

## STRUKTURMODELLIERUNG VON TANTALANODEN

Dr. rer. nat. H. Podlesak, VEB Elektronische Bauelemente  
Teltow

Dr. sc. nat. H.-D. Langer, TH Karl-Marx-Stadt

Ausgehend von der Forderung nach Erzielung einer möglichst großen spezifischen Oberfläche werden unter Berücksichtigung von REM- und metallografischen Untersuchungen einfache geometrische Modelle für die Charakterisierung des Skelettaufbaus poröser Tantalnanoden erstellt und mittels Berechnung von spezifischer Oberfläche und Porosität Rückschlüsse auf die Eignung von Pulverstrukturen für hochkapazitive bzw. miniaturisierte Ta - Festelektrolytkondensatoren gezogen.

Grundlegend für die Realisierung einer hohen spezifischen Kapazität von Elektrolytkondensatoren ist die Erzielung einer möglichst großen spezifischen Anodenoberfläche  $s$ . Daraus ergibt sich für poröse Tantalnanoden unter anderem die Forderung nach ständiger Weiterentwicklung der Pulverstruktur, wobei die mittlere Teilchengröße abnimmt und ihre Form modifiziert wird. Die historische Entwicklung der gewichtsspezifischen Nennladung  $q_N$  ist in Abb.1 dargestellt. Sie ist gekennzeichnet durch den Übergang von Kompakt- zu agglomerierten Teilchen, wobei der mittlere Radius  $r$  der Gerüstpartikel in letzter Zeit besonders stark abnahm. Der weitergehende  $q_N$ -Gewinn durch den möglichen Einsatz beschichteter Stützkörper ist nur dann real, wenn der Stützkörperradius und die Schichtdicke verkleinert werden ( $r \leq 1 \mu\text{m}$ ,  $d \rightarrow 0,2 \mu\text{m}$ ). In der maximalen Ausnutzung der Pulveroberfläche (ohne spürbare Sinterverluste) liegen noch erhebliche Reserven bei allen Teilchenkonfigurationen.

In diesem Beitrag soll die Eignung bestimmter Pulverstrukturen für die Erfüllung der Forderung  $s \rightarrow \text{Maximum}$  anhand einfacher Modellvorstellungen eingeschätzt werden. Ausgangspunkt sind rasterelektronenmikroskopische und metallografische Untersuchungen an realen Pulvern und Sinteranoden, aus denen typische Strukturmerkmale und mittlere geometrische Kennwerte abgeleitet werden. Zur Vereinfachung werden die realen Systeme zunächst durch reguläre geometrische Teilchenaggregate ersetzt. Das erleichtert die Bestimmung der spezifischen Kennwerte, indem ge-

