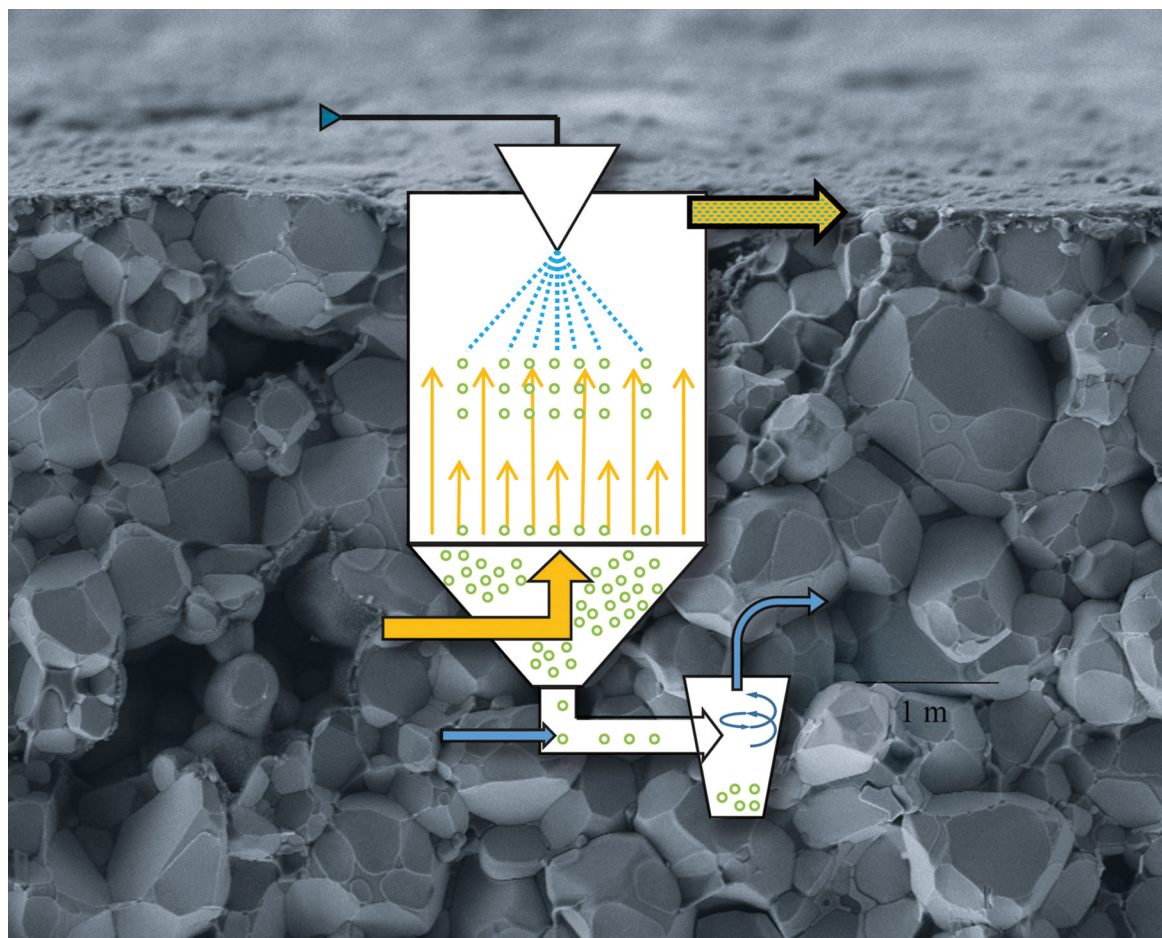




Herstellung und Charakterisierung von Lithiumlanthanzirkonat-Funktionsschichten für Lithium-Festkörperbatterien

Thorsten Reppert

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 425

ISBN 978-3-95806-331-0

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Herstellung und Charakterisierung von Lithiumlanthanzirkonat-Funktionsschichten für Lithium-Festkörperbatterien

Thorsten Reppert

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 425

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-331-0

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2018

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 425

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2017)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-331-0

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist es einen Li-Ionen leitenden Festkörperelektrolyten herzustellen, der für die Anwendung in neuen Energiespeichern wie Festkörperbatterien geeignet ist. Wird ein freitragender Festelektrolyt anstelle eines Flüssigelektrolyten verwendet, können die Sicherheit, Langlebigkeit und Energiedichte der Lithiumionenbatterie (LIB) erhöht werden. Diese freitragenden Elektrolyte lassen sich verfahrenstechnisch bevorzugt durch Foliengießen umsetzen.

Im Fokus steht die Pulversynthese von Lithiumlanthanzirkonat ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; LLZO), welches durch gezielte Substitution mit Al, Ta oder Y optimiert wird. Diese LLZO-Verbindungen weisen eine besonders hohe mechanische und (elektro-) chemische Stabilität auf und haben die höchste Lithiumionenleitfähigkeit unter den oxidischen Elektrolyten. Die Festkörperreaktion wird der Sprühpyrolyse als Synthesemethode gegenübergestellt und der Einfluss von Prozessparametern auf die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften von gesinterten Presslingen, wie auch auf die ionische Leitfähigkeit untersucht. Die Sprühpyrolyse erweist sich als eine hochskalierbare Methode mit der Al-LLZO in einer rein kubischen Phase hergestellt wird. In der Arbeit wird gezeigt, dass Ta-LLZO das günstigste Querschnittsprofil in Bezug auf das Sinterverhalten, die mechanischen Eigenschaften (Härte, Elastizitätsmodul) sowie die Lithiumionenleitfähigkeit aufweist.

Ein weiterer Schwerpunkt ist die Charakterisierung der Kristallstruktur. Verschiedene LLZO-Elektrolyte wurden an Luft sowie unter Argon gesintert und im Rahmen einer Kooperation mit dem *Oak Ridge National Laboratory* (ORNL) mittels Neutronenstreuexperimenten untersucht. Neben der Kristallstruktur wurden insbesondere die Lithiumatompositionen und Besetzungszustände bestimmt. Die wasserfreie Synthese des LLZO-Pulvers wird durch unelastische Neutronenstreuung nachgewiesen und ein Lithium-Protonenaustausch vermieden. Des Weiteren werden die Selbstdiffusionskonstanten und die zugehörigen Aktivierungsenergien durch Neutronenrückstreuung gemessen. Als Resultat wird gezeigt, dass die tetragonale Phase keinen signifikanten Beitrag zur Selbstdiffusion von Lithiumionen in LLZO liefert.

Das mittels Sprühpyrolyse hergestellte Al-LLZO Pulver wird für die Entwicklung eines Foliengießschlickers verwendet. Es werden defektfreie dünne Elektrolytfolien gegossen und für Sinterversuche verwendet. Die Mikrostruktur der gesinterten Folien passt jedoch noch nicht zu einem freitragenden Elektrolyten. Für zukünftige Foliengießversuche ist ein mittels Sprühpyrolyse hergestelltes Ta-LLZO Pulver ein vielversprechender Elektrolytwerkstoff, der durch seine geeignete Partikelgrößenverteilung und günstigen Sinter Eigenschaften die Herstellung einer freitragenden LLZO-Funktionsschicht für LIB ermöglichen kann.

Abstract

The aim of this work is to produce a lithium ion conducting solid electrolyte as basic material for application in new efficient energy storage such as solid state batteries. If the liquid electrolyte in lithium ion batteries (LIB) is replaced by a self-supported solid electrolyte, safety, durability and energy density can be improved. Tape casting is a suitable method to process aforementioned self-supported solid electrolytes.

The focus is on the powder synthesis of lithium lanthanum zirconate ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO) which can be optimized by substitution with elements like Al, Ta or Y. These substituted LLZO compositions show improved mechanical and (electro-) chemical stability, and have the highest lithium ion conductivity for all oxide electrolytes. Furthermore, a comparison between the synthesis by solid state reaction and by spray pyrolysis is made. In respect of the influence of process parameters, the microstructure, mechanical properties and the ionic conductivity of sintered pellets are examined. Spray pyrolysis has proved to be a scalable method which was used to synthesize Al-LLZO in a purely cubic phase. Moreover, in this work it is shown that Ta-LLZO has the most suitable cross-section profile in matters of sinterability, the mechanical properties (hardness and elastic modulus) and lithium ion conductivity.

Another main focus is the characterization of LLZO's crystal structure. Several LLZO electrolytes have been sintered in an air or an argon atmosphere and were subsequently examined by complementary characterization methods in the context of a cooperation with the *Oak Ridge National Laboratory* (ORNL). Next to the crystal structure, especially the atomic positions as well as the occupancies of lithium were determined for several LLZO compositions. A water-free synthesis of LLZO powders was proven by inelastic neutron scattering and in addition, a lithium-proton exchange was prevented. Furthermore, neutron backscattering is used to determine LLZO's self-diffusion constants and related activation energies. Thus, it could be shown that the tetragonal LLZO phase doesn't contribute significantly to lithium ion's self-diffusion.

Spray pyrolyzed Al-LLZO was used for a tape casting slurry's development. A defect-free thin electrolyte film was cast and used for sintering experiments. The microstructure of sintered solid state electrolytes still is not sufficient for a self-supported solid electrolyte. Though, a promising candidate for continuing tape casting is tantalum substituted LLZO synthesized by spray pyrolysis. Its suitable particle size distribution and sinterability enable the fabrication of self-supported LLZO functional layer for solid state lithium ion batteries.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungen und Formelzeichen	v
1. Einleitung.....	1
2. Theorie und Grundlagen.....	9
2.1. Kenngrößen von Batteriezellen.....	9
2.2. Lithium- und Lithiumionenbatterien.....	11
2.2.1. Funktionsprinzip: Primäre und sekundäre LIB.....	12
2.2.2. Stand der Technik	15
2.3. Festkörperelektrolyte für Lithiumionenbatterien (LIB).....	16
2.3.1. Sulfid-basierte Elektrolyte	19
2.3.2. Phosphat-basierte Elektrolyte	19
2.3.3. Oxidische Elektrolyte - Lithiumlanthanzirkonate ($\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$).....	20
2.4. Herstellungsmethoden von keramischen Werkstoffen.....	24
2.4.1. Festkörperreaktionen.....	24
2.4.2. Mechanisches Legieren.....	25
2.4.3. Sol-Gel-Prozess und Pechini-Synthese.....	26
2.4.4. Sprühtrocknung und –Pyrolyse.....	26
2.5. Prozesstechnische Anwendung von Festkörperelektrolyten	28
2.5.1. Dünnschichtabscheidung für LIB	28
2.5.2. Folienguss von Funktionsschichten	29

2.5.3.	Schlickerzusammensetzung	33
2.5.4.	Allgemeines Sintern	38
3.	Experimentelle Methoden	43
3.1.	Elektrolytpulversynthese	43
3.1.1.	Festkörperreaktionen	43
3.1.2.	Sprühpyrolyse	44
3.1.3.	Sintern von Elektrolytpellets	45
3.2.	Folienguss von Funktionsschichten	45
3.2.1.	Gießanlage	45
3.2.2.	Schlickerentwicklung	47
3.2.3.	Dispergierstudie	47
3.2.4.	Deflokkulationsversuch	48
3.2.5.	Schlickerherstellung	48
3.2.6.	Sintern von Folien	49
3.3.	Charakterisierungsmethoden	50
3.3.1.	Kristallstrukturbestimmung	50
3.3.2.	Chemische Charakterisierung	57
3.3.3.	Mikrostruktur und Materialeigenschaften	58
4.	Synthese und Charakterisierung von Lithiumlanthan-zirkonaten (LLZO)	65
4.1.	Charakterisierung der synthetisierten Pulver	66
4.1.1.	Partikelgrößenverteilung und spezifische Oberfläche	67
4.1.2.	Zusammensetzung der LLZO-Festkörperelektrolyte	70
4.1.3.	pH-Wert und Zeta-Potential der LLZO-Pulver	73
4.1.4.	Vergleich der Synthesemethoden	73
4.1.5.	Fazit Synthese und Charakterisierung I	77
4.2.	LLZO-Presslinge – Einfluss von Prozessparametern	78
4.2.1.	Einstellen der thermischen Prozessparameter	78

4.2.2.	Auswahl von Substrat- und Tiegelmateriale.....	84
4.2.3.	Einfluss der Atmosphäre.....	86
4.2.4.	Wasserfreie Elektrolytverarbeitung	92
4.2.5.	Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften von LLZO-Presslingen.....	93
4.2.6.	Einfluss der Substitution auf die sinterbedingte ionische Leitfähigkeit	101
4.2.7.	Fazit Synthese und Charakterisierung II.....	106
4.3.	Einfluss der Substitution auf Kristallstruktur und Lithiumleitfähigkeit.....	107
4.3.1.	Kristallstruktur der LLZO-Festkörperelektrolyte	107
4.3.2.	Einfluss der Substitution auf die Kristallstruktur.....	113
4.3.3.	Lithiumionenleitung der LLZO-Festkörperelektrolyte.....	121
4.3.4.	Einfluss der Substitution auf Lithiumionenleitung	127
4.3.5.	Fazit Synthese und Charakterisierung III	132
5.	Funktionsschichten für Li-ASSB.....	135
5.1.	Schlickerentwicklung.....	135
5.2.	Anpassung der Schlickerkomponentenverhältnisse für Folienguss	143
5.3.	Sinterversuche von foliengegossenen LLZO-Filmen	146
5.4.	Fazit Funktionsschichten.....	154
6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	155
7.	Literaturverzeichnis	161
8.	Abbildungsverzeichnis.....	171
9.	Tabellenverzeichnis.....	179
10.	Anhänge	181
10.1.	Tabelle der Atompositionen und Besetzungszustand der mittels Rietveld-Methode verfeinerten tetragonalen LLZO-Phasen	182
10.2.	Tabelle der Atompositionen und Besetzungszustand der mittels Rietveld-Methode verfeinerten kubischen Al-substituierten LLZO-Phasen	183

10.3. Atompositionen und Besetzungszustand der mittels Rietveld-Methode verfeinerten kubischen Tantal substituierten LLZO-Phasen	184
10.4. Übersicht der Schlickerversuche	185
10.5. Foliengieß-Sintermatrix.....	187

Abkürzungen und Formelzeichen

ABKÜRZUNGEN	
€	Euro (Währung)
BEV	<i>battery electric vehicle</i> = Batterieelektrisches Fahrzeug
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
DC	Diethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
EtOH	Ethanol
HEV	<i>Hybrid electric vehicle</i> = Hybridelektrisches Fahrzeug
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LCO	Lithiumkobaltoxid
LCP	Lithiumkobaltphosphat
LFP	Lithiumeisenphosphat
LIB	<i>Lithium ion battery</i> = Lithiumionenbatterie
LIPON	Lithiumphosphoroxynitrid
LLZO	Lithiumlanthanzirkonat = $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
LMO	Lithiummanganoxid
LNM	Lithiumnickelmanganoxid
LTO	Lithiumtitanoxid
MEK	Methylethylketon
N/A	<i>Not available</i> = nicht verfügbar
N1K o. NK1	Nach 1. Kalzinieren
N2K o. NK2	Nach 2. Kalzinieren
NMA	Lithiumnickelmanganaluminiumoxid
NMC	Lithiumnickelmangankobaltoxid
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
P2VP	Poly-2-Vinylpyridin
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglycol
PET	Polyethylenterephthalat
PSD	<i>particle size distribution</i> = Partikelgrößenverteilung
PVC	Polyvinylchlorid
SEI	<i>solid electrolyte interface</i> = Fest-Elektrolyt-Grenzfläche

SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i> = Festoxidbrennstoffzelle
SP	<i>Spray pyrolysis</i> = Sprühpyrolyse
SSE	<i>Solid state electrolyte</i> = Festkörperelektrolyt
SSR	<i>Solid state reaction</i> = Festkörperreaktion
XRD	<i>x-ray diffraction</i> = Röntgendiffraktometrie

FORMELEINHEITEN	
<i>A</i>	Ampere
<i>n_i</i>	Anzahl Ladungsträger
<i>k</i>	Boltzmannkonstante
<i>C</i>	Coulomb
<i>P</i>	Dichte
<i>d</i>	Durchmesser
<i>F</i>	Faradaykonstante
Gew-%	Gewichtsprozent
°C	Grad Celsius
<i>g</i>	Gramm
Hz	Hertz
σ_{ION}	Ionenleitfähigkeit
<i>Q</i>	Kapazität
K	Kelvin
L	Liter
<i>m</i>	Masse
w_{Al}	Massenanteil an Aluminium
MPa	Megapascal
<i>m</i>	Meter
μm	Mikrometer
min	Minute
Mol%	Molprozent, bezieht sich hier auf je ein Mol LLZO
P	Porosität
%	Prozent
R	Widerstand

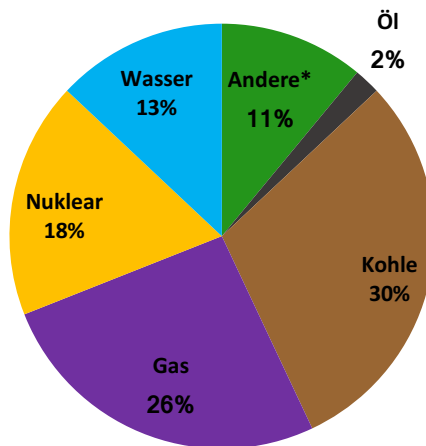
<i>R</i>	ideale Gaskonstante
s	Sekunde
S	Siemens
U	Spannung
<i>I</i>	Stromstärke
h	Stunde
U	Umdrehung
V	Volt
W	Watt

1. Einleitung

Der Energiebedarf nimmt weltweit wegen der wachsenden Wirtschaft und dem zunehmenden Wohlstand stetig zu. Den größten Anteil an dem Primärenergieverbrauch haben westliche Industrienationen, angeführt von der Europäischen Union, als größter Wirtschaftsraum weltweit, gefolgt von China, USA, Japan und Brasilien. Im Jahr 2014 lag der Energiebedarf laut Internationaler Energie Agentur IEA bei 160.000 TWh ($160 \cdot 10^{12}$ kWh), von denen alleine Deutschland 2,4 % verbraucht. Davon werden 2016 weltweit 81,2 % durch fossile Brennstoffe wie Erdöl, Kohle und Erdgas abgedeckt. Im Laufe der letzten 43 Jahre ist der Energiebedarf um etwa 150 % gestiegen und Prognosen rechnen mit einem weiteren jährlichen Wachstum von 1 - 1,2 % bis 2035.

Auch für die Stromerzeugung, die etwa ein Viertel des Gesamtenergiebedarfs ausmacht, ist der Anteil an fossilen Brennstoffen mit etwa zwei Dritteln sehr groß. Im Vergleich dazu ist der Anteil von erneuerbaren Energien, wie z.B. Geothermie, Photovoltaik und Windenergie, gerade einmal bei etwa 11 % und wird in der Sparte „Andere“ Energieträger gelistet (Abbildung 1.1).(1, 2)

Der mit der Verbrennung fossiler Rohstoffe verbundene stetige CO₂-Anstieg hat verheerende Folgen für das weltweite Klima. Auswirkungen des Klimawandels sind spürbar und die Wahrscheinlichkeit von Dürren, Unwetter und anderen Klimakatastrophen steigt weltweit.(3) Als Konsequenz muss die CO₂ Produktion reduziert werden, was 2015 auf der Internationalen Klimakonferenz COP21 in Paris auch festgehalten wurde. Alleine die EU will bis 2040 den CO₂-Ausstoß um 15 % im Vergleich zu 2007 reduzieren. Die Reduktion von Treibhausgasen bei steigendem Wirtschaftswachstum ist ein sehr ambitioniertes, aber auch notwendiges Unterfangen.(4)



* "Andere" beinhaltet Geothermie, Solar, Wind, Tide, Bio- und Abfallbrennstoffe

Abbildung 1.1: Vergleich der Beiträge verschiedener Energieträger für die Stromerzeugung in der OECD 2015. Anteile der einzelnen Energieträger werden dargestellt, erneuerbare Energien fallen unter „Andere“.(1)

Die Bewältigung so gewaltiger globaler Projekte ist äußerst komplex, da nicht alle Länder die gleichen Prioritäten setzen. Einen derzeit kleinen, aber steil wachsenden Beitrag leisten erneuerbare Energien. Einer der Vorreiter für die Einbindung der erneuerbaren Energien ist Deutschland, das seine Treibhausgasemission bis 2050 um 80 % reduzieren will.(5) Dies soll durch den stetigen Ausbau der Stromgewinnung durch erneuerbare Energieträger erfolgen. Bis 2050 will laut Aussage des BMWi die Bundesregierung erreichen, dass die Erzeuger und Verbraucher 80 % des Strom- und 60 % des Gesamtenergieverbrauchs durch erneuerbare Energien ersetzt haben.(6) „Strom wird der wichtigste Energieträger im Gesamtsystem,“ wird der Bericht *Strom 2030* des BMWi zitiert.

Photovoltaik- und Windstromanlagen machen den Großteil der regenerativen Stromerzeugung in Deutschland aus. Erneuerbare Energien erzeugen Ende 2015 zusammen 97 TW Peak-Leistung und könnten bereits heute an sonnigen und windreichen Tagen den gesamten Leistungsbedarf Deutschlands abdecken, wenn das Stromnetz entsprechend ausgebaut wäre. Der erzeugte Strom wird aber nicht immer dann benötigt, wenn die fluktuierende Stromerzeugung durch Solar- und Windenergie diesen liefert. Dazu kommt, dass das Stromnetz empfindlich ist und konstant bei 50 Hz Netzfrequenz betrieben werden

muss. Es wurde berichtet, dass an den Energiebörsen in Europa Strom zu negativen Preisen an andere Länder verkauft wurde, um eine Überlast zu verhindern.(7) Hier stellt sich die Frage, warum in solchen Fällen die Stromproduktion erneuerbarer Energien heruntergeregelt wird, und warum die Energie nicht gespeichert wird, um zu einem späteren Zeitpunkt eingespeist zu werden, wenn der entsprechende Bedarf vorhanden ist und höhere Erlöse für den bereit gestellten Strom erzielt werden.(5)

An dieser Stelle kommt das große Potential einer effizienten Energiespeicherung ins Spiel. Es gibt viele Varianten, um Energie kurz- oder auch langfristig zu speichern. Dabei muss aber bedacht werden, dass, außer z.B. Kondensatoren, fast jede Form der Energiespeicherung eine Energieumwandlung erfordert, welche den Gesetzen der Thermodynamik folgend nicht ohne Energieverluste in Form von z.B. Wärmeemission erfolgt.(8)

Kurzzeitspeicher, die in Zeitintervallen vom Millisekunden- bis Minutenbereich arbeiten, haben oft ein hohes Verhältnis von Leistung zu Speicherkapazität und können schnell auf Fluktuationen im Stromnetz reagieren. Die meisten Kurzzeitspeicher werden Leistungsspeicher genannt, da sie schnell hohe Leistungen bereitstellen. Weil sie mehrfach am Tag zum Einsatz kommen, eignen sich besonders Kondensatoren, Schwungräder oder Batterien. Langzeitspeicher haben oft sehr hohe Lade- und Entladezeiten im Stunden- bis Wochenbereich, dafür aber sehr große Speicherkapazitäten. Sie dienen meist als Verschiebespeicher und eignen sich, um Spitzenleistung von Photovoltaik- und Windstromanlagen aufzunehmen und nachts oder bei Flaute wieder abzugeben. Batterien, Pumpspeicherwerke und Druckluftspeicher können diese Aufgaben übernehmen. Pumpspeicherwerke können sehr große Energiemengen speichern und haben hohe Wirkungsgrade von über 80 %. Nachteilig sind die eingeschränkte Verfügbarkeit und der großflächige Eingriff in Landschaften durch Staudämme und Wasserbecken. (9, 10)

Die vielseitigste Speichervariante ist die Batterietechnologie (vgl. Tabelle 1.1). Akkumulatoren sind nicht nur für stationäre Energiespeicherung geeignet, sondern auch mobil einsetzbar. Die Batterietypen mit der höchsten technischen Relevanz werden im Folgenden beschrieben. Für stationäre Speicher ist eine Technologie wie die Redox-Flow-Batterie (Flussbatterie) geeignet, da die niedrige Energiedichte von $15 - 80 \text{ Wh kg}^{-1}$ in großen Speicherkraftwerken weniger relevant ist: Elektroden und Elektrolytlösungen

werden aus externen Tanks nahezu unbegrenzt nachgeführt. Nachteilig sind die niedrige Zellspannung von nur 1,4 V und ein niedrigerer Gesamtwirkungsgrad von 70 %.

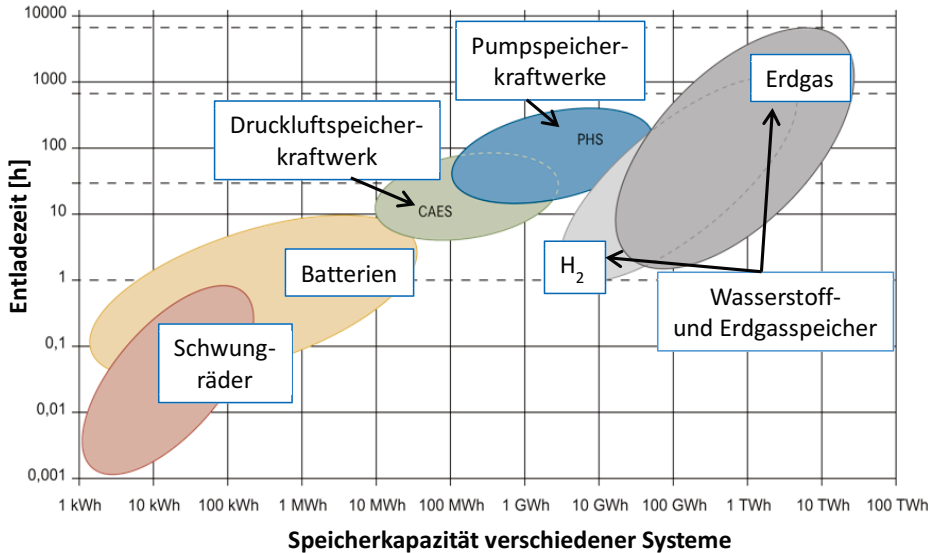


Abbildung 1.2: Auftragung der Entladezeit gegen Speicherkapazität verschiedener Energiespeichersysteme.(11)

Eine ressourcengünstige Speichertechnologie basiert auf Natrium/Schwefel Hochtemperaturbatterien. Sie werden bei etwa 300 °C mit flüssigem Natrium und Schwefel betrieben und bieten einen Wirkungsgrad von 80 - 90 % bei passablen Energiedichten von 250 Wh kg⁻¹. Solche Lösungen sind besonders für große Anlagen geeignet, da sich große Tanks rentabler betreiben lassen. Für Privatpersonen oder kleinere Unternehmen sind in den letzten Jahren viele Heimspeichersysteme auf den Markt gebracht worden, um in Gebäuden oder Anlagen mit Photovoltaik- oder Windkraftanlagen eingesetzt zu werden. Hierfür werden überwiegend Lithiumionenbatterien eingesetzt, die durch sinkende Preise und steigenden Leistungsmerkmale für stationäre Anwendungen interessanter geworden sind. Die Speichertechnologie ist es aber auch, die den Markt an mobilen Geräten revolutioniert hat. Die marktdominierenden Lithiumionenbatterien werden in nahezu jedem elektrischen Gerät verwendet und finden derzeit, neben der stationären Speicherung, in der Elektromobilität eine neue Herausforderung, die es zu bewältigen gilt. Sie bieten

sehr große volumetrische Energiedichten ($400 - 450 \text{ WhL}^{-1}$) und haben bei Zellspannungen von etwa $3,6 \text{ V}$ hohe Wirkungsgrade von $> 95 \%$ im System. Zusätzlich ist die Selbstentladung sehr gering ($< 1 \%$ pro Monat) und die Ansprechzeit ist im Sekundenbereich. Bereits heute werden modulare Speicher im Heim- oder Großanlagenbereich betrieben, bei denen defekte Batteriemodule einfach ausgetauscht werden können. Die derzeitigen Kosten pro installierter kWh liegen bei etwa $200 - 250 \text{ €/kWh}$.(12)

Tabelle 1.1: Auflistung verschiedener Batterietypen mit charakteristischen Parametern.(9, 12, 13, 14)

	Zellspannung [V]	Wirkungsgrad [%]	Energiedichte [Wh kg ⁻¹]	Einsatz
Redox-Flow-Batterie	1,4 - 2,2	70	15 - 80	stationär
Natrium-/Schwefel-Hochtemperaturbatterie	1,4 - 1,85	80 - 90	120 - 250	stationär
Lithiumionenbatterien				
... mit LiCoO ₂	3,6	> 95	95 - 265	mobil/stationär
... mit LiMnO ₂	3,7 - 3,8			
... mit NMC	3,6 - 3,85			
... mit LiFePO ₄	3,3			
Bleiakkumulator	2,1	80	≈ 300	mobil/stationär
Nickel/Cadmium-Batterie	1,2	70 - 90	50 - 70	mobil

Auf dem Elektromobilitätsmarkt wurden bis Ende 2015 weltweit bereits mehr als 1,3 Mio. Hybrid- (*hybrid electric vehicle*, HEV) oder vollelektrische Autos (*battery electric vehicle*, BEV) verkauft. Der Markt an Pedelecs ist bereits deutlich größer, aber beschränkt sich bis jetzt überwiegend auf Europa und China. Innerhalb von Europa wurden bis Ende 2015 mehr als 3 Mio. E-Bikes verkauft und im Land des Marktführers, China, wurden mehr als 100 Mio. E-Bikes auf den Markt gebracht.

Die LIB lösen mehr und mehr Bleibatterien ab, diese sind relativ preiswert, leistungsstark (bis 300 W kg^{-1}) und haben einen moderaten Lade-Entlade-Wirkungsgrad ($\approx 80 \%$). Die mäßige Selbstentladungsrate ($2 - 5 \%$ im Monat) und begrenzte Energiedichte (75 Wh L^{-1}) beschränken ihren Anwendungsbereich jedoch für mobile Anwendungen, z.B. als Starterbatterie. (9, 13, 14)

Wenn langfristig Energie gespeichert werden soll, um z.B. saisonale Unterschiede zu überbrücken, oder im Notfall als Back-up eingesetzt zu werden, sind nur wenige Technologien geeignet. In Deutschland und Skandinavien gibt es einige Pumpspeicherkraftwerke, andernorts muss die Energie chemisch gebunden, als Gas, gespeichert werden. Es gibt erste Pilotprojekte dieser Speichertechnologien: Unter dem Namen Power-to-Gas wird Wasserhydrolyse zur Spaltung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff eingesetzt. Der erzeugte Wasserstoff wird unter Druck oder verflüssigt gelagert. Alternativ kann er als Ausgangsstoff zur Synthese von Methan eingesetzt werden. Die Umsetzung von Wasserstoff mit CO_2 zu Methan (mit 75 - 99 % Hauptkomponente von Erdgas) könnte in großem Maßstab die CO_2 -Bilanz reduzieren. Gerade in Deutschland gibt es große Erdgasspeicherkapazitäten. In Kombination mit Brennstoffzelltechnologie könnte mit einem hohen Wirkungsgrad das Gas zurück in Strom umgewandelt werden.(9, 10)

Die treibenden Faktoren in der stationären Speicherung sind Sicherheit, Lebensdauer und der Preis pro kWh, dazu kommt bei der Elektromobilität zusätzlich eine hohe Energie- und Leistungsdichte. Um heutige und zukünftige Anforderungen an Lithiumionenbatterien zu erfüllen sowie neue Anwendungsgebiete zu ermöglichen, wird die Entwicklung neuer Technologien benötigt. Durch die Kombination von Hochvolt-Kathodenmaterialien und metallischen Lithiumanoden könnten die Forderungen nach höherer Energie- und Leistungsdichte erfüllt werden. Festkörperelektrolyte rücken weiter in den Fokus der Entwicklung, da sich derzeitige Polymer- und Flüssigelektrolyte bei den Spannungen zersetzen würden.(9, 10)

Das Konzept der Nutzung keramischer statt herkömmlicher, organischer Flüssigelektrolyte erweitert das Einsatzspektrum von LIB auf z.B. Hochtemperaturanwendungen und erhöht die intrinsische Sicherheit bei konventionellen Niedertemperaturanwendungen. In der Forschung sind oxidkeramische Lithiumionen- Festkörperelektrolyte von Interesse (vgl. 2.2), da sie eine hohe mechanische, chemische und elektrochemische Stabilität aufweisen. Lithiumlanthanzirkonat ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO) ist ein solcher, in einer Granat-Struktur kristallisierender, Festkörperelektrolyt mit der höchsten ionischen Leitfähigkeit in der Oxid-Klasse ($\approx 0,1 \text{ mS cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur) und einem elektrochemischen Stabilitätsfenster gegen Li/Li^+ bis etwa 6 V. Durch Substituierung von mehrwertigen, sogenannten supervalenten, Kationen soll es möglich sein die Materialeigenschaften wie z.B. die ionische Leitfähigkeit zu verbessern.(15, 16)

Ohne eine neue Energiespeicherlösung wird es nicht möglich sein, den Anteil erneuerbare Energien in der Energieerzeugung deutlich zu erhöhen und die globale Schadstoffemission durch Verbrennung fossiler Brennstoffe zu reduzieren. Daraus erfolgt die Notwendigkeit, die Entwicklung der Festkörperbatterietechnologie weiter voranzutreiben. Dies erfordert die Erforschung von LLZO, um diesen als Festkörperelektrolyten besser zu verstehen und in naher Zukunft sowohl für stationäre als auch mobile Speicher einsetzen zu können. LLZO ist hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften aussichtsreich, das Prozessieren von dünnen Elektrolytschichten ist jedoch noch eine große Herausforderung.(13)

In dieser Arbeit steht der pulvertechnologische Ansatz, insbesondere die Pulversynthese, im Fokus. Das bedeutet, dass der LLZO Festkörperelektrolyt, durch gezieltes Einbringen von Dotierungselementen, in seiner Zusammensetzung und Morphologie optimiert wird. Dabei werden Festkörperreaktion und Sprühpyrolyse als Synthesemethoden verglichen. Die Kontamination beim „Processing“ durch Reaktionsgefäße und Sintersubstrate soll ausgeschlossen werden, um die Substitution von Metallkationen, wie Aluminium, Yttrium oder Tantal, in die LLZO-Struktur im Zusammenhang mit deren Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit untersuchen zu können. Dies ist nur möglich, wenn die Phasen und die Kristallstruktur bestimmt werden können.

Die Kooperation mit dem Oak Ridge National Laboratory ermöglichte mehrere Forschungsaufenthalte zur Durchführung von Neutronenbeugungs-Experimenten, die komplementär zur Röntgendiffraktometrie nicht nur der Strukturaufklärung dienen, sondern auch ein tieferes Verständnis der Lithiumdiffusion im LLZO-Kristallgitter ermöglichen. Dies ist ein wichtiger Schritt, um Festkörperelektrolyte an die Anwendung angepasst zu synthetisieren.

LLZO-Festkörperelektrolyte sollen als dünne Funktionsschicht für neue leistungsfähige Speicherkonzepte wie Festkörper-, Li-Luft-, oder Li-S-Batterien, eingesetzt werden, weswegen ein freitragender Elektrolyt über Foliengießen hergestellt werden soll. Auf eine solche Anwendung hinarbeitend, umfasst diese Arbeit auch die Entwicklung eines geeigneten Schlickers, sowie kontaminations- und verzugsfreies Sintern.

2. Theorie und Grundlagen

2.1. Kenngrößen von Batteriezellen

Die Kapazität Q gibt die Menge an elektrischer Ladung q in Amperestunden Ah an, die bei einer bestimmten Stromstärke (in Ampere) von der Batterie über eine bestimmte Zeit (in Stunden) geliefert wird. Nach Gleichung (2.1) wird sie als Integral der Stromstärke über die Zeit oder als Produkt der Anzahl aller Ladungsträger n_i , mit zugehöriger Ladungszahl z_i und der Faradaykonstante F berechnet.

$$Q = \int I dt = n_i z_i F \quad (2.1)$$

Die Spannung wiederum hängt nach dem Ohm'schen Gesetz (2.2) proportional von der Stromstärke I und dem gesamten Widerstand R der Batterie, inklusive Verbraucher, aber auch der Potentialdifferenz von Anode und Kathode ab.

$$U = R \cdot I \quad (2.2)$$

Die mittlere Spannung, die eine Batterie über einen Entladezyklus hält, wird Nennspannung genannt und bleibt zeitlich konstant. Damit ist eine Batterie, im Gegensatz zu einem Generator, eine Gleichspannungsquelle. Die Spannung die eine Batterie im effektiv geladenen und entladenen Zustand hält, wird Lade- (U_{Geladen}) und Entladeschlussspannung (U_{Entladen}) genannt. Im Beispiel Lithiumkobaltoxidbatterie sind das $U_{\text{Geladen}} = 4,3 \text{ V}$ und $U_{\text{Entladen}} = 2,7 \text{ V}$. Die Nennspannung beträgt etwa $3,6 \text{ V}$. (17) Aktuelle Ladegeräte messen die Spannung in der Batterie und beenden den Ladezyklus bei Erreichen der Ladeschlussspannung. Gleichung 2.3 definiert die sogenannte C-Rate, die die spezifische Stromstärke bezeichnet, mit der die Zelle üblicherweise maximal ge- oder entladen wird. Sie ist der Lade- bzw. Entladestrom I_{max} , der in einer Stunde aufgenommen oder abgegeben wird, und wird in dem Vielfachen von 1C oder in h^{-1} angegeben. Ein Ladestrom $I_{\text{Laden}} = 1 \text{ A}$, bei einer Batterie mit der Kapazität $Q = 1 \text{ Ah}$, stellt eine C-Rate von 1C oder 1 h^{-1} dar. Wird für die gleiche Batterie ein geringerer Entladestrom von $I_{\text{Entladen}} = 200 \text{ mA}$ gewählt, ergibt sich eine C-Rate von $1/5\text{C}$ oder 5 h^{-1} .

$$C_{Rate} = \frac{I_{Ent-Laden}}{Q} \quad (2.3)$$

Damit eine sekundäre Batterie möglichst oft ge- und entladen werden kann, also eine möglichst hohe Zyklenzahl aufweist, wird sie in der Regel nicht von der maximalen Kapazität (=100 %) bis zur vollständigen Entladung (= 0 %) betrieben. Dies schont die Zellmaterialien und beugt einer schnellen Degradation der Batterie vor. Üblicherweise werden Sekundärbatterien nur bis zu einem Ladezustand von 80 - 90 % der Gesamtkapazität Q_{max} aufgeladen und bis zu einem Ladezustand von 10 - 20 % von Q_{max} entladen. Der effektiv genutzte Anteil der Gesamtkapazität wird Zyklentiefe genannt und in Prozent angegeben. Wenn im Laufe der Betriebsdauer die aktuelle Gesamtkapazität $Q_{max,t}$ nur noch einen Bruchteil der Gesamtkapazität zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme $Q_{max,0}$ erreicht, z.B. $Q_{max,t} = 80 \%$ (70 – 80 % sind üblich), ist das Lebensende der Zelle erreicht. Die kalendarische Lebensdauer ist als Lagerzeit t_{kal} bis zum Lebensende und die zyklische Lebensdauer als die Anzahl der gefahrenen Zyklen bis zum Lebensende N_{Zykl} definiert.

