiterer Einflussparameter auf die Frequenzwahl war die Beobachtung der Blasenentstehung, anhand derer die Frequenz für die nachfolgende Messung gewählt wurde. Wie bei Versuchen zuvor auch wurde hier gleichzeitig 4 bzw. 5 s lang mit der Messfrequenz zwischen 20 und 24 kHz Strom und Spannung gemessen.

**Tabelle 3.1:** Untersuchte Frequenzen in TMAH-Lösungen in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der Lösung und der Steuerspannung

$U_{st,1}/U_{st,2}$ Leitfähigkeit	<b>0,25 / -0,75 V</b>	<b>0,5 / -1,5 V</b>	<b>0,75 / -2,25 V</b>
<b>0,25 mS/cm</b>	0,5 / 1 / 2 / 5 Hz	1 / 5 / 10 / 20 Hz	2 / 5 / 20 / 40 Hz
<b>1 mS/cm</b>	1 / 2 / 5 / 10 / 20 / 40 Hz	5 / 10 / 20 / 50 Hz	5 / 25 / 50 / 75 / 100 Hz
<b>3,9 mS/cm</b>	5 / 25 / 50 Hz	5 / 25 / 50 / 100 / 150 / 200 Hz	5 / 25 / 50 / 100 / 200 / 500 Hz



### 3.1.3.2 Zugabe von Natriumbromid

Analog zu den Untersuchungen mit Wasser und TMAH wurden auch für diese Versuchsreihe Lösungen aus deionisiertem Wasser und Natriumbromid (NaBr) mit den drei Füllgraden 0,01 Gew.-%, 0,05 Gew.-% und 0,1 Gew.-% angerührt. Bei diesen Lösungen handelt es sich um dieselben Lösungen wie bei den Untersuchungen mit Gleichspannungen (Kapitel 3.1.1). Die Steuerspannungen  $U_1$  und  $U_2$  sind die gleichen wie bei der Untersuchung mit TMAH. Alle benutzten Frequenzen können der Tabelle 3.2 entnommen werden. Auf die Wahl der Spannungsfrequenz wurde bereits im vorhergehenden Abschnitt 3.1.3.1 eingegangen. Hier wurde mit maximaler Messfrequenz der Messkarte von 24 kHz gemessen und insgesamt 240000 Zeitpunkte aufgenommen.

**Tabelle 3.2:** Untersuchte Frequenzen in NaBr-Lösungen in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der Lösung und der Steuerspannung

$U_{st,1}/U_{st,2}$	0,25 / -0,75 V	0,5 / -1,5 V	0,75 / -2,25 V
Leitfähigkeit <b>118 <math>\mu\text{S}/\text{cm}</math></b>	0,5 / 1 / 2 Hz	1 / 2 / 5 Hz	2 / 5 / 10 Hz
<b>536 <math>\mu\text{S}/\text{cm}</math></b>	1 / 2 / 5 / 10 / 20 Hz	5 / 10 / 20 / 50 Hz	5 / 25 / 50 / 100 Hz
<b>1048 <math>\mu\text{S}/\text{cm}</math></b>	1 / 2 / 5 / 25 / 50 Hz	5 / 25 / 50 / 100 Hz	5 / 25 / 50 / 100 / 200 Hz

## 3.2 EPD-Versuche

### 3.2.1 Verwendetes Pulver und seine Eigenschaften

Beim SM8-Pulver handelt es sich um ein kommerziell (BAIKOWSKI, LA BALME DE SILLINGY CEDEX, Frankreich) erhältliches  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver, welches laut Hersteller, zu 100 % die  $\alpha$ -Kristallstruktur besitzt. Die Nummer der Abfüllcharge lautet 061638. Für diese Charge beträgt die BET-Oberfläche  $9,5 \text{ m}^2/\text{g}$  und der  $d_{50}$ -Wert  $0,26 \mu\text{m}$ , beide Werte laut Herstellerangabe. Die Charakterisierung der Morphologie und die Überprüfung der Partikelgröße wurde mittels der Rasterelektronenmikroskopie (siehe Kapitel 3.6) durchgeführt. Dazu wurde zunächst Ausgangspulver auf den Probenträger gegeben und der Überschuss entfernt. Eine weitere REM-Probe wurde aus der Suspension (3.2.2) angefertigt. Dazu wurde auf den Probenträger ein kleiner Suspensionstropfen gegeben und bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  in einem Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurden

beide Proben durch Besputtern mit Gold leitfähig gemacht. Durch verschiedene Vergrößerungen konnte eine Aussage über die Morphologie des Pulvers getroffen werden.

### 3.2.2 Herstellung und Charakterisierung der Suspension

Zur Suspensionsherstellung wurde als Dispergiermedium 200 ml deionisiertes Wasser ( $\sigma = 0,9 \mu\text{S}/\text{cm}$ , deionisiert mit Milli-Q Plus von Millipore, Filterkartusche CPMQ004DE) und 40 g vom SM8-Pulver benutzt. Die Leitfähigkeit und der pH-Wert wurden durch Zugabe von 0,1 g der 6,5 %-igen  $\text{HNO}_3$  eingestellt. Der Dispergiervorgang setzte sich zusammen aus drei nacheinander ablaufenden Schritten. Zunächst wurde 5 Minuten mechanisch dispergiert, anschließend 15 Minuten mit Ultraschall und zum Schluss wieder 3 min mechanisch. Alle Dispergierschritte wurden in einem 400 ml Becherglass bei permanenter Kühlung durchgeführt. Zur mechanischen Dispergierung wurde der Dissolver mit der Bezeichnung Dispermat N1-SIP der Firma VMA-GETZMANN GmbH (Reichsdorf, Deutschland) benutzt. Der Durchmesser der Dispergierscheibe betrug 32 mm. Dabei wurde mit 30 % der Maximalleistung dispergiert. Für die Ultraschallbehandlung wurde der Sonifier W-450 D, der Firma G. HEINEMANN (Schwäbisch Gmünd, Deutschland) verwendet. Dabei wurden folgende Parameter eingestellt: Amplitude 20 %, Gesamtpulszeit 15 min, Einzelpulsdauer 0,5 s gefolgt von 0,5 s Pulsunterbrechung. Damit keine Agglomerate den Abscheideprozess stören, wurde die Suspension mit einem Sieb mit Maschenweite von  $15 \mu\text{m}$  (SEFAR PETEX 07-15/9, Sefar Holding AG, Thal, Schweiz) bzw. von  $6 \mu\text{m}$  (SEFAR PETEX 07-6/5, Sefar Holding AG, Thal, Schweiz) gesiebt. Die so hergestellte Suspension hatte einen Füllgrad von 16,6 Gew.-%, einen pH-Wert von 5,8 und eine Leitfähigkeit von  $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Wegen der positiven Oberflächenladung der Partikel wurden diese in Richtung der negativ geladenen Elektrode bewegt.

#### 3.2.2.1 Leitfähigkeit und pH-Wert

Die Leitfähigkeit und der pH-Wert sind wichtige Kennwerte einer Suspension. Die beiden Werte lassen sich mit geringen Aufwand messen, weshalb deren Messung zur Kontrolle jeder frisch hergestellten Suspension herangezogen wurde. Die Leitfähigkeit ist ein wichtiger Parameter bei Verwendung von Mikroelektroden. Ist die Leitfähigkeit einer Suspension hoch, so kommt es an der Spitze einer Punktelektrode zu einer erhöhten Stromdichte. Diese ist umso höher, je kleiner der Elektrodendurchmesser oder je höher die Leitfähigkeit ist. Die erhöhte Stromdichte kann zum thermischen Erwärmen oder sogar zum Überschreiten des Siedepunktes der Suspension führen. Das Sieden würde Blasenbildung nach sich ziehen und den Abscheideprozess erheblich stören.

Da bei der Herstellung möglichst kleiner Abscheidungen die Elektrodengröße verringert werden muss, muss auch die Leitfähigkeit gering gehalten werden. Die Leitfähigkeit wurde mit dem Leitfähigkeitsmessgerät LF 340 und der Elektrode TetraCon 325 der Fa. WTW (Weilheim, Deutschland) erfasst. Der pH-Wert wurde in Suspensionen mit dem pH-Meter CG 834 der Fa. Schott gemessen. Die verwendete Messelektrode trug die Bezeichnung BlueLine 12pH und ist ebenfalls von der Fa. Schott.

### 3.2.2.2 Zeta-Potenzial

Da das Zeta-Potenzial stark vom pH-Wert abhängt, wurde die verwendete Suspension mit dem Zetasizer Nano Z (Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Deutschland) titriert und der Verlauf des Zeta-Potenzials als Funktion des pH-Wertes aufgenommen. Der Zetasizer benutzt die PALS-Technologie (PALS: Phase Analysis Light Scattering) und ist für Messungen in wässrigen und in nichtwässrigen Suspensionen geeignet. Die Titration erfolgte zunächst in den sauren Bereich und nach dem Austausch der Suspension in den basischen. So wird der Ioneneinfluss der bereits vorhandenen Base oder Säure ausgeschlossen. Als Base wurde Natronlauge (NaOH) und als Säure die Salzsäure (HCl) benutzt. Vor der Messung wurde die Suspension im Verhältnis 1:100 verdünnt.

### 3.2.2.3 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung wurde mittels Mastersizer 2000 (Fa. Malvern), welcher nach dem Prinzip der Laserbeugung funktioniert, bestimmt. Vermessen wurde die SM8-Suspension, deren Herstellung bereits im vorangegangenen Kapitel 3.2.2 beschrieben wurde.

### 3.2.2.4 Viskosität

Die Scherviskosität ist einer der bedeutenden Parameter der EPD. Aus Gleichung 2.6 geht hervor, dass hohe Viskosität der Suspension die Bewegungsgeschwindigkeit der Partikel während des Elektrophoreseprozesses herabsetzt. Da höhere Partikelgeschwindigkeit sich positiv auf die Abscheiderate der EPD auswirkt, wurde bei der Wahl der Suspension auf niedrige Viskosität geachtet. Die Messungen wurden mit dem Rotationsviskosimeter Rheostress 1 (International Thermo Haake, Karlsruhe) nach DIN 53019 Serie1 mit einem Rotor Z34 durchgeführt. Bei dem Messprogramm handelt es sich um eine treppenförmige Erhöhung der Scherrate innerhalb von 40 Stufen/Punkten mit logarithmischer Verteilung der Abstände. Der Scherratenbereich lag dabei zwischen  $1,0$  und  $500 \text{ s}^{-1}$ . Um einen Vergleichswert zu haben, wurde die Viskosität des

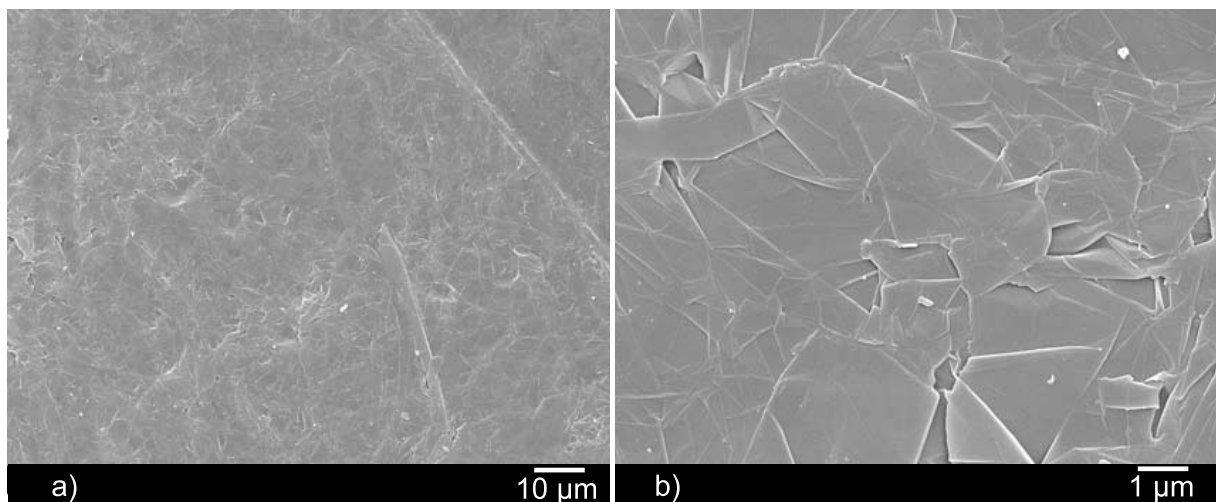
deionisierten Wassers ohne Zusätze, welches zum Herstellen der Suspension benutzt wurde, ebenfalls vermessen.

### 3.2.3 Elektroden

Grundsätzlich wurden zwei Elektrodenarten eingesetzt: eine plattenförmige und eine punktförmige Elektrode. Diese beiden Arten sind nachfolgend einzeln beschrieben.

#### Plattenförmige Elektroden

Für die Plattenelektroden wurden unterschiedliche Werkstoffe verwendet: Edelstahl, Kupfer, Platin, Graphitfolie, glasartiger Kohlenstoff und eine Zellulose-Membran. Die Oberfläche der Edelstahlelektrode wurde lediglich mit einem SiC-Schleifpapier mit einer 4000er Körnung abgeschliffen und keiner weiterer Behandlung unterzogen. Bei der Graphitfolie handelt es sich um eine 1,5 mm dicke, leitfähige Folie (Carbofles 98, Carbon Industrie-Produkte GmbH, Germany), die auf die gewünschte Größe zugeschnitten wurde. Abbildung 3.5 zeigt zwei unterschiedliche REM-Vergrößerungen woraus eindeutig hervorgeht, dass die Graphitfolie aus gewalzten Fasern besteht und sich somit gewisse Porosität und Oberflächenunebenheit einstellt. Die Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff war aus dem Werkstoff „SIGRADUR G“ (HTW Hochtemperatur-Werkstoffe GmbH, Thierhaupten, Deutschland) gefertigt. Sie wurde vom Hersteller einseitig geläppt und auf der anderen Seite poliert ( $R_a < 50$  nm). Ihre Dicke betrug 1 mm. Nach Herstellerangaben besitzt der Werkstoff keine offene Porosität, der spezifische elektrische Widerstand ist hier  $45 \Omega \mu\text{m}$  ( $30^\circ\text{C}$ ) groß. Die Zellulose-Membran (Nadir<sup>®</sup> 5104.4, Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Germany) hatte eine Stärke von  $90 \mu\text{m}$ . Ihre Po-

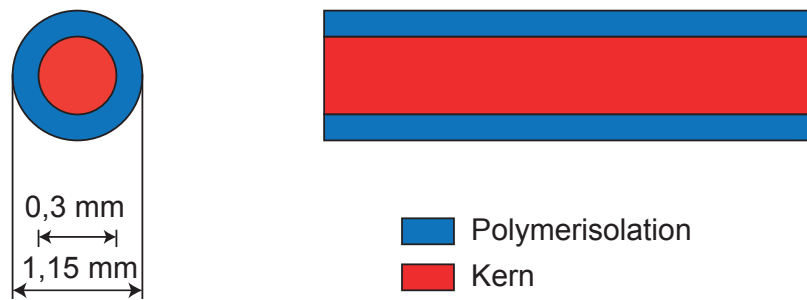


**Abbildung 3.5:** REM-Abbildung der Graphitelektrode a) 1.000-fache Vergrößerung b) 10.000-fache Vergrößerung

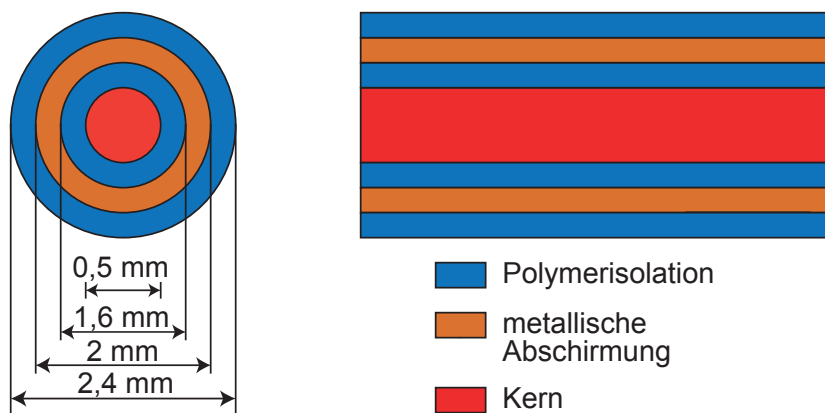
rengröße betrug zwischen 25 und 30 Å. Damit eine elektrische Verbindung zustande kommt, wurde die Membran direkt auf der Edelstahlelektrode platziert. Die Leitfähigkeit der Zellulose-Membran wurde durch Eindringen vom Elektrolyt aus der Suspension in die Poren erreicht. Die Zellulose-Membran wurde im deionisierten Wasser im Ultraschallbad 30 min eingeweicht und nach jeder Abscheidung erneuert.

### **Punktförmige Elektroden**

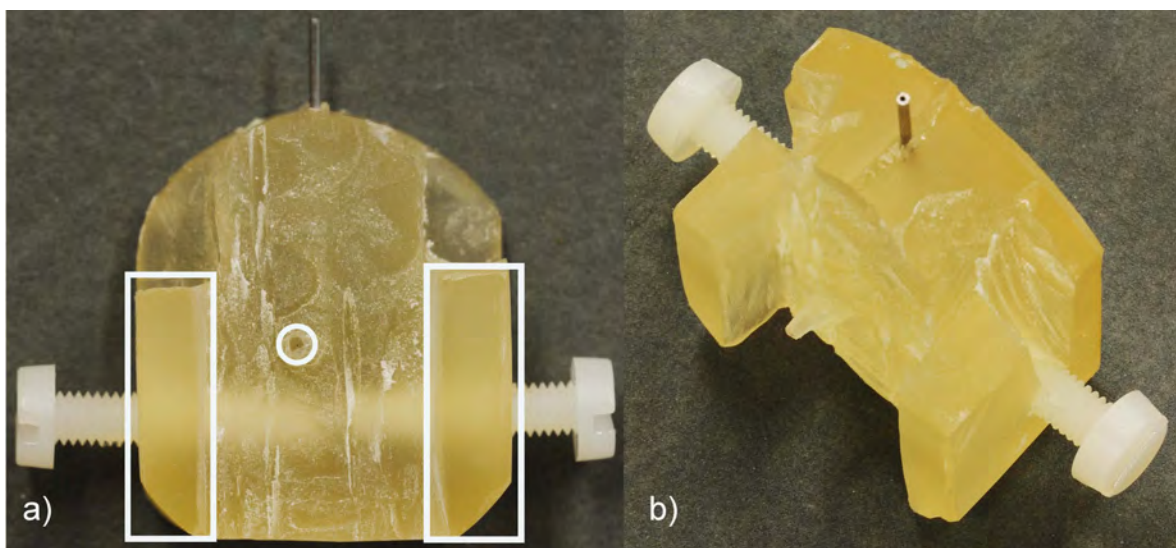
Die Punktelektroden lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Bei der ersten Gruppe handelt es sich um freistehende Elektroden, bei der zweiten Gruppe um die eingebetteten. Von den freistehenden Elektroden existieren wiederum zwei unterschiedliche Arten, eine nicht abgeschirmte und eine abgeschirmte. Bei der nicht abgeschirmten Version handelt es sich um eine Elektrode mit 300 µm Kern aus Pt/Rh (90/10). Zum elektrischen Isolieren wurde der Kern mit Polymer ummantelt (siehe Abbildung 3.6). Die abgeschirmte Variante (siehe Abbildung 3.7) wurde für die Vorversuche gebraucht. Aufgrund der relativ großen Querschnittsfläche war diese dafür besonders gut geeignet. Das elektrische Potenzial wurde lediglich am Kern aus Pt/Rh (90/10) angelegt, die metallische Abschirmung wurde nicht kontaktiert. Die meisten Versuche wurden mit eingebetteten Punktelektroden durchgeführt. Dazu wurden aus Platindraht eine Elektrode mit Durchmesser von 200 µm und eine mit 100 µm angefertigt. Für beide Elektroden (Durchmesser 200 µm und 100 µm) wurde die gleiche Herstellungsart benutzt. Dazu wurde ein jeweils 1 cm großes Stück Platindraht in eine Injektionskanüle eingelötet und die Spitze der Kanüle um 90° angewinkelt. Anschließend wurde diese Kanüle in die Einbettmasse (CitoFix Kit) eingebettet (siehe Abbildung 3.8). Nach dem Aushärten wurde die Einbettmasse inklusive der Punktelektrode so poliert, dass die Längsachse der Punktelektrode senkrecht zur Polierfläche steht und die Querschnittsfläche der Elektrode einen Kreis darstellt. Der letzte Polierschritt erfolgte mit einer Diamantsuspension der Korngröße 1 µm. Die Querschnittsfläche der 200 µm-Punktelektrode ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Nachdem das Polieren abgeschlossen war, wurde die Punktelektrode weitestgehend durch Ausfräsen wieder freigelegt. Übrig blieb jeweils links und rechts eine Fläche, auf der später ein Abstandhalter positioniert wurde. In der Mitte verblieb die Punktelektrode selbst, die noch von Einbettmasse ummantelt war. Die Querschnittsfläche der Elektrode und die beiden Randflächen sind in Abbildung 3.8 a) weiß eingezeichnet und liegen alle in derselben Ebene (Schliffebene). In Abbildung 3.8 b) ist die Elektrode von schräg oben fotografiert worden, um die dreidimensionale Form der Elektrode zu verdeutlichen. Am oberen Rand sieht man das Ende der Injektionskanüle, an das später ein Kabel angelötet wird, das an den Spannungsverstärker angeschlossen wird.



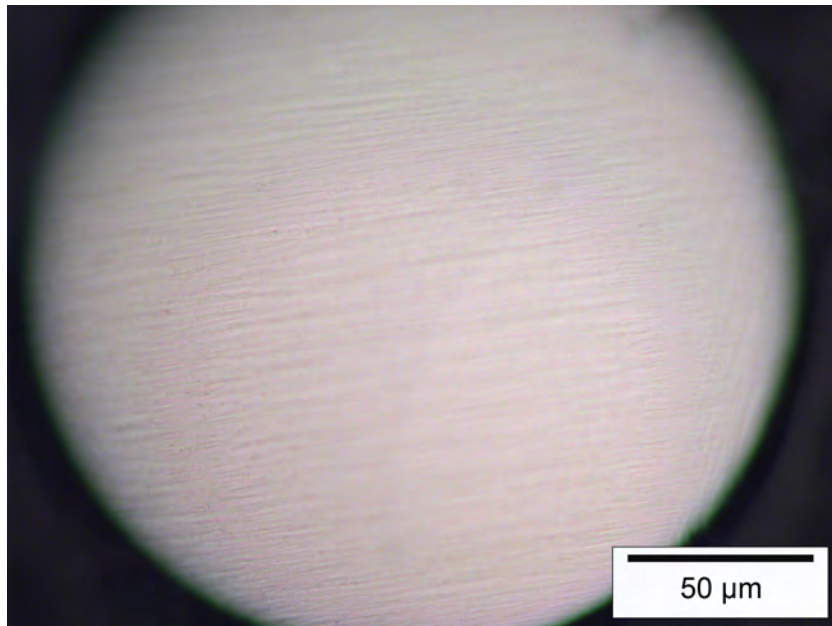
**Abbildung 3.6:** Quer- und Längsschnitt einer nicht abgeschirmten Punktelektrode mit Kerndurchmesser 300  $\mu\text{m}$



**Abbildung 3.7:** Quer- und Längsschnitt einer abgeschirmten Punktelektrode mit Kerndurchmesser 500  $\mu\text{m}$



**Abbildung 3.8:** Punktelektrode mit Kerndurchmesser 200  $\mu\text{m}$ : a) Draufsicht, b) Ansicht von schräg oben



**Abbildung 3.9:** Schliffbild der Punktelektrode mit Kerndurchmesser 200 µm, nach dem Polieren mit 1 µm-Suspension entsteht fehlerfreie und plane Oberfläche

### 3.2.4 Applizierte Spannungsformen

In der Elektrophorese beeinflusst die applizierte Spannung maßgeblich das Ergebnis. Es ist sowohl die Höhe der Spannung von Bedeutung als auch ihr zeitlicher Verlauf. Sowohl die applizierte Gleichspannung als auch die alternierende Spannung wurden mit Hilfe des AC-Verstärkers PAS 1000 und des Funktionsgenerators 33210 A realisiert. Die technischen Daten beider Geräte wurde bereits im Kapitel 3.1.3 dargelegt.

#### Alternierenden Dreieckpulse

Auf die alternierende Dreieckpulse wurde bereits im Kapitel 3.1.3 eingegangen. Abbildung 3.4 zeigt den zeitlichen Verlauf der angelegten Spannung. Hier kann das Verhältnis zwischen der Spannung  $U_2$  und  $U_1$  und das Verhältnis zwischen der Zeit  $t_1$  und der Zeit  $t_2$  variiert werden. Das Verhältnis  $U_2/U_1$  war genauso groß wie das Verhältnis  $t_1/t_2$ , dadurch wurde garantiert, dass die Fläche der einzelnen Dreiecke gleich war und somit der Spannungsverlauf als ausbalanciert galt. Der Grund für die Nutzung dieser Pulse war der, dass es erwartet wurde, dass diese Pulsart in der Lage war die Blasenbildung zu eliminieren und zugleich wegen des „nichtlinearen elektrophoretischen Effektes“ (siehe theoretischer Teil, Kapitel 2.1.2.2 und 2.1.2.3) einen Grünkörper abzuscheiden.

### Alternierenden Rechteckpulse

Der alternierende Spannungsverlauf mit den Rechteckpulsen ist in Abbildung 3.10 gezeigt, welcher aus zwei Teilen zusammensetzt war. Der erste Puls hatte, im Vergleich zum zweiten Puls, eine wesentlich geringere Spannung  $U_1$ , jedoch dauerte ( $t_1$ ) er wesentlich länger. Die Spannungsverhältnisse  $U_2/U_1$  und die Zeitverhältnisse  $t_1/t_2$  waren frei veränderbar. Dadurch ergaben sich unterschiedliche Verhältnisse zwischen den Flächen  $A_2$  und  $A_1$  und somit waren diese Pulse im Gegensatz zu den Dreieckspulsen unausgeglichen. Abhängig vom Versuch wurde entweder der normale Spannungsverlauf (Abbildung 3.10) oder der inverse Spannungsverlauf (Abbildung 3.11) benutzt. Der inverse Spannungsverlauf unterscheidet sich vom normalen Verlauf dadurch, dass die Vorzeichen der Spannungen umgedreht werden. Die Unterscheidung zwischen dem normalen und dem inversen Fall war nur dann von Bedeutung, wenn zwei unterschiedliche Elektroden (z. B. eine Platten- und eine Punktelektrode) während des Versuchs benutzt wurden.

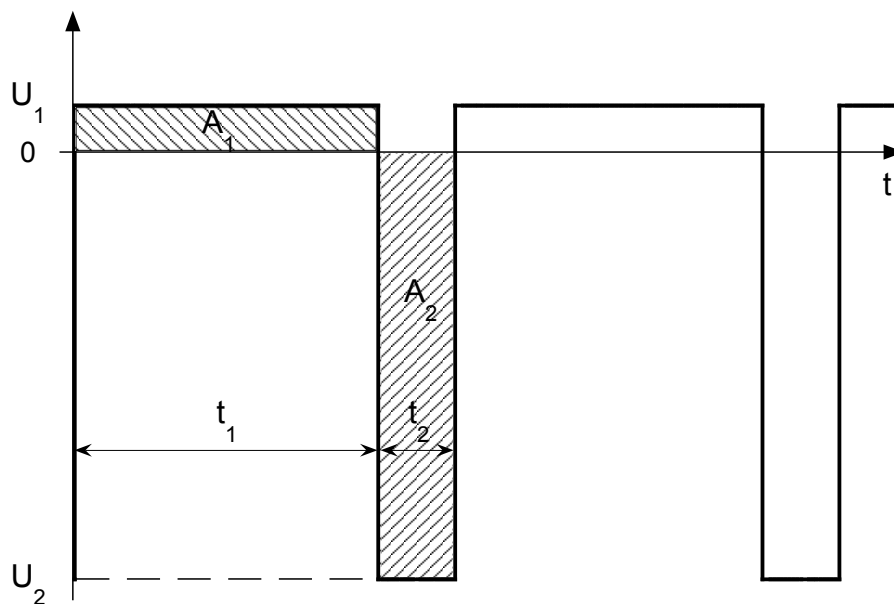
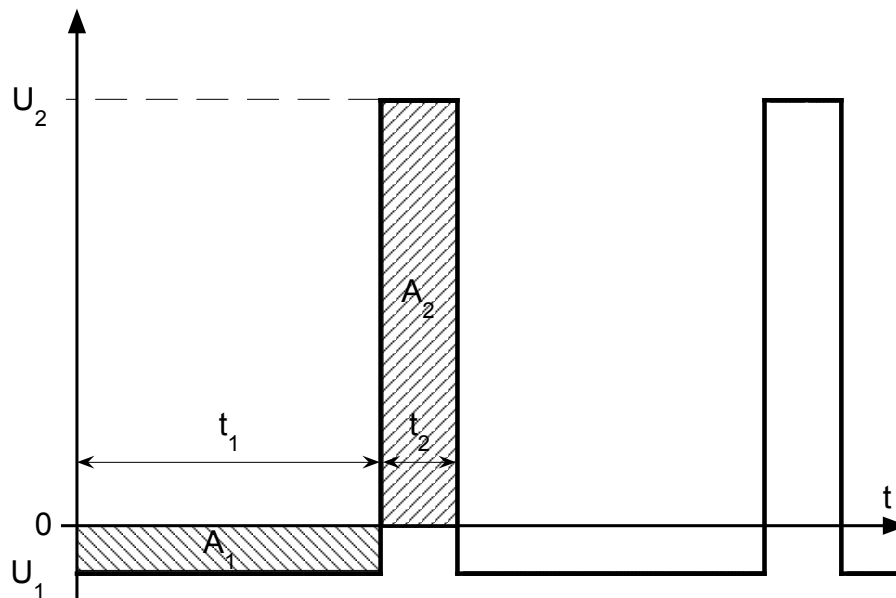


Abbildung 3.10: Spannungsverlauf mit alternierenden Rechteckpulsen

### 3.2.5 Voruntersuchungen an Plattenelektroden

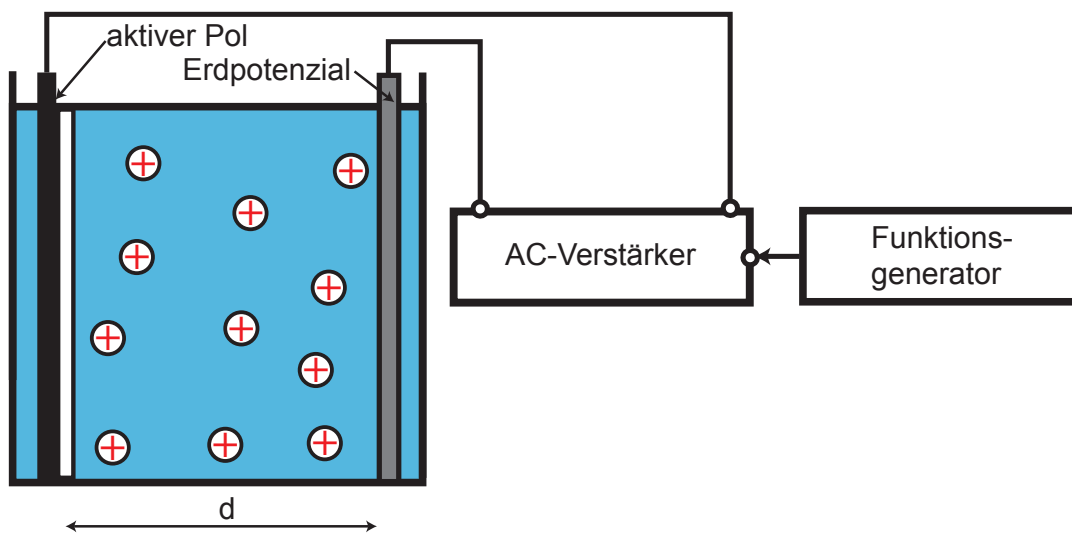
Die Elektrophorese ist ein Verfahren, bei dem sehr viele unterschiedliche Variationsparameter existieren. Einen bedeutenden Parameter stellt die Geometrie der Elektroden dar, da dadurch Einfluss auf die elektrischen Felder genommen wird. Die parallele Anordnung von Plattenelektroden stellt die einfachste Möglichkeit zur Ausbildung von uniformen elektrischen Feldern dar. Wegen der Einfachheit und der geringen Fehleranfälligkeit sind die Plattenelektroden für die Voruntersuchungen prädestiniert. Das





**Abbildung 3.11:** Spannungsverlauf mit inversen alternierenden Rechteckpulsen

Versuchsschema ist in Abbildung 3.12 gezeigt. Für die Voruntersuchungen wurden zwei Plattenelektroden im Abstand  $d$  in der Suspension positioniert. Die mit der Suspension in Kontakt stehende Fläche der Elektroden betrug  $4 \times 4$  cm. An die Elektroden wurden sowohl Gleichspannung als auch alternierende Spannungspulse angelegt. Die unterschiedlichen Spannungspulse wurden bereits im Kapitel 3.2.4 erläutert.



**Abbildung 3.12:** Allgemeines Schema des Versuchsaufbaus zu Voruntersuchungen an plattenförmigen Elektroden

### 3.2.5.1 Voruntersuchungen an Plattenelektroden mit OX50-Suspensionen

Für die Herstellung der Suspension wurde SiO<sub>2</sub>-Pulver (OX50) von Evonik Degussa GmbH mit einem d50-Wert von 40 nm verwendet. Die BET-Oberfläche betrug laut Hersteller 50 m<sup>2</sup>/g. Für die Suspension wurde, außer dem OX50-Pulver, deionisiertes Wasser und Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) verwendet. Die OX50-Suspensionen wurden auf die gleiche Weise wie die SM8-Suspension (vergleiche Kapitel 3.2.2) dispergiert. Für die Voruntersuchungen wurden zwei OX50-Suspensionen mit unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt. Die Herstellungsmethoden und die Bestandteile beider Suspensionen unterschieden sich nicht, jedoch die eingewogene Menge an Pulver. Die erste Suspension hatte einen Füllgrad von 40 Gew.-%, einen pH-Wert von 12,2 und die Leitfähigkeit von 3,35 mS/cm. Die zweite Suspension hatte lediglich einen Füllgrad von 15 Gew.-%, einen pH-Wert von 12. Die Zugabe von TMAH wurde abhängig von der Pulvermenge dosiert. Entsprechend war die Dosierung für die Suspension mit 15 Gew.-% Füllgrad geringer als für die Suspension mit 40 Gew.-%, wodurch die geringere Leitfähigkeit mit 1,8 mS/cm zu erklären ist.

Für die Suspension mit 40 Gew.-% Füllgrad wurden folgende Parameter untersucht: Als Spannung wurde der Verlauf mit Dreieckspulsen angelegt. Das Spannungsverhältnis  $U_2/U_1$  und das Zeitverhältnis  $t_1/t_2$  betragen jeweils 3. Vier unterschiedliche Spannungspaare wurden untersucht: 10/-30 V, 20/-60V, 30/-90V und 60/-180V. Bei allen Spannungspaaren wurden die Pulse mit 50 Hz wiederholt. Lediglich für das Spannungspaar 20/-60V wurde die Frequenz auf 20 Hz herabgesenkt. Die Dauer der angelegten Spannung betrug zwischen 5 und 10 min. Die beiden Plattenelektroden wurden aus Edelstahl hergestellt. Für die Suspension mit 15 Gew.-% Füllgrad wurden für jeden Versuch zwei Edelstahlelektroden im Abstand von 18 mm positioniert. Um die Abscheidefähigkeit der Suspension zu überprüfen, wurde zunächst ein Versuch mit 20 V Gleichspannung und 4 min Dauer durchgeführt. Die Versuche mit den ausbalancierten Dreieckspulsen fanden bei einem Verhältnis von  $U_2/U_1 = 4$  und  $t_1/t_2$  ebenfalls 4 statt. Die angelegten Spannungspulse wurden mit den Frequenzen von 10, 50 und 100 Hz 20 min lang wiederholt. Die Rechteckpulse wurden mit ausbalancierten Flächenverhältnissen aber auch ohne ausbalancierte Verhältnisse benutzt. Bei ausbalancierten Pulsflächen betrug das Spannungsverhältnis  $U_2/U_1$  und das Zeitverhältnis  $t_1/t_2$  jeweils 4, bei der Frequenz von 50 Hz und einer Versuchsdauer von 10 min. Die hierfür benötigte Spannungshöhe betrug einmal 7,6/-30,4 V und einmal 94,5/-378 V .

Für die unausbalancierten Rechteckpulsflächen blieb das Verhältnis der Zeiten  $t_1/t_2$  konstant bei 4 und die Frequenz konstant bei 50 Hz. Die Spannung wurde jeweils an das gewünschte Verhältnis angepasst, wobei die negative Spannung ( $U_2$ ) mit 34,4 V konstant gehalten wurde und die positive Spannung ( $U_1$ ) jeweils angepasst wurde. Für

das Spannungsverhältnis  $U_2/U_1 = 4,5$  ergibt sich das Spannungspaar von 7,6/-34,4 V, für das Verhältnis  $U_2/U_1 = 6$  das Spannungspaar von 5,73/-34,4 V und für das Verhältnis  $U_2/U_1 = 9$  das Spannungspaar von 3,82/-34,4 V. Der Versuch mit dem Spannungsverhältnis 6 dauerte 5 min an, die Versuche mit dem Spannungsverhältnis 4,5 und 9 dauerten jeweils 10 min an.

### 3.2.5.2 Voruntersuchungen an Plattenelektroden mit CR10-Suspensionen

Die Suspension, die mit dem CR10-Pulver hergestellt wurde, entsprach bis auf das Pulver der SM8-Suspension. Das hinzugefügte Dispergierhilfsmittel und die Dispergierschritte entsprachen denen der SM8-Suspension, die bereits im Kapitel 3.2.2 beschrieben wurden. Das CR10-Pulver wurde ebenfalls wie das SM8-Pulver von Baikowski hergestellt. Die Reinheit des Pulvers betrug 99,99 %. Es bestand zu 95 Gew.-% aus der  $\alpha$ - und 5 Gew.-% aus der  $\delta$ -Phase. Die BET-Oberfläche betrug hier 8 m<sup>2</sup>/g. Der pH-Wert der Suspension betrug 6,9, die Leitfähigkeit 48  $\mu$ S/cm.

Wenn man sich die Art der verwendeten Spannung betrachtet, so lassen sich die Experimente in vier unterschiedliche Versuchsreihen unterteilen. Als erstes wurde die CR10-Suspension mit Gleichspannung, dann mit Dreieckspannung, einmal mit sinusförmiger Spannung und zuletzt mit alternierenden Rechteckpulsen abgeschlossen.

Für die Versuche mit der Gleichspannung wurden alle Parameter bis auf die Spannung konstant gehalten. D. h. es wurden Graphitfolien als Elektroden benutzt, die im Abstand  $d=18$  mm positioniert wurden. Jeder Versuch dauerte 5 min. Der Potenzialunterschied beim ersten Versuch betrug 25 V, für jeden weiteren Versuch wurde die Spannung im Vergleich zum vorherigen Versuch verdoppelt. Weitere untersuchten Spannungen sind also: 50 V, 100 V und 200 V.

Der Einfluss der Dreieckspannung auf die Blasenunterdrückung und das Abscheideergebnis wurde anhand zweier Experimente untersucht. Für beide Versuche wurden bis auf die Spannung die gleichen Versuchsparameter benutzt. Die Abscheidungen wurde zwischen zwei Graphitfolien durchgeführt, die 18 mm von einander entfernt positioniert wurden. Sowohl das Spannungsverhältnis  $U_2/U_1$  als auch das Verhältnis der Zeiten  $t_1/t_2$  war gleich vier. Die Wechselfrequenz betrug 50 Hz, die Versuchsdauer 20 min. Das eine Spannungspaar war 40/-160 V und das andere 80/-320 V.

Die Versuche mit der Rechteckspannung lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Für die erste Kategorie wurden ausbalancierten Pulsflächen eingesetzt und für die zweite Kategorie die unausbalancierten Pulse. Alle ausbalancierten Abscheidungen wurden

bei der Frequenz 50 Hz und mit Elektroden aus Graphitfolie durchgeführt. Wegen der Übersichtlichkeit sind die sich unterscheidenden Parameter in der Tabelle 3.3 zusammengefasst.

**Tabelle 3.3:** Sich unterscheidende Parameter für die Anwendung ausbalancierter alternierender Rechteckpulse in CR10-Suspension auf Plattenelektroden

Elektrodenabstand (mm)	$U_1 / U_2$ (V)	$U_2 / U_1$	$t_1 / t_2$	$t_{\text{gesamt}}$	Frequenz (Hz)
18	38,2/-343,8	9	9	5	20
18	3,85/-34,65	9	9	10	50
18	9,5/-38	4	4	10	50
18	18,95/-75,8	4	4	10	50
9	94,75/-379	4	4	1	50

In die zweite Kategorie werden alle Versuche mit CR10-Suspension eingeordnet, für die nicht ausbalancierte alternierende Rechteckspannung benutzt wurde. Alle diese Versuche haben eins gemeinsam: das Verhältnis  $t_1/t_2$  wurde konstant bei 4 gehalten und sie wurden bei gleicher Frequenz von 50 Hz durchgeführt. Alle anderen Parameter sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

**Tabelle 3.4:** Sich unterscheidende Parameter für die Anwendung unausbalancierter alternierender Rechteckpulse in CR10-Suspension auf Plattenelektroden

Elektrodenwerkstoff	Elektrodenabstand	$U_1 / U_2$ (V)	$U_2 / U_1$	$t_{\text{gesamt}}$
Graphit	18 mm	3,85/-34,65	9	10
Edelstahl	18 mm	3,85/-34,65	9	10
Kupfer	18 mm	3,85/-34,65	9	10
Platin	18 mm	3,85/-34,65	9	10
Graphit	18 mm	7,63/-38,15	5	10
Graphit	37 mm	7,55/-67,95	9	20

Zur Prüfung der sinusförmigen Spannungsform wurde lediglich ein Versuch gemacht. Dazu wurden zwei Elektroden aus Graphitfolie im Abstand von 18 mm positioniert. Die Amplitude der Sinusspannung war 50 V groß, die Frequenz 50 Hz und die Versuchsdauer 5 min.

### 3.2.5.3 Voruntersuchungen an Plattenelektroden mit SM8-Suspensionen

Auf die Suspension mit SM8-Pulver wurde bereits ausführlich im Kapitel 3.2.1 und 3.2.2 eingegangen.

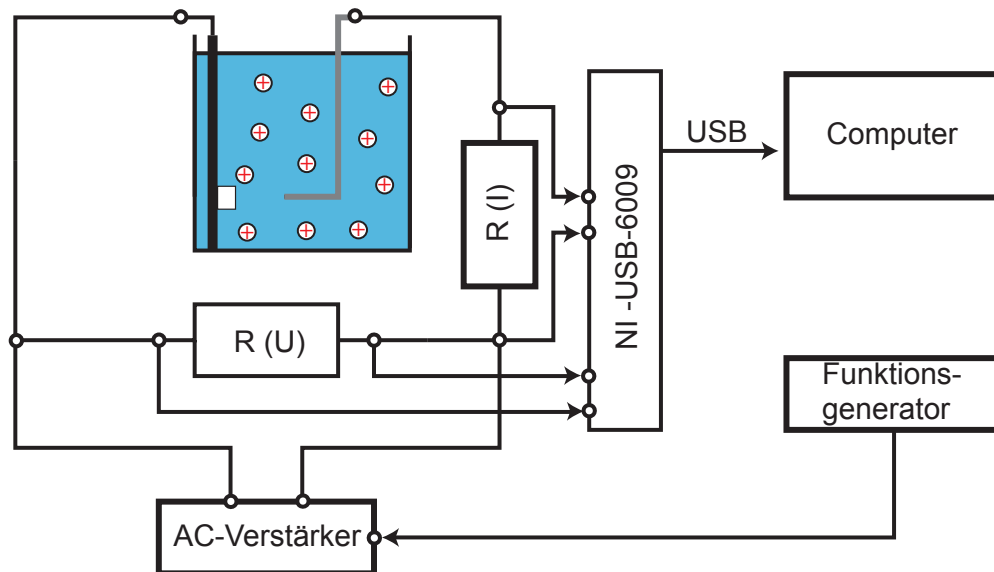
Die Gemeinsamkeit all dieser Versuche ist der Elektrodenabstand von 18 mm, die alternierenden Spannungspulse mit Rechteckform und das Zeitenverhältnis  $t_1/t_2$  von 4. Alle anderen Parameter sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Zu den Versuchen mit zwei unterschiedlichen Elektrodenwerkstoffen muss eine Anmerkung bezüglich der Polarität gemacht werden. Im Falle der Elektrode aus Edelstahl und Graphit wurde an die Graphitelektrode das alternierende Potenzial und an die Edelstahlelektrode das Erdpotential angelegt. Im Falle der Dialysemembran wurde mit dieser eine Edelstahlelektrode bedeckt, die Gegenelektrode, ebenfalls aus Edelstahl, blieb frei. In diesem Versuch wurde der Pol mit dem alternierende Potenzial an die mit Dialysemembran bedeckte Elektrode angeschlossen und an die freie das Erdpotential.

**Tabelle 3.5:** Sich unterscheidende Parameter für die Anwendung unausbalancierter alternierender Rechteckpulse in SM8-Suspension auf Plattenelektroden

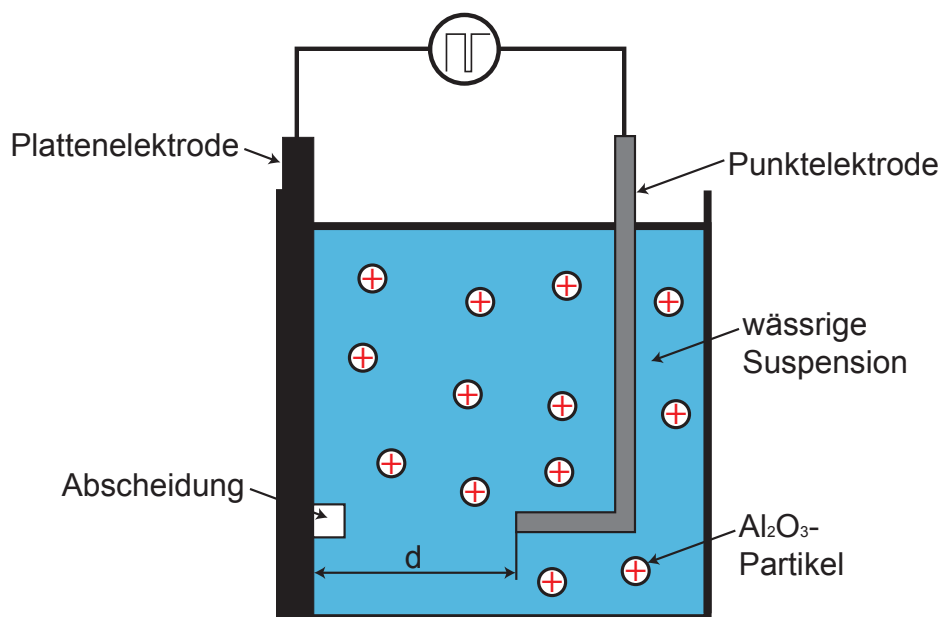
Elektrodenwerkstoff	$U_1 / U_2$ (V)	$U_2 / U_1$	$t_{\text{gesamt}}$	Frequenz (Hz)
Graphit	49,4/-197,6	4	20	50
Graphit	7,6/-34,2	4,5	10	50
Graphit	5,72/-34,32	6	20	50
Graphit	3,84/-34,56	9	10	50
Graphit	3,84/-34,56	9	20	100
Graphit	3,84/-34,56	9	20	150
Graphit / V2A	3,84/-34,56	9	20	150
Dialysemembran / V2A	3,84/-34,56	9	20	150

### 3.2.6 Versuchsaufbau zum Abscheiden mikroskaliger Grünkörper

Das Schema des Versuchsaufbaus, der zur Herstellung mikroskaliger Abscheidungen genutzt wurde, ist in Abbildung 3.13 gezeigt. Die detaillierte Darstellung der EPD-Kammer ist weiter unten in Abbildung 3.14 zu finden. Wie die vorangegangene Versuchsbeschreibung der Untersuchungen von Blasenbildung an punktförmigen Elektroden in wässrigen Lösungen vermuten lässt, handelt es sich bei der verwendeten SM8-Suspension ebenfalls um wässrige  $Al_2O_3$ -Suspension. Details zum verwendeten Pul-



**Abbildung 3.13:** Allgemeines Schema des Versuchsaufbau zur Herstellung punktförmiger Grünkörper



**Abbildung 3.14:** Detaildarstellung der EPD-Zelle aus Abbildung 3.13

ver und zur Herstellung der Suspension sind in den Kapiteln 3.2.2 und 3.2.1 gegeben. Das Pulver wurde nach dem Anlegen der Spannung (siehe Kapitel 3.2.4) auf der Plattenelektrode abgeschieden. Als Punktelektroden kamen Elektroden mit Durchmesser von 500  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$  zum Einsatz. Da in Abhängigkeit von der genutzten Punktelektrode auch Anpassungen an den Plattenelektroden vorgenommen werden mussten, werden die detaillierte Versuchsaufbauten in den Unterkapiteln dargestellt. Die Punktelektrode wurde mittels eines 6-Achsen-Roboters (Fanuc Robot LR Mate 200iB, Steuerung: System R-J3iB Mate) in die Suspension getaucht und im einge-

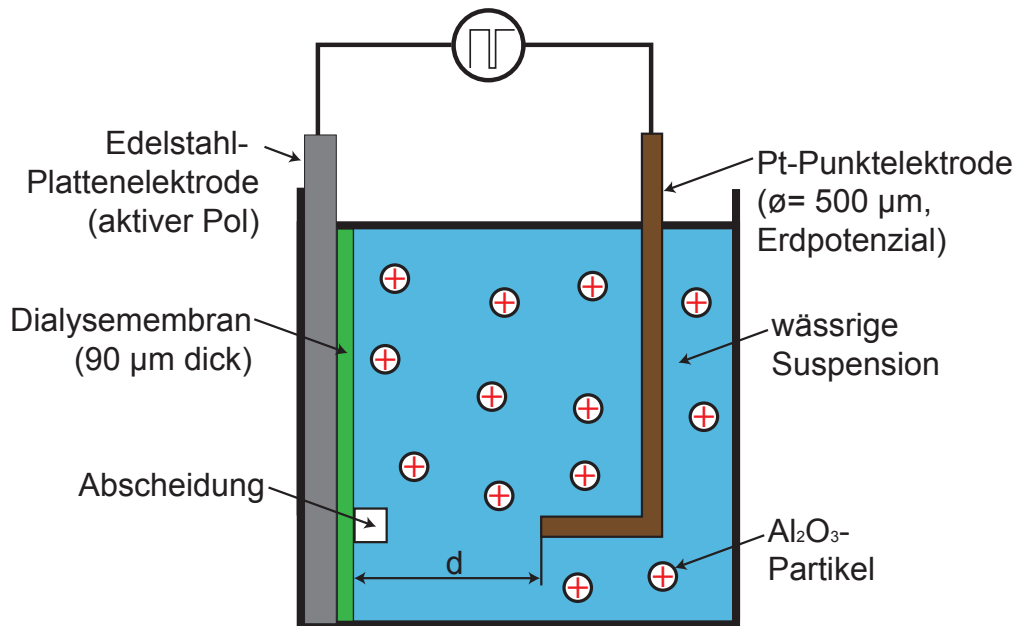
stellten Abstand  $d$  zur Plattenelektrode positioniert. Nach entsprechend eingestellten Zeiten zwischen 7 min und 15 s wurde die Punktelektrode wieder aus der Suspension herausgenommen. Um die Abscheidung nicht zu beschädigen wurde die Punktelektrode zunächst von der Plattenelektrode hinweg und anschließend nach oben bewegt. Der größte untersuchte Abstand  $d$  lag bei 700  $\mu\text{m}$ , der kleinste bei 50  $\mu\text{m}$ . Zur Kontrolle und zur Erlangung weiterer Erkenntnisse wurde für jeden Versuch die Spannung und die Stromstärke protokolliert. Die Erfassung der Messdaten ist in Abbildung 3.13 skizziert, auf den genauen Aufbau wurde bereits im Kapitel 3.1 eingegangen.

### 3.2.6.1 Verwendung von 500 $\mu\text{m}$ -Punktelektroden

Das Abscheiden mit der 500  $\mu\text{m}$ -Elektrode fand bei unterschiedlichen Parametern statt. Um ein Gefühl für den Abscheideprozess zu bekommen, wurden zunächst systematische Untersuchungen mit drei Abständen  $d$ , drei Spannungspaaren  $U_1/U_2$  und drei Abscheidezeiten  $t_{\text{ges}}$  durchgeführt. Die Abscheidezeit betrug 7 min, 4 min und 1 min. Die Spannungspaare hatten die Größe von 15,4/-138,6 V, 7,7/-69,3 V und 3,8/-34,2 V. Die benutzten Rechteckpulse wurden mit 150 Hz, bei dem Zeitenverhältnis  $t_1/t_2$  gleich vier und dem Spannungsverhältnis  $U_2/U_1$  gleich 9 wiederholt und sind bereits in Abbildung 3.10 vorgestellt worden. Die drei verwendeten Abstände  $d$  zwischen der Punktelektrode und der Dialysemembran von 700  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$  wurden mit Fühlerlehren eingestellt. Die Abscheidung selbst fand auf der Dialysemembran statt, welche auf der Edelstahlelektrode platziert (Abbildung 3.15) wurde. Damit keine Agglomerate die Elektrophorese störten, wurde die Suspension für alle Versuche mit der punktförmigen 500  $\mu\text{m}$ -Elektrode unmittelbar vor dem Abscheiden mit dem Sieb mit 15  $\mu\text{m}$  Maschenweite gefiltert.

Anhand der zuletzt beschriebenen Versuchsreihe wurde weiter die Auswirkung der Frequenz untersucht. Diese Untersuchung fand statt bei 150 Hz, 300 Hz und 450 Hz. Zusätzlich zu der Frequenz wurden zwei verschiedene Abstände von 100  $\mu\text{m}$  und 200  $\mu\text{m}$  überprüft. Alle anderen Parameter wurden konstant gehalten. Diese lauten  $U_1/U_2 = 3,8/-34,2$  V,  $U_2/U_1 = 9$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $t_{\text{ges}} = 1$  min.

Einige weitere Versuche wurden bei 450 Hz durchgeführt. Die Zeit  $t_{\text{ges}}$  wurde mit 1 min konstant gehalten, das Verhältnis  $U_2/U_1$  war 9 und das Verhältnis der Zeiten  $t_1/t_2$  war 4. Die anderen Parameter wie der Werkstoff der Flächenelektrode sind wegen der Übersichtlichkeit in der Tabelle 3.6 zusammengefasst.