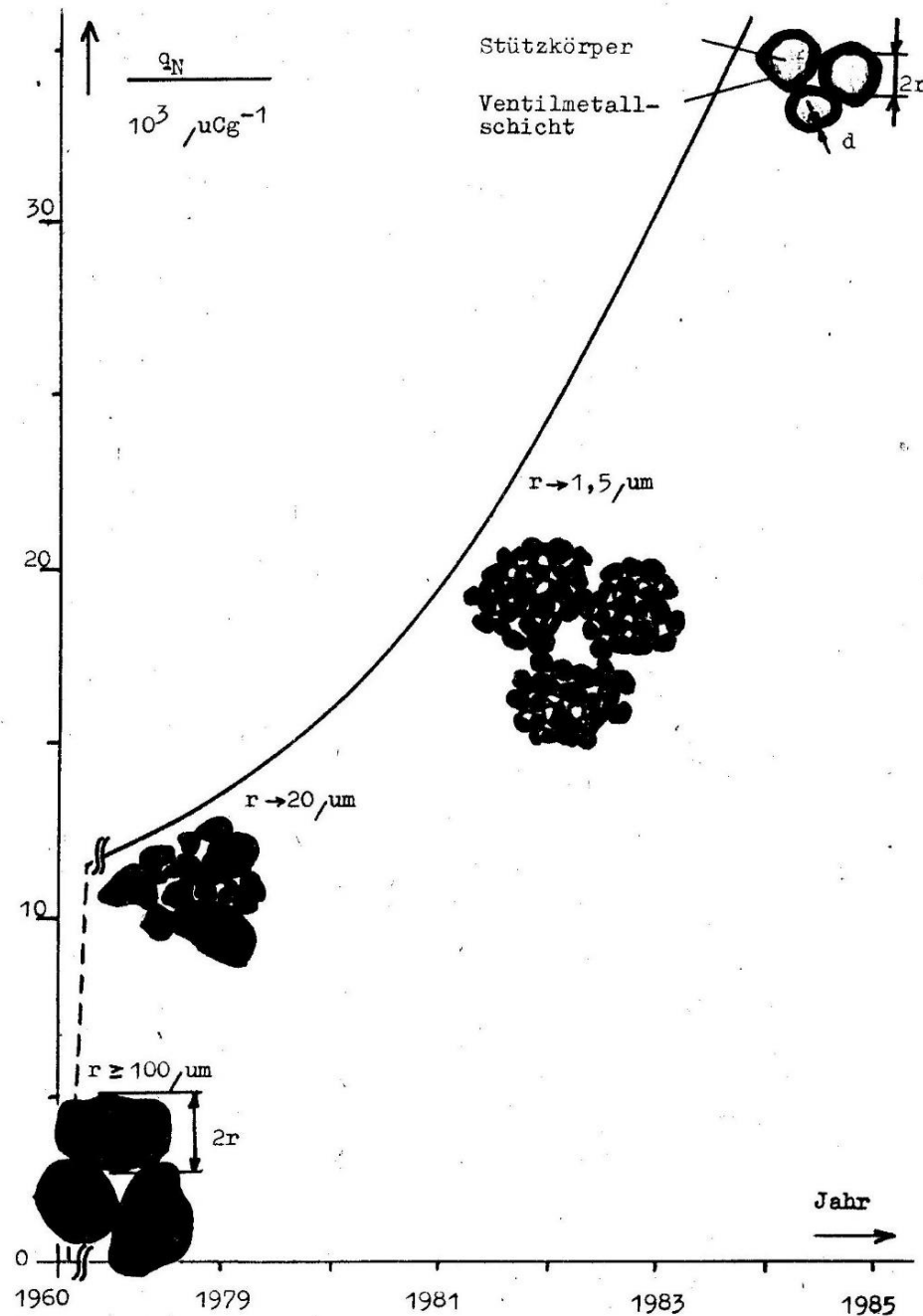


Abb. 1 Historische Entwicklung der Pulverstruktur und der daraus resultierenden gewichtsspezifischen Nennladung  $q_N$

eignete Elementarzellen der Struktur ausgewählt werden. In Tabelle 1 sind für verschiedene Modellstrukturen des Sinterkörpers die Elementarzellen festgelegt. Man erhält in Abhängigkeit von den geometrischen Parametern die angegebenen Beziehungen für die volumenspezifische Oberfläche  $s_v$  sowie für die Porosität  $p$ . Für ausgewählte Parameterwerte der geometrischen Struktur sind auch konkrete Zahlenangaben zu finden. Dabei wurde vorausgesetzt:

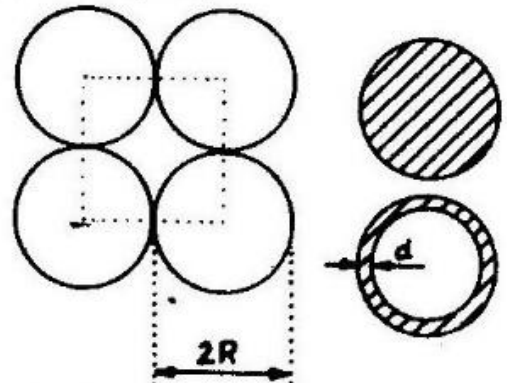
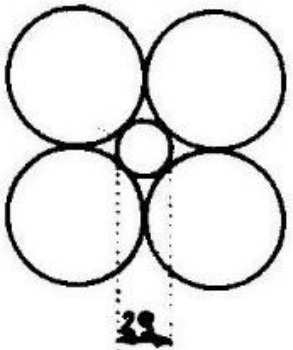
- Teilchenberührung nur punktförmig (kein Oberflächenverlust durch endliche Kontaktfläche bzw. keine Modifizierung der Teilchenoberfläche durch Sinterhälse),
- Porenraum als zusammenhängendes Volumen,
- agglomerierte Teilchen bestehen aus mehreren kleinen kompakten Teilchen (Kugeln).