Das Streben der Batterieforschung ist es, mehr Energie auf weniger Raum oder mit weniger Gewicht zu speichern. Die von einer Batterie verrichtete Arbeit, die enthaltene Energie, kann über das Integral von Spannung und Kapazität (Gleichung 2.4) zwischen zwei Spannungszuständen, z.B. Lade- und Entladeschlussspannung, berechnet werden. Vereinfacht lässt sich die Energie aber auch als Produkt der Nennspannung und der Kapazität darstellen. Ihre Einheit ist die Wattstunde Wh ($V \cdot Ah = Wh$).

$$E = \int_{U_1}^{U_2} Q \, dU \approx Q \times U \quad (2.4)$$

Die massenspezifische Energie wird auch gravimetrische Energiedichte in $Wh \cdot kg^{-1}$ genannt und die volumenspezifische Energie analog volumetrische Energiedichte mit der Einheit $Wh \, L^{-1}$. Sie gehören neben dem Preis zu den wichtigsten Kenngrößen einer Batteriezelle. Die Leistung einer Batterie ist das Produkt der Stromstärke und der Spannung (Gleichung 2.5) und wird in Watt W angegeben. Es werden eine mittlere Nennleistung P für die ganze Zyklientiefe und eine maximale oder Peakleistung P_{Peak} , die nur für eine kurze Zeit gehalten werden kann, unterschieden.

$$P = I \times U \quad (2.5)$$

2.2. Lithium- und Lithiumionenbatterien

Die grundlegende Entdeckung für die elektrische Batterie wurde von Luigi Galvani im späten 18. Jahrhundert gemacht, als er beobachtete, dass Kupfer und Eisen unter Berührung eine elektrische Wirkung erzeugen, wenn sie, wie in diesem Fall durch einen Froschschenkel, elektrisch kontaktiert werden. Er entdeckte die galvanische Zelle, eine Gleichspannungsquelle als Energiespeicher, die aus zwei Elektroden und einem Elektrolyten besteht und chemische in elektrische Energie umwandelt. Dies führte wenige Jahre später zu der Messung der elektrochemischen Spannungsreihe durch Volta und Pfaff, die eine Auflistung von Redoxpotentialen verschiedener unedler und edler Metalle ist.(9) Dabei ist das Redoxpotential der Metallionen das Maß der Aufnahmebereitschaft von Elektronen und erlaubt die Berechnung der Spannung, die maximal von einer galvanischen Zelle geliefert werden kann. Seitdem wurde geforscht, wie die elektrische Energie gespeichert und genutzt werden kann. Mehrere galvanische Zellen, seriell oder parallel zusammengeschaltet, werden Batterie genannt. Als eine der ersten Batterien gilt die Voltasche Säule, die aus mehreren durch einen Elektrolyten getrennten Kupfer- und Zinkplättchen (einzelnen galvanischen Zellen) besteht, welche in Reihe geschaltet werden. Dadurch konnten erstmals elektrische Lichtquellen, wie Bogenlampen, betrieben werden. Es werden nicht wieder aufladbare Primärzellen von wieder aufladbaren Sekundärzellen unterschieden.(9)

Lithium ist das negativste Element der elektrochemischen Spannungsreihe; es hat ein Standardpotential gegenüber einer Wasserstoffhalbzelle von $E^0 = -3,045 \text{ V}$ und wird deswegen als ein ideales negatives Elektrodenmaterial angesehen, welches Batterien mit hoher Energie und Leistung ermöglicht. Dazu ist es mit einer Dichte von $0,534 \text{ g cm}^{-3}$ bei 20°C das leichteste aller festen Elemente und ein silberweißes Metall. Natürlich kommt es in zwei stabilen Isotopen ^6Li (Atomzahlanteil 7,42 %) und ^7Li (92,58 %) vor.(18) Als Alkalimetall reagiert es mit Wasser, auch bereits an Luft mit der Luftfeuchtigkeit. Aus diesem Grund basieren Lithium enthaltende Batterien auf aprotischen, das heißt nicht Protonen (H^+) dissoziierenden, Lösungsmittelsystemen oder Festelektrolyten. Ihr Vorteil gegenüber auf wässrigen Systemen basierenden Batterien, wie z.B: Alkali-Mangan-Zellen, sind eine höhere Spannung, Energiedichte und spezifische Energie, die später noch genauer definiert werden.(9, 18, 19) Im Folgenden werden am Beispiel der Lithiumionenbatterie die wesentlichen Grundlagen der Batterietechnik eingeführt.

2.2.1. Funktionsprinzip: Primäre und sekundäre LIB

Wie zuvor bereits erwähnt, werden primäre Batterien von sekundären Batterien unterschieden: Primäre können nur einmal genutzt werden, sekundäre können durch einen angelegten Strom wieder aufgeladen werden und werden auch Akkumulator genannt. Manche verwenden als negative Elektrode metallisches Lithium und werden Lithiumbatterien genannt, andere, besonders sekundäre Batterien, nutzen in eine Matrix, z.B. Graphit, eingebettete, sogenannte interkalierte Lithiumionen, weswegen sie Lithiumionenbatterien (LIB) genannt werden.

Eine Batterie besteht aus einer negativen Elektrode, auch Anode genannt, und einer positiven Elektrode, auch Kathode genannt, die über den Elektrolyten verbunden sind. Durch eine chemische Reduktions-Oxidations-Reaktion, auch Redoxreaktion, werden von der Anode Elektronen abgegeben (Oxidation) und von der Kathode wiederaufgenommen (Reduktion). Dabei ändern sich Struktur, Eigenschaften und chemische Zusammensetzung der Materialien. Im Gegensatz zu einer Sekundärbatterie kann bei einer solchen Zelle kein externer Strom angelegt werden, um die Reaktion wieder umzukehren. Sie ist irreversibel. Durch die räumliche Trennung beider Elektroden durch einen ionenleitenden, aber elektrisch isolierenden Elektrolyten, findet der Elektronenaustausch quasi nur beim Anlegen eines Verbrauchers statt, der den Stromkreis schließt. Die elektrische Isolation ist nicht absolut, weswegen die Zelle sich durch Elektronenfluss durch den Elektrolyten sehr langsam selbst entlädt. Das Prinzip der Primärbatterie wird in Abbildung 2.1 anhand einer Lithiumiodbatterie erklärt, welche wegen ihrer sehr geringen Selbstentladung und Kurzschlussicherheit in Herzschrittmachern ihre Anwendung findet. Wird der Stromkreis geschlossen, oxidiert die Li-Anode, d.h. es bilden sich Li^+ -Ionen und Elektronen. Die Elektronen fließen über den Stromableiter, durch den Verbraucher, zur Kathode und reduzieren I_2 zu I^- -Ionen. Währenddessen diffundieren die Li^+ -Ionen durch den LiI_2 -Elektrolyten und reagieren an der Iodkathode mit den Iod-Ionen zu LiI_2 . Dabei wächst die Elektrolytschicht irreversibel auf Kosten der Iodkathode. Wenn Anode und Kathode vollständig miteinander reagiert haben, ist die Zelle verbraucht. In einer realen Zelle wird Iod in Poly-2-Vinylpyridin (P2VP) eingebettet als Kathode verwendet. Die Lithiumiodbatterie hat eine typische Leerlaufspannung von 2,8 V.(19, 20)

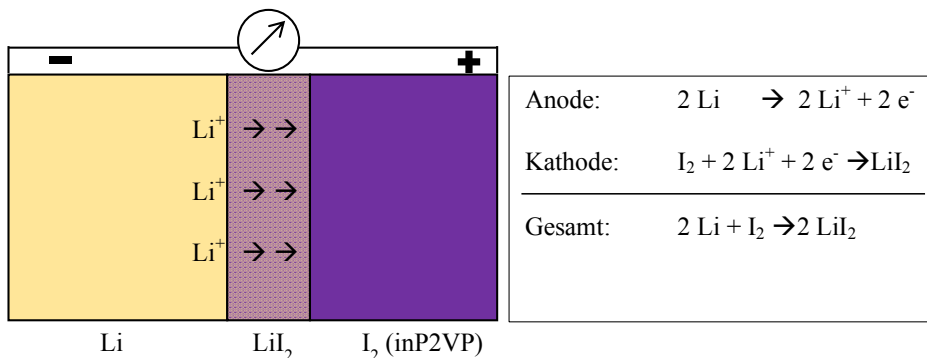


Abbildung 2.1: (Links) Schematischer Aufbau einer Lithiumiodbatterie. (Rechts) Reaktionsablauf in den Elektroden der Batterie und Gesamtgleichung.

Die Funktionsweise sekundärer Lithium- und Lithiumionenbatterien kann anhand einer der ersten kommerziellen Lithiumionenbatterien, der Lithiumkobaltoxidbatterie, die in Abbildung 2.2 gezeigt wird, grundlegend beschrieben werden. Die Lithiumkobaltoxidbatterie besteht, wie die meisten Lithiumionenbatterien, aus einer negativen Elektrode aus Lithium, das in Graphit interkaliert ist (Li_xC_n). Als positive Elektrode wird Lithiumkobaltoxid (LiCoO_2 , LCO) verwendet. Der Elektrolyt ist ein Lithiumsalz, wie z.B. Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), das in einem elektrisch isolierenden aprotischen, organischen Lösungsmittel, wie in diesem Beispiel eine Mischung aus Ethylencarbonat (EC) und Diethylcarbonat (DC), gelöst ist. Zusätzlich werden die Elektroden von einem mikroporösen Separator, meistens aus Kunststoff, wie z.B. Polyethylen (PE) oder Polyvinylchlorid (PVC), oder Glasfaservlies räumlich bzw. mechanisch und damit sicher elektrisch getrennt. (21, 22)

Oft werden die negative Elektrode, wie bei der Primärbatterie, Anode und die positive Elektrode Kathode genannt. Dies trifft aber nur bei der Redoxreaktion des Entladevorgangs zu, beim Ladevorgang kehren sich die oxidierende (Anode) und reduzierte Seite (Kathode) um, nicht aber die positive und negative Polung.

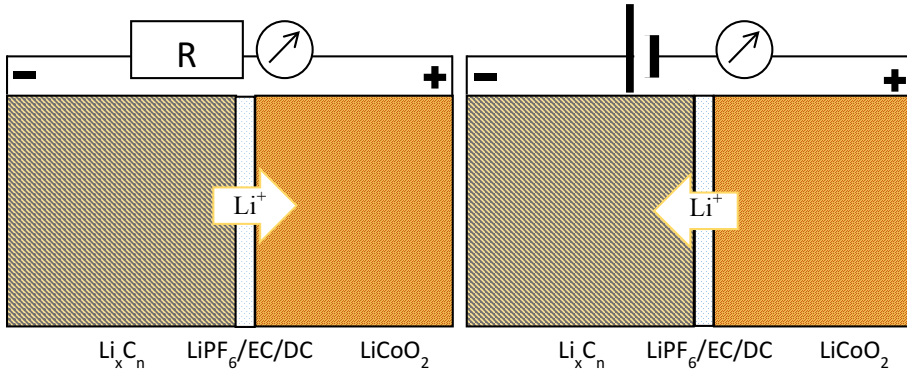
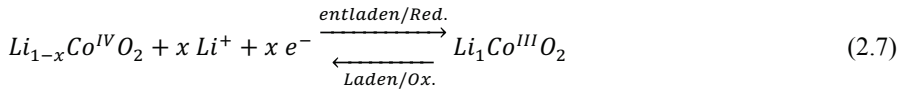


Abbildung 2.2: Schema einer sekundären Li-Ionen-Batterie am Beispiel einer Lithiumkobaaloxid-batterie. Interkalationsanode Li_xC_n (grau), wird durch einen PE-Separator (weiß), von der LiCoO_2 -Kathode (orange) elektrisch getrennt. Als Elektrolyt (hellblau) sorgt LiPF_6 in einem EC/DC-Lösungsmittelgemisch für den Ionenfluss zwischen den Elektroden. (Links) Entladevorgang, Verbraucher angeschlossen. (Rechts) Ladevorgang, eine externe Stromquelle ist angeschlossen.

Beim Entladevorgang (Abbildung 2.2, links) wird, wenn als Verbraucher ein ohmscher Widerstand $R(\Omega)$ in den Stromkreis geschaltet ist, an der negativen Elektrode Lithium von $\text{Li}_x\text{C}_n \rightarrow x \text{Li}^+ + \text{C}_n$ oxidiert und an der positiven Elektrode das Kobalt auf dem B-Platz von $\text{Li}_{1-x}\text{Co}^{\text{IV}}\text{O}_2 \rightarrow \text{LiCo}^{\text{III}}\text{O}_2$ reduziert. Die vollständigen Redoxgleichungen sind in den Gleichungen 2.6 und 2.7 gezeigt. Die Li^+ -Ionen werden dabei durch den Elektrolyten zur positiven Elektrode transportiert und in dessen Gitterstruktur eingebaut. Die Diffusion der Ionen in die Gitterstruktur wird Insertion genannt. Ausgleichend müssen wegen der Ladungsneutralität Elektronen aus der negativen zur positiven Elektrode gelangen. Da der Elektrolyt gegenüber Elektronen isolierend ist, muss der Strom über Stromableiter fließen. Dort kann dieser durch den Verbraucher abgegriffen und genutzt werden. Die Batterie ist entladen, sobald in das Kathodenmaterial keine weiteren Lithiumionen eingebaut werden können, es also vollständig lithiiert ist. Im Wiederaufladevorgang (Abbildung 2.2, rechts) wird ein externer Strom angelegt, die Redoxreaktion kehrt sich um und die Lithiumionen interkalieren wieder zurück zwischen die Graphitschichten, während das Kobalt in LCO wieder von $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{IV}}$ oxidiert wird. Das elektrochemische Potential zwischen den Elektroden wird wieder aufgebaut.





2.2.2. Stand der Technik

Seit im Jahre 1991 von Sony die erste kommerzielle Lithiumkobaltoxidbatterie auf den Markt gebracht wurde, hat sich der Bedarf an mobilen Energiespeichern vervielfacht. Durch den, im Gegensatz zu NiCd-Zellen, vernachlässigbar klein gewordenen Memory-Effekt, einen Kapazitätsverlust durch häufige Teilentladung, entwickelte sich der Verbrauch überwiegend in Richtung Lithiumionenbatterien (Vergleich verschiedener Batterietypen in Tabelle 1.1). In nahezu jedem mobilen Gerät, in Elektrofahrrädern und sogar in Hybrid- oder vollelektrifizierten Autos (xEVs) werden LIB verbaut. Heutige Lithiumionenbatterien liefern 3,6 - 3,8 V Nennspannung und erreichen gravimetrische Energiedichten von 220 Wh kg⁻¹ im System verbaut sowie volumetrische Energiedichten von 450 Wh L⁻¹. Durch die Implementierung von Polymeren an Stelle von Flüssigelektrolyten in LIB, sind diese sicherer und in weiteren Temperaturbereichen als Flüssigelektrolyte anwendbar. Die gravimetrische Energiedichte ist bei Polymerbatterien mit 250 Wh kg⁻¹ um mehr als 10 % höher als bei den konventionellen LIB, die volumetrische Energiedichte beträgt jedoch nur 400 Wh L⁻¹. Die erst vor kurzem kommerziell erhältlichen Dünnschichtbatterien von Firmen wie Infinite Power Solutions erreichen auf Zellebene höhere Nennspannungen von 4,1 V, und das bei ähnlichen gravimetrischen Energiedichten wie bei Polymerbatterien. Sie werden wegen ihrer geringen Größe und Kapazität überwiegend in der Mikrosystemtechnik eingesetzt.(9)

Mit neuen Anwendungen, wie EVs, wachsen auch die Anforderungen an moderne Lithiumionenbatterien. Sie müssen kompakt und leicht sein und sollen auch ohne schwere Metallgehäuse sicher sein. Der Anteil giftiger Metalle soll gesenkt und diese sollen nach Möglichkeit recycelt werden. Da die Akkumulatoren in nahezu jedem mobilen Gerät oder auch privaten stationären Speichern zu finden sind, müssen sie in verschiedenen Größen und Ausführungen verfügbar sein. In Bezug auf stationäre Energiespeicher und EVs sollen sie möglichst langlebig (> 90.000 Zyklen) sein und eine geringe jährliche Selbstentladung < 1 % aufweisen. Die Leistungsdichte sollte sehr hoch sein und hohe Entladespannungen erreicht werden.

2.3. Festkörperelektrolyte für Lithiumionenbatterien (LIB)

Die LIB der ersten und zweiten Generation sind noch recht teuer und werfen Sicherheitsfragen auf. Wünschenswert für mobile Anwendungen wie Smartphones und Elektroautos ist eine erhöhte Sicherheit in Bezug auf Überladung und Kurzschlüsse von Batterien. Um den steigenden Energiebedarf der Gesellschaft gerecht zu werden, kommen neue Graphitanoden mit 4 V Kathodenmaterialien, wie NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$), auf den Markt. Die Forschung versucht noch höhere Zellspannung durch 5 V Hochvolt-Kathodenmaterialien zu erreichen. Die derzeitigen Polymer- und Flüssigelektrolyte würden sich bei den Spannungen zersetzen, weswegen sich ionische Flüssigkeiten und im Besonderen Festkörperelektrolyte im Fokus der Entwicklung befinden. Auf der Anodenseite sollen neue Si-Interkalations- oder metallische Lithiumanoden verwendet werden. Starke Volumenexpansion und Dendritenwachstum sind jedoch nur zwei von vielen Fragestellungen die noch zu lösen sind.

Festkörperelektrolyte (engl. *solid state electrolyte*; SSE) sind chemische Verbindungen, welche in ihrem festen Zustand zulassen, dass sich bestimmte Arten von Ionen gut durch ihre Matrix hindurchbewegen können. Die Bewegung von Ionen ist nur möglich, wenn freie Bewegungsbahnen, im Allgemeinen Leerstellen oder Zwischengitterplätze, in der Festkörpermatrix vorhanden sind. Es wird zwischen der Lochleitung und der Leitung durch Zwischengittersprünge unterschieden. Für jede Art der Ionenleitung ist eine Aktivierungsenergie notwendig.(21)

Festkörperelektrolyte haben meist eine etwas geringere Ionenleitfähigkeit als herkömmliche Flüssigelektrolyte, wie auch in Abbildung 2.3 zu erkennen ist, und sind wie alle Elektrolyte nicht elektrisch leitfähig, sondern Isolatoren. Gerade in der Anwendung für Festkörperbatterien ist eine vernachlässigbare elektrische Leitfähigkeit zusammen mit einer hohen Ionenleitfähigkeit erwünscht.

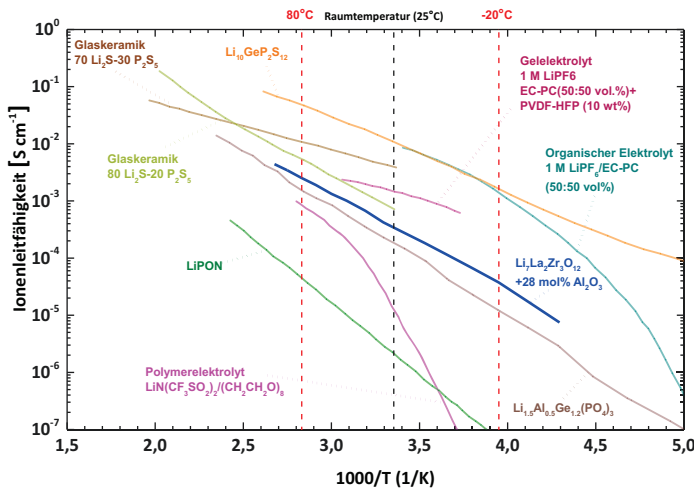


Abbildung 2.3: Auftragung der Li-Ionenleitfähigkeit (S cm^{-1}) über den Temperaturquotienten $1000/T$ (K^{-1}). Es sind verschiedene Elektrolyte vergleichend dargestellt. Die Leitfähigkeit von Flüssig- und Festkörperelektrolyten bei Raumtemperatur ist hervorgehoben. Die Daten stammen von Kamaya et al.(23)

In Bezug auf die Leitfähigkeit und Umweltverträglichkeit, ist ein Festkörperelektrolyt dem flüssigen gegenüber klar im Vorteil. Es kann kein brennbarer, giftiger und umweltschädlicher Flüssigelektrolyt bei Beschädigung der Batterie austreten. Ähnlich wie bei der zuvor vorgestellten primären Lithiumiodbatterie, ersetzt der Festkörperelektrolyt auch den Separator. Bei einer Beschädigung brechen und verformen sich möglicherweise Zellen, aber die Wahrscheinlichkeit, dass Anode und Kathode sich dann berühren und ein Kurzschluss entsteht, ist deutlich geringer als bei Flüssigelektrolyten. Parallel dazu minimiert der hohe elektrische Widerstand die Selbstentladungsrate und verhindert interne Kurzschlüsse. Die Festigkeit von Festkörperelektrolyten kann nachteilig sein, da starre Keramiken nicht so flexibel wie flüssige oder polymere Elektrolyte sind und unter Belastung brechen können, was zu einem Leistungsabfall führt. Neben der Sicherheit sind aber auch weitere Aspekte interessant. Zum einen führen die hohe thermische Stabilität und ein geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient zu einem deutlich breiteren anwendbaren Temperaturbereich als bei Polymer- und Flüssigelektrolyten, die auf Anwendungen im Bereich $-20^\circ\text{C} < T < 80^\circ\text{C}$ beschränkt sind. Zum anderen ist die Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von der Temperatur geringer als bei Flüssigelektrolyten, da kein Lösungsmittel vorhanden ist, das bei zu hohen Temperaturen verdampft und bei niedrigen

kristallisiert. Neben der thermischen Stabilität ist darüber hinaus oft auch die (elektro-) chemische Stabilität erhöht, sodass höhere Leistungsdichten und längere zyklische und kalendarische Lebensdauern erreicht werden. Eine höhere chemische Beständigkeit ermöglicht ein breiteres Spektrum an Anodenmaterialien wie z.B. Lithiummetall, das bereits als ideales Elektrodenmaterial vorgestellt wurde. Die theoretisch maximal mögliche Energiedichte für eine LIB kann nur durch Verwendung einer Lithiummetallanode erreicht werden. An den Elektroden kann sich im Betrieb metallisches Lithium in Form von nadelartigen Dendriten elektrochemisch ablagern. Durch punktuelle Ladungsspitzen an der Grenzfläche kommt es zu Dendritenwachstum. Das Wachstum ist bei Festkörperbatterien und der Verwendung einer Metallanode deutlich geringer als bei herkömmlichen Elektrolyten, aber noch immer ein Problem, das zu vorzeitigem Zellversagen führen kann. Sehr dünne Schichten aus weicheeren leitfähigen Materialien, wie Polymere, können das Dendritenwachstum durch eine gleichmäßigere Ladungsverteilung verlangsamen und auch einen besseren Kontakt der Fest-Fest-Grenzfläche herstellen. Darüber hinaus ist neben der chemischen auch die elektrochemische Stabilität erhöht. Bei niedrigen Spannungen kommt es auf der Anode zu einer geringeren Ausbildung einer ladungshemmenden Fest-Elektrolyt-Grenzfläche (engl. *solid electrolyte interface*, SEI), als es bei der Zersetzung von Flüssigelektrolyten beobachtet wird. Bei LLZO ist die Zersetzung des Elektrolyten vernachlässigbar. Im Gegensatz zu flüssigen Elektrolyten zersetzen sich Festkörperelektrolyte meist erst bei höheren Spannungen. Außer den derzeitigen Kathodenmaterialien, wie Lithiumkobaltoxid (LCO), Lithiummanganoxid (LMO), und Lithiumeisenphosphat (LFP), können dank der elektrochemischen Stabilität auch Hochvoltkathodenmaterialien ($> 5\text{ V}$), wie die Spinelle Lithiumnickelmanganoxid (LNM), Lithiumnickelmanganaluminiumoxid (NMA) oder das Lithiumkobaltphosphat (LCP), verwendet werden.⁽¹³⁾ Gerade die Kombination von Lithiummetallanode und einer Hochvoltkathode verspricht eine sehr hohe volumetrische und gravimetrische Energie- wie auch Leistungsdichte.

Derzeit ist der Preis für Festkörperelektrolyte im Vergleich zu Flüssigelektrolyten noch recht hoch, da die Herstellungsverfahren noch nicht genug erforscht wurden, so dass eine Massenproduktion großer Zellen, wenn kein Durchbruch geschieht, in den nächsten Jahren nicht zu erwarten ist.

Es gibt verschiedene Arten von Festkörperelektrolyten; die gängigsten sind dabei organische Polymerelektrolyte und anorganischen Keramiken. In ihren Eigenschaften, wie

dem Leitungsmechanismus in der LIB, sind die Polymere jedoch den flüssigen Elektrolyten ähnlicher. Sie haben eine niedrigere Ionenleitfähigkeit und sind nicht so hochtemperaturstabil wie Gläser oder Keramiken, meistens sogar noch entflammbar.(13, 24-26) Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit vorwiegend die keramischen und glasartigen Festkörperelektrolyte betrachtet. Nachfolgend werden kurz die einzelnen Gruppen vorgestellt; sie werden nach ihrer grundlegenden elementaren Zusammensetzung als Oxide, Sulfide und Phosphate klassifiziert.(27-31)

2.3.1. Sulfid-basierte Elektrolyte

Sulfid-basierte Elektrolyte können als amorphes, glasartiges Material, als polykristalline Keramiken oder als Glas-Keramik hergestellt werden. Sie haben eine hohe Li-Ionenleitfähigkeit und lassen sich bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 240 – 250 °C herstellen.(22, 32-34) Die höchste bekannte Ionenleitfähigkeit wurde von Kamaya et al. an dem thio-LISICON (engl. *Li superionic conductor*) $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ mit $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 300 K gemessen.(23) Aus Sulfiden lassen sich auch relativ leicht Schichten herstellen. Der größte Nachteil von Sulfiden sind jedoch die hygroskopischen und oxidationsempfindlichen Eigenschaften und der hohe Preis von Germanium als Rohstoff. In der Herstellung muss unter Schutzgas gearbeitet werden, dann sind aber auch kaltgepresste Elektrolytschichten ohne Sinterung zugänglich, da die Sulfide einen geringen Grenzflächenwiderstand haben. Sie sind aber im Gegensatz zu einigen Oxiden reaktiv mit metallischem Lithium und müssen andere Interkalationskathoden verwenden, was die Leistungsdichte einschränkt.(22, 31, 35, 36)

2.3.2. Phosphat-basierte Elektrolyte

Etwas höhere Synthesetemperaturen als bei Sulfiden jedoch niedriger als bei Oxiden (600-850 °C) werden bei phosphatartigen Materialien benötigt. Sie weisen wie die Oxide eine Beständigkeit gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit auf. Wie die Sulfide auch, können phosphatartige Materialien als Glas, als Keramik oder als polykristalline Glas-Keramiken prozessiert werden. Am häufigsten werden LISICON-Verbindungen untersucht.(37-39) Die größte gemessene Leitfähigkeit wurde bei $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ mit

$\sigma_{\text{ION,bulk}} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur von D. Popovici et al. nachgewiesen.(40) Dass die Phosphat-Elektrolyte bei der Verarbeitung nur schwer dichte Materialien bilden ist von Nachteil. Grund dafür ist eine niedrige Zersetzungstemperatur, die nur knapp oberhalb der Synthesetemperatur liegt. Ein weiterer Nachteil ist, dass trotz der hohen Ionenleitfähigkeit des Bulkmaterials, die Korngrenzwiderstände erheblich höher sind.(41-43) Ein sehr erfolgreicher Phosphatfestkörperelektrolyt für Dünnschichtbatterien ist Lithiumphosphoroxynitrid (LIPON). Er wurde vor über einem Jahrzehnt am Oak Ridge National Laboratory (ORNL, USA) entdeckt und seitdem weiterentwickelt.(44, 45) Es ist ein amorpher, glasartiger Ionenleiter, der durch Sputtern (Plasmaabscheidung s. 2.5.1) in einer Stickstoffatmosphäre hergestellt wird. Dabei ist LIPON bei Zellspannungen bis zu 5,5 V gegen Li/Li^+ stabil und weist eine Lithiumionen-Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ION}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur auf. Heutzutage wird LIPON bereits in kommerziellen Dünnschichtbatterien eingesetzt.(46)

2.3.3. Oxidische Elektrolyte - Lithiumlanthanzirkonate ($\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)

Als Oxide werden überwiegend Materialien mit perowskit- oder granat-ähnlichen Strukturen wegen ihres breiten elektrochemischen Fensters verwendet. Der größte Vorteil der Oxide ist, dass sie bereits oxidiert sind und deshalb relativ unempfindlich gegenüber einem Kontakt mit Sauerstoff aus der Luft sind. Zudem sind die Ausgangsstoffe im Vergleich zu Sulfaten und Phosphaten leicht zugänglich und günstig. Neben der etwas niedrigeren Ionenleitfähigkeit als bei Sulfid-basierten Elektrolyten ist die sehr hohe Synthese- und Sintertemperatur der deutlichste Nachteil. Wegen der hohen Temperaturen lässt sich die Lithiumkonzentration im Material nicht ganz so leicht kontrollieren. Geeignete Synthesen und Bestimmungsmethoden des Li-Gehaltes müssen angewendet werden.(47, 48)

Festkörperelektrolyte auf Basis von Perowskiten, wie z.B. Lithiumlanthantitanat ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, die in der ABO_3 Struktur vorliegen, haben eine gute ionische Leitfähigkeit von 10^{-3} Scm^{-1} , doch Titan ist reaktiv mit Lithium, so dass bei Verwendung dieser Elektrolyte derzeit überwiegend Lithiuminterkalationsanoden aus Graphit verwendet werden. Die relativ niedrige Nennspannung einer solchen Zelle von nur 2,4 V ermöglicht keine hohen Kapazitäten.(49-51) Die zuerst entdeckten Oxidverbindungen mit

$A_3B_2[Z_3O_4]_3$ Granatstrukturen, die von acht Sauerstoffen umgebene zwei- und dreiwertige Kationen enthalten, sind $Li_{1+x}La_3M_2O_{12}$ -Systeme, wo verschiedene Metalle M wie Titan, Niob oder Zirkonium als Matrixgeber verwendet werden. Sie weisen mittlere Ionenleitfähigkeiten von $\sigma_{ION} = > 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ auf. (51-58) Die höhere Ionenleitfähigkeit von $\sigma_{ION} = 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ und die (elektro-)chemische Stabilität gegenüber Lithium machen Lithiumlanthanzirkonat (LLZO), einen der Vertreter dieser Klasse, zu einem der geeignetsten Materialien für Festkörperelektrolyte. Deshalb wird LLZO in dieser Arbeit als Festkörperelektrolyt thematisiert. (59)

Lithiumlanthanzirkonat ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$, LLZO) ist eine der vielversprechenden Keramiken aus der Klasse der oxidischen Festkörperelektrolytwerkstoffe. Die hohe Zersetzungsspannung ($\sim 6 \text{ V}$ gegenüber Li/Li^+) und die Übergangszahl nahe 1 sind nur einige der positiven Eigenschaften. (9) Durch die Substitution von Niob oder Tantal auf den Zirkonium Gitterplatz, und durch die Substitution durch Aluminium auf den Lithiumplatz kann eine Lithiumionenleitfähigkeit von $\sigma_{ION} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei Raum- und höherer Temperatur erreicht werden. LLZO tauscht in Kontakt mit H_2O Li^+ durch H^+ auf Kosten der Leitfähigkeit aus, ohne dass sich die Granatstruktur verändert. Eine wasserfreie Verarbeitung ist dadurch nach der Synthese essentiell und ein Prozess in wässrigen Medien ungeeignet.

In Abbildung 2.4 wird eine Festkörperbatterie gezeigt, die Lithiumlanthanzirkonat (LLZO) als keramischen Festkörperelektrolyten aufweist. Mit LLZO kann als negative Elektrode Lithium verwendet werden. Die positive Elektrode ist eine Mischkathode und besteht aus Lithiumkobalddioxid, $LiCoO_2$ (LCO), und dem LLZO Festkörperelektrolyten. Der LLZO-Anteil in der Mischkathode sorgt für die nötige aktive Oberfläche, um das LCO möglichst vollständig als Aktivmaterial nutzen zu können. Die vollständige Ausnutzung des Kathodenmaterials erhöht damit die effektive Kapazität der Batterie.

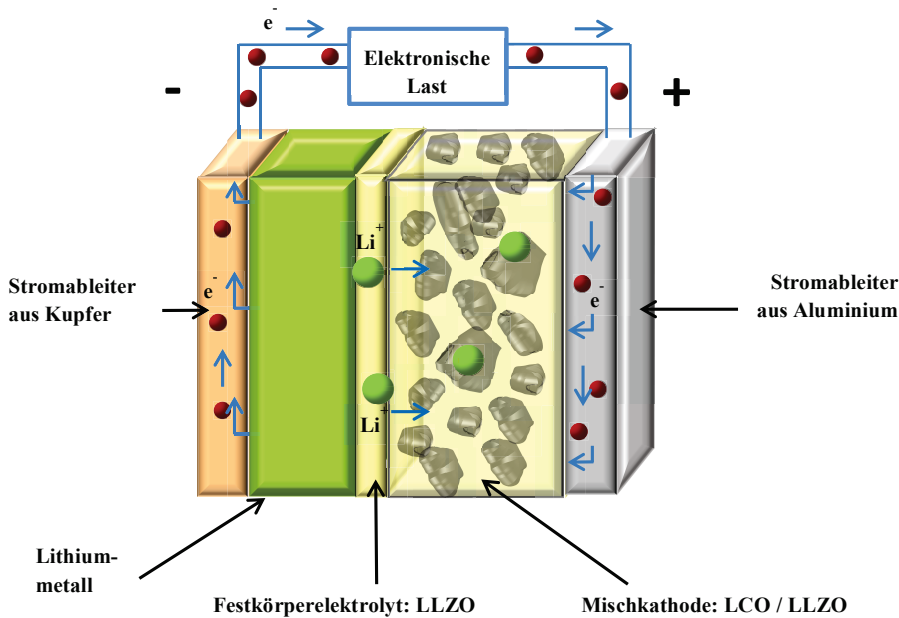


Abbildung 2.4: Modifizierte Abbildung des Aufbaus einer Festkörper-Lithiumionenbatterie unter Verwendung von Lithiumlanthanzirkonat (LLZO) als Festkörperelektrolyt und einer Mischkathode aus Lithiumkobaltoxid (LCO) und LLZO. Elektronen- und Lithiumionenfluss während des Entladevorgangs eingezeichnet. (186)

Kristallstruktur

Bei Raumtemperatur liegt LLZO in tetragonaler Symmetrie, einer verzerrten Untergruppe des kubischen Kristallsystems, vor. LLZO besitzt jedoch auch eine Hochtemperaturmodifikation, bei der eine kubische Symmetrie zu beobachten ist. Abhängig von der Atmosphäre während der Wärmebehandlung, werden Phasenumwandlungen bei ca. 150 °C und 650 °C beobachtet.(60) Die Ionenleitfähigkeit der tetragonalen Modifikation liegt üblicherweise unter der Leitfähigkeit der kubischen LLZO Phase ($\sigma_{\text{ION}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur).(61, 62) Durch die höhere Ionenleitfähigkeit und den daraus entstehenden Nutzen für Festkörperelektrolyte in LIB bedingt, wird in dieser Arbeit nur die kubische Modifikation näher dargestellt. In Abbildung 2.5 ist die Kristallstruktur von kubischem LLZO dargestellt. Dabei sind die Metallpositionen (M) durch Zirkonium (Zr) besetzt. Sie kristallisiert in einer Granatstruktur ($\text{A}^{\text{II}}_3\text{B}^{\text{III}}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) und hat die Kristallraumgruppe $\text{Ia}\bar{3}d$ (Nr. 230). In dieser Kristallgruppe sind die Zirkoniumatome im Zentrum der oktaedrischen ZrO_6 -Einheiten und das Lanthan

in LaO_8 -Dodekaedern angeordnet. Des Weiteren weist die Elementarzelle zwei verschiedene Lithiumpositionen auf, die tetraedrischen Li(1) (Gitterposition $24d$) und die oktaedrischen Li(2) ($48g/96h$) (s. Abb. 2.3).

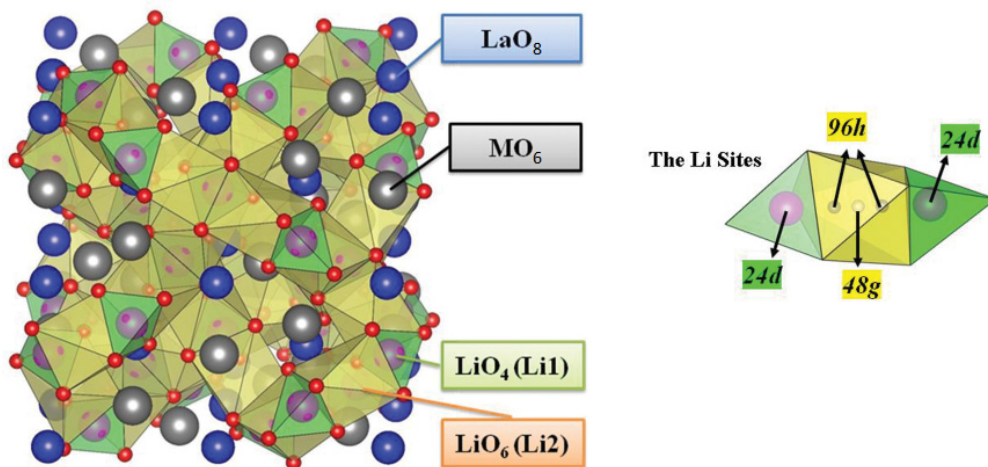


Abbildung 2.5: Granat-ähnliche Kristallstruktur von kubischem $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (bei LLZO: M= Zr). Lithium besetzt bei steigendem Li-Gehalt x zuerst die Tetraederlücken $24d$ Positionen und anschließend die Oktaederlücken $48g/96h$ Positionen.(63)

In verschiedenen Arbeitsgruppen wurde versucht die kubische Hochtemperaturmodifikation durch Einbringen von metallischen Substituenten zu stabilisieren und so die Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur zu steigern. Es konnte gezeigt werden, dass Metalle wie Tantal (61), Yttrium (64) und Aluminium (65) geeignete Substituenten sind. Das Al^{3+} -Ion besetzt dabei Sauerstofftetraederlücken (Gitterposition $24d$) und ersetzt $3\text{Li}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+}$ gemäß seiner Trivalenz.(61) Es wurden bereits viele verschiedene Untersuchungen zu Al-substituiertem LLZO durchgeführt.(61, 65-68) Yttrium und Tantal substituieren auf Zirkoniumstellen des LLZO und ersetzen Zirkonium nach $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Ta}^{5+}$ und $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$. Dabei beeinflussen sie auch den Lithiumgehalt wegen ihrer Oxidationszahl. Die eingebrachten Ionen weisen andere Ionenradien als Lithium und Zirkonium auf, (Li^+ : 90 pm, Zr^{4+} : 86 pm, Al^{3+} : 68 pm, Y^{3+} : 104 pm, Ta^{5+} : 78 pm)(69) die sie ersetzen, so dass sich durch die Substitution auch die Gitterparameter verändern (vgl. Tabelle 4.8). Bisher konnte noch nicht abschließend

festgestellt werden, zu welchen Anteilen die gesteigerte Ionenleitfähigkeit vom veränderten Lithiumgehalt bzw. von den veränderten Gitterparametern abhängt.

2.4. Herstellungsmethoden von keramischen Werkstoffen

Es gibt verschiedene Methoden keramische Festkörperelektrolytpulver herzustellen. Die gängigsten sind Festkörperreaktionen(57, 70, 71), Sol-Gel-Prozesse(68, 72-74) und die Sol-Gel-ähnlichen Pechini-Ansätze(66, 75). Ein im Bereich der Li-Keramiken neuerer Ansatz ist das mechanische Legieren.(76, 77) In den folgenden Absätzen werden die verschiedenen Synthesemethoden näher beschrieben.