**Abbildung 3.15:** Versuchsaufbau zur Herstellung punktförmiger Grünkörper unter Verwendung der 500 µm-Elektrode

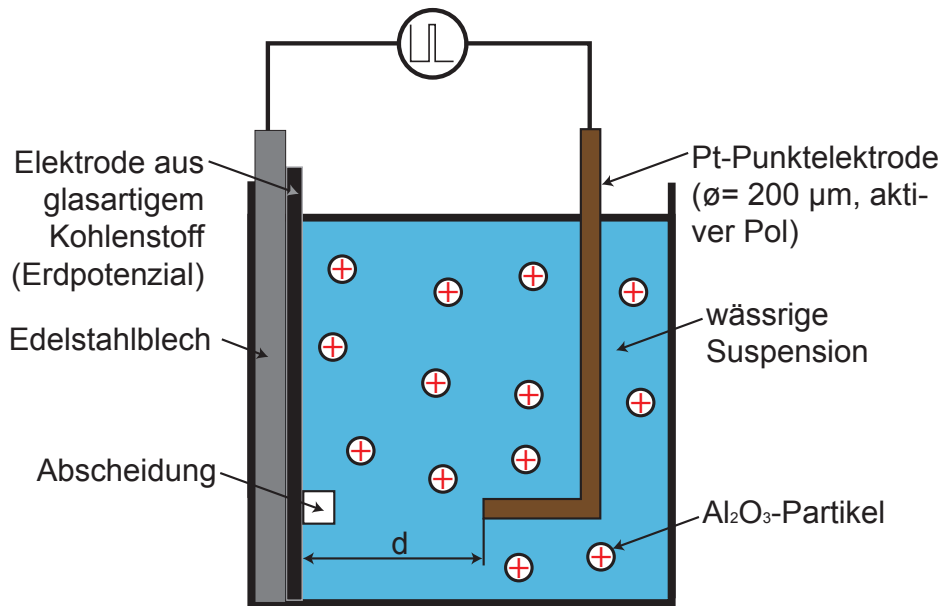
**Tabelle 3.6:** Sich unterscheidende Parameter für die Anwendung ausbalancierter alternierender Rechteckpulse in CR10-Suspension auf Plattenelektroden

Frequenz	Abstand	Abscheidesubstrat	$U_1 / U_2$
450 Hz	150 µm	Dialysemembran	3,8/-34,2 V
450 Hz	200 µm	Graphitfolie	3,8/-34,2 V
450 Hz	100 µm	Graphitfolie	3,8/-34,2 V
450 Hz	200 µm	Graphitfolie	1,9/-17,1 V

### 3.2.6.2 Verwendung von 200 µm-Punktelektroden

Das Abscheideverhalten mit Hilfe der 200 µm-Punktelektrode wurde, wie auch bei Elektrode mit 500 µm, anhand der SM8-Suspension untersucht. Im Gegensatz dazu wurde jedoch die Dialysemembran bzw. die Graphitfolie durch die Plattenelektrode aus glasartigem Kohlenstoff (Details siehe Kapitel 3.2.3) ersetzt. Das Löten dieses Materials ist nicht möglich, und auch die mechanische Bearbeitung ist wegen der Sprödigkeit des Werkstoffs und der geringen Dicke (1 mm) der Elektrode ausgeschlossen. Die Zuleitung wurde daher zunächst von der Spannungsquelle mit der Edelstahlplatte (Dicke = 1 mm) kontaktiert (siehe Abbildung 3.16) und anschließend darauf die Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff platziert. Im Gegensatz zu den Versuchen mit 500 µm-Elektrode wurden die Elektroden umgepolt. An die Plattenelektrode wurde das

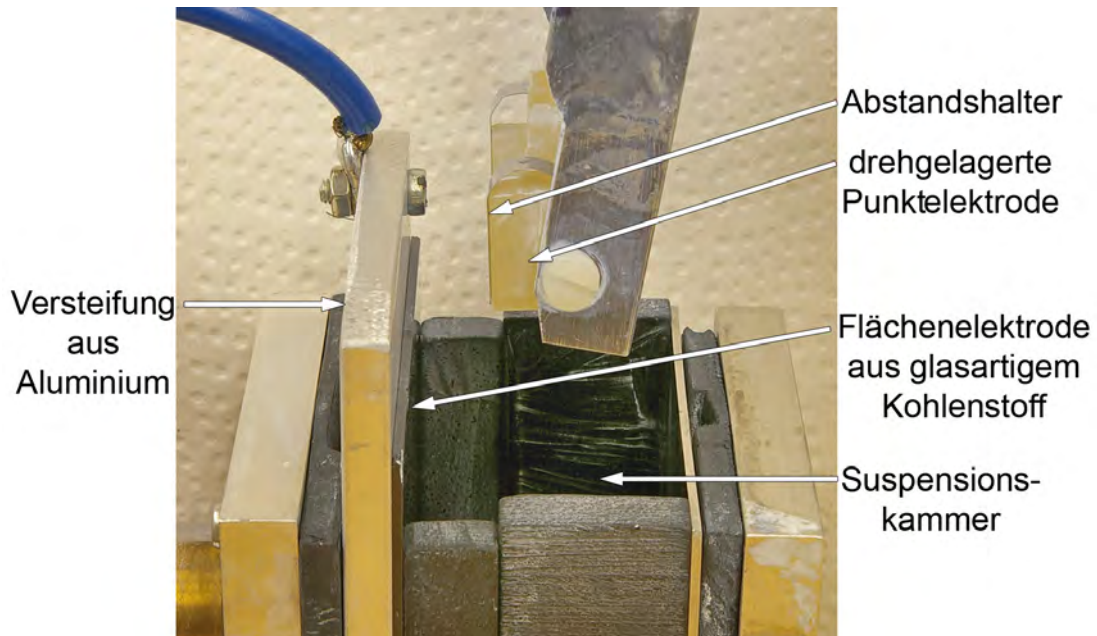




**Abbildung 3.16:** Versuchsaufbau zur Herstellung punktförmiger Grünkörper unter Verwendung der 200 µm-Elektrode

Erdpotenzial angelegt und die Punktelektrode mit dem aktiven Pol des Spannungsverstärkers verbunden. Diese Tatsache erforderte jedoch die Vertauschung der Vorzeichen einzelner Pulse (siehe Abbildung 3.11). Der Einfluss einzelner Parameter wurde nicht systematisch wie im Falle der 500 µm-Elektrode untersucht, sondern nach jedem Versuch anhand des zuvor erzielten Ergebnisses neu gewählt. Die untersuchten Parameter lassen sich anhand des Abstandes in zwei Versuchsreihen unterteilen. Die erste Versuchsreihe wurde bei 100 µm Abstand und die zweite bei 50 µm durchgeführt. In beiden Reihen blieb das Verhältnis  $t_1/t_2$  gleich 4. Als Spannung wurden folgende Paare  $U_2/U_1$  untersucht: -1,14/10,26 V, -1,52/13,68 V, -1,9/11,4 V, -1,9/13,3 V, -1,9/17,1 V und -3,04/13,3 V. Die gewählten Frequenzen waren: 300 Hz, 375 Hz, 450 Hz, 500 Hz und 600 Hz. Die untersuchten Zeiten waren: 60 s, 30 s und 15 s. Für die zweite Reihe der Experimente, die beim 50 µm Abstand durchgeführt wurde, wurden zwei Spannungspaare und zwei Frequenzen geprüft. Die Zeit wurde mit 15 s für alle Versuche konstant gehalten. Die Spannungspaare  $U_2/U_1$  waren -1,14/7,98 V und -1,9/13,3 V. Die untersuchten Frequenzen betragen 375 Hz und 450 Hz.

An einem leicht veränderten Versuchsaufbau (Abbildung 3.17) wurden Untersuchungen zum Abscheideverhalten als Funktion der angelegten Pulsfrequenz durchgeführt. Das Herstellen einer linienförmigen Abscheidung wurde ebenfalls mit dem geänderten Aufbau vollzogen. Die Änderungen beziehen sich auf die Edelstahlplatte, die durch eine dickere (5 mm) und dadurch steifere Aluminiumplatte ersetzt wurde. Da die Plattelektrode aus dem glasartigen Kohlenstoff auf der Rückseite lediglich geläppt ist



**Abbildung 3.17:** Versuchsaufbau mit Aluminiumversteifung zur Herstellung punktförmiger Grünkörper bei Verwendung der 200  $\mu\text{m}$ -Elektrode

und nicht poliert, wurde bei jedem Versuch die Rückseite der Elektrode zusätzlich mit Silberpaste für einen besseren elektrischen Kontakt bestrichen. Die Suspension wurde mit einem feineren Filter mit 6  $\mu\text{m}$ -Maschenweite, anstatt mit 15  $\mu\text{m}$  gesiebt. Zur Bestimmung der Frequenzabhängigkeit wurden jeweils drei Grünkörper bei 300 Hz, 375 Hz, 450 Hz, 500 Hz und 600 Hz abgeschieden und deren Durchmesser an verschiedenen Stellen vermessen und daraus die Mittelwerte bestimmt und aufgetragen. Alle anderen Parameter wurden, wie nachfolgend aufgeführt, konstant gehalten:  $d = 100 \mu\text{m}$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $U_1/U_2 = -1,9/13,3 \text{ V}$ ,  $t = 15 \text{ s}$ . Für die Linienabscheidung wurden die gleichen Parameter benutzt bis auf die Frequenz von 375 Hz und der Führungsgeschwindigkeit der Punktelektrode von 1 mm innerhalb von 75 s. Die Bewegung der Elektrode erfolgte dabei von unten nach oben entgegen der Gravitationskraft.

### 3.2.6.3 Verwendung von 100 $\mu\text{m}$ -Punktelektroden

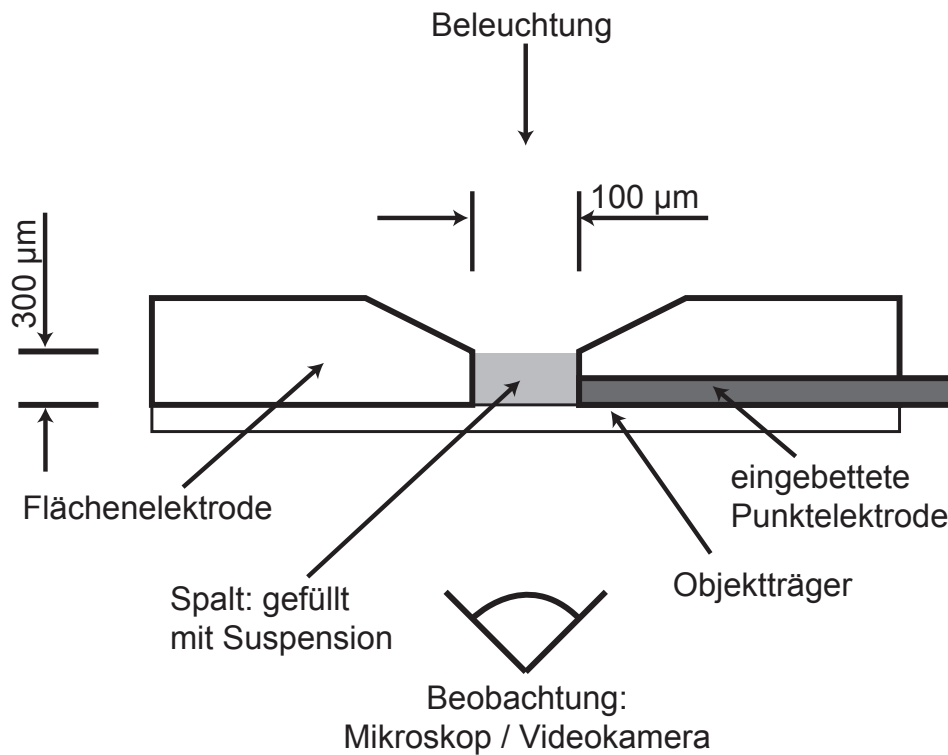
Das Abscheiden mit 100  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode fand am ähnlichen Versuchsaufbau statt, wie das bei der 200  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode bereits der Fall war. Im einzelnen bedeutet dies, dass hier die 100  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode und die Flächenelektrode aus dem glasartigen Kohlenstoff benutzt wurde. Für die Versteifung wurden, wie bei Untersuchungen mit 200  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode auch, sowohl die Edelstahlplatte (Abbildung 3.16) als auch die 5 mm dicke Aluminiumplatte mit Silberpaste (Abbildung 3.17) verwendet. Der aktive Pol des Spannungsverstärkers wurde mit der Punktelektrode kontaktiert und das

Erdpotenzial wurde an die Plattenelektrode gelegt. Die verwendete Pulsart ist in Abbildung 3.11 gezeigt.

Die Distanz zwischen der Platten- und der Punktelektrode wurde in drei Schritten verändert:  $d = 100 \mu\text{m}$ ,  $50 \mu\text{m}$  und  $30 \mu\text{m}$ . Die Auswirkung der Zeit, während der die Spannungspulse angelegt wurden, wurden ebenfalls in drei Stufen 15 s, 30 s und 60 s untersucht. Das Verhältnis der Zeiten  $t_1$  zu  $t_2$  blieb für alle Versuche bei 4. Die Mehrzahl der applizierten Pulsfolgen hatte als Frequenz 450 Hz, bis auf eine Ausnahme, bei der 375 Hz benutzt wurden. Das Spektrum der untersuchten Spannungspaare ist sehr vielfältig, welche nachfolgend aufgelistet werden, wobei das Verhältnis  $U_2/U_1$  jeweils in Klammern dahinter angegeben ist:  $-0,76/2,66 \text{ V}$  (3,5),  $-1,14/5,7 \text{ V}$  (5),  $-1,14/7,98 \text{ V}$  (7),  $-1,52/5,7 \text{ V}$  (3,75),  $-1,9/13,3 \text{ V}$  (7),  $-2,28/9,5 \text{ V}$  (4,17),  $-2,66/18,62 \text{ V}$  (7),  $-3,04/17,1 \text{ V}$  (5,63),  $-3,8/13,3 \text{ V}$  (3,5),  $-3,8/26,6 \text{ V}$  (7).

### 3.3 Strömungsverhalten der Suspension zwischen Platten- und Punktelektrode

In den Kapiteln 3.2.6.2 und 3.2.6.3 wurde bereits der verwendete Abstand zwischen der Punkt- und der Plattenelektrode mit Werten  $\leq 100 \mu\text{m}$  angegeben. Mit den entsprechenden Spannungen ergeben sich elektrische Felder von mehreren Hundert kV/m. Diese Werte übersteigen die in der Elektrophorese übrigen Werte um Faktor 1000 und mehr. Solch hohe Felder sind in der Lage starke Strömungen oder Turbulenzen in der Suspension zu verursachen und somit maßgeblich Einfluss auf das Abscheideergebnis zu nehmen. Es ist deshalb von großem Interesse, die Strömung in einem Experiment zu untersuchen. Dazu wurde der in Abbildung 3.18 gezeigte Versuchsaufbau entwickelt. Hier wurde auf einen Glasobjektträger die Flächenelektrode aus glasartigem Kohlenstoff (es handelt sich hierbei um den gleichen Werkstoff, der auch als Plattenelektrode in Abscheideversuchen verwendet wurde) positioniert. Dieser gegenüber, im Abstand von  $100 \mu\text{m}$ , wurde die eingebettete Punktelektrode aus Platin mit  $200 \mu\text{m}$  Durchmesser angeordnet. Die Flächen der beiden Elektroden wurden auf  $1 \mu\text{m}$  poliert. Durch das Abschrägen der Kanten der Flächenelektrode und der Einbettmasse der Punktelektrode konnte die Höhe des Spaltes auf  $300 \mu\text{m}$  verringert werden. Dies lässt eine bessere Durchleuchtung der Suspension zu. Die Punktelektrode wurde so präpariert, dass knapp die Hälfte von unten wegpoliert wurde (vergleiche Abbildung 3.19) und dadurch die Strömungsebene näher an die Beobachtungsebene und somit in die Schärfebenen (=Objektträger) herangeführt wurde. Als Suspension wurde in den Spalt die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension aus dem Kapitel 3.2 eingefüllt, welche zuvor mit deioni-



**Abbildung 3.18:** Versuchsaufbau zur Untersuchung von Strömungen zwischen einer platten- und einer punktförmigen Elektrode mittels eines Lichtmikroskops und einer Hochgeschwindigkeitskamera



**Abbildung 3.19:** Vorderansicht auf die in Abbildung 3.18 verwendete Punktelektrode

siertem Wasser auf 1 Gew.-% verdünnt wurde und somit eine bessere Durchleuchtung erzielt werden konnte. Die Videoaufnahme- und Spannungsparameter werden später im Kapitel 4.3 genannt.

## 3.4 FEM Modellierung zur Ausbreitung elektrischer Felder

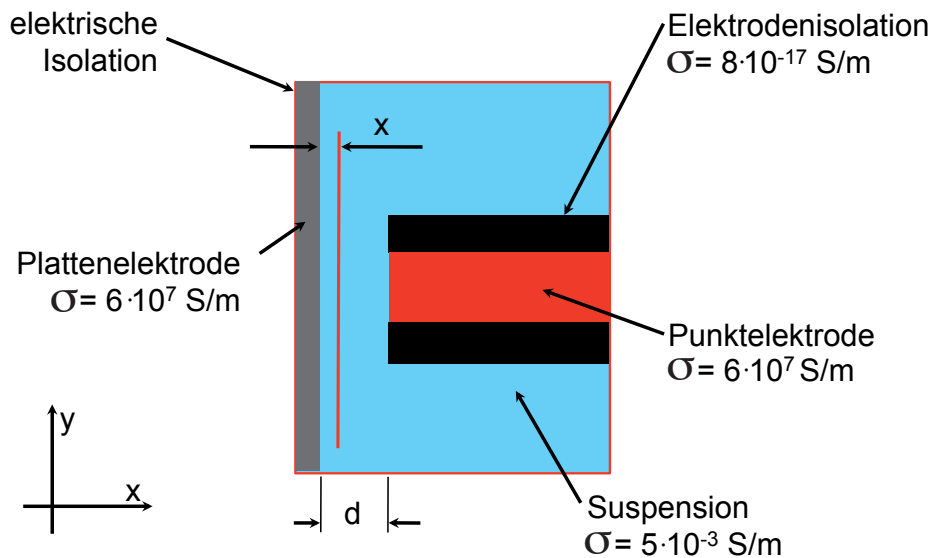
Die Simulation elektrischer Felder wurde mit Hilfe der Software COMSOL Multiphysics durchgeführt. Die zur Simulation benötigten partiellen Differentialgleichungen waren bereits im Kapitel „Elektrostatik leitender Materialien“ hinterlegt. Als Standard-Elementtyp wurde „Lagrange-Quadratisch“ gewählt. Die Hauptleistung der Software war es, die Gleichung

$$-\nabla(\sigma\nabla U) = 0 \quad (3.1)$$

zu lösen, wobei hier schon berücksichtigt wurde, dass  $\vec{E} = -\nabla U$  und  $\vec{J} = \sigma\vec{E}$  ist ( $\vec{J}$ = Stromdichte,  $\sigma$ = elektrische Leitfähigkeit,  $\vec{E}$ = elektrische Feld). Die Vernetzung der Strukturen erfolgte automatisch in zwei Schritten. Der erste Schritt wurde mit der Einstellung „extrem fein“ vernetzt, im zweiten Schritt wurde das „Netz verfeinert“. Die partiellen Differentialgleichungen wurden mit dem linearen Löser „Direkt (UMFPACK)“ gelöst. Für alle Simulationen wurden sowohl gleiche Vernetzungs- als auch Lösungsparameter benutzt. Die definierten Bedingungen sind in Abbildung 3.20 dargestellt. Hier ist die Leitfähigkeit der einzelnen Gebiete definiert. Auf der linken Seite befindet sich die Flächenelektrode mit der Leitfähigkeit von  $6 \cdot 10^7$  S/m und auf der rechten Seite die Punktelektrode mit der gleichen Leitfähigkeit. Dieser Wert für die Leitfähigkeit wurde der Datenbank von COMSOL Multiphysics für das Material Kupfer entnommen. Die Suspension (blau) hat die Leitfähigkeit  $5 \cdot 10^{-3}$  S/m. PVC (Polyvinylchlorid) wird oft als elektrischer Isolator verwendet, daher wurde dessen Leitfähigkeit von  $8 \cdot 10^{-17}$  S/m aus der Literatur für die Polymerisation zur Simulation herangezogen. Der Durchmesser des Elektrodenkerns, der Elektrodenabstand  $d$  und der angelegte Potenzialunterschied wurde verändert und ist bei den Ergebnissen angegeben. Für die Verteilung des elektrischen Feldes wurden sogenannte „Linienscans“ im Abstand  $x$  von der Flächenelektrode durchgeführt. Dieser Abstand wird ebenfalls bei den einzelnen Ergebnissen angegeben.

## 3.5 Transmissionselektronenmikroskopie TEM

Am Ende des Kapitels 2.1.2.2 wurde Shilov [49] zitiert, wonach die Partikelgeschwindigkeit bei der klassischen nichtlinearen Elektrophorese zusätzlich quadratisch von der Partikelgröße abhängt. Demnach müssen sich in einem Grünkörper, welcher bei hohen elektrischen Feldern abgeschieden wurde, im Vergleich zur Ausgangssuspension auch vermehrt größere Partikel zu finden sein. Deshalb wurde sowohl die Ausgangssuspension als auch ein abgeschiedener Grünkörper mittels TEM untersucht. Wegen



**Abbildung 3.20:** Gebietsbedingungen für die Simulation: Leitfähigkeit Kern  $6 \cdot 10^7 \text{ S/m}$ , Leitfähigkeit Suspension  $5 \cdot 10^{-3} \text{ S/m}$ , Leitfähigkeit Polymerisolation  $8 \cdot 10^{-17} \text{ S/m}$ , als Randbedingungen wurde elektrische Isolation verwendet

der geringen Größe der Grünkörper und somit geringen Pulvermenge eignet sich die Methode der Laserbeugung nicht. Zur Untersuchung der Partikelmorphologie, -größe und -verteilung wurde deshalb das Transmissionselektronenmikroskop 2011 der Firma Jeol eingesetzt. Zur Probenpräparation wurde ein Tropfen der Suspension bzw. der Grünkörper in Ethanol gegeben und im Anschluss im Ultraschallbad dispergiert. Ein Tropfen von der Ethanollösung wurde auf einen Träger gegeben und anschließend untersucht.

## 3.6 Rasterelektronenmikroskopie

Die verwendeten Bilder der Rasterelektronenmikroskopie wurden mittels „REM Jeol SEM-7000“ im Sekundärelektronenkontrast bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Arbeitsabstand von 10 mm angefertigt.

# 4 Experimentelle Ergebnisse

## 4.1 Blasenuntersuchung in Wasser

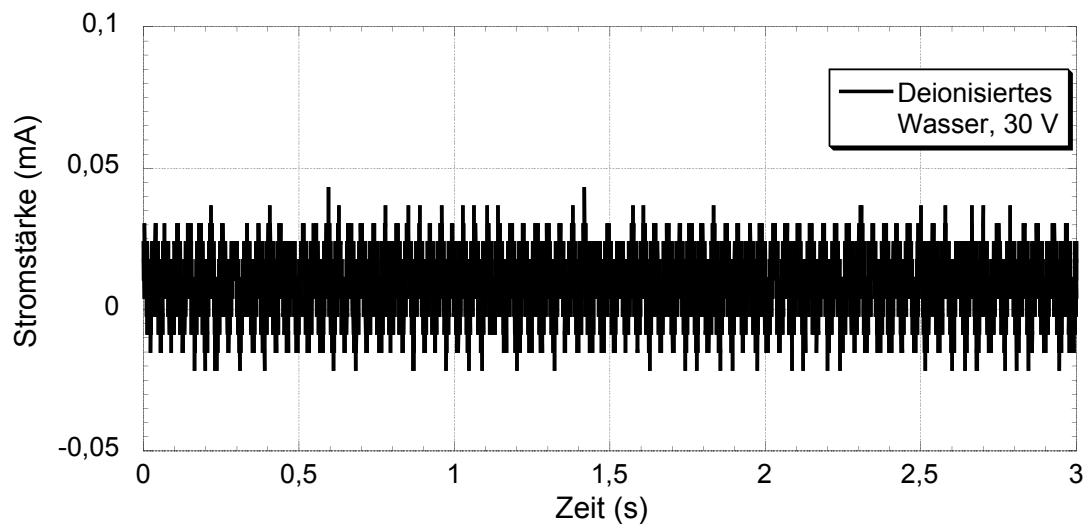
### 4.1.1 Einsatz von Gleichspannung

Der hierfür eingesetzte Versuchsaufbau ist im Kapitel 3.1.1 beschrieben.

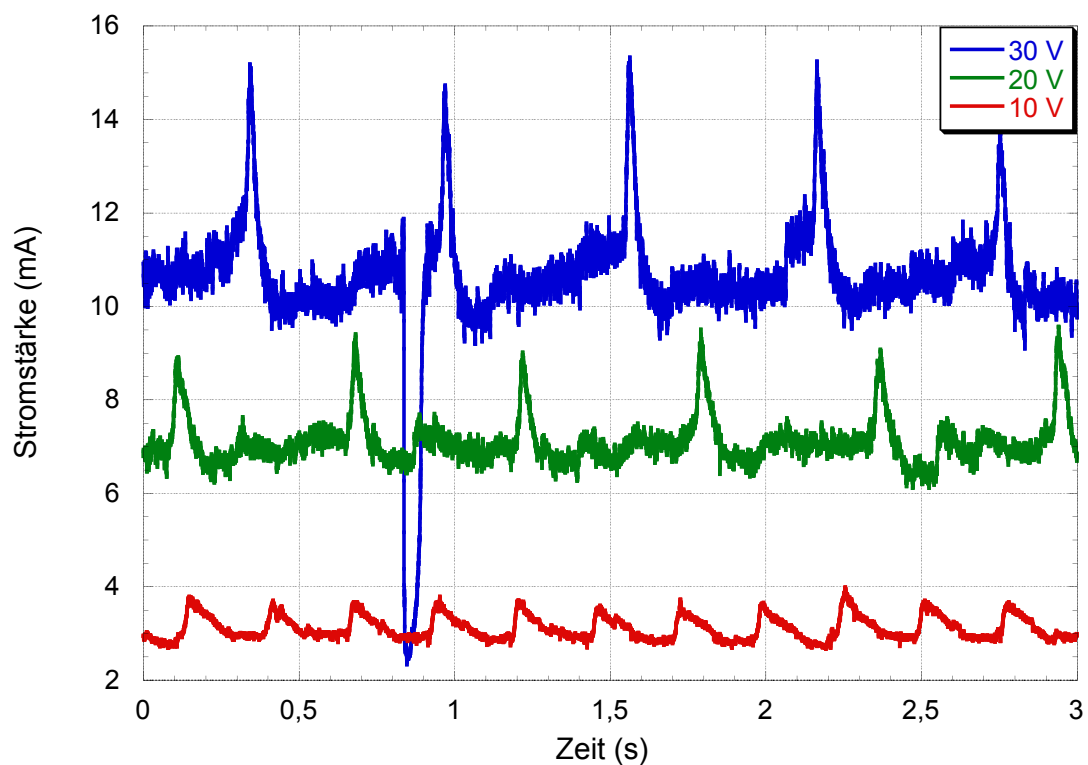
#### 4.1.1.1 Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid

Zuerst wurde Blasenbildung ohne Zusätze nur am deionisierten Wasser (Leitfähigkeit =  $0,9 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) an dem nicht abgeschirmten Elektrodenpaar mit einem Abstand von 3 mm, bei 10 V, 20 V und 30 V untersucht. Bei keiner der angelegten Spannungen konnte die Entstehung von Blasen visuell beobachtet werden. In Abbildung 4.1 ist für die höchste angelegte Spannung von 30 V exemplarisch die gemessene Zeit-Strom-Kurve dargestellt. Hier wurde normalerweise die höchste Strömstärke und somit die stärkste Blasenbildung erwartet. Die gemessene Stromstärke ist sehr klein und zeigt kein alternierendes Verhalten. Das sichtbare Rauschen der Kurve entspricht dem Rauschen der Messkarte. Somit wird die visuelle Beobachtung, dass keine Blasen im deionisierten Wasser entstehen, durch die Messung der Stromstärke untermauert. Auf die Auswirkung der Blasenbildung auf den zeitlichen Verlauf der Stromstärke wird in diesem Kapitel später eingegangen.

Als Nächstes wurde unter sonst gleichen Bedingungen die Lösung aus deionisiertem Wasser und TMAH (Leitfähigkeit =  $20 \text{ mS}/\text{cm}$ ) untersucht. In diesem Fall konnte visuell bei allen angelegten Spannungen periodische Blasenbildung beobachtet werden. Die gemessenen Stromstärke-Zeit-Kurven sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Hier ist bei allen drei Spannungen ein periodisches Auf und Ab der Stromkurven zu erkennen. Das Ansteigen und Abfallen der Stromstärke lässt sich eindeutig mit der Entstehung und dem Wachsen der Blasen an der Elektrodenspitze korrelieren. Der Anstieg der Stromspitzen ist steiler als der Abfall. Zwischen den einzelnen Stromspitzen bildet sich ein einigermaßen konstantes Plateau. Relativ deshalb, weil auch hier gewisse Schwankungen zu erkennen sind. Weil bei Elektrolyse von Wasser Wasserstoff und Sauerstoff entstehen, entstehen auch an beiden Elektroden Gasblasen. Visuell lässt sich beobachten, dass



**Abbildung 4.1:** Verlauf der Stromstärke als Funktion der Zeit im deionisierten Wasser ( $0,9 \mu\text{S}/\text{cm}$ ), gemessen bei  $U = 30 \text{ V}$ , Elektrodenabstand = 3 mm, nicht abgeschirmte Elektrode mit  $\varnothing = 300 \mu\text{m}$



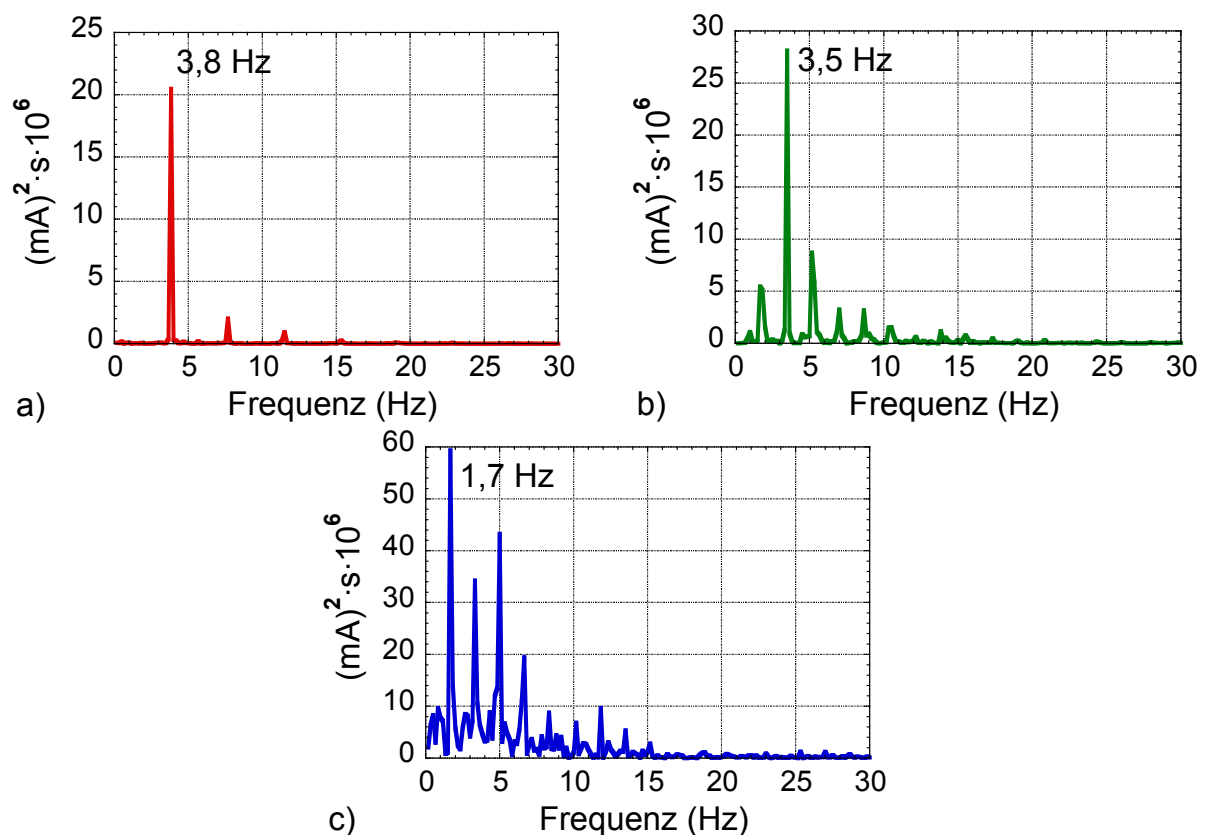
**Abbildung 4.2:** Verlauf der Stromstärke als Funktion der Zeit in deion.  $\text{H}_2\text{O} + \text{TMAH}$  (Leitfähigkeit =  $20 \text{ mS}/\text{cm}$ ), für Spannungen 10 V, 20 V und 30 V, Elektrodenabstand = 3 mm, nicht abgeschirmte Elektrode mit  $\varnothing = 300 \mu\text{m}$



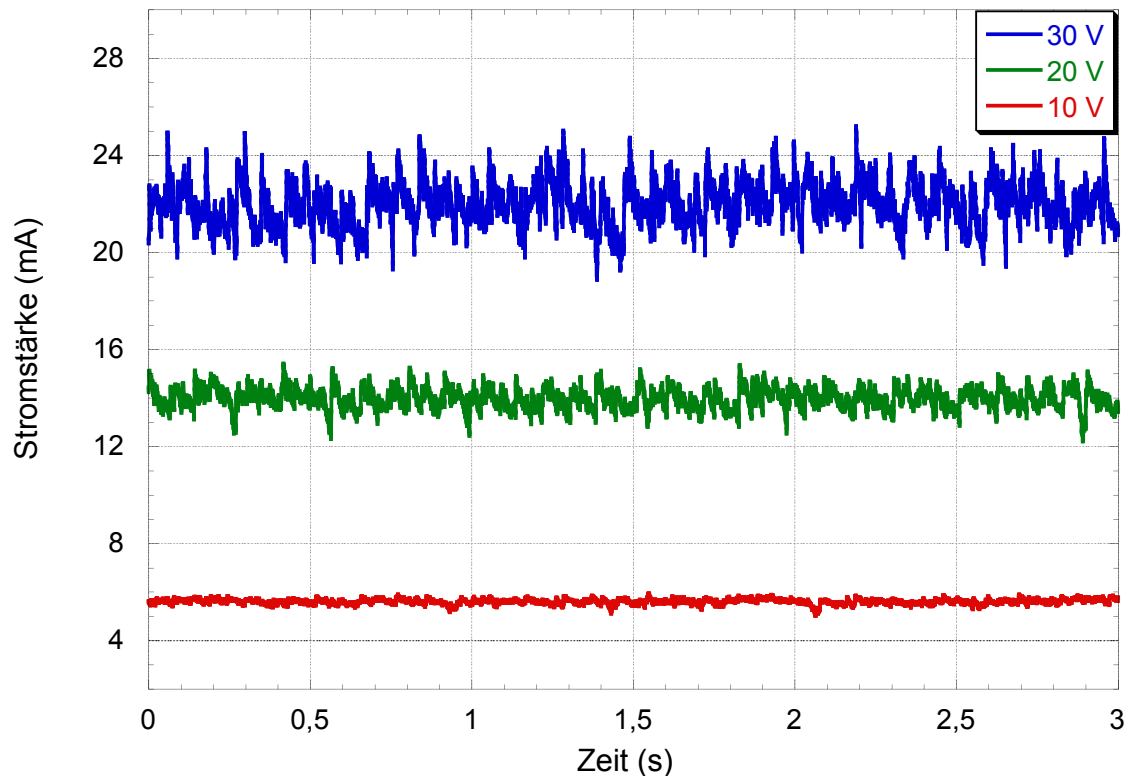
an einer der Elektroden doppelt so große Blasen entstehen wie an der anderen. Die Abreissfrequenz der kleineren Blasen ist in etwa doppelt so hoch, wie die der größeren Blasen. D. h. diese zuvor erwähnten Schwankungen werden von den kleineren der beiden Blasenarten verursacht.

Erwartungsmäßig verhält sich Stromstärke in etwa proportional zu der Spannung. Vergleicht man z. B. die Höhe der Stromspitzen für 10 V und 30 V, dann stellt man fest, dass diese für 30 V höher als solche für 10 V sind. Durch die visuelle Beobachtung lässt sich sagen, dass die Höhe der Stromspitze Rückschlüsse auf die Blasengröße zulässt. Für die in Abbildung 4.2 gezeigten Stromkurven wurde zur Bestimmung der Blasenabreissfrequenz die Fast Fourier Transformation durchgeführt, siehe Abbildung 4.3. Daraus lässt sich entnehmen, dass die Blasenbildungsfrequenz sinkt, wenn man die Spannung anhebt. Weiterhin kann man sehen, dass bei 10 V nur wenige Peaks vorhanden sind. Durch die Erhöhung der Spannung auf 20 V bzw. 30 V sieht man, dass weitere Peaks, links und rechts neben dem Hauptpeak, hinzukommen.

In Abbildung 4.4 sind Strom-Zeit-Kurven dargestellt, die in der Elektrolytlösung bestehend aus deionisiertem Wasser und TMAH und unter Verwendung der abgeschirm-



**Abbildung 4.3:** Fast Fourier Transformation der Stromkurven aus Abbildung 4.2: a) 10 V, b) 20 V und c) 30 V

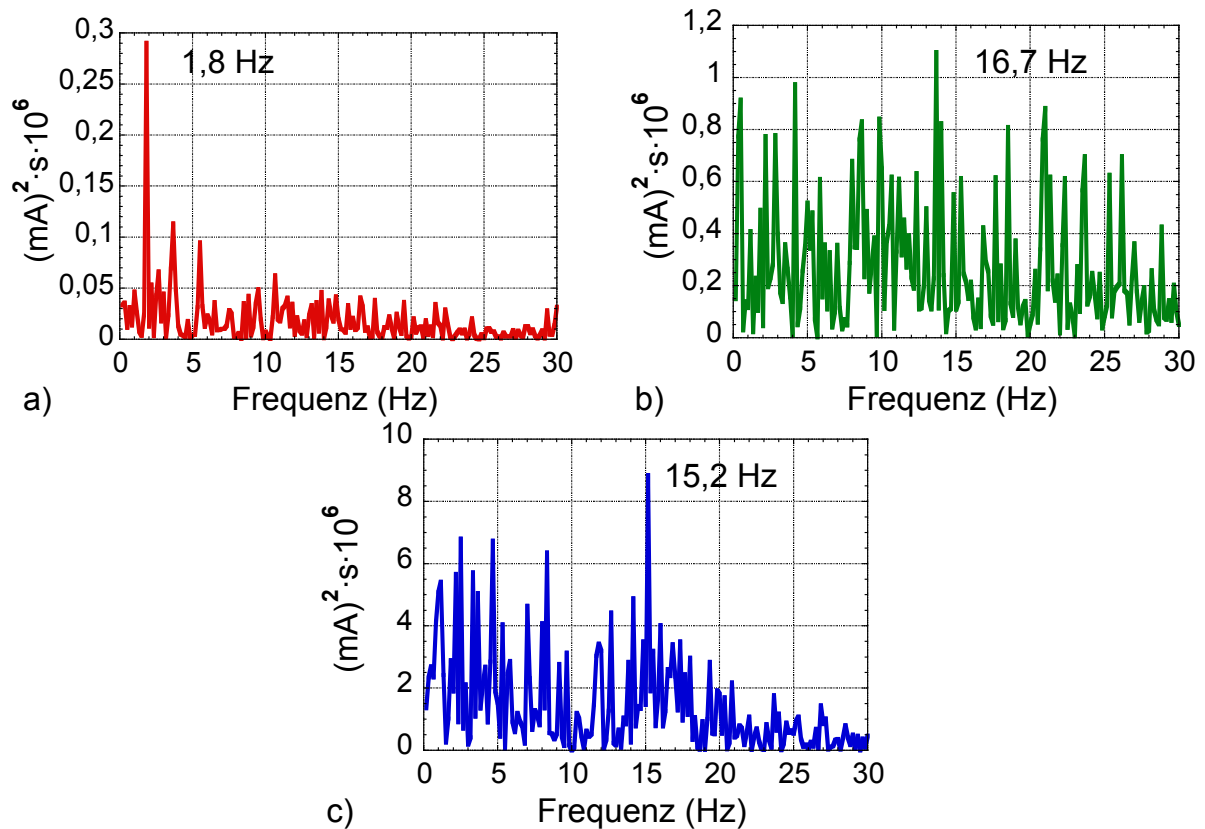


**Abbildung 4.4:** Verlauf der Stromstärke als Funktion der Zeit in deion.  $\text{H}_2\text{O}$  + TMAH (Leitfähigkeit = 20 mS/cm), für Spannungen 10 V, 20 V und 30 V, Elektrodenabstand = 3 mm, abgeschirmte Elektrode mit  $\varnothing = 500 \mu\text{m}$

ten Elektrode mit  $\varnothing = 500 \mu\text{m}$  gemessen wurden. Hier lassen sich, im Vergleich zu Abbildung 4.2, keine ausgeprägten Peaks erkennen. Die Fast Fourier Transformation in Abbildung 4.5 untermauert die visuelle Beobachtung. Hier treten mehrere Spitzen von ähnlicher Intensität auf, das bedeutet, dass sich hier Blasen mit unterschiedlichen Frequenzen/Größe von der Elektrode ablösen, es lässt sich keine eindeutige Hauptfrequenz bestimmen. Unter diesen Umständen sind keine Rückschlüsse auf die Größe und Häufigkeit der Blasen möglich. Es werden daher unter dieser Konstellation keine weitere Untersuchungen an Lösungen mit Tensid durchgeführt.

#### 4.1.1.2 Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid und Tensid

Die Experimente mit zugesetztem Tensid in die Lösung aus deionisiertem Wasser und TMAH wurden mit Hilfe der nicht abgeschirmten Elektrode mit dem Durchmesser von  $300 \mu\text{m}$  durchgeführt. Visuell werden hier kleinere Blasen, als im Versuch ohne Tensid, wahrgenommen. Die Verteilung dieser kleineren Blasen ist der im Versuch mit  $500 \mu\text{m}$  Elektrode ähnlich. Das bedeutet, dass auch hier gleichzeitig mehrere Blasen mit unterschiedlicher Größe auf den Querschnittflächen der Elektroden zu beobachten sind. Diese visuelle Beobachtung wird von den gemessenen Strom-Zeit-Kurven aus Abbil-

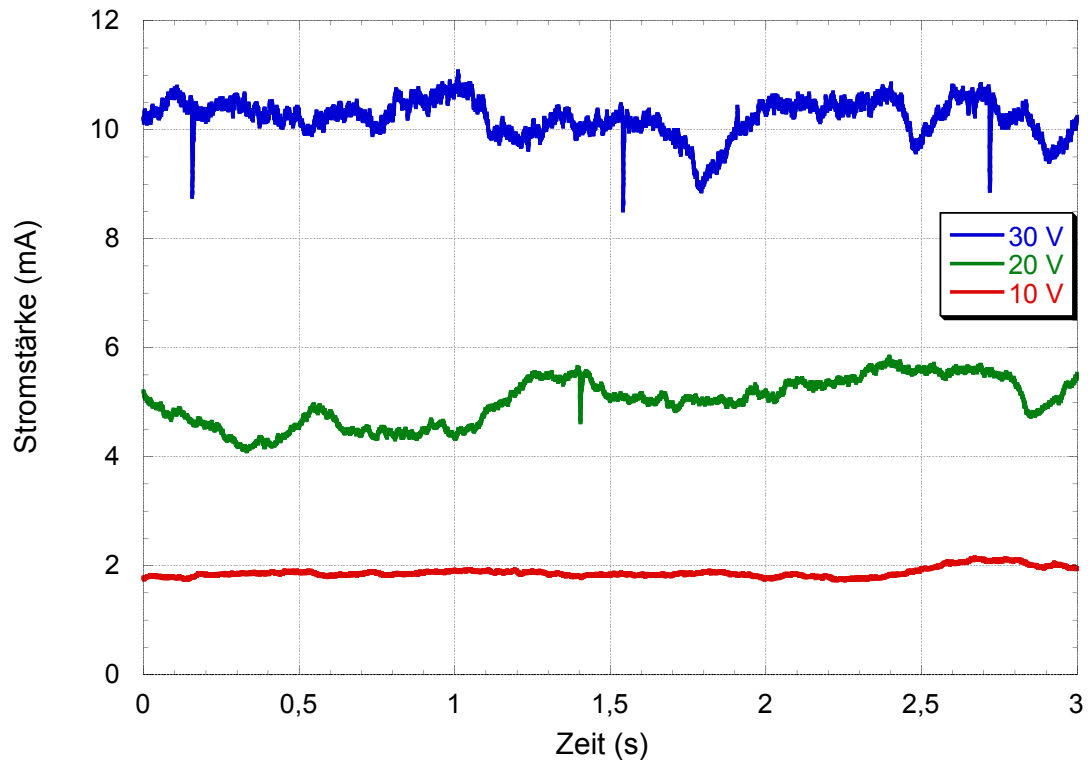


**Abbildung 4.5:** Fast Fourier Transformation der Stromkurven aus Abbildung 4.4: a) 10 V, b) 20 V und c) 30 V

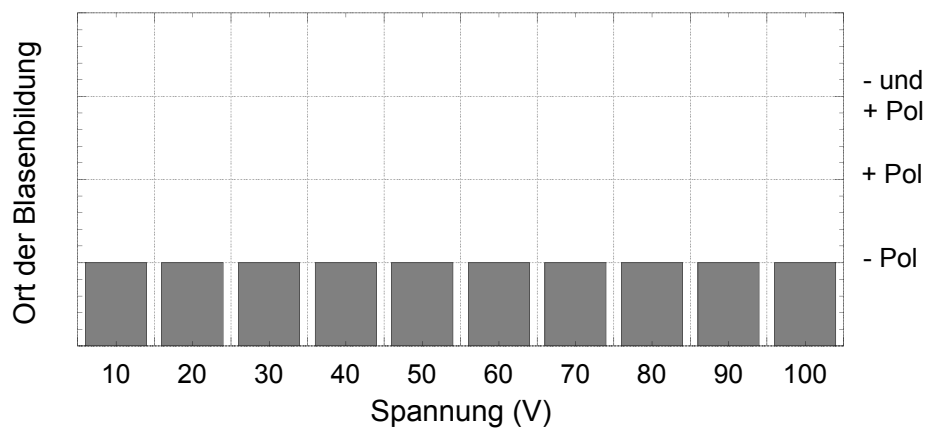
Abbildung 4.6 bestätigt. Hier sieht man, dass sich für alle drei Spannungen kein zyklisches Verhalten der Stromkurven ausbildet. Die 10 V-Kurve hält sich fast konstant bei 2 mA. Die 20 V-Kurve verläuft in der Zeit bis ca. 1,2 s leicht schwankend im Bereich von 4,5 mA, wonach sie dann wieder schwankend auf dem Niveau von 5,5 mA weiter läuft. Die 30 V Kurve zeigt stärkere Schwankungen als die anderen beiden Kurven. Diese verläuft bei ca. 10 mA. Die drei starken Ausschläge nach unten bei 0,15 s, 1,6 s und 2,7 s weisen auf sehr schnelle Vorgänge/Blasenbildung hin. Hierbei handelt es sich um einen Zusammenschluss mehrerer kleiner Blasen zu einer großen, die anschließend sehr schnell aufsteigt.

#### 4.1.1.3 Verwendung von Hydrochinon

Im Kapitel 2 wurde bereits auf die Wirkung von Hydrochinon auf die Blasenbildung eingegangen. Hier werden Ergebnisse vorgestellt, die zeigen, wie sich die Konzentration des Hydrochinons und die Variation der Spannung auf die Blasenbildung an Punktelektroden auswirkt. Abbildung 4.7 zeigt das Ergebnis der Untersuchung mit der Lösung, mit der Konzentration 0,05 mol/l. Dieser Abbildung ist zu entnehmen, dass unabhängig von der Spannung (zwischen 10 und 100 V) die Blasenbildung am negativen

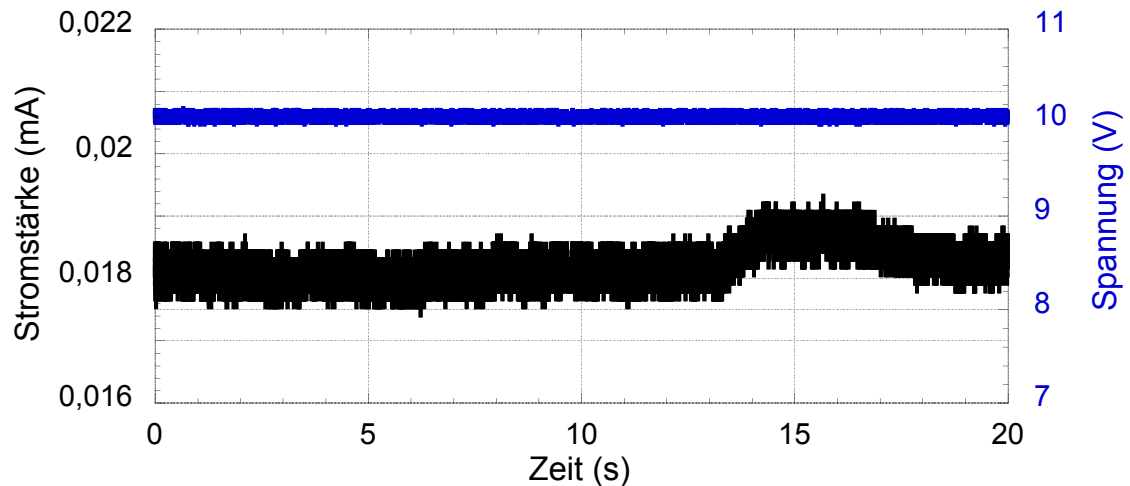


**Abbildung 4.6:** Verlauf der Stromstärke als Funktion der Zeit mit Tensid für Spannungen 10 V, 20 V und 30 V

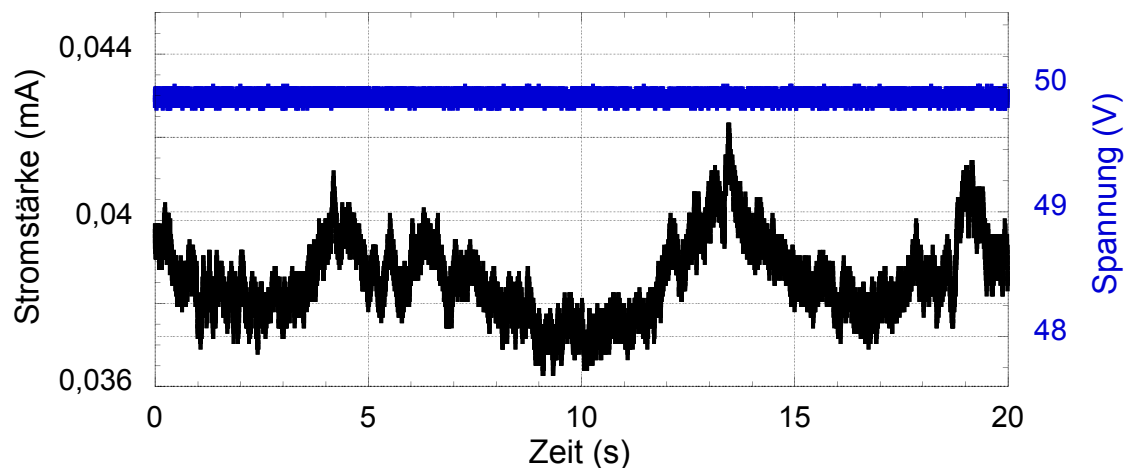


**Abbildung 4.7:** Ort der Blasenbildung als Funktion der Spannung bei Zugabe von Hydrochinon, Konzentration 0,05 mol/l und Leitfähigkeit 3,2  $\mu\text{S}/\text{cm}$

Pol stattfindet. Die visuellen Beobachtungen aus diesem Versuch sind sehr vielfältig. In Abbildung 4.8 ist als Beispiel der Verlauf der Stromstärke als Funktion der Zeit mit angelegten 10 V dargestellt. Im Bereich von 15 s ist ein einzelner Anstieg und der darauf folgender Abfall der Stromstärke zu beobachten. Dies weist darauf hin, dass hier diskontinuierlich und nur wenige Einzelblasen gebildet werden, was mit der visuellen Beobachtung übereinstimmt. Ein weiteres Beispiel des Stromstärkeverlaufs bei angelegten 50 V ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Hier sieht man, im Vergleich zum vor-



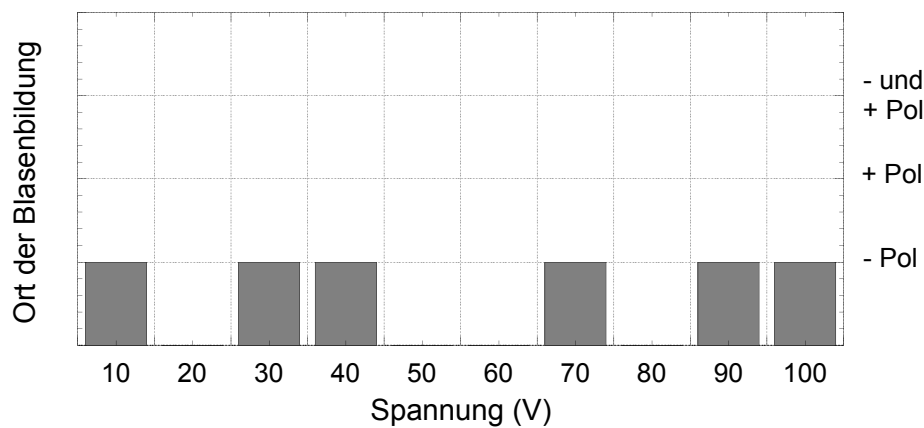
**Abbildung 4.8:** Verlauf der Stromstärke als Funktion der Zeit bei angelegter Spannung von 10 V und Hydrochinonkonzentration von 0,05 mol/l (Leitfähigkeit 3,2  $\mu\text{S/cm}$ )



**Abbildung 4.9:** Verlauf der Stromstärke als Funktion der Zeit bei angelegter Spannung von 50 V und Hydrochinonkonzentration von 0,05 mol/l (Leitfähigkeit 3,2  $\mu\text{S/cm}$ )

herigen Beispiel, mehrere höhere Peaks bei 4 s, 6 s, 13 s und 19 s, die von weiteren kleineren Peaks dazwischen begleitet werden. Das stimmt mit der visuellen Beobachtung überein. Die Blasen hier werden im Vergleich zu 10 V öfters gebildet. Sie sind tendenziell größer, jedoch unterscheidet sich die Größe einzelner Blasen von klein bis groß. Zum gesamten Versuch mit der 0,05 molaren Hydrochinonlösung lässt sich sagen, dass alle Blasen am negativen Pol gebildet werden. Die Blasenbildung ist diskontinuierlich, manchmal erfolgt sie schubweise. Die Blasengröße verändert sich trotz konstanter Spannung. Hier ist fast keine Regelmäßigkeit zu erkennen und daher keine Vorhersage über die Blasengröße möglich.