Die Modellstrukturen mit homogenem Aufbau entsprechen wenig den praktischen Anodenstrukturen, dementsprechend sind die hohen  $s_v$  - Werte für die Modelle K1, K2 und L1 bei geringen Teilchenabmessungen zu werten. Die bevorzugte Verwendung von porösen Pulveragglomeraten in Form von Schwammteilchen in den üblichen Chipanoden (Abb. 2) wird mit den Modellen KS und S berücksichtigt. Die Abmessungen solcher feinporiger Schwammteilchen betragen 5...100  $\mu\text{m}$ , die der kompakten kugelförmigen Einzelteilchen 1...2  $\mu\text{m}$ .

In den Lamellenmodellen werden flächenhafte Agglomerate verwendet. Solche Lamellen sind mehr oder weniger in dem Pulver der Sorten sshc 80 und sshc 120 dominant (Abb. 3). Es kommt zu einer bevorzugten, nahezu parallelen Ausrichtung der Lamellen zueinander und damit zur Ausbildung von Stapeln mit zweidimensionalen Poren. Der Aufrauhfaktor  $\alpha = \pi/2$  bzw.  $\pi/\sqrt{3}$  entspricht dem unversinterten Zustand analog zu den anderen Modellen. Das Modell L2 berücksichtigt die Abweichung von einer einheitlichen homogenen Lamellenstapelung in praktischen Anoden. Trotz nichtausgefüllter Grobporen zwischen den Stapeln ergeben sich  $s_v$  - und  $p$  - Werte, die mit Schwammteilchen (KS, S) erreicht werden. Eine höhere spezif. Oberfläche und eine geringere Porosität sollte sich ergeben, falls eine günstige Mischung von Lamellen und kleinen Schwammteilchen ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ) verwendet wird, wobei die Letzteren zur Ausfüllung der groben Hohlräume dienen (Modell LS).

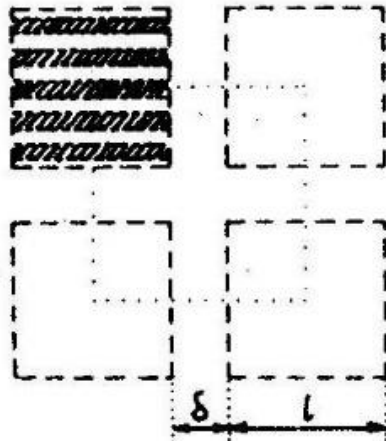
Tab. 1 Anodenstruktur-Modelle; Aufbau, spezifische Oberfläche, Porosität

K - Kugelmodell                      S - Schwammmodell  
 KH - Kugelhüllenmodell          L - Lamellenmodell  
 KS - Kugel/Schwammmodell      LS - Lamellen/Schwammmodell

Modellbezeichnung und -skizze Elementarzellenstruktur / Teilchenart	Formeln	Berechnungsbeispiele Abmessungen $s_v$ in $cm^{-1}$ $p$		
<p>K1      kubisch primitiv / kompakt (K1) Metallhülle mit Stützkern (KH1)</p> <p>KH1</p> 	$s_v = \frac{\pi}{2R}$ $p = 1 - \frac{\pi}{6}$ $\frac{s_{M,KH1}}{s_{M,K1}} = \frac{1}{1 - \left(\frac{R-d}{R}\right)^3}$	$R = 5 \mu m$ $(R = 1 \mu m)$	$3140$ $15710$	$0,48$
<p>K2      kubisch raumzentriert / kompakt</p> 	$s_v = \frac{\pi}{2R} \left[ 1 + \left(\frac{R}{R}\right)^2 \right]$ $p = 1 - \frac{\pi}{6} \left[ 1 + \left(\frac{R}{R}\right)^3 \right]$ $\frac{R}{d} = \sqrt{2} - 1$	$R = 5 \mu m$ $(R = 1 \mu m)$	$3680$ $18400$	$0,44$