2.4.1. Festkörperreaktionen

Festkörperreaktionen gehören zu den am häufigsten verwendeten Methoden für die Herstellung von polykristallinen Festkörpern. Dabei ist eines der zentralen Probleme, dass Atome oder Ionen in der Regel geringe Diffusionsraten in Festkörpern aufweisen. Zunächst müssen diese durch ihren Ausgangsstoff diffundieren, um dann an der Oberfläche des Reaktionspartners zu reagieren. Anschließend müssen sich alle Atome in der neuen Struktur ordnen. Ob sich dann aus einer bestimmten Zusammensetzung die gewünschte Verbindung ausbildet, ist schwer vorherzusagen, da sich manchmal thermodynamisch stabile Strukturen bevorzugt bilden und manchmal die kinetisch schneller gebildeten Reaktionsprodukte, als neue Struktur, durchsetzen. Die Ausgangsstoffe haben einen typischen Atomdurchmesser von 200 pm, aber in der Regel einen vielfach größeren Korndurchmesser von 10 µm. Da bei Raumtemperatur die Diffusionsraten der Ausgangsstoffe für eine rasche Homogenisierung zu niedrig sind und diese nicht in geeigneten Zeitabständen miteinander reagieren, werden die Ausgangspulvermischungen wärmebehandelt. Das bedeutet, dass sie bei hohen Temperaturen, aber noch unterhalb der Schmelztemperatur, bei Oxiden oft zwischen 700 °C und 1500 °C, in passenden Reaktionsbehältern wärmebehandelt werden. Beeinflussende Syntheseparameter neben der Temperatur sind weitere Reaktionsbedingungen wie z.B. Druck, aber auch die spezifische Oberfläche und die Reaktivität der Edukte. Die thermodynamische freie Energie ist ebenfalls relevant, denn es bildet sich bei konstanter Temperatur stets die Verbindung mit

der geringsten freien Energie im Gleichgewichtszustand. Entscheidend ist auch die Auswahl der Reaktionsgefäße, wie z.B. Tiegel und Abdeckplatten. Es macht einen Unterschied, ob mit einem offenen oder geschlossenen System gearbeitet wird. Es sollte darauf geachtet werden, dass das Reaktionsgefäß aus einem Material besteht, welches mit den Ausgangsmaterialien chemisch nicht reagiert. Oft werden Aluminiumoxid-, Zirkoniumoxid-, oder auch Edelmetalltiegel aus Gold oder Platin verwendet. Die Reaktionsbehälter müssen trocken, sauber und ohne Verunreinigungen durch andere Elemente sein. Bei den Fest-Fest-Reaktionen werden die Ausgangsstoffe sorgfältig eingewogen, pulverisiert und vermengt, oft durch Mörser oder Kugelfallmühlen. Feingemahlene Ausgangsstoffe werden bevorzugt, da die höhere spezifische Oberfläche der Partikel, aufgrund der kürzeren Diffusionswege in die Partikel, zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit führt. Meistens werden getrocknete, hoch reine Chemikalien verwendet, da schon kleine Verunreinigungen und Wasser erheblichen Einfluss auf die Reaktion haben können. Die hohen Temperaturen sind notwendig, da bei der Reaktion der Edukte oft beträchtliche Umstrukturierungen der Atompositionen stattfinden. Wenn die thermische Energie hinreichend ist, können die Ionen ihre Gitterplätze verlassen und durch die Kristalle diffundieren. Ein Beispiel für eine Festkörperreaktion ist die Spinell-Bildung (Gleichung 2.8). Dabei ändert sich auch die Kristallstruktur, in diesem Beispiel bei ca. 800 °C vom kubischen CaF_2 -Typ (Li_2O) und tetragonalem TiO_2 zum kubischen Spinell-artigen Lithiumtitanoxid (LTO), einem Anodenmaterial in LIB. Reaktionszeiten können je nach Reaktionsbedingungen Stunden bis Tage betragen.(19)



2.4.2. Mechanisches Legieren

Mechanisches Legieren ist ein Verfahren zur Herstellung keramischer Festkörperelektrolytmaterialien. Bei dem Verfahren, das ursprünglich aus der Pulvermetallurgie kommt, werden die Ausgangsstoffe intensiv mechanisch behandelt und bis auf atomare Größe homogenisiert. In einem Attritor oder einer Planetenmühle werden durch die Mahlkugeln so hohe Energien zwischen den aneinandergrenzenden Partikeln der verschiedenen Ausgangsstoffe erzeugt, dass diese sich vereinigen, wiederaufgebrochen werden und sich erneut vereinigen.(78-80)

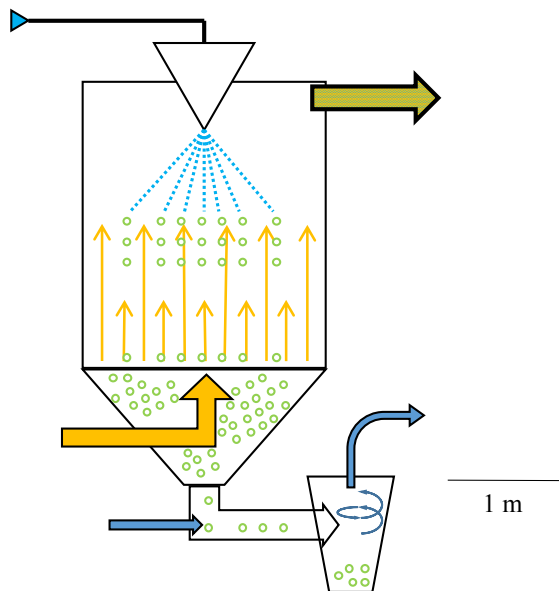
2.4.3. Sol-Gel-Prozess und Pechini-Synthese

Bei einem Sol-Gel-Prozess werden zunächst lösliche Ausgangsstoffe in eine wässrige Lösung, der Sole, überführt, die anschließend bei erhöhten Temperaturen miteinander reagieren und das Gel bilden. Die Hydrolyse und die folgende Kondensation von dabei entstehenden Molekülen sind die Grundreaktionen des Sol-Gel-Prozesses. Nach der Gelbildung wird das Gel getrocknet und zu Pulvern oder Fasern weiterverarbeitet. Der große Unterschied zu Festkörperreaktionen ist, dass in einem flüssigen Medium die Mischung der Ausgangsstoffe wesentlich homogener ist und so die Diffusionsstrecken bei der nachfolgenden Wärmebehandlung deutlich kürzer sind. Entsprechend sind die Reaktionsgeschwindigkeiten deutlich größer als bei Festkörperreaktionen. Da es sich um ein *bottom-up* Verfahren handelt, und die Produkte aus ihren molekularen Bausteinen aufgebaut werden, können Partikel mit Durchmessern im Nanometerbereich hergestellt werden. Aus diesem Grund werden Sol-Gel Prozesse dem Bereich der chemischen Nanotechnologie zugeordnet. (81-83)

Die Pechini-Methode ist eine abgewandelte Form des Sol-Gel-Prozesses. Bei diesem Prozess sind die sogenannten Prekursoren, wegen ihrer Wasserlöslichkeit, oft Nitrats. α -Hydroxykarbonsäuren, wie Zitronensäure, werden hier genutzt, um mit den Metallen Chelatkomplexe zu bilden. Aus den Chelaten bilden sich über Polyesterkondensation Harze. Diese werden dann abschließend kalziniert. (72, 84)

2.4.4. Sprühtrocknung und –Pyrolyse

Die Sprühtrocknung ist ein Konvektionstrocknungsverfahren, bei dem eine Lösung oder eine Suspension getrocknet und ein meist granulatartiges Pulver erhalten wird. In Abbildung 2.6 wird der Prozess veranschaulicht. Die Suspension oder Lösung wird in einen Trocknungstank geleitet und dort meist durch einen Druck- (bei Lösungen) oder Rotationszerstäuber (bei Suspensionen) in einen Sprühnebel überführt. Dabei wird die Gesamtoberfläche der Flüssigkeit durch die Aerosolbildung enorm vergrößert. Der Sprühnebel wird gleich- oder gegenläufig in einen Heißgasstrom gebracht und dort konvektiv in sehr kurzer Zeit zu einem feinen Pulver getrocknet. Dabei bilden sich aus den Tröpfchen durch die rasche Trocknung meist homogene Partikel oder granulare Hohlkugeln. Diese werden am unteren Ende der Sprühtrocknungsanlage aufgefangen, oder



mit dem Prozess der Sprühtrocknung kombiniert. Die in der Lösung vorliegenden gelösten Salze oder metallorganischen Verbindungen werden analog fein vernebelt und in den Heißgasstrom eingeleitet. Der Unterschied ist jedoch, dass durch hohe Temperaturen die eingeleiteten Edukte nicht nur getrocknet, sondern direkt in der Kammer einer thermochemischen Umwandlung zugeführt werden. Als Produkt wird analog zur Sprühtrocknung ein granulares Pulver erhalten. Es handelt sich explizit nicht um eine Verbrennungsreaktion, bei welcher mit Sauerstoff eine exotherme Reaktion unter Abgabe von Wärme und Licht stattfinden würde.(87, 88)

2.5. Prozesstechnische Anwendung von Festkörperelektrolyten

Es gibt unterschiedliche Verfahren, um Lithium- und Lithiumionenbatterien herzustellen; je nach Anwendungsgebiet kann zwischen der Dünnschichtabscheidung und der nasschemischen Route ausgehend von Pulvern gewählt werden.

Ein weiteres Verfahren ist die Dünnschichtabscheidung über die Gasphase, welche im folgenden Kapitel beschrieben wird. Dabei wird das Aktivmaterial entweder in den gasförmigen Zustand überführt und abgeschieden, oder es reagiert direkt auf der Trägeroberfläche.

Die klassische Methode basiert auf dem Herstellungsverfahren von Nickel-Cadmium- und Nickel-Metallhydrid-Zellen. Bei dieser Flüssigbeschichtung werden die Aktivmaterialien als Schlicker direkt auf die Aluminium- oder Kupferstromableiter über Schlitzdüsen- oder Rakel aufgetragen, getrocknet und kalandriert. Dieses Verfahren wird im Abschnitt Folienguss von Funktionsschichten näher beschrieben. (9,13)

2.5.1. Dünnschichtabscheidung für LIB

Wenn sehr kleine oder dünne Batterien z.B. in Sensoren oder Implantaten benötigt werden, können über die Dünnschichtabscheidungsverfahren Funktionsschichten von einigen hundert Nanometern bis in den Mikrometerbereich hergestellt werden. Die gängigsten Verfahren basieren auf dem Prinzip der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapour deposition*, PVD). Der Vorteil von PVD Prozessen ist die Vielfalt in der

Auswahl von Substrat- und Schichtmaterialien, wie z.B. Metalle, Keramiken oder Kunststoffe. Des Weiteren kann ein reaktives Gas in die Beschichtungskammer eingelassen werden, um mit dem verdampften Material zu reagieren und abgeschieden zu werden. LIPON ist ein Beispiel für einen Elektrolyten, der aus Eduktmaterial in einer Stickstoffgasatmosphäre reaktiv abgeschieden wird. Wird die Gasphasenabscheidung für Anoden- und Kathodenmaterialien verwendet, ist darauf zu achten, dass die entsprechenden Materialien nicht direkt reagieren. Ebenso ist auf eine möglichst ebene und partikelfreie Oberfläche, z.B. ohne Staubkörner, zu achten.(88)

Das Sputtern ist ein häufig verwendetes PVD Verfahren, bei dem in der Beschichtungskammer eine Gasentladung gezündet wird. Die Plasma-Ionen, in der Regel Argon, werden auf eine Festkörperkathode (Target) beschleunigt, tragen das Material ab und überführen es in die Gasphase. Wenn ein Substrat in die Nähe des Targets gebracht wird, kondensieren die herausgeschlagenen Atome auf diesem und bilden eine Schicht. Durch Anwendung verschiedener Targets und geeigneter Kammersysteme können nacheinander, bei verschiedenen Temperaturen und Prozessparametern, die Funktionsschichten der Batterie wie Anode, Elektrolyt, Kathode und die Stromsampler abgeschieden werden. Bei geeigneter Prozessführung wird eine hohe Haftfestigkeit und ein guter Kontakt der einzelnen Schichten erreicht, was für die Funktion der Batterie sehr wichtig ist. Nachteilig ist, dass das Sputtern ein komplexes Verfahren ist, bei dem ein stabiles Vakuum erzeugt werden muss, und dass geometrisch komplexere Formen nur schwierig beschichtet werden können. Weiterhin sind die Abscheideraten verglichen mit nasschemischen Prozessen sehr gering.(88)

2.5.2. Folienguss von Funktionsschichten

Der Ursprung des Foliengießens liegt im Schlickergießen, bei dem eine stabile Suspension, der Schlicker, in eine poröse saugfähige Form, wie z.B. Gips, gegossen wird und so das Lösungsmittel abgetrennt wird und sich eine dünne Schicht an der Formwand abscheidet. Dieser Schritt wird mehrfach wiederholt, bis sich der Formkörper, auch Grünling oder Grünkörper, gebildet hat. Die Hauptverfahrensschritte sind bei diesem Prozess die Herstellung des Schlicker, die Formgebung und der anschließende Entzug des Lösungsmittels.(89)

Der Folienguss, oder auch das Foliengießen, ist ein inzwischen in der Industrie etabliertes Verfahren, dass 1947 von Howatt et al. für die Herstellung von dünnen keramischen Kondensatorplatten aus Titanaten entwickelt wurde.(90, 91) Es läuft von den Verfahrensschritten her analog zum Schlickergießen ab. Dabei wird zunächst ein Schlicker hergestellt, der dann auf ein fortlaufendes Fließband gegossen und zu einer dünnen Schicht gerakelt wird, die wiederum getrocknet wird. Durch Verwendung feinjustierter Rakelspalthöhen, einer angepassten Viskosität und geeigneter Vorschubgeschwindigkeiten wurden Schichtdicken von einigen hundert Mikrometern im gesinterten Zustand erreicht. Seitdem wurde das Verfahren auf weitere Materialien und andere Anwendungsgebiete wie z.B. Vielschichtkondensatoren und elektronische Schaltkreise übertragen, da es sich um ein kostengünstiges und gut automatisierbares Verfahren handelt. Die minimale Schichtdicke im gesinterten Zustand konnte auf 25 µm reduziert werden.(90, 91) In den 70er Jahren wurde von Mistler et al. das Verfahren für die Elektroindustrie vorangetrieben und in den 80ern durch Roosen et al. auch für Membranen, Wärmetauscher und Piezoelemente implementiert.(92, 93) Seit der Jahrtausendwende wurde das Foliengießen auch vermehrt in der Energietechnik für die Herstellung von Substrat oder Elektrolyt Bauteilen für Festoxidbrennstoffzellen (SOFC)(94-96) und Gastrennmembranen(97, 98) verwendet. In Abbildung 2.7 ist das Flussdiagramm des Foliengießverfahrens gezeigt.

Der Ausgangspunkt des Foliengießverfahrens ist die Herstellung eines homogenen, deagglomerierten Schlickers, der aus dem keramischen Pulver, einem Lösungsmittel(-gemisch) und verschiedenen organischen Additiven (Dispergierer, Binder, Plastifizierer) besteht. Dafür wird das Pulver zuerst in einem Lösungsmittel mit Dispergierer gemahlen und dann anschließend die Dispersion mit dem Bindersystem und gegebenenfalls einem Plastifizierer gemischt. In einigen Fällen werden auch weitere Additive, wie z.B. Entschäumer, eingesetzt. Der gemischte Schlicker wird im zweiten Schritt gefiltert und entgast, um Mahlgut, Verunreinigungen, verbliebene harte Agglomerate, Additivklumpen und Gasbläschen zu entfernen. Der dritte Schritt ist der eigentliche Foliengießvorgang. Durch einen Gießschuh wird der Schlicker auf eine Trägerfolie gegossen und durch eine Rakel, der sogenannten „Doktorblade“, auf die gewünschte Schichtdicke eingestellt.

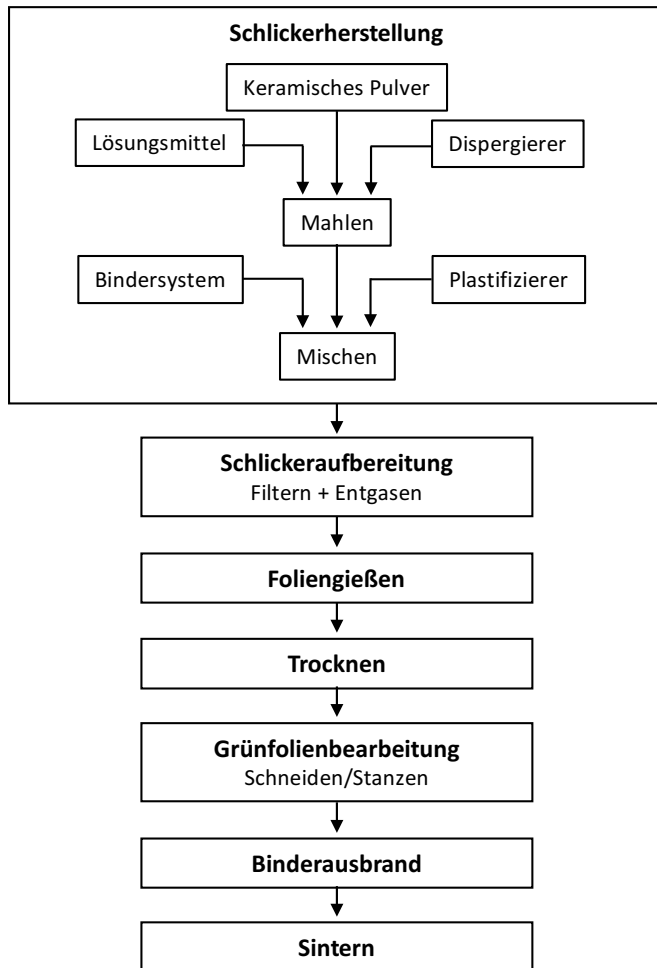


Abbildung 2.7: Flussdiagramm der Foliengießverfahren Prozessschritte.(90)

In Abbildung 2.8 ist der Foliengießvorgang schematisch dargestellt. Nach der Homogenisierung wird der Schlicker in das Reservoir gefüllt. Bei einem kontinuierlichen Prozess wird der Schlickerfüllstand immer auf einem Niveau gehalten, bei einem diskontinuierlichen sinkt der Füllstand beim Gießen ab. Der sinkende Füllstand führt zu einem sinkenden Druck, mit dem der Schlicker durch die Rakel gepresst wird. Der Schlicker gelangt vom Reservoir zur Doktorblade, die über ihre eingestellte Spalthöhe und Spaltbreite (der Stärke der Klinge) die Schichtdicke der nassen Folie, unter Berücksichtigung der Viskosität und Vorschubgeschwindigkeit der Trägerfolie, definiert.

Während der Trocknung der frisch gegossenen Folie verdampft der Großteil des Lösungsmittels. Zurück bleibt nur der Lösungsmittelanteil, der durch Poren, Kapillarkräfte und Wechselwirkung mit den Materialien nicht verdampfen kann. Nach der Trocknung wird die keramische Schicht als Grünfolie definiert. Gleichung (2.8) liefert einen Ansatz zur Abschätzung der Grünfolienschichtdicke D_{Gr} in Abhängigkeit der Prozessparameter:

$$D_{Gr} = \alpha \frac{h}{2} \left(1 + \frac{h^2 \Delta P}{6 L v \eta} \right) \quad (2.8)$$

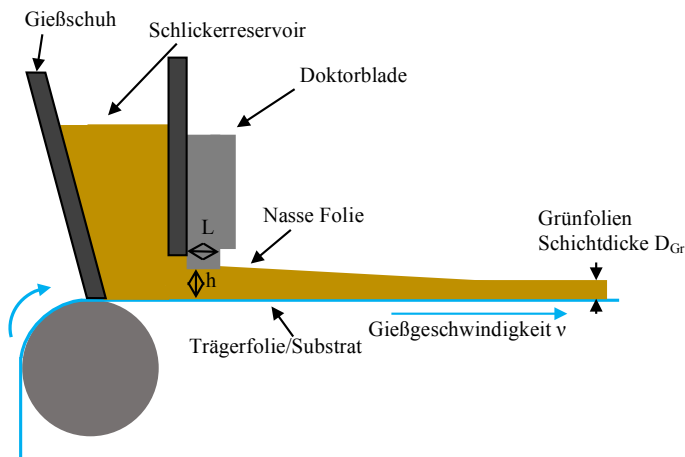


Abbildung 2.8: Nicht maßstabsgetreues Schema des „KAROcast 300-7“ Gießschuhs mit der Doktorblade zur Veranschaulichung des Foliengießvorgangs. Eine Grünfolie mit der Schichtdicke D_{Gr} wird durch Trocknen der abgegossenen Folie erhalten.

Sie ist abhängig von der Gießspalthöhe h und -breite L , die durch die Doktorblade bestimmt werden. Der Faktor für die spezifische Trocknungsschwindigkeit α und die Viskosität η des Schlickers sowie der durch den Schlickerfüllstand ausgeübte Druck ΔP und die Vorlaufgeschwindigkeit der Trägerfolie v wirken sich ebenfalls auf die resultierende Schichtdicke der Grünfolie aus. Die Grünfolie wird nun durch Schneiden oder Stanzen in die gewünschte Form gebracht und anschließend bei 450°C bis 600°C entbindert. Dabei verdampft das restliche Lösungsmittel und die organischen Additive oxidieren zu CO_2 , NO_2 und H_2O . Nachdem die Organik ausgebrannt wurde, wird die keramische Folie bei hohen Temperaturen gesintert, um ihre finale Form und ihre finalen Materialeigenschaften zu erhalten. (92, 99) Die beim Sintern ablaufenden Prozesse werden im Kapitel 2.5.4 näher beschrieben.

2.5.3. Schlickerzusammensetzung

Keramisches Pulver

Das keramische Pulver ist der wichtigste Bestandteil des Schlickers, da es am Ende des Foliengießprozesses, nachdem Lösungsmittel und Additive verdampft und ausgebrannt sind, in Form des Bauteils bzw. Formkörpers erhalten bleibt. Die Auswahl des Ausgangspulvers bestimmt die Eigenschaften der gesinterten Keramik und wird durch die Produktanforderungen beeinflusst. Um geeignete Lösungsmittel und Additive auswählen zu können, muss das Pulver auf seine chemische und physikalische Beständigkeit untersucht werden. Wenn das Pulver mit dem Lösungsmittel oder den Additiven reagiert, verändert dies die Eigenschaften. Nach der Auswahl des geeigneten Materials sollte das Pulver in einer möglichst schmalen und homogenen Partikelgrößenverteilung (engl. *particle size distribution*, PSD) vorliegen. Bei einer engen PSD verhalten sich die Partikel in einer Dispersion gleichmäßig, denn sie haben ein ähnliches Masse-zu-Oberfläche-Verhältnis. Je kleiner die Partikel sind, desto größer ist die spezifische Oberfläche, und eine große spezifische Oberfläche führt zu günstigen Triebkräften beim Sintern. Die spezifische Oberfläche bestimmt auch wie stark die Partikel untereinander und mit dem Lösungsmittel- und Additivsystem wechselwirken, und wie viel an organischen Additiven eingesetzt werden muss, um die Oberfläche zu bedecken. Mit zunehmender Oberfläche steigt auch die Menge der benötigten organischen Additive. Üblicherweise sollte die Partikelgröße in einer monomodalen PSD mit einem mittleren Durchmesser von 1-5 μm liegen.⁽⁹²⁾ Die spezifische Oberfläche des Pulvers muss zusätzlich bestimmt werden, denn diese kann durch Agglomeration von kleineren Partikeln deutlich größer als erwartet sein ($> 25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Eine PSD dieses Pulvers kann den Durchmesser einzelner Partikel nicht von dem Durchmesser harter Agglomerate unterscheiden. Ideal für Foliengießverfahren sind spezifische Oberflächen von 2 - 5 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$.^(92, 100) Um Agglomeration von Partikeln im Lösungsmittel zu verhindern, werden Dispergierer in die Suspension gegeben.

Lösungsmittel

Die Aufgabe des Lösungsmittels ist es, die Additive zu lösen sowie das keramische Pulver aufzunehmen und gleichmäßig zu dispergieren, damit es gegossen werden kann. Nach dem

Gießen sollte das Lösungsmittel rückstandslos verdunsten und eine dichte Grünfolie hinterlassen. Lösungsmittel werden einzeln oder als Gemisch verwendet. Man unterscheidet wässrige und organische Systeme. Wie zuvor erwähnt, ist zu beachten, dass das Lösungsmittel nicht mit dem Pulver oder den Additiven reagiert. Wasser ist ein bewährtes Lösungsmittel und wird insbesondere wegen seiner Umweltverträglichkeit, Sicherheit und guten Verfügbarkeit verwendet. Nachteilig sind lange Trocknungszeiten sowie Hydrolysierung und Reaktionen mit vielen Materialien. Der pH-Wert des Schlickers und damit auch das Zeta-Potential ζ werden verändert. Die Folge ist eine Verringerung der Schlickerstabilität. Die hohe Oberflächenspannung von Wasser kann für die Schlickereigenschaften vorteilhaft sein, führt jedoch auch zu einer stärkeren Schaumbildung. In industriellen Prozessen werden derzeit organische Lösungsmittelgemische bevorzugt eingesetzt, da sie eine deutlich niedrigere Verdampfungswärme aufweisen und meistens nicht mit keramischen Pulvern reagieren. Durch die geeignete Kombination von einem flüchtigen und einem langsamer verdunstenden organischen Lösungsmittel können Spannungsrisse beim Trocknen vermieden werden. Nachteilig bei organischen Lösungsmitteln sind mögliche gesundheitsgefährdende Wirkungen sowie die leichte Entflammbarkeit. Gute Abluftsysteme sind essentiell. Ein häufiges Lösungsmittelgemisch ist Ethanol (EtOH) und Methyllethylketon (MEK) im Verhältnis 66:34, da das Gemisch dann als ein gleichmäßig verdampfendes Azeotrop vorliegt.(92, 93, 100)

Dispergierer

Eine gute Dispersion von Pulver in Lösungsmittel ist die Voraussetzung für eine homogene und dichte Teilchenpackung beim Gießvorgang. Dispergier-Hilfsmittel sind für Suspensionen wichtig, um die Sedimentation der Partikel so weit wie möglich zu reduzieren. Die Sedimentation tritt auf, wenn die Partikel im Lösungsmittel nicht genug Auftrieb erhalten. Materialien mit hoher Dichte sedimentieren schneller als leichte Ausgangsstoffe. Der Auftrieb, die Kraft, die der Schwerkraft in einem Fluid entgegenwirkt, wird durch Gleichung (2.9) beschrieben; sie ist das Produkt aus dem verdrängten Volumen V , der Dichte des Fluids ρ und der Schwerebeschleunigung $\vec{g}$.

$$F_A = \vec{g}\rho V \quad (2.9)$$

Da das Verhältnis von Oberfläche-zu-Volumen bei kleineren Partikeln größer ist, erhalten diese einen höheren Auftrieb. Die Wechselwirkung der Partikeloberfläche mit dem Lösungsmittel kann die Sedimentation verlangsamen oder sogar aufheben. Mit steigendem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis tendieren kleinere Partikel immer stärker zur Agglomeration, da die Van-der-Waals-Kräfte Wechselwirkung zwischen Partikeln sich verstärkt. Die Agglomeration von Partikeln verringert dann wiederum die Grenzfläche zwischen den Partikeln und dem Lösungsmittel, so dass Agglomerate schneller sedimentieren als einzelne Partikel.(101) Beim Foliengießen können Agglomerate auch Defekte in der Grünfolie hervorrufen, die zu ungewolltem Materialversagen führen.(92)

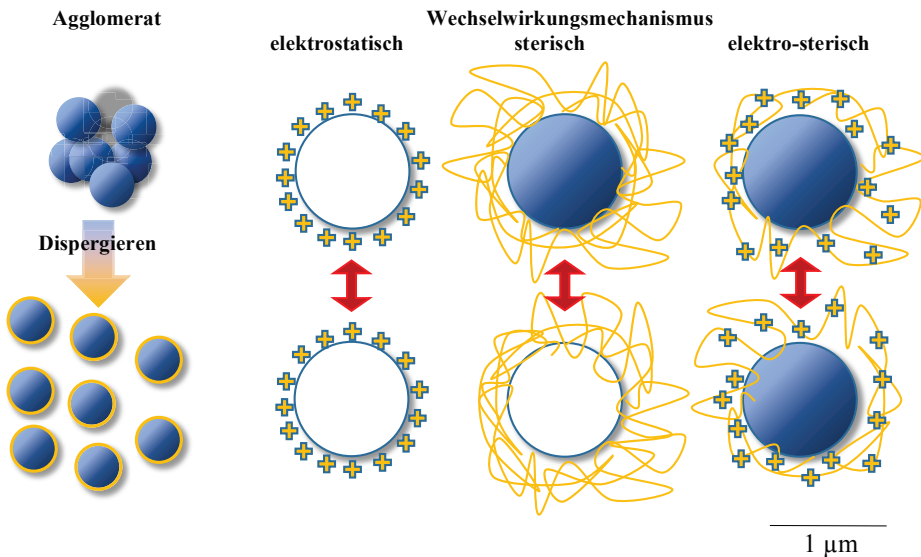


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Wirkweise verschiedener Dispergierer. (v.l.) Agglomerate werden durch Dispergier (orange) aufgebrochen. Verschiedene repulsive Wechselwirkungen (rot): elektrostatische, sterische, elektro-sterische.(188)

Dispergierer können auf verschiedene Art und Weise die anziehende (attraktive) Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Partikeln in eine abstoßende (repulsive) Wechselwirkung verwandeln. In Abbildung 2.9 sind die Wirkweise und verschiedene Wechselwirkungsmechanismen abgebildet. In wässrigen oder stark polaren Lösungsmitteln können geladene Oberflächenreagenzien eingesetzt werden, die dafür

sorgen, dass die Oberfläche der Partikel je nach Dispergierer stark positiv oder stark negativ aufgeladen ist, woraus eine elektrostatische Abstoßung resultiert. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist diese Art der Stabilisierung nicht möglich, da diese aprotisch sind. Das bedeutet, dass sie keine funktionellen Gruppen haben, die Protonen als Ladungsträger abgeben (dissoziieren) können. Entsprechend kann keine elektrostatische Wechselwirkung aufgebaut werden. Es ist jedoch alternativ möglich über eine räumliche, sogenannte sterische, Hinderung die Agglomeration zu unterbinden. Hierfür werden meistens langkettige sperrige Kohlenwasserstoffe wie z.B. Fettsäuren verwendet. Wenn beide Wechselwirkungsmechanismen kumulativ eintreten, spricht man von einer elektrosterischen Abstoßung. Diese wird durch die Verwendung von langkettigen Polyelektrolyten, Polymeren mit funktionalen Gruppen, wie z.B. Polyphosphate, oder Polycarbonsäuren erreicht.(8, 92, 100)

Binder

Binder verbinden die einzelnen Partikel und bilden eine stabile Matrix, in der die Partikel für die weitere Verarbeitung der Grünfolie in Form gehalten werden. Die Auswahl und der gezielte Einsatz von Bindern sind für das Foliengießverfahren sehr wichtig, denn sie geben der Grünfolie die benötigte Stabilität, aber auch Flexibilität und Verformbarkeit. Binder sind Polymere, die sich durch Adhäsion und Kohäsion beim Verdampfen des Lösungsmittels selbst vernetzen und für die Partikel eine Matrix bilden. Durch chemische Reaktionen, wie z.B. Polymerisation, kann der Binder sich ebenfalls verfestigen und das stabile Netzwerk ausbilden.(92)

Der Binder muss an das Lösungsmittel angepasst werden, denn wenn er sich nicht löst, kann er keine homogene Matrix bilden. In wässrigen Systemen werden üblicherweise Latexemulsionen oder Ethylzellulose verwendet.(100, 102) In organischen Systemen werden überwiegend zwei verschiedene Arten verwendet: Polyvinyl-Verbindungen und Polyacrylate. Wegen seiner Vielseitigkeit wird oft Polyvinylbutyral (PVB) als löslicher Binder eingesetzt. Es handelt sich um einen festen Kunststoff, der eine Glasübergangstemperatur T_g von 68 °C hat. Oberhalb dieser Temperatur wird der Thermoplast flexibel und formbar. Die Glasübergangstemperatur kann durch Plastifizierer gesenkt werden. PVB wird großtechnisch aus Polyvinylalkoholen und Butanal durch eine Kondensationsreaktion, der Acetalisierung, hergestellt. Der Prozess wird bei der

Herstellung vorzeitig abgebrochen, so dass der Binder, wenn er verwendet wird, weiter kondensiert und so eine noch stärker vernetzte Matrix bildet.(88) Lösliche Binder erhöhen sehr stark die Viskosität von Schlickern, haben aber auch den Vorteil, dass sie nach der Grünfolienbearbeitung wieder gelöst und mit den keramischen Partikeln recycelt werden können. Manche Binder bilden eine sehr starre und steife Matrix aus und müssen mit Plastifizierern versetzt werden, um wieder formbar und flexibel zu werden.(99, 103)

Plastifizierer

Viele Binder wie PVB sind Thermoplaste, die ohne Lösungsmittel oder weitere Additive bei Raumtemperatur starr und spröde sind. Die Anforderung an eine gegossene Grünfolie ist aber, dass sie so flexibel ist, dass sie aufgerollt, abgelöst und weiterverarbeitet werden kann, ohne dass die Folie erwärmt werden muss. An diesem Punkt setzen Plastifizierer an; sie wirken auf die Polymerketten des Binders ein und machen diese flexibler und verformbarer. Dafür werden zwei Plastifiziererarten unterschieden: Typ I ist ein Weichmacher. Das bedeutet, dass der Plastifizierer die Länge der Binderpolymerketten verringert, indem er Teile des Binders löst und auf diese Weise die Glasübergangstemperatur T_g herabsetzt. Er unterscheidet sich vom Lösungsmittel lediglich in seiner Flüchtigkeit, mit der er verdampft. Wenn zu viel Typ I Plastifizierer eingesetzt wird, wird die Folie sehr elastisch und klebrig, was schlecht für das Ablösen von der Trägerfolie ist. Typ II Plastifizierer sind Schmierstoffe, die auch als Gleitmittel bezeichnet werden. Sie legen sich zwischen Binder und Partikel und sorgen für weniger Reibung. Indem sie sich in die Matrix des Binders integrieren, verringern sie die Quervernetzung der Bindermoleküle. Auf die Grünfolie bezogen bedeutet das, dass der Stress aus der Folie genommen wird und weniger leicht Spannungsrisse beim Trocknen entstehen. Wenn zu viel Plastifizierer Typ II verwendet wird, übt sich das nachteilig auf die Folie aus, da sie sich leichter permanent verformen lässt und nicht mehr die gewünschte endgültige Form beibehält.

Weitere Additive

Neben den bisher vorgestellten Additiven gibt es noch weitere, die in speziellen Fällen eingesetzt werden. Entschäumer kommen besonders oft in wässrigen Systemen zum

Einsatz, da sie als Tensid die Oberflächenspannung und die daraus folgende Bläschenbildung reduzieren. Es gibt auch Benetzungsadditive, die das Benetzungsverhalten von Schlickern auf Trägerfolien verbessern, was bei dünnen Folien wichtig ist. Ein weiteres Additiv sind die Porenbildner. Dabei handelt es sich meistens um das Polysaccharid Stärke aus nachwachsenden Rohstoffen, wie z.B. Reis- oder Maisstärke. Der Porenbildner wird der Grünfolie zugegeben und verbrennt beim Sintern rückstandslos zu CO_2 und H_2O . Je nach eingesetztem Anteil und Partikeldurchmesser, kann die Porosität der Keramik gezielt eingestellt werden.(92)

2.5.4. Allgemeines Sintern

Der letzte Schritt im Foliengießverfahren ist das Sintern der entbinderten Grünfolie, dabei wird die pulverförmige Keramik von ihrem dispergierten Zustand, einer dichten Kugelpackung, in die endgültige Form einer festen Funktionsschicht überführt.

Sintern ist im Allgemeinen der entscheidende Prozess bei der Herstellung eines keramischen Bauteils, bei dem die gesamte Oberfläche (innere und äußere) reduziert und der Pulverkörper verdichtet wird, indem die Kontaktstellen zwischen den Pulverpartikeln verstärkt und die innere Porosität verringert werden. Der Sintervorgang ist ein thermisch aktivierter Transportprozess. Atome werden über Diffusion in Festkörpern, oder bei dem Flüssigphasensintern durch Lösen und anschließendes Abscheiden von festen Phasen, transportiert. Beim Flüssigphasensintern liegt mindestens eine Komponente des Vorgangs in der festen Phase vor. Die treibende Kraft für Sintervorgänge ist die Reduktion der Gibbs'schen freien Enthalpie ΔG (Gleichung 2.10), die sich wiederum aus dem Anteil der Oberflächenenergie ΔG_S , der verringerten Korngrenzenergie ΔG_{GB} und der verringerten Gitterdefekte ΔG_I zusammensetzt.

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_{GB} + \Delta G_I \quad (2.10)$$

Wenn die Oberfläche während der Verdichtung kleiner Partikel reduziert wird, steigt dabei die Kontaktfläche, was zu einem prozesshemmenden Anstieg der Korngrenzenergie ΔG_{GB} führt. Dem wirkt das Kornwachstum entgegen, indem es durch Volumenzunahme der Körner das Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis verringert sowie Korngrenzen weiter reduziert. Aus diesem Grund gilt: Je kleiner die Partikel, desto größer ist der Energiegewinn durch die Verringerung der Oberfläche und die Abnahme der Grenzflächen zwischen den

Körnern. Die Sintertemperatur wird so gewählt, dass sie dicht unterhalb der niedrigsten Schmelztemperatur einer der am Prozess beteiligten Komponenten liegt. Durch Aufbringen eines erhöhten Drucks, z.B. durch heißisostatisches Pressen, kann der Sintervorgang unterstützt werden. Das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes führt ebenfalls zu einer verbesserten Verdichtung. Beim Pressen oder feldunterstützten Sintern werden diese Parameteränderungen angewendet.(38)

Sintern wird genutzt, um die Materialeigenschaften, über die Einstellung der Sinterparameter, gezielt zu beeinflussen. In Abbildung 2.10 ist die Veränderung wesentlicher Materialeigenschaften im Verlauf des Sinterprozesses aufgeführt. Durch die Verdichtung eines Pulverkörpers sinkt die Porosität und die Festigkeit nimmt zu. Andere Eigenschaften wie die elektrische oder ionische Leitfähigkeit oder die Korngröße steigen ebenfalls durch Sinterprozesse. Mit dem Verdichtungsprozess können Verformungen wie z.B. die Sinterschwindung einhergehen. Ist die Sinterschwindung zu hoch, besteht die Gefahr, dass das Bauteil verzieht und nicht mehr den Maßenforderungen entspricht.

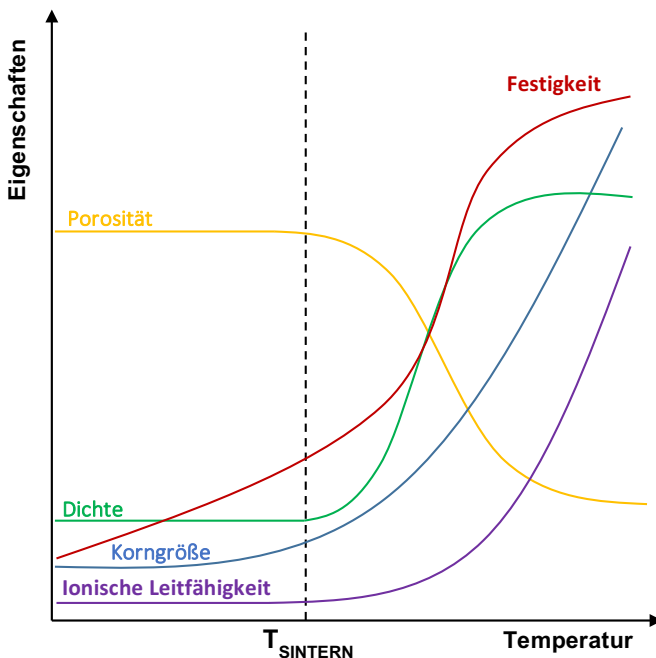


Abbildung 2.10: Veränderung der Materialeigenschaften durch den Sinterprozess.(189)

Sinterstadien

Der Sintervorgang kann in drei Stadien unterteilt werden: Das Frühstadium, bei dem sich Kontakte bilden, das Hauptstadium, in dem es zur größten Sinterschwindung kommt und das Endstadium, in dem nur noch geringfügig verdichtet wird. Die verschiedenen Stadien sind in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt.

Im Anfangs- oder Frühstadium kommt es aufgrund von Scherkräften zu einer Umordnung der Partikel. Die Folge ist eine homogenere Packung der Partikel, bei der Porenräume sich verringern und mehr Kontaktstellen zwischen den Partikeln entstehen. Durch einen konkaven Oberflächenwinkel an den Kontaktstellen der Partikeln kommt es bevorzugt zu einer Oberflächendiffusion zu diesen Kontaktstellen und es bilden sich Sinterhalse aus, um die Oberflächenenergie zu reduzieren. Der Kontaktwinkel steigt und die Krümmung verkleinert sich mit zunehmender Oberflächendiffusion. Die Oberfläche an den offenen Poren wird dabei um etwa die Hälfte reduziert, die Sinterschwindung insgesamt beträgt jedoch nur wenige Prozent ($< 3\%$). Die Ausbildung der Sinterhalse führt zu einer ersten Steigerung der Festigkeit, während sich die äußeren Dimensionen des Bauteils nicht verändern.

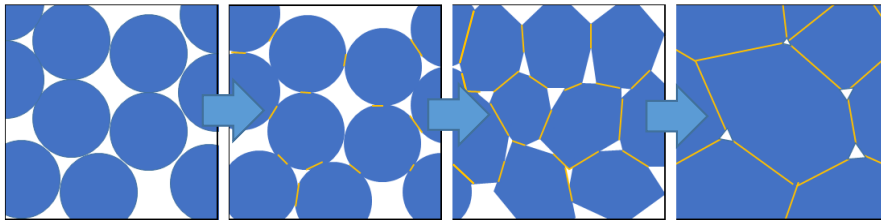


Abbildung 2.11: Verschiedene Sinterstadien: (v.l.n.r.) Vor dem Sintern, Kontaktstadium, Schwindungsstadium, Endstadium.(189) 10 µm

Im zweiten, dem Haupt- oder Schwindungsstadium, wachsen die Sinterhalse weiter und es entstehen Poren, die sich an den Kornkanten vernetzen. Bei der Schwindung sinkt die Porosität von ca. 30 % auf etwa 8 %. Dadurch verringert sich die freie Oberfläche deutlich, aber die Porosität ist noch offen. Offene Porosität bedeutet, dass sich Porenkanäle durch das ganze Material erstrecken. Die Oberflächendiffusion wird nach der Ausbildung von

Korngrenzen durch die Korngrenzen- und Volumendiffusion verdrängt und es kommt zu einer deutlichen Schwindung, die fast bis zur endgültigen Größe des Bauteiles reicht.

In der Endphase kommt es nur noch zu einer geringen Sinterschwindung, die jedoch ausreicht, um die verbliebenen Poren von den Korngrenzen abzuschneiden und auf die Schnittpunkte mehrerer Körner oder ins Korninnere zu verdrängen. Die Triebkraft für weitere Korngrenzen- und Volumendiffusion ist nur noch gering, da die Korngrenzen sich verschieben und die verbliebenen Poren mit sich führen. In diesem Stadium kommt es zum größten Kornwachstum, manche Poren bleiben jedoch thermodynamisch stabil und schrumpfen nicht mehr weiter. Beim Sintern in einer Standardluftatmosphäre liegt das an dem Gasdruck in den eingeschlossenen Poren.

3. Experimentelle Methoden

3.1. Elektrolytpulversynthese

Für die Synthesen wurden folgende Chemikalien in den jeweiligen Reinheitsgraden von den angegebenen Firmen bezogen und, falls nicht anders angegeben, ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Es handelt sich bis auf Tantal(V)ethanolat ausschließlich um Feststoffe:

Aluminium(III)oxid Al_2O_3 (99.9 %, Inframat Corp., USA), Aluminium(III)nitrat Nonahydrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99 %, Sigma-Aldrich, USA), Lanthan(III)oxid La_2O_3 (99.9 %, am IEK-1 bei 900 °C 10 h getrocknet und anschließend luftdicht verschlossen aufbewahrt, um an den nächsten beiden Tagen verwendet zu werden; Merck, Deutschland), Lanthan(III)nitrat Hexahydrat $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9 %, Alfa Aesar, USA), Lithiumhydroxid Monohydrat $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98 %, Merck, Deutschland), Lithiumnitrat LiNO_3 (99 %, wasserfrei; Alfa Aesar, USA), Tantal(V)ethanolat $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{Ta}$ (99,9 %, Strem Chemicals, USA), Tantal(V)oxid Ta_2O_5 (99.5 %, Inframat Corp., USA), Yttrium(III)oxid Y_2O_3 (99,9%; Alfa Aesar, USA), Zirkonium(IV)oxid ZrO_2 (99.5 %, Treibacher, Deutschland), Zirkonylnitrat Hexahydrat $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 %, Sigma-Aldrich, USA).