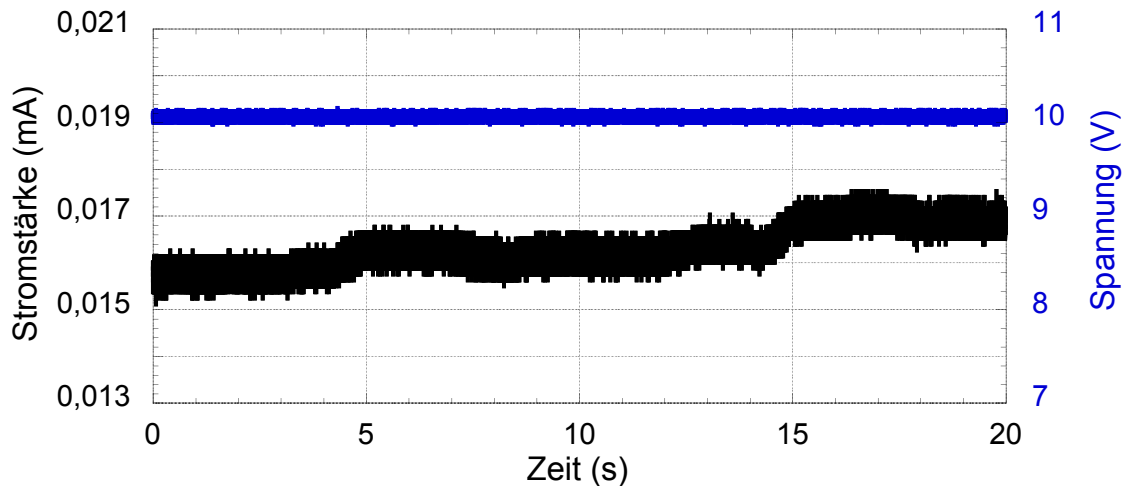
Noch weniger Regelmäßigkeit ist nach der Verdoppelung der Hydrochinonkonzentration von 0,05 mol/l auf 0,1 mol/l zu erkennen (Abbildung 4.10). Man sieht hier, dass



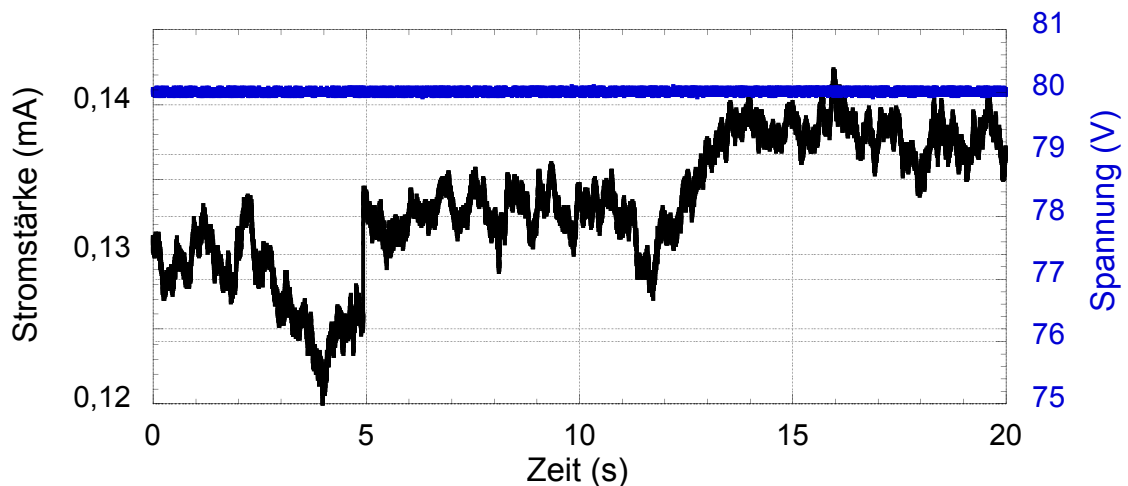
**Abbildung 4.10:** Ort der Blasenbildung als Funktion der Spannung bei Zugabe von Hydrochinon, Konzentration 0,1 mol/l und Leitfähigkeit 5,4  $\mu\text{S/cm}$

beim Anlegen von 10 V, 30 V, 40 V, 70 V, 90 V und 100 V Blasenentstehung auf dem negativ geladenen Pol zu beobachten ist. Dagegen konnten beim Anlegen von 20 V, 50 V, 60 V und 80 V überhaupt keine Blasen festgestellt werden. Für diese Konzentration werden ebenfalls zwei Strommessungen dargelegt. Hier stellen diese jedoch zwei Extreme dar, einmal mit 10 V die kleinste angelegte Spannung (Abbildung 4.11) und mit 80 V die größte Spannung, wo keine Blasen beobachtet wurden (Abbildung 4.12). In Abbildung 4.11 sind die Schwankungen der Stromstärke gering. Dessen ungeachtet konnte hier visuell gelegentlicher Aufstieg größerer Blasen beobachtet werden. Im Gegensatz dazu sind in der Stromkurve, die bei 80 V entstand, genügend Anstiege und Absenkungen vorhanden. Eigentlich weisen sie auf Blasenbildung hin, die jedoch visuell nicht beobachtet werden konnte. Hier widersprechen sich die visuellen Beobachtung und die Messung. Bei 90 V konnten jedoch kleine Blasen beobachtet werden, die nach dem Abreißen in Richtung des positiv geladenen Pols stark beschleunigt wurden.

Zuletzt wurde die Lösung mit höchster Hydrochinonkonzentration (0,5 mol/l) untersucht, wovon das Ergebnis in Abbildung 4.13 zu sehen ist. Man sieht hier, dass zwischen 10 und 20 V keine visuell wahrnehmbare Blasenbildung aufgetreten ist. Wird die Spannung weiter auf 30 bis 70 V angehoben, dann tritt sichtbare Blasenbildung am positiven Pol auf. Im Gegensatz hierzu wurde bei den beiden Lösungen mit geringeren Konzentrationen die Blasenbildung nur am negativen Pol beobachtet. Nachdem die Spannung dann weiter auf 80 bis 100 V angehoben wurde, wurde an beiden Elektroden Gas produziert. Auch bei dieser Konzentration, wie für die beiden anderen auch, werden zwei Ergebnisse der Strommessungen gezeigt und der visuellen Beobachtung gegenübergestellt. Abbildung 4.14 zeigt die gemessene Stromstärke bei angelegten 40 V. Bei 2 s und bei 6,5 s steigt die Stromstärke sprunghaft an, zwischen 2,5 und 6 s

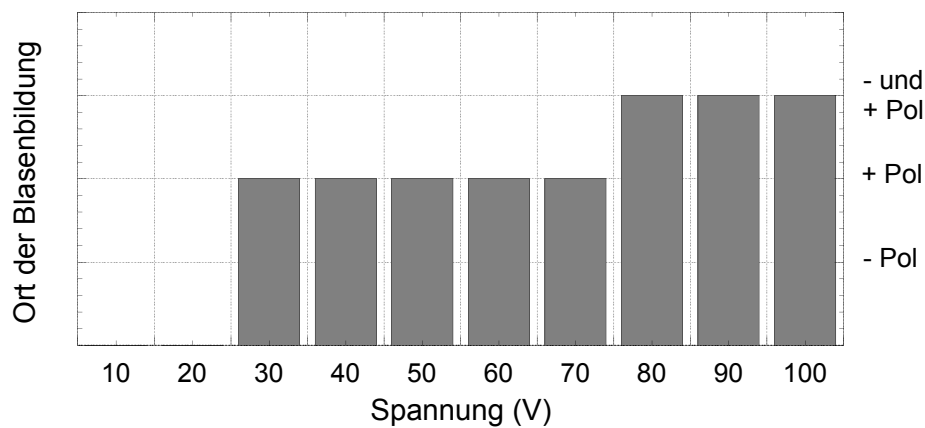


**Abbildung 4.11:** Verlauf der Stromstärke als Funktion der Zeit bei angelegter Spannung von 10 V und Hydrochinonkonzentration von 0,1 mol/l (Leitfähigkeit 5,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

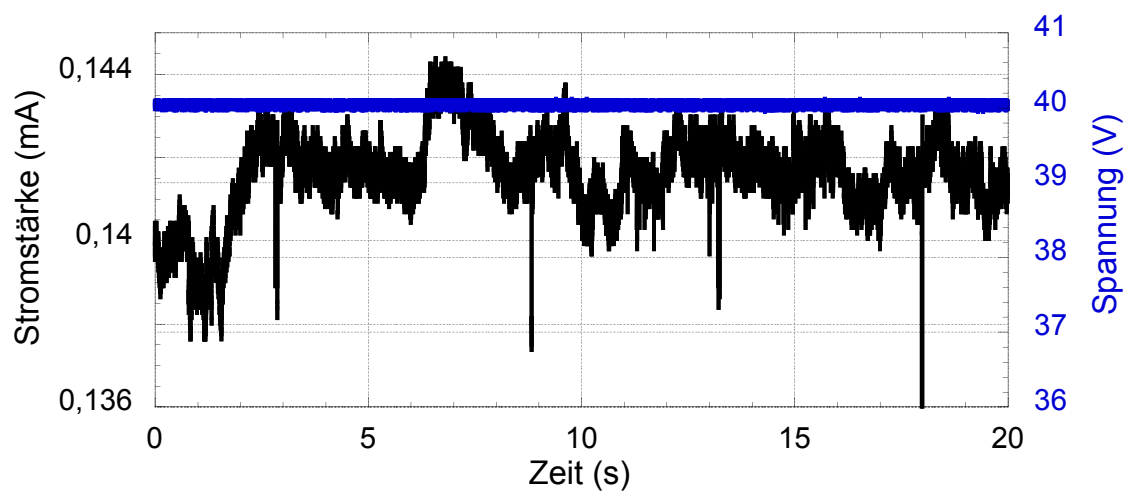


**Abbildung 4.12:** Verlauf der Stromstärke als Funktion der Zeit bei angelegter Spannung von 80 V und Hydrochinonkonzentration von 0,1 mol/l (Leitfähigkeit 5,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

fällt sie allmählich, zwischen 7 und 8,5 s stark ab und im Bereich von 8,5 bis 20 s ist die Kurve von kleinen Anstiegen und Abfällen geprägt. Optisch wurde folgende Beobachtung gemacht: am positiven Pol bildet sich ein Blasenschwarm, aus dem, wie auf einer Perlenkette, kleine Bläschen dicht hintereinander aufsteigen, dazwischen steigt manchmal eine einzelne größere Blase auf. Die größeren Anstiege in der Stromkurve bei 2 und 6,5 s entsprechen dem Abreißen größerer Blasen. In anderen Bereichen steigen nur kleine Bläschen auf, was den kleinen Stromschwankungen entspricht. Abbildung 4.15 zeigt den Stromverlauf bei 100 V. Die visuelle Beobachtung ergibt folgendes Bild: auf dem positiven Pol bildet sich ein Blasenschwarm, der daran hängen bleibt, daraus steigen permanent kleine Bläschen auf, vom negativen Pol steigen wesent-



**Abbildung 4.13:** Ort der Blasenbildung als Funktion der Spannung bei Zugabe von Hydrochinon, Konzentration 0,5 mol/l und Leitfähigkeit 18  $\mu\text{S/cm}$



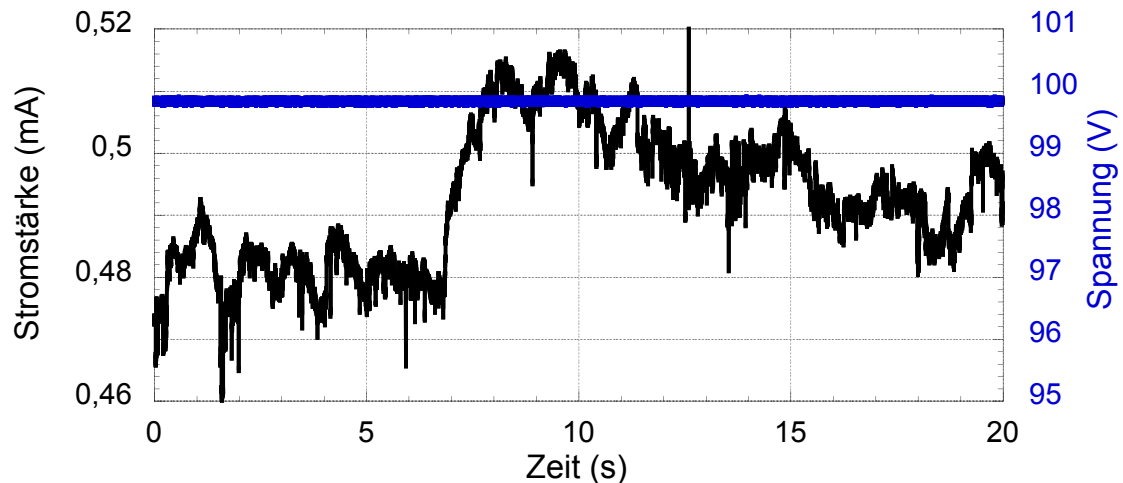
**Abbildung 4.14:** Verlauf der Stromstärke als Funktion der Zeit bei angelegter Spannung von 40 V und Hydrochinonkonzentration von 0,5 mol/l (Leitfähigkeit 18  $\mu\text{S/cm}$ )

lich seltener Blasen auf, die zudem auch wesentlich größer sind als die, die aus dem Schwarm vom positiven Pol aufsteigen. Dies deckt sich mit dem Verlauf der Stromkurve. Hier entspricht der steile Anstieg zwischen 7 und 8 s dem Aufstieg einer größeren Blase (vom Minuspol). Die anderen Bereiche weisen keine starken Schwankungen auf. Dies entspricht den kleineren Blasen, die sich aus dem Blasenschwarm vom Pluspol losreißen.

#### 4.1.1.4 Verwendung von Natriumbromid

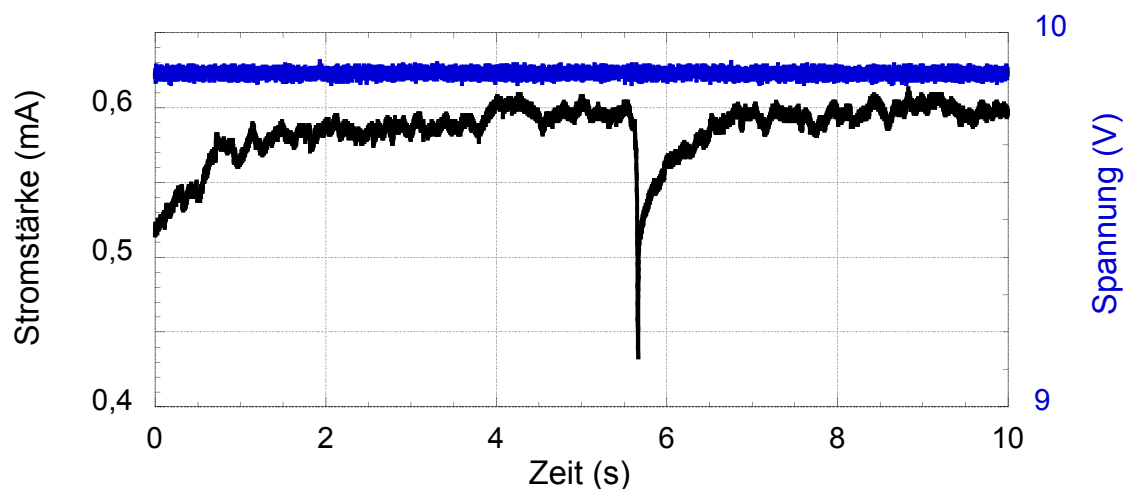
Das Resultat dieser Untersuchung lässt sich so eindeutig wie einfach zusammenfassen: Natriumbromid unterbindet an keiner der beiden punktförmigen Elektroden die Blasenbildung. Dieses Ergebnis ist für alle drei Konzentrationen und die beiden un-





**Abbildung 4.15:** Verlauf der Stromstärke als Funktion der Zeit bei angelegter Spannung von 100 V und Hydrochinonkonzentration von 0,5 mol/l (Leitfähigkeit 18  $\mu\text{S/cm}$ )

tersuchten Spannungen gleich. Wie bei Verwendung anderer Zusätze soll auch hier an einem Beispiel die Beobachtung erläutert werden. Abbildung 4.16 zeigt den Strom- und Spannungsverlauf einer Lösung mit 0,05 Gew.-% NaBr. Die Spannung verhält sich über die gemessenen 10 s konstant, dagegen bewegt sich die Stromstärke um ca. 175  $\mu\text{A}$  auf und ab. Insgesamt bewegt sich die Stromkurve pendelnd, wird jedoch von steilen Einbrüchen begleitet. Ihr Minimum liegt bei 0,425 mA und ihr Maximum bei 0,6 mA. Wie bereits beschrieben, deutet der steile Abfall auf einen Zusammenschluss mehrerer kleiner Blasen hin, die dann als eine große Blase aufsteigen. Die kleineren Schwankungen in der Zeit-Strom-Kurve deuten auf das Losreißen kleinerer Blasen hin.



**Abbildung 4.16:** Verlauf der Stromstärke als Funktion der Zeit bei angelegter Spannung von 10 V und NaBr-Konzentration von 0,05 Gew.-% (Leitfähigkeit 536  $\mu\text{S/cm}$ )

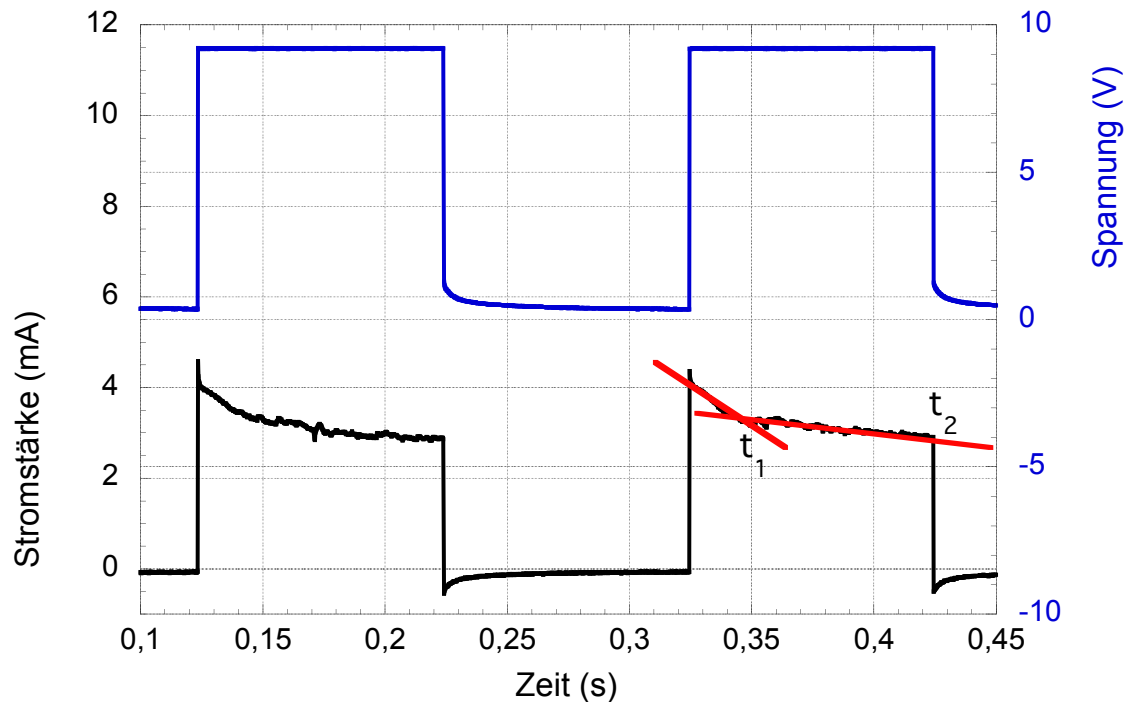
## 4.1.2 Einsatz von gepulster Spannung

Der hierfür eingesetzte Versuchsaufbau ist im Kapitel 3.1.2 beschrieben.

### 4.1.2.1 Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid

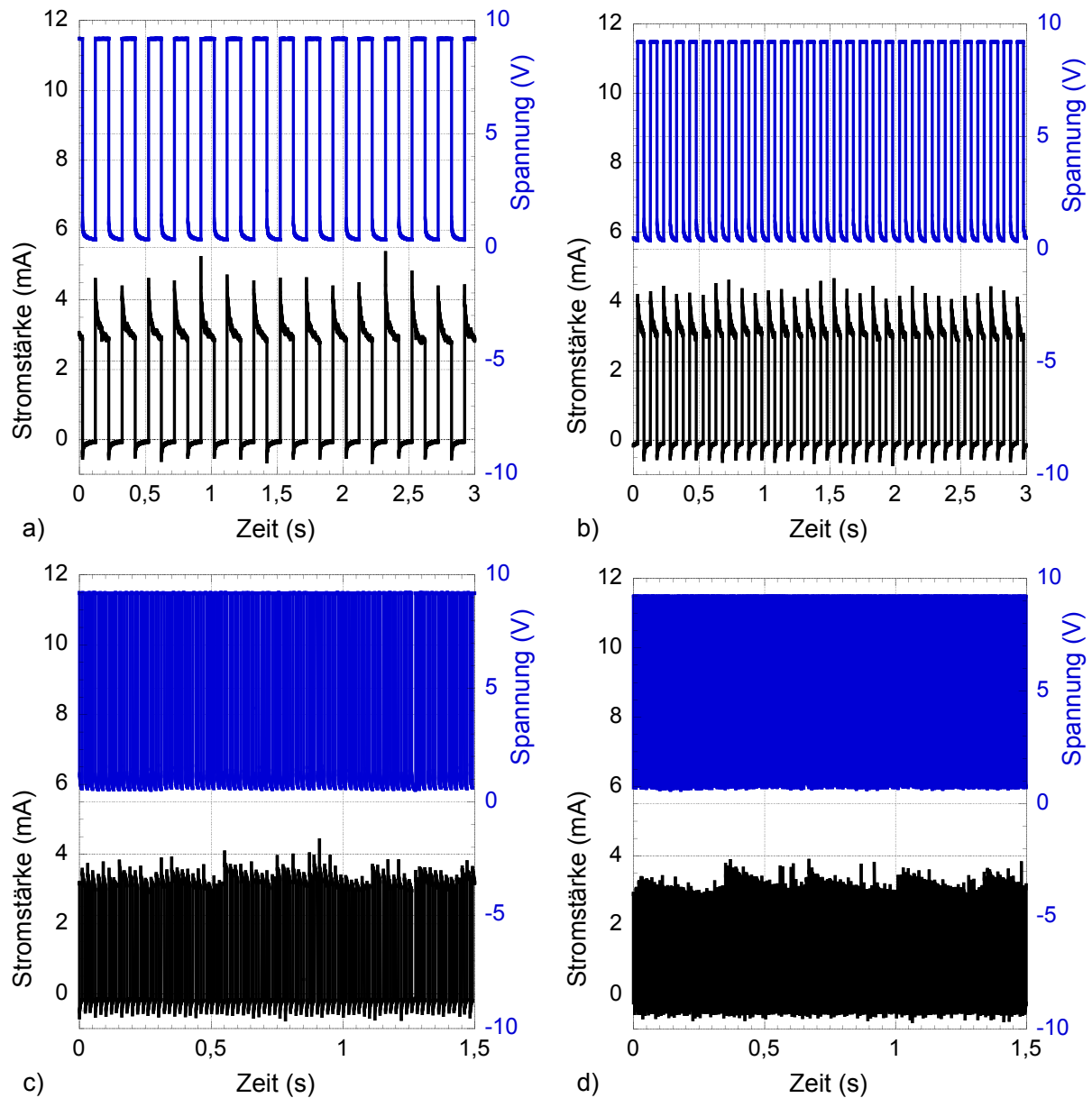
Im Anschluss an die Untersuchung mit Gleichspannung wurde der Einfluss der Gepulsten Spannung auf die Blasenbildung anhand der Lösung aus deionisiertem Wasser und TMAH (20 mS/cm) untersucht. Abbildung 4.17 zeigt exemplarisch den protokollierten Spannungs- und Stromverlauf bei angelegten 10 V Pulsen für die Frequenz von 5 Hz. Da alle mit diesem Aufbau erzielten Strom- und Spannungskurven ähnlich aussehen, wird hier zunächst anhand von jeweils zwei stark vergrößerten Spannungs- und Strompulsen auf die Details eingegangen. Die blaue Kurven zeigen jeweils den gemessenen Spannungsverlauf (rechte Achse) und die schwarzen den gemessenen Stromverlauf (linke Achse). Anhand der Spannungskurve sieht man, dass, nachdem das Relais schließt, die Spannung sofort den voreingestellten Wert annimmt. Während des Pulses bleibt die Spannung konstant. Nachdem das Relais den Stromkreis unterbricht, fällt die gemessene Spannung zunächst schlagartig auf den Wert 1,2 V ab und von da an mit fortschreitender Puls-aus-Zeit immer langsamer. Zu Beginn des neuen Pulses schließt das Relais den Stromkreis wieder, und die Spannung steigt wieder auf den eingestellten Wert an. Die Strommessung zeigt, dass nach dem Anlegen der Spannung die Stromstärke zunächst einen Maximalwert annimmt, unmittelbar danach aber schnell und anschließend immer langsamer abnimmt. Wird der Schaltkreis unterbrochen, dann fällt die Stromstärke schlagartig auf einen negativen Wert ab, von wo sie sich dann von unten mit fortlaufender Puls-off-Zeit immer langsamer der 0 mA-Grenze nähert. Innerhalb des zweiten Strompulses sind zwei Tangenten mit unterschiedlicher Steigungen  $t_1$  und  $t_2$  eingezeichnet. Die negative Steigung der Tangente  $t_1$  ist größer als die der Tangente  $t_2$ . Auf die zwei unterschiedlichen Tangentensteigungen und den negativen Strom wird im Kapitel 5 eingegangen.

Bevor die Ergebnisse im Detail besprochen werden, wird die Erkenntnis, dass bei allen hier getesteten Bedingungen Blasen festgestellt wurden, vorweggenommen. Abbildung 4.18 zeigt den gemessenen Spannungs- und Stromverlauf bei angelegten 10 V für vier verschiedene Pulsfrequenzen (5 Hz, 10 Hz, 50 Hz und 100 Hz). Für 5 Hz und 10 Hz Frequenz wird ein Zeitintervall von 3 s und für 50 Hz und 100 Hz ein Intervall von 1,5 s dargestellt. Trotz der Vergrößerung der Zeitachse sind für die beiden größeren Frequenzen keine Einzelpulse zu sehen, sondern lediglich die Einhüllende bzw. die Maximalwerte der Pulse. Dies gilt nicht nur für Abbildung 4.18, sondern auch für Abbildung 4.19, mit der angelegten Spannung von 20 V und Abbildung 4.20, wo die Span-



**Abbildung 4.17:** Exemplarischer, detaillierter Strom- und Spannungsverlauf bei 10 V und 5 Hz Pulsfrequenz ( $t_{\text{Ein}}: t_{\text{Aus}} = 1$ ), Lösung aus deion. Wasser und TMAH mit der Leitfähigkeit 20 mS/cm, ohne Zugabe von Tensid.

nung auf 30 V angehoben wurde. Würde man in Abbildung 4.18 für die jeweilige Frequenz die Maximalwerte der Einzelstimpulse miteinander verbinden, dann ergäbe sich die zuvor genannte „einhüllende“ Kurve. Für 5 Hz ist keine zyklische Auf- und Abbewegung der einhüllenden Kurve zu erkennen, auch dann nicht, wenn der maximal protokollierte Bereich von 6 s betrachtet (hier nicht gezeigt) wird. Dies gilt auch für 10 Hz und 50 Hz. An der Einhüllende der 100 Hz Stromkurve lässt sich dagegen die zyklische Auf- und Abbewegung erkennen. In diesem Fall beschreibt die Einhüllenden die Blasenbildung. Wie bereits erläutert, entspricht ein Abfall der Stromstärke dem Wachsen einer Blase und der darauf folgende Anstieg einem Blasenabriss (vergleiche dazu die Erläuterungen zur Abbildung 4.2). Für diese Frequenz lässt sich eindeutig sagen, dass die Blasen über mehrere Pulse anwachsen, bis sie sich irgendwann ablösen. Die Anzahl der benötigten Pulse hierfür ist annähernd immer gleich. Für 50 Hz wachsen die Blasen zwar auch über mehrere Pulse an, die hierfür benötigte Anzahl ist jedoch bis zum Ablösen der Blase unterschiedlich. Aus den Stromkurven der Frequenzen 5 Hz und 10 Hz lässt sich entnehmen, dass die Höhe jedes einzelnen Strompulses annähernd gleich ist. Daraus lässt sich folgern, dass eine während jeden Pulses ( $t_{\text{Ein}}$ ) gebildete Blase während der nachfolgenden Pause ( $t_{\text{Aus}}$ ) von der Elektrode abreisst. Wird die Spannung von 10 V auf 20 V (Abbildung 4.19) oder auf 30 V (Abbildung 4.20) erhöht, stellt man fest, dass die zyklische Auf- und Abbewegung sich bereits bei 50 Hz

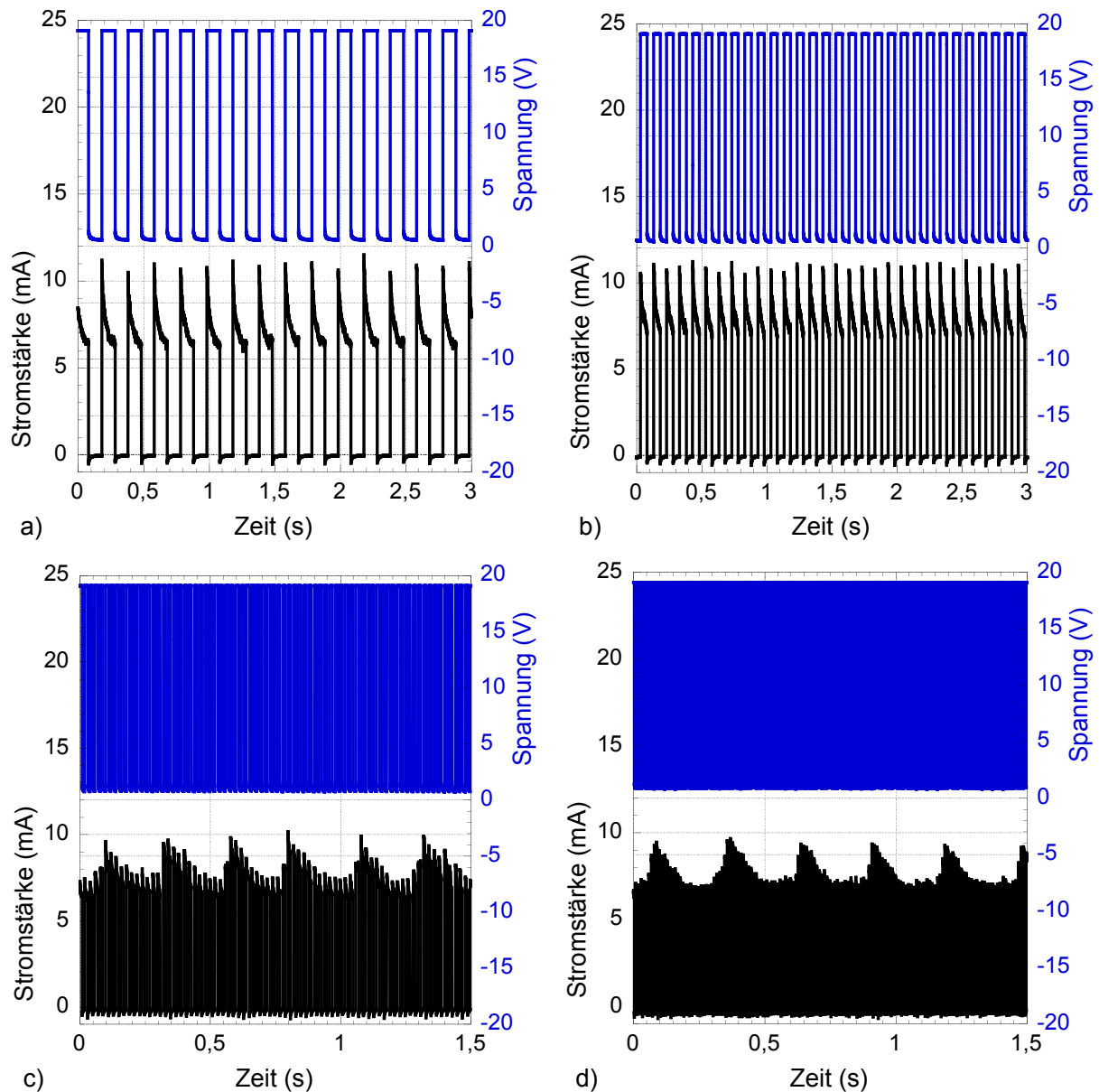


**Abbildung 4.18:** Strom- und Spannungskurven bei 10 V und unterschiedlichen Pulsfrequenzen ( $t_{\text{Ein}}: t_{\text{Aus}} = 1$ ), Lösung aus deion. Wasser und TMAH mit der Leitfähigkeit 20 mS/cm, ohne Zugabe von Tensid, Pulsfrequenz: a) 5 Hz, b) 10 Hz, c) 50 Hz und d) 100 Hz

einstellt.

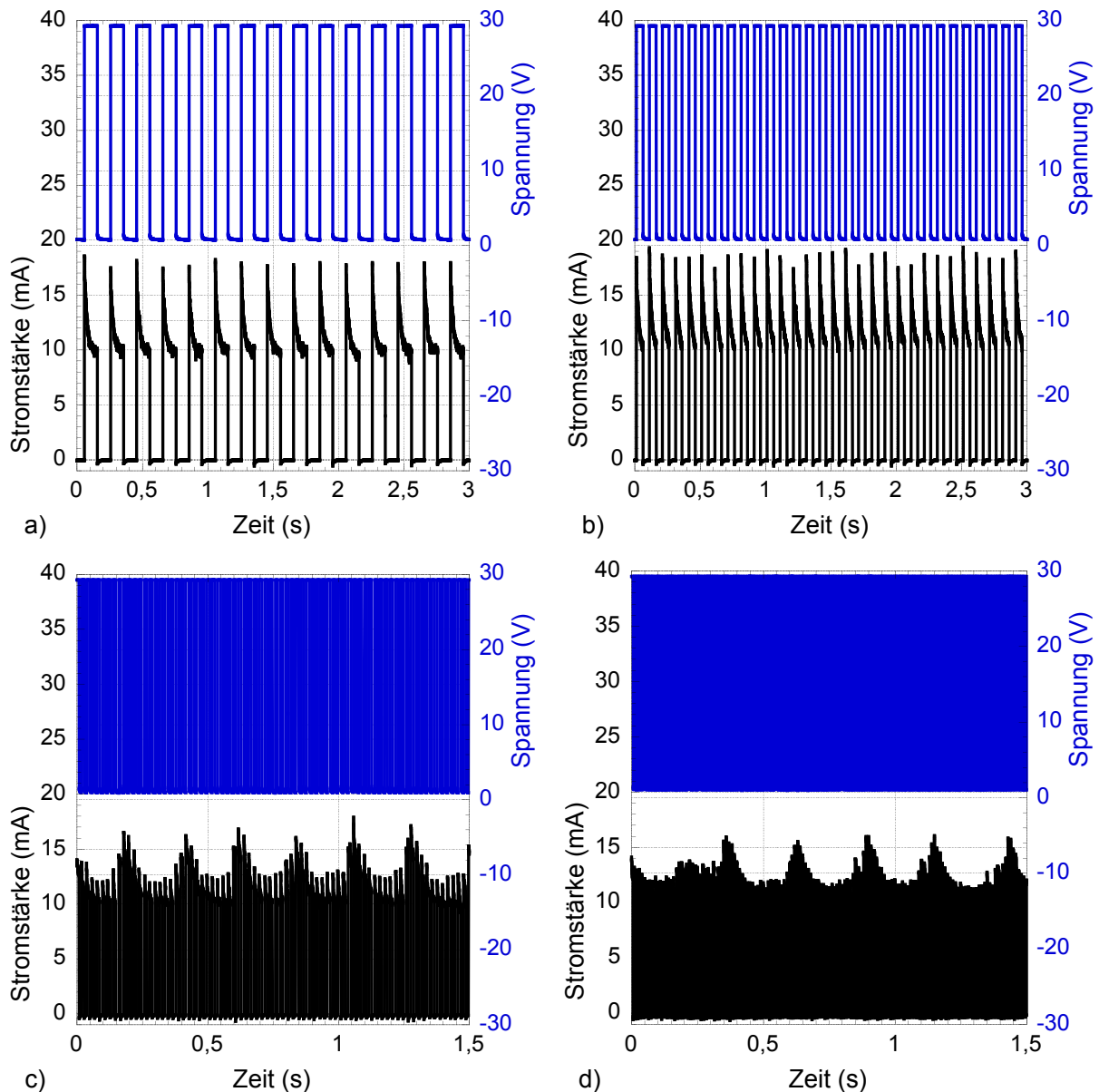
#### 4.1.2.2 Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid und Tensid

Das Ergebnis der gepulsten Spannung mit dem Tensid in der Lösung aus TMAH und deionisiertem Wasser ist in Abbildung 4.21 gezeigt. Wie beim Versuch zuvor ohne Tensidzugabe wurden auch hier die drei Spannungen 10 V, 20 V und 30 V und die vier Frequenzen 5 Hz, 10 Hz, 50 Hz und 100 Hz untersucht. Da sich an den Stromkurven



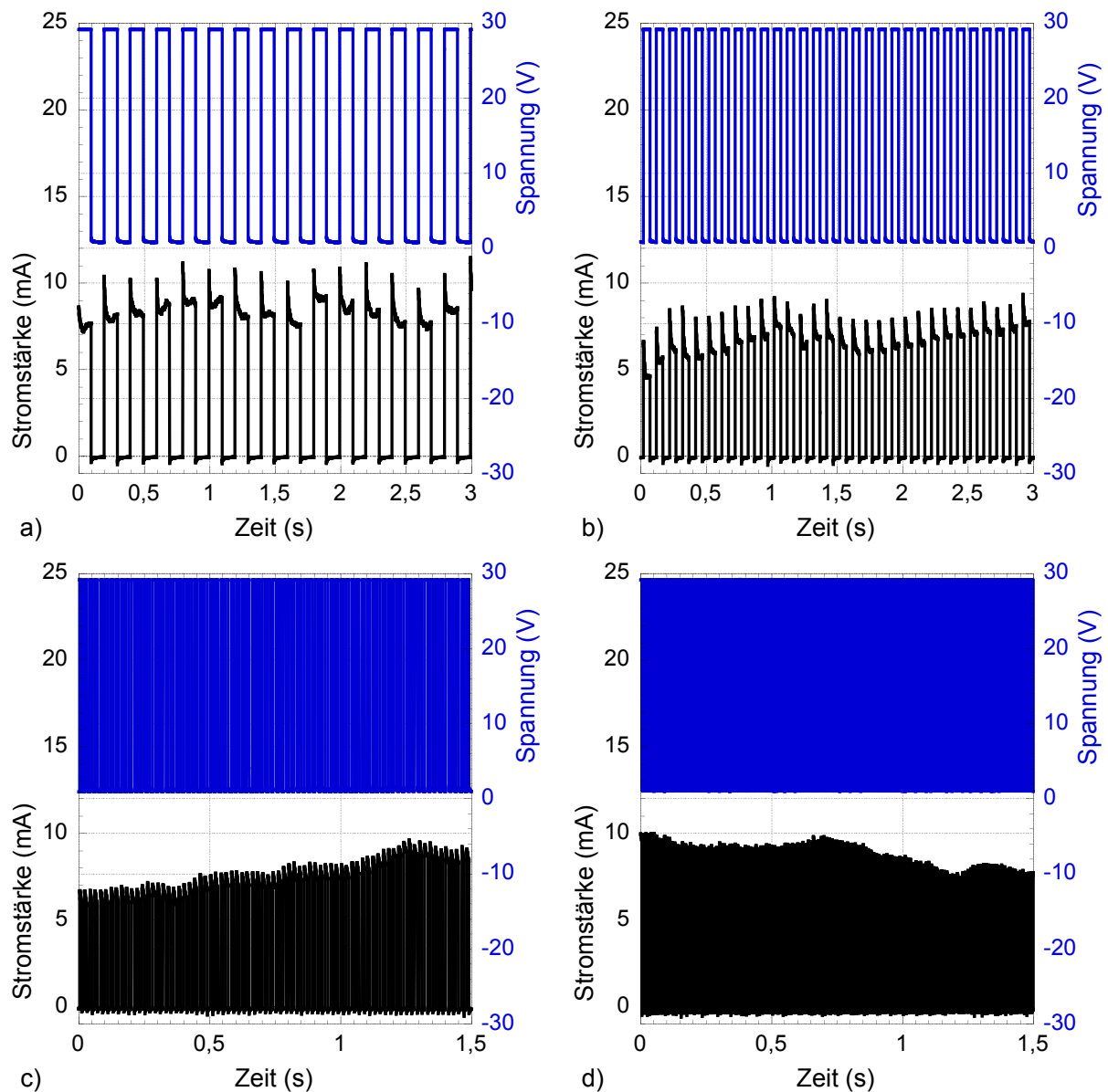
**Abbildung 4.19:** Strom- und Spannungskurven bei 20 V und unterschiedlichen Pulsfrequenzen ( $t_{\text{Ein}}: t_{\text{Aus}} = 1$ ), Lösung aus deion. Wasser und TMAH mit der Leitfähigkeit 20 mS/cm, ohne Zugabe von Tensid, Pulsfrequenz: a) 5 Hz, b) 10 Hz, c) 50 Hz und d) 100 Hz

bei verschiedenen Spannungen außer in der Höhe der Peaks keine Unterschiede einstellen, wird hier nur auf die Resultate mit 30 V Spannung eingegangen. Die einzelnen Peaks der 5 Hz-Stromkurve variieren in ihrer Höhe sehr stark. Während die Spannung anliegt, bildet sich in jedem Peak ein Minimum, wonach die Stromstärke wieder ansteigt. Die beiden zuletzt genannten Aspekte weisen darauf hin, dass sich während jeden Pulses eine Blase ablöst und das sogar in der Zeit, in der die Spannung noch anliegt und nicht erst während der Puls-off-Zeit. Für alle vier Frequenzen lässt sich der Abbildung entnehmen, dass sich die Stromstärke mit der Zeit stark verändert. Bei 5 Hz



**Abbildung 4.20:** Strom- und Spannungskurven bei 30 V und unterschiedlichen Pulsfrequenzen ( $t_{\text{Ein}}: t_{\text{Aus}} = 1$ ), Lösung aus deion. Wasser und TMAH mit der Leitfähigkeit 20 mS/cm, ohne Zugabe von Tensid, Pulsfrequenz: a) 5 Hz, b) 10 Hz, c) 50 Hz und d) 100 Hz

liegen die meisten Maxima oberhalb von 10 mA, dagegen haben die 10 Hz- und die 50 Hz-Kurve ihr tiefstes Maximum bei 7 mA und ihr höchstes Maximum bei 9 mA. Die 100 Hz-Kurve liegt im ähnlichen Bereich, wie die beiden letzten Kurven, jedoch fällt sie fast kontinuierlich von 10 mA auf 8 mA ab. Bei keiner der letzten vier Stromkurven ist eine Regelmäßigkeit, wie bei Gleichspannung, zu erkennen.



**Abbildung 4.21:** Strom- und Spannungskurven bei 30 V und unterschiedlichen Pulsfrequenzen ( $t_{\text{Ein}}: t_{\text{Aus}} = 1$ ), mit Zugabe von 1 g Tensid auf 300 ml Lösung aus deion. Wasser und TMAH, Pulsfrequenz: a) 5 Hz, b) 10 Hz, c) 50 Hz und d) 100 Hz

### 4.1.3 Einsatz von alternierender Spannung

Bevor hier auf einzelne Ergebnisse detailliert eingegangen wird, wird das wichtigste Ergebnis, nämlich, dass die alternierende Spannung in der Lage ist, Blasenbildung an Punktelektroden zu unterbinden, vorweggenommen.

Wegen des im Kapitel 4.1.1.3 vorgestellten Ergebnisses, wird Hydrochinon für ungeeignet zur Unterdrückung der Blasenbildung an Punktelektroden gehalten und daher hier nicht weiter anhand der alternierenden Spannung untersucht.

Die Versuchsbeschreibung ist dem Kapitel 3.1.3 zu entnehmen.

#### 4.1.3.1 Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid

In diesem Kapitel werden die visuellen Beobachtungen, die bei unterschiedlichen Spannungen, Frequenzen und Leitfähigkeiten gemacht wurden, kompakt in Form von Tabellen zusammengefasst. Anschließend werden Messkurven vorgestellt, anhand derer der Unterschied zwischen Vorhandensein und Nichtvorhandensein von Blasen erläutert wird.

Tabelle 4.1 stellt die visuellen Beobachtungen dar, die in der TMAH-Lösung mit kleinster Leitfähigkeit von 0,25 mS/cm, mit unterschiedlichen Spannungen und unterschiedlichen Pulsfrequenzen gemacht wurden. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass bei allen drei Spannungen eine Frequenz existiert, ab der die Blasenbildung visuell nicht mehr wahrnehmbar ist. Für die Spannung 9,5/-28,5 V ist diese Beobachtung bei 5 Hz gemacht worden. Beim Anlegen der Spannung 19/-57 V steigt diese Frequenz bereits auf 20 Hz an und im Falle von 28,5/-85,5 V können die Blasen erst bei 40 Hz nicht mehr wahrgenommen werden. Nachdem die Leitfähigkeit auf 1 mS/cm angehoben wurde, wurden Beobachtungen gemacht, die in Tabelle 4.2 aufgelistet sind. Für alle drei Spannungen ergeben sich höhere Frequenzen, die zur Blasenbildung notwendig sind, als dies bei der Lösung mit 0,25 mS/cm der Fall war.

**Tabelle 4.1:** Zusammenfassung der Ergebnisse der untersuchten Frequenzen in TMAH-Lösungen mit **0,25 mS/cm** in Abhängigkeit von der angelegten Spannung

$U_1 / U_2$	f	Bemerkung
9,5/-28,5 V	0,5 Hz	Blasenbildung nur am geerdeten Pol
	1 Hz	sehr wenig Blasenbildung nur am geerdeten Pol
	2 Hz	sehr wenig Blasenbildung nur am geerdeten Pol
	5 Hz	keine sichtbare Blasenbildung
19/-57 V	1 Hz	an beiden Elektroden sichtbare Blasenbildung
	5 Hz	weniger Blasen an beiden Elektroden sichtbar
	10 Hz	sehr wenige Blasen an beiden Elektroden sichtbar
	20 Hz	keine sichtbare Blasenbildung
28,5/-85,5 V	2 Hz	schwarmartige Blasenbildung an beiden Elektroden
	5 Hz	wie zuvor, jedoch weniger Blasen
	20 Hz	nur noch sehr schwache Blasenbildung sichtbar
	40 Hz	keine sichtbare Blasenbildung



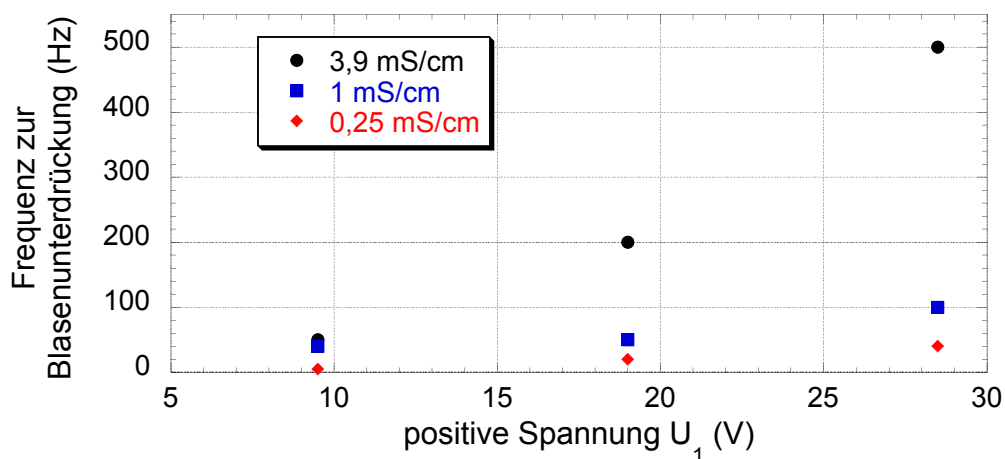
**Tabelle 4.2:** Zusammenfassung der Ergebnisse der untersuchten Frequenzen in TMAH-Lösungen mit **1 mS/cm** in Abhängigkeit von der angelegten Spannung

$U_1 / U_2$	f	Bemerkung
9,5/-28,5 V	1 Hz	Blasenbildung an beiden Elektroden
	2 Hz	weniger Blasen
	5 Hz	ähnlich wie zuvor
	10 Hz	sehr kleine Blasen an beiden Elektroden
	20 Hz	sehr selten Blasenbildung am aktiven Pol
	40 Hz	keine sichtbare Blasenbildung
19/-57 V	5 Hz	Blasen an beiden Elektroden sichtbar
	10 Hz	weniger Blasen
	20 Hz	sehr wenige Blasen an beiden Elektroden sichtbar
	50 Hz	keine sichtbare Blasenbildung
28,5/-85,5 V	5 Hz	Blasen an beiden Elektroden sichtbar
	25 Hz	wie zuvor, jedoch weniger Blasen
	50 Hz	viel weniger Blasen
	75 Hz	sehr kleine und wenige Blasen
	100 Hz	keine sichtbare Blasenbildung

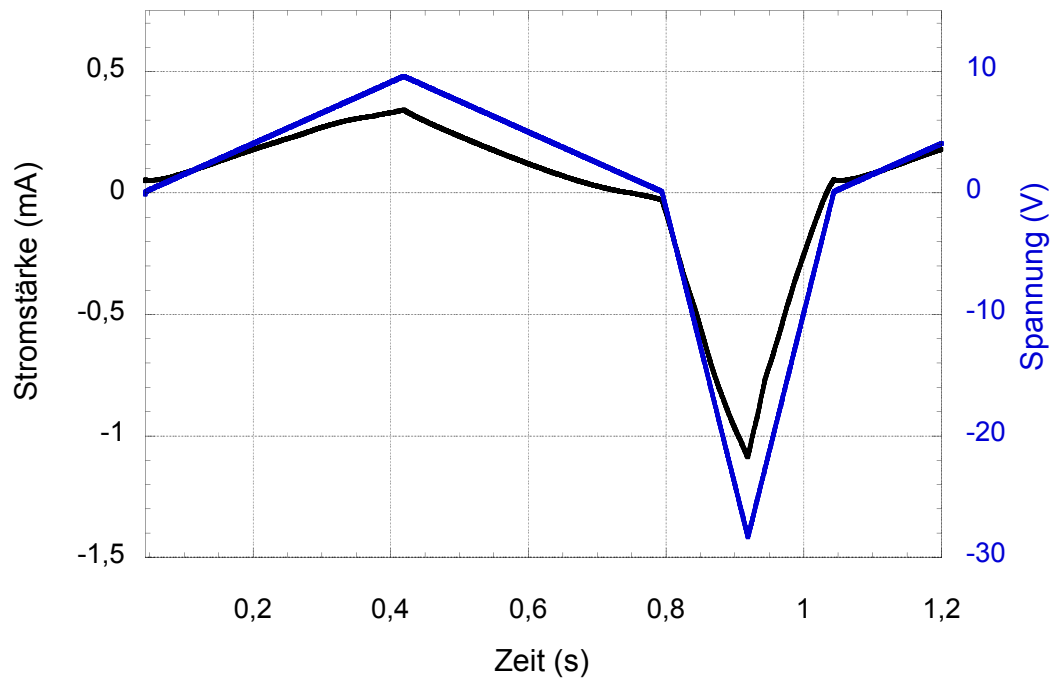
Abschließend sind in Tabelle 4.3 die Beobachtungen gezeigt, die sich aus der Untersuchung in der Lösung mit 3,9 mS/cm ergeben. Wie bei den Versuchen mit 0,25 mS/cm und 1 mS/cm, bedarf es auch hier höherer Frequenzen bei gleichen Spannungen bis die Blasenbildung sichtbar eliminiert wird. Die Grafik in Abbildung 4.22 stellt die Zusammenhänge zwischen der angelegten Spannung  $U_1$ , der Leitfähigkeit der Lösung und der maximalen Frequenz, bei der keine wahrnehmbare Blasenbildung mehr stattgefunden hat, dar. Hier sind die einzelnen Punkte deshalb nicht verbunden, weil keine kontinuierliche Veränderung der Frequenz stattgefunden hat, sondern die zuvor benutzte Frequenz ca. verdoppelt wurde. Abbildung 4.23 zeigt die Messung der Spannung und der Stromstärke als Funktion der Zeit für einen Versuch, bei dem die TMAH-Lösung mit 1 mS/cm Leitfähigkeit und angelegten 9,5/-28,5 V Spannung bei 1 Hz benutzt wurde. Während des Versuchs konnte visuell „Blasenbildung an beiden Elektroden“ beobachtet werden. Bei Blasenbildung an den Elektroden kommt es zur Änderung des Widerstandes dazwischen und somit gemäß Ohmschem Gesetz zu Schwankungen in der Stromstärke. Diese Schwankungen sieht man gut, wenn man die Stromkurve mit der Spannungskurve vergleicht. Die Linien der Spannungskurve verlaufen gerade, die der Stromstärke dagegen sind deformiert. Schaut man sich dagegen den Stromstärkeverlauf in Abbildung 4.24 an, der, bis auf die Frequenz von 40 Hz, unter

**Tabelle 4.3:** Zusammenfassung der Ergebnisse der untersuchten Frequenzen in TMAH-Lösungen mit **3,9 mS/cm** in Abhängigkeit von der angelegten Spannung

$U_1 / U_2$	f	Bemerkung
9,5/-28,5 V	5 Hz	Blasenbildung an beiden Elektroden
	25 Hz	weniger und kleinere Blasen
	50 Hz	keine sichtbare Blasenbildung
19/-57 V	5 Hz	Blasen an beiden Elektroden sichtbar
	25 Hz	weniger und kleinere Blasen
	50 Hz	weniger Blasen
	100 Hz	noch weniger Blasen
	150 Hz	sehr selten Blasenbildung am aktiven Pol
	200 Hz	keine sichtbare Blasenbildung
28,5/-85,5 V	5 Hz	Blasen an beiden Elektroden sichtbar
	25 Hz	wie zuvor, unverändert
	50 Hz	weniger Blasen
	100 Hz	noch weniger Blasen
	200 Hz	noch weniger Blasen
	500 Hz	keine sichtbare Blasenbildung



**Abbildung 4.22:** Zur Blasenunterdrückung benötigte Frequenz als Funktion der positiven Spannung (9,5 V, 19 V, 28,5 V) und der Leitfähigkeit (0,25 mS/cm, 1 mS/cm, 3,9 mS/cm) in TMAH-Lösung



**Abbildung 4.23:** in Wasser und TMAH (Leitfähigkeit 1 mS/cm) gemessener zeitlicher Strom- und Spannungsverlauf mit der Frequenz 1 Hz und vorhandener Blasenbildung

gleichen Bedingungen gemessen wurde, so stellt man gerade verlaufende Linien des Stromstärkeverlaufs fest. Dies passt zur visuellen Beobachtung, wo „keine sichtbare Blasenbildung“ beobachtet werden konnte.