Fortsetzung Tabelle 1

L2 inhomogen gestapelt,  
Stapelblöcke kubisch  
primitiv angeordnet



$$S_V = \frac{4l^2 + \left(\frac{l^2}{a+b}\right)(2l-4b)\alpha}{(l+\delta)^3}$$

$$P = 1 - \frac{al^3}{(a+b)(l+\delta)^3}$$

$$l = 50 \text{ \AA}$$

$$\delta = 10 \text{ \AA}$$

$$a = 1 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 1,0$$

$$b = 1 \text{ \AA}$$

5890

0,71

$$b = 2 \text{ \AA}$$

4030

0,81

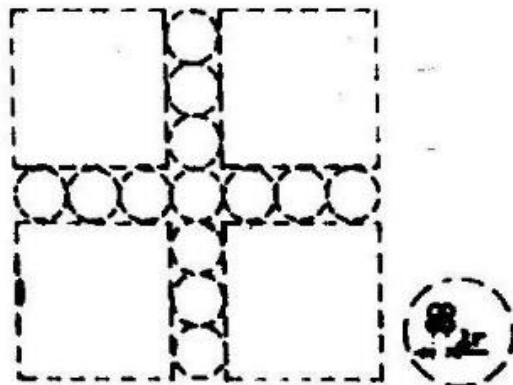
$$\alpha = 1,5$$

$$b = 1 \text{ \AA}$$

8840

0,71

LS wie L2, Grobporen mit  
Schwammteilchen ausge-  
füllt (kubisch primitiv)



$$S_V = \frac{4l^2 + \left(\frac{l^2}{a+b}\right)(2l-4b)\alpha + \frac{\pi^2}{4r} [(l+\delta)^3 - l^3]}{(l+\delta)^3}$$

$$P = 1 - \left(\frac{\pi}{6}\right)^3 - \left[\frac{a}{a+b} - \left(\frac{\pi}{6}\right)^2\right] \left(\frac{l}{l+\delta}\right)^3$$