3.1.1. Festkörperreaktionen

Die verwendete Festkörperreaktion (engl. *solid state reaction*; SSR) der Elektrolytpulver wurde auf empirischen Erfahrungen beruhend von Dr. C.-L. Tsai entwickelt und basiert auf SSR-Verfahren, die in der Literatur verwendet werden(104, 105). Für die Synthese von Lithiumlanthan-zirkonaten (LLZO) werden trockenes Lanthan(III)oxid (La_2O_3) und Zirkonium(IV)oxid (ZrO_2) sorgfältig stöchiometrisch eingewogen. Lithiumhydroxid Monohydrat ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) wird mit einem empirisch ermittelten 10 Gew-% Überschuss

eingewogen, um Lithiumverluste bei Kalzinier- und Sinterschritten zu kompensieren. Für substituierte LLZO-Verbindungen wird das jeweilige Metalloxid Aluminium(III)oxid (Al_2O_3), Tantal(V)oxid (Ta_2O_5) oder Yttrium(III)-oxid (Y_2O_3) stöchiometrisch hinzugegeben. Die Edukte werden in einer Mörsermühle (Retsch RM 200) eine Stunde gemahlen und homogenisiert. Anschließend wird das Pulver bei ca. 113 MPa zu zylindrischen Probenkörpern (sog. Pellets) gepresst. Diese werden bei 850 °C für 20 h kalziniert. Die Heizrate beträgt 5 K pro Minute. Die Pellets werden erneut eine Stunde in der Mörsermühle zu einem homogenen Pulver gemahlen. Der zweite Kalzinierschritt findet bei 1000 °C mit der gleichen Heizrate statt und dauert ebenfalls 20 h. Das Mahlen und Kalzinieren bei 1000°C wird einmal wiederholt. Abschließend wird das Pulver erneut für eine Stunde gemahlen und als feines weißes Pulver trocken gelagert.

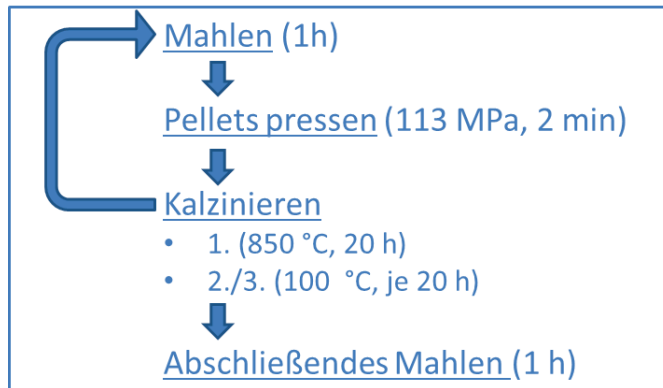


Abbildung 3.1: Ablaufdiagramm der verwendeten Festkörperreaktion.

3.1.2. Sprühpyrolyse

Die Sprühpyrolyse von wasserlöslichen Ausgangsstoffen am IEK-1 bietet eine reproduzierbare Methode, um ausreichend Elektrolytpulver für größere Ansätze an Foliengießschlickern herzustellen. Für die Herstellung von Al-substituiertem Lithiumlanthanzirkonat ($\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) mittels Sprühpyrolyse wurden LiNO_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in stöchiometrischen Mengen eingewogen und in destilliertem Wasser gelöst. Da Zirkonylnitrat Hydrat sich in Wasser in einer endothermen Reaktion löst, wurde 65%ige HNO_3 (0,3 M) zu der Lösung

hinzugegeben und diese zusätzlich auf einer Heizplatte auf niedriger Stufe (ca. 40-50 °C) erwärmt, um das Lösen zu beschleunigen. Anschließend wurden die anderen gut löslichen Metallnitrats nacheinander hinzugeben und gelöst. Zur einfachen Handhabung wurden die erhaltenen 10 L Lösung auf zwei Bechergläser zu je 5 L aufgeteilt. Die Präkursorlösung wird in einem Sprühtrocknungsturm in 300 °C heißem Luftgegenstrom pyrolysiert. Es wird ein weißes, stark hygroskopisches, oxidisches Zwischenprodukt erhalten. Das Zwischenprodukt wird in einem ersten Schritt bei 800°C und einer Heizrate von 5 K/min für 20 h kalziniert und anschließend zu Pellets gepresst. Bei 1000 °C und mit der gleichen Heizrate werden die Pellets final für 20 h kalziniert und anschließend in der Mörsermühle gemahlen. Das feine Pulver wird in einem Vakuumtrockenschrank bis zur Weiterverwendung gelagert.

3.1.3. Sintern von Elektrolytpellets

Aus den Pulvern der synthetisierten LLZO-Elektrolyten wurden 13 mm durchmessende Pellets gepresst und gesintert. Alle Pellets wurden uniaxial mit einer Kraft von 113 MPa aus dem entsprechenden Pulver gepresst. Diese wurden mit variierenden Haltezeiten (4 h - 20 h) bei $T = 1150^{\circ}\text{C}$ mit einer Heizrate von 5 K/Min in einer Luft- oder Argonatmosphäre bei 1 bar Druck gesintert. Die Pellets wurden auf einer MgO-Platte als Sinterunterlage gesintert. Die Sinterunterlage war in einem Al_2O_3 -Tiegel positioniert, der mit einer Al_2O_3 -Platte abgedeckt war.

3.2. Folienguss von Funktionsschichten

3.2.1. Gießanlage

Für die Gießversuche wird die Mikrofoliengießanlage „KAROcast 300-7“ der Firma KMS Automation GmbH verwendet. Die Gießanlage besitzt drei Bereiche: Beschichtungsbereich, Trocknungsbereich und Schaltschrank.

Abbildung 3.2 zeigt in einer schematischen Darstellung der Mikrofoliengießanlage, wie die PET-Trägerfolie nach der Abwicklung zunächst durch zwei Reinigungswalzen von Verunreinigungen wie z.B. Staub gesäubert und dann in den Beschichtungsbereich geführt

wird. Dort wird der Schlicker über einen Gießkasten auf die Trägerfolie aufgetragen und über die Doktorblade, einer Präzisionsrakel, auf die voreingestellte Dicke gebracht. Der Gießkasten liegt nicht direkt auf der Trägerfolie auf, sondern steht ca. 100 μm über der Trägerfolie auf zwei Stiften, um Defekte, wie das Verkratzen der Trägerfolie, zu vermeiden. Um ein Auslaufen zu verhindern, wird der Gießkasten mit bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 2,5 mm s^{-1} durchlaufender Trägerfolie befüllt. Die Vorschubgeschwindigkeit wurde für alle Gießversuche beibehalten. Die Doktorblade besteht aus einem speziellen präzisionsgeschliffenen Hartmetall und ist höhenverstellbar. Über zwei Mikrometerschrauben kann die Höhe des Gießspaltes übergangslos auf bis zu 1,6 mm eingestellt werden. Die Gießbreite beträgt maximal 300 mm, kann aber durch Einsätze reduziert werden. Nach dem Gießvorgang durchläuft die Grünfolie den Trocknungsbereich, in welchem über sieben separat steuerbare Heizplatten und ein Gebläse die Trocknungsrate eingestellt werden kann. Das Gebläse erzeugt einen Luftgegenstrom zu der Vorschubrichtung. Die Mikrofoliengießanlage ist abgedichtet und an eine Abluftanlage angeschlossen, damit die Lösemitteldämpfe nicht in die umgebende Laborluft gelangen. Bei den Foliengießversuchen wurde der Gießschlitz der Doktorblade auf 250 μm bzw. auf 500 μm eingestellt, und bei klimatisierter Raumtemperatur (23 $^{\circ}\text{C}$ -24 $^{\circ}\text{C}$) gegossen.

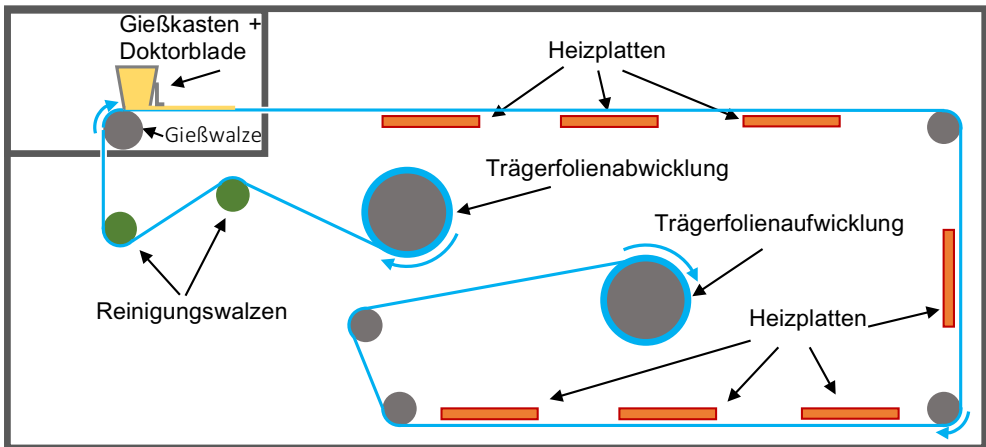


Abbildung 3.2: Nicht maßstabsgetreue schematische Darstellung der verwendeten Mikrofoliengießanlage „KAROcast 300-7“.

3.2.2. Schlickerentwicklung

Das Mahlgut, die Dispergierer BYK 107, BYK 108, BYK 109, BYK 111, BYK 166, BYK 168, BYK 180, BYK 220-S, BYK P104, und DisperBYK 2155 (Altana, Deutschland), Nuosperse FX-9086 (Elementis Specialties, Vereinigtes Königreich), Tego Dispers 655 (Evonik, Deutschland), Binder PVB-98 und Plastifizierer Solusolv-2075 (Solutia Inc., USA) und PEG 400 (Sigma-Aldrich, USA) und die Lösungsmittel Butan-2-on (Methylethylketon, MEK; VWR International, Deutschland) sowie Ethanol (unvergällt, VWR International, Deutschland) werden wie von den Firmen erhalten für die Versuche eingesetzt.

Basierend auf den Erfahrungen im Foliengießen am IEK-1 wurde ein Schlicker entwickelt. Ein organisches Lösungsmittelgemisch mit passendem Dispergierer wurde durch Versuche ausgewählt. Dafür wurde das Dispergier- und Deflokkulationsverhalten beobachtet. Binder und Plastifizierer wurden aus dem Schlicker Rezept für YSZ-Folien des IEK-1 übernommen und nur in den verwendeten Mengenverhältnissen variiert.

3.2.3. Dispergierstudie

Bei der Dispergierstudie von LLZO-Pulver wurden verschiedene Dispergierer (BYK 107, BYK 108, BYK 109, BYK 111, BYK 166, BYK 168, BYK 180, BYK 220-S, BYK P104, DisperBYK 2155, Tego Dispers 655 und Nuosperse FX9086) untersucht. Das Sedimentationsverhalten von LLZO-Pulver unter Verwendung der einzelnen Dispergierer wurde ausgewertet. Dispers 655 und Nuosperse FX9086 sind Dispergierer, die am IEK-1 für keramische Schlicker verwendet werden. Nuosperse FX9086 besteht aus Polyphosphatverbindungen, die in Methoxypropylacetat gelöst wurden. BYK 111, 180 und 2155 sind im Gespräch mit Experten der Firma BYK für Dispersionen von Lithiumlanthanzirkonat empfohlen worden. Dispers 655 ist ähnlich wie BYK 111 ein in Phosphorsäure gelöster Copolymer mit sauren Gruppen, BYK 180 ist das Alkylammoniumsalz eines Copolymers mit sauren Gruppen. Beide werden für die Dispersionen mit stark reduzierter Viskosität für anorganische Pigmente, insbesondere Titandioxid, verwendet. DisperBYK 2155 ist ein Block-Copolymer mit basischen pigmentaffinen Gruppen und ist für anorganische Systeme mit hohem Feststoffgehalt sowie

für lösungsmittelfreie Gemische empfohlen. Die restlichen Dispergierer schieden bereits in einem ersten Vorversuch aus der engeren Auswahl aus (vgl. 5.1).

Für die Dispergierversuche werden ca. 8,8 ml ($7,1 \pm 0,1$ g) des Lösungsmittelgemisches (MEK/EtOH 66:34, Dichte $0,80 \text{ g cm}^{-1}$) vorgelegt und mit ca. 0,14 g des Dispergierers (2 Gew-% bezogen auf Feststoffgehalt) versetzt. Dann werden 15 g YSZ-Mahlkugeln ($d = 2 + 3 \text{ mm}$) hinzugegeben und das Gemisch kurz geschüttelt. Anschließend wird die gleiche Menge Festkörperelektrolyt wie Lösungsmittel, d.h. ca. $7,1 \pm 0,1$ g LLZO-Pulver, hinzugegeben. Die Versuche wurden ausschließlich mit 20AILLZO-SP Pulver durchgeführt. Die einzelnen Dispersionen wurden für 17 Stunden über Nacht dispergiert und mit Spritzen vorsichtig in 10 ml Messzylinder überführt. Diese wurden mit Parafilm abgedichtet und das spezifische Absetzverhalten für eine Woche beobachtet.

3.2.4. Deflokkulationsversuch

Der Deflokkulationsversuch ist analog zu einer Schlickerherstellung aufgebaut. Zunächst werden 20 g YSZ-Mahlkugeln ($2+3 \text{ mm}$) und 12,55 g MEK/EtOH (66:34) vorgelegt und anschließend entweder 0,5 g BYK 180 oder DisperBYK 2155 in dem Lösungsmittel gelöst. 20 g 20Al-LLZO-Pulver werden hinzugefügt und auf der Rollbank mit 150 U min^{-1} 100 h gemahlen. Als Referenz enthält ein Ansatz keinen Dispergierer. Anschließend wird die PSD mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt und die Morphologie am REM betrachtet.

3.2.5. Schlickerherstellung

Bei allen Schlickeransätzen wurden YSZ-Mahlkugeln verwendet ($\phi=2+3\text{mm}$), um die organischen Additive und das Elektrolytpulver im Lösungsmittelgemisch zu homogenisieren. Dies geschieht mittels einer Rollbank und eines Planetenmixers des Typ Thinky MIXER (Thinky, USA). Als Lösungsmittel wird ein Gemisch aus 66 Gew-% Mehtylethylketon (MEK) und 34 Gew-% Ethanol (EtOH) verwendet. Gemäß den Ergebnissen der Dispergierstudie wurden folgende Dispergierer bei der Schlickeroptimierung berücksichtigt: Nuosperse FX-9086, Dispers 655, BYK 180 und DisperBYK 2155. Als Binder wurde stets PVB-98, als Plastifizierer Typ I Solusolv S-2075

und als Plastifizierer Typ II Polyethylenglycol mit einer Molmasse von 400 g mol^{-1} (PEG400) verwendet.

Die Komponenten für den Schlicker wurden wie folgt beschrieben in einer PET-Flasche gemischt: Zuerst wurden die Mahlkugeln, das Lösungsmittelgemisch, der Dispergierer und das LLZO-Pulver für 24 h auf der Rollbank homogenisiert. Dann wurden die restlichen Schlickerkomponenten nacheinander in der im Folgenden beschriebenen Reihenfolge zugegeben und jeweils für zwei Minuten bei 1000 U min^{-1} im Thinky Mixer homogenisiert: Zuerst erfolgt die Zugabe des Binders, dann des Plastifizierers I, und zuletzt des Plastifizierers II. Der Schlicker wurde abschließend auf der Rollbank bei 200 U min^{-1} für weitere 24 h zum Quellen gelagert, 2 h entgast und dann auf der Mikrofoliengießanlage zu einer Folie gegossen.

3.2.6. Sintern von Folien

Von den gegossenen LLZO-Filmen wurden Scheiben mit Durchmessern von 14 mm ausgestanzt, welche für Sinterversuche verwendet werden. Die 14 mm Scheiben wurden in einem Al_2O_3 -Glühkasten auf verschiedenen Sinterunterlagen (Al_2O_3 , MgO) mit einer Heizrate von 5K/min auf eine entsprechende Sintertemperatur ($900 \text{ }^\circ\text{C} - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) gebracht und für 1 h bis 6 h in einer Luftatmosphäre bei 1 bar Druck gesintert. In der Mitte des Glühkastens wurden optional in einem kleinen Al_2O_3 -Tiegel verschiedene Lithiumverbindungen während des Sinterprozesses erhitzt, um die abgeschlossene Atmosphäre mit Lithium zu sättigen und so ein Abdampfen des Lithiums aus den zu sinternden Proben zu verhindern.

3.3. Charakterisierungsmethoden

3.3.1. Kristallstrukturbestimmung

Röntgendiffraktometrie

Nachdem Wilhelm Conrad Röntgen 1895 eine neue Art der Strahlung, die Röntgenstrahlung, entdeckte, wurden Methoden entwickelt diese Strahlung für Beugungsexperimente nutzbar zu machen.⁽⁸⁾ Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge im Bereich von 10^{-10} bis 10^{-12} m. Sie können erzeugt werden, indem z.B. eine Metalloberfläche mit energiereichen Elektronen beschossen wird. Die Elektronen werden bei dem Eintritt in das Metall stark abgebremst und erzeugen Strahlung mit einem kontinuierlichen Spektrum, die auch Bremsstrahlung genannt wird. In einem auf diese Weise erzeugten Röntgenspektrum werden neben dem kontinuierlichen Hintergrund, der Bremsstrahlung, aber auch einzelne scharfe „Peaks“ erzeugt. Diese Peaks entstehen, indem das eintreffende stark geladene Elektron aus der Elektronenhülle des getroffenen Metallatoms ein Elektron herausschlägt und ein Elektron von einer höheren Schale in das eben entstandene Loch in der niedrigeren Schale wechselt (vgl. Abbildung 3.3). Da Elektronen in höheren Schalen eine größere Energie aufweisen als in niedrigeren, wird bei dem Wechsel die Energiedifferenz in Form von Röntgenstrahlung freigesetzt. Wenn also nach dem Bohr'schen Modell aus der innersten Schale, der K-Schale, ein Elektron herausgeschlagen wird und ein äußeres Elektron in diese K-Schalenlücke „fällt“, wird für das Element charakteristische K_{α} -Strahlung emittiert. Wechselt aus der nächst höheren ($\Delta n = 1$) L-Schale ein Elektron in die Lücke, spricht man von K_{α} -Strahlung, bei einem Wechsel von der zweithöheren ($\Delta n = 2$) M-Schale, von K_{β} -Strahlung. Analog spricht man bei aufgefüllten Elektronenlücken in der L-Schale von L_{α} und L_{β} -Strahlung usw. Das von verschiedenen Elementen emittierte Röntgenspektrum ist charakteristisch und kann z.B. in der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (vgl. 3.3.3) oder der Röntgenbeugung genutzt werden.⁽⁸⁾

In der Röntgenbeugung werden charakteristische Röntgenstrahlen (z.B. Kupfer K_{α} -Strahlung) auf ein zu untersuchendes kristallines Material gelenkt und an den Elektronenhüllen der in Kristallgittern periodisch angeordneten Atome gebeugt, da die Atomabstände in der Größenordnung der Wellenlänge von Röntgenstrahlen liegen. Die

Beugung führt zu einer Reflexion der Röntgenstrahlen an aufeinander folgenden Gitterebenen im Kristall. Die dort gebeugte Röntgenstrahlung interferiert in den meisten Fällen jedoch destruktiv, unter bestimmten Winkeln jedoch konstruktiv. Die Voraussetzungen für diese konstruktive Beugung wird mathematisch durch die *Bragg-Gleichung* (s. Gleichung 3.1) mit n , einer natürlichen Zahl, λ , der Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls, d_{hkl} , dem Gitterebenenabstand, und θ dem Winkel zwischen Gitterebene und Röntgenstrahl, beschrieben:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (3.1)$$

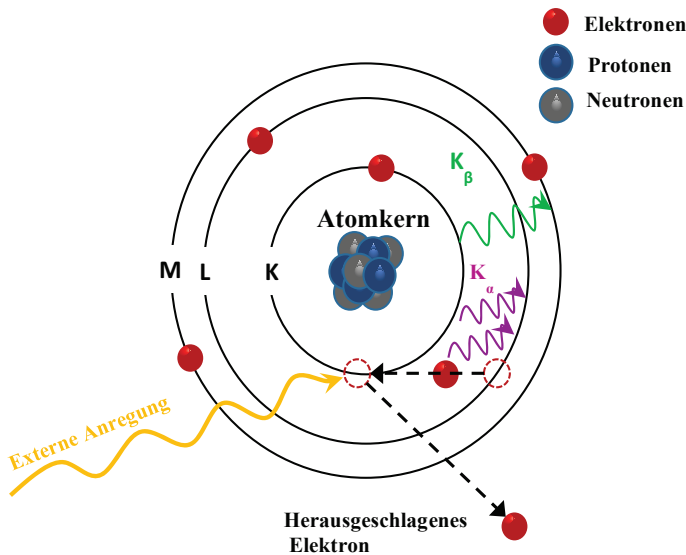


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung nach dem Bohr'schen Modell.(18)

In der Abbildung 3.4 wird die Reflexion der Röntgenstrahlen an den Gitterebenen dargestellt. Die Bragg-Gleichung (3.1) kann hergeleitet werden, indem angenommen wird, dass:

$$A = C = d \sin(\theta) \quad (3.2)$$

Ist Gleichung 3.2 erfüllt, ist die Wegdifferenz der an benachbarten Gitterebenen reflektierten Strahlen $2d \sin(\theta)$. Die Reflexion erfolgt also nur, wenn die Gleichung 3.1 erfüllt wird, sonst erfolgt die Auslöschung durch Interferenz.

Jede Gitterebene kann durch das Zahlentriplett **(hkl)**, den Millerschen Indizes, beschrieben werden. Sie repräsentieren die Schnittpunkte der Gitterebene mit den Koordinatenachsen der Elementarzelle des Kristalls. Wird in der Bragg-Gleichung (3.1) der Gitterebenenabstand d_{hkl} für die Kristallfläche (hkl) durch die Gitterkonstante und die Millerschen Indizes ersetzt, erhält man die quadratische Form der Bragg-Gleichung für die Kristallsysteme. Je niedriger die Symmetrie des Kristalls, desto komplexer ist die Beziehung zwischen d und (hkl). Die Gleichung 3.3 und Gleichung 3.4 zeigen als Beispiele die Beziehung zwischen der Elementarzelle und dem Gitterebenenabstand für kubische und tetragonale Kristallsysteme(18):

$$\text{Kubisch: } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \rightarrow \sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.3)$$

$$\text{Tetragonal: } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \rightarrow \sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left\{ h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2 \right\} \quad (3.4)$$

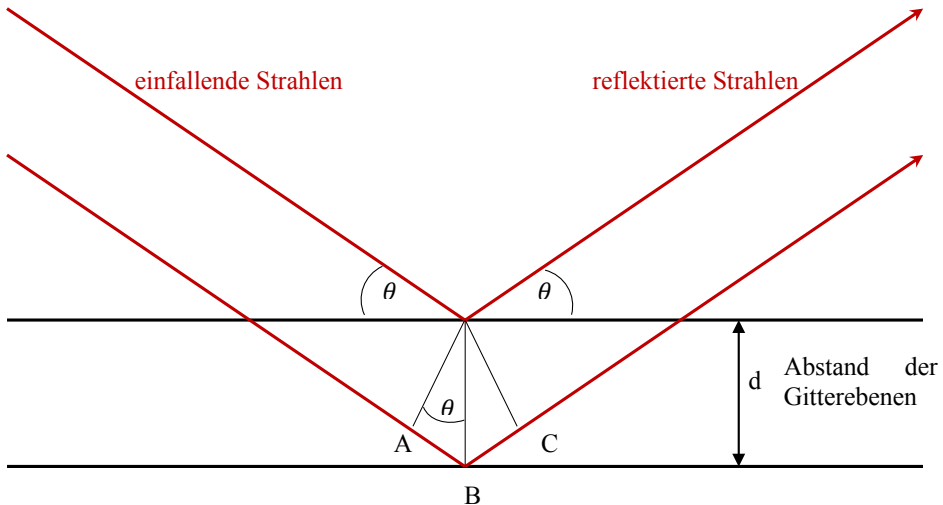


Abbildung 3.4: Reflexion von Röntgenstrahlen nach der Bragg-Gleichung.(18)

Wenn in der Röntgendiffraktometrie Einkristalle gemessen werden, können aus diesen Messungen die absoluten Kristallstrukturen, Atompositionen und -abstände bestimmt werden. Voraussetzung sind jedoch die phasenreine Synthese und das Wachstum eines entsprechend großen Einkristalls (ca. 0,5-1,5 mm). Meistens werden jedoch polykristalline Pulver gemessen. Proben in Pulverform sind präparativ leichter zugänglich, zusätzlich ermöglicht diese Methode eine qualitative und quantitative Bestimmung kristalliner Phasen, d.h. neben der Kristallstruktur können auch Phasenreinheit und gegebenenfalls Fremdphasen bestimmt werden.

Bei einem Pulverdiffraktogramm, wird auf die zu untersuchende Probe ein monochromatischer Röntgenstrahl gerichtet und der einfallende Winkel θ variiert. Die Pulverkristalle liegen dabei regellos verteilt, so dass alle möglichen Kristallflächen in Reflexionsstellung vorhanden sind und das Pulver sich wie ein Einkristall verhält, der in alle Raumrichtungen gedreht wird.

Die Röntgenbeugungsexperimente wurden im Rahmen dieser Dissertation an einem Bruker D4 Endeavour Diffraktometer (Bruker AXS, Deutschland) durchgeführt. Als Standardparameter wurde bei Raumtemperatur monochromatische Kupfer K_α -Strahlung, in einem 2 θ -Winkelbereich von 10° bis 80°, mit einer 2 θ -Schrittweite von 0,02° und einer Messzeit von 0,75 s pro Messschritt, verwendet.

Neutronenpulverdiffraktometrie

Die De-Broglie-Beziehung (Gleichung 3.5) besagt, dass auch ein Materieteilchen mit einem Impuls p eine Wellenlänge λ aufweist, und demnach gebeugt werden kann. (8) Dabei ist h das Planck'sche Wirkungsquantum:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.5)$$

Folglich können Neutronen, die eine Masse von $1,675 \cdot 10^{-27}$ kg aufweisen (18), wie Röntgenstrahlen, für Beugungsexperimente genutzt werden, wenn sie in einem Reaktor oder einer Spallationsquelle erzeugt und durch einen Moderator (z.B. Graphit) auf eine niedrigere Geschwindigkeit (ca. 4 km s^{-1}) abgebremst werden. In diesem Fall haben sie eine Wellenlänge von etwa 100 pm (10^{-10} m), eine mit Röntgenstrahlen vergleichbare Wellenlänge (vgl. 2.5.1). Entsprechend kann erwartet werden, dass sie ein ähnliches

Beugungsverhalten aufweisen. Die Neutronenbeugung unterscheidet jedoch von der Röntgenbeugung, dass Neutronen nicht mit der Elektronenhülle, sondern mit den Nukleonen des Atomkerns oder dem magnetischen Moment (Spin) von ungepaarten Elektronen wechselwirken. Dabei steigt der Streuquerschnitt, das Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein einfallender Wellenstrahl gestreut wird, nicht wie bei Röntgenstrahlung mit der Ordnungszahl. Stattdessen variiert der Streuquerschnitt bei der Neutronenbeugung sehr stark je nach Element, so dass sogar Unterschiede zwischen Isotopen gemessen werden können. So können zum einen Ionen von im Periodensystem benachbarten Elementen, wie Na^+ , Mg^{2+} und Al^{3+} , mit gleicher Elektronenanzahl sehr gut voneinander unterschieden werden; des Weiteren werden sehr leichte Elemente wie Wasserstoff und Lithium detektierbar.⁽⁸⁾ Oft, und besonders in organischen Proben, wird gerade dieser Vorteil genutzt, um die Neutronenstreuung komplementär zur Röntgenstrukturanalyse anzuwenden. Ein großer Vorteil für die Untersuchung von Lithiumverbindungen ist, dass unter den sehr leichten Elementen gerade Lithium neben Wasserstoff zu den besten inkohärenten Streukörpern gehört.⁽¹⁰⁶⁾ Da der inkohärente Streuquerschnitt von Wasserstoff ($s_{inc,H} = 80.26$ Barn; 1 Barn = 10^{-28} m²) jedoch einem Vielfachen von Lithium ($s_{inc,Li} = 0.92$ Barn) entspricht, ist es wichtig Lithiumverbindungen möglichst trocken und ohne Wasserstoff, wie z.B. in H_2O , in Neutronenstreuexperimenten zu untersuchen.

Neutronen können bei jeder Kernreaktion entstehen, wenn genügend Energie zur Verfügung steht. Jeder betriebene Kernreaktor ist eine starke Neutronenquelle und erzeugt eine Kettenreaktion von Kernspaltungen, die durch Neutronen induziert werden. Neutronen treffen auf sehr schwere Elemente, wie z.B. ^{235}U , spalten diese und setzen dabei weitere Neutronen frei, die erneut eine Kernspaltung initiieren (Abbildung 2.14).

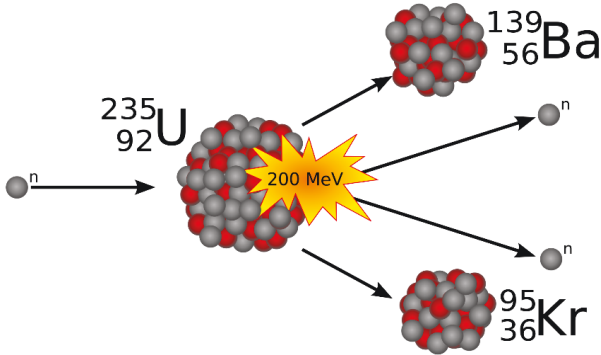


Abbildung 3.5: Beispiel einer Zerfallsreaktion von ^{235}U in ^{139}Ba und ^{95}Kr unter Gewinnung von freien Neutronen und Energie.(107)

Für Forschungszwecke werden statt Kernreaktoren immer häufiger Spallationsquellen genutzt. Es entsteht weniger radioaktiver Abfall und in kritischen Situationen lassen sich diese Anlagen viel schneller abschalten. Dafür erzeugen sie im Gegensatz zu den meisten Kernreaktoren keine elektrische Energie. Die Neutronen-Spallationsquelle SNS am Oak Ridge National Laboratory (Tennessee, USA) erzeugt Neutronen, indem zuerst an einer Ionenquelle Wasserstoff negativ zu H^- geladen und mit 2,5 MeV in den linearen Beschleuniger Lienac geleitet und dort auf 1 GeV beschleunigt wird. Der H^- Ionenstrahl wird dann durch eine Folie, an der die Elektronenhülle abgestreift wird, in den Protonen-Akkumulationsring geleitet. Dort werden die H^+ Protonen gesammelt, um anschließend in Mikrosekunden-Pulsen (10^{-6} s) mit einer Frequenz von 60 Hz auf flüssiges Quecksilber gelenkt zu werden. Durch Spallation emittiert das hochangeregte Quecksilber Neutronen, welche dann in verschiedenen Experimenten verwendet werden.(108)

Die Flugzeit-Neutronenpulverdiffraktometrie wurde am Oak Ridge National Laboratory (ORNL, Tennessee, USA) durchgeführt. An der POWGEN Strahlenbank, der dortigen Spallations-Neutronenquelle (*Spallation Neutron Source*, SNS), wurden die LLZO-Pulver bei 300 K und 10 K gemessen. Der durch Schwingblenden auf eine Wellenlänge von 1,333 Å eingestellte Neutronenstrahl deckte einen 2θ-Winkelbereich von 10° bis 80° ab.

Die Proben wurden für die Neutronendiffraktometrie in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox in einem Röhrenofen bei 450 °C für 3 h getrocknet, in Vanadium-Probenhalter umgefüllt, die in ihrer Legierung nur schwach Neutronen streuen, und mit Kupferdichtungen versiegelt.

Auswertung von Diffraktogrammen mittels Rietveld-Methode

Der niederländische Physiker Hugo M. Rietveld entdeckte in den 1960ern, dass analog zu dem Debye-Scherrer-Verfahren (18, 109) Neutronenpulverdiffraktogramme mittels eines mathematischen Ausdrucks simuliert und ausgewertet werden können. Zehn Jahre später erweiterte er sein Modell auf Röntgendiffraktogramme und ermöglichte die quantitative Phasenauswertung beider Methoden. Limitierend ist, dass für die Verfeinerung ein Modell anhand von einer ähnlichen Kristallstruktur vorgegeben werden muss. Auf dieser aufbauend kann dann die Kristallstruktur mit Gitterparametern, Atompositionen, Besetzungszuständen und thermischer Verschiebung berechnet werden.

Bei der Rietveld-Methode werden Diffraktogramme einer polykristallinen Probe als Funktion des Beugungswinkels angesehen und über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert: (109) (110)

$$M = \sum_i w_i \times (I_{o,i} - I_{c,i})^2 \quad (3.6)$$

Dabei sind $I_{o,i}$ die beobachtete und $I_{c,i}$ die berechnete Intensität am Punkt i und $w_i = \frac{1}{I_{o,i}}$.

Unter Verwendung dieses Modells muss beachtet werden, dass bei der Verfeinerung zwischen lokalem und globalem Minimum unterschieden werden kann. Aus diesem Grund dienen der R_p -Wert (ungewichtet, Gleichung 3.7) und R_{wp} -Wert (gewichtet, Gleichung 3.8) als Qualitätsindikatoren des berechneten Modells:

$$R_p = \frac{\sum_i |I_{o,i} - I_{c,i}|}{\sum_i I_{o,i}} \quad (3.7)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i \times (I_{o,i} - I_{c,i})^2}{\sum_i w_i \times I_{o,i}^2} \right\}^{1/2} \quad (3.8)$$

Die Form (peak shape) und Breite (peak width; full width at half maximum, FWHM) der berechneten Intensitäten werden mit den beobachteten Intensitäten verglichen. Auch die bevorzugte Kristallorientierung und der Hintergrund des Diffraktogramms werden berücksichtigt. Je kleiner am Ende die R_p - und R_{wp} -Wert sind, desto genauer stimmt das Modell mit dem beobachteten Diffraktogramm überein.

Die Gitterparameter, Atompositionen und deren Besetzungszustände wurden in dieser Dissertation mit der Rietveld-Methode und den Strukturanalyseprogrammen GSAS (Open-Source Python Projekt) (111-113) bzw. TOPAS (Bruker AXS, Deutschland) bestimmt.

Röntgenbeugungsexperimente wurden am Bruker D4 Endeavour Diffraktometer aufgenommen, jedoch wurde ein verändertes Programm in einem 2 θ -Winkelbereich von 10° bis 140°, mit einer 2 θ -Schrittweite von 0,01° und einer Messzeit von 2 s pro Messschritt, verwendet. Neben den Röntgendiffraktogrammen wurden auch die Neutronenpulverdiffraktogramme (vgl. 3.3.1) mit der Rietveld-Methode ausgewertet.

Vibrationsspektroskopie

Für den Nachweis, dass die LLZO Proben für die Neutronenexperimente wasserfrei waren und auch kein Lithium-Protonen-Austausch stattfand, wurden diese mittels Vibrationsspektroskopie bei 5 K am Neutronenvibrationsspektrometer VISION der Spallations-Neutronenquelle (SNS) am Oak Ridge National Laboratory (ORNL, TN, USA) über eine weite Bandbreite (5 bis 600 meV) untersucht. Die Verwendung von Neutronen statt Photonen zur Schwingungsanregung von Molekülen macht das Verfahren sehr sensitiv für Wasserstoff. Wasser zeigt ein sehr starkes Signal zwischen 60 und 120 meV.⁽¹¹⁴⁾

Die Proben wurden in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox in einem Röhrenofen bei 450°C für 3 h getrocknet und anschließend in Aluminium-Probenhalter umgefüllt und mit einer 0,2 mm dicken Aluminiumfolie abgedichtet.

3.3.2. Chemische Charakterisierung

Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die chemische Zusammensetzung von Materialien wurde durch optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma quantitativ bestimmt. Es wurde ein Thermo Scientific iCAP7600 Spektrometer mit Echelle-Optik und CID-Halbleiterdetektor, für axiale und radiale Betrachtung der Probe, im Wellenlängenbereich von 166 nm bis 847 nm (Thermo Fischer Scientific, USA), verwendet.

Für die Analyse wurde eine 50 mg Probe unter Zugabe von 2 g Ammoniumsulfat in 4 mL H₂SO₄ unter starkem Erhitzen gelöst und auf 50 mL Volumen aufgefüllt. Anschließend wurde die Probe zur Bestimmung auf 1 : 10 verdünnt. Die ICP-OES regt Atome in einem

induktiv gekoppelten Plasma an Energie aufzunehmen und unter Abgabe einer charakteristischen Strahlung wieder in ihren Grundzustand zurückzufallen. Die Analyse dieser Strahlung ermöglicht die qualitative Bestimmung einer Probe. Durch Messung von Standards wird die Zusammensetzung in Gew-% erhalten und wurde auf 3 Mol Lanthan pro Summenformel normiert, um die Stöchiometrie der jeweiligen LLZO-Verbindung zu vergleichen. Bei Untersuchungen auf Verunreinigungen wird als Standard auf folgende 26 Elemente geprüft: Al, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, S, Si, Sr, Ti, Y, V, Zn, Zr. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,01 Gew-%. Organische Elemente, wie z.B. Sauerstoff, können nicht mittels ICP-OES bestimmt werden.(190)

Elementaranalyse

Zur quantitativen Bestimmung der Elemente, C, H, N, S und O, wurden die Dispergierer der Schlickerentwicklung mittels einer (Mikro-) Verbrennungsanalyse untersucht. Die entstehenden Verbrennungsprodukte einer CHNS-Analyse in einer Sauerstoffatmosphäre CO_2 , H_2O , NO_x , SO_x sowie das bei der Sauerstoffbestimmung mit Gasruß in einer reduzierenden Atmosphäre entstehende CO werden dabei in Gew-% umgerechnet.

Es wurden je 2 -20 mg Proben mit einem Vario EL Cube (Elementar, Deutschland) analysiert.

3.3.3. Mikrostruktur und Materialeigenschaften

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Da die Auflösung von Lichtmikroskopen im Mikrometerbereich limitiert ist, wird für höher auflösende Aufnahmen (Nanometerbereich) die Elektronenmikroskopie verwendet. Als Elektronenquelle dient meist ein nadelförmiger Draht aus Wolfram, der durch Feldemission Elektronen emittiert. Eine angelegte Spannung von einigen kV beschleunigt die Elektronen in einem Hochvakuum (10^{-6} bis 10^{-9} bar) in Richtung der Probe. Magnetspulen werden benutzt, um den Elektronenstrahl zu fokussieren. Bei einem Rasterelektronenmikroskop (REM) rastert der Elektronenstrahl die Oberfläche der Probe

ab. Die Wechselwirkung des Elektronenstrahls (Primärelektronen) mit der Oberfläche führt zu verschiedenen Signalen.

Sekundärelektronen (SE) werden am häufigsten detektiert. Sie entstehen durch eine Wechselwirkung der Primärelektronen mit den oberflächennahen Atomen (Eindringtiefe von einigen Nanometern) und weisen nur eine geringe Energie von einigen eV auf. SE bilden besonders gut die Topographie des zu untersuchenden Objektes ab.

Neben den Sekundärelektronen werden auch Rückstreuelektronen (*backscattered electrons*, BSE) in der Elektronenmikroskopie genutzt. Sie haben mit einigen keV eine höhere Energie als Sekundärelektronen und haben deswegen eine größere Anregungstiefe (im Mikrometerbereich). Da die Intensität des rückgestreuten Signals überwiegend von der mittleren Ordnungszahl der Probe abhängt, und schwere Elemente eine stärkere Rückstreuung erzeugen, können mit Rückstreuelektronen Materialkontrastbilder aufgenommen werden.

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Rasterelektronenmikroskope verwendet. Das Hitachi TM3000 (Hitachi High-Technologies, Japan) arbeitet mit Beschleunigungsspannungen von 5 bis 15 keV, kann Sekundär- und Rückstreuelektronen detektieren und hat ein integriertes EDX-Modul. Für hochauflösende Aufnahmen wurde das Elektronenmikroskop vom Typ Ultra55 (Carl Zeiss AG, Deutschland) verwendet. Auch dieses Rasterelektronenmikroskop ist mit einem EDX-Modul (Si(Li) Röntgendetektor) ausgestattet.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Wenn bei der Elektronenmikroskopie der Elektronenstrahl auf die Probe trifft, werden nicht nur Elektronen, sondern auch Röntgenstrahlen emittiert (vgl. 3.3.1). Dabei entsteht ein Linienspektrum von Röntgenstrahlen, welches elementspezifisch ist. Dieses charakteristische Röntgenspektrum wird unter anderem bei der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (*energy-dispersive x-ray spectroscopy*, EDX) verwendet, um die Elementzusammensetzung durch Verwendung von Standards quantitativ bestimmen zu können. Mit dem an ein Rasterelektronenmikroskop gekoppelten EDX-Detektor können auch orts aufgelöste Elementverteilungen auf den Elektronenmikroskopaufnahmen

dargestellt werden. Es wurden die gleichen Geräte wie im Abschnitt Rasterelektronenmikroskopie (3.3.3) verwendet.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine Methode, um Ionentransportvorgänge in Festkörpern zu untersuchen und bietet die Möglichkeit die frequenzabhängige Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ zu bestimmen. Dabei wird der Wechselstromwiderstand (Impedanz) eines elektrochemischen Systems (z.B. Elektrolyt) in Abhängigkeit der Frequenz einer Wechselspannung bestimmt. Der für die Messung verwendete Frequenzbereich liegt meistens zwischen einigen mHz und einigen MHz.