#### 4.1.3.2 Verwendung von Natriumbromid

Wie im vorangegangenen Kapitel auch, werden in diesem Kapitel zunächst die visuellen Beobachtungen in tabellarischer Form zusammengetragen und anschließend anhand einiger ausgesuchter Stromstärkeverläufe die Korrelation zu den zuvor beschriebenen visuellen Beobachtungen gemacht.

Tabelle 4.4 gibt die visuellen Beobachtungen wieder, die bei der Verwendung unterschiedlicher alternierender Spannungen und Frequenzen in der Lösung aus Natriumbromid und deionisiertem Wasser mit der Leitfähigkeit 118  $\mu\text{S}/\text{cm}$  gemacht wurden. Ihr ist zu entnehmen, dass bei allen drei Spannungen eine Grenzfrequenz existiert, bei der die Blasenbildung visuell nicht mehr wahrgenommen werden kann. Für die Spannung 9,5/-28,5 V ist dies bereits bei 2 Hz der Fall. Legt man die Spannung 19/-57 V an, so steigt die notwendige Frequenz auf 5 Hz an und im Falle der Spannung 28,5/-85,5 V muss die Frequenz auf 10 Hz erhöht werden.

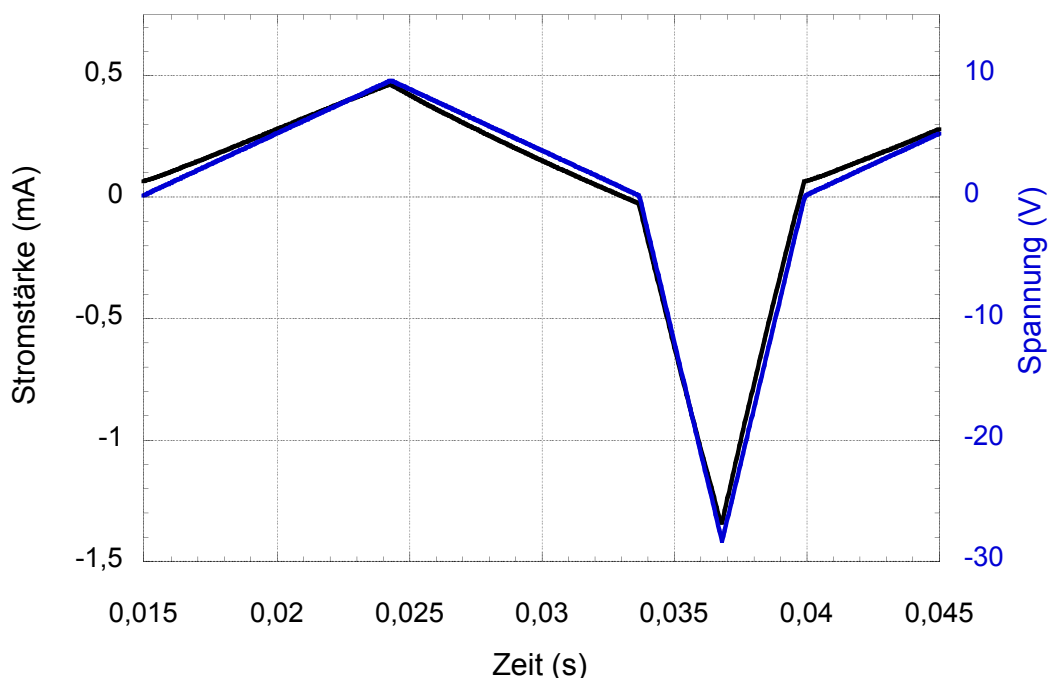
Schaut man sich die Ergebnisse in Tabelle 4.5 an, so stellt man fest, dass sich mit der

**Tabelle 4.4:** Zusammenfassung der Ergebnisse der untersuchten Frequenzen in Natriumbromid-Lösungen mit **118  $\mu\text{S}/\text{cm}$**  in Abhängigkeit von der angelegten Spannung

$U_1 / U_2$	f	Bemerkung
9,5/-28,5 V	0,5 Hz	diskontinuierliche Blasenbildung an beiden Polen
	1 Hz	höhere Diskontinuität der Blasenbildung an beiden Elektroden
	2 Hz	keine sichtbare Blasenbildung
19/-57 V	1 Hz	diskontinuierliche Blasenbildung an beiden Polen
	2 Hz	höhere Diskontinuität der Blasenbildung an beiden Elektroden
	5 Hz	keine sichtbare Blasenbildung
28,5/-85,5 V	2 Hz	diskontinuierliche Blasenbildung an beiden Polen
	5 Hz	höhere Diskontinuität der Blasenbildung an beiden Elektroden
	10 Hz	keine sichtbare Blasenbildung

Erhöhung der Leitfähigkeit auf  $536 \mu\text{S}/\text{cm}$  die zur Blasenbildung notwendigen Frequenzen ebenfalls erhöhen. Bei 9,5/-28,5 V beträgt diese Frequenz 20 Hz, bei 19/-57 V sind es bereits 50 Hz und im Falle von 28,5/-85,5 V sind es 100 Hz.

Tabelle 4.6 gibt die visuellen Beobachtungen bei weiteren Erhöhung der Leitfähigkeit



**Abbildung 4.24:** in Wasser und TMAH (Leitfähigkeit 1 mS/cm) gemessener zeitlicher Strom- und Spannungsverlauf mit der Frequenz 40 Hz und nicht vorhandener Blasenbildung

**Tabelle 4.5:** Zusammenfassung der Ergebnisse der untersuchten Frequenzen in Natriumbromid-Lösungen mit **536  $\mu\text{S}/\text{cm}$**  in Abhängigkeit von der angelegten Spannung

$U_1 / U_2$	f	Bemerkung
9,5/-28,5 V	1 Hz	feine Blasen an beiden Elektroden
	2 Hz	feinere Blasen an beiden Elektroden
	5 Hz	wenige feine Blasen an beiden Elektroden
	10 Hz	noch weniger Blasen an beiden Elektroden
	20 Hz	keine sichtbare Blasenbildung
19/-57 V	5 Hz	kontinuierliche feine Blasen an beiden Elektroden
	10 Hz	kontinuierliche feine Blasen an beiden Elektroden
	20 Hz	weniger, kontinuierliche feine Blasen an beiden Elektroden, am Erdpol weniger als am Aktivpol
	50 Hz	keine Blasenbildung wahrnehmbar
28,5/-85,5 V	5 Hz	große Blasen an beiden Elektroden
	25 Hz	kleine, kontinuierliche Blasen an beiden Elektroden
	50 Hz	kleinere, kontinuierliche Blasen an beiden Elektroden
	100 Hz	keine sichtbare Blasenbildung

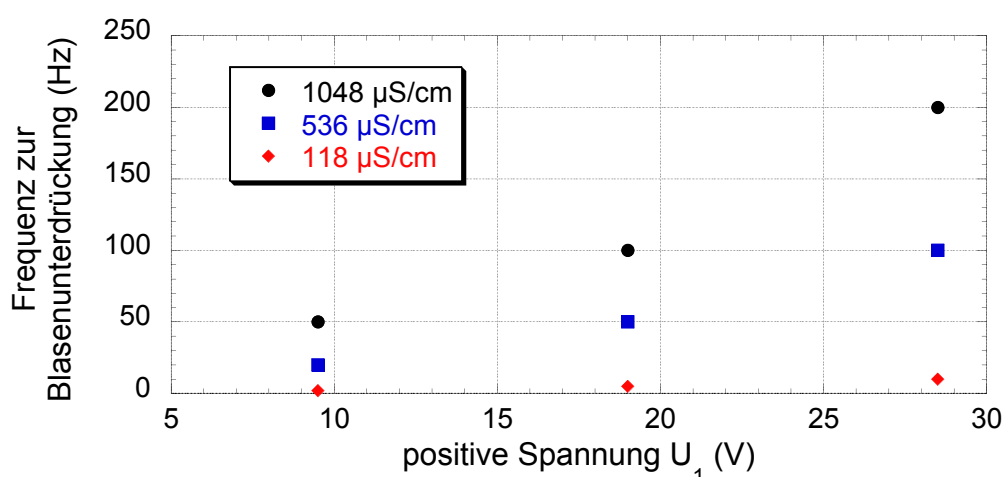
auf 1048  $\mu\text{S}/\text{cm}$  an. Im Falle der angelegten Spannung 9,5/-28,5 V reicht die Frequenz von 50 Hz aus, um die Blasenbildung zu unterbinden. Wird die Spannung auf 19/-57 V erhöht, so muss die Frequenz auf 100 Hz erhöht werden. Bei 28/-85,5 V können die Blasen erst ab einer Frequenz von 200 Hz nicht mehr beobachtet werden.

Abbildung 4.25 gibt den bereits in den Tabellen 4.4 bis 4.6 festgestellten Zusammenhang zwischen der angelegten Spannung und der Leitfähigkeit der wässrigen NaBr-Lösung wieder. Dem Diagramm ist eindeutig zu entnehmen, dass sowohl bei Erhöhung der Leitfähigkeit als auch der Spannung die zur Unterdrückung der Blasenbildung notwendige Frequenz zu höheren Werten verschoben wird. Weil die Frequenz von einer Messung zur nächsten immer nahezu verdoppelt wurde, kann hier nicht die exakte Grenzfrequenz eingetragen werden, weshalb auf die Verbindung einzelner Punkte im Diagramm verzichtet wird.

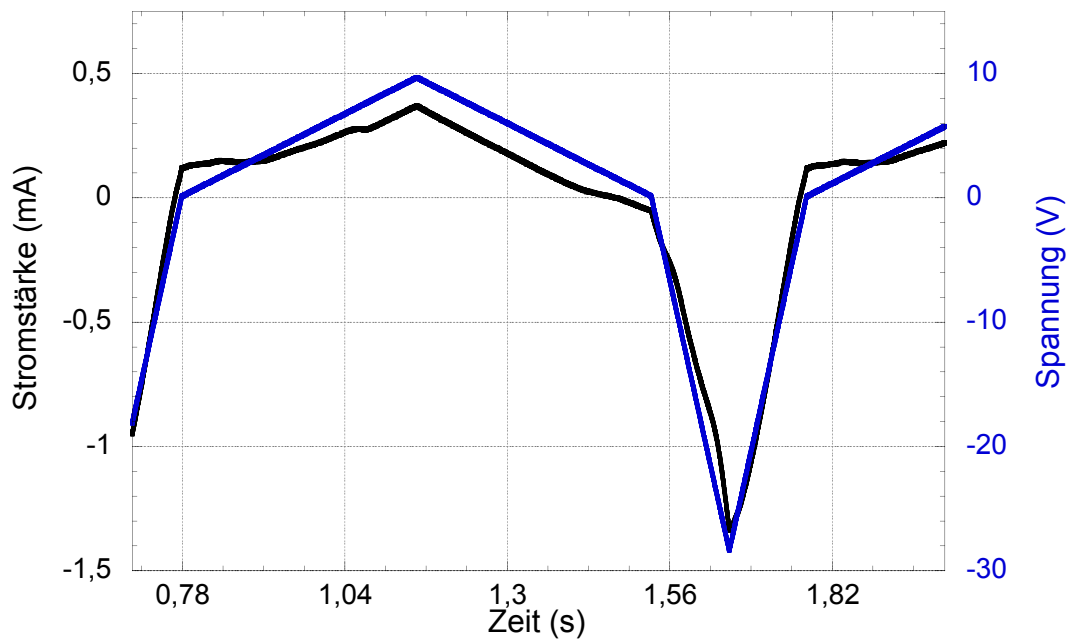
Analog zu den Abbildungen 4.23 und 4.24 aus dem vorangegangenen Kapitel 4.1.3.1, werden in den Abbildungen 4.26 und 4.27 der Spannungs- und Stromverlauf eines Versuchs mit und ohne Blasenbildung dargestellt. Diese Messungen fanden, bis auf die angelegte Frequenz, unter gleichen Bedingungen statt. Die Leitfähigkeit der verwendeten NaBr-Lösung betrug 118  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und die angelegte Spannung 9,5/-28,5 V. Für

**Tabelle 4.6:** Zusammenfassung der Ergebnisse der untersuchten Frequenzen in Natriumbromid-Lösungen mit  $1048 \mu\text{S/cm}$  in Abhängigkeit von der angelegten Spannung

$U_1 / U_2$	f	Bemerkung
9,5/-28,5 V	1 Hz	kontinuierliche Blasenbildung an beiden Elektroden
	2 Hz	kontinuierliche Blasenbildung an beiden Elektroden
	5 Hz	kontinuierliche Blasenbildung an beiden Elektroden, jedoch feiner
	25 Hz	wenige feine Blasen an beiden Elektroden
	50 Hz	keine sichtbare Blasenbildung
19/-57 V	5 Hz	kontinuierliche, kleine Blasen an beiden Elektroden
	25 Hz	kontinuierliche kleinere Blasen an beiden Elektroden
	50 Hz	sehr feine Blasen am Erdpol
	100 Hz	keine sichtbare Blasenbildung
28,5/-85,5 V	5 Hz	große Blasen an beiden Elektroden
	25 Hz	kontinuierliche, feine Blasen an beiden Elektroden
	50 Hz	kontinuierliche, feinere Blasen an beiden Elektroden
	100 Hz	feine, kontinuierliche Blasen am Erdpol
	200 Hz	keine sichtbare Blasenbildung



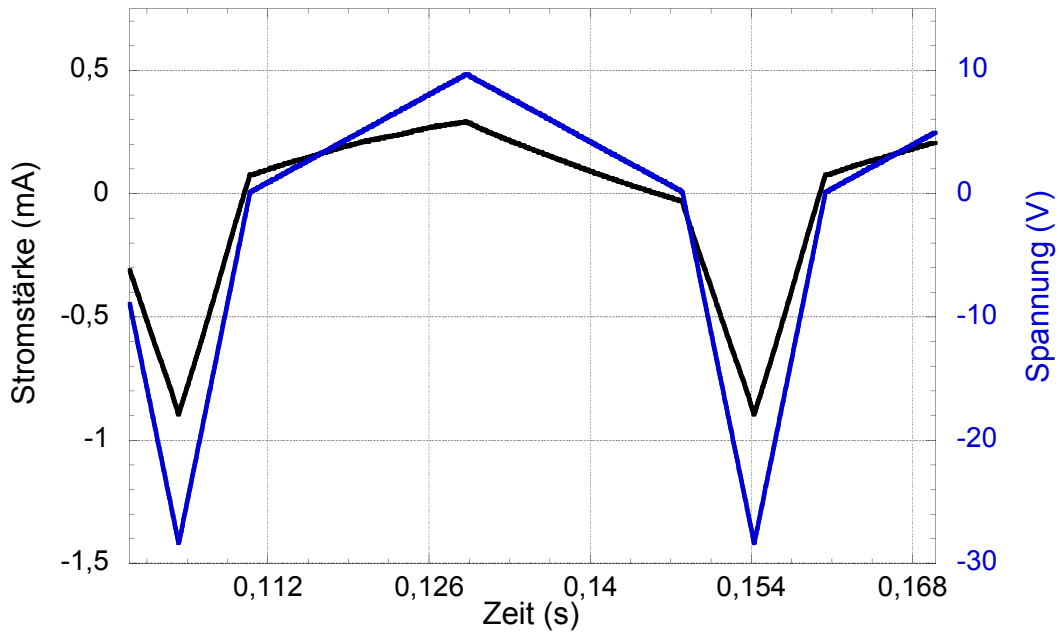
**Abbildung 4.25:** Zur Blasenunterdrückung benötigte Frequenz als Funktion der positiven Spannung (9,5 V, 19 V, 28,5 V) und der Leitfähigkeit (118  $\mu\text{S/cm}$ , 536  $\mu\text{S/cm}$ , 1048  $\mu\text{S/cm}$ ) in  $\text{NaBrO}_3$ -Lösung



**Abbildung 4.26:** Verlauf der Spannung und der Stromstärke als Funktion der Zeit in der wässrigen NaBr-Lösung mit der Leitfähigkeit von  $536 \mu\text{S}/\text{cm}$  bei angelegter Spannung von  $9,5/-28,5 \text{ V}$  mit der Frequenz von  $1 \text{ Hz}$ . Visuell konnte hier eindeutige Blasenbildung beobachtet werden.

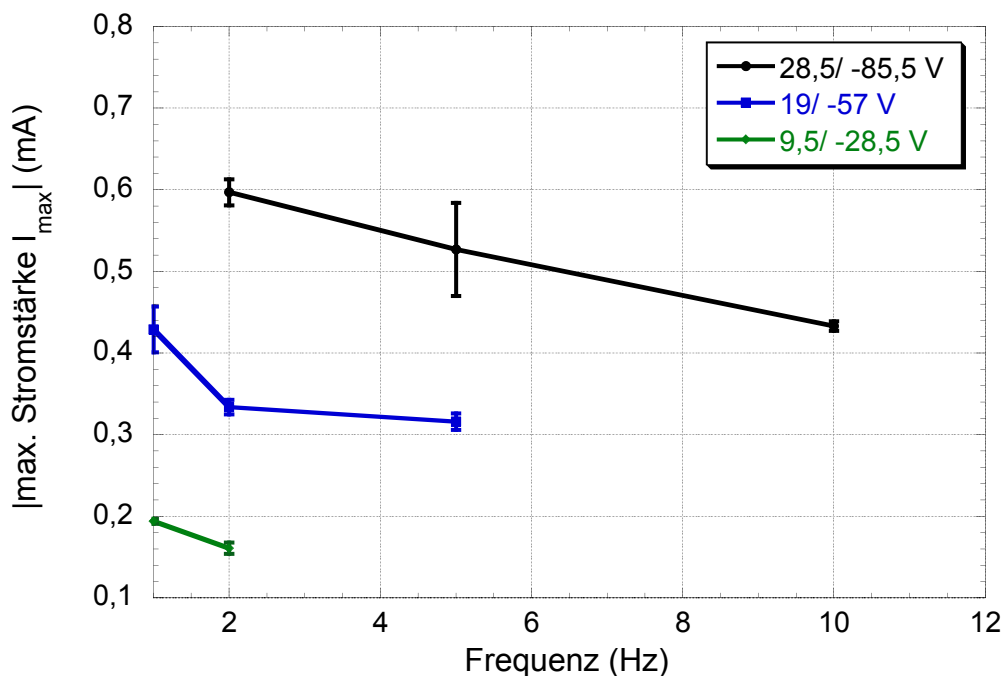
die in Abbildung 4.26 durchgeführte Messung wurde die Frequenz  $1 \text{ Hz}$  benutzt, was zu sichtbarer Deformation der Stromkurve führt und ein Hinweis auf die Blasenbildung ist (siehe Erklärung zu Bild 4.23). Dies deckt sich mit der visuellen Beobachtung. Beim Erhöhen der angelegten Frequenz auf  $20 \text{ Hz}$  in Abbildung 4.27 verläuft die Stromstärke linear. Hieraus kann auf die Unterdrückung der Blasenbildung geschlossen werden, was sich auch mit der visuellen Beobachtung deckt.

Die Stromkurven in Abbildung 4.26 und 4.27 zeigen ein weiteres Merkmal. Schaut man sich die maximalen negativen Stromstärken an, die während des negativen Spannungspulses entstehen, so sieht man, dass sich mit zunehmender Frequenz die maximale negative Stromstärke verringert. Um dies zu verdeutlichen, wurde für jede der drei Leitfähigkeiten und für jedes Spannungspaar der Betrag der negativen Stromstärke als Funktion der eingestellten Frequenz in den Abbildungen 4.28, 4.29 und 4.30 aufgetragen. In Abbildung 4.28 betrug die Leitfähigkeit  $118 \mu\text{S}/\text{cm}$ ; hier ist deutlich zu sehen, dass mit zunehmender Frequenz die Stromstärke sinkt und das für alle drei Spannungspaare. Die gleiche Beobachtung lässt sich machen, wenn man die Stromstärken für höhere Leitfähigkeit von  $536 \mu\text{S}/\text{cm}$  in Abbildung 4.29 anschaut. Über den bereits beschriebenen Abfall der Stromstärke hinaus sieht man, dass für zunehmende Frequenz sich eine Grenze nach unten für die Stromstärke einstellt. Am besten sieht man das bei den Kurven bei  $19/-57 \text{ V}$  und  $28,5/-85,5 \text{ V}$ . Die beiden Effekte, absin-



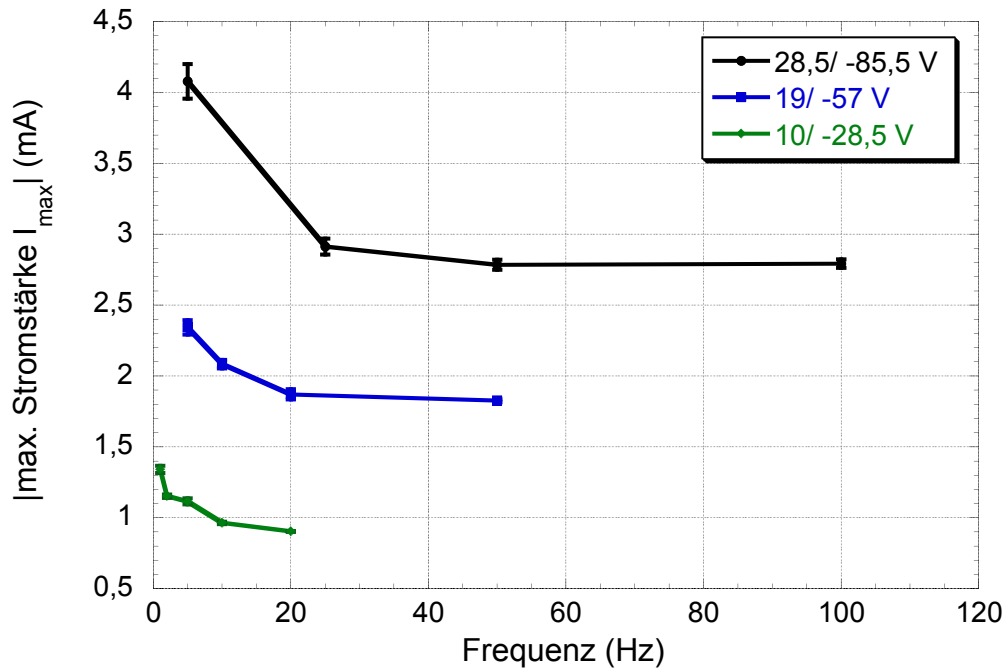
**Abbildung 4.27:** Verlauf der Spannung und der Stromstärke als Funktion der Zeit in der wässrigen NaBr-Lösung mit der Leitfähigkeit von  $536 \mu\text{S}/\text{cm}$  bei angelegter Spannung von  $9,5/-28,5 \text{ V}$  mit der Frequenz von  $20 \text{ Hz}$ . Visuell konnte hier keine Blasenbildung mehr beobachtet werden.

kende Stromstärke und die Entstehung der Grenzstromstärke, fallen noch deutlicher aus, wenn man sich Abbildung 4.30 mit der Leitfähigkeit von  $1048 \mu\text{S}/\text{cm}$  anschaut.

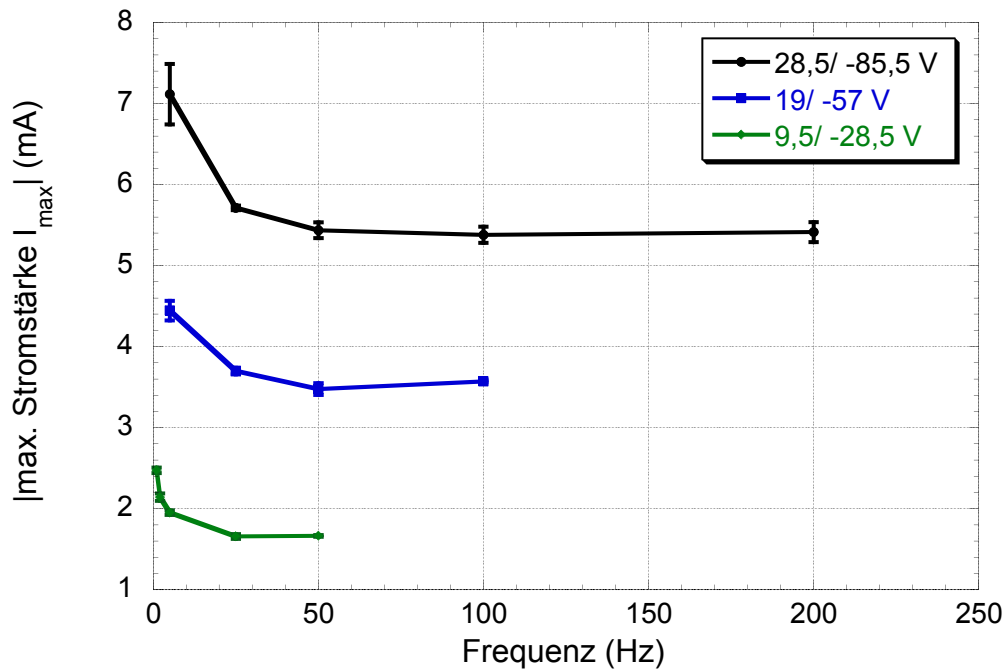


**Abbildung 4.28:** Zusammenhang zwischen dem Betrag der maximalen Stromstärke in Abhängigkeit der angelegten Spannung und der verwendeten Frequenz für die wässrige NaBr-Lösung mit der Leitfähigkeit von  $118 \mu\text{S}/\text{cm}$ .





**Abbildung 4.29:** Zusammenhang zwischen dem Betrag der maximalen Stromstärke in Abhängigkeit der angelegten Spannung und der verwendeten Frequenz für die wässrigen NaBr-Lösung mit der Leitfähigkeit von 536  $\mu\text{S/cm}$ .

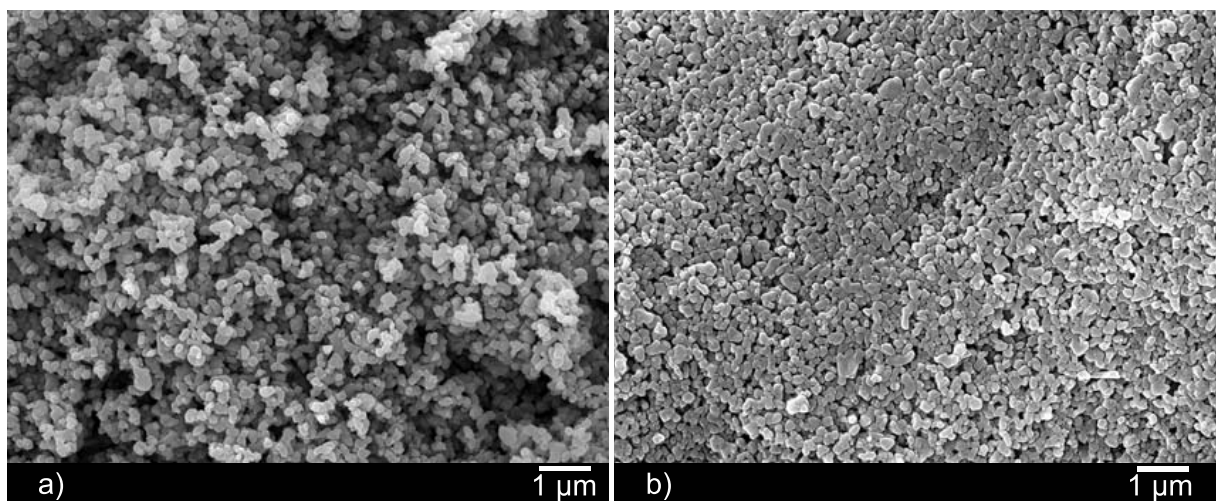


**Abbildung 4.30:** Zusammenhang zwischen dem Betrag der maximalen Stromstärke in Abhängigkeit der angelegten Spannung und der verwendeten Frequenz für die wässrigen NaBr-Lösung mit der Leitfähigkeit von 1048  $\mu\text{S/cm}$ .

## 4.2 Elektrophoretisches Abscheiden

### 4.2.1 Pulvereigenschaften

Abbildung 4.31 und 4.32 zeigen die REM-Aufnahmen von unbehandeltem (a) und in der Form der Suspension verarbeitetem (b) Pulver, jeweils in unterschiedlicher Vergrößerung. In Abbildung 4.31 sieht man durch die geringe Vergrößerung, dass das Pulver aus der Suspension (b) wesentlich besser verdichtet ist, als das unbehandelte Ausgangspulver (a). Anhand von Abbildung 4.32 sieht man, dass die Partikelgröße sowohl im Ausgangszustand (a) als auch in der eingetrockneten Suspension (b) ähnlich groß ist. Die Form der Partikel weicht sehr stark von der sphärischen Form ab. Die Partikel haben eine längliche flache Form mit runden Kanten. Insgesamt erkennt man, dass durch das Herstellen der Suspension und der damit verbundenen Dispergierbehandlung die Morphologie des Pulvers unverändert bleibt.

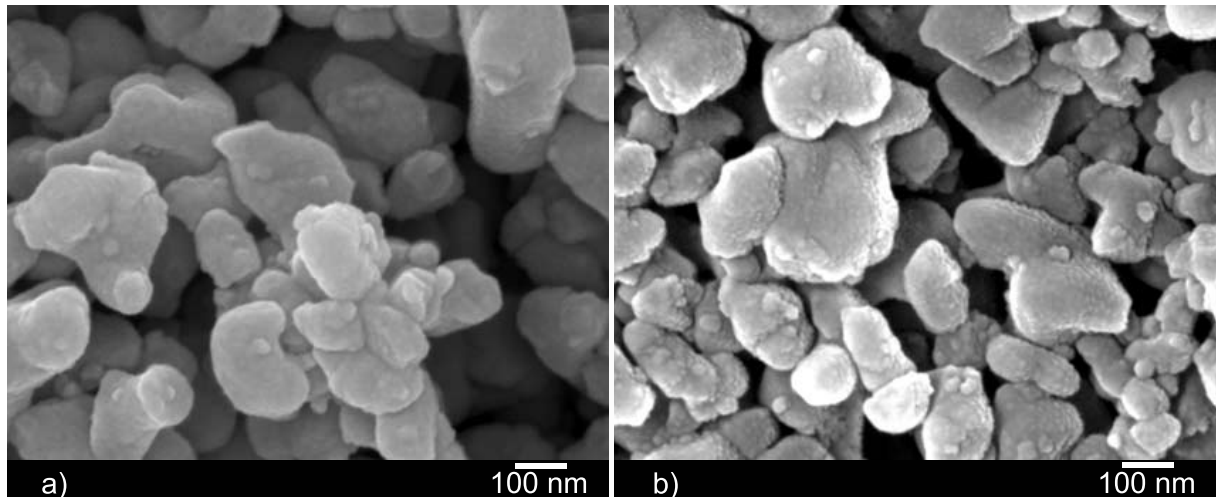


**Abbildung 4.31:** REM-Aufnahmen von SM8-Pulver bei 10.000-facher Vergrößerung  
a) unbehandelt  
b) in eingetrockneter Suspension

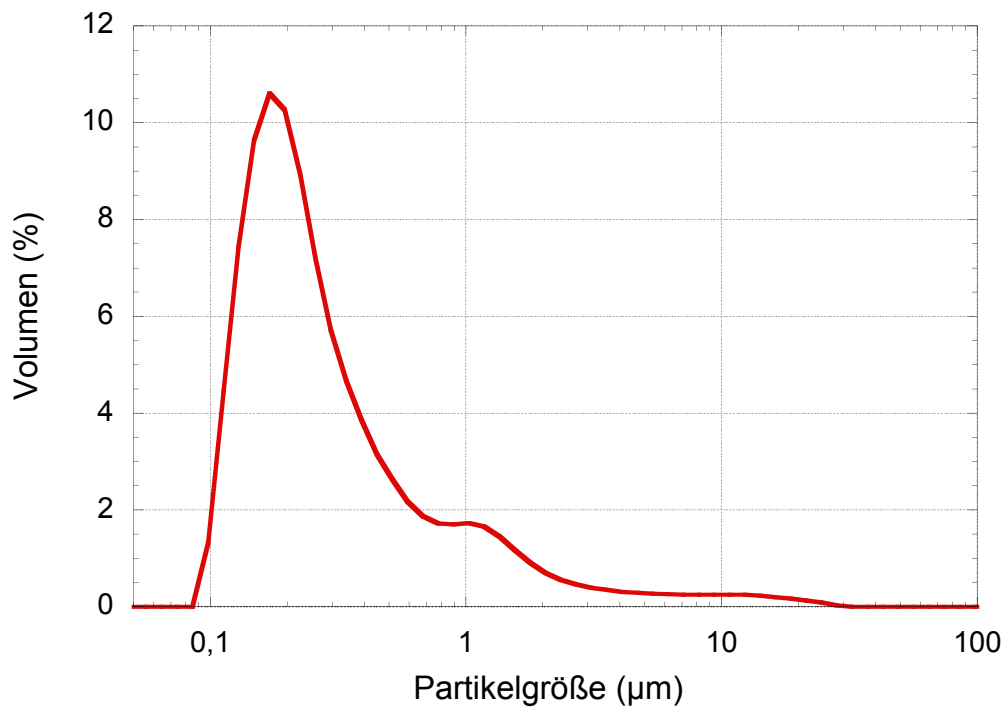
### 4.2.2 Suspensionseigenschaften

#### 4.2.2.1 Partikelgrößenverteilung

Abbildung 4.33 zeigt die Häufigkeit der Partikel in der SM8-Suspension als Funktion der Partikelgröße. Der Kurve ist zu entnehmen, dass es sich hierbei um eine bimodale Verteilung handelt. Der Hauptpeak liegt bei 170 nm und der kleinere Peak bei 1 µm Partikelgröße. Der hier ermittelte d(50)-Wert von 230 nm weicht nur geringfügig von den Herstellerangaben von 260 nm ab.



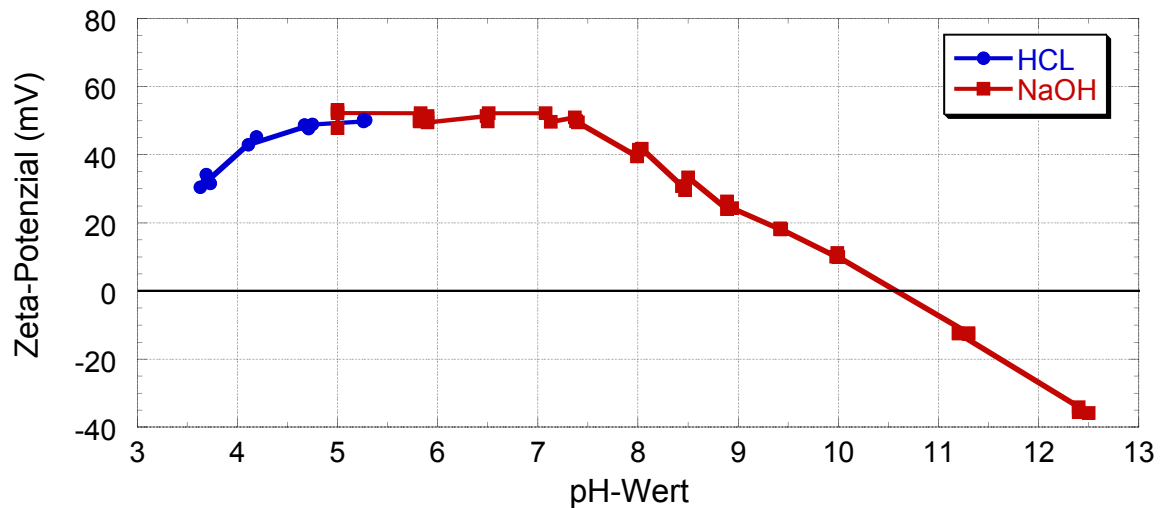
**Abbildung 4.32:** REM-Aufnahmen von SM8-Pulver bei 100.000-facher Vergrößerung  
a) unbehandelt  
b) in eingetrockneter Suspension



**Abbildung 4.33:** Partikelgrößenverteilung wässriger SM8-Suspension

#### 4.2.2.2 Zeta-Potenzial

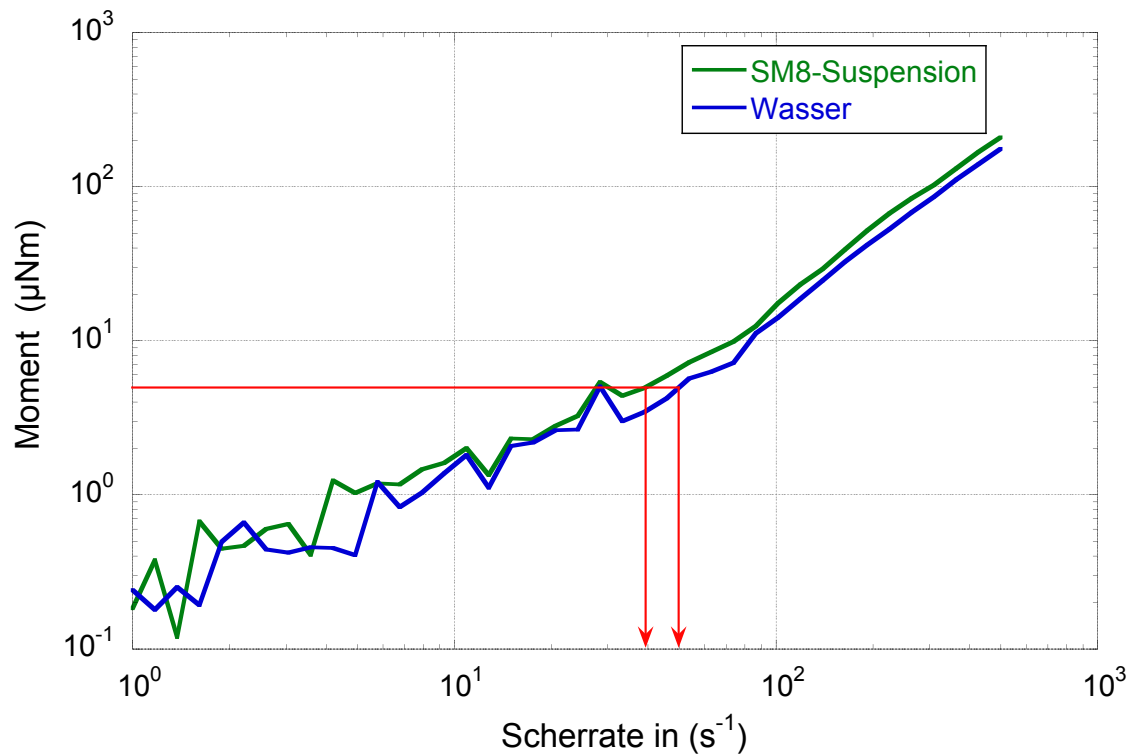
Abbildung 4.34 zeigt die pH-Abhängigkeit des Zeta-Potenzials der SM8-Suspension. Der isoelektrische Punkt liegt bei pH 10,6. Bei dem Maximum des Zeta-Potenzials handelt es sich um ein Plateau, das sich von pH 5 bis 7 erstreckt und den Wert 50 mV besitzt.



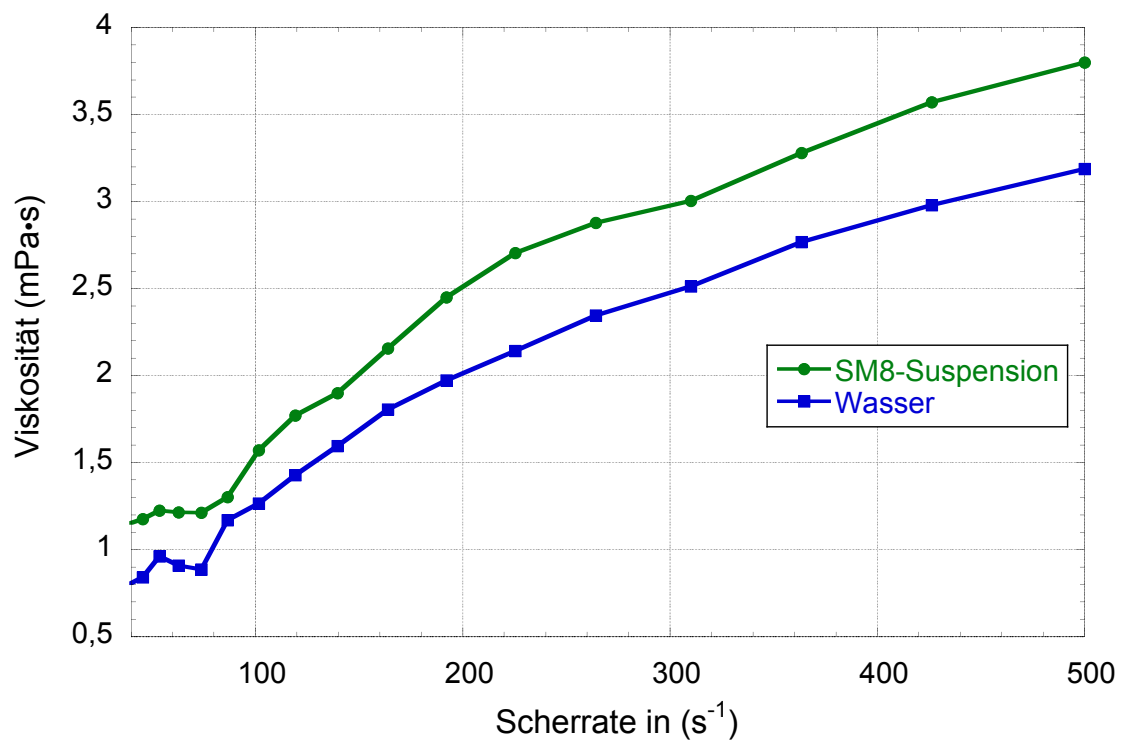
**Abbildung 4.34:** Zeta-Potenzialverlauf in verdünnter (1:100) SM8-Suspension als Funktion des pH-Wertes

#### 4.2.2.3 Viskosität

In Kapitel 2.1.2.2 und 2.1.2.3 wurden die theoretischen Grundlagen und die experimentellen Beobachtungen des nichtlinearen Verhaltens der Partikelgeschwindigkeit in hohen elektrischen Feldern bereits erläutert. Die in diese Arbeit realisierten Elektrodenabstände liegen im Mikrometerbereich, somit ergeben sich auch bei bereits moderaten Spannungen hohe elektrische Felder, die das Vorhandensein von nichtlinearen elektrophoretischen Effekten vermuten lassen. Damit solche nichtlinearen Effekte durch hohe Viskosität nicht unterbunden werden, wurde die Viskosität der Suspension gering gehalten. Abbildung 4.35 zeigt den gemessenen Drehmomentverlauf in Wasser und in der SM8-Suspension als Funktion der Scherrate. Das vermessene Wasser ist das gleiche Wasser (ohne weitere Zusätze), welches als Dispergiermedium für die SM8-Suspension benutzt wurde. Das Drehmoment ist doppellogarithmisch aufgetragen, so dass der untere Bereich der Kurven deutlicher dargestellt ist. In diesem Bereich stellt man einen besonders sprunghaften Verlauf des Drehmoments fest, was daran liegt, dass der Messbereich des Gerätes erst oberhalb von  $5 \mu\text{Nm}$  beginnt. Trägt man diesen Wert in das Diagramm 4.35 ein, so stellt man fest, dass im Falle der SM8-Suspension der sinnvolle Scherratenbereich oberhalb von  $40 \text{ s}^{-1}$  und im Falle des Wassers, oberhalb von  $50 \text{ s}^{-1}$  liegt. Aus diesem Grund wurde in Abbildung 4.36 die Viskosität erst ab der Scherrate von  $40 \text{ s}^{-1}$  aufgetragen. Man sieht hier, dass der Abfall nach unten im Scherratenbereich zwischen  $60 \text{ s}^{-1}$  und  $90 \text{ s}^{-1}$  sowohl im Wasser als auch in der Suspension vorliegt. Dies darf im Falle von Wasser jedoch nicht sein, da es sich hierbei um eine sogenannte „newtonsche Flüssigkeit“ handelt, und somit die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate linear sein muss. Dieser Abfall ist daher dem Messfehler seitens des Rheometers zuzuordnen. Im weiteren Anstieg der Scherrate stellt man



**Abbildung 4.35:** Verlauf des Drehmoments während der Messung der Viskosität in SM8-Suspension und in Wasser, das minimal messbare Drehmoment von  $5 \mu\text{Nm}$  und die daraus resultierenden Scherraten sind markiert



**Abbildung 4.36:** Verlauf der Viskosität in SM8-Suspension und in Wasser ab der Scherrate von  $40 \text{ s}^{-1}$

fest, dass die Viskosität der SM8-Suspension nur geringfügig höher ausfällt als die des Wassers. Hier ist also die Viskosität der Suspension nur geringfügig höher als die Viskosität des Dispergiermediums, was bedeutet, dass hier eine sehr geringe Viskosität der Suspension erreicht wurde.

## 4.2.3 Erzielte Abscheidungen

### 4.2.3.1 Voruntersuchungen an Plattenelektroden

#### OX50-Suspension

Die Beobachtungen der Abscheideversuche aus der OX50-Suspension mit 40 Gew.-% Füllgrad lassen sich wie gefolgt zusammenfassen: an keinem der vier Versuche mit ausbalancierten Dreieckpulsen konnte eine Abscheidung erzielt werden. Der Versuch mit der Spannung 60/-180 V musste nach einer Minute abgebrochen werden, da die Suspension zu kochen begonnen hatte. Während der anderen drei Versuchen konnte diese Blasenbildung nicht beobachtet werden.

Nach dem Herstellen einer geringer gefüllten OX50-Suspension mit 15 Gew.-% wurden erneut Versuche durchgeführt. Bei dem einzigen Abscheideversuch mit Gleichspannung entstand, wie erwartet, ein ca. 2 mm dicker Grünkörper, der voll mit Blasenkanälen durchsetzt war (siehe Abbildung 4.37). Alle Versuche mit ausbalancierten Dreieckpulsen konnten keine Grünkörper erzielen. Versuche mit Spannungspaar 40/-160 V und höher führen zum Sieden der Suspension. Die beiden Versuche mit ausbalancierten Rechteckpulsen liefern die gleichen Ergebnisse wie die ausbalancierten Dreieckpulse. Es kommen keine Abscheidungen zustande und bei höherer Spannung beginnt die Suspension kurz nach dem Start des Versuchs zu sieden. Die Versuche mit unausbalancierten Rechteckpulsen beim Spannungsverhältnis  $U_2/U_1$  gleich vier wurden ebenfalls keine Abscheidungen erzielt. Nachdem jedoch das Verhältnis  $U_2/U_1$  auf 6 beziehungsweise auf 9 angehoben wurde, wurde jeweils ein Grünkörper abgeschieden. In beiden Abscheidungen wurden eingeschlossene Poren festgestellt. Während des Verhältnisses  $U_2/U_1$  gleich 6 hat sich lediglich ein sehr dünner Grünkörper abgeschieden.

#### CR10-Suspension

Die Abscheideversuche mit Gleichspannung zeigen alle ein ähnliches Ergebnis. Nachdem die Spannung angelegt wird, beginnt die Suspension sichtbar an Partikeln zu verarmen und sedimentiert in der Nähe des negativen Pols. Die Partikelverarmung und die Sedimentation sind beim Versuch mit 25 V weniger stark ausgeprägt. Ab 50 V treten



**Abbildung 4.37:** Poröse Abscheidung, erzielt aus OX50-Suspension mit 15 Gew.-% bei 20 V Gleichspannung innerhalb von 4 min

diese Phänomene verstärkt auf. Zwischen 50 und 200 V verarmt die Suspension sofort nach dem Anlegen der Spannung, übrig bleibt nur trübe Flüssigkeit, und es kommt zu starker Sedimentation am negativen Pol. Ob eine Abscheidung auf der Elektrode stattfindet oder nicht, kann nicht eindeutig beantwortet werden, da die Dicke der auf der Elektrode verbleibenden Schicht die Schichtdicke, die durch Tauchbeschichtung entsteht, nicht übersteigt.

Das Ergebnis unter der Verwendung der ausbalancierten Dreiecksspannung ist gleich dem Ergebnis unter Verwendung der OX50-Suspension: es wurde keine Abscheidung erzielt.

Die ausbalancierte Rechtecksspannung liefert nur für die zwei höchsten E-Felder eine Abscheidung. Während des Versuchs mit der Spannung 38,2/-343,8 V und dem Spannungs- und Zeitverhältnis von 9 findet Blasenbildung an beiden Elektroden statt, die Suspension wird warm und das gesamte Pulver lagert sich am Boden, nahe des negativen Pols (aktiver Pol) ab. Hier kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich die Partikel in Richtung des negativen Pols bewegen, jedoch dann keinen Grünkörper bilden und anschließend sedimentieren. Bei dem Versuch mit 94,5/-379 V ( $U_2/U_1 = t_1/t_2 = 4$ ) und dem Abstand von 9 mm wurde das höchste elektrische Feld angelegt. Dabei begann die Suspension nach 1 min zu sieden, worauf der Versuch abgebrochen wurde. Eine dünne Abscheidung konnte erzielt werden. Dieser Versuch wurde wiederholt und das Ergebnis konnte reproduziert werden. Alle anderen Versuche mit ausbalancierten

Rechteckpulsen führten zu keinen Abscheidungen, die Partikelverarmung beziehungsweise die starke Sedimentation konnten auch nicht beobachtet werden.

Die Versuche mit unausbalancierter Rechteckspannung führen öfter zu Abscheidungen, als die Versuche mit ausbalancierter Dreieck- oder Rechteckspannung. Bereits der erste Versuch (siehe Tabelle 3.4) mit zwei Graphitelektroden, positioniert im Abstand 18 mm und der Spannung 3,85/-34,65 V, führt zu einer Abscheidung auf dem negativen Pol (aktiver Pol), wobei geringe Sedimentation des Pulvers beobachtet werden kann. Dieser Versuch wurde ein zweites Mal mit dem gleichen Ergebnis, welches in Abbildung 4.38 gezeigt ist wiederholt. Die Oberfläche der Abscheidung erscheint

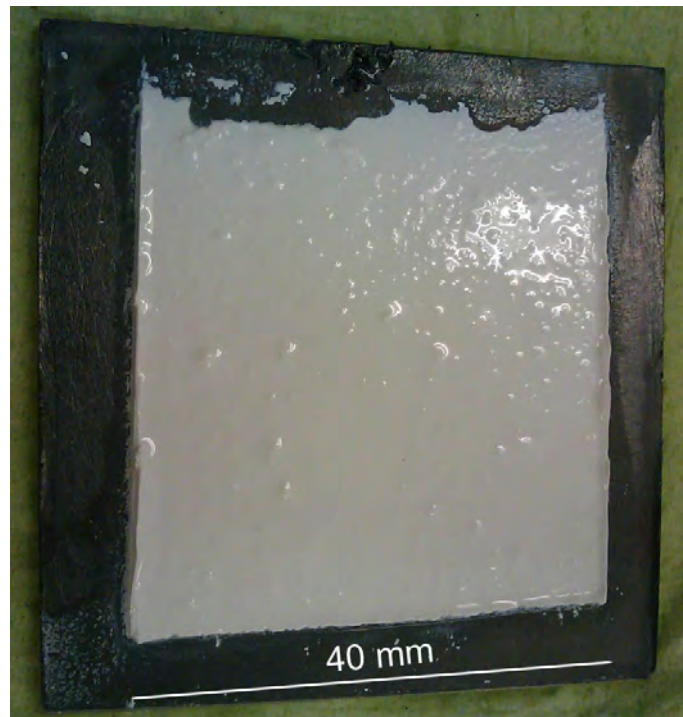


**Abbildung 4.38:** Abscheidung, erzielt aus CR10-Suspension mit 16 Gew.-%, bei 3,85/-34,65 V,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 50$  Hz, Abscheidezeit = 10 min,  $d = 18$  mm

„pickelig“. Poren, oder Blasen einschlüsse werden nicht beobachtet. Mit nachfolgenden drei Versuchen wurde untersucht, ob, bei sonst gleichen Bedingungen, sich auch auf anderen Elektrodenwerkstoffen eine Abscheidung mittels der unausbalancierten Rechteckpulse erzielen lässt. Auf den drei untersuchten Werkstoffen, Edelstahl, Kupfer und Platin konnte keine Abscheidung erzielt werden und somit der Versuch mit Graphitelektroden reproduziert werden. Beim Absenken des Verhältnisses  $U_2/U_1$  auf den Wert 5 ( $U_1/U_2 = 7,63/-38,15$  V) konnte wiederum ein sehr dünner Grünkörper auf der Graphitfolie abgeschieden werden. Der letzte Versuch in Tabelle 3.4 dient der Überprüfung der Blasenunterdrückung. Dazu wurde die Abscheidezeit verdoppelt, auf diese Weise sollen Blasen, die eventuell sehr langsam wachsen, sichtbar werden. Wegen der



längeren Abscheidezeit bedarf es mehr Suspensionvolumen, damit der Abscheideprozess nicht vorzeitig abbricht. Dazu wurde die Suspensionskammer verdoppelt, indem der Abstand zwischen den beiden Plattenelektroden verdoppelt wurde. Damit jedoch die Größe des elektrischen Feldes gleich bleibt, wurde die Spannung entsprechend angepasst. Das resultierende Ergebnis (Abbildung 4.39) sieht folgendermaßen aus: Sedimentation tritt auf, Blasen dagegen werden weder während des Abscheideprozesses, noch auf der Rückseite des getrockneten Grünkörpers beobachtet.