$$l = 50 \text{ \AA}$$

$$\delta = 10 \text{ \AA}$$

$$a = 1 \text{ \AA}$$

$$b = 1 \text{ \AA}$$

$$r = 1 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 1,5$$

12280

0,60

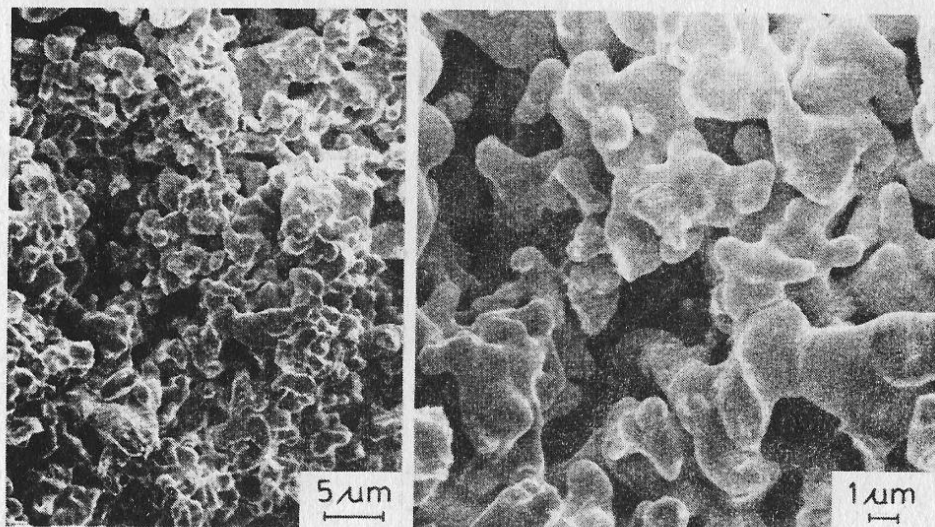


Abb. 2 Sinteranode mit Schwammstruktur, REM - Aufnahmen an Bruchfläche

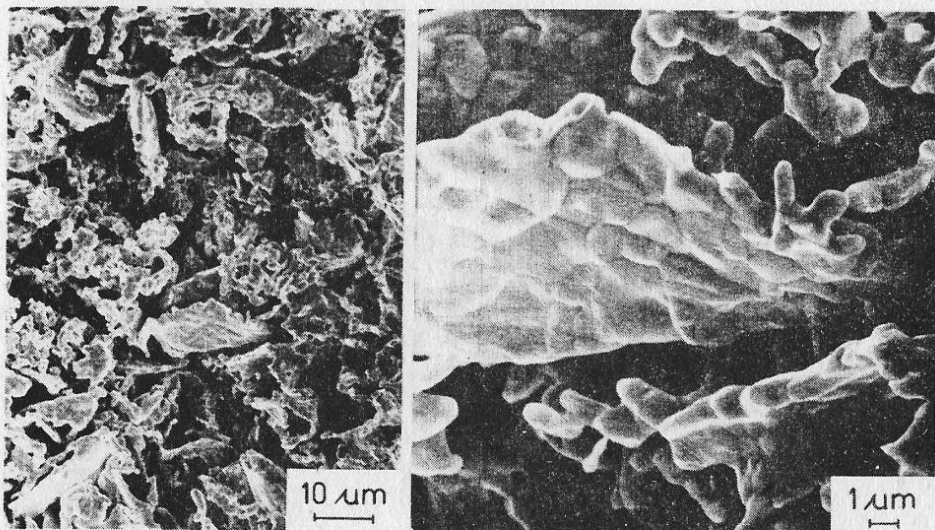
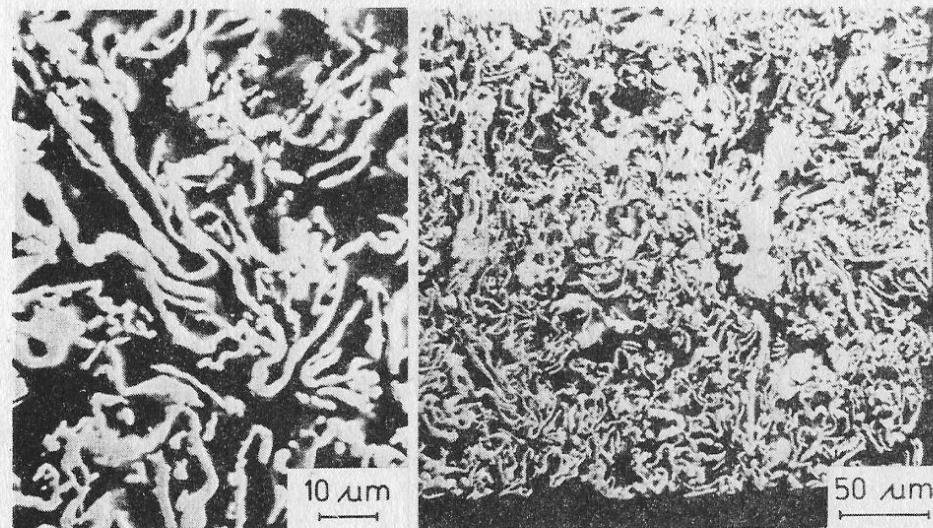
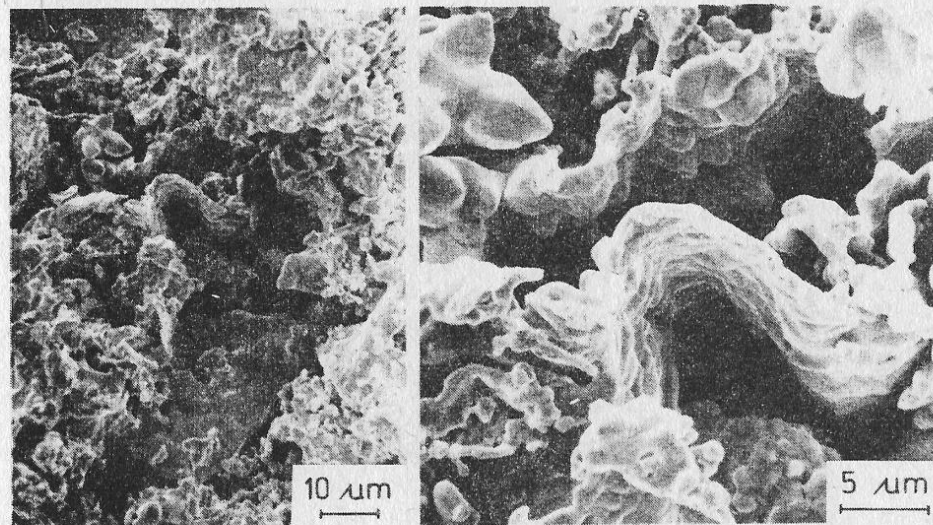


Abb. 3 Sinteranode mit vorwiegend Lamellenstruktur, REM - Aufnahmen an Bruchfläche



zu Abb. 3 REM - Aufnahmen an Bruchfläche (oben) und am Schliff (unten)