Das Impedanzspektrum wird unter Anwendung der komplexen Wechselstromrechnung ausgewertet. Es besteht aus einer realen (Z' ; Widerstand R) und einer imaginären Komponente (Z'' ; Reaktanz X). Diese können in einem sogenannten Nyquist-Diagramm als Ortskurve der Ausgangsgrößen mit der Frequenz als Parameter gegeneinander aufgetragen werden. Auf der Abszisse wird der reale Anteil Z' und auf der Ordinate der imaginäre Anteil Z'' aufgetragen (Abbildung 3.3).

In Abbildung 3.3 wird ein idealisiertes Impedanzspektrum in Form von zwei Halbkreisen und einer Geraden mit einer unendlichen Steigung mit dem passenden elektronischen Schaltbild dargestellt. Die parallelgeschalteten Widerstände und Kapazitäten repräsentieren die des einzelnen Korns (R_1, C_1) und jene der Korngrenzen (R_2, C_2). Ein ionischer Leiter sollte im Idealfall ein elektrischer Isolator sein, dargestellt durch die Kapazität C_3 der Proben-Elektroden-Grenzfläche. Im Realfall sind die Widerstände von Korn und Korngrenze nicht gleich groß und sind in der Regel nicht vollständig getrennt. Entsprechend überlagern sich die Halbkreise. Da im realen Fall auch ein Isolator eine geringe elektronische Leitfähigkeit ($<10^{-9} \Omega\text{m}$) aufweist, endet das Impedanzspektrum bei niedrigen Frequenzen nicht in einer vertikalen Geraden, sondern in einer Richtung $+\infty$ tendierenden Kurve.

Die ionische Leitfähigkeit σ_{ION} durch das einzelne Korn, oder an der Korngrenze im untersuchten LLZO-Probenkörper, kann über den Zusammenhang zwischen Probenhöhe l , Probenoberfläche A , der ionischen Leitfähigkeit σ_x und dem Widerstand R_x berechnet werden:

$$\sigma_x = \frac{l}{A \times R_x} \quad (3.9)$$

Die effektive ionische Leitfähigkeit durch den ganzen Probenkörper, auch totale ionische Leitfähigkeit $\sigma_{\text{ION,Total}}$ ergibt sich aus der Summe der einzelnen Widerstände R_x :

$$\sigma_x = \frac{l}{A \times \sum_x R_x} \quad (3.10)$$

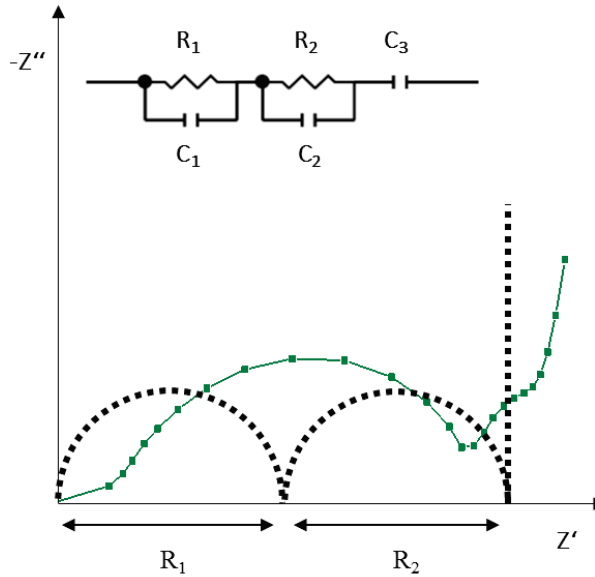


Abbildung 3.6: Beispiel eines idealen Impedanzspektrums eines polykristallinen Elektrolyten in einem Nyquist-Diagramm (schwarze Punkte) und einer typischen Impedanzmessung (grüne Datenpunkt-Linie). Das zugehörige elektronische Ersatzschaltbild ist im oberen Teil abgebildet.

Für die elektrochemischen Impedanzmessungen wurden die gesinterten zylindrischen Probenkörper mit Schleifpapier bis zu einer 4000er Körnung an den beiden Basisflächen poliert, mit Ethanol gereinigt und anschließend mit einer wenige hundert Nanometer dicken Goldschicht besputtert. Anschließend wurde zur Stabilisierung noch eine Silberleitpaste aufgetragen und die Probe bei 600 °C für 30 min kalziniert. Die Raumtemperaturmessung wurde mit einem Multipotentiometer VMP-300 (Bio-Logic SAS, Frankreich) in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 2 MHz, mit einer Amplitude von 20 mV und 20 Messpunkten pro Dekade, durchgeführt.

Für Hochtemperaturimpedanzmessungen (30 °C bis 380°C) wurde ein Alpha-A modulares Hochleistungsmesssystem (Novocontrol Technologies, Deutschland) in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 2 MHz, mit einer Amplitude von 20 mV und 20 Messpunkten pro Dekade, verwendet.

Neutronenrückstreuungsspektrometrie

Die Experimente mit quasi-elastischer Neutronenstreuung (QENS) wurden an dem Neutronenrückstreuungsspektrometer mit Flugzeitdetektor BASIS an der Spallations-Neutronenquelle (SNS) am Oak Ridge National Laboratory (ORNL) durchgeführt. Das Rückstreuungsspektrometer bietet besonders im Bereich des (quasi-)elastischen Signals ($\pm 100 \mu\text{eV}$) eine sehr feine Auflösung von $3.0 \mu\text{eV}$ bis $3.5 \mu\text{eV}$. In diesem Bereich wurde die quasi-elastische Streuung von Li^+ -Ionen bestimmt, um die Selbstdiffusionsrate und die entsprechende Aktivierungsenergie zu berechnen. Es wurde eine Einfallswellenlänge von $6.4 \text{ \AA}$ (mit einer Bandbreite von $0.5 \text{ \AA}$) verwendet und ein 2θ -Winkelbereich von 11° bis 165° abgedeckt.

Partikelgrößen- und Oberflächenbestimmung

Nach der Synthese von Festkörperelektrolytpulvern weist das Pulver meist keine monomodale Partikelgrößenverteilung auf. Detektiert werden sowohl einzelne als auch agglomerierte Partikel. Die Partikelgrößenverteilung (engl. *particle size distribution*, PSD) kann recht einfach und schnell mittels dynamischer Laserlichtstreuung (DLS) an dem Messgerät Horiba LA-950 V2 (Retsch Technology, Deutschland) bestimmt werden. Dabei wird eine Partikelsuspension in Ethanol mit einem blauen und roten Laser bestrahlt und die Streuintensität detektiert. Ein Analyseprogramm berechnet nach der Fraunhofer-Beugung aus der Streuintensität den Volumenanteil der einzelnen Partikel in Abhängigkeit ihrer Größe und erstellt eine Partikelgrößenverteilung. Um weiche Agglomerate aufzubrechen, besitzt das Messgerät eine Ultraschalleinheit. Die Partikelgrößenverteilung der LLZO-Pulver wurde mittels dynamischer Lichtstreuung unter Verwendung der Fraunhofer-Methode bestimmt, da für die Granate keine optischen Eigenschaften bekannt sind.⁽¹⁹¹⁾

Dilatometrie

Die thermische Dilatometrie ist eine Messmethode zur Bestimmung der linearen Ausdehnung als Funktion der Temperatur. Mit dieser Methode können sowohl der thermische Ausdehnungskoeffizient (TAK) als auch die lineare Sinterschwindung, eine negative Ausdehnung, bestimmt werden.

Bei der Messung werden Proben mit definierter Ausgangslänge L_0 und planparallelen Enden zwischen zwei Messplatten einer definierten Temperaturänderung ΔT unterzogen. Die lineare Dehnung $d(T)$ ist der Quotient aus der temperaturabhängigen Längenänderung $\Delta L(T)$ und der Ausgangslänge L_0 :

$$d(T) = \frac{\Delta L(T)}{L_0} \quad (3.11)$$

Aus der linearen Dehnung $d(T)$ kann der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient für den gewählten Temperaturbereich ΔT bestimmt werden:

$$TAK = \frac{d(T)}{\Delta T} \quad (3.12)$$

Die Messungen des mittleren TAK und der linearen Sinterschwindung wurden mit einem Dilatometer Typ 402 C (Netzsch, Deutschland) durchgeführt.

Für die Untersuchung der Sinterschwindung, wurden zylindrische Probenkörper ($\varnothing = 6$ mm, $h = 10$ mm im Grünzustand) gepresst und auf 1200°C mit einer Aufheizrate von 5 K/min erhitzt. Zur Bestimmung des TAK werden quaderförmige bereits gesinterte Stäbchen ($25\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$) aus dem LLZO-Elektrolyten hergestellt und anschließend von 30°C auf 1000°C erhitzt und wieder auf 30°C abgekühlt. Die Heizrate beträgt 3 K/min .

Differenz-Thermoanalyse mit Thermogravimetrie

Das exotherme Ausbrennverhalten und weitere exo- bzw. endotherme Reaktionen foliengegossener oder gesinteter Proben können mit der Differenz-Thermoanalyse (DTA) und gekoppelter Thermogravimetrie (TG) bestimmt werden. Die TG bestimmt bei der Messung die Massenänderung in Abhängigkeit des Temperaturverlaufes. Parallel ermittelt die DTA den freigesetzten (exothermen) und aufgenommen (endothermen) Wärmestrom bei z.B. Phasenänderungen oder Verbrennungsreaktionen, in Abhängigkeit der eingestellten Atmosphäre und Temperatur. Dies wird über den Vergleich einer Probe und

eines leeren Referenzprobenträgers ermittelt. Es besteht auch die Option, ein Massenspektrometer hinzuschalten und die Zusammensetzung des Gases am Gasauslass zu untersuchen.

Die Messungen wurden mit einer DTA-TG des Typ STA449 F1 Jupiter und einem Massenspektrometer QMS 403C Aëolos (Netzsch, Deutschland) durchgeführt.

Nanoindentierung

Die Nanoindentierung ist eine Methode der Werkstoffprüfung, bei welcher eine Diamantspitze mit bekannter Geometrie (hier trigonal-pyramidalen Berkovich-Indenter) in die zu untersuchende Probenoberfläche hineindrückt.⁽¹¹⁵⁾ Die Härte und der Elastizitätsmodul (E-Modul) werden mit dieser Messung bestimmt. Im Gegensatz zur Mikroindentierung dringt die Diamantspitze mit weniger Kraft nur geringfügig ($< 3 \mu\text{m}$) in die Probe ein, so dass diese weniger verformt und der Messfehler reduziert wird. Sie ermöglicht auch die Untersuchung von dünnen Schichten. Als Standardmessung wurde ein kontinuierlicher Multizyklus (engl. *continuous multicycle*, CMC) durchlaufen, bei welchem in 20 Belastungs-Entlastungs-Einzelzyklen die Kraft stetig von 5 mN auf 500 mN gesteigert wird. Der E-Modul berechnet sich aus dem Entlastungsteil der CMC-Messung, während die Härte der Quotient der maximal eingesetzten Kraft F_{max} und der von der Eindringtiefe h_c abhängenden Indenterquerschnittsfläche $A(h_c)$ ist (Gleichung 3.13).

$$H = \frac{F_{\text{max}}}{A(h_c)} \quad (3.13)$$

Die Messungen wurden mit einem Nano Hardness Tester NHT (CSM instruments, USA) und einer Berkovich Diamantspitze bei Raumtemperatur im Vakuum durchgeführt. Die in Epoxidharz eingebetteten Proben wurden zuerst mit Schleifpapier bis zu einer 4000er Körnung vorbehandelt und anschließend auf einer Minimet Poliermaschine (Buehler, Deutschland) mit wasserfreien $3 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$ Diamant- und final mit einer $0,2 \mu\text{m}$ Silicasuspension poliert.

4. Synthese und Charakterisierung von Lithiumlanthanzirkonaten (LLZO)

In diesem Kapitel werden alle Ergebnisse der Entwicklung der Verfahrenstechnik zur Herstellung eines LLZO-Festkörperelektrolyten über das Foliengießen vorgestellt und diskutiert. Zuerst werden die LLZO-Pulver charakterisiert und deren Synthesemethoden miteinander verglichen. Ausgehend von dem charakterisierten Pulver werden anschließend die Prozessparameter der Pulversynthesen sowie der Sinterung von Presslingen gemeinsam betrachtet, da thermische Parameter und verwendete Atmosphären beide Prozesse beeinflussen. Der Einfluss der Substitution von LLZO auf diese Prozessparameter sowie auf die Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften von Presslingen werden ebenfalls thematisiert. Abschließend wird die Lithiumionenleitung in gesinterten LLZO Presslingen untersucht. Dafür wird zunächst die Kristallstruktur durch Röntgen- und Neutronenbeugung analysiert und der Einfluss der Substitution in das Kristallgitter diskutiert. Des Weiteren werden mittels Impedanz- und Neutronenrückstreuungsspektroskopie die ionische Leitfähigkeit und die Selbstdiffusion in Abhängigkeit der LLZO-Substitution untersucht. Hergestellte LLZO-Pulver, die Zusammensetzung und die verwendete Syntheseroute werden in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Übersicht der hergestellten LLZO-Pulver, ihrer Zusammensetzung und deren Syntheseroute. -SP = Abkürzung für Sprühpyrolyse.

Probenbezeichnung	Zusammensetzung	Syntheseroute
LLZO	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	Festkörperreaktion
6Y-LLZO	$\text{Li}_{7,06}\text{La}_3\text{Zr}_{1,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{12}$	Festkörperreaktion
12Y-LLZO	$\text{Li}_{7,12}\text{La}_3\text{Zr}_{1,88}\text{Y}_{0,12}\text{O}_{12}$	Festkörperreaktion
20Al-LLZO	$\text{Li}_{6,4}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	Festkörperreaktion
20Al-LLZO-SP	$\text{Li}_{6,4}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	Sprühpyrolyse
36Al-LLZO	$\text{Li}_{5,92}\text{Al}_{0,36}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	Festkörperreaktion
20Ta-LLZO	$\text{Li}_{6,8}\text{La}_3\text{Zr}_{1,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_{12}$	Festkörperreaktion
40Ta-LLZO	$\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$	Festkörperreaktion
60Ta-LLZO	$\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_{1,4}\text{Ta}_{0,6}\text{O}_{12}$	Festkörperreaktion

4.1. Charakterisierung der synthetisierten Pulver

Die derzeit gängigsten Herstellungsverfahren für Lithium leitende oxidische Festkörperelektrolyte sind die Festkörpersynthese (52, 57, 58, 66, 71, 116-121) und Sol-Gel-Prozesse (43, 56, 72, 73, 122-126) (vgl. 2.4). Der nächste Schritt in Richtung Anwendung ist die prozesstechnische Umsetzung und Hochskalierung der Synthesen. Im Gegensatz zu glaskeramischen Ionenleitern, wie LATP, ist eine Herstellung über eine Glasschmelze bei 1400 – 1450 °C nicht möglich, es würden deutlich höhere Temperaturen ($T_{\text{Smp}(\text{ZrO}_2)} > 2600 \text{ °C}$) benötigt.(127, 128) Eine neue, interessante und leicht hochskalierbare - aber für dieses Anwendungsgebiet unübliche - Synthesemethode, ist die Sprühpyrolyse von Festkörperelektrolytwerkstoffen.(129, 130) Sie gehört, wie der Sol-Gel-Prozess, zu den nasschemischen Verfahren und wird in diesem Abschnitt mit der Festkörperreaktion als Syntheseroute für LLZO-Verbindungen verglichen und diskutiert.

In den vorherigen Abschnitten wurde bereits auf die verfahrenstechnische Umsetzung der Festkörperelektrolyte mittels Foliengießen verwiesen. Doch die meisten Charakterisierungsmethoden beschreiben die spezifischen Materialeigenschaften der LLZO-Keramiken, die für ein fertiges Bauteil relevant sind wie z.B., wie gut das Bauteil

Li-Ionen leitet, oder in welcher Kristallstruktur das Material vorliegt. Diese Kennwerte haben aber wenig Aussagekraft in Bezug darauf, ob das Pulver in seiner Form für das Foliengießen von LLZO-Schlickern geeignet ist.

In diesem Abschnitt werden dagegen wichtige Pulvereigenschaften, wie die Partikelgröße, spezifische Oberfläche und Form der Pulver, bestimmt, damit zunächst Folien hergestellt werden können, um anschließend gesintert zu werden. Einen besonders großen Einfluss auf den Foliengießprozess haben die Partikelgrößenverteilung (engl. *particle size distribution*, PSD) und die spezifische Oberfläche der LLZO-Pulver.⁽⁹²⁾ Sie werden unter anderem mittels dynamischer Lichtstreuung und dem BET-Verfahren bestimmt.

4.1.1. Partikelgrößenverteilung und spezifische Oberfläche

Die Partikelgrößenverteilungen von Proben, die über Festkörpersynthese hergestellt wurden und mit einer Mörsermühle zu einem Pulver gemahlen wurden, sind multimodal; das bedeutet, dass eine sehr breite Verteilung mit mehreren Maxima vorliegt. Als Beispiel wird in Abbildung 4.1 links die PSD des 6Y-LLZO gezeigt. Die $D(v,0.1)$, $D(v,0.5)$ und $D(v,0.9)$ Werte, die den mittleren Durchmesser von 10 %, 50 % und 90 % aufsummiertem Volumen angeben, ergeben Werte von 1,6 μm , 7,5 μm und 71,7 μm . Gemäß Abbildung 4.1 liegen auch noch Partikel mit einer Größe von mehreren hundert Mikrometern vor. Diese Ergebnisse sind auch für die anderen LLZO-Verbindungen, die über Festkörpersynthese hergestellt wurden, repräsentativ. Der Median $D(v,0.5)$ liegt für alle Pulver nach dem Mahlen in der Mörsermühle, im Bereich von 4,5 - 11,9 μm . Im Gegensatz zu dem „Top-Down“ Verfahren, des Mahlens großer zu kleinen Partikeln, wachsen bei der Sprühpolyolyse aus einer Lösung über ein sogenanntes „Bottom-Up“ Verfahren nach dem La Mer-Model Partikel durch Nukleation einzelner Atome in superkritischen Konzentrationen.⁽¹⁰¹⁾ Der Unterschied ist in der Partikelgrößenverteilung in Abbildung 4.1 rechts zu erkennen. Auch ohne weiteres Mahlen zeigt die Verteilung eine monomodale Form mit Partikeln, deren $D(v,0.1)$, $D(v,0.5)$ und $D(v,0.9)$ Werte bei 0,98 μm , 2,01 μm und 4,1 μm liegt. Eine schmale monomodale PSD ist für das weitere „Processing“ bevorzugt, da in diesem Fall die meisten Partikel ein ähnliches Sedimentationsverhalten zeigen und leichter in eine homogene Dispersion gebracht werden können. Die spezifische Oberfläche von sprühpolyolysiertem 20Al-LLZO-SP liegt auch in einem für das

Foliengießen günstigen Bereich (vgl. 2.5.2) von $2 - 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, im Gegensatz zu den Pulvern der Festkörpersynthese, deren spezifische Oberfläche mit $0,14 - 0,44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ deutlich unter der Anforderung liegt. Das ungünstige Masse-zu-Oberflächenverhältnis führt zu einer schnelleren Sedimentation des Schlickers.

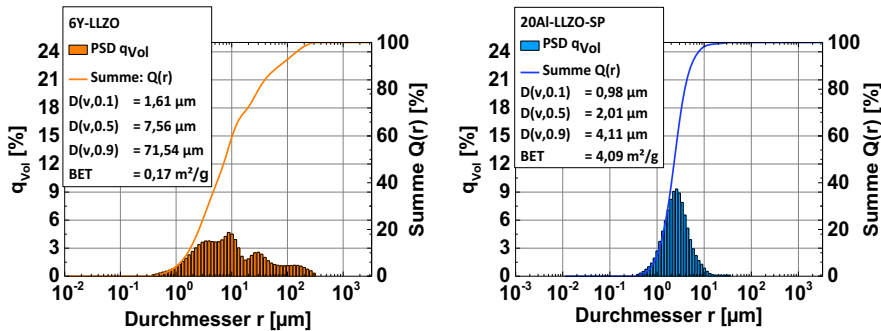


Abbildung 4.1: (Links) Breite multimodale PSD von 6Y-LLZO. (Rechts) Schmalere monomodale PSD von 20Al-LLZO-SP. Spezifische Oberfläche durch BET-Methode bestimmt.

Bei der Betrachtung von sprühpyrolysiertem 20Al-LLZO-SP Pulver unter dem Elektronenmikroskop, können Hohlkugel-Granulate mit einem Durchmesser von 30-50 μm , nach dem ersten Kalzinieren bei 850 $^{\circ}\text{C}$, gefunden werden. Für den Foliengießvorgang wurde das Pulver nach dem abschließenden zweiten Kalzinieren bei 1000 $^{\circ}\text{C}$ in einer Planetenmühle für 4 Stunden gemahlen und die Partikelgrößenverteilung nach 15, 30, 60, 90 und 120 Minuten gemessen. In Abbildung 4.2a sind die Hohlkugelgranulate auf der REM-Aufnahme und auf in Abbildung 4.2b die in der Planetenmühle mit Ethanol als Lösungsmittel gemahlenen Partikel zu erkennen. In der Tabelle 4.2 sind die Partikelgrößenverteilungen von 20Al-LLZO-SP in Abhängigkeit der Mahldauer aufgelistet. Für den Foliengießprozess kann über die Mahldauer eine gewünschte PSD eingestellt werden. Bei der Schlickerherstellung werden die Pulver und Additive auf einer Rollbank gemahlen und homogenisiert. Im Vergleich zur Planetenmühle werden auf der Rollbank, nach 24 Stunden Mahlen der 20Al-LLZO-Elektrolytpulver aus Festkörpersynthese mit 3 + 5 mm durchmessendem Mahlkugeln, mittlere Partikelgrößen von $4,34 \pm 1,69 \mu\text{m}$ ($D_{v,0.1/0.5/0.9}$: 2,37/4,21/6,54 μm) erhalten.

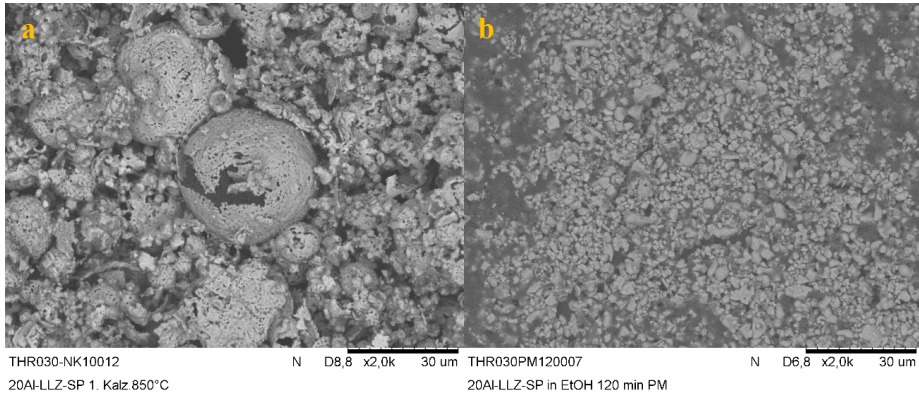


Abbildung 4.2: REM-Aufnahme von 20Al-LLZO-SP, (a) nachdem es bei 850 °C erstmals kalzinieren wurde. 30-50 µm durchmessende Hohlkugel-Granulate sind zu erkennen. (b) Nach dem 2. Kalzinieren bei 1000°C wurde das Pulver in einer Planetenmühle für 2 h in Ethanol gemahlen und anschließend getrocknet.

Tabelle 4.2: Auflistung der Partikelgrößenverteilung von 20Al-LLZO-SP nach Mahlzeit in Planetenmühle. Mittelwert und Standardabweichung sind ebenfalls angegeben.

Mahlzeit	D(v;0,1)	D(v;0,5)	D(v;0,9)	Mittelwert	± Standardabw.
[min]	[µm]	[µm]	[µm]	[µm]	[µm]
0	0,98	2,00	4,12	2,97	± 1,50
15	0,82	1,26	2,06	1,37	± 0,52
30	0,76	1,08	1,66	1,16	± 0,37
60	0,63	0,92	1,36	0,97	± 0,30
90	0,60	0,86	1,23	0,90	± 0,25
120	0,60	0,84	1,15	0,87	± 0,22

Eine Möglichkeit auch die Pulver der Festkörpersynthese für das Foliengießverfahren zugänglich zu machen, ist das Aufschließen der großen Partikel und harter Agglomerate durch besonders energieeinträglichem Mahlprozesse, wie z.B. dem Mahlen in der Planetenmühle. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Planetenmühle so effektiv arbeitet, dass die Pulver einer Feinstzerkleinerung unterzogen werden (vgl. Abbildung 4.3). Es

werden Partikel $< 1 \mu\text{m}$ erhalten, die im Extremfall sogar unter die Gefahrstoffklasse der Nanopulver fallen können, bei denen die gesundheitlichen Risiken der Feinstäube noch nicht einwandfrei untersucht sind.⁽¹³¹⁾ Für die Foliengießanwendung können die Partikel bereits zu klein sein. Durch die enorm hohe spezifische Oberfläche von $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ist die Tendenz der Agglomeration sehr hoch.

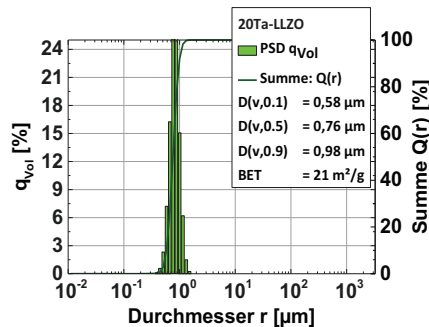


Abbildung 4.3: Sehr schmale monomodale PSD von 20Ta-LLZO nach dem Mahlen in der Planetenmühle. Spezifische Oberfläche über BET-Methode bestimmt.

4.1.2. Zusammensetzung der LLZO-Festkörperelektrolyte

Nach der Herstellung der verschiedenen LLZO-Pulver über Festkörperreaktion oder Sprühpolyolyse wurde ihre Elementzusammensetzung mittels ICP-OES untersucht. Die Messungen sollten auch zeigen, ob die Proben signifikante Verunreinigungen enthielten. Die am häufigsten vorkommenden 26 Elemente, wurden mit einer Nachweisgrenze von 0,01 Gew-% bestimmt (vgl. 3.3.2). In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse der für substituierte LLZO-Verbindungen wichtigen Elemente Li, Zr, Al, Ta und Y zusammengefasst. Die Methode erfasst jedoch nicht die exakte Stöchiometrie der einzelnen Phasen, da sie die Elementzusammensetzung der Summe aller Phasen inklusive der kumulierten Fremdphasen an den Korngrenzen und den Poren bestimmt.

Tabelle 4.3: ICP-OES Messergebnisse der verschiedenen LLZO-Verbindungen nach deren Synthese. Die Messergebnisse sind auf 3,00 mol Lanthan normiert. Der Fehler von Lanthan liegt bei $\pm 0,09$ mol.

Probe	Zusammensetzung	Li [mol]	Zr [mol]	Al [mol]	Ta [mol]	Y [mol]
LLZO	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$8,06 \pm 0,24$	$1,94 \pm 0,06$	$< 0,01$	$< 0,01$	$< 0,01$
6Y-LLZO	$\text{Li}_{7,06}\text{La}_3\text{Zr}_{1,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{12}$	$8,02 \pm 0,24$	$1,94 \pm 0,06$	$0,21 \pm 0,02$	$< 0,01$	$0,07 \pm 0,01$
12Y-LLZO	$\text{Li}_{7,12}\text{La}_3\text{Zr}_{1,88}\text{Y}_{0,12}\text{O}_{12}$	$7,27 \pm 0,22$	$1,86 \pm 0,06$	$0,02 \pm 0,01$	$< 0,01$	$0,12 \pm 0,01$
20Al-LLZO	$\text{Li}_{6,4}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$8,17 \pm 0,24$	$1,91 \pm 0,06$	$0,19 \pm 0,02$	$< 0,01$	$< 0,01$
20Al-LLZO-SP	$\text{Li}_{6,4}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$6,19 \pm 0,19$	$1,92 \pm 0,06$	$0,19 \pm 0,02$	$< 0,01$	$< 0,01$
36Al-LLZO	$\text{Li}_{5,92}\text{Al}_{0,36}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$6,75 \pm 0,20$	$1,91 \pm 0,06$	$0,35 \pm 0,03$	$< 0,01$	$< 0,01$
20Ta-LLZO	$\text{Li}_{6,8}\text{La}_3\text{Zr}_{1,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_{12}$	$6,70 \pm 0,20$	$1,76 \pm 0,05$	$0,06 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,02$	$< 0,01$
40Ta-LLZO	$\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$	$6,63 \pm 0,20$	$1,56 \pm 0,05$	$< 0,01$	$0,36 \pm 0,04$	$< 0,01$
60Ta-LLZO	$\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_{1,4}\text{Ta}_{0,6}\text{O}_{12}$	$6,32 \pm 0,19$	$1,36 \pm 0,04$	$0,02 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,05$	$< 0,01$

In der Zusammensetzung aller LLZO-Verbindungen ist der Lanthananteil stets auf drei Mol in der Summenformel normiert. Der molare Sauerstoffanteil, beträgt aus Gründen der Elektroneutralität in Granaten ($\text{A}_3\text{B}_2[\text{C O}_4]_3$) stets 12 mol. Bei hohen Temperaturen ist es jedoch möglich, dass Sauerstofflücken als Punktdefekte gebildet werden und so der Anteil abnimmt. Aus diesem Grund wurden alle Proben auf den Lanthananteil normiert. Die Ergebnisse der ICP-OES Messung (vgl. Tabelle 4.3) zeigen, dass bei einigen LLZO-Zusammensetzungen der Lithiumanteil auch unter Berücksichtigung der Fehlertoleranz größer als in der beabsichtigten Zusammensetzung war. Das liegt an dem 15 Gew-% Überschuss an Lithiumhydroxid, der bei der Synthese hinzugegeben wurde, um den Verlust des flüchtigen Lithiums bei hohen Sintertemperaturen ($\geq 1000^\circ\text{C}$) zu kompensieren (vgl. Abbildung 4.4). Lithiumhydroxid wird bei diesen Temperaturen thermolytisch zu Li_2O und H_2O gespalten.

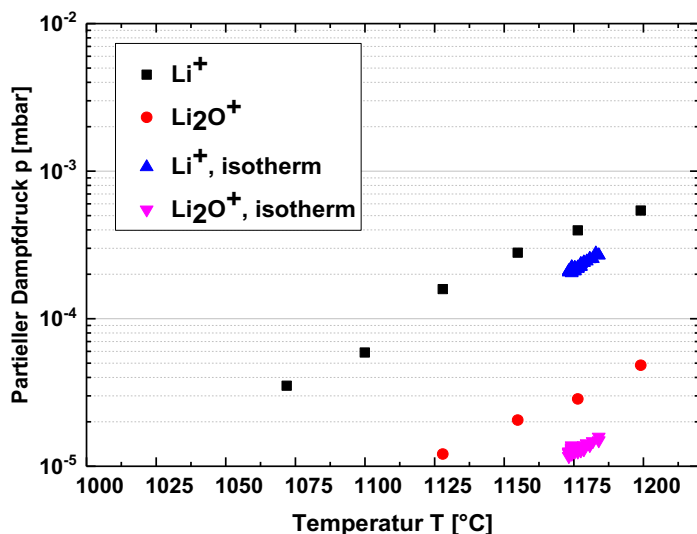


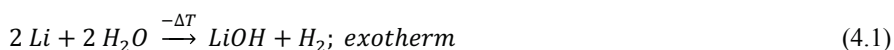
Abbildung 4.4: Auftragung der Temperaturabhängigkeit des partiellen Dampfdrucks von Li- und Li₂O-Ionen in 40Ta-LLZO, bestimmt durch eine Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometrie-Messung durch V. Molatov am IEK-2.(132)

Das Abdampfverhalten von Lithium und Lithiumoxid ist besonders für den anschließenden Sinterprozess von Presslingen und Folien relevant, der bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1200 °C stattfand. Üblicherweise wird in der Literatur ein Li-Überschuss zwischen 10 und 20 Gew-% beschrieben.(61, 133, 134) Der Verlust war bei einigen Proben bereits nach der Synthese zu beobachten, die hergestellten Festkörperelektrolyte blieben jedoch noch innerhalb der zu erwartenden Abweichung. Die einzige Ausnahme war das sprühgetrocknete 20Al-LLZO-SP, das vermutlich bei der Pyrolyse im Heißluftgegenstrom einen Teil seines Lithiums verloren hat. In einigen Proben (6Y-LLZO, 20Ta-LLZO) konnte nicht verhindert werden, dass Aluminium von den bei der Synthese verwendeten Al₂O₃-Tiegeln in das Material diffundierte.

Zusammenfassend wurde jedoch gezeigt, dass die Stöchiometrie aller Matrixelemente (La, Zr, Al, Ta, Y) in den Proben, mit Ausnahme von Lithium, innerhalb der Messungenauigkeit mit guter Genauigkeit eingehalten wurde.

4.1.3. pH-Wert und Zeta-Potential der LLZO-Pulver

Unabhängig von der Form und Größe wurden 20Al-LLZO-SP und 20Ta-LLZO Pulver in destilliertes Wasser gegeben, um den pH-Wert und das Zeta-Potential zu bestimmen. Es ist nicht verwunderlich, dass beide Proben aufgrund des stark elektropositiven Lithiums sehr stark basisch reagierten. Durch den Lithium-Protonen-Austausch wird aus dem Elektrolyten Lithium frei, das mit dem Wasser (Gleichung 4.1) reagiert. Es entsteht eine hohe Konzentration an Hydroxid-Ionen, die als Mittelwert einen pH = 12,9 für beide Lithiumlanthanzirkonate in Wasser ergeben.



Das ermittelte Zeta-Potential bei diesem pH-Wert beträgt für 20Al-LLZO-SP $\zeta = -32,37 \text{ mV}$ und für 20Ta-LLZO $\zeta = -31,59 \text{ mV}$. Wie sich diese Eigenschaften auf die Schlickerentwicklung auswirken, wird in Kapitel 6 erläutert.

4.1.4. Vergleich der Synthesemethoden

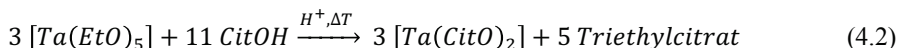
Die Festkörperreaktion ist für die Herstellung von LLZO-Festkörperelektrolyten ein etabliertes Verfahren, bei dem viele Einflüsse durch Prozessparameter wie Temperatur und Atmosphäre bereits andiskutiert wurden. Derzeit liegt der Schwerpunkt vieler Forschergruppen bei der Entwicklung optimierter Materialien durch unterschiedliche LLZO-Substituenten (Al, Ce, Ga, Sb, Sr, Ta, Te, Y, ...).^(71, 135-140) Nachteilig für LLZO-Festkörpersynthesen ist der hohe Energieverbrauch der Wärmebehandlungen, der benötigt wird, um ein homogenes einphasiges Pulver zu erhalten. Die Edukte müssen vorgetrocknet, zusammen gemahlen und anschließend stark komprimiert bei sehr hohen Temperaturen (1000 – 1200 °C) zur Reaktion gebracht werden (vgl. 3.1.1). Dieser Kalzinierschritt muss wiederholt werden, um eine homogene Phasenumwandlung zu ermöglichen, da die Phasenbildung durch die thermische Einwirkung an der Außenseite der Presslinge beginnt und sich ins Innere fortsetzt. Die Atome haben bei diesem Prozess lange Diffusionswege, denn selbst, wenn die Eduktpulver auf unter 1 µm Partikelgröße gemahlen und homogen durchmischt wurden, muss ein Atom ($\varnothing \approx 1 - 2 \text{ \AA}$) mehr als das Tausendfache seines eigenen Durchmessers zurücklegen, um auf seinen Platz im LLZO-Kristallgitter zu gelangen. Die dafür benötigten langen Haltezeiten bei hohen

Temperaturen, können dazu führen, dass Lithium wegen seines relativ hohen Dampfdrucks ($p_{\text{Li}} > 0,133 \text{ bar}$ bei 1097 °C an Luft)(141) teilweise verdampft und der Lithiumgehalt in der Verbindung sinkt, was auch in den synthetisierten LLZO-Proben bestätigt werden konnte (vgl. 4.1.2).

Ein zuvor bereits erwähnter Vorteil von nasschemischen Verfahren, wie des Sol-Gel Prozesses oder auch der Sprühpyrolyse ist, dass bei diesen Verfahren die Lithiumlanthanzirkonate auf atomarer Ebene beginnend aus einer Lösung aufgebaut werden.(82, 83) Die Edukte liegen in einer Lösung ideal homogen verteilt vor und nach dem La-Mer Modell für superkritische Lösungen erfolgt die Nukleation nach zunehmendem Verdampfen des Lösungsmittels.(101) Während bei einem Sol-gel Prozess organische Komplexbildner wie α -Hydroxycarbonsäuren (z.B. Zitronen- oder Weinsäure) hinzugegeben werden, um ein Polymernetzwerk von Chelatkomplexen zu bilden,(72, 84) wurden bei der Sprühpyrolyse stöchiometrisch eingewogene Nitratsalze in einer leicht angesäuerten ($0,3 \text{ M HNO}_{3(\text{aq})}$) wässrigen Lösung verwendet. Auf organische Verbindungen wurde verzichtet, da diese zusätzlich ausgebrannt werden müssten. Durch die ideale und stöchiometrische Verteilung werden weniger thermische Behandlungsschritte benötigt und Energie wird eingespart (vgl. 3.1).

Ein Nachteil der Sprühpyrolyse und des Sol-Gel Prozesses ist, dass die Edukte in dem verwendeten Lösungsmittel löslich sein müssen. Für die Sprühtrocknung von 20Al-LLZO-SP wurden zunächst die Löslichkeitsprodukte der verwendeten Nitratsalze LiNO_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ermittelt. Das Löslichkeitsprodukt von $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Wasser ist nicht in der Literatur gelistet und wurde über die Herstellung von gesättigten Lösungen bestimmt. In Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Derzeit ist Ta-substituiertes LLZO eine der vielversprechendsten LLZO-Verbindungen (vgl. 4.3), doch für die Sprühpyrolyse von Ta-substituiertem LLZO ist eine wasserlösliche und stabile Verbindung nötig, die wiederum wegen der Reaktivität von Tantal mit Wasser kommerziell schwer erhältlich ist.(142)

Ähnlich wie Petrykin et al. Tantal in eine wässrige Lösung überführten(142), wurde versucht das flüssige Edukt Tantal(V)ethanolat ($\text{Ta}[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]_5$) mit Chelatkomplexbildenden Liganden, wie Zitronensäure oder Weinsäure nach Gleichung 4.2 zu komplexieren und in Wasser zu stabilisieren.



Die treibende Kraft bei der Synthese ist die säurekatalysierte nukleophile Substitution von Zitronensäure mit Ethanol zu Triethylcitrat, einer Veresterung(143). Analog wurde versucht Weinsäure als Ligand für Tantal-Komplexe zu verwenden.(144)

Die Komplexbildung war jedoch nicht erfolgreich, da die Hydrolyse von Tantal(V)ethanolat eine deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit aufwies. Sichtbar wurde dies durch das Ausfällen von weißem Niederschlag, dem Tantal(V)oxid, Ta_2O_5 .

Tabelle 4.4: Löslichkeitsprodukte der in der Sprühpyrolyse verwendeten Edukte, bei 25 °C in dem entsprechenden Lösungsmittel.

Edukt	Löslichkeit in H_2O [g L^{-1}]	Löslichkeit in EtOH [g L^{-1}]
LiNO_3 (wasserfrei)	522	208
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1580	≥ 800
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	≈ 400 (Schätzwert)	153
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	419	≥ 400
$\text{Ta}[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]_5$ (wasserfrei)	Hydrolyse mit anschließender Oxidation zu Ta_2O_5 in H_2O	beliebig mischbar

Weil derzeit kein wasserlösliches Tantedukt kommerziell erhältlich ist, konnte nur eine Sprühpyrolyse von 20Al-LLZO-SP durchgeführt und 1,65 kg Festkörperelektrolytpulver als kleine Versuchs-Charge erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 85 %.