**Abbildung 4.39:** Abscheidung, erzielt aus CR10-Suspension mit 16 Gew.-%, bei 7,55/-67,95 V,  $t_1/t_2=4$ ,  $f=50$  Hz, Abscheidezeit= 20 min,  $d=37$  mm

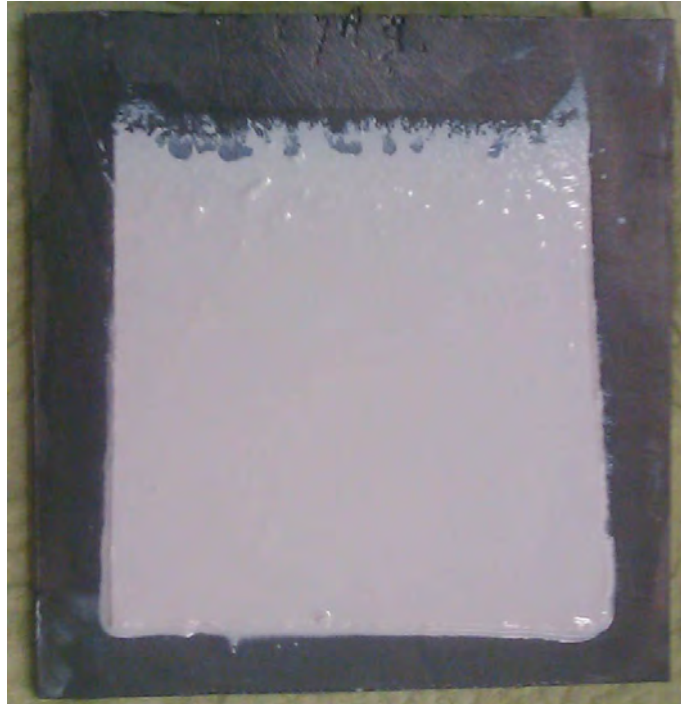
Der Versuch mit der Sinusspannung soll klären, ob die Sedimentation des Pulvers durch die Instabilität der Suspension oder durch die Form der angelegten Spannung verursacht wird. Nachdem die Sinusspannung 5 min lang an die Elektrophoresezelle angelegt wurde, konnte weder Partikelverarmung in der Suspension noch Partikelseedimentation festgestellt werden, die Suspension blieb unverändert. Dadurch kann die Instabilität der Suspension ausgeschlossen werden und der Effekt der Partikelverarmung und die -sedimentation dem Einfluss der Spannungsform zugeordnet werden.

### SM8-Suspension

Mit der SM8-Suspension wurde als erstes der Versuch mit der ausbalancierten Rechteckspannung ( $t_1/t_2=U_2/U_1=4$ ,  $U_1/U_2=49,4/-197,6$  V) durchgeführt. Während des Versuchs wurde ein Anstieg der Temperatur in der Suspension festgestellt. Nachdem die

Suspension entfernt wurde, konnte man auf der Graphitelektrode eine sehr dünne Schicht wahrnehmen. Ob es sich hierbei um eine Abscheidung oder lediglich um einen Tauchbeschichtungseffekt handelt, kann nicht beurteilt werden.

Nachdem der Versuch mit ausbalancierter Rechteckspannung auch hier zum Erwärmen der Suspension geführt hat, wurden keine weiteren Untersuchungen mit ausbalancierten alternierenden Pulsen unternommen. Die erste Untersuchung mit den unbalancierten alternierenden Spannungspulsen lagen folgende Parameter zu Grunde:  $U_1/U_2 = 7,6/-34,2$  V,  $U_2/U_1 = 4,5$ ,  $t_{\text{ges}} = 10$  min bei 50 Hz, Graphitfolienelektroden. Dieser Versuch lieferte keine Abscheidung. Nachdem das Verhältnis  $U_2/U_1$  auf 6 angehoben wurde, indem die Spannung  $U_1$  auf 5,72 V abgesenkt wurde und zugleich die Abscheidezeit auf 20 min verdoppelt wurde, konnte eine dünne und sehr „pickelige“ Abscheidung hergestellt werden. Zugleich hat sich hier die Sedimentation bemerkbar gemacht. Für den nächsten Versuch wurde das Verhältnis  $U_2/U_1$  weiter auf neun angehoben, indem der Spannungspuls  $U_1$  auf 3,84 V abgesenkt wurde. Die Abscheidezeit wurde auf 10 min herabgesetzt. Sedimentation des Pulvers kann hier wahrgenommen werden. Die Rückseite der entstandenen Abscheidung wurde visuell und mit einem Lichtmikroskop untersucht, und es wurden keine Blasen einschüsse festgestellt. Verdoppelt man im Vergleich zum vorherigen Versuch die Frequenz auf 100 Hz und die Abscheidezeit auf 20 min, so entsteht eine blasenfreie Abscheidung die wesentlich glatter ist. Sedimentation kann hier wahrgenommen werden. Wird bei sonst gleichen Bedingungen die Frequenz weiter auf 150 Hz erhöht, dann scheidet sich eine noch glattere Abscheidung als im Versuch zuvor ab. Diese blasenfreie Abscheidung ist in Abbildung 4.40 gezeigt. Auch hier kann während des Versuchs die Sedimentation wahrgenommen werden. Dieser Versuch wird unter ähnlichen Bedingungen wiederholt, lediglich die Gegenelektrode aus Graphitfolie, nicht die Elektrode auf der abgeschieden wird, wird gegen die Elektrode aus Edelstahl ersetzt. Nach 20 min Abscheiden wurde auf der Graphitelektrode eine blasenfrei Abscheidung gebildet, die der im vorherigen Versuch ähnlich ist. Daraus lässt sich folgern, dass die Edelstahlelektrode als Gegenelektrode den Abscheideprozess nicht stört. Der letzte Versuch wurde wiederholt. Jedoch zusätzlich zu der Gegenelektrode, unter sonst gleichen Bedingungen wie beim vorhergehenden Versuch, wurde die Elektrode, auf der abgeschieden wird, durch eine Edelstahlelektrode ersetzt. Auf dieser Elektrode wurde zusätzlich eine Dialysemembran platziert, so dass diese Membran sich zwischen der Edelstahlelektrode und der Suspension befindet. Auf diese Weise ließ sich eine Abscheidung herstellen, die sehr glatt und blasenfrei ist. Auch hier konnte Sedimentation beobachtet werden.



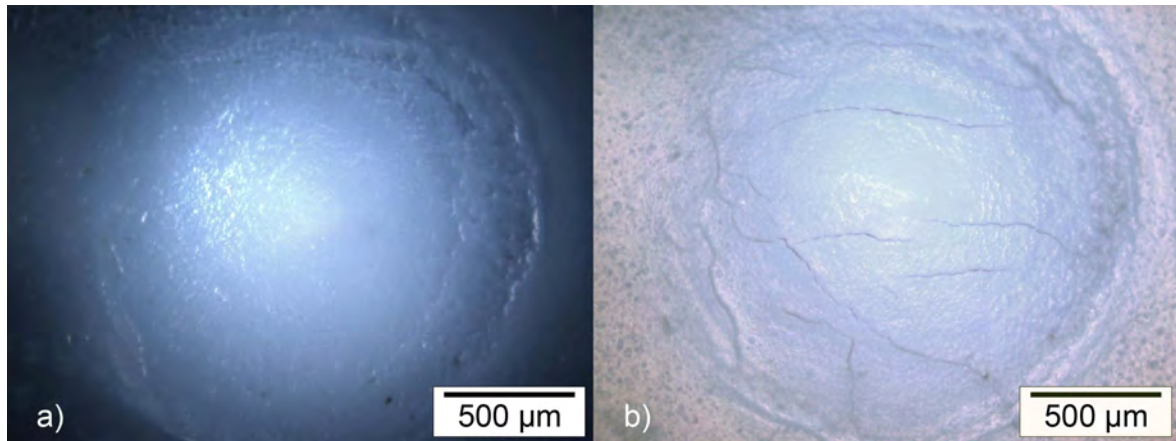
**Abbildung 4.40:** Abscheidung, erzielt aus SM8-Suspension mit 16 Gew.-% auf Graphit, bei 3,84/-34,56 V,  $t_1/t_2=4$ ,  $f=150$  Hz, Abscheidezeit= 20 min,  $d=18$  mm

#### 4.2.3.2 Abscheideversuche mit 500 $\mu\text{m}$ -Punktelektrode

Das Hauptziel der Versuche mit der 500  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode war es, die Eignung des unausbalancierten alternierenden Spannungspulsverfahrens zum elektrophoretischen Abscheiden mit Punktelektrode zu überprüfen und die dafür notwendigen Randbedingungen festzustellen. Deshalb wurden zunächst systematisch die drei bedeutendsten Parameter Abstand, Spannung und Zeit untersucht und erst danach wurden weitere Einflussgrößen verändert. Die abgeschiedenen Grünkörper wurden überwiegend mit Lichtmikroskop bzw. einer Digitalkamera oder auch zusätzlich mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Anzumerken ist, dass nicht jeder Abscheideversuch auch einen Grünkörper als Ergebnis liefert. Nachfolgend wird auf die wichtigsten Ergebnisse eingegangen.

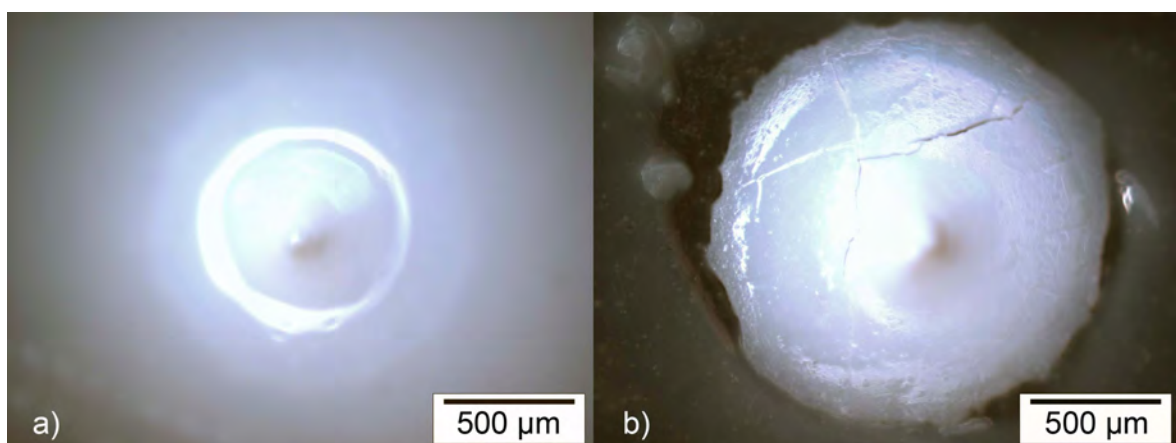
Die Versuche mit höchster Spannung von 15,4/-138,6 V aus der systematischen Untersuchung lieferten keine Abscheidung.

Mit dem Abstand von 700  $\mu\text{m}$  und der Spannung 7,7/-69,3 V konnte lediglich für die Abscheidezeit 1 min eine Abscheidung erzielt werden, welche in Abbildung 4.41 zu sehen ist. Das Bild links zeigt die lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme des Grünkörpers im nassen Zustand. Die rechte Abbildung ist die Hellfeldaufnahme desselben Grünkörpers im trockenen Zustand. Im Vergleich zum nassen Zustand ist der Grünkörper



**Abbildung 4.41:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 500 µm-Punktelektrode auf Dialysemembran,  $U_1/U_2 = 7,7/-69,3$  V,  $U_2/U_1 = 9$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 150$  Hz, Abscheidezeit= 1 min,  $d = 700$  µm, a) Lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme des nassen Grünkörpers, b) Lichtmikroskopische Hellfeldaufnahme des Grünkörpers im trockenen Zustand

im trockenen Zustand von Trocknungsrisse durchzogen. Der Durchmesser der trockenen Abscheidung liegt bei 1,9 mm. Den Abbildungen a) und b) ist zu entnehmen, dass die Spitze der Abscheidung flach und abgerundet ausgebildet ist. Nach der Verringerung des Abstandes auf 400 µm bei gleicher Spannung ist das Ergebnis ähnlich, es konnte lediglich für 1 min ein Grünkörper abgeschieden werden, welcher in Abbildung 4.42 gezeigt ist. Abbildung a) zeigt die lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme des Grünkörpers im nassen Zustand. In der Mitte des Bildes ist die scharfe Spitze sehr gut zu erkennen. Abbildung b) zeigt den Grünkörper im trockenen Zustand, wo die Trocknungsrisse auf der oberen und der linken Seite gut zu erkennen sind. Im tro-



**Abbildung 4.42:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 500 µm-Punktelektrode auf Dialysemembran,  $U_1/U_2 = 7,7/-69,3$  V,  $U_2/U_1 = 9$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 150$  Hz, Abscheidezeit= 1 min,  $d = 400$  µm, a) Lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme des nassen Grünkörpers, b) Lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme des Grünkörpers im getrockneten Zustand

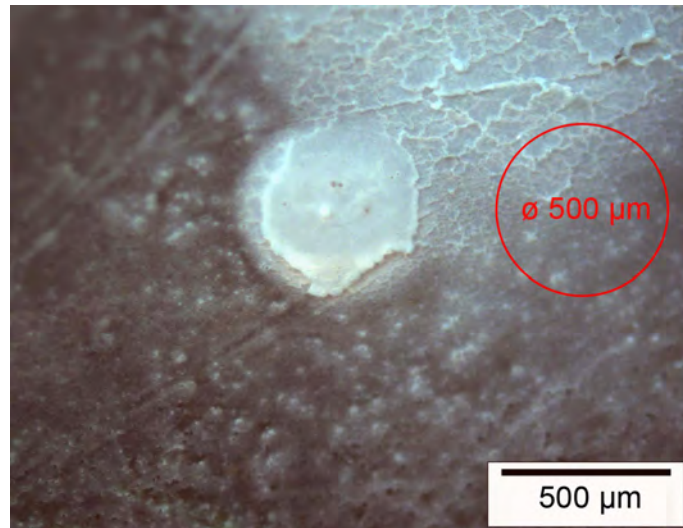
ckenen Zustand beträgt der Durchmesser des Grünkörpers 1,5 mm. Im Vergleich zum Grünkörper aus Abbildung 4.41 wurde beim Abscheiden des Grünkörpers aus Abbildung 4.42 lediglich der Elektrodenabstand von 700  $\mu\text{m}$  auf 400  $\mu\text{m}$  verringert. Dadurch hat sich eine schärfere Spitze ausgebildet und der Durchmesser ist um 0,4 mm geringer geworden. Durch das Verringern des Abstandes von 400  $\mu\text{m}$  auf 100  $\mu\text{m}$  bei gleichbleibender Spannung (7,7/-69,3 V) wurden keine Abscheidungen erzielt.

Weiteres Absenken der Spannung auf 3,8/-34,2 V, bei einem Abstand von 700  $\mu\text{m}$  und allen drei Zeiten, konnte zwar jeweils eine Abscheidung hergestellt werden, diese zerflossen allerdings unmittelbar nach dem Herausnehmen aus der Suspension. Nachdem bei gleichbleibender Spannung der Abstand weiter auf 400  $\mu\text{m}$  abgesenkt wurde, konnte bei allen drei Zeiten ein stabiler Grünkörper abgeschieden werden. Der Grünkörper, der am kürzesten (1 min) abgeschieden wurde, hat auch den geringsten Durchmesser (1,1 mm). Er ist in Abbildung 4.43 zu sehen. Zur Bestimmung der Größe wurde jeweils links und rechts neben der Abscheidung ein Stück Millimeterpapier platziert. Für den folgenden Versuch wurde bei gleichbleibender Spannung (3,8/-34,2 V) ein 100  $\mu\text{m}$  großer Abstand eingestellt. Die Abscheidung mit dem kleinsten Durchmesser wurde wie zuvor auch während der kürzesten Abscheidedauer (1 min) erzielt. Diese ist in Abbildung 4.44 zu sehen. Der Durchmesser der Abscheidung ist kleiner als der Elektrodendurchmesser, der ebenfalls in Abbildung 4.44 eingezeichnet ist. In der Mitte der Abscheidung sieht man helle und dunkle Punkte. Es lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob es sich hierbei um Gaseinschlüsse handelt oder nicht, denn im unteren Bildbereich sind ebenfalls ähnliche helle und dunkle Punkte zu sehen, hier hat jedoch keine Abscheidung stattgefunden.



**Abbildung 4.43:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 500  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode auf Dialysemembran,  $U_1/U_2 = 3,8/-34,2$  V,  $U_2/U_1 = 9$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 150$  Hz, Abscheidezeit= 1 min,  $d = 400$   $\mu\text{m}$

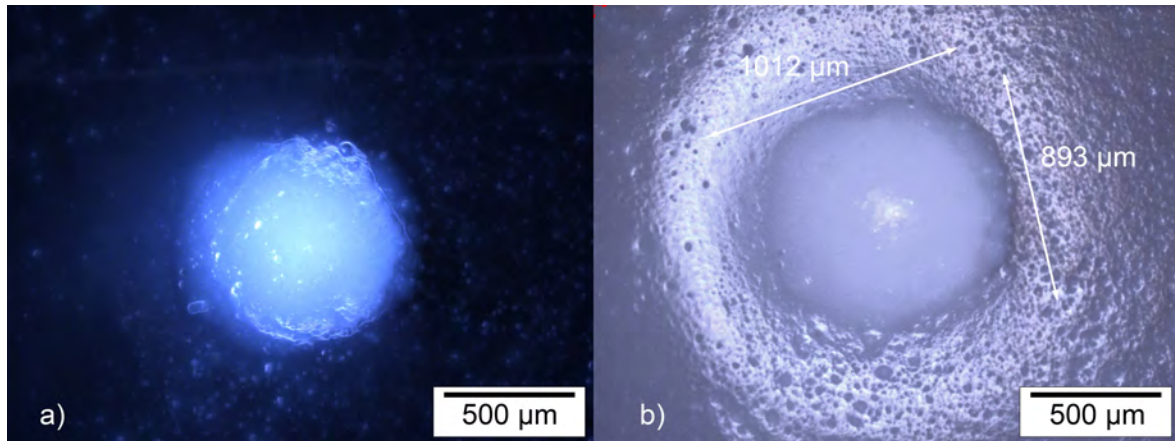
Durch die Vergrößerung des Spalts zwischen der Punktelektrode und Dialysemem-



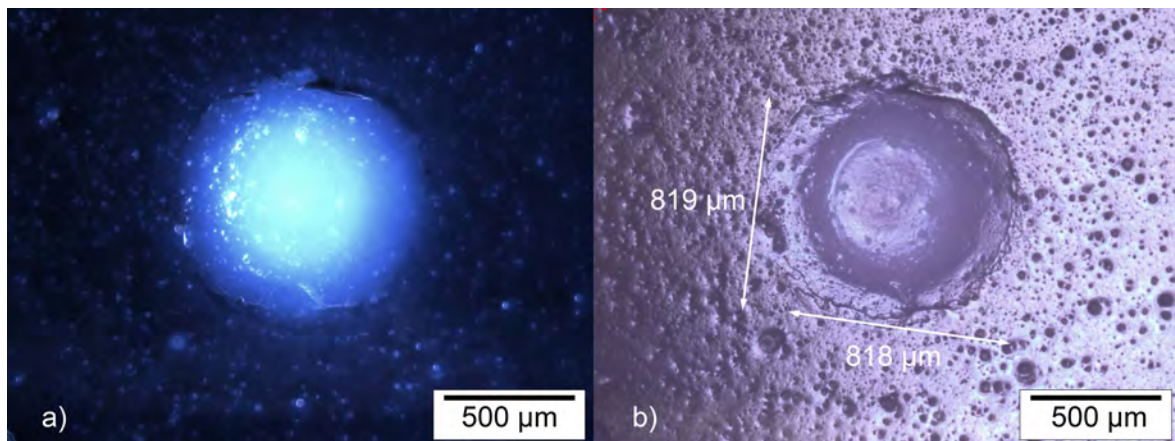
**Abbildung 4.44:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 500 µm-Punktelektrode auf Dialysemembran,  $U_1/U_2 = 3,8/-34,2$  V,  $U_2/U_1 = 9$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 150$  Hz, Abscheidezeit = 1 min,  $d = 100$  µm

bran auf 200 µm soll erreicht werden, dass während des Pulses „A<sub>1</sub>“ (Abbildung 3.10) die Gaskonzentration an der Dialysemembran abnimmt und somit keine Blasenbildung entsteht. Wie man anhand des Ergebnisses in Abbildung 4.45 sieht, konnte eine blasenfreie Abscheidung erzielt werden, die jedoch um ca. Faktor zwei größer ist als mit  $d = 100$  µm. Die linke Abbildung a) zeigt die Dunkefeldaufnahme der Abscheidung im nassen Zustand. Wegen der Transluzenz der nassen Probe kann die tatsächliche Größe und die Blasenfreiheit erst im getrockneten Zustand in Abbildung b) beurteilt werden. Die Form der Abscheidung ist ähnlich einer Kugelkalotte, wobei die Grundfläche der Abscheidung ovalförmig ist, der kleinere der beiden Durchmesser ist 893 µm und der größere 1012 µm groß. Die poröse Struktur um die Abscheidung herum wird von der porösen Membran verursacht.

Anhand einer weiteren Abscheidung wurde untersucht, welchen Einfluss die Frequenz auf die Form des Grünkörpers hat. Dazu wurden alle Parameter bis auf die Frequenz gleich der Konfiguration der Abscheidung aus Abbildung 4.45 gewählt. Die Frequenz wurde von 150 Hz auf 450 Hz verdreifacht. Das Resultat ist in Abbildung 4.46 gezeigt. In Abbildung b) ist zu sehen, dass die Grundfläche der Abscheidung (Durchmesser = 819 µm) rund ist. Die Abscheidung hat die Form einer Kugelkalotte (Kugelabschnitt), von der eine kleinere Kugelkalotte abgeschnitten wurde, so dass ein Plateau entsteht. Um und auf der Abscheidung selbst sind kleine Agglomerate in Form dunkler Punkte zu sehen. Blasen sind keine zu erkennen. Durch die Frequenzerhöhung auf 450 Hz konnte ein kleinerer Durchmesser von 819 µm erzielt werden als bei 150 Hz, wie in Abbildung 4.45 (893 µm) zu sehen ist.

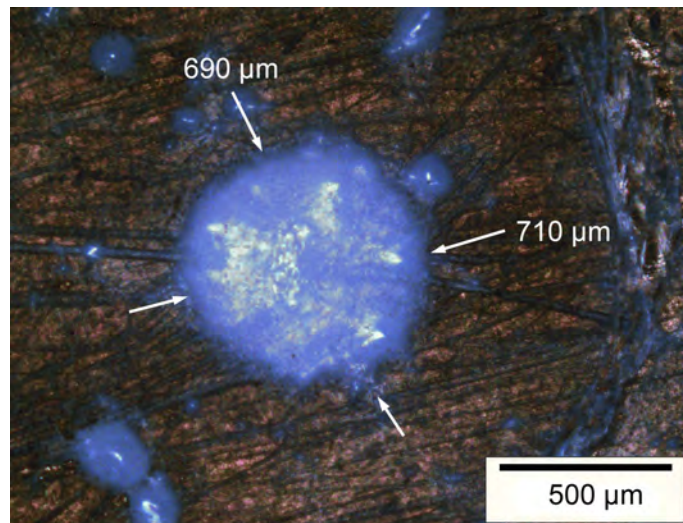


**Abbildung 4.45:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 500 μm-Punktelektrode auf Dialysemembran,  $U_1/U_2 = 3,8/-34,2$  V,  $U_2/U_1 = 9$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 150$  Hz, Abscheidezeit= 1 min,  $d = 200$  μm, a) Lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme des nassen Grünkörpers, b) Lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme des Grünkörpers im getrockneten Zustand



**Abbildung 4.46:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 500 μm-Punktelektrode auf Dialysemembran,  $U_1/U_2 = 3,8/-34,2$  V,  $U_2/U_1 = 9$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 450$  Hz, Abscheidezeit= 1 min,  $d = 200$  μm, a) Lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme des nassen Grünkörpers, b) Lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme des Grünkörpers im getrockneten Zustand

Beim Abscheiden zwischen zwei Plattenelektroden wurde bereits gezeigt, dass es möglich ist auf Graphitfolie abzuschneiden. Die Eignung der Graphitfolie als Abscheideelektrode in Verbindung mit Punktelektrode konnte für folgenden Parameter gezeigt werden:  $U_1/U_2 = 1,9/-17,1$  V,  $f = 450$  Hz, Abscheidezeit= 1 min,  $d = 200$  μm. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.47 und 4.48 zu sehen. Abbildung 4.47 zeigt eine lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme mit einem mittleren Durchmesser von 700 μm. Dieser ist lediglich um 200 μm größer als der Elektrodendurchmesser. Weiterhin sieht man deutlich, dass der Rand der Abscheidung ausgefranst ist. Auf der Graphitfolie selbst sind Bearbeitungsspuren in Form von Riefen bzw. Kratzern zu sehen. Zur genauen Untersuchung wurde von der in Abbildung 4.47 gezeigten Abscheidung eine Topographie-



**Abbildung 4.47:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 500  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode auf Graphitfolie,  $U_1/U_2 = 1,9/-17,1$  V,  $U_2/U_1 = 9$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 450$  Hz, Abscheidezeit= 1 min,  $d = 200$   $\mu\text{m}$ , lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme

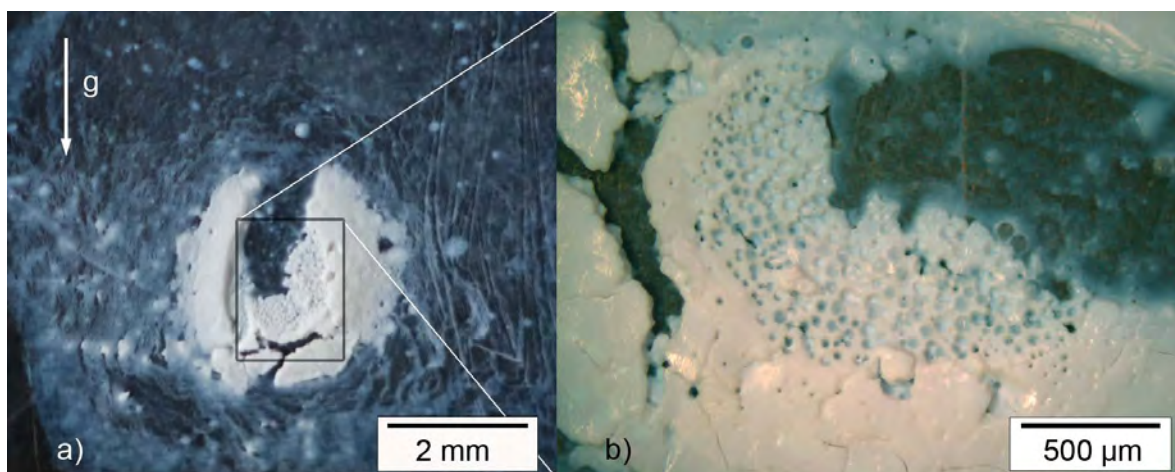


**Abbildung 4.48:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 500  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode auf Graphitfolie,  $U_1/U_2 = 1,9/-17,1$  V,  $U_2/U_1 = 9$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 450$  Hz, Abscheidezeit= 1 min,  $d = 200$   $\mu\text{m}$ , REM-Aufnahme im Topografiemodus

aufnahme mittels Rasterelektronenmikroskopie angefertigt, die in Abbildung 4.48 zu sehen ist. Hier erkennt man eindeutig, dass die Oberfläche der Abscheidung porenfrei ist. Es befinden sich einige Agglomerate auf der Oberfläche der Abscheidung. Anhand eines Kratzers in der Folie sieht man, dass das abgeschiedene Pulver diesen Kratzer auffüllt und sich somit ein Einfluss des Kratzers auf die Oberflächenstruktur der Abscheidung auswirkt. Zusätzlich zu den Kratzern stehen vereinzelt Fasern von der Folie ab, die das elektrische Feld negativ beeinflussen.



Um einen Vergleich zwischen der EPD mit unausbalancierten alternierenden Pulsen und EPD mit Gleichspannung zu haben, wurde der Versuch aus Abbildung 4.47 und 4.48 unter ähnlichen Bedingungen wiederholt. Dazu wurde lediglich eine Gleichspannung von -17,1 V benutzt und die Zeit auf 12 s verkürzt. Die 12 s entsprechen der Gesamtzeit, in der der Puls „A<sub>2</sub>“ aus Abbildung 3.10 während der kompletten Pulszeit von 1 min und dem Verhältnis  $t_1/t_2 = 4$  wirksam ist. Der Puls „A<sub>2</sub>“ ist verantwortlich für die Bewegung der Partikel in Richtung der Elektrode, auf der abgeschieden wird. Das Ergebnis des Gleichspannungsversuchs ist in der Abbildung 4.49 zu sehen. Auf der linken Seite a) ist die Makroaufnahme des getrockneten Grünkörpers zu sehen. Vom Zentrum der Abscheidung nach oben hin haben die von der Punktelektrode aufsteigenden Blasen das Abscheiden von Pulver verhindert. In Abbildung 4.49 b) ist die Mitte der Abscheidung aus dem Teil a) vergrößert. Man sieht hier deutlich, dass in Folge starker Blasenbildung an der Graphitfolie eine poröse Struktur in der Abscheidung entstanden ist. Der äußere Durchmesser der Abscheidung ist 3 mm groß, das entspricht dem sechsfachen Elektrodendurchmesser. Im Vergleich dazu hat die mit gepulster Spannung hergestellte Abscheidung lediglich den 1,5-fach größeren Durchmesser.

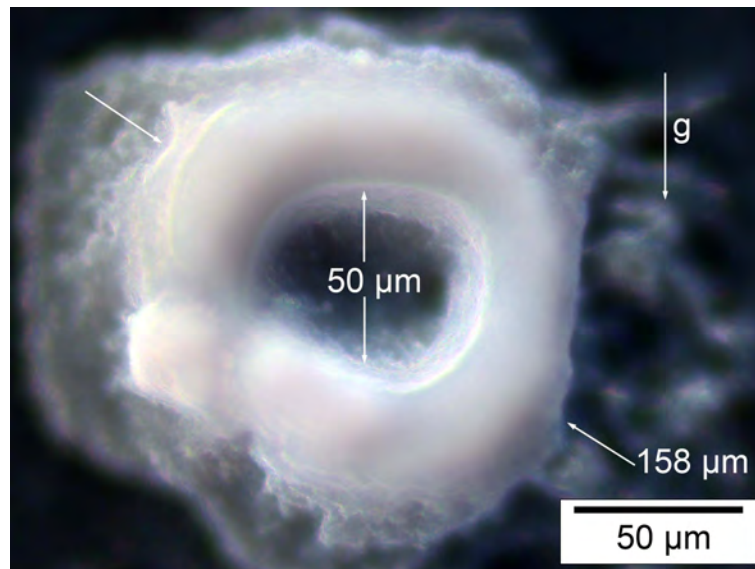


**Abbildung 4.49:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 500 µm-Punktelektrode auf Graphitfolie mittels Gleichspannung,  $U = -17,1$  V, Abscheidzeit = 12 s,  $d = 200$  µm, a) digitale Makroaufnahme des getrockneten Grünkörpers, b) Lichtmikroskopische Vergrößerung des mittleren Bereichs aus Abbildung a)

#### 4.2.3.3 Abscheideversuche mit 200 µm-Punktelektrode

Insgesamt wurden mehr als 50 Versuche mit der 200 µm-Punktelektrode durchgeführt. Diese lieferten zahlreiche Ergebnisse. Wegen der Menge werden daher nur die wichtigsten Ergebnisse hier vorgestellt. Dabei handelt es sich um Grünkörper, die dem Hauptziel, möglichst kleine Strukturen abzuschneiden, am nächsten kommen.

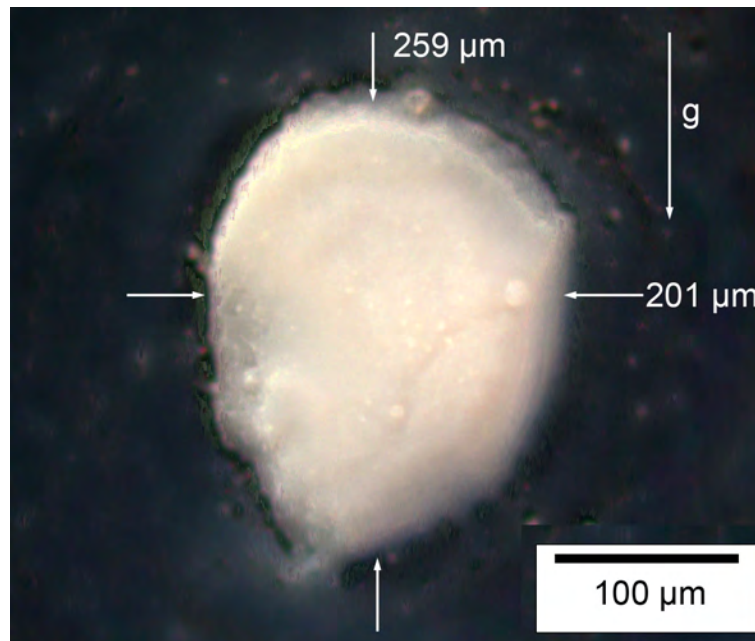
Abbildung 4.50 zeigt eine lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme einer Abscheidung, in deren Mitte sich ein grüncörperfreier Raum befindet. Diese Form erinnert stark an einen in der Mitte halbierten Torus. Der Durchmesser des leeren Raumes beträgt  $50\ \mu\text{m}$ , der äußere Torusdurchmesser ist  $158\ \mu\text{m}$  groß, was bedeutet, dass dieser um  $42\ \mu\text{m}$  kleiner ist, als der Durchmesser der verwendeten  $200\ \mu\text{m}$ -Punktelektrode. Der Tiefenschärfeverlauf lässt darauf schließen, dass der Randbereich des Torus sehr steil abfällt.



**Abbildung 4.50:** Grüncörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit  $200\ \mu\text{m}$ -Punktelektrode auf Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff mit Edelstahlversteifung,  $U_1/U_2 = -1,9/17,1\ \text{V}$ ,  $U_2/U_1 = 9$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 450\ \text{Hz}$ , Abscheidungszeit =  $1\ \text{min}$ ,  $d = 100\ \mu\text{m}$ , lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme

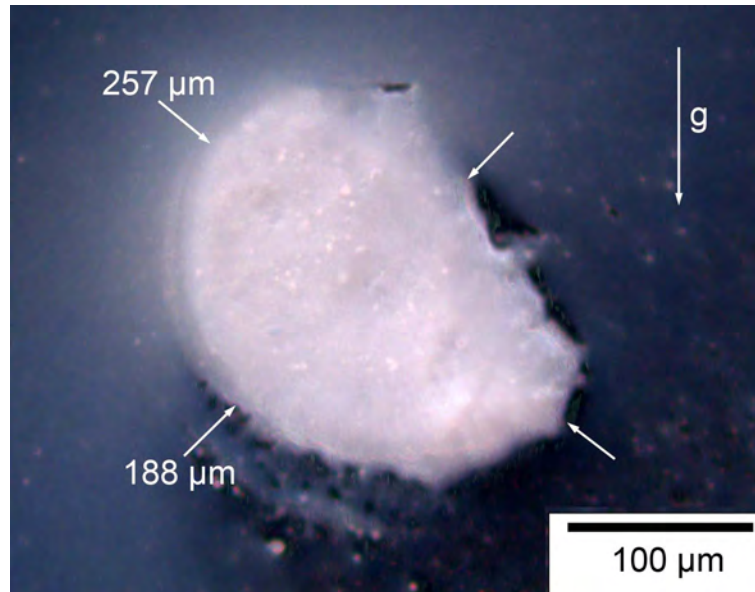
Im Vergleich zur Abscheidung in Abbildung 4.50 wurde für die Abscheidung in Abbildung 4.51 die Spannung  $U_2$  von  $17,1\ \text{V}$  auf  $13,3\ \text{V}$  herabgesetzt und somit auch das Verhältnis  $U_2/U_1$  von  $9$  auf  $7$ . Zusätzlich wurde die Abscheidungszeit von  $1\ \text{min}$  auf  $30\ \text{s}$  verkürzt. Der daraus resultierende Grüncörper sieht völlig anders aus als der in Abbildung 4.50. Die Form ist geschlossen und oval. Das Maß der horizontalen Achse ist  $201\ \mu\text{m}$  und das der vertikalen  $259\ \mu\text{m}$ , wobei die große Achse parallel zur Richtung der Gravitationskraft verläuft. Auf der Oberfläche der Abscheidung befinden sich vereinzelt lokale punktförmige Partikelkoagulate. Diese Aufnahme entstand im „extended focus imaging“-Modus, das bedeutet, dass hier mehrere Bilder mit gleichmäßiger Verstellung der Fokusebene aufgenommen wurden und anschließend wurde daraus ein Bild mit großer Schärfentiefe mittels Software berechnet.

Eine Abscheidung ähnlicher Form, wie die in Abbildung 4.51, konnte erzielt werden, indem die Frequenz von  $450\ \text{Hz}$  auf  $375\ \text{Hz}$  und die Zeit von  $30\ \text{s}$  auf  $15\ \text{s}$  herab-

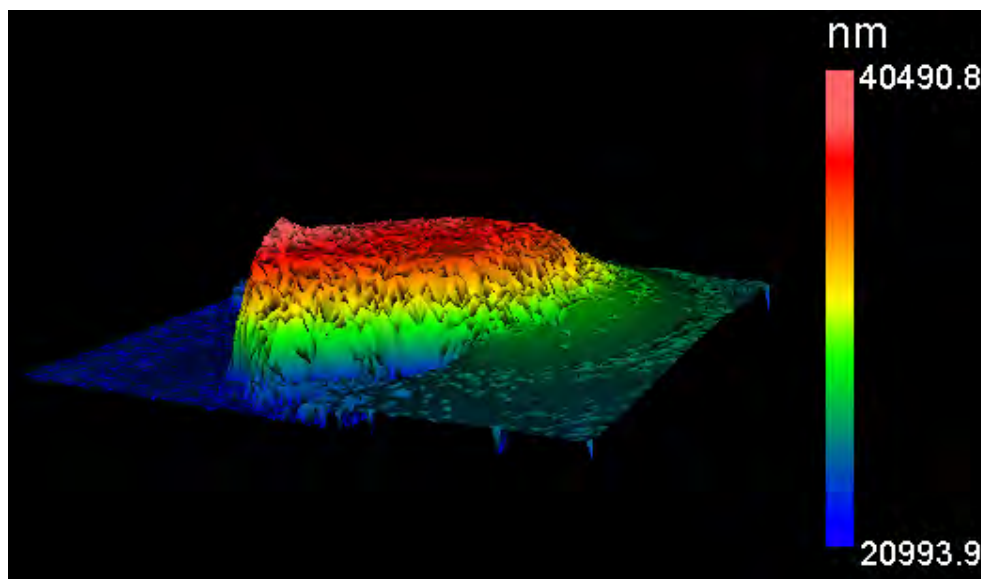


**Abbildung 4.51:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 200  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode auf Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff mit Edelstahlversteifung,  $U_1/U_2 = -1,9/13,3$  V,  $U_2/U_1 = 7$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 450$  Hz, Abscheidezeit = 30 s,  $d = 100$   $\mu\text{m}$ , Überlagerung mehrerer lichtmikroskopischer Dunkelfeldaufnahmen im „extended focus imaging“-Modus

gesetzt wurde. Dieses Ergebnis ist in Abbildung 4.52 dargestellt. Aus vorangegangenen Untersuchungen ist bekannt, dass kürzere Abscheidezeiten auch zu kleineren Grünkörpern führen. Daher hat hier die herabgesetzte Zeit ebenfalls zur Verkleinerung des Grünkörpers beigetragen. Da außer der Zeit auch die Frequenz von 450 Hz auf 375 Hz herabgesetzt wurde, ist diese Änderung auch für die vergrößerte Abscheidung verantwortlich. Der Einfluss der Frequenz ist in diesem Kapitel weiter unten ausführlicher untersucht worden. Diese Abscheidung hat, wie die aus Abbildung 4.51, auch Agglomerate auf der Oberfläche der Abscheidung. Angefangen von links oben, über links unten nach rechts unten ist diese Abscheidung kreisförmig. Jedoch ist die Randform von der rechten Seite bis zur oberen Seite nahezu gerade. Unterhalb der Abscheidung erkennt man die schwarze glasartige Kohlenstoffelektrode, jedoch ist diese links, rechts und oben weitestgehend von der Suspension bedeckt. Dies wird durch den Dip-Coating-Effekt bedingt, der beim Herausziehen der Elektrode nach oben aus der Suspension entsteht. Der abgeschiedene Grünkörper wirkt als Hindernis für die nach unten abfließende Suspension und hält somit den Bereich unter sich frei. Das kleinere Maß dieser Abscheidung beträgt 188  $\mu\text{m}$  und das größere 257  $\mu\text{m}$ . Abbildung 4.53 gibt die 3-dimensionale Form der in Abbildung 4.52 gezeigten Abscheidung wieder. Dieser 3D-Scan wurde mittels Weißlichtinterferometrie (WLI) angefertigt. Die tiefste Stelle, violett eingefärbt, entspricht der Oberfläche der freien Plattenelektrode, die in Abbildung



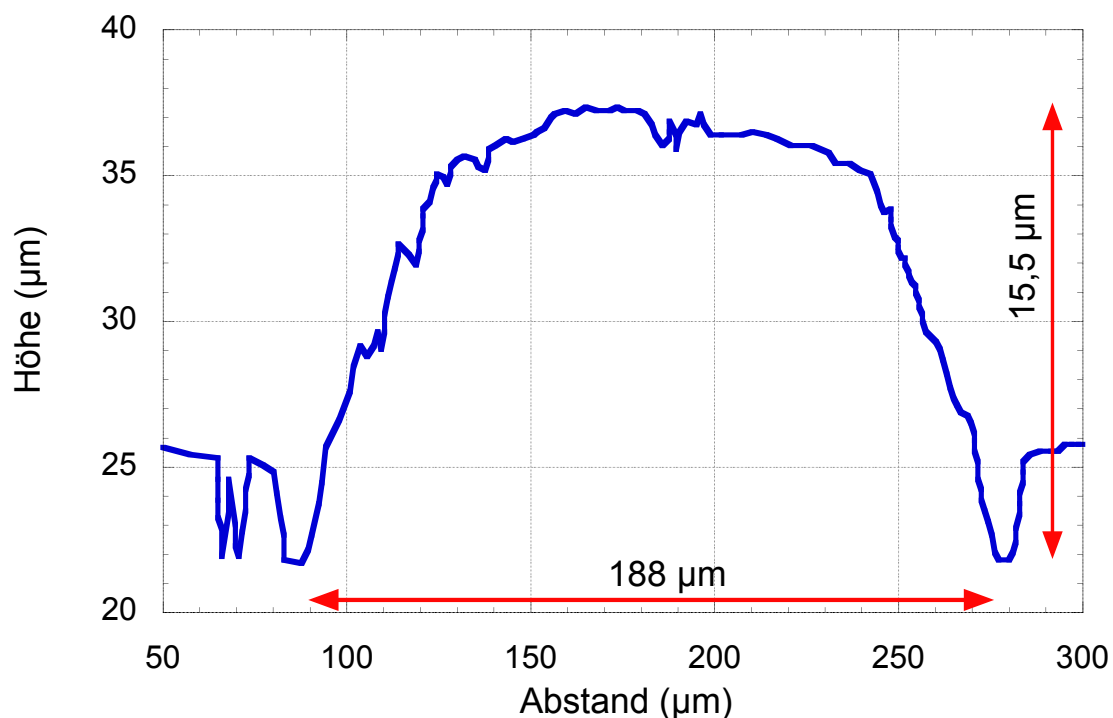
**Abbildung 4.52:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 200 μm-Punktelektrode auf Elektrode aus glasartigen Kohlenstoff mit Edelstahlversteifung,  $U_1/U_2 = -1,9/13,3$  V,  $U_2/U_1 = 7$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 375$  Hz, Abscheidungszeit = 15 s,  $d = 100$  μm, Überlagerung mehrerer lichtmikroskopischer Dunkelfeldaufnahmen im „extended focus imaging“-Modus



**Abbildung 4.53:** Mittels Weißlichtinterferometrie erstellter 3d-Scan der Abscheidung aus Abbildung 4.52

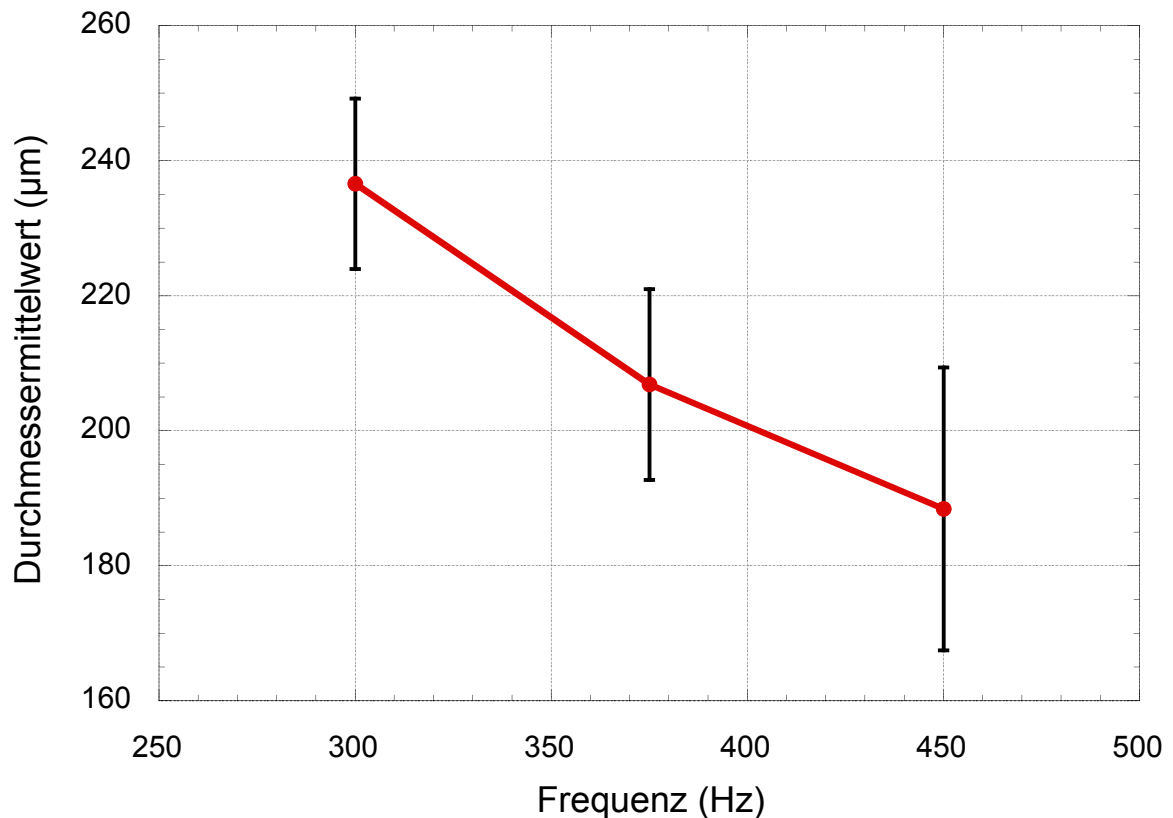
4.52 unterhalb der Abscheidung liegt. Die höchste Stelle der Abscheidung ist nicht weit von der tiefsten entfernt und ist rosa codiert. Im rechten Bereich der Abscheidung sieht man die sichelförmige Pulveranlagerung. Diese bewirkt einen abgeflachteren Oberflächenverlauf am Rand der Abscheidung. Dort, wo keine Pulveranlagerung durch den Dip-Coating-Effekt stattgefunden hat, violett eingefärbt, kann man einen sehr steilen Randanstieg des Grünkörpers beobachten. Durch die rote Einfärbung kann man

sehr gut erkennen, dass die Oberfläche der Abscheidung ein Plateau besitzt. Bedingt durch den steilen Randanstieg der Abscheidung und deren flachen Verlauf der Spitze kann man die Form als zylindrisch bezeichnen. Nachdem der WLI-Scan angefertigt wurde, wurde mittels Software das Profil der Abscheidung entlang der 188  $\mu\text{m}$ -Achse gescannt. Dies zeigt Abbildung 4.54. Das, was sich beim 3D-Scan bereits angedeutet hat, kann nun dem Profilverlauf eindeutig entnommen werden. Das ist zum einen der steile Anstieg an den Rändern und zum anderen das Plateau, welches sich zwischen 130  $\mu\text{m}$  und 240  $\mu\text{m}$  befindet. Aus dem Profil geht ebenfalls hervor, dass die Höhe der Abscheidung 15,5  $\mu\text{m}$  und die Breite 188  $\mu\text{m}$  beträgt. Um die Abscheiderate bestimmen zu können, wurde die Grundfläche der Abscheidung als Ellipse mit den Achsen  $a=94\ \mu\text{m}$  und  $b=128\ \mu\text{m}$  und der Höhe  $h=15\ \mu\text{m}$  angenähert. Die Dichte von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beträgt  $3,98\ \text{g/cm}^3$ , die Grümdichte wird mit 50 % angenommen. Die Abscheidedauer beträgt 15 s. Somit ergibt sich für die Abscheiderate ein Wert von  $0,2\ \text{mg/cm}^2\text{s}^{-1}$ .

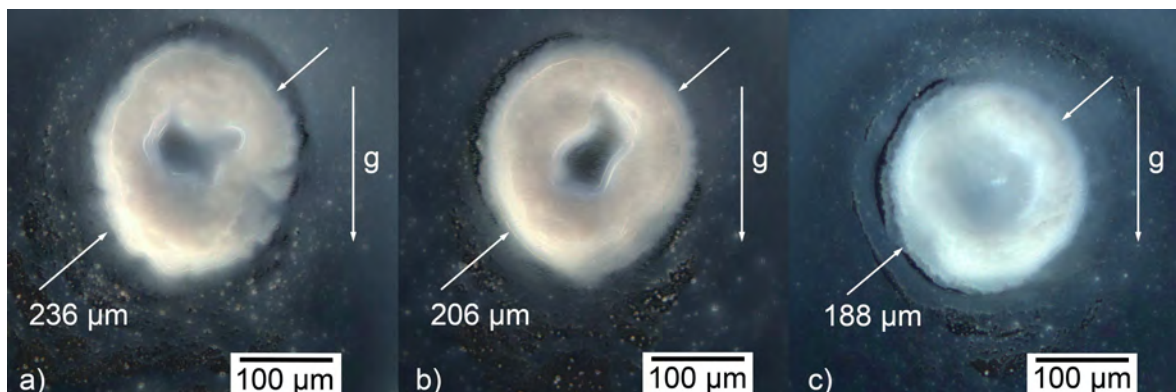


**Abbildung 4.54:** Höhenprofil/Linien-Scan entlang der 188  $\mu\text{m}$ -Achse aus Abbildung 4.52

Bereits bei den Ergebnissen aus Abbildung 4.51 und 4.52 wurde gezeigt, dass eine Abhängigkeit der Größe einer Abscheidung von der angelegten Pulsfrequenz besteht. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 4.55 dargestellt. Dem Kurvenverlauf ist zu entnehmen, dass mit zunehmender Frequenz zwischen 300 Hz und 450 Hz der mittlere Durchmesser der Abscheidung abnimmt. Eine Auswahl der für diese Untersuchung herangezogenen Abscheidungen ist in Abbildung 4.56 zu sehen. Alle drei Abscheidungen haben eine leicht ovale bis runde Form, wobei die Dehnung in Richtung der

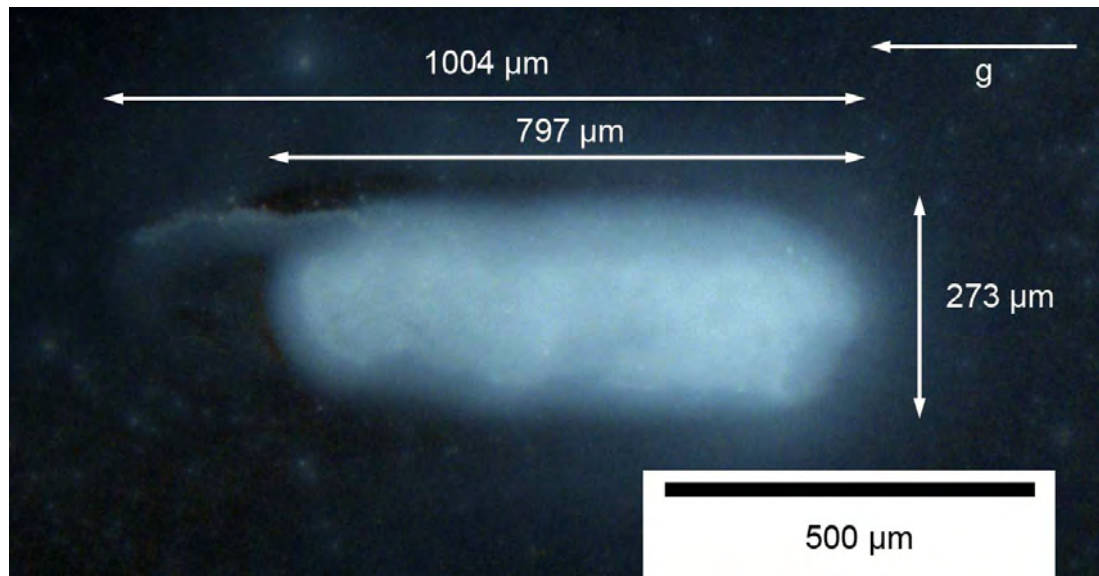


**Abbildung 4.55:** Durchmesser­mittelwert als Funktion der angelegten Pulsfrequenz, abge­schieden aus SM8-Suspension mit 200 µm-Punktelektrode auf Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff,  $U_1/U_2 = -1,9/13,3$  V,  $t = 15$  s,  $U_2/U_1 = 7$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $d = 100$  µm



**Abbildung 4.56:** Beispiele der Abscheidungen, die zur Erstellung des Diagramms in Abbil­dung 4.55 verwendet wurden: a) 300 Hz, b) 375 Hz und c) 450 Hz

Gravitationskraft erfolgt. Eine weitere Gemeinsamkeit ist das Loch in deren Mitte, welches stark von der runden Form abweicht. Die Vertiefung in der Mitte bei 450 Hz ist nicht so tief, dass man die darunter liegende Elektrode erkennen kann, was bei beiden anderen Frequenzen der Fall ist. Alle Versuche mit 500 Hz und höher lieferten keine Abscheidungen.