Das synthetisierte 20Al-LLZO-SP Pulver zeigte im XRD eine reine kubische LLZO Phase, während das 20Al-LLZO mittels Festkörpersynthese hergestellte Pulver eine Mischung aus tetragonaler und kubischer LLZO-Phase war. In Abbildung 4.5 sind die Pulverröntgendiffraktogramme beider Proben dargestellt. Zum Vergleich ist auch versucht worden Al-substituiertes LLZO in einer Planetenmühle durch die Methode des mechanischen Legierens herzustellen (vgl. 2.4.2). (79, 80) Bei diesem Verfahren wurden

die oxidischen Eduktpulver mit sehr hohen mechanischen Energieeinträgen gemahlen, für die Reaktion zu Lithiumlanthanzirkonat war der Energieeintrag aber nicht hoch genug. In Abbildung 4.5 wird das XRD-Diffraktogramm von dem Versuch des mechanischen Legierens 20Al-LLZO-MA mit den anderen Herstellungsverfahren verglichen. Es ist zu erkennen, dass sich keine LLZO Phase ausgebildet hat. Das Diffraktogramm zeigt die Reflexe der nicht umgesetzten Edukte. Analog zur Festkörperreaktion muss eine Wärmebehandlung folgen, um die LLZO Phase auszubilden. Dadurch wird das mechanische Legieren jedoch nur zu einem Mahlvorgang. Das mittels Festkörperreaktion hergestellte 20Al-LLZO besteht, wie in Abbildung 4.5 zu erkennen ist, aus einer kubischen und tetragonalen LLZO Phase im Verhältnis 1:1. Nur das sprühpyrolysierte 20Al-LLZO-SP liegt ausschließlich in der kubischen LLZO Phase vor.

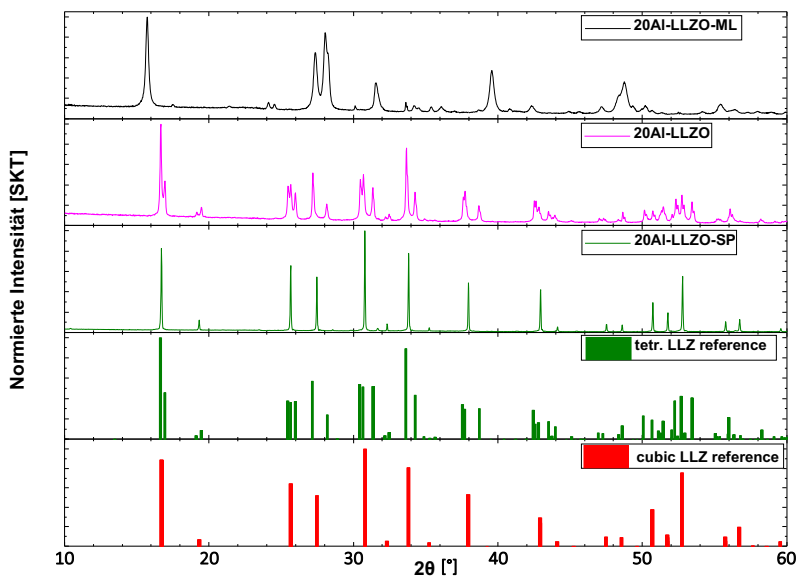


Abbildung 4.5: PXRD von 20Al-LLZO, das durch verschiedene Verfahren synthetisiert wurde. Mechanisches Legieren (20Al-LLZO-ML), Festkörpersynthese (20Al-LLZO) und Sprühpyrolyse (20Al-LLZO-SP) werden mit den ICSD-Referenzen für tetragonalen und kubischen LLZO verglichen.

Ein weiterer Unterschied besteht für das sprühgetrocknete Pulver in seinen Pulvereigenschaften, denn die Partikelgrößenverteilung ist monomodal, sehr schmal und besitzt bei den synthetisierten Pulvern eine Partikelgröße mit einem Median von etwa $2\text{ }\mu\text{m}$ sowie eine spezifische Oberfläche von $4\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (vgl. Abbildung 4.1). Dieses Pulver besitzt bereits eine für das Foliengießverfahren geeignete PSD und eine spezifische Oberfläche, die durch Zerkleinerung an der Planetenmühle weiter eingestellt und an die Bedürfnisse angepasst werden können. Mit der kleinen Partikelgröße geht auch eine sehr hohe Schwindung während des Sintervorgangs einher. Eine starke Verdichtung ist gewünscht, denn Elektrolytschichten sollen eine sehr hohe relative Dichte von annähernd 100 % vorweisen, um Dendritenwachstum zu unterdrücken.⁽¹⁰⁴⁾ Die starke Schwindung kann jedoch auch zu einer Deformation der Elektrolytschichten führen, so dass die Maßhaltigkeit nicht erfüllt wird.

Für Ta-substituiertes LLZO besteht noch die Möglichkeit die Sprühpyrolyse mit einem organischen Lösungsmittel wie Ethanol durchzuführen. Dieses Verfahren wird in dieser Arbeit nur theoretisch diskutiert, da eine spezielle explosionsgeschützte Sprühtrocknungsanlage nicht verfügbar war. Analog zu einer wässrigen Sprühtrocknung wurden die Löslichkeitsprodukte der Nitratsalze in Ethanol bei Raumtemperatur ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) durch die Herstellung von gesättigten Lösungen bestimmt (Tabelle 4.4). Tantal(V)ethanolat soll als Edukt verwendet werden.

4.1.5. Fazit Synthese und Charakterisierung I

Als Zwischenfazit der Pulvercharakterisierung und des Verfahrensvergleichs wurde gezeigt, dass die Pulver stöchiometrisch synthetisiert wurden, und dass ohne einen weiteren Mahlvorgang die PSD der mittels Festkörpersynthese hergestellten LLZO-Pulver eine zu hohe Partikelgröße für anschließendes Prozessieren ergibt. Das Mahlen in einer Planetenmühle kann die großen Partikel und harten Agglomerate zerkleinern und die gewünschte schmale PSD ($< 1\text{ }\mu\text{m}$) ermöglichen.

Die Sprühpyrolyse einer wässrigen Lösung hat das Potential einer energiesparenden und ebenfalls hochskalierbaren Alternative zur Festkörpersynthese, mit der je nach Anlage mehrere Kilogramm an substituierten LLZO-Verbindungen in einer Charge hergestellt werden können. Die Sprühpyrolyse ist etwas aufwendiger als die Festkörperreaktion, da

die Edukte zunächst gelöst werden, aber dafür wird ein rein kubisches 20Al-LLZO-SP-Pulver mit einer für Foliengießprozesse geeigneten schmalen PSD und guten Sintereigenschaften erhalten. Für zukünftige Foliengießversuche sollte in einer explosionsgeschützten Sprühtrocknungsanlage die Synthese des vielversprechenden mit Ta-substituierten LLZO angestrebt werden.

4.2. LLZO-Presslinge – Einfluss von Prozessparametern

Der nächste Schritt vom Pulver zur Herstellung eines Bauteils ist die Herstellung eines Probenkörpers in Form eines Presslings. Die Herstellung von Probenkörpern ist von großer Bedeutung für die anwendungstechnische Verwirklichung der Festkörperelektrolyte, denn an ihnen werden Prozessparameter und Materialeigenschaften untersucht und optimiert. Für die Untersuchung der Sintereigenschaften und der Mikrostruktur wurden aus allen Pulvern Presslinge mit 13 mm Durchmesser hergestellt und anschließend bei Temperaturen zwischen 1150 und 1250 °C in verschiedenen Atmosphären gesintert. 1250 °C wird in der Literatur als Zersetzungstemperatur von LLZO angegeben.⁽¹⁴⁵⁾ Anschließend wurde die Sintertemperatur an die Legierung angepasst. Die Synthese wie auch der Sintervorgang werden nicht nur durch die chemische Zusammensetzung und Substitution, sondern auch durch Prozessparameter wie der Temperatur, dem Tiegel- und Substratmaterial oder der Atmosphäre beeinflusst. In diesem Abschnitt wird das Spiel mit den Prozessparametern und deren Einfluss sowie der Einfluss von Substitution auf das Sinterverhalten und die mechanischen Eigenschaften diskutiert. Die vom Probenkörper unabhängigen Materialeigenschaften wie Kristallstruktur und ionische Leitfähigkeit werden im nachfolgenden Kapitel 4.3 untersucht.

4.2.1. Einstellen der thermischen Prozessparameter

Die Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen ist sowohl bei den Synthesen als auch beim Sintern der entscheidende Schritt, bei dem die Atome der LLZO-Verbindungen ihren Platz im Kristallgitter bzw. dem Bauteil einnehmen und damit dem Festkörperelektrolyten seine Materialeigenschaften geben. Die thermischen Eigenschaften von LLZO-Verbindungen sind wichtig, denn sie limitieren die Prozessparameter beim Verdichten von

Proben während des Sintervorgangs und geben Informationen über die thermische Ausdehnung. Die Differenz-Thermoanalyse mit zugeschalteter Thermogravimetrie ermittelt Phasenumwandlungen und Zersetzungsreaktionen der Materialien und das Sinterverhalten von aus Pulver gepressten Grünkörpern; außerdem wird die thermische Ausdehnung von gesinterten Probenkörpern am Dilatometer bestimmt.

20Al-LLZO-SP wurde durch das Sprühpyrolyseverfahren in einer anwendungsrelevanten Größe von 1,6 kg in einer Charge hergestellt. Mit einer Probe, die über Wochen nicht luftdicht verschlossen gelagert wurde, wurde eine Differenz-Thermoanalyse durchgeführt, bei der die Probe mit einer konstanten Heizrate von 5 K min^{-1} auf 1400 °C erhitzt wurde. Im linken Diagramm der Abbildung 4.6 ist die DTA-TG-Kurve dargestellt. Die als schwarze Linie dargestellte temperaturabhängige Massenänderung zeigt eine annähernd stufenförmige Abnahme der Probenmasse bis zu einem Minimum von 88 Gew-%. Die Messung beginnt bei 30 °C und zeigt in der, als rote Linie aufgetragenen, DTA-Kurve drei Peaks (T_1 , T_2 , T_3), die mit der stufenförmigen Masseabnahme korrelieren. Die stufenförmige Abnahme ist der Verlust von H_2O , bei $T_1 = 81 \text{ °C}$ beginnend, dem Ausgasen von CO_2 bei $T_2 = 329 \text{ °C}$ und der Mischung von $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ als Hydrogencarbonat (H_2CO_3) bei $T_3 = 722 \text{ °C}$, bis ab einer Temperatur von 900 °C keine Masseabnahme mehr zu beobachten ist. H_2O und CO_2 stammen aus der Luft und reagieren mit den gesinterten Proben beim Abkühlen und der Lagerung. (146) Bei 1306 °C ist ein sehr markanter Peak in der DTA-Kurve; er markiert die Zersetzung des Festkörperelektrolyten bei dieser Temperatur an Luft, nach dem vollständigen Verlust von flüchtigem Lithium (vgl. Abbildung 4.4, KEMS von 40Ta-LLZO).

Das rechte Diagramm der Abbildung 4.6 zeigt die DTA-TG-Kurve von 20Al-LLZO-SP nach der Herstellung. Ein Quadrupol-Massenspektrometer war an den Gasausslass gekoppelt und detektierte den Verlust von 1,5 Gew-% H_2O ($M = 18 \text{ g mol}^{-1}$) und 0,6 Gew-% ausgasendem CO_2 ($M = 44 \text{ g mol}^{-1}$). Bis zu 1200 °C ist keine weitere signifikante exo- oder endotherme Reaktion zu beobachten. Es wurde kein signifikantes Li_2O Signal ($M = 30 \text{ g mol}^{-1}$) im Massenspektrometer detektiert, da das Abdampfen des Lithiums erst bei sehr hohen Temperaturen ($> 1075 \text{ °C}$) detektierbar (vgl. Abbildung 4.4) ist und erst oberhalb von 1200 °C signifikant wird. Um eine Zersetzung der Proben beim Sintern zu vermeiden, wurde eine Temperatur von 1200 °C als maximale Sintertemperatur festgelegt.

Die Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometrie-Messung(132) (Abbildung 4.4) zeigte ab 1075 °C im Vakuum eine messbare Lithiumausgasung aus einer LLZO-Probe von $p(\text{Li}^+) = 3,5 \cdot 10^{-5}$ mbar, so dass das Ziel sein muss, unterhalb dieser Temperatur die langandauernden Kalzinierschritte der Synthese durchzuführen, die zur Ausbildung der Kristallstruktur führen. Im Vergleich zu den Messungen an 20Al-LLZO-SP, beobachteten Huang et al. eine Zersetzung von LLZO nach 35 Stunden sintern bereits bei 1250 °C.(145)

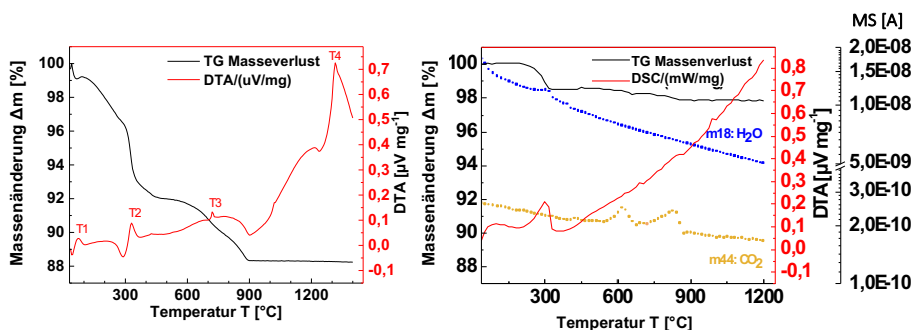


Abbildung 4.6: DTA-TG Kurven von 20Al-LLZO-SP. (Links) An Luft gelagerte Probe von 20Al-LLZO-SP bis 1400°C – Zersetzung bei T4 =1306 °C. Massenänderung durch Verlust von H₂O (T1), CO₂(T2) und H₂O+CO₂(T3)(147). (Rechts) Luftdicht gelagerte Probe von 20Al-LLZO-SP bis 1200°C – gekoppelte MS bestätigt H₂O (m18) und CO₂ (m44) Verlust.

In Abbildung 4.7 zeigen PXRD bei Raumtemperatur die Phasenumwandlung der Edukte La(OH)₃, ZrO₂, LiOH·H₂O und Al₂O₃ (oberstes Diffraktogramm) zu dem Produkt 20Al-LLZO (blaues Diffraktogramm) und die Zwischenstufen (rotes und grünes Diffraktogramm). Es ist deutlich zu erkennen, dass der erste Kalzinierschritt bei 850 °C noch nicht ausreicht, um die LLZO Phasen vollständig auszubilden. Erst durch das Mahlen der Zwischenprodukte und erneutes Kalzinieren bei 1000 °C verteilen sich die Atome homogener, so dass im 20Al-LLZO-Festkörperelektrolyten eine Mischung, bestehend aus der bevorzugten kubischen und der tetragonalen Phase, erhalten wird.

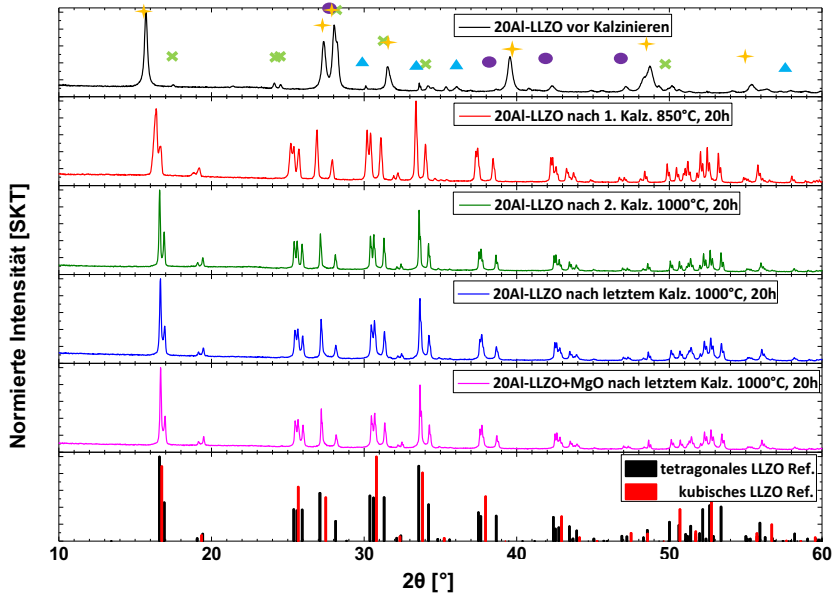


Abbildung 4.7: Vergleich der RT-Röntgenbeugungsdiagramme der 20Al-LLZO (Synthese in Al_2O_3 Tiegel ohne und mit MgO-Unterlegplatte, deren Einfluss in 4.2.2 beschrieben wird), die über Festkörperreaktion hergestellt wurden. Die Syntheseschritte von 20Al-LLZO, dessen Edukte $\text{La}(\text{OH})_3$ [●], ZrO_2 [●], $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [●] und Al_2O_3 [●] vor dem Kalzinieren, nach dem ersten Kalzinieren bei 850 °C, nach dem zweiten Kalzinieren bei 1000 °C und das Produkt nach dem dritten/letzten Kalzinieren bei 1000 °C, sind dargestellt. Die Reflexe der kubischen und tetragonalen $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Phase sind als Referenz mit angegeben.

Neben den durchgeführten Differenz-Thermoanalysen wurde auch das Sinterverhalten von Aluminium, Tantal und Yttrium substituierten Proben untersucht. Für die Dilatometrie wurden gleich dimensionierte Pulverpresslinge aus den jeweiligen Ausgangspulvern hergestellt und bei den zuvor ermittelten 1200 °C für zehn Stunden gesintert. Ein unterschiedliches Sinterverhalten wurde beobachtet (Abbildung 4.8) und Sinterstarttemperaturen konnten aus der maximalen Steigung der Kurven extrapoliert werden. 20Ta-LLZO begann sich bei 1050 °C zu verdichten, wies nach dem Sintern jedoch nur eine Schwindung von 3,5 % auf. 20Al-LLZO erreichte eine Verdichtung von 5 % zwei Stunden nachdem bei 1100°C das Sintern begann, verdichtete sich in den folgenden acht Stunden stetig weiter bis zu einer Schwindung von 7%. Nach elf Stunden bei 1200 °C endete der Sinterversuch, ohne dass die Probe in der Sinterendphase ihre Verdichtung abgeschlossen hatte. Die beiden anderen Elektrolyte (20Al-LLZO-SP, 6Y-LLZO) haben bei extrapolierten 980 °C begonnen zu sintern, das sprühgetrocknete 20AL-LLZO-SP

zeigte eine lange Frühphase des Sinterns, verdichtete sich dann in der Hauptphase aber um 28 %, um nach einer Stunde in der Endphase bei 1200 °C mit einer Schwindung von 32 % den Vorgang abzuschließen. Es wurde eine leichte Expansion um 0,9 % der Probe während der folgenden Haltezeit bei 1200 °C beobachtet. Die Frühphase von 6Y-LLZO war deutlich kürzer als bei allen anderen Proben. Nach Abschluss des Sinterns betrug die Schwindung 18 %. Die extrem starke Schwindung von 20Al-LLZO-SP ist auf die sehr kleinen Partikel ($d_{50} = 0,9 \mu\text{m}$, vgl. 4.1 Pulvereigenschaften) zurückzuführen. Eine starke Verdichtung ist gewünscht, denn mit ihr verbessern sich Materialeigenschaften wie Festigkeit oder die ionische Leitfähigkeit, ein möglicher Nachteil ist jedoch, dass sich Bauteile stark verziehen können und gegebenenfalls keine ausreichende Maßhaltigkeit aufweisen.

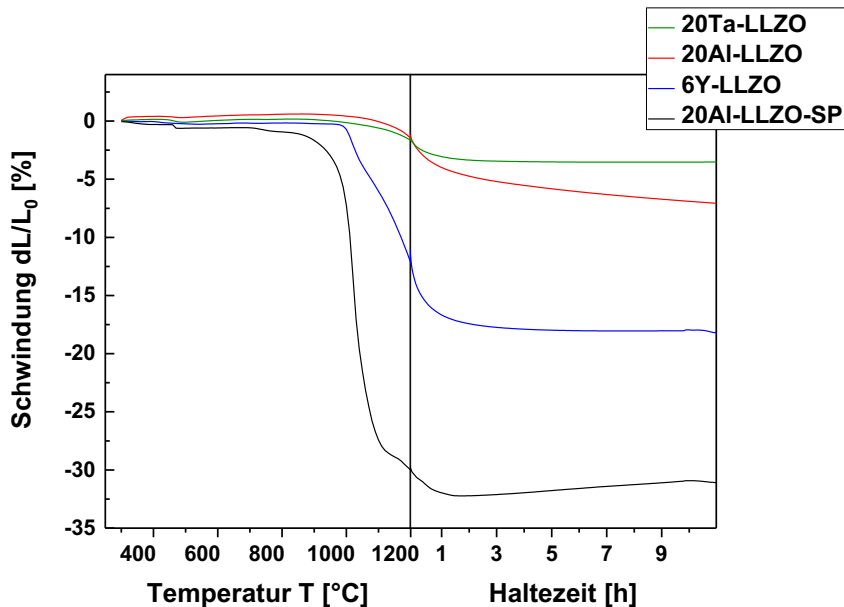


Abbildung 4.8: Die Sinterkurven zeigen die Schwindung der LLZO-Pulverpresslinge bei 1200 °C bei einer Haltezeit von 10 h und einer Heizrate von 5 K min^{-1} .

Der thermische Ausdehnungskoeffizient TAK ist, neben der ermittelten Zersetzungstemperatur, eine weitere wichtige Kenngröße für die Anwendung in Festkörperbatterien. Wenn Elektrodenmaterial und Elektrolyt eine große Differenz im TAK aufweisen, steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sie aufgrund von resultierenden

Spannungen an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektroden delaminieren. Aus der Steigung der Aufheiz- oder Abkühlkurve kann der Ausdehnungskoeffizient als Quotient von Ausdehnung und Temperatur berechnet werden. Er wird üblicherweise in der Einheit $[10^{-6} \text{ K}^{-1}]$ angegeben. Für 20Al-LLZO-SP beträgt der mittlere TAK $15,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ während des Temperaturanstiegs und $16,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ während des Abkühlens in dem Intervall $[30^\circ \text{C}; 950^\circ \text{C}]$. Für 40Ta-LLZO konnte ein nahezu identischer mittlerer TAK zwischen $16,0$ und $16,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ermittelt werden. Einen vergleichbaren Wert haben Hubaud et al. mit $\text{TAK} = 16,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für ihr 0,5 Gew-% Al substituiertes LLZO bestimmt.⁽¹⁴⁸⁾ Damit liegt der Ausdehnungskoeffizient in einem Größenbereich wie auch Nickel (13,4), Kupfer (16,5), Silber (18,9) und Gold (14,2)⁽¹⁴⁹⁾, die als Stromableiter oder Grenzflächen stabilisierende Materialien verwendet werden können, sowie auch von LiCoO_2 , einem typischen Kathodenmaterial in LIB.⁽¹⁵⁰⁾ Lithiummetall hat einen deutlich höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\text{TAK} = 58 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), weswegen Lithium meistens bei Raumtemperatur aufgetragen, z.B. aufgedampft, wird.⁽¹⁵¹⁾

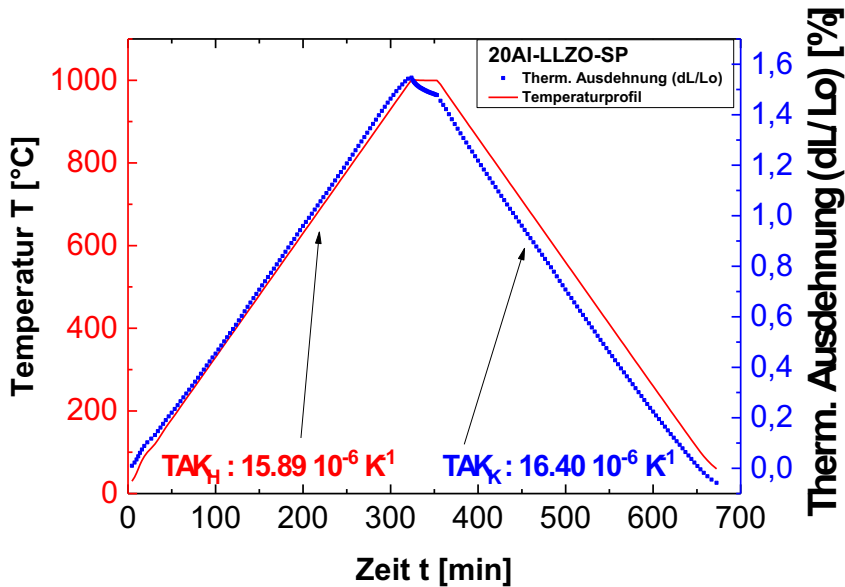


Abbildung 4.9: Auftragung der Temperatur und der thermischen Ausdehnung gegen die Zeit, zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizientens TAK aus der Steigung der Heiz- und Kühlkurve von 20Al-LLZO-SP.

4.2.2. Auswahl von Substrat- und Tiegelmateral

Geiger und Kumazaki et al. veröffentlichten 2011, dass Aluminium bei hohen Temperaturen während der Synthese unbeabsichtigt in das LLZO diffundiert und auf die Lithiumposition substituiert.(65, 67) Die Diffusion von Aluminium aus dem verwendeten Al_2O_3 -Tiegel in einen LLZO-Pellet ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Eine tetragonale Lithiumaluminat LiAlO_2 Phase hat sich neben der tetragonalen und kubischen LLZO Phase gebildet.

Diese und ähnliche Beobachtungen waren der Beginn von vielen Versuchen durch gezielte Substitution die Materialeigenschaften zu verbessern. Wenn aber der Einfluss eines anderen substituierenden Elementes, wie z.B. Tantal oder Yttrium, untersucht werden soll, ist ein wichtiger Aspekt der Elektrolytsynthese, dass die Zusammensetzung der Produkte stöchiometrisch ist. Die Kontrolle des Aluminiumgehaltes, und damit die Unterdrückung von ungewollter Aluminiumdiffusion, sollte durch die Separation des Produktes von der Tiegelwand oder der Verwendung von MgO -Tiegeln erreicht werden.



Abbildung 4.10: Fotografie von zwei 20Al-LLZO-Pellets die während der Kalzinierschritte direkten Kontakt zum Al_2O_3 Tiegelboden hatten. Die Bildung einer Li- und Al-reichen Phase wird durch ICP-OES bestätigt. Stoffmengenverhältnis wurde auf 3 mol La normiert; helle Phase: Ist = $\text{Li}_{9,6} : \text{Al}_{1,3} : \text{La}_3 : \text{Zr}_{1,85}$ (Soll = $\text{Li}_{6,4} : \text{Al}_{0,2} : \text{La}_3 : \text{Zr}_2$).

Dass 20Al-LLZO nicht mit dem MgO reagiert, und dass das Substrat keinen negativen Einfluss auf die Synthese der LLZO Phasen hat, wurde bereits in Abbildung 4.7 gezeigt. Die dort abgebildeten PXRD des 20Al-LLZO-Pulvers mit und ohne MgO -Substrat sehen

nahezu identisch aus und enthalten keine Fremdphasen. Die elementare Zusammensetzung der mit und ohne MgO-Substrat synthetisierten LLZO-Pulver, werden in Tabelle 4.5 gezeigt. Die Pellets der Synthesen wurden für die Untersuchung zu einem homogenen Pulver gemahlen, weswegen die ermittelten Werte der chemischen Zusammensetzung als Mittelwerte angegeben werden. Die in Abbildung 4.10 beobachtete aluminiumreiche Phase wies lokal einen sehr hohen Aluminiumanteil (1,3 mol statt 0,2 mol) auf. Während der Synthese nahm mit jeder Wärmebehandlung der Aluminiumgehalt zu, wenn ohne MgO-Substrat in einem Al_2O_3 Tiegel kalziniert wurde. Ein angestrebter Aluminiumanteil von 0,20 mol im 20Al-LLZO wurde um 15 % (0,23 mol) überschritten. Mit einer MgO-Substratunterlage blieb der Aluminiumanteil im gewünschten Bereich (0,20 mol).

Tabelle 4.5: Chemische Zusammensetzung der hergestellten Festkörperelektrolyte und deren Zwischenstufen mittels ICP-OES Messungen, auf Lanthan normiert in mol pro LLZO Formeleinheit. Rel. Fehler bei Werten $> 1 = 3 \%$, bei Werten $< 1 = 10 \%$. VK: Edukte vor Kalzinieren, NK1: nach 1. Kalzinieren, NK2: nach 2. Kalzinieren.

Probe	Li	La	Zr	Al	Zusammensetzung
20Al-LLZO-VK	8,09	3,00	1,87	0,18	
20Al-LLZO -NK1	7,94	3,00	1,88	0,19	
20Al-LLZO -NK2	7,63	3,00	1,87	0,21	
20Al-LLZO	7,51	3,00	1,88	0,23	$\text{Li}_{6,4}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
20Al-LLZO -VK +MgO	8,19	3,00	1,87	0,18	
20Al-LLZO -NK1 +MgO	7,89	3,00	1,87	0,19	
20Al-LLZO -NK2 +MgO	7,52	3,00	1,87	0,19	
20Al-LLZO +MgO	7,55	3,00	1,86	0,20	$\text{Li}_{6,4}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

In Abbildung 4.11 werden die PXRD des MgO-Substrates gezeigt. Es wurde keine Reaktion des LLZO mit dem MgO-Substrat festgestellt. Die ICP-OES Untersuchung des Substrates zeigten einen leichten Anstieg des Lithiumgehaltes, welcher bereits durch eine leichte rosafarbene Verfärbung der Kontaktstelle zum LLZO Pressling angedeutet wurde.

Tietz et al. untersuchten ebenfalls den Einfluss von Al_2O_3 und MgO als Tiegelmateriale bei der LLZO Synthese und bestätigten die Eignung von MgO als Substratmaterial.(120)

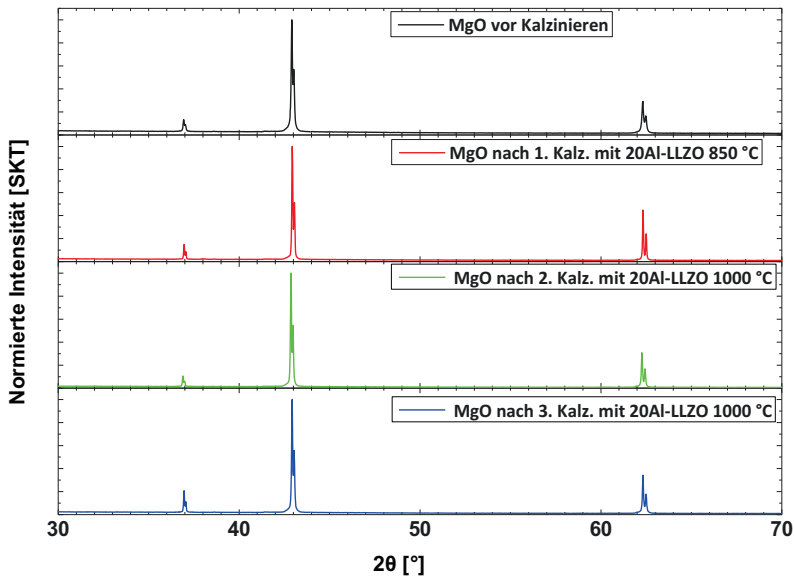


Abbildung 4.11: RT-PXRD des MgO -Substrates nach den verschiedenen Schritten der 20Al-LLZO Synthese. Dargestellt sind die Proben vor (MgO-VK), nach dem ersten (MgO-NK1), nach dem zweiten (MgO-NK2) und nach dem dritten/letzten Kalzinieren (MgO-NK3). Die Reflexe bei $2\theta = 36,9^\circ$, $42,9^\circ$ und $62,3^\circ$ werden MgO zugeordnet. Es sind keine Fremdreﬂexe zu erkennen.

In einer Inertgasatmosphäre kann auch ein Graphittiegel verwendet werden. Dieser eignet sich besonders für die Synthese von unsubstituiertem LLZO. Graphitwerkzeuge werden auch in der Heipresse oder beim feldunterstzten Sintern im Vakuum oder einer Inertgasatmosphäre verwendet. (78, 152)

4.2.3. Einfluss der Atmosphäre

Einen bedeutenden Einfluss auf die Synthese und das Sintern von oxidischen Festkörperelektrolyten, wie LLZO, hat die verwendete Atmosphäre. Die Atmosphäre muss an das Material und die Sinterwerkzeuge, wie Tiegel oder Substrate, angepasst sein. Es ist offensichtlich, dass für die Synthese von oxidischen Verbindungen keine reduzierende Atmosphäre wie Argon/Wasserstoff verwendet werden kann, weil sonst die als Edukt

eingesetzten Metalloxide bei ausreichend niedrigem Sauerstoffpartialdruck bis zu elementaren Metallen oder Metalllegierungen reduziert werden können. Es hat auch keinen Sinn in einer oxidierenden Atmosphäre wie Luft oder reinem Sauerstoff mit einem Graphittiegel zu arbeiten, da es zu einer starken Wechselwirkung mit der Atmosphäre unter Bildung von CO_2 kommt. Unter bestimmten Bedingungen ist es aber durchaus sinnvoll, die Atmosphäre während des Prozesses zu ändern, z.B. um zunächst organische Binder in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre auszubrennen, und um anschließend in Inertgas oder im Vakuum zu sintern.

Für die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Lithiumlanthanzirkonate wurden thermische Behandlungen ausschließlich in Luft bei $p(\text{O}_2) = 0,2$ bar oder Argon bei $p(\text{O}_2) = 10^{-5}$ bar durchgeführt. Der Unterschied im Sauerstoffpartialdruck kann einen deutlichen Einfluss auf die Sinterung haben. Die Verfeinerung der PND von der, in einer normalen Umgebungsatmosphäre synthetisierten, 20Al-LLZO-Probe zeigte ein Verhältnis der kubischen zur tetragonalen LLZO Phase von 55:45. Das dazugehörige PXRD ist in Abbildung 4.12 dargestellt und wird mit einer analog in Argonatmosphäre kalzinierten 20Al-LLZO Probe verglichen. Unter Ar ist ein deutlich größerer Anteil der tetragonalen Phase zu erkennen. Die PXRD-Rietveld-Verfeinerung ergibt ein 80 : 20 Verhältnis von tetragonalem zu kubischem LLZO. Die Möglichkeit den Anteil der bevorzugten kubischen Phase in substituierten LLZO-Verbindungen zu erhöhen wird in Abschnitt 4.2.6 diskutiert.

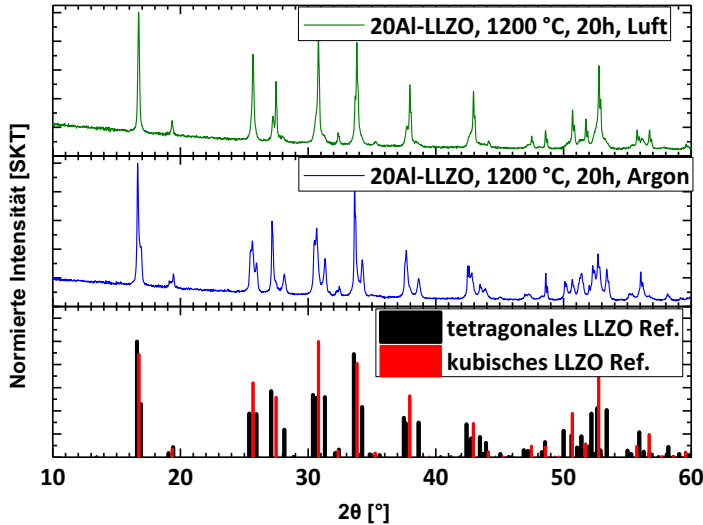


Abbildung 4.12: PXR-D von 20Al-LLZO, bei 1200 °C für 20 h in einer Luft- und einer Argonatmosphäre gesintert. Als Referenz sind die tetragonale und kubische LLZO Phase angegeben.

Die Sekundärelektronen-REM-Aufnahmen der den gesinterten 20Al-LLZO Proben zugeordneten Mikrostrukturen werden in Abbildung 4.13 gezeigt. Die Probe, die in Luft gesintert wurde (Abb. 4.13, oben), hat eine etwas größere Verdichtung (rel. Dichte: 93 %) als der in Argon gesinterte Pressling (rel. Dichte: 90 %), aber beide Proben sind bei den Temperaturen und Haltezeiten in die Endphase der Sinterung eingetreten, was an den Poren innerhalb der sehr stark gewachsenen Körner zu erkennen ist. Auf die ionische Leitfähigkeit hatten die größere Dichte und der höhere Anteil der kubischen LLZO Phase einen signifikanten Einfluss, denn die ionische Leitfähigkeit der in Luft gesinterten 20Al-LLZO Probe ist mit $\sigma_{\text{ion,Luft}} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ eine Ordnung größer als die in Argon gesinterte ($\sigma_{\text{ion,Ar}} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$).

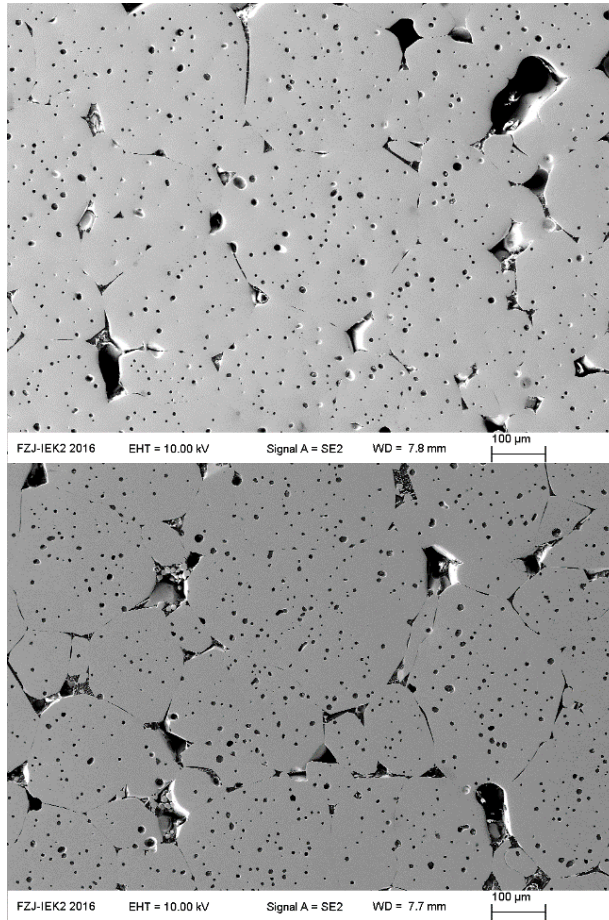


Abbildung 4.13: Sekundärelektronen REM-Abbildungen von 20Al-LLZO, bei 1200 °C für 20 h (oben) in einer Luft- und (unten) einer Argonatmosphäre gesintert.

Diese Unterschiede im Sinterverhalten können auch auf Ta-substituierte LLZO Proben übertragen werden. Die 20Ta-LLZO Proben, die für 20 h bei 1150 °C in Luft oder Argon gesintert wurden, weisen ähnliche Unterschiede auf. Zunächst wurde das Ausgangspulver mit einer ähnlichen PSD (1 – 5 µm) ohne weiteren Mahlprozess in der Planetenmühle (vgl. Tabelle 4.2; 0 min) bei 1150 °C statt 1200 °C gesintert, da Ta-substituiertes LLZO bereits bei einer niedrigeren Temperatur als 20Al-LLZO zu sintern beginnt (vgl. Abbildung 4.8). Abbildung 4.14 (oben) zeigt 20Ta-LLZO, welches nur für 10 h in Luft gesintert wurde, aber bereits nach dieser Haltezeit eine höhere relative Dichte (94 % im He-Pyknometer) als

alle Al-substituierten Proben aufweist. Es ist so gut wie keine offene Porosität mehr zu erkennen, jedoch ein erheblicher Anteil an kleinen, wenige Mikrometer durchmessender, geschlossenen Poren innerhalb der 20Ta-LLZO Körner. Der Einfluss der Substituenten auf Sinter Eigenschaften wird im nachfolgenden Abschnitt 4.2.7 näher erläutert.

20Ta-LLZO sintert in einer Argonatmosphäre, analog zu 20Al-LLZO, einige Prozentpunkte weniger als in einer Luftatmosphäre. Die Mikrostrukturen von 20Ta-LLZO werden anhand von Querschnitten in Abbildung 4.14 gezeigt. Es ist zu beachten, dass die Skalierung sich um den Faktor zwei unterscheidet. Im Vergleich zeigt die in Argon gesinterte 20Ta-LLZO Probe, dass der Sintervorgang noch nicht so weit fortgeschritten ist, denn es gibt noch einen Anteil an offenen Poren und es werden kleinere Körner als in einer Luftatmosphäre beobachtet. Anhand der unterschiedlichen Skalierungen der Abbildungen 4.13 und 4.14 ist schon ersichtlich, dass die Verdichtung der 20Ta-LLZO Proben stärker ist als bei den 20Al-LLZO Proben. Die in Luft gesinterte 20Ta-LLZO Probe weist eine relative Dichte von 95 % auf und hat eine hohe Li-Ionen Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ion, Luft}} = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Die in Argon gesinterte Vergleichsprobe hat mit 92 % und $\sigma_{\text{ion, Ar}} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ eine vergleichbare relative Dichte, aber eine etwas niedrigere ionische Leitfähigkeit als die in Luft gesinterte 20Al-LLZO Probe.

Den positiven Effekt einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre auf das Sintern haben auch Kotobuki et al. beschrieben.(153) Sie haben ebenfalls eine höhere ionische Leitfähigkeit der in Luft gesinterten LLZO-Verbindungen gemessen; dafür machen sie ein besseres Kornwachstum, und damit geringere Korngrenzenwiderstände, verantwortlich. Li et al. haben 2013 den positiven Effekt von Li_2O ($T_{\text{Smp}} = 1427 \text{ °C}$) als Sinteradditiv auf die Verdichtung von 25Ta-LLZO beschrieben.(154) Li_2O geht in eine glasartige Phase an den Korngrenzen über und hilft Poren zu füllen und für Diffusionsprozesse den Kontakt zwischen Körnern herzustellen. In einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, im Gegensatz zu einer Argonatmosphäre, ist die Bildung von Li_2O aus dem Lithiumüberschuss möglich, um als Sinteradditiv zu wirken. Eine noch stärkere Versinterung soll laut Li et al. in einer reinen Sauerstoffatmosphäre möglich sein.(155)

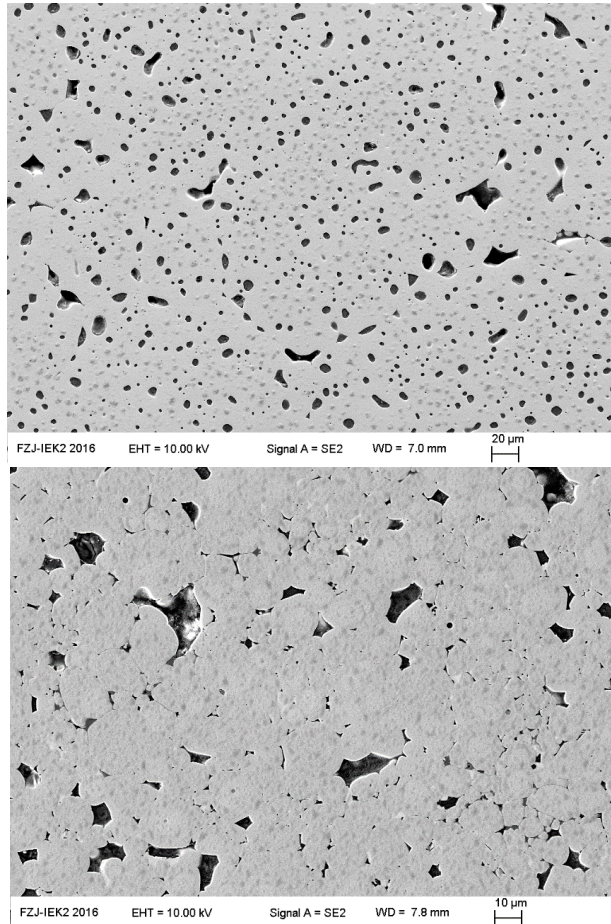


Abbildung 4.14: Sekundärelektronen REM-Aufnahmen von 20Ta-LLZO, bei 1150 °C für 10 h (oben) in einer Luft- und (unten) einer Argonatmosphäre gesintert.

In manchen Fällen ist es jedoch nicht möglich in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zu synthetisieren und zu sintern. Die unsubstituierte tetragonale LLZO Verbindung wurde in einem Graphittiegel gesintert, um eine ungewollte Substitution mit Al zu verhindern. Für die Neutronenbeugungsexperimente an den LLZO-Verbindungen mussten die Proben zwingend wasserfrei sein (vgl. 3.3.3) und wurden deswegen in einer Argonatmosphäre synthetisiert und gesintert. Für zukünftige Neutronenbeugungsexperimente sollen Proben in einer trockenen Sauerstoffatmosphäre gesintert werden.

4.2.4. Wasserfreie Elektrolytverarbeitung

Für LLZO-Proben ist es wichtig, dass sie wasserfrei hergestellt und unter inerten Bedingungen gelagert werden, denn sie reagieren an der Luft mit dem Kohlenstoffdioxid (0,04 Vol-%) und dem Wasserdampf der Luftfeuchtigkeit. Angefangen von einer Lithiumhydroxidschicht, die sich zusammen mit Lithiumcarbonat an der Oberfläche von LLZO-Proben an Luft ausbildet, diffundiert der Wasserstoff mittels Oberflächendiffusion über die Poren tiefer in das Material.⁽¹⁴⁶⁾ Abbildung 4.15 zeigt die Oberfläche und die Bruchkante einer 20Al-LLZO-Probe die der Luft ausgesetzt war. An der Bruchkante ist zu erkennen, dass sich eine Schicht auf der Partikeloberfläche bis tief in die Poren der Probe gebildet hat. Bei dem folgenden Lithium-Protonen-Austausch besetzen Protonen die Lithiumpositionen im Kristallgitter und beeinflussen Materialeigenschaften, wie z.B. die ionische Leitfähigkeit.⁽¹⁴⁶⁾

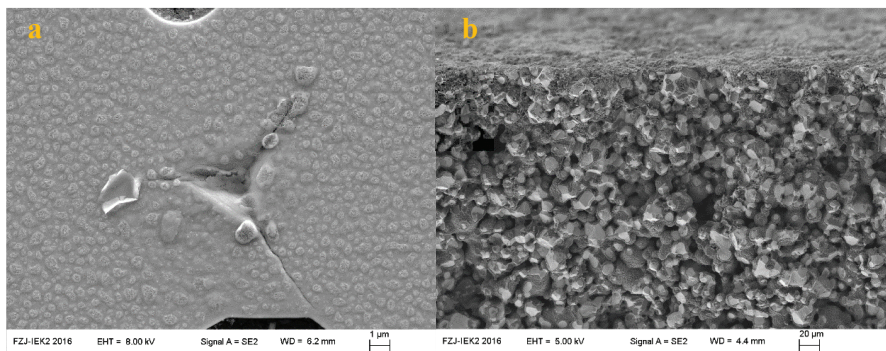


Abbildung 4.15: REM-Aufnahmen von LLZO- Proben die der Luft für eine Woche ausgesetzt wurden; eine Carbonat- und Hydroxidschicht hat sich gebildet. (a) Oberfläche einer 20Al-LLZO Probe, nach Nanoindentierung; (b) Bruchkante einer LLZO Probe.

Auch für Materialcharakterisierungen, wie z.B. für Neutronenbeugungs- oder Rückstreuexperimente, ist eine Überlagerung des Lithiumsignals durch den im inkohärenten Neutronenstrahl deutlich stärker streuenden Wasserstoff sehr ungünstig. Es kommt zu Interferenzen bei der gemessenen Energieübertragung.⁽¹⁵⁶⁾ Wie bereits erwähnt, wurden die LLZO-Proben in Argonatmosphäre synthetisiert, anschließend in der Handschuhbox gemahlen und dann luftdicht eingeschweißt. Der Beweis, dass die LLZO-Proben für die am ORNL durchgeführten Neutronenbeugungs- (POWGEN Instrument) und -rückstreuexperimente (BASIS Instrument) frei von der Beeinflussung durch

Wasserstoff waren, wurde durch unelastische Neutronenstreuung (INS, VISION Instrument) geliefert. Der Neutronenstrahl regt die Molekülschwingung an und erzeugt ein Schwingungsspektrum. Die Methode ist so empfindlich, dass H_2O selbst im Millimol-Bereich detektiert werden kann. In der Abbildung 4.16 werden die Unterschiede im Schwingungsspektrum anhand einer wasserfreien LLZO Probe und einer LLZO Probe, die der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wurde, gezeigt. Im Bereich zwischen 60 meV und 120 meV werden die dem H_2O zugeordneten Schwingungsintensitäten nur bei der kontaminierten Probe signifikant sichtbar.(114)

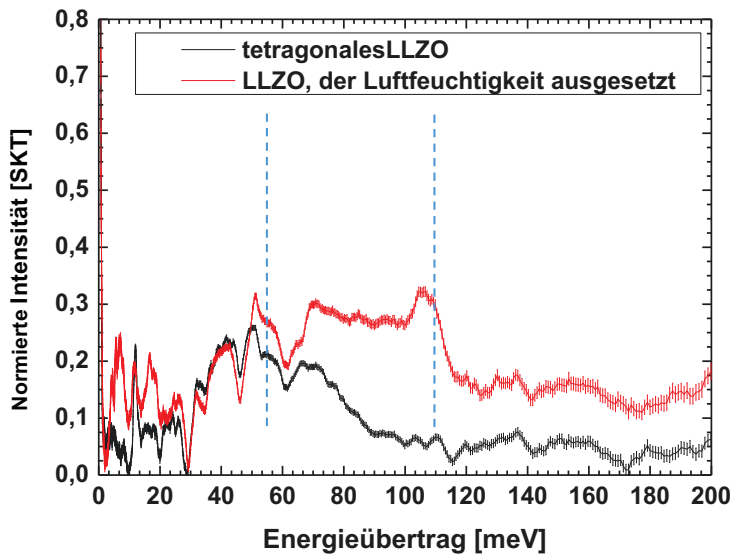


Abbildung 4.16: INS Schwingungsspektrum einer luftdicht gelagerten tetragonalen LLZO-Probe im Vergleich zu einer Probe, die für einige Minuten der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war. Der Bereich, in dem H_2O ein Schwingungsprofil aufweist, ist hervorgehoben (gestrichelte vertikale Linien).

4.2.5. Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften von LLZO-Presslingen

Neben den Prozessparametern sind auch die Mikrostruktur sowie die mechanischen Eigenschaften von LLZO-Verbindungen von Interesse. In diesem Abschnitt werden die Mikrostruktur der elektronenmikroskopisch untersuchten Probenkörper wie auch die durch Nanoindentation bestimmten mechanischen Eigenschaften diskutiert.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die Untersuchung der Mikrostruktur wurden von gesinterten Presslingen sowie von LLZO-Pulvern Abbildungen am Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. In diesem Abschnitt werden ausschließlich die gesinterten Proben behandelt; die REM-Aufnahmen der Pulver wurden im Abschnitt 4.1 Pulvereigenschaften zusammen mit den PSD-Bestimmungen und den BET-Messungen besprochen.

Besonders gut lassen sich in Epoxidharz eingebettete Proben untersuchen. In Abbildung 4.17 sind die Raster-Sekundärelektronen-Aufnahmen von unsubstituiertem LLZO, 20Al-LLZO sowie 20Ta-LLZO aus der Festkörpersynthese ($D_{v,0,5} = 4,5 \mu\text{m}$ bis $11,9 \mu\text{m}$) und sprühpyrolysiertes 20Al-LLZO-SP ($D_{v,0,5} = 2,0 \mu\text{m}$) dargestellt. Die Probenpresslinge wurden bei 1150°C gesintert. Der Vergleich der einzelnen Aufnahmen zeigt eine von LLZO, über 20Al-LLZO bis hin zu 20Ta-LLZO sinkende Porosität bzw. steigende relative Dichte. Während unsubstituiertes LLZO bei 77 % relativer Dichte eine sehr große offene Porosität zeigt und ein Teil der Körner Primärpartikel sein können, weisen alle anderen Proben in die Körner eingeschlossene Poren auf. Alle Primärpartikel sind bei einem starken Kornwachstum zusammengesintert. Die höchste relative Dichte hat 20Ta-LLZO mit 95 %. In der Abbildung 4.17 (d) von 20Ta-LLZO ist eine zweite Phase zu erkennen. Dabei handelt es sich um $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$. Das Auftreten dieser zweiten kubischen Phase wird in Abschnitt 4.3.4 genauer beschrieben. Der Einfluss von Substituenten auf Sinterverhalten und Mikrostruktur werden im nachfolgenden Abschnitt 4.2.6 diskutiert.

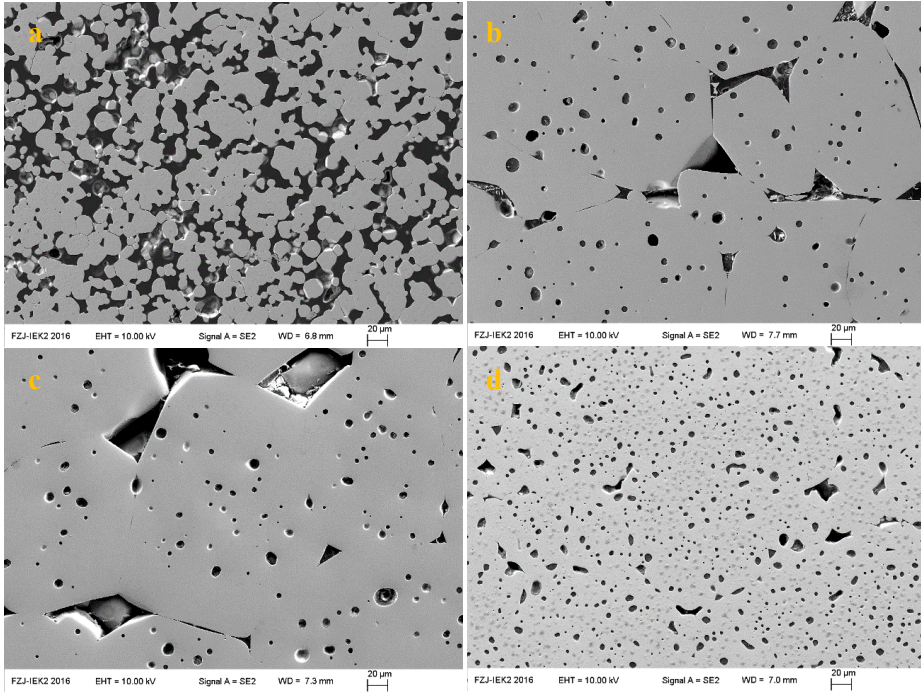


Abbildung 4.17: Raster-Sekundärelektronen-Aufnahmen und von in Epoxidharz eingebetteten LLZO-Querschliffen. Presslinge bei 1150 °C für 10 h gesintert, die relative Dichte ist angegeben. (a) Tetragonales LLZO – 77 %, (b) 20Al-LLZO – 90 %, (c) 20Al-LLZO-SP – 92 %, (d) 20Ta-LLZO – 95 %.

Neben den Querschliffen von eingebetteten Proben können auch die Bruchkanten von gesinterten Proben Informationen über die Mikrostruktur geben. In Abbildung 4.18 sind die Bruchkanten von unsubstituiertem LLZO und 36Al-LLZO gezeigt. Durch die höhere relative Dichte von 36Al-LLZO (Abbildung 4.18a) gibt es eine geringere Porenoberfläche, die mit dem CO_2 und H_2O der Umgebungsluft reagieren kann. Des Weiteren ist in der linken Abbildung zu erkennen, dass die Bruchkante bei 36Al-LLZO entlang der Sinterhalse und Korngrenzen verlaufen, wohingegen die tetragonale LLZO Probe scheinbar sowohl entlang der Korngrenzen als auch durch ganze Körner (links-oben in der Abbildung 4.18b) bricht.

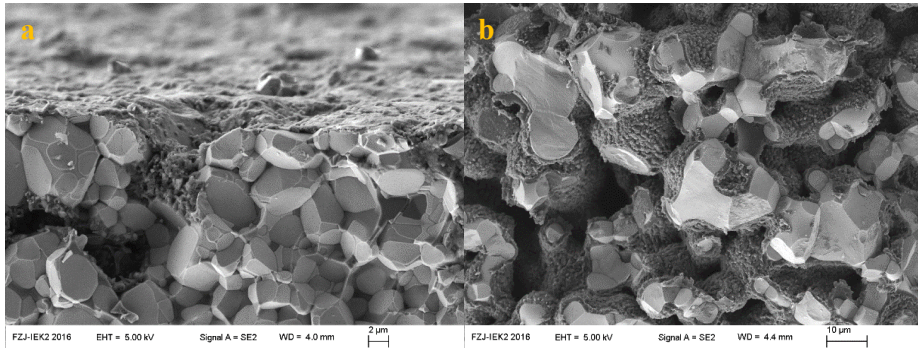


Abbildung 4.18: REM-Aufnahmen der Bruchkante von 36Al-LLZO (a) und unsubstituiertem LLZO(b).

Eine noch höhere Dichte wurde bei einem bei 1200 °C für 20 Stunden gesinterten 20Al-LLZO-Pressling ermittelt. Ein in Epoxidharz eingebetteter und wasserfrei polierter Querschliff wurde angefertigt, um Sekundärelektronen- und Rückstreuelektronen-Aufnahmen am REM zu machen. Bei geringer Vergrößerung des ca. 1,2 mm durchmessenden Querschliffes (Abbildung 4.19a) sind große Poren ($> 100 \mu\text{m}$) und deutlich kleinere Poren ($< 10 \mu\text{m}$) zu erkennen. Die großen Einschlüsse deuten darauf hin, dass der Probenkörper vor dem Sintern nicht ausreichend komprimiert wurde und durch eine inhomogene Partikelgrößenverteilung Luft beim uniaxialen Kaltpressen eingeschlossen wurde. Diese Hohlräume haben sich auch nicht beim Sintern schließen können; in diesen sind Epoxidharzrückstände vom Einbetten und Polieren zu erkennen. Die kleinen Poren sind sphärisch und homogen im Probenkörper verteilt. Sie sind bereits bei der LLZO Synthese gebildet worden oder bilden sich während des Sinterns, wenn Gase, wie der Luft-Stickstoff, eingeschlossen werden, während Sauerstoff in die Oxidkeramik eingebaut wird. Eine dritte Form der Poren sind die beim Kornwachstum auftretenden Poren an den Korngrenzen (Abbildung 4.19b in roten Kreisen). Neben einer Korngröße von ca. 200 µm Durchmesser sind an den Korngrenzen im Materialkontrastbild der zurückgestreuten Elektronen Fremdphasen zu erkennen.

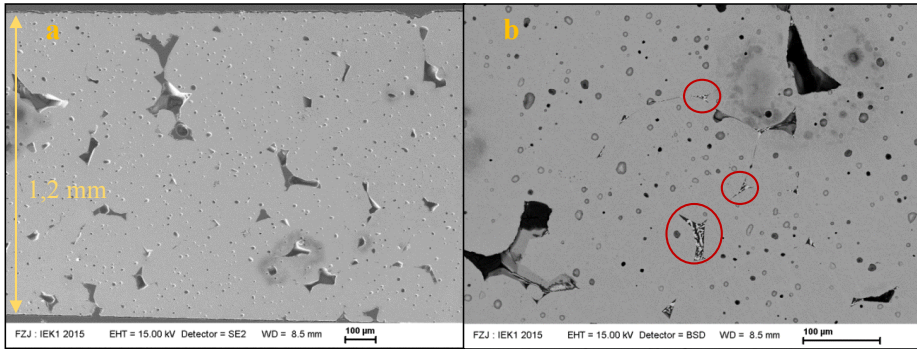


Abbildung 4.19: REM-Aufnahmen von einem in Epoxidharz eingebetteten Querschliff einer bei 1200°C gesinterten 20Al-LLZO-Probe. (a) Der ca. 1,2 mm Querschliff zeigt sehr große (>100 µm) und kleinere (<10 µm) Poren. (b) An den Korngrenzen zeigt das Materialkontrastbild der zurückgestreuten Elektronen die Existenz von gebildeten Fremdphasen (rot markiert).

Bei der Betrachtung des vergrößerten Materialkontrastbildes (Abbildung 4.20, b) ist zu erkennen, dass sich an den Korngrenzen zwischen benachbarten Körnern Verbindungen mit einer hohen mittleren Ordnungszahl (Spektrum 1) und einer niedrigen mittleren Ordnungszahl (Spektrum 3) gebildet haben. Die elementaren Zusammensetzungen dieser beiden Phasen sowie der LLZO-Hauptphase (Spektrum 2) wurden durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt. In den drei Spektren der REM-EDX Analysen (Abbildung 4.20, a) sind die charakteristischen Röntgenemissionen in ihrer Intensität gegen die spezifische Energie (keV) aufgetragen. Aus den Peaks wurden die emittierenden Elemente bestimmt. Das Spektrum 1 mit hoher mittlerer Ordnungszahl entsteht überwiegend durch die Emittenten Lanthan und Sauerstoff. Wahrscheinlich hat sich Lanthanoxid (La_2O_3) gebildet.

Aluminium, Lanthan, Zirkonium und Sauerstoff sind die Emittenten des Spektrum 2. Zusammen bilden sie das Aluminium substituierte 20Al-LLZO ($\text{Li}_{6,4}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), die Hauptphase des Querschliffes, ab. Lithium selber weist eine zu niedrige Ordnungszahl auf, so dass es nicht über energiedispersive Röntgenspektroskopie nachgewiesen werden kann. Das unterste der drei EDX-Spektren (Spektrum 3) zeigt die Zusammensetzung der Phase an der Korngrenze, die eine niedrigere mittlere Ordnungszahl als die LLZO-Hauptphase aufweist. Die charakteristischen Röntgenemissionen können überwiegend Aluminium und Sauerstoff zugeordnet werden. Es handelt sich um Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Lithiumaluminat (LiAlO_2). Der Anteil der Fremdphasen ist so gering (< 1 %), dass er in

den ausgewerteten Röntgenpulverdiffraktogrammen (Kapitel 4.3.1) und im Neutronendiffraktogramm nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. Die Fremdphasen könnten nicht umgesetzte Edukte sein, die beim Kornwachstum der LLZO-Kristallite (Körner) von der Korngrenze verdrängt und in den porenartigen Zwischenräumen konzentriert wurden. Alternativ geht bei langem Sintern Lithium wegen seinem hohen partiellen Dampfdruck von den LLZO Korngrenzen in die Gasphase über. Das unterstöchiometrische LLZO zerfällt anschließend zu thermodynamisch stabilerem Aluminium- und Lanthanoxid sowie Lanthanzirkonat.⁽¹²¹⁾

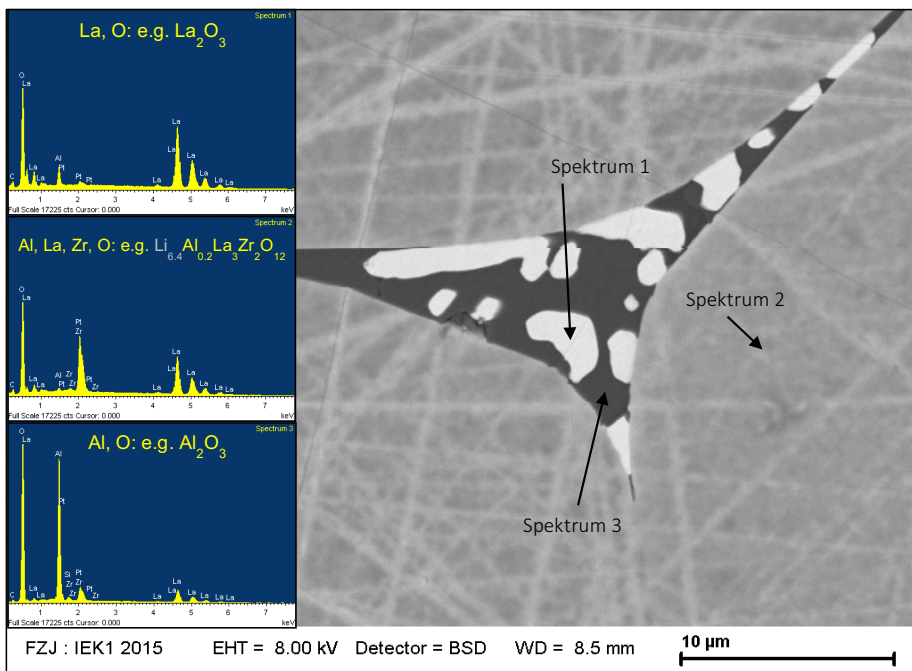


Abbildung 4.20: (Rechts) Das vergrößerte Materialkontrastbild der zurückgestreuten Elektronen zeigt die drei verschiedenen Phasen (Spektrum 1-3), die an den Korngrenzen vorzufinden sind. (Links) Durch energiedispersive Röntgenspektroskopie werden die drei Phasen auf ihre elementare Zusammensetzung untersucht. Spektrum 1 deutet auf Lanthanoxid (höhere mittlere Ordnungszahl), Spektrum 2 auf die Al substituierte LLZO-Hauptphase und Spektrum 3 auf eine Aluminiumoxidphase (niedrigere mittlere Ordnungszahl) hin.

Nanoindentation

Durch Nanoindentierung ist die Härte der Probe, durch kontinuierliches Messen der aufgebrachten Kraft und Eindringtiefe, bestimmt worden. Neben der Härte kann aus der Entspannungskurve nach der Methode von Oliver und Pharr der Elastizitätsmodul bestimmt werden.⁽¹⁵⁷⁾ Durch die Verwendung eines kontinuierlichen Multizyklus (CMC), bei dem die Kraft schrittweise erhöht wird, (Abbildung 4.21a) kann die Messdauer im leichten Vakuum (10^{-5} bar) erheblich reduziert werden, was besonders bei luftempfindlichen Proben wie LLZO vorteilhaft ist.

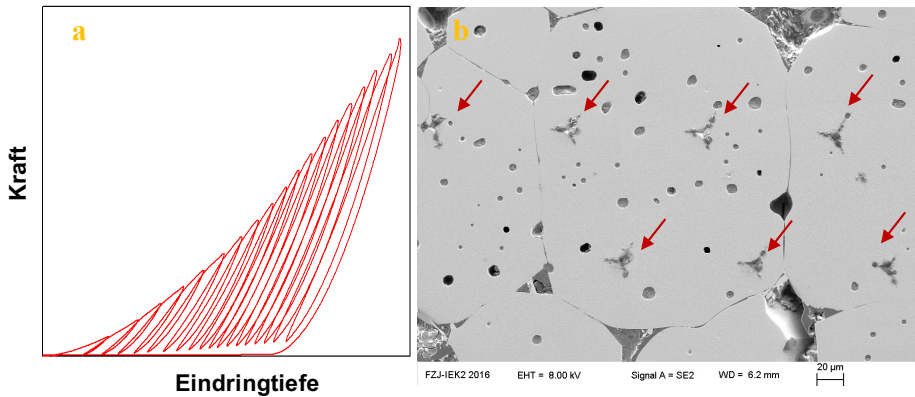


Abbildung 4.21: (a) Typischer Verlauf einer Last-Entspannungskurve einer kontinuierlichen Multizyklus Messung. (b) REM-Aufnahme nach der Nanoindentierung von 20Al-LLZO, Abdrücke sind markiert (rote Pfeile). Messungen durch J. Nonmacher am IEK-2.⁽¹⁵⁸⁾

Härte und Elastizitätsmodul wurden als Mittelwert von mindestens zehn einzelnen CMC-Messungen an einer Probe bestimmt. Die Messungen wurden an verschiedenen Punkten (vgl. Abb. 4.21b) durchgeführt. Eine Interpretation der Härte- bzw. der Elastizitätsmodul-Messkurven, die in Abbildung 4.22 in unterschiedlichen Farben gegen die Eindringtiefe aufgetragen sind, ist komplex. Es wird angenommen, dass bei einer niedrigen Kraftauftragung und einer geringen Eindringtiefe (< 500 nm) die Eigenschaften der Festkörperelektrolyten als Material bestimmt werden. Im Gegensatz dazu, werden die Eigenschaften des Bauteils, in diesem Fall des Presslings, durch Messpunkte bei höheren aufgebrachten Kräften mit den entsprechenden Eindringtiefen, repräsentiert (vgl. Tabelle 4.6). Bei einer hohen Kraftauftragung wird ein größeres Volumen verdrängt, so dass die

Heterogenität durch Porosität oder Defekte Einfluss auf das Ergebnis hat. Die Messergebnisse für die verschiedenen substituierten LLZO-Verbindungen sind in Tabelle 4.6 aufgelistet.

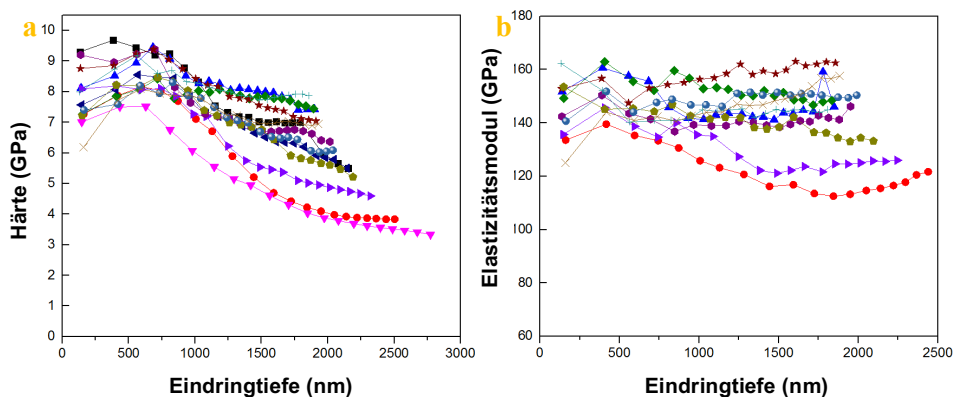


Abbildung 4.22: Auftragung der CMC-Indentierungsmessung (jede Farbe ein anderer Messpunkt) eines eingebetteten 20Al-LLZO Querschliffs. (a) Auftragung der Härte und (b) des Elastizitätsmoduls gegen die Eindringtiefe. Auswertung durch J. Nonemacher am IEK-2.(158)

Tabelle 4.6: Ermittelte Härte und Elastizitätsmodul für verschiedene LLZO-Verbindungen.(158)

Probe	E-Modul Material [GPa]	E-Modul Bauteil [GPa]	Härte Material [GPa]	Härte Bauteil [GPa]
LLZO	$155,7 \pm 8,8$	$81,3 \pm 0,2$	$10,1 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,1$
60Ta-LLZO	$190,3 \pm 9,5$	$101,3 \pm 0,1$	$17,5 \pm 0,8$	$7,2 \pm 0,1$
20Ta-LLZO	$142,0 \pm 1,4$	$127,2 \pm 0,5$	$10,7 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,0$
36Al-LLZO	$129,7 \pm 1,2$	$101,5 \pm 0,3$	$9,5 \pm 0,1$	$5,1 \pm 0,0$
20Al-LLZO	$162,3 \pm 1,3$	$136,8 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,1$

Die Härte und der Elastizitätsmodul verschiedener LLZO-Verbindungen wurden in Abhängigkeit von der Substituierung bestimmt. Tantal substituierte Proben weisen eine höhere Härte als die mit Al-substituierten LLZO Proben auf, die wiederum eine höhere Härte als tetragonales LLZO haben. 60Ta-LLZO weist mit $7,2 \pm 0,1$ GPa (98 % rel. Dichte)

die höchste Bauteil-Härte auf. LLZO hat mit $2,9 \pm 0,1$ GPa (77 % rel. Dichte) weniger als die Hälfte von dessen Härte. 36Al-LLZO hat einen mittleren Härte-Wert von $5,1 \pm 0,1$ GPa (93 % rel. Dichte). Die Materialhärte der gemessenen Proben ist noch höher, als die Härte der Presslinge. Mit 17,5 GPa hat 60Ta-LLZO auch die höchste Materialhärte. Al-substituiertes LLZO und tetragonales LLZO haben mit 9,5 - 10,1 GPa eine vergleichbare Materialhärte. Es gibt nur eine Publikation von Ni et al., die die Härte von 25Al-LLZO Bauteilen in Abhängigkeit der Porosität P bestimmt haben.(159) Für Proben mit $P = 0,03$ (97 % rel. Dichte) und $P = 0,06$ (94 % rel. Dichte) wurden Härtewerte von $H = 6,3 \pm 0,3$ GPa und $H = 5,2 \pm 0,4$ GPa ermittelt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass der Substitutionsgrad an Al sich unterscheidet, scheinen die Werte für die Härte ähnlich zu sein.

Neben der Härte wurde auch der Elastizitätsmodul für die Proben bestimmt. Dieser variiert zwischen den Proben stark von $129,7 \pm 1,2$ zu $190,3 \pm 9,5$ GPa für 36Al-LLZO und 60Ta-LLZO. Mit der Härte übereinstimmend ist der Elastizitätsmodul für 60Ta-LLZO am höchsten. Ni et al. haben für ihr 25Al-LLZO ein Elastizitätsmodul zwischen $E = 132,6 \pm 0,2$ GPa ($P = 0,06$) und $E = 149,8 \pm 0,4$ GPa ($P = 0,03$) gemessen.(159) Die Werte befinden sich in ähnlichen Größenordnungen wie die eigenen Messungen und die von Yu et al. bestimmten Elastizitätsmodule von $150 \pm 2,2$ GPa für 25Al-LLZO und $153,8 \pm 2,7$ GPa für 50Ta-LLZO.(15)

4.2.6. Einfluss der Substitution auf die sinterbedingte ionische Leitfähigkeit

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, wird von diversen Forschergruppen die Substitution (Al, Ce, Ga, Sb, Sr, Ta, Te, Y, ...) von Lithiumlanthanzirkonaten angestrebt, um optimierte Materialeigenschaften zu erhalten.(71, 135-140) Der bekannteste Effekt ist die Stabilisierung der Lithium-leitenden kubischen Hochtemperaturphase von LLZO durch die Substitution von Kationen in die LLZO Gitterstruktur (vgl. 2.3.3). In diesem Abschnitt wird die Substitution mit Kationen der Elemente Aluminium, Tantal und Yttrium, mit dem Fokus auf die sinterbedingte ionische Leitfähigkeit, diskutiert. Die Proben 36-Al-LLZO und 60Ta-LLZO weisen einen gesättigten Substituierungsgrad auf. Rangasamy et al. geben an, dass bei 0,353 - 0,389 mol Al in LLZO eine Sättigung erreicht wird, wobei bei 0,398 mol bereits LiAlO_2 als Fremdphase durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen

wurde.(66) Für Ta-substituiertes LLZO weisen Wang et al. darauf hin, dass mit 0,60 mol Ta in LLZO substituiert werden muss, um rein kubisches LLZO zu bilden.(146)

Dass die Substitution von LLZO-Verbindungen einen Einfluss auf das Sinterverhalten hat, wurde in den Ergebnissen (4.2.1, Abbildung 4.8) bereits gezeigt. In diesem Abschnitt wird ein Zusammenhang zwischen dem Substituenten, dem Sinterverhalten und der daraus resultierenden ionischen Leitfähigkeit hergestellt. Dabei wird die ionische Gesamtleitfähigkeit (Korn+Korngrenze) gegen die Haltezeit aufgetragen und mit dem Lithiumgehalt korreliert. Der Li-Gehalt wurde über ICP-OES Messungen bestimmt. Die Messdaten von Aluminium und Ta-substituiertem LLZO sind von Tsai et al. übernommen und werden mit der eigenen 6Y-LLZO Sinterstudie verglichen.(104, 105)

20Al-LLZO (Abbildung 4.23) und 6Y-LLZO (Abbildung 4.24) zeigen eine starke Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von der Haltezeit. Der Vergleich der Abbildungen zeigt, dass die Verdichtung von 20Al-LLZO und 6Y-LLZO langsame Prozesse sind und mindestens eine Haltezeit von 20 Stunden benötigt wird, um eine moderate ionische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ion}} \geq 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ zu erreichen. Wahrscheinlich wird der Vorgang durch den höheren Anteil an tetragonaler LLZO Phase in diesen Materialien negativ beeinflusst.

Ta-substituiertes LLZO zeigt nahezu keine Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von der Haltezeit. Bereits nach 4 Stunden Haltezeit bei 1200°C wurde von Tsai et al. eine ionische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ion}} \geq 6 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ nachgewiesen, die auch über die gesamte Haltezeit von 24 Stunden auf diesem Niveau blieb.(104) Die hohe Lithiumionen-Leitfähigkeit wird vermutlich wegen der schnellen Verdichtung der mit Tantal substituierten Probe erreicht. Die eigene 60Ta-LLZO Probe hatte nach nur 10 Stunden Sintern bei 1150 °C eine relative Dichte von > 97 % und eine ionische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ion}} \geq 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Inwieweit Tantal sich auf die Kristallstruktur und die anderen Materialeigenschaften auswirkt, wird in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

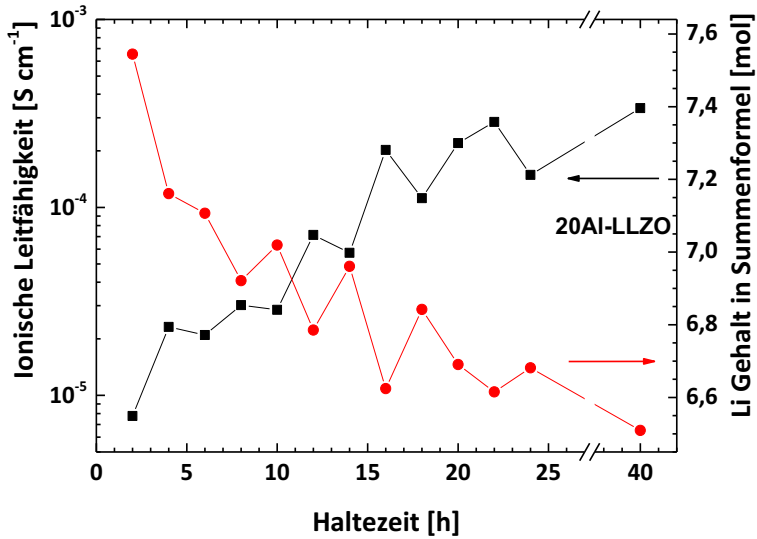


Abbildung 4.23: Ionische Leitfähigkeit und Lithiumgehalt von 20Al-LLZO in Abhängigkeit der Haltezeit bei 1200 °C aufgetragen. Sinteratmosphäre war Luft.(105)

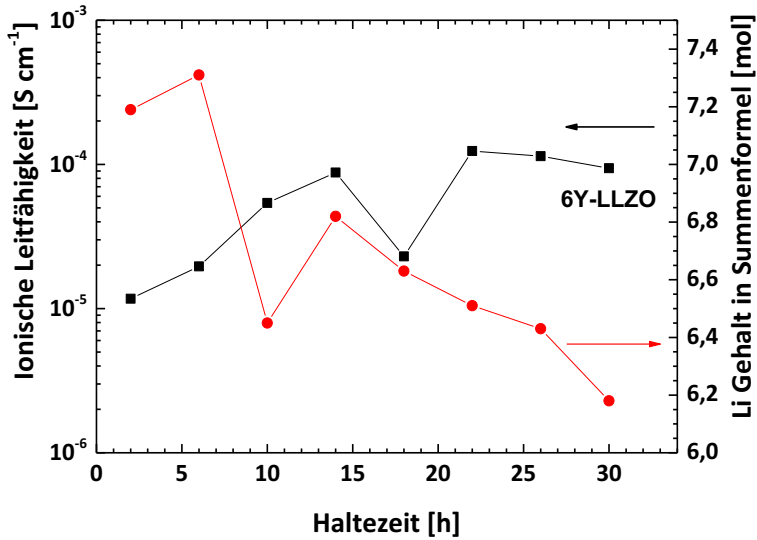


Abbildung 4.24: Ionische Leitfähigkeit und Lithiumgehalt von 6Y-LLZO in Abhängigkeit der Haltezeit bei 1200 °C aufgetragen. Sinteratmosphäre ist Luft.

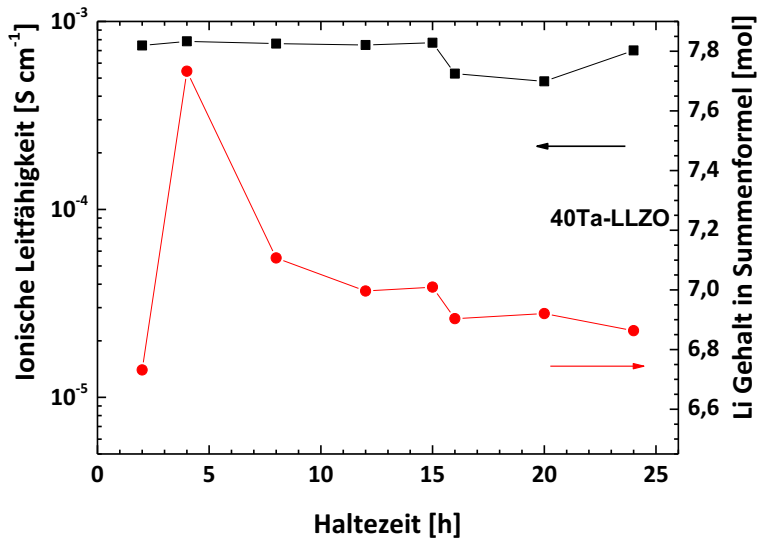


Abbildung 4.25: Ionische Leitfähigkeit und Lithiumgehalt von 40Ta-LLZO in Abhängigkeit der Haltezeit bei 1200 °C aufgetragen. Sinteratmosphäre ist Luft.(104)

Anschließend an den zuvor beschriebenen Einfluss verschiedener Substituenten, wird nachfolgend der Einfluss des idealen Substitutionsgrads auf die Sinter Eigenschaften anhand des Beispiels der Aluminiumsubstitution verdeutlicht. Nachfolgend wird die Sinterung von 20Al-LLZO mit 36Al-LLZO bei 1150 °C und 10 h Haltezeit verglichen. Im vorherigen Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass 20Al-LLZO in Luft und Argon bei 1200 °C gesintert wurde (Abbildung 4.13). Im Folgenden wird gezeigt, dass ein höherer Substitutionsgrad das Sintern verbessert. Bereits Kotobuki et al.(50) konnten 2011 zeigen, dass die Temperatur zur Bildung des kubischen LLZO durch die gezielte Aluminiumsubstitution von 1150 - 1250 °C(145, 160) auf 1000 °C gesenkt werden konnte. Geiger, Huang und Awaka et al. haben vermutlich nur durch unbewusste Al Diffusion kubische LLZO Phasen erhalten. Diese Vermutung wird von Buschmann et al. 2011 geteilt.(61, 65, 145, 160)

Eine in Argon gesinterte 36Al-LLZO Probe (Abbildung 4.26, oben) zeigt eine Sinterung des Ausgangspulvers (1 – 5 µm) zu 185 µm bis 480 µm durchmessenden Körnern, mit sowohl geschlossener Porosität in den Körnern als auch noch offenen Poren an den Korngrenzen zwischen den Körnern. Eine unvollständige Versinterung des Primärpulvers ist bei der, unter denselben Bedingungen gesinterten, 20Al-LLZO Probe (unten) zu

erkennen. Der mittlere Durchmesser der großen Körner liegt bei $311 \pm 66 \mu\text{m}$. Diese großen 20Al-LLZO Körner weisen auch eine geschlossene Porosität innerhalb der Körner auf. Durch den großen Anteil an unvollständig gesintertem Pulver, kann die Porosität als offen betrachtet werden.