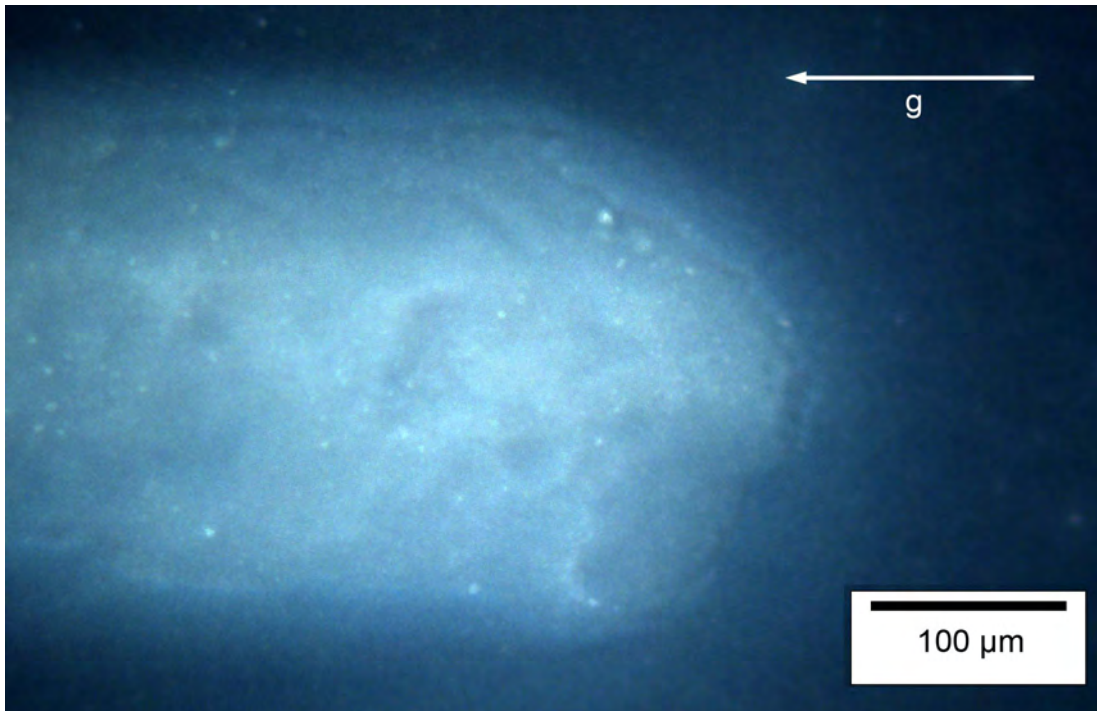


**Abbildung 4.57:** Lichtmikroskopische Aufnahme des linienförmigen Grünkörpers, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 200  $\mu\text{m}$ -Punkt-elektrode auf Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff, die Punktelektrode wurde 1 mm von unten nach oben, entgegen der Gravitationsrichtung, innerhalb von 75 s geführt,  $U_1/U_2 = -1,9/13,3$  V,  $U_2/U_1 = 7$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 375$  Hz

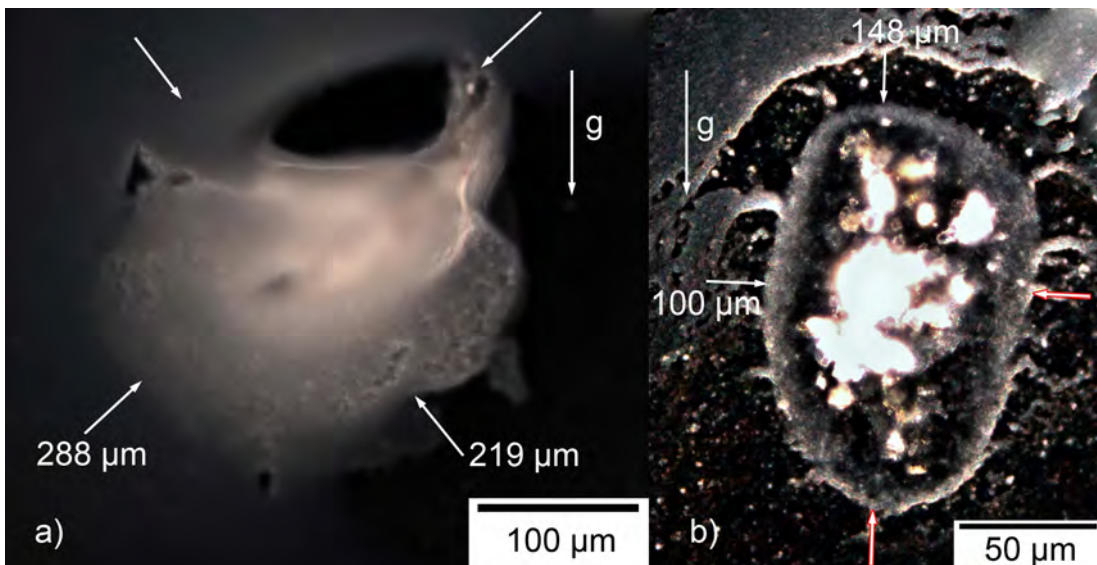
Das Ergebnis der Linienabscheidung zeigt Abbildung 4.57. Die erzielte Abscheidung ist 273  $\mu\text{m}$  breit und 797  $\mu\text{m}$  lang, obwohl die Punktelektrode 1 mm von unten nach oben, entgegen der Gravitationskraft bewegt wurde. Im unteren (in der Abbildung links) Bereich der Abscheidung, da wo das Abscheiden begonnen wurde, ist lediglich eine ca. 200  $\mu\text{m}$  große Spur zu sehen. Ein Grünkörper wurde an dieser Stelle nicht abgeschieden. Abhängig von der Dicke der Abscheidung stellt sich Transluzenz ein. An den dünneren Stellen ist die Probe transluzenter als in der Mitte der Abscheidung. Der Rand ist leicht ausgefranst. Betrachtet man sich die Vergrößerung des oberen (in der Abbildung links) Bereiches der Abscheidung in Abbildung 4.58, so kann man vorhandenen Inhomogenitäten in der Dicke der Abscheidung gut erkennen. Auch sieht man die bereits an anderen Stellen angesprochenen Agglomerate auf der Oberfläche.

#### 4.2.3.4 Abscheideversuche mit 100 $\mu\text{m}$ -Punktelektrode

Das Abscheiden mit der 100  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode wurde anhand von drei unterschiedlichen Abständen zwischen der Platten- und der Punktelektrode untersucht. Die beiden Abstände 100  $\mu\text{m}$  und 30  $\mu\text{m}$  lieferten kein aussagekräftiges Ergebnis. Abbildung 4.59 zeigt zwei solche Ergebnisse. Im Teil a) ist eine Abscheidung zu sehen, welche mit 100  $\mu\text{m}$  Abstand und der Spannung  $-3,8/26,6$  V abgeschieden wurde. Diese Abscheidung ist sehr unregelmäßig, so dass sie geringe Aussagekraft hat und somit nicht zur Auswertung herangezogen wird. Weitere Untersuchungen mit dem Abstand



**Abbildung 4.58:** Detaildarstellung der rechten Seite der Abscheidung aus Abbildung 4.57



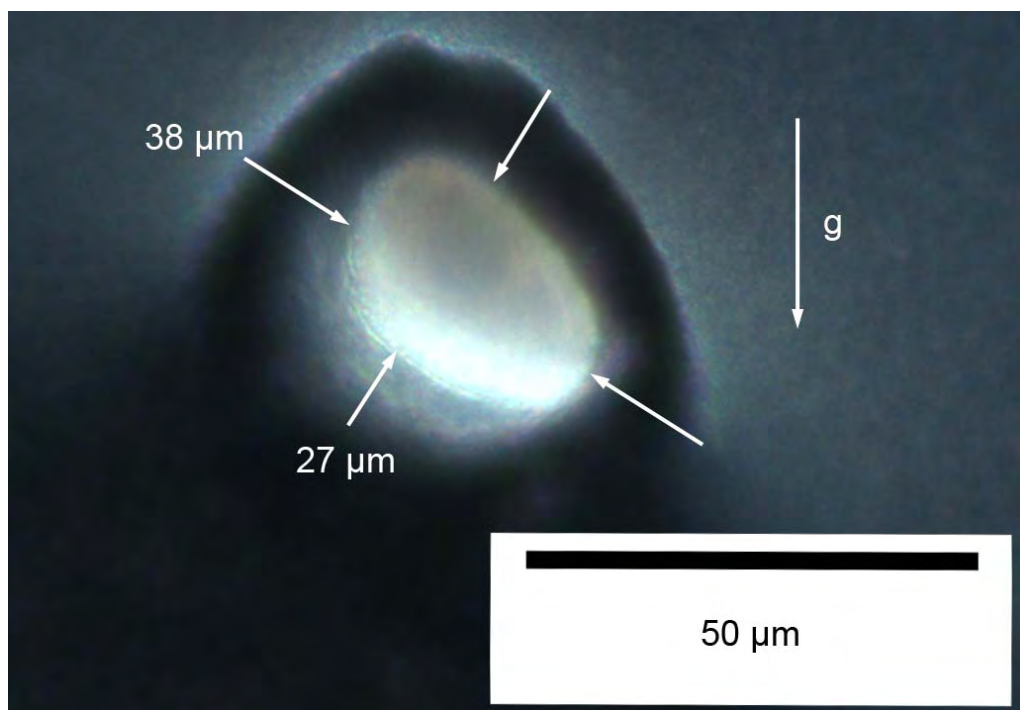
**Abbildung 4.59:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 100 µm-Punktelektrode auf Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff mit Edelstahlversteifung,  $U_2/U_1 = 7$ ,  $f = 450$  Hz, Abscheidezeit = 15 s,  $t_1/t_2 = 4$ , lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme: a)  $U_1/U_2 = -3,8/26,6$  V,  $d = 100$  µm, b)  $U_1/U_2 = -1,9/13,3$  V,  $d = 30$  µm

100 µm bei Spannungen von -1,9/13,3 V und -2,66/18,62 V konnten keine Abscheidung erzielen. Abbildung 4.59 b) zeigt einen Grünkörper, für dessen Abscheiden der geringste Abstand von 30 µm mit der Spannung -1,9/13,3 V verwendet wurde. Der dabei entstandene Grünkörper hat geringe Aussagekraft, da er einen sehr breiten, jedoch

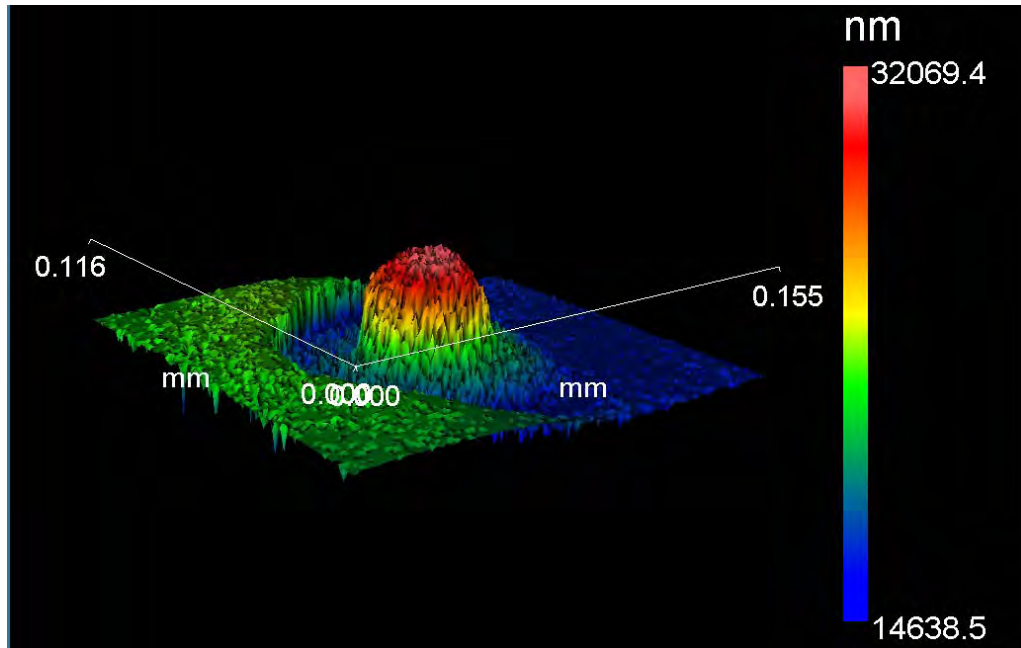


sehr dünnen Rand hat und zugleich in der Mitte einige punktuelle Pulveranhäufungen besitzt. Dies widerspricht vollkommen dem zu erwarteten Ergebnis. Weitere Untersuchungen bei einer angelegten Spannung von  $-1,14/7,98$  V für die Dauer von 15 s oder 30 s lieferten keine Abscheidung.

Die besten Ergebnisse zum orts aufgelösten Abscheiden wurden mit  $50\ \mu\text{m}$  Abstand erzielt. Daher wird nachfolgend nur noch auf die Ergebnisse, die mit  $50\ \mu\text{m}$  Abstand erzielt wurden, eingegangen. Abbildung 4.60 zeigt einen Grünkörper, der zu den Abscheidungen mit den kleinsten Abmessungen gehört. Diese Abscheidung ist ovalförmig. Das Maß der großen Achse beträgt  $38\ \mu\text{m}$  und das der kleinen Achse  $27\ \mu\text{m}$ . Um die Abscheidung herum hat sich ringförmig kein Pulver abgeschieden, so dass die schwarze Elektrode gut zu erkennen ist. Oberhalb des Rings sieht man, dass sich dort Pulver angelagert hat und unterhalb des Ringes nicht. Dies wurde durch den bereits beschriebenen (Kapitel 4.2.3.3) Dip-Coating-Effekt verursacht. Zur Ermittlung des dreidimensionalen Profils wurde die in Abbildung 4.60 vorgestellte Abscheidung mittels Weißlichtinterferometrie gescannt und das Ergebnis in Abbildung 4.61 dargestellt. Hier ist anzumerken, dass in der Software für die laterale Vergrößerung ein falscher Wert gesetzt wurde, dieser Fehler wurde erst nach der Messung festgestellt, weshalb die in Abbildung 4.61 eingetragenen Werte in der xy-Ebene halbiert werden müssen.



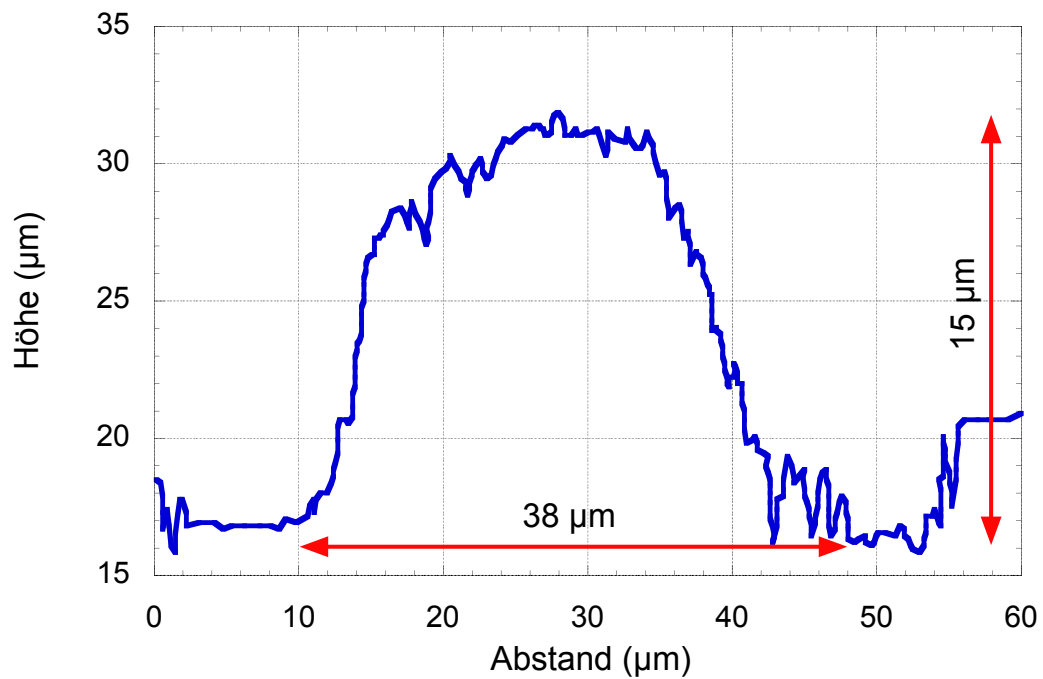
**Abbildung 4.60:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit  $100\ \mu\text{m}$ -Punktelektrode auf Elektrode aus glasartigen Kohlenstoff mit Edelstahlversteifung,  $U_1/U_2 = -3,8/26,6$  V,  $U_2/U_1 = 7$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 450$  Hz, Abscheidezeit = 15 s,  $d = 50\ \mu\text{m}$ , lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme



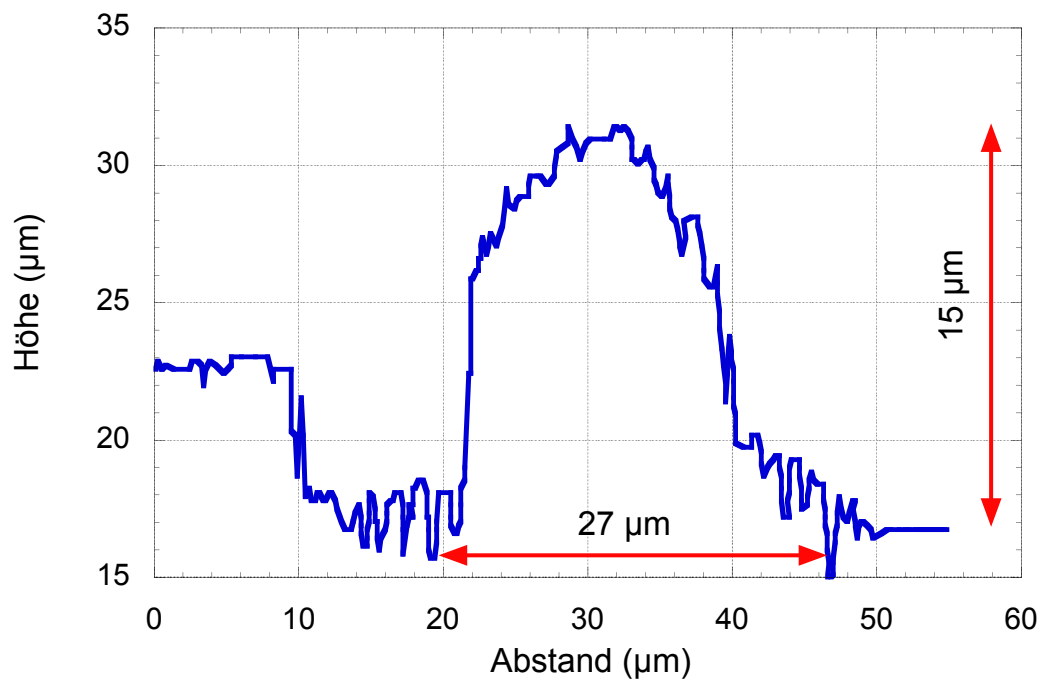
**Abbildung 4.61:** 3D-Scan der in Abbildung 4.60 gezeigten Abscheidung, gescannt mittels Weißlichtinterferometrie

Der 3D-Scann zeigt den bereits erwähnten Ring um die Abscheidung herum und die verstärkte Pulveranlagerung oberhalb der Abscheidung (hier grüne Fläche, links von der Abscheidung). Weiterhin sieht man den steil ansteigenden Rand der Abscheidung und das an der Spitze ausgebildete Plateau. Der steile Anstieg und das Plateau lassen sich in einem Linienscann besser darstellen, weshalb entlang der 38  $\mu\text{m}$ - und der 27  $\mu\text{m}$ -Achse solche Linienscans durchgeführt wurden, die alle in Abbildung 4.62 und 4.63 gezeigt sind. In diesen beiden Abbildungen wurde die in Abbildung 4.61 noch benötigte Korrektur bereits vollzogen. In Abbildung 4.62 sieht man den Linienscann entlang der 38  $\mu\text{m}$ -Achse. Entlang der x-Achse zwischen 4 und 10  $\mu\text{m}$  und bei 50  $\mu\text{m}$  bildet das Profil die Oberfläche der Elektrode ab, die Abscheidung selbst befindet sich zwischen 10 und 48  $\mu\text{m}$ . Auf der linken Seite befindet sich der steile Anstieg zwischen 10 und 16  $\mu\text{m}$ , auf der rechten Seite zwischen 34 und 43  $\mu\text{m}$ . Das Plateau ist zwischen 20 und 34  $\mu\text{m}$  angesiedelt. Im Maximum beträgt die Höhe der Abscheidung 15  $\mu\text{m}$ . Abbildung 4.63 gibt den Profilverlauf entlang der 27  $\mu\text{m}$ -Achse wieder. Der Anstieg auf der linken und der rechten Seite fällt noch steiler aus, als dies entlang der 38  $\mu\text{m}$ -Achse der Fall war. Das Plateau, welches sich zwischen 23 und 38  $\mu\text{m}$  befindet ist, bedingt durch die geringere Breite, weniger stark ausgeprägt als in 4.62.

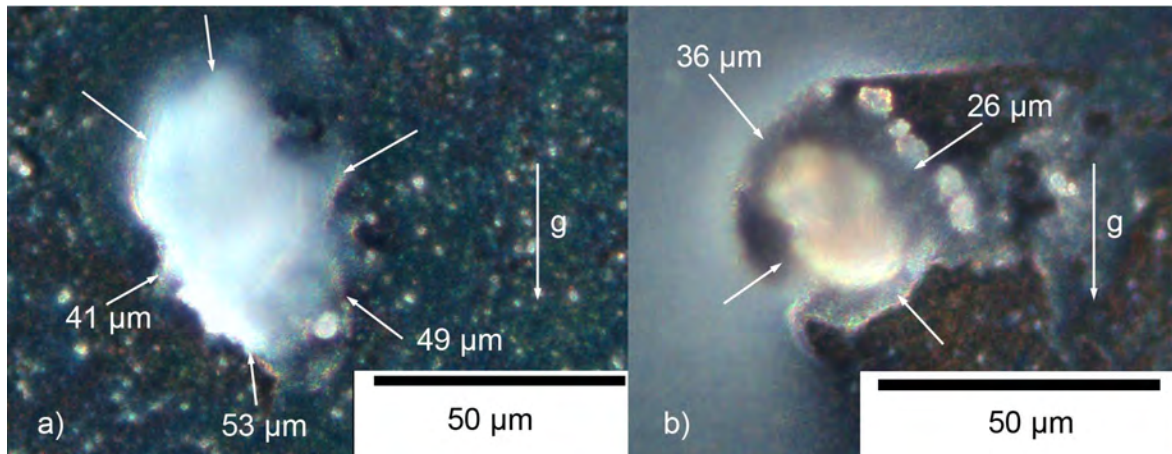
Zur Prüfung des Ergebnisses wurde der Versuch aus Abbildung 4.60 zweimal wiederholt. Die beiden Grünkörper sind in Abbildung 4.64 zu sehen. Wie zuvor auch sind die beiden neu erzielten Abscheidungen in die Länge gezogen. Der größte Durchmesser des unter a) abgebildeten Grünkörpers hat mit 53  $\mu\text{m}$  einen größeren Durch-



**Abbildung 4.62:** Höhenprofil/Linien-Scan entlang der 38  $\mu\text{m}$ -Achse aus Abbildung 4.60



**Abbildung 4.63:** Höhenprofil/Linien-Scan entlang der 27  $\mu\text{m}$ -Achse aus Abbildung 4.60

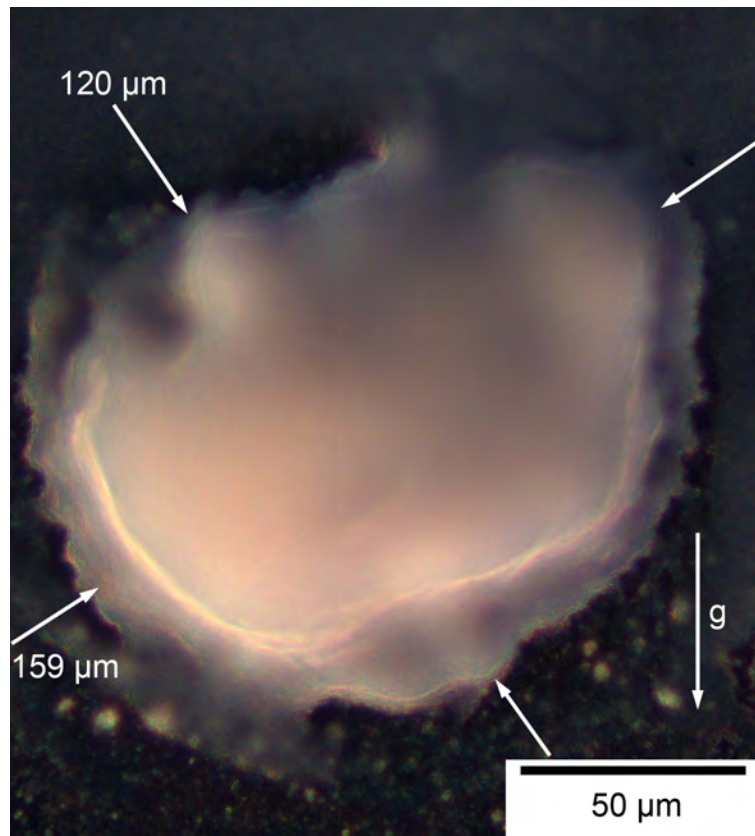


**Abbildung 4.64:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 100 µm-Punktelektrode auf Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff mit Aluminiumversteifung,  $U_1/U_2 = -3,8/26,6$  V,  $U_2/U_1 = 7$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 450$  Hz, Abscheidezeit = 15 s,  $d = 50$  µm, lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme, a) erste Wiederholung des Versuchs in Abbildung 4.60, b) zweite Wiederholung des Versuchs in Abbildung 4.60

messer und der unter b) mit 36 µm einen kleineren Durchmesser, verglichen mit dem Grünkörper aus Abbildung 4.60. Der kleinste Durchmesser in a) fällt mit 41 µm größer und in b) 26 µm kleiner aus als die 27 µm in Abbildung 4.60.

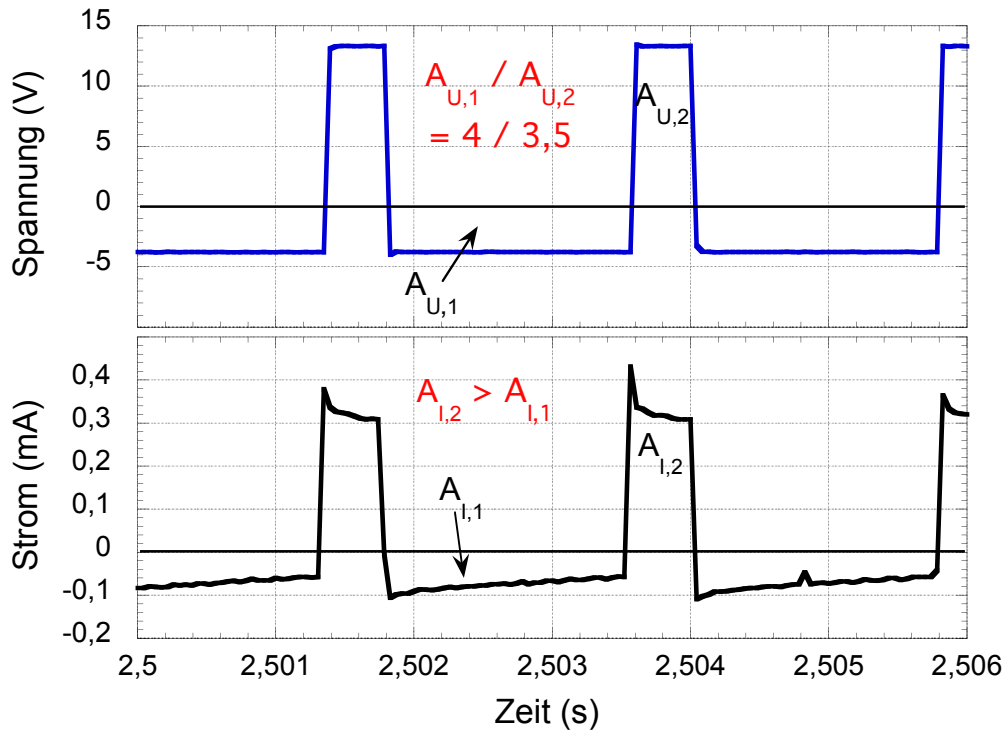
Für die Abscheidung in Abbildung 4.65 wurden die Spannung  $U_1 = -3,8$  V und die Spannung  $U_2 = 13,3$  V gewählt. Es resultiert somit ein Verhältnis von  $U_2/U_1 = 3,5$ . Das Verhältnis der Zeiten  $t_1/t_2$  war 4. Insgesamt wurde 15 s lang bei 450 Hz abgeschieden. Der Grünkörper ist in die Länge gezogen. Die größte Achse beträgt 159 µm, die kleinste 120 µm. Der Rand ist leicht ausgefranst. Betrachtet man zu diesem Grünkörper den entsprechenden Spannungsverlauf (Abbildung 4.66) mit den Verhältnissen  $U_2/U_1 = 3,5$  und  $t_1/t_2 = 4$ , so stellt man fest, dass die Fläche  $A_{U,2}$  des für die Abscheidung verantwortlichen positiven Pulses kleiner ist, als die Fläche  $A_{U,1}$  des für die Reduktion der Ionenkonzentration verantwortlichen Spannungspulses. Der dazu gehörende Verlauf der Stromstärke liefert jedoch ein anderes Bild. Die Fläche  $A_{I,2}$ , eingeschlossen zwischen der Zeitachse und dem positiven Puls, ist größer als die Fläche  $A_{I,1}$ , die zwischen dem negativen Puls und der Zeitachse eingeschlossen ist. Sowohl am Anfang des negativen, als auch des positiven Pulses sieht man das kapazitive Verhalten der Stromstärke.

Anhand der gezeigten Abscheidungen in Abbildung 4.67 bis 4.70 wird der Einfluss der Höhe der Spannungspulse auf die Größe der Abscheidung verdeutlicht. Die Parameter für die Abscheidung in Abbildung 4.68 unterscheiden sich von den Parametern in Abbildung 4.67 dadurch, dass hier die Pulshöhe  $U_2$  um 40 % reduziert wurde und die

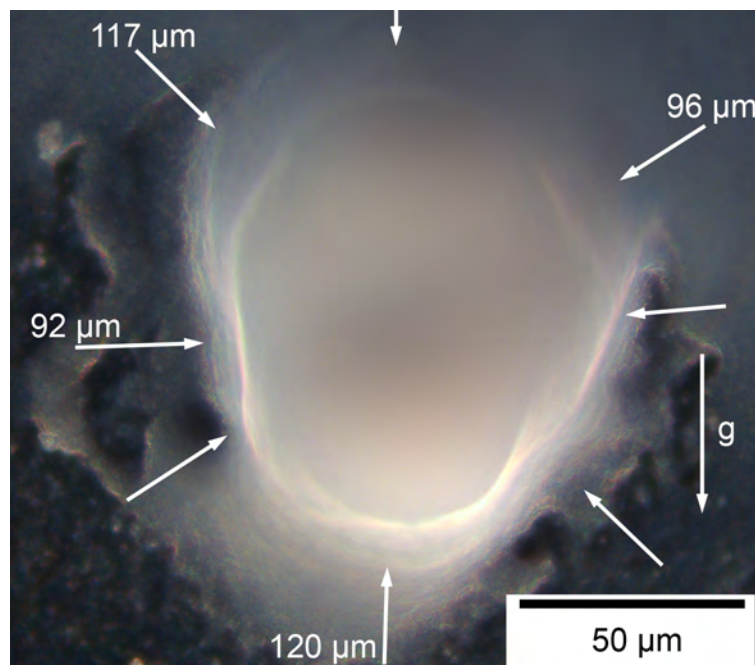


**Abbildung 4.65:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 100  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode auf Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff mit Aluminiumversteifung,  $U_1/U_2 = -3,8/13,3$  V,  $U_2/U_1 = 3,5$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 450$  Hz, Abscheidezeit = 15 s,  $d = 50$   $\mu\text{m}$ , lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme

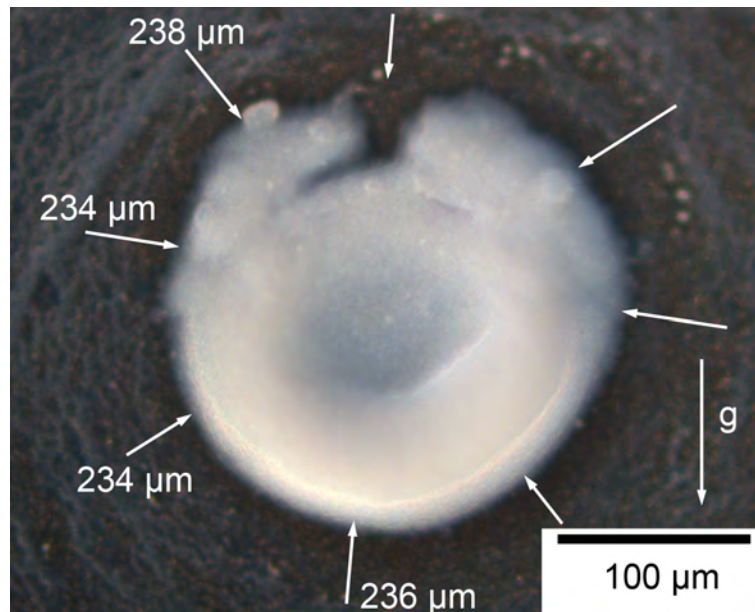
Spannung  $U_1$  halbiert wurde. Das Verhältnis  $U_2/U_1$  wurde dadurch von 4,17 auf 5 angehoben. Durch die Absenkung der Spannung (Abbildung 4.68) steigt der mittlere Durchmesser der Abscheidung von 106,25  $\mu\text{m}$  (Abbildung 4.67) auf den Wert 235,5  $\mu\text{m}$  an. Die gleiche Beobachtung lässt sich machen, wenn man die Abscheidungen in den Abbildungen 4.69 und 4.70 heranzieht. Hier wurde die Spannung von -1,52/5,7 V auf -0,76/2,66 V abgesenkt, wobei das Verhältnis  $U_2/U_1$  von 3,75 um 0,25 fiel. Gleichzeitig stieg jedoch der mittlere Wert des Durchmessers von 193,3  $\mu\text{m}$  auf 237,5  $\mu\text{m}$  an. Abbildung 4.69 zeigt eine runde und kompakte Abscheidung, in deren Mitte sich eine Vertiefung befindet. Im Vergleich dazu ist der in Abbildung 4.70 gezeigte Grünkörper nicht nur in der lateralen Ebene größer, sondern er ist auch dünner. Dies macht sich durch die Transluzenz der Abscheidung bemerkbar. Vergleicht man die Abscheidungsparameter für Grünkörper in Abbildungen 4.68 und 4.69 miteinander, so stellt man fest, dass der Spannungspuls  $U_2 = 5,7$  V in beiden Fällen gleich geblieben ist. Dafür wurde die Tiefe des Spannungspulses  $U_1$  von -1,14 V auf -1,52 V vergrößert. Diese Anhebung des Gegenpulses bewirkt, dass der mittlere Durchmesser von 235,5  $\mu\text{m}$  auf 192,3  $\mu\text{m}$  absinkt.



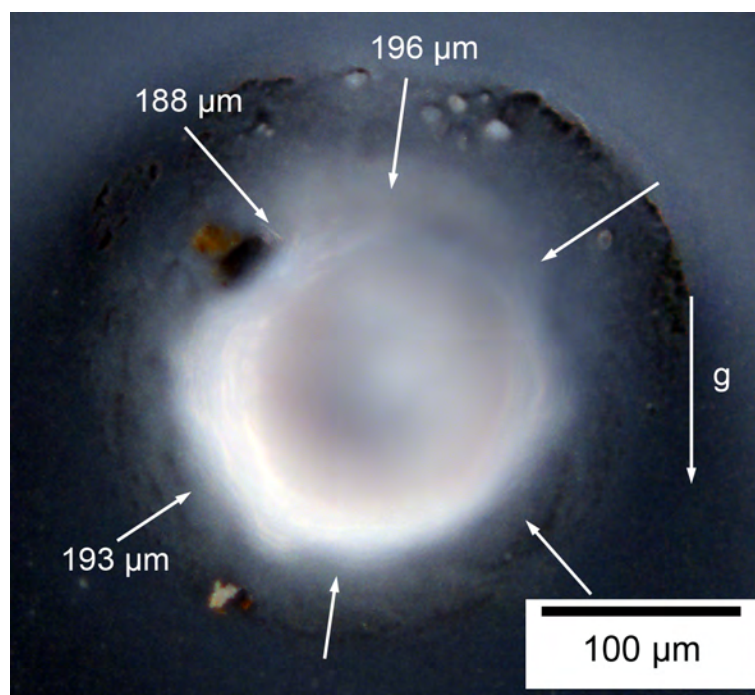
**Abbildung 4.66:** Ausschnitt aus dem gemessenen Spannungs- und Stromverlauf als Funktion der Zeit für die in Abbildung 4.65 gezeigte Abscheidung



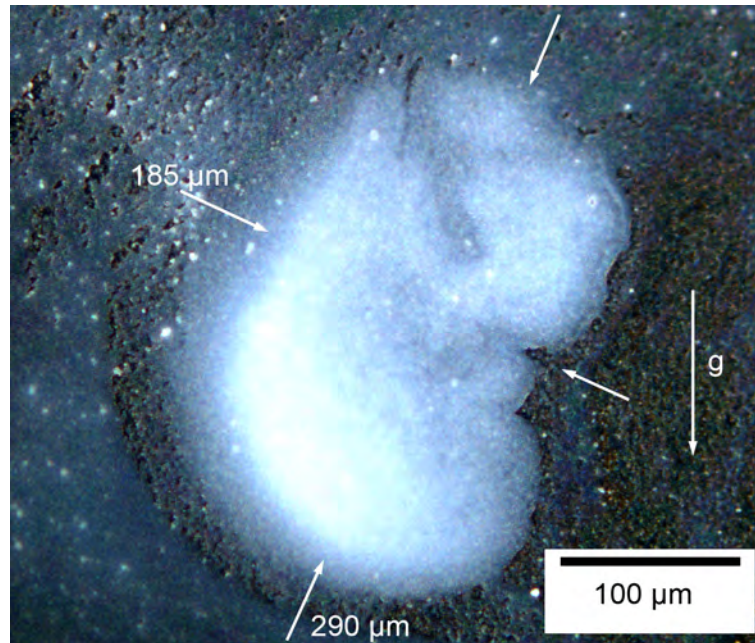
**Abbildung 4.67:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 100  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode auf Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff mit Aluminiumversteifung,  $U_1/U_2 = -2,28/9,5$  V,  $U_2/U_1 = 4,17$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 450$  Hz, Abscheidzeit = 15 s,  $d = 50$   $\mu\text{m}$ , lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme



**Abbildung 4.68:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 100  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode auf Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff mit Aluminiumversteifung,  $U_1/U_2 = -1,14/5,7$  V,  $U_2/U_1 = 5$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 450$  Hz, Abscheidezeit= 15 s,  $d = 50$   $\mu\text{m}$ , lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme



**Abbildung 4.69:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 100  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode auf Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff mit Aluminiumversteifung,  $U_1/U_2 = -1,52/5,7$  V,  $U_2/U_1 = 3,75$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 450$  Hz, Abscheidezeit= 15 s,  $d = 50$   $\mu\text{m}$ , lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme

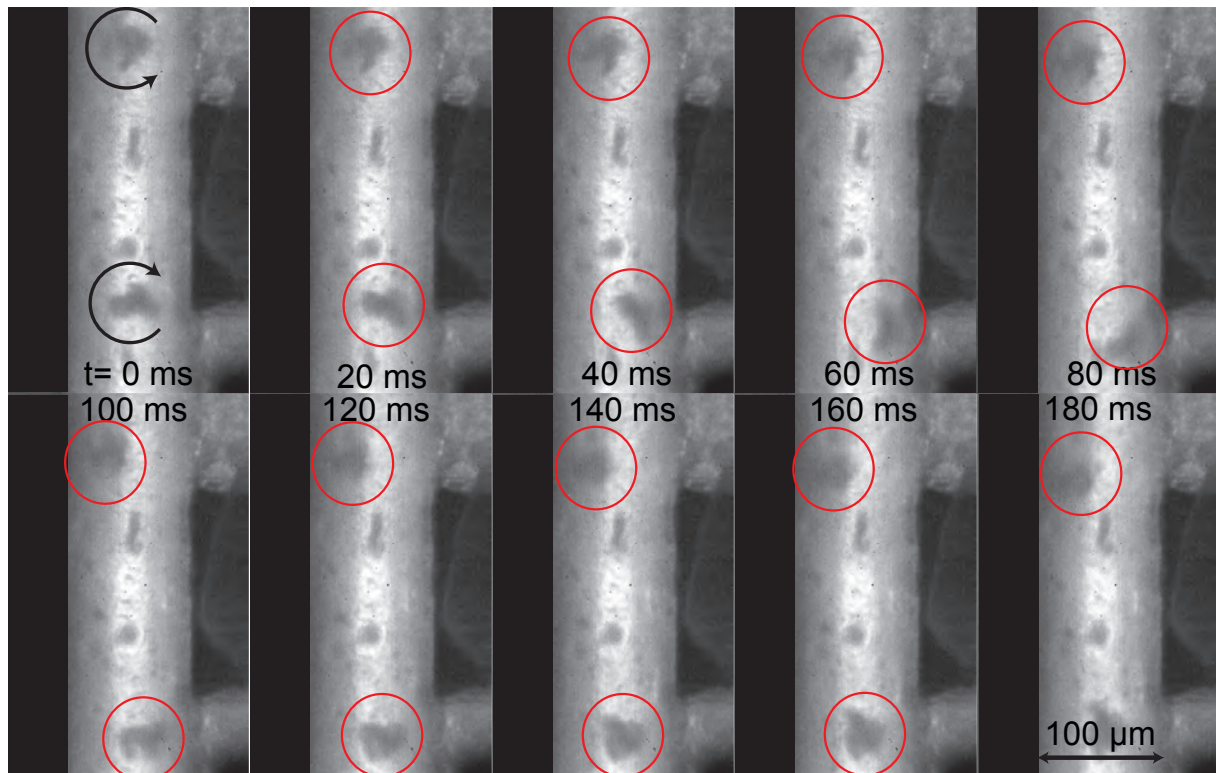


**Abbildung 4.70:** Grünkörper, abgeschieden aus SM8-Suspension mit 100 µm-Punktelektrode auf Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff mit Aluminiumversteifung,  $U_1/U_2 = -0,76/2,66$  V,  $U_2/U_1 = 3,5$ ,  $t_1/t_2 = 4$ ,  $f = 450$  Hz, Abscheidezeit = 15 s,  $d = 50$  µm, lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahme

### 4.3 Strömungsverhalten der Suspension zwischen Platten- und Punktelektrode

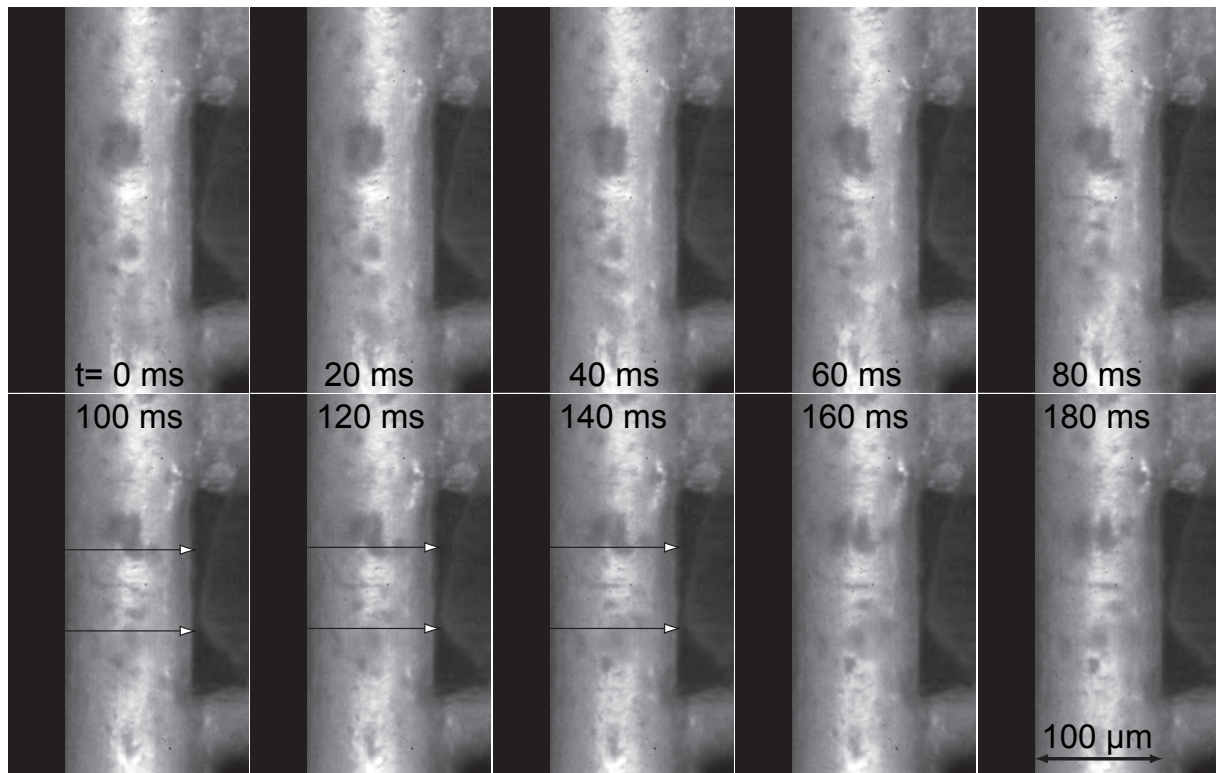
Bedingt durch die hohen elektrischen Felder ist zu erwarten, dass sich ebenfalls starke Strömung zwischen der Platten- und der Punktelektrode einstellt. Um die Phänomene der Strömung untersuchen zu können, wurde ein Versuch aufgebaut (siehe Kapitel 3.3), um die Bedingungen aus Abbildung 4.50 nachzustellen. Diese Abscheidung zeigt interessante Eigenschaften. Zum einen haben der äußere und der innere Rand des Torus einen steilen Kantenanstieg und zum anderen befindet sich in der Mitte der Abscheidung ein leerer Raum. Für diese Untersuchung wurde die Pulsfolge aus Abbildung 3.11 benutzt. Die Spannung  $U_1/U_2$  betrug  $-1,9/17,1$  V bei 450 Hz und dem Elektrodenabstand von 100 µm. Durch die Einschränkung seitens der Beleuchtung wurde lediglich eine Aufnahmefrequenz von 50 Hz erreicht. Dies hat zur Folge, dass nur von jeder neunten Pulsfolge eine Aufnahme erzielt werden konnte. Das dabei erzielte Video zeigt zum einen eine starke Rotationsströmung an den Kanten der Punktelektrode und zum anderen einen darauf folgenden Strömungspuls, der von der Platten- in Richtung der Punktelektrode gerichtet ist. Abbildung 4.71 zeigt eine Sequenz von 10 Einzelbildern, die nacheinander von der Videokamera aufgenommen wurden. Auf der





**Abbildung 4.71:** Rotationsströmung an den Kanten der Punktelektrode in verdünnter SM8-Suspension (1 Gew.-%), sichtbar gemacht durch Rotation der markierten Partikel, Spaltbreite= 100 µm, Pulsfrequenz= 450 Hz,  $U_1/U_2 = -1,9/17,1$  V, Aufnahmefrequenz= 50 Hz

linken Seite jedes Einzelbildes befindet sich die Plattenelektrode, die zur Steigerung des Kontrastes durch ein schwarzes Rechteck abgedeckt wurde. Auf der rechten Seite befindet sich die angeschliffene Punktelektrode. Im Spalt zwischen den beiden Elektroden befindet sich die verdünnte Suspension, die einige Agglomerate enthält. Zwei dieser Agglomerate, die sich nahe der Punktelektrodenkante befinden, sind jeweils mit einem Pfeil markiert, der die Rotationsrichtung der Partikel mit fortschreitender Zeit anzeigt. Wegen der länglichen Form des unteren (von den beiden markierten Agglomeraten) Agglomerates ist es leicht, die Rotationsströmung an der Elektrodenkante zu erkennen (vergleiche auch Kapitel 5.3, Abbildung 5.1). Nachdem die Rotation zum Erliegen gekommen ist, stellt sich eine Strömung von den äußeren Bereichen in Richtung der Bildmitte parallel zur Plattenelektrode ein. Kurze Zeit später kommt es zum starken Strömungsimpuls, der von der Mitte der Plattenelektrode in Richtung der Mitte der Punktelektrode (= entlang der Symmetrieachse) gerichtet ist. Dieser Strömungspuls ist in Abbildung 4.72 als Bildsequenz in einem Zeitfenster von 180 ms dokumentiert. Die Breite des Strömungskanals ist ca. halb so groß wie die Breite der Punktelektrode. Zum Zeitpunkt 0 ms beginnt der Puls sich aufzubauen. Zwischen 100 ms und 140 ms ist die Strömung am stärksten, wonach es zwischen 160 ms und 180 ms zum Abklin-

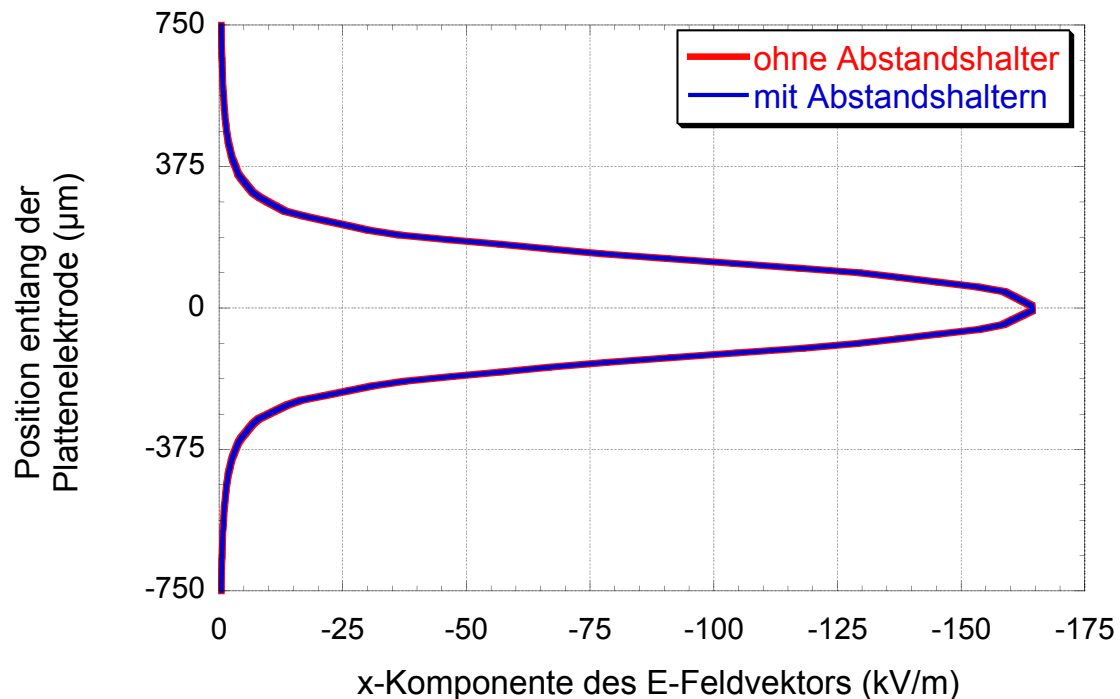


**Abbildung 4.72:** Pulsströmung von der Plattenelektrode in Richtung der Punktelektrode in verdünnter SM8-Suspension (1 Gew.-%), Spaltbreite= 100  $\mu\text{m}$ , Pulsfrequenz= 450 Hz,  $U_1/U_2= -1,9/17,1$  V, Aufnahme Frequenz= 50 Hz

gen kommt.

## 4.4 FEM-Simulationen

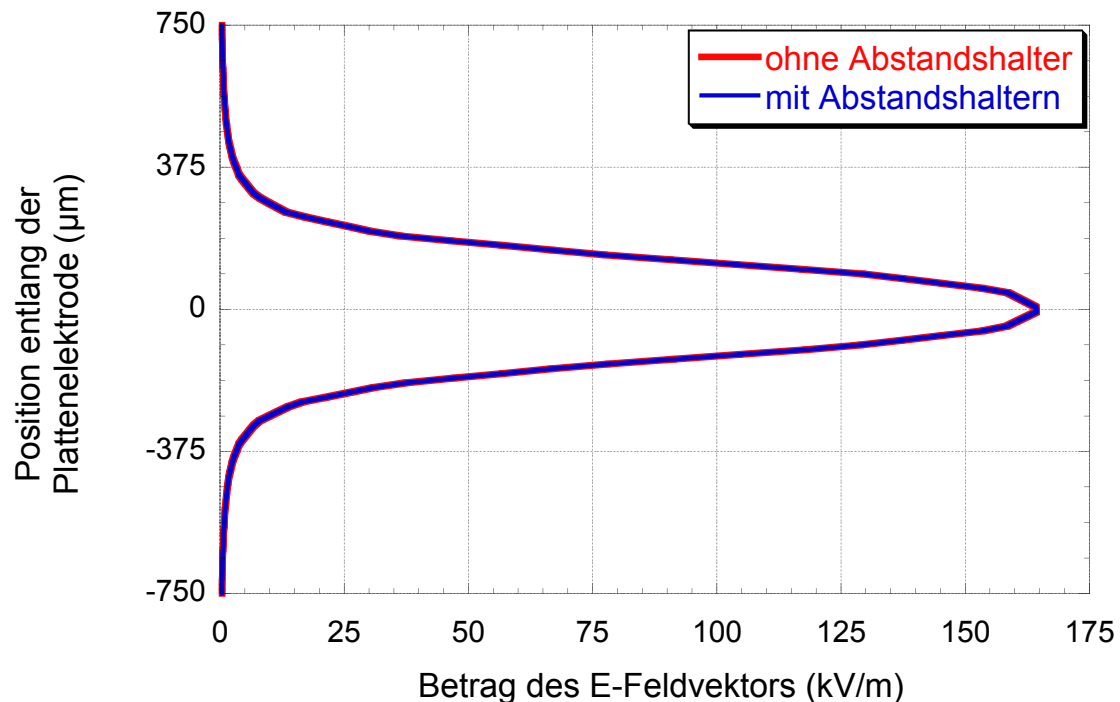
In Kapitel 3.2.6.2 und 3.2.6.3 wurde angegeben, dass der Abstand zwischen der Platten- und der Punktelektrode mittels Abstandshaltern aus metallischen Präzisionsfolien eingestellt wurde. Aus Abbildung 3.8 und 3.17 ist zu entnehmen, dass diese Abstandshalter beim Abscheiden in Kontakt mit der Plattenelektrode gebracht werden und dadurch in der Lage wären, das elektrische Feld zu beeinflussen. In Abbildung 4.73 und 4.74 wurde das elektrische Feld mit und ohne Abstandshalter nach den in Kapitel 3.4 beschriebenen Methoden simuliert. Abbildung 4.73 zeigt den Anteil des elektrischen Feldvektors (mit dem eingestellten Abstand  $d= 100 \mu\text{m}$  und der Spannung 17,1 V) in x-Richtung für die 200  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode. Dieser Linienscan wurde im Abstand von 1  $\mu\text{m}$  von der Plattenelektrode durchgeführt. Man erkennt, dass die Kurven mit und ohne Abstandshalter deckungsgleich sind. Das heißt, dass das elektrische Feld von den Abstandshaltern nicht beeinflusst wird. Es ist jedoch ebenfalls möglich, dass die Abstandshalter das E-Feld in y-Richtung beeinflussen. Dazu wurde in Abbildung 4.74 der Betrag des E-Feldvektors aufgetragen. Der Betrag des Vektors enthält die Informa-



**Abbildung 4.73:** x-Komponente des E-Feldvektors als Funktion der Position entlang der Plattenelektrode;  $d=100\ \mu\text{m}$ , Elektrodendurchmesser=  $200\ \mu\text{m}$ , Spannung=  $17,1\ \text{V}$ ,  $x=1\ \mu\text{m}$

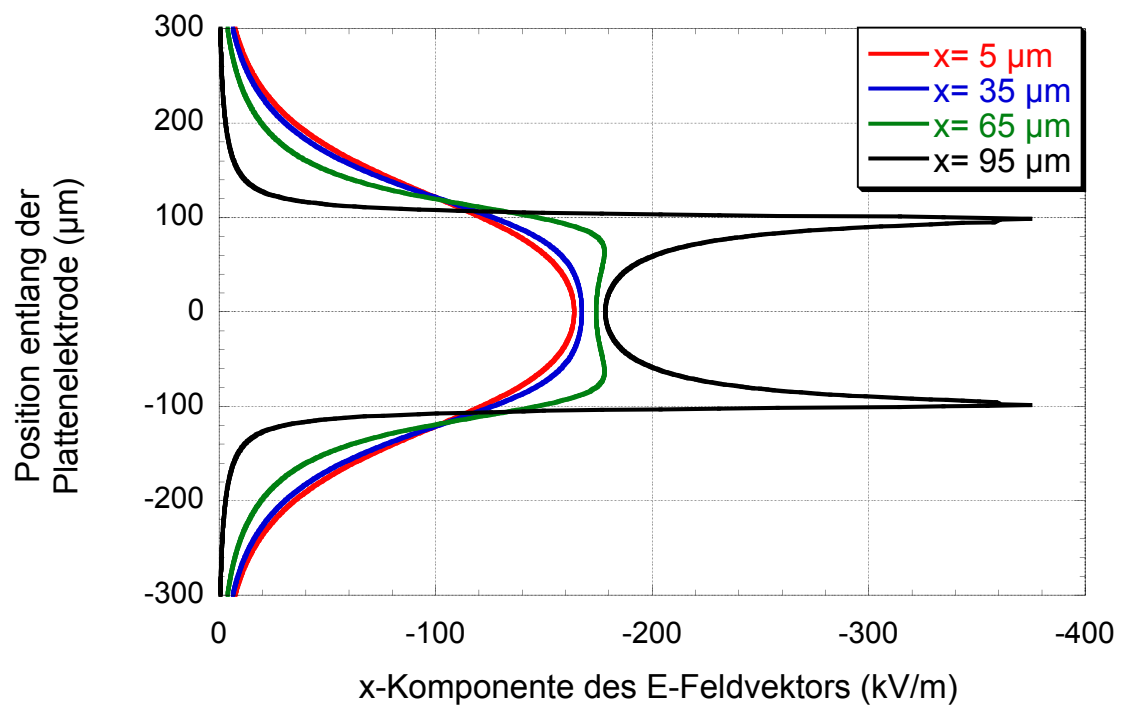
tion über die Koordinaten in x- und in y-Richtung. Die beiden simulierten Kurven mit und ohne Abstandshalter sind ebenfalls deckungsgleich, was darauf hindeutet, dass die Punktelektrode wesentlich näher an der Plattenelektrode positioniert ist als die Abstandshalter und diese dadurch keine Beeinflussung auf die Ausbreitung elektrischer Feldlinien ausüben.

Eine weitere interessante Frage lautet: wie sieht die E-Feldverteilung nicht nur unmittelbar in der Nähe der Abscheideelektrode, sondern insgesamt zwischen den beiden Elektroden aus? Dazu wurde die Feldverteilung für die Abscheidebedingungen aus Abbildung 4.50, 4.51 und aus Abbildung 4.60 simuliert. Abbildung 4.75 zeigt die Linienscans der x-Komponente des E-Feldvektors, die an verschiedenen Positionen  $x$  zwischen den Elektroden gescannt wurden. Die Simulation wurde für die  $200\ \mu\text{m}$ -Punktelektrode mit Abstand  $d=100\ \mu\text{m}$  und der Spannung  $17,1\ \text{V}$  simuliert. Einmal wurde in der Nähe der Plattenelektrode ( $x=5\ \mu\text{m}$ ), einmal in der Nähe der Punktelektrode ( $x=95\ \mu\text{m}$ ) und zweimal dazwischen ( $x=35\ \mu\text{m}$  und  $x=65\ \mu\text{m}$ ) gescannt. Aus der Simulation geht hervor, dass die beiden Scans im Abstand  $x=5$  und  $35\ \mu\text{m}$  nahezu gleich sind. Die elektrische Feldverteilung ist glockenförmig und relativ breit. Im Abstand von  $x=65\ \mu\text{m}$  zeigt die Simulation engere Verteilung des elektrischen Feldes, mit zwei ausgeprägten Spitzen bei  $70$  und  $-70\ \mu\text{m}$ . Führt man die Scans nahe der

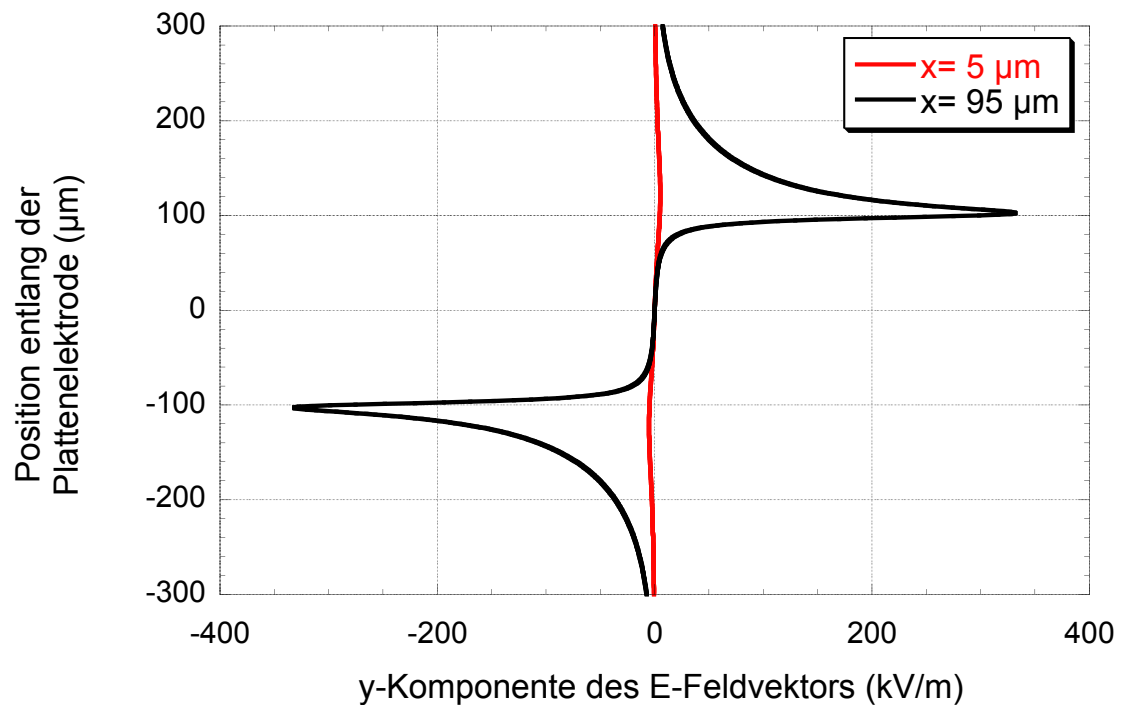


**Abbildung 4.74:** Betrag des E-Feldvektors als Funktion der Position entlang der Plattenelektrode;  $d = 100 \mu\text{m}$ , Elektrodendurchmesser =  $200 \mu\text{m}$ , Spannung =  $17,1 \text{ V}$ ,  $x = 1 \mu\text{m}$

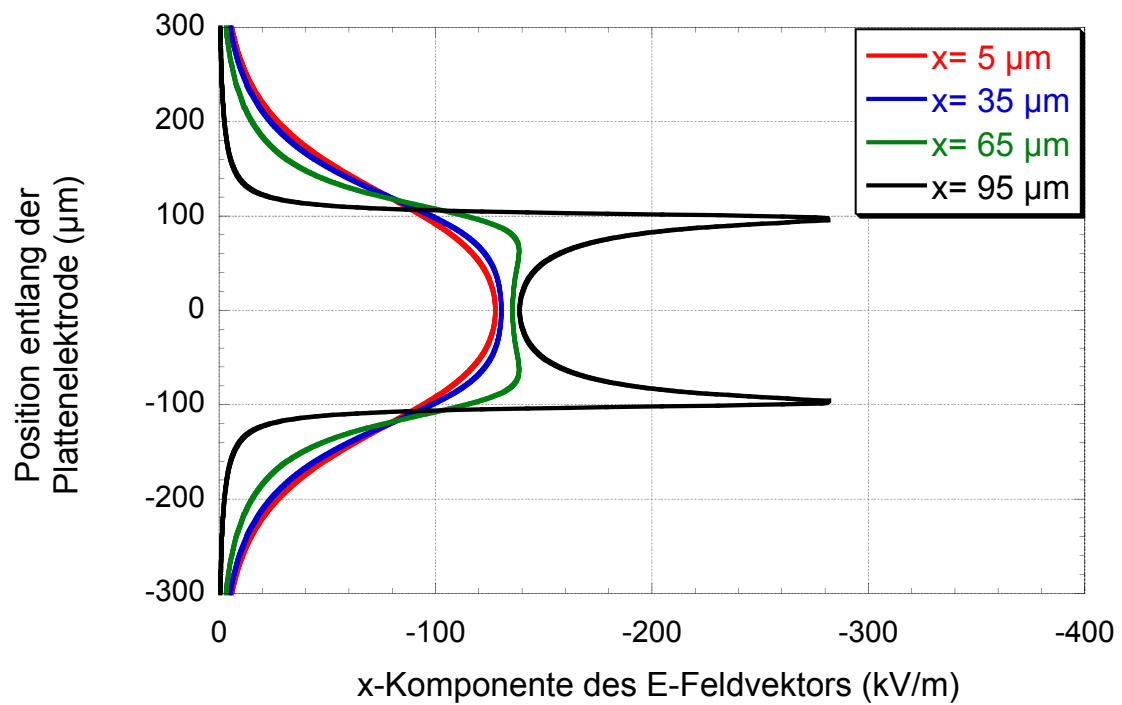
Punktelektrode durch ( $x = 95 \mu\text{m}$ ), so zeigt sich, dass die Verteilung hier am engsten ist und dass sich eine sehr starke Feldüberhöhung an den Kanten ( $100$  und  $-100 \mu\text{m}$ ) einstellt. Das elektrische Feld ist hier doppelt so hoch wie dies in der Mitte der Punktelektrode der Fall ist. Zusätzlich zur Feldanteilen in  $x$ -Richtung wurde für diese Situation auch die Feldverteilung in  $y$ -Richtung (tangential zu den Elektrodenoberflächen) in Abbildung 4.76 aufgenommen. Diese zeigt, dass der tangetiale Anteil nahe der Punktelektrode wesentlich stärker ausfällt als nahe der Flächenelektrode. Unter bis auf die Spannung gleichen Bedingungen wie in Abbildung 4.75 wurde eine weitere Simulation durchgeführt (Abbildung 4.77). Die Spannung wurde dabei auf  $13,3 \text{ V}$  herabgesetzt. Dies entspricht der in Abbildung 4.51 gezeigten Abscheidung. Die prozentuelle Feldüberhöhung an der Position  $x = 95 \mu\text{m}$  liegt genau so wie in Abbildung 4.75 bei  $50 \%$  des Maximalfeldes. Die betragsmäßige Feldüberhöhung sinkt dabei von  $190 \text{ kV}$  auf  $140 \text{ kV}$ . Für die Simulationsergebnisse in Abbildung 4.78 wurde der Elektrodendurchmesser auf  $100 \mu\text{m}$  und der Abstand auf  $50 \mu\text{m}$  im Vergleich zur Abbildung 4.75 halbiert, wobei die Spannung auf  $26,6 \text{ V}$  angehoben wurde. Die Verteilung der Kurven wird enger, je weiter man von der Plattenelektrode scannt. Ab  $x = 25 \mu\text{m}$  ist eine Verbreiterung der Spitze festzustellen, die an der Position  $x = 35$  und  $45 \mu\text{m}$  zu einer Doppelspitze wird. Die Feldüberhöhung an den Kanten beträgt an der Stelle  $x = 45 \mu\text{m}$  lediglich  $50 \%$  des Wertes in der Mitte der Punktelektrode.



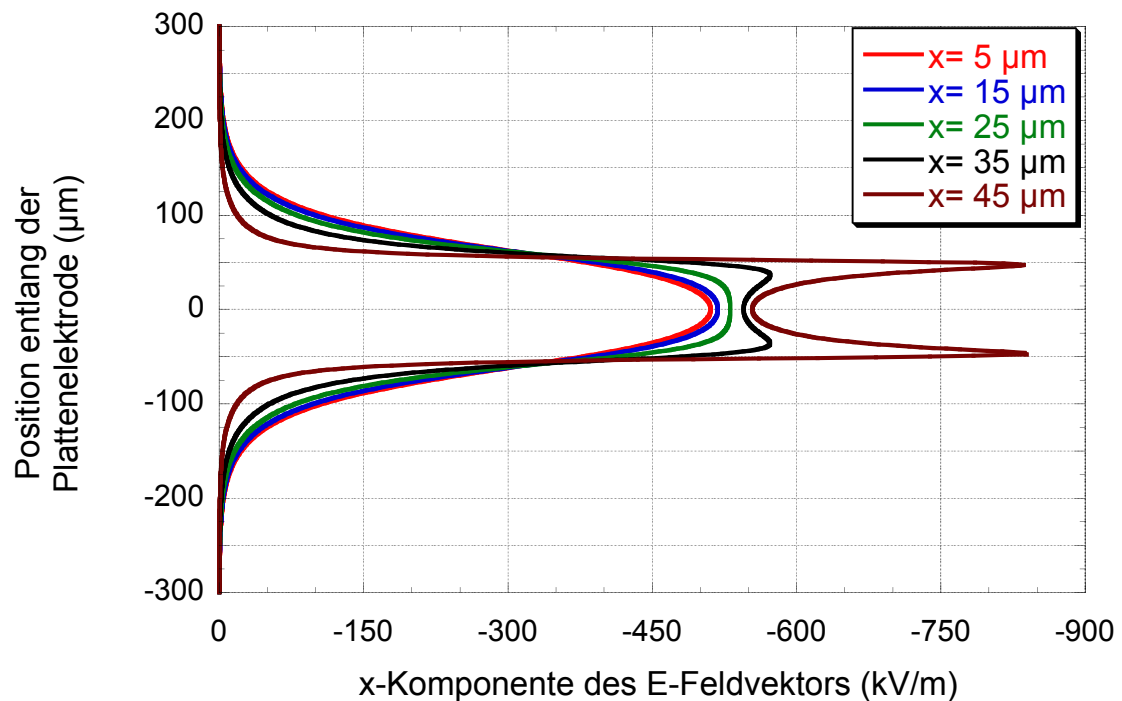
**Abbildung 4.75:** x-Komponente des E-Feldvektors als Funktion der Position entlang der Plattenelektrode; Situation für die Abscheidung aus Abbildung 4.50,  $d = 100 \mu\text{m}$ , Elektrodendurchmesser =  $200 \mu\text{m}$ , Spannung =  $17,1 \text{ V}$ ,  $x = 5, 35, 65, \text{ und } 95 \mu\text{m}$



**Abbildung 4.76:** y-Komponente des E-Feldvektors als Funktion der Position entlang der Plattenelektrode; Situation für die Abscheidung aus Abbildung 4.60,  $d = 100 \mu\text{m}$ , Elektrodendurchmesser =  $200 \mu\text{m}$ , Spannung =  $17,1 \text{ V}$  angelegt an der Punktelektrode,  $x = 5, 95 \mu\text{m}$



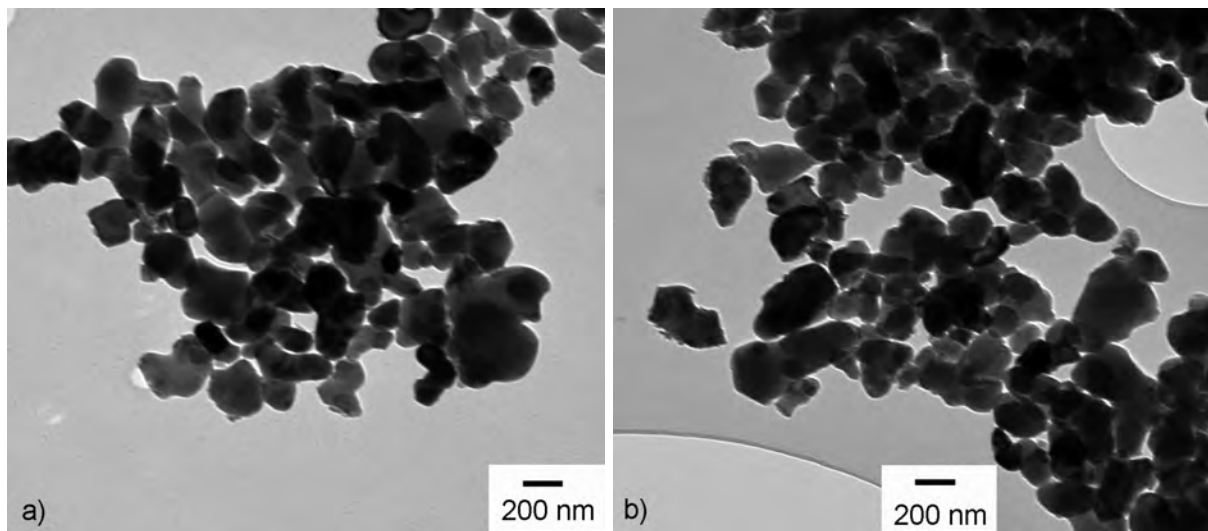
**Abbildung 4.77:** x-Komponente des E-Feldvektors als Funktion der Position entlang der Plattenelektrode; Situation für die Abscheidung aus Abbildung 4.50,  $d=100\ \mu\text{m}$ , Elektrodendurchmesser=  $200\ \mu\text{m}$ , Spannung=  $13,3\ \text{V}$ ,  $x=5, 35, 65,$  und  $95\ \mu\text{m}$



**Abbildung 4.78:** x-Komponente des E-Feldvektors als Funktion der Position entlang der Plattenelektrode; Situation für die Abscheidung aus Abbildung 4.60,  $d=50\ \mu\text{m}$ , Elektrodendurchmesser=  $100\ \mu\text{m}$ , Spannung=  $26,6\ \text{V}$ ,  $x=5, 15, 25, 35$  und  $45\ \mu\text{m}$

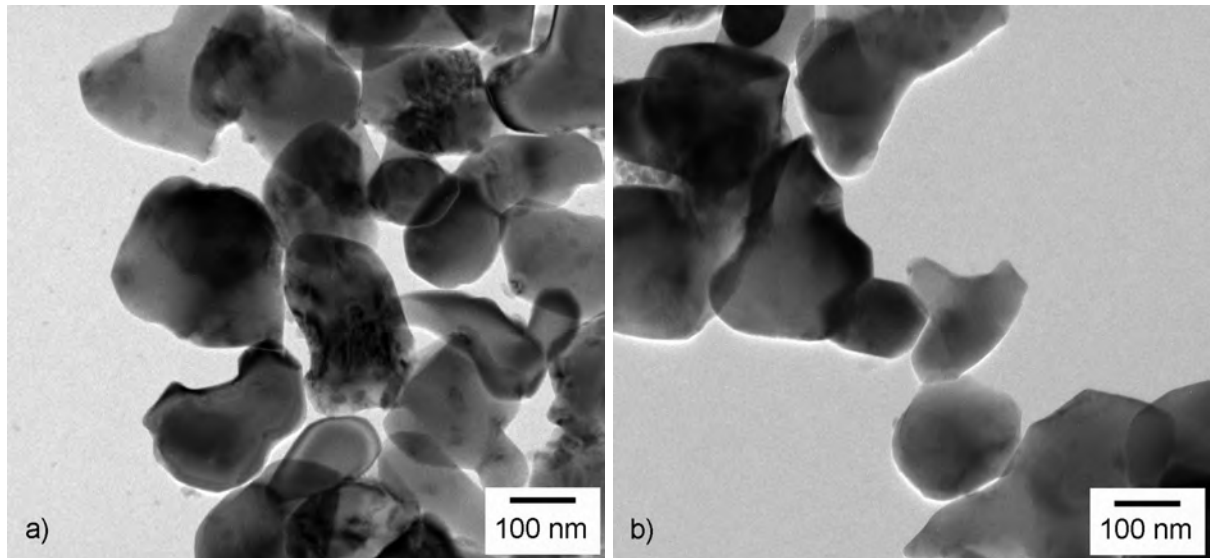
## 4.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie sollte jeweils in der Suspension und in einem abgeschiedene Grünkörper die Morphologie des Pulvers, dessen Größe und die Partikelgrößenverteilung bestimmt werden. Vor der Messung wurde die Suspension mit dem 6  $\mu\text{m}$ -Sieb zum Ausschließen der eventuell entstandenen Agglomerate gefiltert. Zum Abscheiden des Grünkörpers wurden folgende Parameter gewählt: die Flächenelektrode bestand aus glasartigem Kohlenstoff, die zusätzlich durch die Aluminiumplatte versteift und mit Silberpaste kontaktiert war. Der Durchmesser der Punktelektrode betrug 200  $\mu\text{m}$ , Elektrodenabstand 100  $\mu\text{m}$ . Abgeschieden wurde 15 s lang bei 450 Hz. Appliziert wurde der in Abbildung 3.11 gezeigte Spannungsverlauf mit den Werten  $U_1/U_2 = -1,9/13,3$  V. Abbildung 4.79 zeigt zwei TEM-Aufnahmen vom



**Abbildung 4.79:** a) TEM-Aufnahme des Pulvers aus der gefilterten Suspension, b) TEM-Aufnahme des in einem Grünkörper abgeschiedenen und redispergierten Pulvers

Pulver, wobei für die linke Aufnahme die Suspension und für die rechte der Grünkörper verwendet wurde. Beide Aufnahmen zeigen ein Pulver dessen Partikel stark von der sphärischen Form abweichen. Darüber hinaus sind die Partikel in beiden Fällen teilweise agglomeriert. Diese beiden Tatsachen erlauben keine automatische Bildauswertung der Partikelgrößenverteilung mittels Software. Schaut man sich jedoch die beiden TEM-Aufnahmen links und rechts an, so stellt man keinen Unterschied in der Größe der vorhandenen Partikel fest. Dieser Eindruck bestätigt sich, wenn man das Pulver bei höherer Vergrößerung in Abbildung 4.80 anschaut. Trotz des sehr hohen elektrischen Feldes, welches in der Spitze 127 kV/m beträgt, ist die erwartete quadratische Abhängigkeit der Partikelgeschwindigkeit vom elektrischen Feld nicht eingetreten, da sonst die Partikelgrößenverteilung im Grünkörper sich zu höheren Werten verschieben



**Abbildung 4.80:** a) TEM-Aufnahme des Pulvers aus der gefilterten Suspension bei höherer Vergrößerung, b) TEM-Aufnahme bei höherer Vergrößerung des in einem Grünkörper abgeschiedenen und redispergierten Pulvers

müssten.



# 5 Diskussion

Ziel dieser Arbeit war es, die Eignung der EPD zum orts aufgelösten Formgebungsverfahren in wässrigen Suspensionen zu prüfen und weiter zu entwickeln. Ein große Herausforderung stellte dabei die Elimination der Blasen an den Elektroden spitzen dar, da diese Blasen das elektrische Feld stören und sogar die Abscheidung zerstören können. Aus diesem Grund wurden zunächst die einzelnen Komponenten der Suspension ohne Pulver bezüglich des Einflusses auf die Blasenbildung unter Gleichspannung geprüft. Darauf folgte die Prüfung bei gepulster und alternierenden Spannung, wobei die letztere sich als sehr effektiv zur Elimination der Blasen erwies. In nachfolgenden Abscheideversuchen stellte sich heraus, dass die alternierende, unausbalancierte Spannung nicht nur zum Unterdrücken der Blasenbildung geeignet ist, sondern auch sehr gut zum elektrophoretischen Abscheiden von Mikrostrukturen. Während der Wechselspannungs-EPD wurden weitere Parameter festgestellt, die zusätzlich zu den Parametern der Gleichspannungs-EPD Einfluss auf die Größe einer Abscheidung nehmen. Abschließend wurde gezeigt, dass sich während der EPD mit unausbalancierter alternierender Spannung eine sehr starke Strömung zwischen der Platten- und der Punktelektrode einstellt, die in Abhängigkeit der eingestellten Parameter maßgeblich die Form und die Größe einer Abscheidung beeinflusst. Nachfolgend werden die Ergebnisse einzeln und ausführlich diskutiert und Bezug auf den Stand der Technik genommen.

## 5.1 Blasenuntersuchung in Wasser

### 5.1.1 Einsatz von Gleichspannung

#### 5.1.1.1 Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid

Die Blasenuntersuchung an Punktelektroden in reinem deionisiertem Wasser zeigt, dass bei keiner der getesteten Spannungen Blasenbildung stattfindet. Diese Beobachtung deckt sich mit der Aussage von Richards [70], wonach die Elektrolyse des Wasser nicht als alleinige elektrochemische Zersetzung von Wasser betrachtet werden darf, sondern immer die Mischung aus Wasser und Salz beziehungsweise Säure. Erst diese Mischung führt zur Zersetzung des Wasser. Dinkelacker gibt in seiner Arbeit

[59] an, dass die Stromdichte einer der wichtigsten Parameter ist, der die Blasenbildung beeinflusst. Für eine 5 molare KOH-Lösung findet er im Bereich unterhalb von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  mA/cm<sup>2</sup> keine Blasenentstehung. In unserem Fall ist es aus Abbildung 4.1 ersichtlich, dass die Stromstärke bei 0,01  $\mu$ A liegt. Mit der 300  $\mu$ m-Punktelektrode ergibt sich eine Stromdichte von 14,1 mA/cm<sup>2</sup>. Diese Stromdichte ist um einige Größenordnungen höher als der von Dinkelacker angegebenen Bereich. Dies ist dadurch zu erklären, dass im vorliegenden Fall keine Verwendung von Elektrolyt stattfand und zusätzlich die Elektroden keine Flächenelektroden (Dinkelacker), sondern Punktelektroden waren, wodurch Rückdiffusion in die Flüssigkeit einfacher ist. Durch die höhere Rückdiffusion wurde die Übersättigung an den Elektrodenflächen nicht erreicht. Dieses Ergebnis korreliert auch mit den Untersuchungen von Coehn [62], in denen er feststellte, dass die Konzentration der Elektrolytlösung maßgeblich auf die Entstehung von Blasen Einfluss nimmt.

Durch die Zugabe von TMAH steigt die Leitfähigkeit der Lösung von 0,9  $\mu$ S/cm (deionisiertes Wasser) auf 20 mS/cm an. Dadurch steigt auch die Stromstärke und entsprechend die Stromdichte an, und es kommt wegen der Übersättigung zur Blasenbildung an beiden Punktelektroden. Aus Abbildung 4.2 lässt sich entnehmen, dass es bei allen drei Spannungen zum permanenten Anstieg und Abfall der Stromstärke kommt. Dies lässt sich folgendermassen begründen: Sind beide Elektroden frei von Blasen, so ist der Zwischenraum mit Elektrolyt ausgefüllt und eine bestimmte Stromstärke stellt sich ein. Beginnt nun eine Blase zu wachsen, so haftet diese zunächst auf der Elektrodenspitze an und verdrängt dabei den Elektrolyt. Da das Gas in der Blase geringere Leitfähigkeit als der Elektrolyt hat, steigt der Widerstand zwischen den Elektrodenspitzen an und gemäß dem Ohmschen Gesetz fällt die Stromstärke ab. Erreicht die Blase ein kritisches Volumen, bei dem die Auftriebskraft die Adhäsionskraft überwiegt, dann löst sich die Blase von der Elektrodenoberfläche ab und steigt auf. Jetzt wird der Elektrodenzwischenraum wieder mit Elektrolyt gefüllt, der Widerstand sinkt und die Stromstärke steigt wieder an. Da hier die Blasen schneller aufsteigen, als sie wachsen (Elektrolytverdrängung) ist der Anstieg der Stromkurve steiler als der Abfall. In Abbildung 4.3 sind neben dem Hauptpeak noch weitere Peaks zu sehen. Diese weisen auf die Bildung kleinerer und größerer Blasen hin. Sind, wie im Fall von 10 V, die Blasen gleich groß, so kann man das Verfahren darauf einstellen. Jedoch ist es schwierig im Fall von Blasen verschiedener Größe, weshalb eine konstante Blasengröße bereits als ein Fortschritt zu bewerten ist.

Unter Beibehaltung der Elektrolytlösung aus deionisiertem Wasser und TMAH und gleichzeitigem Austausch der 300  $\mu$ m-Punktelektrode gegen die abgeschirmte Vari-

ante mit 500  $\mu\text{m}$ -Durchmesser entstehen gleichzeitig sichtbar mehrere Blasen, was auch Abbildungen 4.4 und 4.5 belegen. Das liegt daran, dass hier die Querschnittsfläche der abgeschirmten Elektrode (Abbildung 3.7) fast um den Faktor drei größer ist als die Fläche der nicht abgeschirmten Elektrode (Abbildung 3.6). Dadurch werden hier parallel mehrere Keimbildungsstellen aktiv und auf der Elektrodenfläche wachsen gleichzeitig mehrere Blasen.

#### 5.1.1.2 Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid und Tensid

Fügt man zur Lösung aus deionisiertem Wasser und TMAH noch ein Tensid hinzu, so setzt dieses die Oberflächenspannung des Elektrolyts herab. Dadurch entstehen kleinere Blasen als ohne Tensid.

#### 5.1.1.3 Verwendung von Hydrochinon

Die Untersuchungen mit Hydrochinon zeigen, dass bei allen drei Konzentrationen, 0,05 mol/l, 0,1 mol/l und 0,5 mol/l mit den pH-Werten von 4,8 (0,05 mol/l), 4,7 (0,1 mol/l) und 4,5 (0,5 mol/l) erfolgreich auf dem positiven Pol die Entstehung von Sauerstoffgas bei den meisten Spannungen eliminiert werden konnte. Lediglich die drei höchsten Spannungen in Verbindung mit der höchsten Konzentration lieferten Blasen an beiden Elektroden. Die geringe Konzentration von 0,05 mol/l bringt sehr geringe Leitfähigkeit von 3,2  $\mu\text{S}/\text{m}$  mit sich. Abbildung 4.8 und 4.9 und die visuellen Beobachtungen zeigen, dass nur wenige  $\text{H}_2$ -Blasen auf dem negativen Pol entstehen und somit automatisch wenig  $\text{O}_2$  auf dem positiven Pol gebildet wird, welches von  $\text{H}^+$  aus der Reaktion von Hydrochinon zu Chinon wieder zu Wasser umgewandelt werden muss. Wie im Kapitel 2.2.3.1 bereits beschrieben wurde, ist die Umwandlungskinetik von Hydrochinon (HQ) zu Chinon (Q) unterhalb von pH 9 sehr langsam. Wegen der geringen Leitfähigkeit reicht diese jedoch aus, um die Bildung von  $\text{O}_2$  zu eliminieren. Die Erhöhung der Konzentration auf 0,1 mol/l bringt kein klares Bild mit sich. Ohne erkennbaren Zusammenhang existieren hier Spannungen, die durch visuelle Beobachtung auf das Nichtvorhandensein von Blasen an beiden Elektroden schließen lassen. Die Anstiege und die Abfälle in den Stromkurven deuten jedoch auf die Entstehung von Blasen hin. Im Zusammenhang mit der Beobachtung bei 90 V wird deshalb davon ausgegangen, dass auch bei 80 V, 20 V, 50 V und 60 V Blasen entstehen, die jedoch so klein sind und sehr schnell in die Richtung des positiven Pols abwandern, dass sie für das menschliche Auge nicht wahrnehmbar sind. Die gleiche Erklärung gilt auch für die Spannungen von 10 V und 20 V bei 0,5 mol/l. Die Untersuchungstiefe reicht nicht aus, um eine Aussage treffen zu können, warum es zwischen 30 V und 70 V zu Änderung der Elektrodenpolarität, an der die Blasen entstehen, kommt. Zwischen 80 V und 100 V wird davon aus-

gegangen, dass die Wirkung von Hydrochinon, wegen des geringen pH-Wertes ( $\ll 9$ ) und somit einer geringen Umwandlungsgeschwindigkeit von Hydrochinon zu Chinon, ausbleibt. Es kommt folglich zur Bildung von Gasblasen an beiden Elektroden.

Für die kleinste Konzentration liefert die Hydrochinonlösung Blasenbildung nur am Minuspol, am Pluspol wurden keine Blasen beobachtet. Jedoch lässt sich keine weitere Regelmässigkeit erkennen, auch nicht bei höheren Konzentrationen. Der Ansatz von Hydrochinon in Verbindung mit Gleichspannung ist an den Punktelektroden nicht geeignet zur Reduzierung bzw. zur Unterdrückung der Blasenbildung, da, selbst wenn an einer Elektrode keine Blasen entstehen, an der Gegenelektrode die Blasengröße sehr stark bei konstanten Parametern variiert. Durch diese Größenvariation ist die Größe des Elektrodenpalts nach unten beschränkt und somit auch die Größe der Struktur. Durch die Wahl eines engeren Spalts als der maximale Durchmesser der Blasen, besteht die Gefahr, dass eine Blase während des Abscheidens im Grünkörper verbleibt und somit das Produkt zerstört. Es wurde daher auf weitere Untersuchungen mit Hydrochinonlösungen bei konstanter Spannung verzichtet.

#### 5.1.1.4 Verwendung von Natriumbromid

Durch die Verwendung von Natriumbromid konnten trotz der geringen Spannungen von 10 V beziehungsweise 20 V keine Blasen unterbunden werden. Die relativ hohe Leitfähigkeit von  $536 \mu\text{S}/\text{m}$  bei der mittleren Konzentration von 0,05 Gew.-% und angelegten 10 V ergab eine hohe Stromdichte von  $305,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Diese ist um zwei Größenordnungen größer, als das, was Dinkelacker als Grenzstromdichte angibt. Es kommt dadurch unweigerlich zu Blasenbildung an beiden Elektroden.

## 5.1.2 Einsatz von gepulster Spannung

### 5.1.2.1 Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid

Wie bereits im Kapitel 2 beschrieben wurde, bildet sich an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyte wegen unterschiedlicher Potenziale eine Doppelschicht. Die Ausbildung dieser Schicht erfolgt sehr schnell, so dass sie keinen zeitlichen Einfluss mit sich bringt. Verändert sich die Spannung zeitlich in kurzen Abständen, so übt die Änderung der Doppelschicht auch zeitlichen Einfluss auf das Verhalten der Doppelschicht aus. Deshalb reicht es durch die Verwendung von Spannungspulsen nicht mehr aus, den Elektrolyt als Widerstand zu betrachten, sondern es muss vielmehr der elektrische Schaltkreis um Kondensatoren erweitert werden. Der Elektrolyt wird nach wie vor als Widerstand betrachtet, die beiden Grenzflächen jeweils als ein Kondensator.

Alle Komponenten sind dabei in Reihe geschaltet. Der zeitliche Ladestrom ( $I_c(t)$ ) der Kondensatoren verhält sich gemäß der Gleichung 5.1, worin  $I_0$  der Strom zum Zeitpunkt  $t=0$  und  $\tau$  die Ladezeitkonstante sind.

$$I_c(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5.1)$$

Die beiden Elektroden haben dabei unterschiedliche Polarität, was zur Folge hat, dass zur Ausbildung der jeweiligen Doppelschichten auch Ionen mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten diffundieren. Durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten kommt es zu zwei unterschiedlichen Werten für  $\tau$  ( $\tau_1$  und  $\tau_2$ ), wodurch der exponentielle Abfall des Ladestroms des Kondensators mit schnelleren Ionen sich schneller vollzieht als der Ladestrom des Kondensators mit langsameren Ionen. Dies erklärt zugleich, warum es in Abbildung 4.17 zu Ausbildung von zwei Tangenten kommt. Nach dem Abschalten der Spannung entladen sich die Kondensatoren wieder, wodurch der negative Stromfluss entsteht, der sich von unten allmählich dem Nullwert annähert. Ein ähnlicher Stromverlauf wurde bereits in der Literatur von Kirchner [113] dokumentiert. Durch den negativen Stromfluss entsteht Gegenspannung, weshalb die Spannung ab einem gewissen Wert erst langsam abfällt. Aus Abbildungen 4.18, 4.19 und 4.20 lässt sich ableiten, dass bis zu einer gewissen Frequenz eine Kontrolle der Blasengröße möglich ist, weil mit jedem Puls eine Blase aufsteigt, wodurch die Zeit zum Anwachsen der Blase begrenzt ist und somit auch die resultierende Größe.

#### 5.1.2.2 Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid und Tensid

Wie bereits im Falle der Gleichspannung diskutiert wurde, setzt das zugegebene Tensid die Oberflächenspannung herab, was zum Anstieg der Blasenbildungsfrequenz führt und dadurch das Volumen einzelner Blase vermindert wird. Über kompletten Zeitintervall gesehen schwankt die Stromstärke stark. Dadurch ist das Endergebnis nicht vorhersehbar und somit das Verfahren ungeeignet.

### 5.1.3 Einsatz von alternierender Spannung

#### 5.1.3.1 Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid

Die Ergebnisse, die im Falle der Gleichspannung in Verbindung mit punktförmigen Elektroden erzielt wurden, werden hier erneut bestätigt. Abbildung 4.22 fasst die Abhängigkeit der zur Unterdrückung von Blasen nötigen Frequenz als Funktion der angelegten Spannung und der Leitfähigkeit zusammen. Das ist zum einen die Abhängigkeit der Blasenbildung von der angelegten Spannung und zum anderen die Abhän-

gigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolytlösung. Die Ergebnisse zeigen auch, dass es zu jeder der gewählten Kombination aus Spannung und elektrischer Leitfähigkeit eine Frequenz existiert, die in der Lage ist, die Blasen zu unterbinden. Während jedes Pulses wandern die Ionen an den entgegengesetzt geladenen Pol. Je höher die Leitfähigkeit / Konzentration beziehungsweise die Spannung, desto mehr Ionen pro Zeiteinheit kommen an den Polen an. Um unterhalb der kritischen Konzentration bleiben zu können, muss die Polarität der Pole öfters verändert werden, wodurch die Ionen zurück in den Elektrolyt bewegt werden. Durch die bereits beschriebene Veränderung des elektrischen Widerstandes durch die Blasen zwischen den beiden Elektroden kommt es im Falle einer Blase zum Abfall und im Falle des Abreißens einer Blase zum Anstieg der Stromstärke. Dies wurde durch Abbildung 4.23 und 4.24 dokumentiert.

### 5.1.3.2 Verwendung von Natriumbromid

Die Ergebnisse unter Verwendung von Natriumbromid (NaBr) sind den Ergebnissen mit TMAH sehr ähnlich. Auch hier lässt sich für jede Kombination aus Spannung und Leitfähigkeit eine Frequenz angeben, ab der keine Blasenbildung mehr wahrnehmbar ist. Auch der Anstieg der Frequenz mit zunehmender Leitfähigkeit und Spannung ist völlig analog der Beobachtung in der TMAH-Lösung. Wegen der annähernd gleichen Leitfähigkeit lassen sich die TMAH-Lösung mit  $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$  und die NaBr-Lösung mit  $1048 \mu\text{S}/\text{cm}$  vergleichen. In der TMAH-Lösung werden bei der Spannung 9,5/-28,5 V 40 Hz und bei der NaBr-Lösung 50 Hz benötigt. Bei 19/-57 V sieht es ähnlich aus, in der TMAH-Lösung reichen 50 Hz aus. In der Natriumbromid-Lösung werden bereits 100 Hz benötigt. Das gleiche gilt auch für 28,5/-85,5 V, 100 Hz in der TMAH-Lösung und 200 Hz in der NaBr-Lösung. Es lässt sich hier kein Vorteil der NaBr-Lösung gegenüber der TMAH-Lösung erkennen, obwohl mit Hilfe dieser die Unterbindung von Blasen möglich sein soll (siehe Kapitel 2.2.3.1). Der Grund dafür ist die hohe Konzentration von  $\text{OH}^-$ -Ionen an der Punktelektrode, zugleich ist die chemische Reaktion aus Gleichung 2.19 zu langsam. In der NaBr-Lösung wurde der Abfall der Stromstärke und das Einstellen einer Grenzstromstärke mit zunehmender Frequenz festgestellt. Der Grund dafür liegt in dem Vorhandensein von Ladungsträgern mit unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten im elektrischen Feld. Mit zunehmender Frequenz schaffen die Ladungsträger mit geringerem Diffusionskoeffizienten nicht mehr innerhalb eines Pulses die Strecke zwischen den Elektroden zu durchwandern. Somit tragen sie nicht zur Stromstärke bei, die folglich sinkt. Mit zunehmender Frequenz tragen nur noch Ladungsträger mit dem höchsten Diffusionskoeffizienten bei, worauf sich dann eine Grenzstromstärke einstellt.

## 5.2 Elektrophoretisches Abscheiden

### 5.2.1 Pulver- und Suspensionseigenschaften

Die benutzte SM8-Suspension hatte einen pH-Wert von 5,8. Damit befand sie sich in dem optimalen pH-Bereich mit dem maximalen Zeta-Potenzial von 50 mV. Dieses Potenzial wurde durch Hinzufügen einer sehr geringen Menge von Salpetersäure erreicht. Wegen dieser geringen Menge steigt die Leitfähigkeit nur sehr geringfügig auf den Wert 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , an. Dies wiederum hat einen sehr positiven Einfluss auf die Blasenbildung (siehe Kapitel 5.1). In Abbildung 4.36 ist zu sehen, dass die Viskosität der Suspension optimal eingestellt ist. Dadurch kann der Elektrophoreseprozess optimal ablaufen, da die Partikel in ihrer Bewegung nicht durch hohe Viskosität abgebremst werden. Die REM-Aufnahmen 4.31 und 4.32 zeigen, dass die nasschemische Verarbeitung und die bimodale Verteilung des Pulvers bereits zu guter Verdichtung des Grünkörpers führen. Insgesamt wurde die Suspension so eingestellt, dass eine möglichst hohe elektrophoretische Partikelgeschwindigkeit (vergleiche Gleichung 2.6) erreicht werden kann.

### 5.2.2 Erzielte Abscheidungen

#### 5.2.2.1 Voruntersuchungen an Plattenelektroden

Die Untersuchung anhand der OX50-Suspension mit den Füllgraden 40 Gew.-% und 15 Gew.-% zeigen, dass die höhere Viskosität der Suspension mit dem höheren Füllgrad nicht als Ursache für das Nichtvorhandensein von Abscheidungen verantwortlich ist, da mit keiner der beiden Suspensionen eine Abscheidung, weder mit ausbalancierten Dreieck- noch mit Rechteckpulsen, erzielt werden konnte. Erst mit der Suspension mit 15 Gew.-% und konstanter Spannung beziehungsweise unausbalancierten Rechteckpulsen konnte jeweils eine Abscheidung erzielt werden, in der jedoch viele Blasen eingeschlossen waren. Zudem begannen beide Suspensionen bei hohen Spannungen zu sieden. Für beide Phänomene ist die hohe Leitfähigkeit beider Suspensionen verantwortlich. Der Wirkleistungsabfall an einem Widerstand berechnet sich im sinusförmigen Wechselstromkreis gemäß der Formel:

$$P = U \cdot I \cdot \cos\phi \quad (5.2)$$

Den Ausdruck  $\cos\phi$  bezeichnet man als Leistungsfaktor. Höhere Leitfähigkeit der Suspension bedeutet zugleich, dass die Stromstärke, die durch die Suspension fließt, höher ist und somit mehr Leistung an der Suspension abfällt, die in Wärme umgewandelt wird. Auf den Einfluss der Leitfähigkeit auf die Blasenbildung wurde bereits im

Kapitel 5.1 eingegangen. Zwei weitere Beobachtungen/Fragen lassen sich anhand der Experimente mit OX50-Suspension formulieren: a) warum wurde mit ausbalancierten Pulsen kein Grünkörper abgeschieden, obwohl Neirinck [79] das bereits gezeigt hat und b) wie sind die Grünkörper, die mit unausbalancierten Rechteckpulsen abgeschieden wurden, zu erklären. Diese beiden Fragen werden weiter unten im Zusammenhang mit den CR10- und SM8-Suspensionen diskutiert.

Die CR10-Suspension reagiert auf Gleichspannung oder unausbalancierte alternierende Rechteckspannung destabilisierend, d.h. die Partikel wandern in Richtung der Elektrode, auf der sie abgeschieden werden sollen, bilden jedoch dort keinen stabilen Grünkörper. Zugleich verarmt die Suspension sichtbar und sehr schnell an Partikeln. Dieses Phänomen tritt auch während der beiden Versuche mit der höchsten ausbalancierten Rechteckspannung auf. Dagegen bleibt die ausbalancierte Dreieckspannung, die sinusförmige Spannungsform und die ausbalancierte Rechteckspannung mit geringem Betrag von der Destabilisierung unberührt. Die Suspension verfügt über eine sehr geringe Leitfähigkeit, d.h. es sind nur wenige Ionen in der Suspension für die Ausbildung der Doppelschicht verantwortlich. Eine mögliche Erklärung für die Destabilisierung ist das Abwandern der Ionen an die entgegengesetzt geladene Elektrode und somit eine Zerstörung der Doppelschicht der Partikel. Zugleich ändert sich durch Ionenanreicherung an den Elektroden der pH-Wert. Dieser kann ebenfalls destabilisierend auf den Grünkörper wirken. Die ausbalancierten Rechteckspannungen mit den beiden grössten negativen Werten stellen eine Ausnahme dar. Hier kommt durch die hohen Spannungen der nichtlineare elektrophoretische Effekt zum Tragen, welcher für die beiden Abscheidungen verantwortlich ist. Während es im Falle der ausbalancierten alternierenden Spannung mit dreieckiger oder rechteckiger Form der nichtlineare Effekt erforderlich ist, bedarf es dessen für die unausbalancierte alternierende Rechteckspannung nicht. Durch den flächenmäßig größeren Puls, der für die Abscheidung verantwortlich ist, werden mehr Partikel an die Elektrode herangeführt als durch den Gegenpuls, der für die Absenkung der Ionenkonzentration an der Elektrodenoberfläche verantwortlich ist, abgeführt werden. Gleichzeitig wird die Ionenkonzentration an den Elektrodenoberflächen gering gehalten, wodurch die Blasenbildung vermieden wird. Mit den hier erzielten Abscheidungen wurde gezeigt, dass die unausbalancierte alternierende Rechteckspannung sehr gut für die Elektrophorese in wässrigen Suspensionen geeignet ist. Gleichzeitig zeigen diese Versuche auch, dass die Wahl des Elektrodenwerkstoffs für den Erfolg oder Misserfolg des Abscheidens verantwortlich ist. Versuche mit metallischen Elektroden und Elektroden aus Graphit zeigen, dass unter gleichen Bedingungen auf Graphit eine Abscheidung erzielt werden kann und an metallischen Elektroden nicht. Eine plausible Erklärung könnte die verstärkte Doppel-



schichtbildung an der Abscheideelektrode (im Versuch negativer Pol) sein, die durch die freien Elektronen in Metallen hervorgerufen wird. Diese freie Elektronen bewegen sich zur Grenzfläche zwischen Elektrode und Suspension, verbleiben jedoch im Metall. Durch die hohe lokale Aufladung kommt es in der Suspension, nahe der Grenzfläche, zur Ausbildung der Gegenladung, es kommt zur Grenzflächenpolarisation (siehe Kapitel 2.3.1). Die Ausbildung dieser Doppelschicht führt zum kapazitiven Verhalten und zum großen Potenzialabfall (Polarisationsüberspannung [16]). Die Partikel schaffen es nicht, innerhalb des kurzen Abscheidepulses diese Doppelschicht zu überwinden und werden wieder vom Gegenpuls abgeführt. Im Graphit findet die gute elektrische Leitung nur innerhalb der  $\{0001\}$ -Ebene statt, die durch ein System der delokalisierten Molekülorbitale entsteht. Zwischen den Ebenen fällt die elektrische Leitfähigkeit sehr gering aus, weshalb Graphit als Isolator in diese Richtung betrachtet werden kann. Durch die unterschiedliche Anordnung einzelner Kristalle ist die Gesamtleitfähigkeit eines Körpers die Mischung aus den beiden Leitfähigkeiten. Durch die Bindung der Valenzelektronen an eine Ebene fällt die Polarisierbarkeit wesentlich geringer aus als dies bei Metallen der Fall ist. Entsprechend bildet sich nur eine schwache Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen Graphitelektrode und Suspension aus und lässt somit das Abscheiden der Partikel zu.

Wie bei der CR10-Suspension führt die ausbalancierte alternierende Spannung bei der SM8-Suspension ebenfalls zum Erwärmen. Außerdem zeigt die SM8-Suspension ähnliches Verhalten bezüglich der Instabilität bei unausbalancierten Spannungspulsen. Der Flächenunterschied des positiven und des negativen Pulses hat einen großen Einfluss auf die Abscheiderate (Dicke der Abscheidung). Dies ist nicht weiter verwunderlich, da durch den flächengrößeren Puls mehr Partikel an die Abscheideelektrode herangeführt werden als von ihr abgeführt. Zusätzlich wurde festgestellt, dass die Frequenz der alternierenden Spannung einen Einfluss auf die Oberflächenqualität der Abscheidung ausübt. Je höher die Frequenz war, desto glatter wurden die Oberflächen. Die entstandenen lokalen Erhebungen könnten durch Agglomeration, verursacht durch die bereits beschriebene Destabilisierung der Suspension bzw. des Grünkörpers, entstanden sein. Je länger ein Puls auf die Suspension wirkt, desto mehr Ionen werden aus der Suspension auf die Elektrodenfläche herangeführt. Wird nun die Zeit, in der ein Puls aktiv ist, durch die Frequenzerhöhung herabgesetzt, so werden weniger Ionen abgeführt und die Agglomerate bzw. Destabilisierung fallen geringer aus. Kleinere Agglomerate führen zu geringerer Rauigkeit des Grünkörpers. Mit Hilfe der beiden zuletzt in Tabelle 3.5 aufgeführten Versuche wurden die Beobachtungen bezüglich der Abscheidefähigkeiten der metallischen Elektroden geprüft. Beide Versuche zeigen, dass lediglich der Werkstoff der Elektrode, auf der abgeschieden wird, von Bedeu-

tung für die EPD ist. Der letzte Versuch, mit der auf der V2A-Elektrode platzierten Dialysemembran, deutet auf die Richtigkeit der Theorie der Doppelschichtbildung an den metallischen Elektroden hin. Die Dialysemembran (ionenpermeabel, Porengrösse 20 bis 30 Å) ist 90 µm dick. Durch ihr Platzieren auf der Metalloberfläche wird der Ort der Doppelschichtbildung und der Abscheideort von einander getrennt, da die Partikel nicht in die Poren penetrieren können. Dies führt dazu, dass sich eine Abscheidung auf der Dialysemembran bilden kann.

### 5.2.2.2 Abscheideversuche mit 500 µm-Punktelektrode

Die Untersuchungen mit der 500 µm-Punktelektrode zeigen, dass bei der höchsten Spannung von 15,4/-138,6 V keine Abscheidung erzielt wird. Dieses Ergebnis muss in Zusammenhang mit den Strömungsuntersuchungen im Kapitel 4.3 gesehen werden. Die sehr starke Strömung zwischen den beiden Elektroden und die relativ hohe Spannung des Gegenpulses verhindern die Bildung einer Abscheidung. Mit dem Absenken der Spannung auf 7,7/-69,3 V wurde lediglich beim Abstand von 400 µm und 100 µm jeweils bei einer Minute eine Abscheidung erzielt. Im Zusammenhang mit den zerflossenen Abscheidungen bei 3,8/-34,2 V, muss davon ausgegangen werden, dass bei 7,7/-69,3 V jeweils bei 400 µm und 700 µm bei Zeiten größer als 1 min die Abscheidungen ebenfalls instabil sind und zerfließen. Bei 7,7/-69,3 V in Verbindung mit dem Abstand 100 µm muss davon ausgegangen werden, dass, wie bei der höchsten Spannung auch, das elektrische Feld zu hoch ist, wodurch eine starke Strömung und ein hoher Rückimpuls auf die Partikel ausgeübt wird, weshalb als Folge keine Abscheidung gebildet wird. Mit der geringsten Spannung 3,8/-34,2 V konnte mit jedem Versuch eine Abscheidung erzielt werden. Wie zu erwarten war [65–68], wurde mit dem geringsten Abstand (100 µm) und der kürzesten Zeit (1 min) der kleinste Grünkörper abgeschieden (Abbildung 4.44). Durch eine Vergrößerung des Elektrodenabstandes von Abbildung 4.44 zu Abbildung 4.45 wurde die Stromdichte herabgesetzt, wodurch die kritische Ionenkonzentration an den Elektroden unterschritten wurde (Kapitel 5.1).

Zwischen den Abscheideparametern für das Ergebnis in Abbildung 4.45 und in Abbildung 4.46 wurde lediglich die Frequenz von 150 Hz auf 450 Hz erhöht. Dabei wurde festgestellt, dass durch diese Frequenzerhöhung ein kleinerer Grünkörper entsteht. Der Grund dafür ist das Trägheitsverhalten der Partikel. Die Frequenzabhängigkeit des Durchmessers einer Abscheidung wird im nachfolgenden Kapitel 5.2.2.3 ausführlich erläutert. Die Ergebnisse aus Abbildung 4.47 und 4.49 bestätigen die Begründung für das Trägheitsverhalten von den Partikeln. Durch die applizierte Gleichspannung bildet sich ein Grünkörper mit dem vierfachen Durchmesser im Vergleich zur unausbalancierten alternierenden Spannung mit 450 Hz, obwohl die Gesamtabscheidedauer mit

12 s gleich war. Während des Versuchs mit der Gleichspannung reicht das geringere elektrische Feld am Rand aus, um noch Partikel an die Abscheideelektrode zu transportieren. Dies gilt für die alternierende Spannung nicht mehr.

Abbildung 4.45 b), 4.46 b) und 4.48 zeigen eindeutig, dass Folien, Dialysemembran oder Graphitfolie als Abscheidesubstrat zwar prinzipiell geeignet sind, jedoch deren Topographie bzw. Rauheit Einfluss auf die Abscheidung nimmt. Aus diesem Grund wurde für weitere Untersuchungen mit kleineren Punktelektroden auf die polierte und formstabile Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff zurückgegriffen.

### 5.2.2.3 Abscheideversuche mit 200 $\mu\text{m}$ -Punktelektrode

Abbildung 4.50 zeigt eine Abscheidung, deren Form einem halbierten Torus entspricht. Zusätzlich zu der besonderen Form der Abscheidung kommt hinzu, dass der äußere Durchmesser dieser Abscheidung 158  $\mu\text{m}$  beträgt. Dieser ist um 42  $\mu\text{m}$  kleiner als der Durchmesser der verwendeten Elektrode (200  $\mu\text{m}$ ). Die Erklärung, wie es dazu kommt, liefert die Strömungsuntersuchung im Kapitel 4.3. Diese Untersuchung wurde mit den Parametern aus Abbildung 4.50 durchgeführt. Diese zeigen, dass es zu starker Rotationsströmung (Abbildung 4.71) an den äußeren Rändern der Punktelektrode kommt. Diese Rotationsströmung verhindert das Abscheiden des Pulvers in den äußeren Randbereichen beziehungsweise das Pulver wird weggespült. Als Folge entsteht eine Abscheidung mit einem äußeren Durchmesser, der kleiner als der Durchmesser der Elektrode ist und zugleich mit einem steilen Randanstieg versehen ist. Einen Moment später erfolgt ein starker Impuls (Abbildung 4.72), der von der Plattelektrode in Richtung der Mitte der Punktelektrode gerichtet ist. Dieser Puls sorgt zum einen dafür, dass sich hier keine Partikel abscheiden können und zum anderen, dass der innere Rand ebenfalls einen steilen Anstieg besitzt. In diesem Zusammenhang belegen die Simulationskurven in Abbildung 4.75, dass nahe der Punktelektrode an den Kanten eine starke Feldüberhöhung stattfindet. Diese Feldüberhöhung beeinflusst die entstehende Strömung. Für die Parameter der in Abbildung 4.51 gezeigten Abscheidung wurde im Vergleich zur Abscheidung aus Abbildung 4.50 die Spannung  $U_2$  von 17,1 V auf 13,3 V und die Abscheidezeit von 1 min auf 30 s herabgesetzt. Das Herabsetzen dieser beider Parameter führt üblicherweise auch zum kleineren Durchmesser einer Abscheidung. Diese Auswirkung trat hier nicht ein. Der Durchmesser der Abscheidung in Abbildung 4.51 ist größer als der Durchmesser der Abscheidung aus Abbildung 4.50. Die Simulationsergebnisse in Abbildung 4.75 und Abbildung 4.77 zeigen, dass der Betrag der Feldüberhöhung an den Elektrodenkanten bei 13,3 V geringer ausfällt als mit 17,1 V. Es ist daher zu erwarten, dass sich das Verhalten der Strömung ebenfalls ändert. Sie wird abgeschwächt. Diese abgeschwächte Strömung

führt zu einer im Durchmesser größeren Abscheidung. Weitere Absenkung der Abscheidendauer von 30 s (Abbildung 4.51) auf 15 s (Abbildung 4.52) bewirkt normalerweise eine Durchmesserverkleinerung. Das gleichzeitige Absenken der Frequenz von 450 Hz (Abbildung 4.51) auf 375 Hz (Abbildung 4.52) führt jedoch zur Vergrößerung des Grünkörperdurchmessers. Der Einfluss der Frequenz auf den Durchmesser der Abscheidung wird weiter unten in diesem Kapitel diskutiert. Der verkleinernde Einfluss der Zeitabsenkung und der vergrößernde Einfluss der Frequenzabsenkung heben sich auf. Es entsteht ein Grünkörper mit ähnlichen Abmessungen. Abbildung 4.53 und 4.54 zeigen zum einen, dass der Anstieg am Rand sehr steil ausfällt und dass sich an der Spitze der Abscheidung ein Plateau ausbildet. Der steile Randanstieg wurde bereits diskutiert, dieser wird durch die Strömung am Rand verursacht. Weiterhin ist die Strömung für das Entstehen des Plateaus verantwortlich. Dies muss jedoch noch in einer weiterführenden Arbeit bestätigt werden.

Abbildung 4.55 zeigt die Größenabhängigkeit des Durchmessers einer Abscheidung. Mit zunehmender Frequenz nimmt der Durchmesser ab. Die Frequenzerhöhung bewirkt, dass die Spannung des für die Abscheidung verantwortlichen Pulses kürzer anliegt. Nun besitzt jedes Pulverpartikel der Suspension eine Masse und somit ein eigenes Trägheitsverhalten. Das hat zur Folge, dass nach jedem Pulswechsel jedes Partikel zunächst abgebremst wird und anschließend wieder in die entgegengesetzte Richtung beschleunigt wird. Den Simulationen in Abbildungen 4.73 bis 4.78 ist zu entnehmen, dass das elektrische Feld zum Rand hin (in den Abbildungen oben und unten) abnimmt. Wird nun die Pulsdauer durch die erhöhte Frequenz verkürzt, so reicht diese Zeit in Verbindung mit dem schwachen elektrischen Feld am Rand nicht mehr aus, um einen Partikel in seiner Bewegungsrichtung umzukehren und an die Abscheideelektrode zu transportieren bevor der Gegenpuls wieder einsetzt. Als Ergebnis scheidet sich am Rand des Grünkörpers vergleichsweise weniger oder kein Pulver ab. Es entsteht ein Grünkörper mit geringerem Durchmesser. Weiterhin wird mit der Änderung der Frequenz auch die im Kapitel 4.3 festgestellte Strömung ebenfalls beeinflusst und somit auch der Durchmesser der abgeschiedenen Grünkörper.

Die Abscheidung in Abbildung 4.52 und in Abbildung 4.56 b) entstanden unter gleichen Bedingungen. Für die Abscheidungen in Abbildung 4.56 wurde lediglich eine neue Punktelektrode hergestellt. Trotzdem unterscheiden sich die Grünkörper stark. Der Grünkörper in Abbildung 4.52 ist geschlossen, da er kein Loch in der Mitte hat. Dagegen besitzt der Grünkörper in Abbildung 4.56 b) dieses Loch. Hier muss davon ausgegangen werden, dass die entstehende Strömung das Abscheideverhalten verändert. Anhand der Linienabscheidung, wo das Anfangsstück fehlt und die Breite

und die Dicke schwankt, lässt sich beobachten, dass sich selbst innerhalb eines Versuchs die Bedingungen/Strömung permanent ändern. Für die Zukunft ist das Studium des Strömungsverhaltens unerlässlich. Ohne diese Kenntnisse gestaltet sich die praxisorientierte Forschung als sehr schwierig.

#### 5.2.2.4 Abscheideversuche mit 100 $\mu\text{m}$ -Punktelektrode

Aus den Ergebnissen der beiden vorangegangenen Kapitel geht eindeutig hervor, dass die Strömung zwischen Plattenelektrode und Punktelektrode einen starken Einfluss auf das Abscheideergebnis ausübt. Durch den kleineren Durchmesser sind die Kanten ebenfalls näher zusammen angeordnet. Die Simulation in Abbildung 4.78 zeigt, dass durch die Feldüberhöhung an den Kanten die elektrische Feldverteilung nahe der Punktelektrode enger wird. Dadurch passiert es schnell, dass die starke Strömung nicht nur am Rand einer Abscheidung stattfindet, sondern bis zur Mitte der Abscheidung reicht, wodurch keine Abscheidung mehr stattfindet. Der zunehmend verkleinerte Abstand wirkt sich ebenfalls auf die Höhe des elektrischen Feldes aus und somit auch auf die Stärke der entstehende Strömung. So wurde mit den Abständen 100  $\mu\text{m}$  und 30  $\mu\text{m}$  kein vernünftiges Abscheideergebnis erzielt. Die Abscheidung in Abbildungen 4.60 bis 4.63 zeigen eine ringförmige pulverfreie Fläche um die Abscheidung herum. Die freie Fläche ist nach außen durch scharf einsetzende Pulverablagerung (oberhalb der Abscheidung) und nach innen durch die Abscheidung mit steilen Anstiegen abgegrenzt. Der Grund für solche freie Fläche kann nur starke Rotationsströmung sein. Dies wird durch die scharfe Abgrenzung bestätigt. Einen weiteren Beleg für die Strömung liefert die Größe der Abscheidung in Abbildung 4.60, die lediglich circa  $1/3$  des Elektrodendurchmessers beträgt. Anhand der Abscheidungen in Abbildung 4.64 ist zu erkennen, dass das Ergebnis aus Abbildung 4.60 nicht exakt reproduziert werden kann. Dies liegt an der unzureichenden Reproduzierbarkeit des Abstandes (50  $\mu\text{m}$ ) zwischen der Flächen- und der Punktelektrode. Eine geringere Variation des Abstandes kann zu bedeutender Änderung der Strömung führen.

Die Abscheidung aus Abbildung 4.65 im Zusammenhang mit Abbildung 4.66 zeigt, dass es sogar dann möglich ist abzuschneiden, wenn der Abscheidepuls von der Fläche her kleiner ist als der Gegenpuls. Mit solcher Spannung ist es theoretisch möglich die zweite Bedingung (Gleichung 2.23) für die nichtlineare Elektrophorese zu erfüllen. Zugleich muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die erste Bedingung (Gleichung 2.22) nicht erfüllt werden kann. Zur genauen Untersuchung des nichtlinearen elektrophoretischen Verhaltens ist es erforderlich zu wissen, wie viele Ladungen und damit Partikel an die Elektrodenoberfläche transportiert und wie viele abtransportiert werden. Ob es sich dabei um lineare oder nichtlineare Elektrophorese handelt, kann an

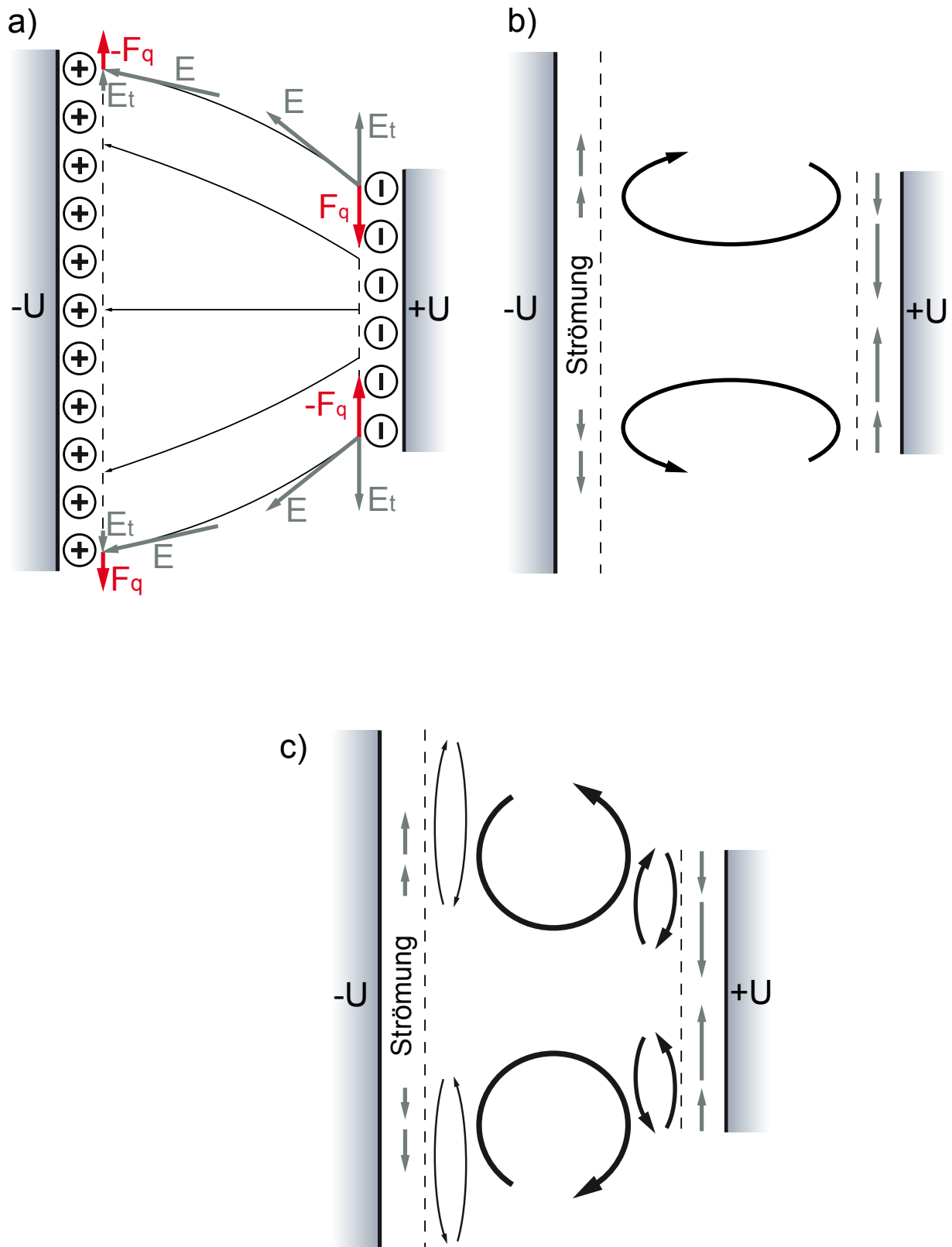
dieser Stelle nicht exakt geklärt werden, da Partialströme aus am Partikel gebundenen Ladungen, oder aus freien Ladungen mit diesem Versuchsaufbau nicht separiert werden können. Die vorhandene Abscheidung deutet jedoch auf das nichtlineare elektrophoretische Verhalten hin. Andererseits würde man beim nichtlinearen Effekt auch quadratische Abhängigkeit der elektrophoretischen Geschwindigkeit von der Partikelgröße erwarten (siehe Kapitel 2.1.2.2 und [49]). Die Untersuchung im Kapitel 4.5 zeigt kein nichtlineares elektrophoretisches Verhalten, wobei hier das elektrische Feld nur halb so groß war, wie in Abbildung 4.65.

Ausgehend von Abbildung 4.67 wurden für die Abscheidung in Abbildung 4.68 die beiden Spannungen herabgesetzt. In der klassischen EPD würde dadurch der Durchmesser der Abscheidung kleiner werden, weil das elektrische Feld am Rand der Elektrode auch schwächer wird. Die geschieht hier nicht, im Gegenteil, die Abscheidung in Abbildung 4.68 hat einen circa doppelt so großen Durchmesser wie die Abscheidung in Abbildung 4.67. Der Grund dafür liegt in der bei  $-2,28/9,5$  V stärkeren Strömung als bei  $-1,14/5,7$  V. Gleiche Beobachtung wurde in Abbildungen 4.69 und 4.70 gemacht, wobei in der letzteren die Dicke der Abscheidung bedingt durch die insgesamt sehr niedrige Spannung des Abscheidepulses stark abnimmt.

Die Abscheideparameter für den Grünkörper in Abbildung 4.68 und für den Grünkörper in Abbildung 4.69 unterscheiden sich dadurch, dass für den letzteren die Höhe des Gegenpulses von  $-1,14$  V auf  $-1,52$  V vergrößert wurde. Der mittlere Durchmesser sinkt dabei um  $43 \mu\text{m}$  von  $235,5 \mu\text{m}$  auf  $192,3 \mu\text{m}$  ab. Der Grund dafür liegt im Trägheitsverhalten der Partikel. Wie bereits erklärt, bewegen sich die Partikel in der Mitte der Elektrode schneller und zum Rand hin langsamer. Durch das stärkere elektrische Feld während des Gegenpulses erreichen am Rand weniger Partikel die Elektrode, auf der abgeschieden wird. Es entsteht ein Grünkörper mit kleinerem Durchmesser.

## 5.3 Strömungsverhalten der Suspension zwischen Platten- und Punktelektrode

Die Grundlagen der AC-Elektroosmose und der daraus resultierenden Strömung wurden bereits im Kapitel 2.3.2.2 dargelegt und erläutert. Mit Hilfe dieser Darlegung lassen sich für die im Kapitel 4.3 benutzte Anordnung die Kräfte, wie in Abbildung 5.1 a) gezeigt, darstellen. Das elektrische Feld ist vom positiven Pol in Richtung des negativen Pols gerichtet. Durch die Doppelschichtbildung bedingt, entsteht nahe der beiden Elektrodenoberflächen eine tangentielle Komponente  $E_t$  des elektrischen Feldes. Diese



**Abbildung 5.1:** a) Schematische Darstellung des elektrischen Feldes, Feldvektors ( $E$ ) und seiner tangentialen Anteils ( $E_t$ ) und der daraus resultierende osmotischen Kräfte ( $F_q$ ), die an den Ladungen der Doppelschicht angreifen, b) gemäß Abbildung 2.16 zu erwartende Strömung, c) mittels lokaler Strömungen verursachte resultierende Strömung, die in Abbildungen 4.71 und 4.72 beobachtet wurde

tangentiale Komponente bewirkt in Verbindung mit den Ladungen der Doppelschicht die tangentielle Kraft  $F_q$  an beiden Elektroden. An der Plattenelektrode sind die beiden Kräfte nach außen gerichtet und an der Punktelektrode nach innen. Es sollte sich dadurch die zu erwartende und in der Teilabbildung b) gezeigte Strömung einstellen. Die experimentelle Untersuchung aus Kapitel 4.3 zeigt jedoch, dass die Strömung im genau umgekehrten Sinn rotiert. Dies lässt sich mit partialen Strömungen nahe der einzelnen Elektroden erklären (siehe Teilabbildung c)). Durch den großen Abstand von  $100\ \mu\text{m}$  (siehe Kapitel 3.3) zwischen der Punkt- und der Flächenelektrode können die einzelnen Strömungen sich nicht zu einer vereinigen. In Abbildung 4.76 ist der tangentielle Anteil des elektrischen Feldes nahe der Flächen- und nahe der Punktelektrode aus der Simulation geplottet. Den Kurven ist zu entnehmen, dass der tangentielle Anteil des elektrischen Feldes nahe der Punktelektrode wesentlich höher ausfällt als der tangentielle Anteil nahe der Flächenelektrode. Somit ist auch die Partialströmung nahe der Punktelektrode die dominantere der beiden Einzelströmungen. Diese beiden Partialströmungen (Primärströmung) lassen eine größere Strömung (Sekundärströmung) zwischen den beiden Elektroden entstehen. Die Entstehung von Sekundärströmung verursacht durch Primärströmung wurde bereits von Urbanski [114] beschrieben.

## 5.4 Allgemeine Anmerkungen und Kommentare zur veröffentlichten Literatur

### 5.4.1 Allgemeine Anmerkungen: Elektrophorese oder Dielektrophorese?

Nach dem Durchschauen der Abscheidung aus Abbildung 4.50 oder Abbildung 4.56 mag sich die Frage stellen, ob sich hierbei um Elektrophorese, wie diese Arbeit das behauptet, oder um Dielektrophorese handelt. Denn die Verwendung punktförmiger Elektroden und damit verbundener hoher elektrischer Feldliniendichte ist für die Dielektrophorese prädestiniert. Die Dielektrophorese wurde bereits im Kapitel 2.3.1 beschrieben. Als erstes spricht gegen die Dielektrophorese die Tatsache, dass die Partikel ein Doppelschicht besitzen (Zeta-Potenzial) und somit nicht als ungeladen gelten. Während der Verwendung einer Punkt- und einer Flächenelektrode bewegen sich die Partikel der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension in Richtung der Flächenelektrode und nicht in Richtung der Punktelektrode, wo die Feldliniendichte am höchsten ist. Im Falle der „*negativen Dielektrophorese*“ würden sich die Partikel jedoch in Richtung der geringeren Feldliniendichte bewegen und somit von der Punkt- zur Flächenelektrode. Dem widerspricht jedoch die Tatsache, dass nach dem Tausch der Polarität der Punktelektrode die Spannungspulse



ebenfalls invertiert werden mussten (vergleiche Abbildungen 3.10 und 3.11). Es kann somit ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um Dielektrophorese handelt.

### 5.4.2 Kritische Kommentare zur veröffentlichten Literatur

In den Veröffentlichungen [115, 116] wird über ein Mikrostrukturierungsverfahren berichtet, das vom Aufbau her dem ähnelt, das in dieser Arbeit verwendet wurde. Dieses besteht aus einer Plattenelektrode, auf die abgeschieden wird und aus einer Punktelektrode, die für das lokale Abscheiden verantwortlich ist. Die Punktelektrode hat einen 50 µm großen Durchmesser. Sie ist im Abstand von 500 µm zur Flächenelektrode angeordnet. Bei dieser Anordnung beträgt der Durchmesser des elektrischen Feldes an der Plattenelektrode ein Vielfaches des Durchmessers der Punktelektrode. Dies wurde mit ähnlichen Abständen in dieser Arbeit demonstriert. Daher ist es unwahrscheinlich, dass bei dieser Elektrodenkonstellation die Abscheidungen in der Größenordnung von wenigen Mikrometern entstehen. Ein weiterer schwerwiegender Punkt, der gegen diese Veröffentlichungen spricht, ist die Form der Abscheidungen. Zum einen weicht sie sehr stark von der zu erwartenden runden Form der Punktelektrode ab und zum anderen fällt die Kante der Abscheidungen sehr steil, wie abgeschnitten aus. Die beiden Aspekte widersprechen den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen. In dieser Arbeit wurden einige lichtmikroskopische Untersuchungen der abgeschiedenen Grünkörper durchgeführt. Dabei wurden oft Agglomerate beobachtet, die ähnliche Merkmale wie die Abscheidungen in den oben zitierten Arbeiten besaßen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass in den beiden genannten Arbeiten lediglich Agglomerate untersucht wurden, und keine elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörper.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Eignung der EPD zum orts aufgelösten Formgebungsverfahren in wässrigen Suspensionen zu prüfen und weiter zu entwickeln. Der Versuchsaufbau bestand aus zwei Elektroden, einer Platten- und einer Punktelektrode. Dabei wurde direkt auf die Plattenelektrode, beziehungsweise auf die darauf positionierte Folie abgeschieden. Die Punktelektrode stellt bereits eine Fokussierung des elektrischen Feldes dar, dies wird jedoch um so besser, je näher die Punktelektrode an die Plattenelektrode positioniert wird. Durch das Anlegen der Spannung an die beiden Elektroden kommt es in wässrigen Suspensionen zur Elektrolyse des Wassers und zur Rekombination der einzelnen Ionen, was sich in der Bildung von Blasen äußert. Die Blasen stören zum einen das elektrische Feld und zum anderen werden sie in den Grünkörper eingeschlossen und machen ihn unbrauchbar. Das primäre Augenmerk lag deshalb auf der Untersuchung zur Elimination der Blasenbildung an Punktelektroden in wässrigen Suspensionen. Dazu wurden zunächst Versuche mit Gleichspannung in Verbindung mit chemischen Zusätzen wie Tensid, Hydrochinon oder Natriumbromid durchgeführt. Keine der Substanzen war dabei in der Lage, wirkungsvoll und zuverlässig die Blasenbildung zu unterbinden. Das Hydrochinon lieferte nicht reproduzierbare Ergebnisse. Zusätzlich zur Gleichspannung wurden Spannungspulse untersucht. Diese sind in der Lage, die Blasengröße in einem gewissen Bereich durch die vorgegebene Frequenz zu kontrollieren. Durch die Verwendung von Tensid stellt sich eine Verbesserung ein. Die Blasen völlig zu eliminieren war weder mit Pulsen alleine, noch in Verbindung mit Tensid möglich. Erst der Einsatz von alternierenden Spannungen konnte die Blasenbildung an beiden Elektroden erfolgreich unterbinden. Das dabei verwendete Natriumbromid konnte keinen positiven Beitrag zur Eliminierung der Blasen leisten. Ob die Blasenbildung unterbunden werden kann oder nicht, hängt sehr stark von der verwendeten Frequenz ab. Die Grenzfrequenz, das ist die Frequenz, ab der keine Blasen mehr entstehen, hängt von der Leitfähigkeit der Elektrolytlösung und vom Betrag der verwendeten Spannung ab. Für die Spannung  $-28,5\text{ V}$  in Verbindung mit der Leitfähigkeit  $0,25\text{ mS/cm}$  (TMAH-Lösung) lag die kleinste Grenzfrequenz bei  $5\text{ Hz}$ . Dagegen betrug die Grenzfrequenz  $500\text{ Hz}$  für die Spannung  $-85,5\text{ V}$  in Verbindung mit der Leitfähigkeit  $3,9\text{ mS/cm}$ . Die Vorversuche zum elektrophoretischen Abscheiden wurden mit drei unterschiedlichen Suspensionen durchgeführt, wo-

von die SM8-Suspension am besten geeignet war. Dies lag daran, dass ihre Viskosität, Leitfähigkeit und das Zeta-Potenzial bereits optimal eingestellt waren. Anhand der Vorversuche an Plattenelektroden wurde ebenfalls die Eignung der alternierenden Spannung zum gleichzeitigen Unterdrücken der Blasenbildung und zum Abscheiden gezeigt. Die Adaption des Verfahrens von den Plattenelektroden hin zur Punktelektrode fand anhand von einer Platten- und einer 500  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode statt. Daran wurde gezeigt, dass das Verfahren sehr gut funktioniert und dass die Abscheidungen mit kleinstem Durchmesser dann entstehen, wenn der Abstand zwischen den Elektroden und die verwendete Spannung möglichst klein ausfällt. Hier wurde ebenfalls gezeigt, dass die Oberfläche der Abscheideelektrode glatt sein muss. Die Ergebnisse aus den Abscheideversuchen mit 200  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode zeigen, dass es möglich ist, sowohl Grünkörper mit Abmessungen ähnlich der Elektrode, als auch mit kleineren Abmessungen abzuscheiden. Einige der Abscheidungen besitzen ein Loch in der Mitte, das von der entstehenden Strömung verursacht wird. Weiterhin wurden mit der 200  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode Abscheidungen erzielt, deren Form stark der Zylinderform ähneln, d. h. ihr Rand steigt steil an und an der Spitze entsteht ein Plateau. Es wurde gezeigt, dass mit zunehmender Frequenz der alternierenden Spannung die Größe der Abscheidungen abnimmt, bis irgendwann keine Abscheidung mehr entsteht. Dieses Phänomen ist auf das Trägheitsverhalten der Partikel zurückzuführen. Mit der translatorischen Bewegung der Punktelektrode wurde demonstriert, dass das entwickelte Verfahren auch in der Lage ist, Linien abzuscheiden, die eine Vorstufe des Rapid-Prototyping darstellen. Der Einsatz der 100  $\mu\text{m}$ -Punktelektrode liefert die kleinste Abscheidung, die in dieser Arbeit erzielt wurde. Sie besitzt einen Durchmesser, der lediglich circa 1/3 des Elektrodendurchmessers beträgt, und einen sehr steilen Anstieg, der in der Mitte der Abscheidung in ein Plateau übergeht. Die vorangegangenen Arbeiten, welche sich mit dem elektrophoretischen Abscheiden punktförmiger Grünkörper beschäftigt haben, zeigen, dass normalerweise eine Absenkung der Spannung auch zu einem Grünkörper mit kleinerem Durchmesser führt. Es wurde jedoch das Gegenteil beobachtet. Daraus lässt sich schließen, dass die elektroosmotische Strömung maßgeblich die Größe einer Abscheidung beeinflusst. Anhand einiger Abscheidungen, deren Abscheidespannungspuls kleiner als der Ausgleichsspannungspuls war, lässt sich der nichtlineare elektrophoretische Effekt vermuten. Dem widerspricht die Untersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie, aus der keine Abhängigkeit der nichtlinearen elektrophoretischen Mobilität vom Quadrat des Partikeldurchmessers hervorgeht. Diese quadratische Abhängigkeit gehört jedoch zum nichtlinearen elektrophoretischen Effekt dazu. Zuletzt wurde gezeigt, dass die an den Punktelektroden entstehende elektroosmotische Strömung sehr stark ausfällt und dadurch das Abscheideergebnis maßgeblich beeinflusst wird.

Einige Versuche zeigen, dass die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nicht zu 100 % gelingt. Dies liegt daran, dass die verwendeten Abstandshalter keine exakte Reproduzierbarkeit zulassen. Die dabei entstehenden geringen Abweichungen wirken sich auf die entstehende Strömung aus und diese wiederum auf den entstehenden Grünkörper. Aus diesem Grund besteht die Notwendigkeit, für die nachfolgenden Untersuchungen einen Aufbau zu entwickeln, bei dem der Abstand reproduzierbar eingestellt werden kann. Mit Hilfe dieses Aufbaus sollte dann die Strömung zwischen den Elektroden in Abhängigkeit von der für die EPD relevanten Parameter untersucht werden. Diese Untersuchung ist essentiell für das Verständnis der Entstehung der Form eines Mikrogrüнкörpers. Wie bereits in den vorangehenden Arbeiten am Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik gezeigt wurde, lassen sich die Elektroden durch Elektrodenarrays ersetzen. Die einzelnen Elektroden lassen sich ein oder ausschalten. Dadurch entsteht eine Art Drucker, der in der Lage ist, gleichzeitig eine größere Fläche zu bedrucken. Um die in dieser Arbeit vorgestellte Punktelektrode zu einem Elektrodenarray zu erweitern, muss zunächst die gegenseitigen Wechselwirkung der einzelnen Strömungen untersucht werden.

# 7 Literaturverzeichnis

- [1] HAMAKER, H. C.: Formation of a Deposit by Electrophoresis. In: *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940), S. 279–287
- [2] HAMAKER, H. C.: The Influence of Particle Size on the Physical Behaviour of Colloidal Systems. In: *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940), S. 186–192
- [3] HAMAKER, H. C. ; VERWEY, E. J. W.: The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena. In: *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940), S. 180–185
- [4] CHRONBERG, M. S. ; HÄNDLE, F.: Processes and equipment for the production of materials by electrophoresis ELEPHANT. In: *Interceram* 27 (1978), Nr. 1, S. 33–34
- [5] SARKAR, P. ; NICHOLSON, P. S.: Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996), Nr. 8, S. 1987–2001
- [6] FUKADA, Y. ; NAGARAJAN, N. ; MEKKY, W. ; BAO, Y. ; KIM, H.-S. ; NICHOLSON, P. S.: Electrophoretic deposition, mechanisms, myths and materials. In: *J. Mat. Sci.* 39 (2004), S. 787–801
- [7] BOCCACCINI, A. R. ; BIEST, O. van d. ; CLASEN, R.: *Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications II*. Ütikon - Zürich, Schweiz : Trans Tech Publications Ltd., 2006
- [8] CORNI, I. ; RYAN, M. P. ; BOCCACCINI, A. R.: Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology. In: *J. Europ. Ceram. Soc.* 28 (2008), S. 1353–1367
- [9] BESRA, L. ; LIU, M.: A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). In: *Prog. Mater. Science* 20 (2007), S. 1–61
- [10] BOCCACCINI, A. R. (Hrsg.) ; BIEST, O. van d. (Hrsg.) ; CLASEN, R. (Hrsg.) ; UCHIKOSHI, T. (Hrsg.): *Key Engineering Materials*. Bd. 412: *Electrophoretic Deposition, Fundamentals and Applications III*. Stafa-Zürich, Schweiz : ttp Trans Tech Publications, 2009
- [11] NAPPER, D. H.: Steric Stabilization. In: *J. Colloid Interface Sci.* 58 (1977), Nr. 2, S. 390–407
- [12] PETTERSSON, A. ; MARINO, G. ; PURSIHEIMO, A. ; ROSENHOLM, J. B.: Electrosteric stabilization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and 3Y-ZrO<sub>2</sub> suspensions: effect of dissociation and type of polyelectrolyte. In: *J. Colloid Interface Sci.* 228 (2000), S. 73–81

- [13] BELL, N. S. ; RODRIGUEZ, M. A.: Dispersion Properties of an Alumina Nanopowder Using Meolecular, Polyelectrolyte, and Steric Stabilization. In: *J. Nanosci. Nanotech.* 4 (2004), Nr. 3, S. 283–290
- [14] HAMANN, C. H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. 3. Auflage. Weinheim : Wiley-Vch Verlag GmbH, 1998
- [15] HELMHOLTZ, H.: Studien über elektrische Grenzschichten. In: *Ann. Phys. Chem.* 7 (1879), S. 337–382
- [16] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1990
- [17] STERN, O.: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. In: *Z. Elektrochem.* 30 (1924), S. 508–516
- [18] DERJAGUIN, B.: On the Repulsive Forces between Charged Colloid Particles and on the Theory of Slow Coagulation and Stability of Lyophobe Sols. In: *Trans. Faraday Soc.* 36 (1941), S. 203–215
- [19] VERWEY, E. J. W. ; OVERBEEK, J. Th. G.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids The Interaction of Sol Particles having an Electric Double Layer*. Amsterdam-New York : Elsevier Publishing Company, 1948
- [20] DÖRFLER, H.-D.: 10.6.1 Grundlagen und Voraussetzungen. In: *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. Weinheim : VCH, 1994, S. 328–333
- [21] OVERBEEK, J. T. G.: How colloid stability affects the behavior of suspensions. In: DAVIES, R. F. (Hrsg.) ; III, H. P. (Hrsg.) ; PORTER, R. L. (Hrsg.): *Emergent process methods for high-technology ceramics*. Bd. 17. New York, London : Plenum Press, 1984, S. 25–44
- [22] MULVANEY, P.: Zeta potential and colloid reaction kinetics. In: FENDLER, J. H. (Hrsg.): *Nanoparticles and nanostructured films - preparation, characterization and applications*. First. Weinheim, 1998, S. 275–306
- [23] HUNTER, R. J.: *Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications*. London, San Diego, New York, Berkeley, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto : Academic Press, 1981
- [24] GUN'KO, V. M. ; ZARKO, V. I. ; LEBODA, R. ; CHIBOWSKI, E.: Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential. In: *Adv. Colloid Interface Sci.* 91 (2001), S. 1–112
- [25] MÜLLER, R. H.: *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*. Stuttgart : Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 1996
- [26] WÄSCHE, R. ; NAITO, M. ; HACKLEY, V. A.: Experimental study on zeta potential and streaming potential of advanced ceramic powders. In: *Powder technology* 123 (2002), S. 275–281

- [27] CHOUDHARY, J. Y. ; RAY, H. S. ; RAI, K. N.: Measurement of zeta potential and its relevance on kinetics of electrophoretic deposition. In: *T. Indian I. Metals* 36 (1983), Nr. 4, S. 363–367
- [28] HASHIBA, M. ; OKAMOTO, H. ; NURISHI, Y. ; HIRAMATSU, K.: The zeta-potential measurement for concentrated aqueous suspension by improved electrophoretic mass transport apparatus-application to  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_3$  and SiC suspensions. In: *J. Mater. Sci.* 23 (1988), S. 2893–2896
- [29] O'BRIEN, R. W. ; CANNON, D. W. ; ROWLANDS, W. N.: Electroacoustic Determination of Particle Size and Zeta Potential. In: *J. Colloid Interface Sci.* 173 (1995), S. 406–418
- [30] RENAUD, L. ; KLEINAMNN, P. ; MORIN, P.: Zeta potential determination by streaming current modelization and measurement in electrophoretic microfluidic systems. In: *Electrophoresis* 25 (2004), S. 123–127
- [31] SMOLUCHOWSKI, M. v.: Elektrische Endosmose und Strömungsströme. In: GRAETZ, L. (Hrsg.): *Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus* Bd. 2. Leipzig, 1921, S. 366–387
- [32] MORRISON, F. A.: Electrophoresis of a particle of arbitrary shape. In: *J. Colloid Interface Sci.* 34 (1970), Nr. 2, S. 210–214
- [33] KEH, H. J. ; JAN, J. S.: Boundary Effects on Diffusiophoresis and Electrophoresis: Motion of a Colloidal Sphere Normal to a Plane Wall. In: *J. Colloid Interface Sci.* 183 (1996), S. 458–475
- [34] KEH, H. J. ; DING, J. M.: Electrophoretic Mobility and Electric Conductivity of Suspensions of Charge-Regulating Colloidal Spheres. In: *Langmuir* 18 (2002), S. 4572–4583
- [35] MARGANSKI, R. E. ; ROWELL, R. L.: Electrophoretic mobility distribution of model systems:  $\alpha$ -Alumina. In: *Polym. Mater. Soc. Eng.* 52 (1985), S. 399–403
- [36] OHSHIMA, H. ; HEALY, T. H. ; WHITE, L. R.: Approximate analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute suspensions. In: *J. Chem. Faraday Trans.* 79 (1983), Nr. 2, S. 1613–1628
- [37] GIBB, S. E. ; HUNTER, R. J.: Dynamic mobility of colloidal particles with thick double layers. In: *J. Colloid Interface Sci.* 224 (2000), S. 99–111
- [38] EVERS, M. ; GARROW, N. ; HESSINGER, D. ; PALBERG, T.: Electrophoretic mobility of interacting colloidal spheres. In: *Phys. Rev. E* 57 (1998), Nr. 6, S. 6774–6784
- [39] HÜCKEL, E.: Die Kataphorese der Kugel. In: *Physik. Z.* 25 (1924), S. 204–210
- [40] KOZAK, M. W. ; DAVIS, E. J.: Electrokinetics of Concentrated Suspensions and Porous Media. In: *J. Colloid Interface Sci.* 127 (1989), Nr. 2, S. 497–510

- [41] OHSHIMA, H.: Electrophoretic Mobility of Spherical Colloidal Particles in Concentrated Suspensions. In: *J. Colloid & Interface Sci.* 188 (1997), S. 481–485
- [42] ENNIS, J. ; WHITE, L. R.: Electrophoretic Mobility of a Semi-dilute Suspension of Spherical Particles with Thick Double Layers and Low Zeta Potentials. In: *J. Colloid Interface Sci.* 185 (1997), S. 157–173
- [43] LEE, H. ; CHU, J.-W. ; HSU, J.-P.: Electrophoretic Mobility of a Concentrated Suspension of Spherical Particles. In: *J. Colloid Interface Sci.* 209 (1999), S. 240–246
- [44] HENRY, D. C.: The Cataphoresis of Suspended Particles. Part I. -The Equation of Cataphoresis. In: *Proc. R. Soc. (London) A* 133 (1931), S. 106–141
- [45] DELGADO, A. V. ; AHUALLI, S. ; ARROYO, F. J. ; CARRIQUE, F.: Dynamic electrophoretic mobility of concentrated suspensions. Comparison between experimental data and theoretical predictions. In: *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 267 (2005), S. 95–102
- [46] STOTZ, S.: Field Dependence of the Electrophoretic Mobility of Particles Suspended in Low-Conductivity Liquids. In: *J. Colloid Interface Sci.* 65 (1978), Nr. 1, S. 118–131
- [47] WIEN, M.: Über den Spannungseffekt der elektrolytischen Leitfähigkeit in sehr starken Feldern. In: *Annalen der Physik* 5 (1929), Nr. 1, S. 400–416
- [48] BARANY, S.: Electrophoresis in strong electric fields. In: *Adv. Colloid. Interface. Sci.* 147–148 (2009), S. 36–43
- [49] SHILOV, V. ; BARANY, S. ; GROSSE, C. ; SHRAMKO, O.: Field-induced disturbance of the double layer electro-neutrality and non-linear electrophoresis. In: *Adv. Colloid Interface Sci.* 104 (2003), S. 159–173
- [50] DUKHIN, S. S.: Elektrokinetic Phenomena of the Second Kind and their Applications. In: *Adv. Colloid. Interface. Sci.* 35 (1991), S. 173–196
- [51] BEN, Y. ; DEMEKHIN, E. A. ; CHANG, H.-C.: Nonlinear electrokinetics and “super-fast” electrophoresis. In: *J. Coll. Int. Sci.* 276 (2004), S. 483–497
- [52] KOELMANS, H. ; OVERBEEK, J. T. G.: Stability and electrophoretic deposition of suspension in non-aqueous media. In: *Discuss. Faraday Soc.* 18 (1954), S. 52–63
- [53] KOELMANS, H.: Suspensions in non-aqueous media. In: *Philips Res. Reports* 10 (1955), S. 161–193
- [54] SHIMBO, M. ; TANZAWA, K. ; MIYAKAWA, M. ; MOTO, T. E.: Electrophoretic Deposition of Glass Powder for Passivation of High Voltage Transistors. In: *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985), Nr. 2, S. 393–398
- [55] GRILLON, F. ; FAYEULLE, D. ; JEANDIN, M.: Quantitative image analysis of electrophoretic coatings. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 11 (1992), S. 272–275



- [56] CLASEN, R.: Forming of compacts of submicron silica particles by electrophoretic deposition. In: HAUSNER, H. (Hrsg.) ; MESSING, G. L. (Hrsg.) ; HIRANO, S. (Hrsg.): *2nd Int. Conf. on Powder Processing Science*. Berchtesgaden, 12.-14. 10. 1988 : Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln, 1988, S. 633–640
- [57] ELSSENHEIMER, H. C. ; TABELLION, J. ; PAUL, F. ; HAUSSELT, J.: Distribution of the Local Electric Field during Electrophoretic Deposition of an Alumina Suspension on a Membrane. In: *Key Eng. Mat.* 412 (2009), S. 15–20
- [58] TASSEL, J. J. v. ; RANDALL, C. A.: Mechanisms of Electrophoretic Deposition. In: *Key Eng. Mat.* 314 (2006), S. 167–174
- [59] DINKELACKER, M.: *Zur Gasentwicklung und Blasenbildung an Elektroden*, Universität Stuttgart, Dissertation, 1989
- [60] LIDE, D. R.: *Handbook of chemistry and physics*. 80. Auflage. Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. : CRC Press LLC, 1999
- [61] HORNBOGEN, E.: *Werkstoffe*. 7. Auflage. Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, 2002
- [62] COEHN, A. ; NEUMANN, H.: Elektrostatische Erscheinungen an elektrolytisch entwickelten Gasblasen - I. Elektrostatische Anziehung und Blasengröße. In: *Z. Phys.* 20 (1923), Nr. 1, S. 54–67
- [63] VOLANSCHI, A. ; NIJMAN, J. G. H. ; OLTHUIS, W. ; BERGVELD, P.: Microcavity Electrodes Used as Single-Nucleation Site Electrodes for the Electrolysis of Water. In: *Sens. Mater.* 9 (1997), Nr. 4, S. 223–240
- [64] COEHN, A. ; NEUMANN, H.: Elektrostatische Erscheinungen an elektrolytisch entwickelten Gasblasen - II. Elektrostatische Abstoßung: Die Gasstrahlelektrode. In: *Z. Phys.* 20 (1923), Nr. 1, S. 68–81
- [65] ASSION, T.: *Untersuchungen zur EPD als Rapid Prototyping Verfahren*, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 2006
- [66] NOLD, A.: *Herstellung punkt- und linienförmiger Strukturen mittels EPD*, Universität des Saarlandes, Studienarbeit, 2006
- [67] NOLD, A.: *Untersuchungen zur Anwendung der EPD als RP-Verfahren von Dentalkeramiken*, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 2007
- [68] ZEINER, J.: *Untersuchungen zur Herstellung von Mikrostrukturen aus nanoskaligen Pulvern mittels elektrophoretischer Abscheidung*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2007
- [69] NEFEDOV, V. G. ; SEREBRITSKII, V. M. ; BORSHEHENKO, E. A.: Electrolysis of Water at High Electric Field Intensities: The Fountain Effects. In: *Russ. J. Electrochem.* 34 (1998), Nr. 9, S. 852–856
- [70] RICHARDS, J. W.: The electrolysis of water. In: *J. Franklin Institute* 160 (1905), Nr. 5, S. 377–395

- [71] SAKURADA, O. ; SUZUKI, K. ; MIURA, T. ; HASHIBA, M.: Bubble-free electrophoretic deposition of aqueous zirconia suspensions with hydroquinone. In: *J. Mater. Sci.* 39 (2004), S. 1845–1847
- [72] KOHLHEYER, D. ; EIJKEL, J. C. T. ; SCHLAUTMANN, S. ; BERG, A. van d. ; SCHASFOORT, R. B. M.: Bubble-Free Operation of a Microfluidic Free-Flow Electrophoresis Chip with Integrated Pt Electrodes. In: *Anal. Chem.* 80 (2008), S. 4111, 4118
- [73] JANČA, J. ; CHECOT, F. ; GOSPODINOVA, N. ; TOUZAIN, S. ; ŠPÍRKOVÁ, M.: Transport phenomena and electrode reactions generated by an electric field in colloidal silica. In: *J. Colloid Interface Sci.* 229 (2000), S. 423–430
- [74] MUNOWITZ, M.: 17. Chemistry and Electricity, Solutions. In: *Principles of Chemistry: Solutions.* WW Norton & Co, 2000, S. 529–581
- [75] SELVAGANAPATHY, P. ; KI, Y. L. ; RENAUD, P. ; MASTRANGELO, C. H.: Bubble-Free Electrokinetic Pumping. In: *J. Microelectromechanical Syst.* 11 (2002), Nr. 5, S. 448–453
- [76] DUKHIN, A. S. ; DUKHIN, D. S.: Aperiodic capillary electrophoresis method using an alternating current electric field for separation of macromolecules. In: *Electrophoresis* 26 (2005), S. 2149, 2153
- [77] ZIV, R. ; STEINHARDT, Y. ; PELLÉD, G. ; GAZIT, D. ; RUBINSKY, B.: Micro-electroporation of mesenchymal stem cells with alternating electrical current pulses. In: *Biomed. Microdevices* 11 (2009), Nr. 1, S. 95–101
- [78] BESRA, L. ; UCHIKOSHI, T. ; SUZUKI, T. S. ; SAKKA, Y.: Bubble-Free Aqueous Electrophoretic Deposition (EPD) by Pulse-Potential Application. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008), Nr. 10, S. 3154–3159
- [79] NEIRINCK, B. ; FRANSAER, J. ; BIEST, O. Van d. ; VLEUGELS, J.: Aqueous electrophoretic deposition in asymmetric AC electric fields (AC-EPD). In: *Electrochem. Commun.* 11 (2009), Nr. 1, S. 57–60
- [80] KOZA, J. A. ; UHLEMANN, M. ; GEBERT, A. ; SCHULTZ, L.: Desorption of hydrogen from the electrode surface under influence of an external magnetic field. In: *Electrochem. Commun.* 10 (2008), Nr. 9, S. 1330–1333
- [81] KOZA, J. A. ; MÜHLENHOFF, S. ; UHLEMANN, M. ; ECKERT, K. ; GEBERT, A. ; SCHULTZ, L.: Desorption of hydrogen from an electrode surface under influence of an external magnetic field - In-situ microscopic observations. In: *Electrochem. Commun.* 11 (2009), Nr. 2, S. 425–429
- [82] YASEEN, H. ; BALTIANSK, S. ; TSUR, Y.: Cathodic electrophoretic deposition of barium titanate films from aqueous solution. In: *J. Mater. Sci.* 42 (2007), S. 9679–9683

- [83] WESTERHEIDE, D. E. ; WESTWATER, J. W.: Isothermal Growth of Hydrogen Bubbles During Electrolysis. In: *A. I. Ch. E. Journal* 7 (1961), Nr. 3, S. 357–362
- [84] SIDES, P. J. ; TOBIAS, C. W.: A Close View of Gas Evolution from the Back Side of a Transparent Electrode. In: *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985), Nr. 3, S. 583–587
- [85] IWASAKI, A. ; KANEKO, H. ; ABE, Y. ; KAMIMOTO, M.: Investigation of electrochemical hydrogen evolution under microgravity condition. In: *Electrochim. Acta* 43 (1997), Nr. 5-6, S. 509–514
- [86] OLTHUIS, W. ; VOLANSCHI, A. ; BERGVELD, P.: Dynamic surface tension measured with an integrated sensor, actuator using electrolytically generated gas bubbles. In: *Sens. Actuators* 49 (1998), Nr. 1-2, S. 126–132
- [87] HARVEY, E. N. ; MCELROY, W. D. ; WHITELEY, A. H. ; WARREN, G. H.: Bubble formation in animals. In: *J. Cell. Comp. Physiol.* 24 (1944), Nr. 1, S. 133–146
- [88] LEIFER, I. ; LEEUW, G. d. ; COHEN, L. H.: Optical measurement of bubbles: System design and application. In: *J. Atmos. Oceanic Technol.* 20 (2003), Nr. 9, S. 1317–1332
- [89] ZHANG, L. ; ZHANG, Y. ; ZHANG, X. ; LI, Z. ; SHEN, G. ; YE, M. ; FAN, C. ; FANG, H. ; HU, J.: Electrochemically controlled formation and growth of hydrogen nanobubbles. In: *Langmuir* 22 (2006), Nr. 19, S. 8109–8113
- [90] PULEO, J. A. ; JOHNSON, R. V. ; KOONEY, T. N.: Laboratory air bubble generation of various size distributions. In: *Rev. Sci. Instrum.* 75 (2004), Nr. 11, S. 4558–4563
- [91] MORGAN, H. ; GREEN, N. G.: *AC Electrokinetics: colloids and nanoparticles*. Baldock : Research studies press LTD., 2003
- [92] RAMOS, A. ; MORGAN, H. ; N. G. Green ; CASTELLANOS, A.: AC electrokinetics: a review of forces in microelectrode structures. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998), S. 2338–2353
- [93] POHL, H. A.: *Dielectrophoresis*. London : Cambridge University Press, 1978
- [94] MÜLLER, T. ; GERARDINO, A. ; SCHNELLE, T. ; SHIRLEY, S. G. ; BORDONI, F. ; GASPERIS, G. d. ; LEONI, R. ; FUHR, G.: Trapping of micrometre and sub-micrometre particles by high-frequency electric fields and hydrodynamic forces. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1996), S. 340–349
- [95] BENGUIGUI, L. ; LIN, I. J.: More about the dielectrophoretic force. In: *J. Appl. Phys.* 53 (1982), Nr. 2, S. 1141–1143
- [96] SALONEN, E. ; TERAMA, E. ; VATTULAINEN, I. ; KARTTUNEN, M.: Dielectrophoresis of nanocolloids: A molecular dynamics study. In: *Europ. Phys. J. E* 18 (2005), S. 133–142
- [97] DONG, L. ; HUANG, J. P. ; YU, K. W.: Theory of dielectrophoresis in colloidal suspensions. In: *J. Appl. Phys.* 95 (2004), Nr. 12, S. 8321–8326

- [98] BAHAJ, A. S. ; BAILEY, A. G.: The relationship between dielectrophoresis and impedance response of dielectric particles immersed in aqueous media. In: *IEEE Trans. Ind. Appl.* IA-21 (1985), Nr. 5, S. 1300–1305
- [99] CARRIQUE, F. ; RUIZ-REINA, E. ; ARROYO, F. J. ; DELGADO, A. V.: Dynamic Electrophoretic Mobility of Spherical Colloidal Particles in Realistic Aqueous Salt-Free Concentrated Suspensions. In: *J. Phys. Chem. B* 114 (2010), S. 6134–6143
- [100] BANERJEE, S. ; WHITE, B. ; HUANG, I. ; REGO, B.J. ; O'BRIEN, S. ; HERMAN, I. P.: Precise positioning of carbon nanotubes by ac dielectrophoresis using floating posts. In: *Appl. Phys. A* 86 (2007), S. 415–419
- [101] RAYCHAUDHURI, S. ; DAYEH, S. A. ; WANG, D. ; YU, E. T.: Precise Semiconductor Nanowire Placement Through Dielectrophoresis. In: *Nano Lett.* 9 (2009), Nr. 6, S. 2260–2266
- [102] ZOY, A. ; NASSIOPOULOS, A. A. ; NASSIOPOULOU, A. G.: Self-assembly of single thin Au nanoparticle chains on Si along V-groove-etched lines between micrometre-distant electrodes by dielectrophoresis. In: *Nanotechnology* 18 (2007), Nr. 34, S. 1–7
- [103] NEUMÜLLER, O.-A. ; RÖMPPS, H.: „Elektroosmose“ bis „elektrophoretisches Potential“. In: *Römpps Chemie Lexikon Cm-G Bd. 2.* Stuttgart : Franckh, 1981, S. 1107–1109
- [104] TRAU, M. ; SAVILLE, D. A. ; AKSAY, I. A.: Assembly of Colloidal Crystals at Electrode Interfaces. In: *Langmuir* 13 (1997), S. 6375–6381
- [105] GREEN, N. G. ; RAMOS, A. ; MORGAN, H.: AC electrokinetics: a survey of sub-micrometre particle dynamics. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000), S. 632–641
- [106] GREEN, N. G. ; RAMOS, A. ; GONZÁLEZ, A. ; MORGAN, H. ; CASTELLANOS, A.: Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. I. Experimental measurements. In: *Phys. Rev. E* 61 (2000), Nr. 4 B, S. 4011–4018
- [107] RAMOS, A. ; MORGAN, H. ; GREEN, N. G. ; CASTELLANOS, A.: AC Electric-Field-Induced Fluid Flow in Microelectrodes. In: *J Colloid Interf. Sci.* 217 (1999), S. 420–422
- [108] GREEN, N. G. ; RAMOS, A. ; GONZÁLEZ, A. ; MORGAN, H. ; CASTELLANOS, A.: Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. III. Observation of streamlines and numerical simula. In: *Phys. Rev. E* 66 (2002), Nr. 2, S. 026305/1–026305/11
- [109] GONZÁLEZ, A. ; RAMOS, A. ; GREEN, N. G. ; CASTELLANOS, A. ; MORGAN, H.: Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. II. A linear double-layer analysis. In: *Phys. Rev. E* 61 (2000), Nr. 4 B, S. 4019–4028

- [110] ZEINER, J. ; NOLD, A. ; CLASEN, R.: Electrophoretic Deposition as Shaping Technique - A CAM Approach. In: *Advances in Science and Technology* 45 (2006), S. 714–719
- [111] NOLD, A. ; ZEINER, J. ; CLASEN, R.: Local Electrophoretic Deposition with Coaxial Electrodes. In: *Key Eng. Mat.* 412 (2009), S. 307–312
- [112] NOLD, A. ; ZEINER, J. ; ASSION, T. ; CLASEN, R.: Electrophoretic deposition as a rapid prototyping method. In: *J. Europ. Ceram. Soc.* 30 (2010), Nr. 5, S. 1163–1170
- [113] SCHUSTER, R. ; KIRCHNER, V. ; ALLONGUE, P. ; ERTL, G.: Electrochemical Micromachining. In: *Science* 289 (2000), S. 98–101
- [114] URBANSKI, J. P. ; THORSENA, T. ; LEVITAN, J. A. ; BAZANT, M. Z.: Fast ac electroosmotic micropumps with nonplanar electrodes. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), Nr. 14, S. 143508/1–143508/3
- [115] HAMAGAMI, J.-i. ; HASEGAWA, K. ; KANAMURA, K.: Assembly of Monodisperse Silica Spheres by Micro-Electrophoretic Deposition Process. In: *Pub. Ceram. Soc. Jap.* 12 (2004), S. 169–172
- [116] HAMAGAMI, J. ; HASEGAWA, K. ; KANAMURA, K.: 3D Particle Assembly in Micro-Scale by Using Electrophoretic Micro-Fabrication Technique. In: *Key Eng. Mat.* 314 (2006), S. 7–12