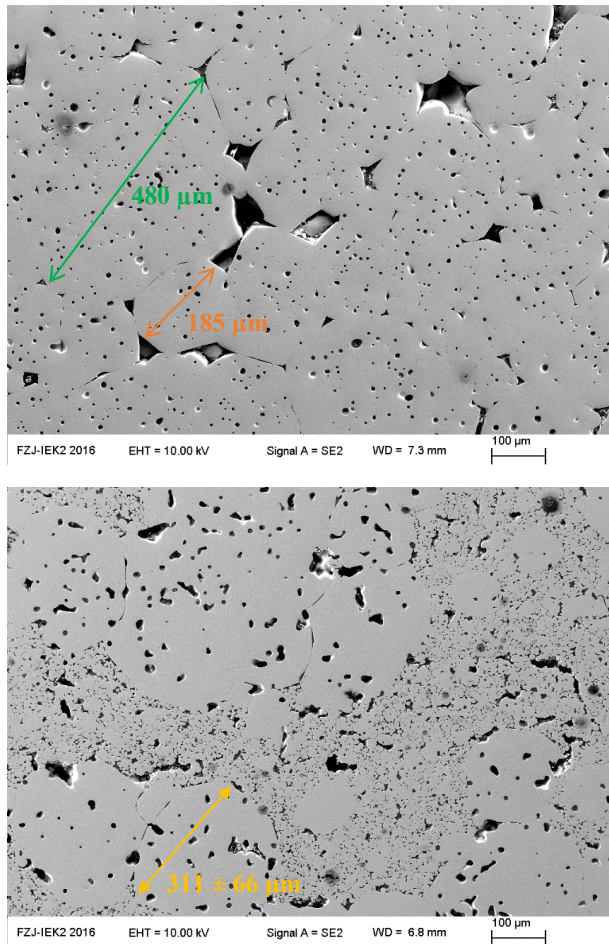


Abbildung 4.26: Sekundärelektronen REM-Aufnahmen von (oben) 36Al-LLZO und (unten) 20Al-LLZO, bei 1150 °C für 10h in einer Argonatmosphäre gesintert.

4.2.7. Fazit Synthese und Charakterisierung II

Der Vergleich der Prozessparameter hat gezeigt, dass sowohl Luft als auch Argon als Kalzinier- und Sinteratmosphären genutzt werden können. Sauerstoffhaltige Atmosphären fördern das Sintern aber durch die gebildete glasartige Li_2O -Phase an den Korngrenzen noch weiter. Argon ermöglicht die wasserfreie Synthese von LLZO-Verbindungen, was essentiell für Neutronenbeugungsexperimente ist. In Zukunft können auch Versuche in trockener technischer Luft durchgeführt werden, um Reaktionen mit Wasser und Kohlenstoffdioxid zu vermeiden. Als Tiegel- oder Unterlagenmaterial sollte MgO oder Graphit verwendet werden, da diese nicht mit LLZO reagieren, günstig sind und eine ungewollte Substitution durch z.B. Aluminium unterbinden. Die Sintertemperatur sollte so hoch wie möglich, aber nicht über $1200\text{ }^\circ\text{C}$ gewählt werden, um einen zu großen Lithiumverlust zu vermeiden, der sich auf die ionische Leitfähigkeit und Phasenreinheit auswirken kann. Bereits nach kurzen Sinterzeiten konnten Ta-LLZO Proben mit 98 % relativer Dichte hergestellt werden, ohne die Probenkörper heißpressen zu müssen. Für zukünftige Sinterversuche von Presslingen sollte ein homogenes rein kubisches Tantal substituiertes LLZO-Pulver mit kleiner Partikelgröße ($< 1\text{ }\mu\text{m}$) verwendet werden, da zum einen Einschlüsse von Gas und große Poren verhindert werden können. Zum anderen ist ein weiterer Vorteil von Ta-substituiertem LLZO die kürzere Haltezeit, die nötig ist, um eine Probe zu sintern. Das führt zu einer höheren Gründichte und einer höheren relativen Dichte im gesinterten Zustand. Ein dicht gesintertes Bauteil, wie z.B. ein Pressling aus Ta-substituiertem LLZO, hat auch die höchste Härte und den höchsten Elastizitätsmodul von den untersuchten LLZO-Verbindungen und damit die besten mechanischen Eigenschaften.

4.3. Einfluss der Substitution auf Kristallstruktur und Lithiumleitfähigkeit

Nachdem in dem ersten Abschnitt die verschiedenen synthetisierten und charakterisierten LLZO-Pulver diskutiert wurden, werden im anschließenden Abschnitt die aus diesen Pulvern hergestellten LLZO-Presslinge und deren mechanische Eigenschaften behandelt.

In diesem Abschnitt werden nun die LLZO-Materialeigenschaften der verschiedenen LLZO-Zusammensetzungen, wie z.B. Kristallstruktur und Lithiumleitfähigkeit, in Abhängigkeit der Substitution betrachtet und diskutiert.

4.3.1. Kristallstruktur der LLZO-Festkörperelektrolyte

Neben der Bestätigung, dass die LLZO-Verbindungen in der stöchiometrisch passenden chemischen Zusammensetzung ohne Verunreinigung durch fremde Elemente synthetisiert wurden, ist die Kristallstruktur von hervorgehobenem Interesse. Mittels Röntgen- und Neutronendiffraktometrie werden die Kristallstrukturen der einzelnen Phasen bestimmt.

Röntgendiffraktometrie

Der auf einer Granatstruktur basierende Festkörperelektrolyt $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ kristallisiert in zwei bekannten Phasen, einer kubischen ($Ia\bar{3}d$, Nr. 230) und in einer weniger symmetrischen tetragonalen Phase ($I41/acd$, Nr. 146). Durch den Verlust von Symmetrie weist das tetragonale Diffraktogramm mehr Reflexe auf. Die zu untersuchenden LLZO-Elektrolytwerkstoffe wurden alle bei Raumtemperatur in Pulverform gemessen. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie sind in Abbildung 4.27 zusammengefasst und werden mit ICSD-Referenzwerten (ICSD-Nr.: kub.: 99-000-0032, tetr.: 99-000-0025) verglichen. Durch die begrenzte Auflösung der Röntgendiffraktometrie werden Phasen erst ab einem Anteil von etwa 1 % detektiert. Kleinere Phasen, wie die an den Korngrenzen und in Poren (Abbildung 4.20), werden nicht erkannt.

Unsubstituiertes LLZO liegt vollständig in der tetragonalen Phase vor, genauso wie das 20Al-LLZO, welches durch eine reine Festkörpersynthese hergestellt wurde. Das wird besonders deutlich, wenn die charakteristische Aufspaltung des kubischen c-(400) Bragg Reflex in zwei tetragonale t-(400) und t-(004), in Abbildung 4.27b, betrachtet wird. Im

Gegensatz dazu zeigen das mittels Sprühyrolyse hergestellte 20Al-LLZO-SP sowie die stark Tantal substituierten 40Ta- und 60Ta-LLZO Proben eine ausgeprägte kubische Kristallstruktur. Bei 60Ta-LLZO wird eine Verschiebung des c-(400) Reflexes zu höheren 2θ -Winkeln beobachtet. Mit steigendem Tantalanteil in der Summenformel $\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_{1,4}\text{Ta}_{0,6}\text{O}_{12}$ verkleinert sich die Gitterkonstante, was die Ursache der Verschiebung des Bragg Reflexes zu höheren 2θ -Winkeln ist. (146) Die restlichen Yttrium-, Aluminium- und mit Ta-substituierten LLZO-Verbindungen bestehen aus einer Mischung der kubischen und der tetragonalen Phase.

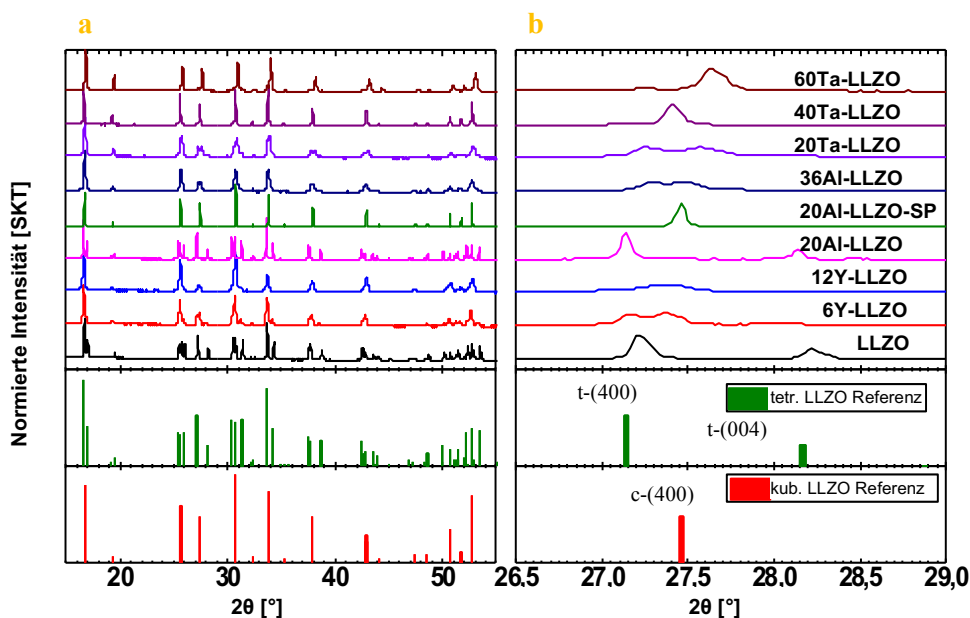


Abbildung 4.27: (a) Pulverröntgendiffraktogramme der verschiedenen LLZO-Verbindungen, verglichen mit der kubischen und tetragonalen LLZO Referenz. (b) XRD-Vergrößerung bei der Aufspaltung des c-(400) Bragg Signals in t-(400) und t-(004).

Für eine vollständige Kristallstrukturverfeinerung zur Bestimmung der einzelnen Atompositionen und der Besetzungszustände, wie z.B. mit der Rietveld-Methode, sind die Pulverröntgendiffraktogramme (PXRD) nicht geeignet, da die Lithiumatome in Röntgenstrahlung einen zu geringen Streuquerschnitt aufweisen (vgl. Abschnitt 3.3.1) und deren Position und Besetzungszustand nicht adäquat bestimmt werden können.

Neutronendiffraktometrie

Als Beispiel einer Verfeinerung ist in Abbildung 4.28 das mittels der Rietveld-Methode verfeinerte Pulverneutronendiffraktogramm von tetragonalem LLZO dargestellt. Die Differenz zwischen dem gemessenen Spektrum und dem Fit entsteht durch die Schwierigkeit die Atompositionen und Besetzungszustände von Lithium im Kristallgitter exakt zu verfeinern. Bei Raumtemperatur (300 K) können sich die Lithiumatome zwischen den drei Atompositionen Li1(8a), Li2(16f) und Li3 (32g) bewegen (vgl. Anhang Tabelle 10.1). Durch den leichten Lithiumüberschuss ist eine lithiumhaltige kubische Li_2O -Phase im Elektrolytpulver verblieben. Die Verfeinerung, bei der die beobachteten und die berechneten Intensitäten die größte Übereinstimmung haben, wird durch Annahme einer vollständigen Besetzung aller Lithiumatompositionen im LLZO-Kristallgitter erhalten.

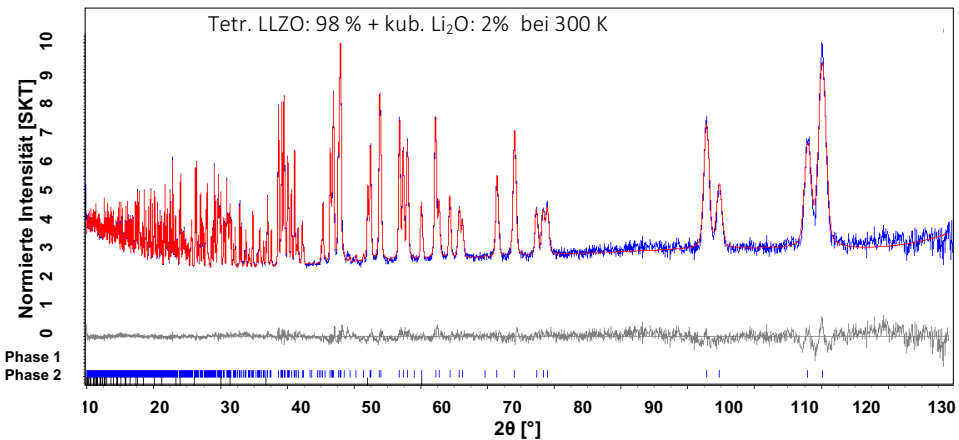


Abbildung 4.28: 300 K Pulverneutronendiffraktometrie-Messung von tetragonalem LLZO im 2θ -Bereich von 10° bis 130° . Die gemessenen Datenpunkte (blaue Linie) sind von dem Fit (rote Linie) überlagert. Die Differenz (grau) ist unterhalb des Diffraktogramms abgebildet. Die Reflexe von tetragonalem $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (blau; 1) und kubischem Li_2O (schwarz; 2) sind als Striche am unteren Rand dargestellt, die Dichte der Reflexe nimmt mit sinkendem 2θ stark zu. Verfeinerung durch A. Huq, ORNL.

Die Verfeinerung der am Powgen-Instrument gesammelten Messdaten bietet Informationen über das Kristallgitter und weitere Strukturdaten. In den vorliegenden Tabellen sind die Kristall- und Strukturdaten für die tetragonalen LLZO-Phasen (Tabelle 4.7) und kubischen LLZO-Phasen (Tabelle 4.8) aufgelistet. Die LLZO-

Festkörperelektrolyte, die sowohl eine kubische als auch eine tetragonale Phase aufweisen, sind in beiden Tabellen vertreten. Neben den Strukturdaten sind auch die Anzahl der verfeinerten Parameter sowie ein Goodness-of-Fit-Wert (GOF) angegeben.(113) Dabei handelt es sich um einen Indikator, der sich 1 annähert, je besser Fit und das ideale Modell übereinstimmen.

Wenn nun die Kristall- und Strukturdaten (Tabelle 4.7) der tetragonalen Phase von unsubstituiertem phasenreinem Elektrolytmaterial (LLZO) mit den Ergebnissen der Verfeinerung von substituierten LLZO-Pulvern, die als kubisch-tetragonale Mischphasen auftreten, verglichen werden, fällt auf, dass die tetragonalen Phasen sich sehr stark ähneln. Es gibt leichte Unterschiede in den Gitterparametern, aber im Zellvolumen und der berechneten Dichte sind die untersuchten Phasen nahezu identisch. Dies bestätigt sich, wenn die Atompositionen und Besetzungszustände von tetragonalem LLZO (Anhang Tabelle 10.1) miteinander verglichen werden. Dass in tetragonalem LLZO alle Atompositionen voll besetzt sind, wurde auch in anderen Publikationen, wie z.B. Awaka et al.(118) oder Logeat et al.(135), gezeigt. Wang et al. haben dies bei ihren Verfeinerungen bewiesen und durch atomistische Simulation bestätigt.(161)

Tabelle 4.7: Kristallstruktur und Strukturdaten der mittels Rietveld-Methode verfeinerten tetragonalen LLZO-Phasen. Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben.

	LLZO	20Al-LLZO	36Al-LLZO	60Ta-LLZO
Molare Masse [g mol ⁻¹]	839,73	839,73	839,73	839,73
Kristallsystem	tetragonal			
Raumgruppe	I 41/a c d (Nr. 142)			
Gitterparameter [Å]	a=13,1270(1) c=12,6626(1)	a=13,0876(13) c=12,7433(15)	a=13,1070(7) c=12,7024(11)	a=13,1091(5) c=12,6799(8)
Zellvolumen [Å ³]	2182,00(3)	2182,74(50)	2182,19(28)	2179,02(17)
Z	8			
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	5,112	5,110	5,112	5,119
Verfeinerte Parameter	66	28	31	70
GOF = (R_{wp}/R_{exp})²Goodness of Fit	2,82	1,91	5,43	3,58

Des Weiteren konnte bei allen drei Verfeinerungen der tetragonalen LLZO-Phase, die in Al oder Ta substituiertem Mischphasen-LLZO auftrat (Anhang Tabelle 10.1), das beste Ergebnis in Form des GOF-Wertes erzielt werden, wenn kein Substituent in das Kristallgitter eingebaut wurde. Hieraus lässt sich schließen, dass sich die Substituenten bevorzugt in den kubischen Kristallstrukturen befinden. Das bedeutet aber auch, dass der Anteil der Substituenten in der kubischen Phase größer ist als der mittels ICP-OES bestimmte Anteil. Im Abschnitt 4.3.2 wird der Einfluss der Substituierung auf Lithiumlanthanzirkonate und die Anreicherung in der kubischen Phase diskutiert.

Der Vergleich der Strukturdaten von kubischen-LLZO-Phasen (Tabelle 4.8) mit unsubstituiertem tetragonalem LLZO (Tabelle 4.7) zeigt, dass die kubischen LLZO-Phasen in ihrer Kristallstruktur ein Bravis-Gitter mit höherer Symmetrie als die tetragonalen LLZO-Phasen bilden. Durch die Substitution von Aluminium in die Li1(24d) Position sowie von Tantal auf den Zr(16a) Platz ist die Verfeinerung der Atompositionen jedoch deutlich komplexer. Die mit Aluminium substituierten Verbindungen (Anhang Tabelle 10.2) haben gemeinsam, dass die durch Aluminium substituierte Li1(24d) Position einen deutlich höheren Besetzungszustand als die Li2(96h) Position aufweist und überwiegend voll besetzt ist. In Tabelle 10.2 ist zu beobachten, dass mit steigendem Substitutionsgrad der Besetzungszustand der Li1(24d) Position signifikant steigt.

Tabelle 4.8: Kristallstruktur und Strukturdaten der mittels Rietveld-Methode verfeinerten kubischen LLZO-Phasen. Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben.

	20Al-LLZO-SP	36Al-LLZO	20Al-LLZO	20Ta-LLZO	40Ta-LLZO	60Ta-LLZO
Molare Masse [g mol ⁻¹]	840,01	848,63	866,3	860,4	870,6	890,1
Kristallsystem	kubisch					
Raumgruppe	<i>I a $\bar{3} d$</i> (Nr. 230)					
Gitterparameter [Å]	a=12,9671(1)	a=12,9744(9)	a=12,9691(4)	a=12,9674	a=12,9481(1)	a=12,9117(1)
Zellvolumen [Å ³]	2180,37(4)	2184,05(50)	2181,37(23)	2180,51	2170,80(6)	2152,53(7)
Z	8					
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	5,118	5,161	5,275	5,242	5,304	5,493
Verfeinerte Parameter	25	28	31	40	30	70
Goodness of Fit $GOF = (R_{wp}/R_{exp})^2$	2,74	1,91	5,43	6,77	3,11	3,58

Mit Hilfe der Software „Diamond 4 Demonstrationsversion“ (Crystal Impact GbR) kann das Kristallgitter mit den einzelnen Atompositionen der LLZO-Verbindungen dargestellt werden. In Abbildung 4.29 wird die Kristallstruktur der kubischen Phase von 20Al-LLZO beispielhaft dargestellt. Durch farbliches Akzentuieren der Lithiumatom-Positionen und deren kürzester Abstände (gelbe Linien), kann ein wahrscheinlicher Lithiumionen-Leitungspfad entlang der gelben Linien aufgezeigt werden. Der Einfluss der Substitution von Aluminium auf die LiI Position und damit auf die Lithiumleitfähigkeit wird im nachfolgenden Kapitel diskutiert.

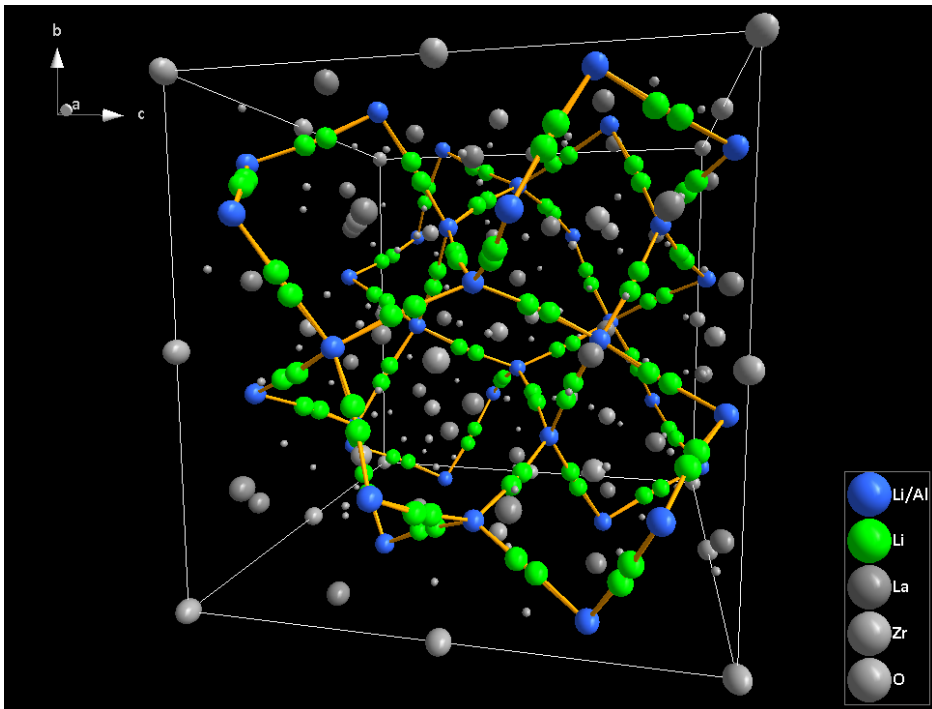


Abbildung 4.29: Darstellung der Kristallstruktur der kubischen 20Al-LLZO-Phase mit der Software Diamond 4 Demonstrationsversion (Crystal Impact GbR). Die LiI/AlI (blau)- und Li2 (grün)-Atompositionen sind zusammen mit ihren kürzesten Abständen hervorgehoben, um den wahrscheinlichen Lithiumionen-Leitungspfad darzustellen. Die matrixbildenden Atome Lanthan, Zirkon und Sauerstoff sind in Grautönen dargestellt.

4.3.2. Einfluss der Substitution auf die Kristallstruktur

Durch die Substitution von supervalenten Kationen wie Aluminium, Tantal und Yttrium in das LLZO Kristallgitter ändert sich die Kristallstruktur und neben einer tetragonalen LLZO Phase wird auch kubisches LLZO bei Raumtemperatur als stabile Phase erhalten. (60, 135)

Die Verfeinerung der Neutronenbeugungsdiffraktogramme hat gezeigt, dass die Substituenten sich nahezu vollständig in der kubischen Phase befinden, und dass die tetragonale Phase nicht substituiert ist. Diese Ergebnisse decken sich mit den zuvor erwähnten Beobachtungen, dass die Substitution die kubische Phase stabilisiert. Durch die Verfeinerung konnten auch die Verhältnisse der kubischen zur tetragonalen Phase für LLZO, 20Al-LLZO, 20Al-LLZO-SP und 60Ta-LLZO bestimmt werden. Unsubstituiertes LLZO besteht nur aus einer tetragonalen Phase und 20Al-LLZO-SP ausschließlich aus einer kubischen LLZO Phase, wegen der homogenen Verteilung der Elemente bei der Sprühyrolyse. In Abschnitt 4.2.3 wurde bereits erwähnt, dass für 20Al-LLZO, welches in Luft synthetisiert wurde, das verfeinerte Verhältnis bei 55 % kubischem zu 45 % tetragonalem LLZO liegt. Des Weiteren konnte der Anteil an Aluminium in der kubischen Phase auf 0,32 mol pro LLZO Summenformel bestimmt werden. Unter der Annahme, dass die tetragonale Phase kein Aluminium enthält, lässt sich ein theoretisches Verhältnis von 62,5 % kubischem LLZO zu 37,5 % tetragonalem unsubstituiertem LLZO berechnen. Die Abweichung des verfeinerten vom theoretischen Verhältnis kommt vermutlich durch die Anreicherung aluminiumhaltiger Fremdphasen, wie Al_2O_3 oder LiAlO_2 , an den Korngrenzen und in den Poren der über Festkörpersynthese hergestellten 20Al-LLZO-Probe (vgl. Abbildung 4.20).

Auch 60Ta-LLZO ist eine Mischung aus kubischem und tetragonalem LLZO mit dem aus der Verfeinerung erhaltenen Verhältnis von 81 : 19 und einem Anteil von 0,60 mol Tantal in der kubischen Phase. Die ICP-OES Messung zeigt einen Anteil an Tantal von 0,54 mol in LLZO, nach Normierung auf drei Mol Lanthan, aus welchem wiederum das theoretische Verhältnis von 92 % kubischer zu 8 % tetragonaler LLZO Phase berechnet wurde. Die Abweichung kommt im Gegensatz zu 20Al-LLZO nicht von Fremdphasen an den Korngrenzen, sondern von Phasen mit überdurchschnittlich hohem Tantalgehalt, vermutlich Lithiumlanthantantalat (LLTO) oder eine Mischkristallphase von kubischem LLTO und kubischem LLZO. Dies kann durch die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie und durch den Materialkontrast in REM-Aufnahmen belegt werden. Zum einen zeigt das

Pulverröntgendiffraktogramm eine Verbreiterung der kubischen Peaks, was auf zwei kubische Phasen hinweist. Die zweite Phase hat identische Peaks, die eine leichte Verschiebung zu höheren 2θ -Beugungswinkeln erfahren (Abbildung 4.30). Die Verschiebung wird durch die kleinere Gitterkonstante $a = 12,789 \text{ \AA}$ der kubischen LLTO Elementarzelle verursacht, was noch ausführlicher diskutiert wird.

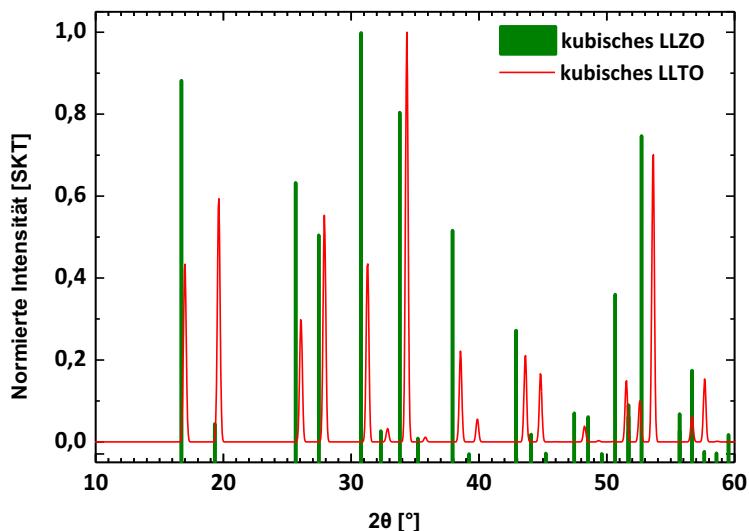


Abbildung 4.30: Pulverröntgendiffraktogramm von kubischem $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (LLTO) und der kubischen LLZO ICSD-Referenz. Die Signale entstehen an ähnlichen 2θ -Winkeln, LLTO ist zu höheren verschoben. PXRD von LLTO von Wang et al. aufgenommen.(162)

Zum anderen wurden im Materialkontrast der REM-Aufnahme zurückgestreuter Elektronen (vgl. Abbildung 4.31a) kaum Fremdphasen an den Korngrenzen und in den Poren beobachtet. Aufnahmen der mittels EDX ermittelten Elementverteilung belegen, dass neben einer homogenen Lanthanverteilung (Abbildung 4.31c) Tantal und Zirkonium nicht gleichmäßig verteilt sind (vgl. Abbildung 4.31b und 4.31d). Die Zonen mit hohem Tantalgehalt (rote Pfeile) deuten auf LLTO und die mit geringem Ta-Anteil auf 60Ta-LLZO hin. Das Materialkontrastbild zeigt auch Zonen, in denen nahezu kein Tantal, aber dafür vermehrt Lanthan und Zirkonium vorhanden sind (grüne Kreise). Dabei handelt es sich sehr wahrscheinlich um die unsubstituierte LLZO Phase, die 19 % der untersuchten Probe ausmacht.

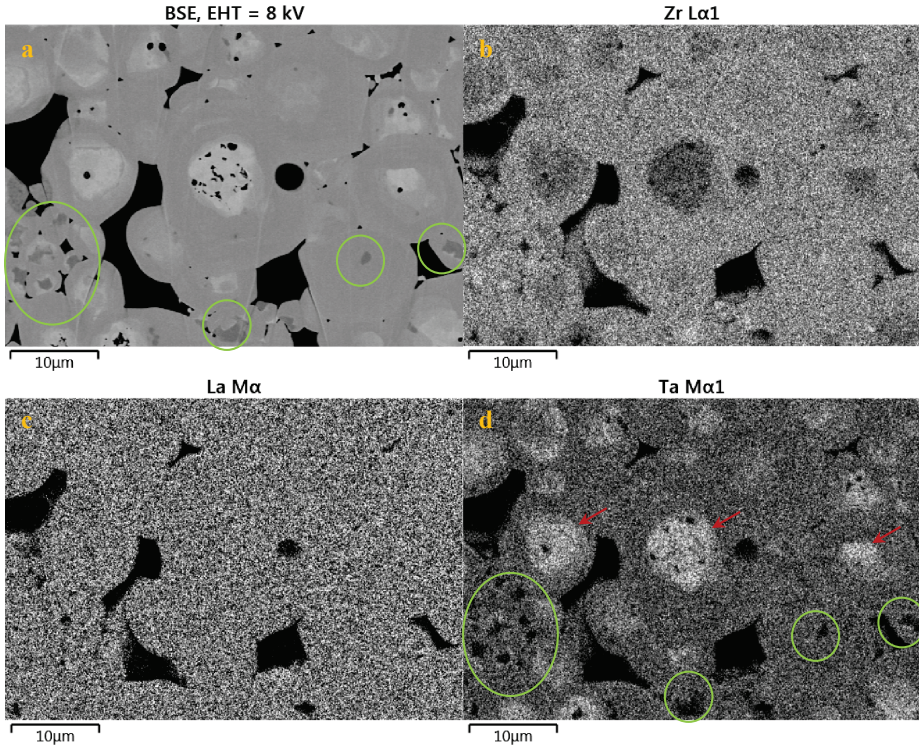


Abbildung 4.31: (a) Rückstreuenaufnahme (BSE) der 60Ta-LLZO Probe zeigt den Materialkontrast in Abhängigkeit der mittleren Ordnungszahl. Ein durch EDX ermittelte Elementverteilung für (b) Zirkonium, (c) Lanthan und (d) Tantal zeigt eine gleichmäßige Lanthanverteilung, und Bereiche mit höherem Tantalgehalt (rote Pfeile) und LLZO Bereiche mit sehr niedrigem Tantalgehalt (grüne Kreise).

In Abbildung 4.29 werden in einem 20Al-LLZO Kristallgitter die Lithiumatompositionen der kubischen LLZO Phase farblich hervorgehoben. Durch Verbinden der kürzesten Li - Li Distanzen wird der wahrscheinlichste Lithiumionenleitungspfad aus der [001] Perspektive dargestellt. Durch Veränderung des Betrachtungswinkels auf die [111] Ebene des Kristallgitters kann eine interessante Anordnung der Lithiumatome auf der Li1 (24d) Position beobachtet werden. Wie in Abbildung 4.32 zu erkennen ist, ordnen sich die tetraedrisch koordinierten Lithiumatome in einer Art Sesselkonformation an. Diese Anordnung ist aus der organischen Chemie bekannt. Cyklohexan, ein ringförmig-angeordneter C6-Kohlenwasserstoff, verdreht sich aus einer planaren Anordnung in die Sesselkonformation, um die Van-der-Waals-Abstoßung der tetraedrisch koordinierten Atome zu minimieren. Es ist der energetisch günstigste Zustand, den Cykloalkane eingehen

können.(143, 163) Es wird vermutet, dass die Sesselkonformation der tetraedrisch koordinierten Li1 Atome in 20Al-LLZO-SP eine ähnliche Ursache hat.

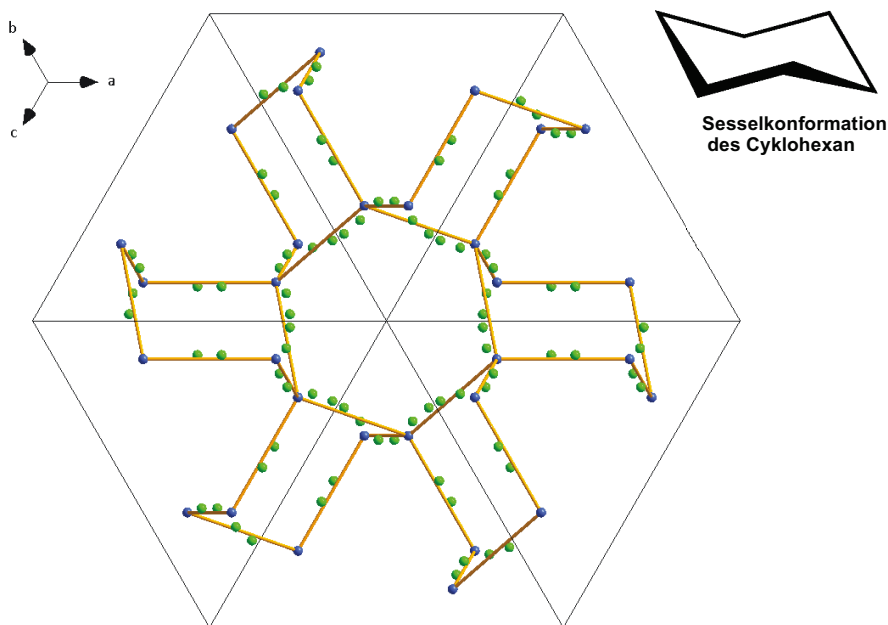


Abbildung 4.32: Darstellung der tetraedrischen Li1 (blau) und oktaedrischen Li2 (grün) Atompositionen in der kubischen Phase von 20Al-LLZO-SP. Die tetraedrischen Li Atome sind miteinander verbunden. Die Betrachtung von der [111] Perspektive offenbart die in einer Sesselkonformation zueinander angeordneten Li1 Atome.

Um den Einfluss der Substituenten auf die Kristallstruktur und die damit verbundenen Materialeigenschaften zu verstehen, wird der Fokus der Betrachtung auf eine noch kleinere Einheit als die Elementarzelle gelegt. In der Kristallstruktur ist der kürzeste Abstand der zwischen den Lithiumatomen der Li1 und Li2 Position (Abbildung 4.33), so dass jeder Li1 (24d) Tetraeder (vierfach koordiniert) an vier Li2 (96h) Oktaeder (sechsfach koordiniert) grenzt. Jeder der vier Li2 (96h) Oktaeder grenzt aber nur an zwei Li1 (24d) Tetraeder. Die Li2 (96h) Positionen sind eine Aufspaltung einer primitiveren 48g-Position aus Gründen der Abstoßung.(63) Eine dieser kleinen Wiederholungseinheiten der Li1-Li2-Li1 Polyeder einer kubischen LLZO-Phase ist in Abbildung 4.33 zu sehen. Die Struktur wurde als Beispiel aus den Verfeinerungen des 20Al-LLZO-SP erstellt, deren Werte im Anhang in

Tabelle 10.3 gezeigt werden. Die Lithiumatome springen während der Ionenleitung von der tetraedrischen Li1 auf die oktaedrische Li2 Position und müssen dabei an den koordinierten Sauerstoffatomen vorbei. Guin et al. haben für NASICON-Verbindungen einen Zusammenhang zwischen den Atomabständen von Natrium und Sauerstoff zu einer Ionenleitfähigkeit hergestellt, indem sie die Fläche des von den Sauerstoffatomen aufgespannten Dreiecks miteinander verglichen haben.(164)

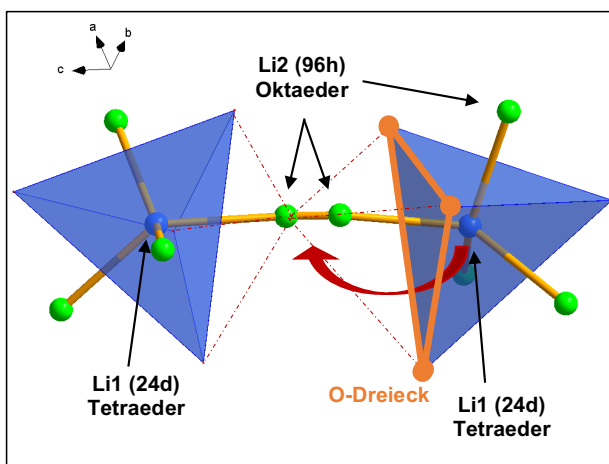


Abbildung 4.33: Betrachtung der Li1 (24d) und Li2 (96h) Positionen in der kubischen LLZO Phase. Li1-O-Tetraeder sind in blau dargestellt. Die Sauerstoffatome spannen ein Dreieck (orange) auf. Oktaedrische Koordination von Li2 ist in roten Strichen angedeutet.

Durch Substitution von Aluminium auf Lithiumpositionen oder Tantal auf die Zirkoniumpositionen ändern sich die Abstände der Lithium- und Sauerstoffatome untereinander und damit ändert sich auch die Dreiecksfläche, die von den Sauerstoffatomen aufgespannt wird. In Tabelle 4.12 sind die Abstände der Lithium- und Sauerstoffatome untereinander sowie die Flächen des aufgespannten Dreiecks aufgelistet und mit der ionischen Leitfähigkeit der Proben verglichen. Die höchste gemessene ionische Leitfähigkeit korreliert mit der größten von Sauerstoff aufgespannten Fläche bei 60Ta-LLZO mit $\sigma_{\text{ion}} \geq 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Die niedrigste ionische Leitfähigkeit korreliert auch mit der kleinsten Fläche bei 20Al-LLZO-SP. Diese Tendenz wird durch fast alle Proben erfüllt. Die aufgespannte Fläche der Sauerstoffatome von 36Al-LLZO ist kleiner als bei 20Al-LLZO und dennoch ist die ionische Leitfähigkeit höher (vgl. Tabelle 4.12). Die niedrigere

ionische Leitfähigkeit der rein kubischen 20Al-LLZO-SP Probe, im Vergleich zu 20Al-LLZO (relative Dichte 90 %) liegt vermutlich an einer geringeren relativen Dichte von 79 % nach der Sinterung. Somit ist es wahrscheinlich, dass der Abstand von Lithium zu den Sauerstoffatomen auch die ionische Leitfähigkeit, wie auch bei den NASICON-Verbindungen, beeinflusst, indem eine Abnahme der Fläche eine zunehmende Hinderung bedeutet. Es ist möglich, dass die Aluminiumatome, die auf die Li1 Position substituieren, die ionische Leitfähigkeit negativ beeinflussen. Diese Besetzung der Li1 Positionen durch Aluminium existiert nicht bei Tantal substituierten LLZO-Verbindungen. Das ist ein möglicher Grund, dass diese Proben eine höhere ionische Leitfähigkeit aufweisen. Gegen die Annahme, dass Al auf den Li1 Positionen die Leitfähigkeit negativ beeinflusst, spricht, dass 36Al-LLZO eine höhere Lithiumionenleitfähigkeit aufweist als 20Al-LLZO. Das könnte aber auch daran liegen, dass 36Al-LLZO einen größeren Anteil der kubischen LLZO Phase hat. Die Aktivierungsenergie E_A von 36Al-LLZO und 60Ta-LLZO wurde mittels HT-Impedanzmessungen aus der Heiz- und Abkühlkurve bestimmt. Der Mittelwert dieser beiden Werte ist in Tabelle 4.12 angegeben. Auch die Aktivierungsenergie unterstützt die Vermutung, dass die Sauerstoffatome eine Engstelle für die Lithiumdiffusion bilden. Für eine stärkere Aussagekraft dieser Vermutung muss eine bessere Statistik aus mehr LLZO-Verbindungen aufgestellt werden. Tsai et al. haben für 40Ta-LLZO und 20Al-LLZO die Aktivierungsenergie bestimmt. Für 40Ta-LLZO liegt deren ermittelter Wert bei 0,40 - 0,42 eV. Für 20Al-LLZO wurde eine von der Sinterzeit abhängige Beziehung festgestellt mit 0,39 eV für eine nur zwei Stunden und 0,25 eV für eine 40 Stunden gesinterte Probe. Die Werte sind in Klammern in Tabelle 4.12 dargestellt.

Abweichungen von der Tendenz können durch Schwankungen in der ionischen Leitfähigkeit entstehen, da diese auch stark durch die Verdichtung des Probenkörpers beeinflusst wird (vgl. 4.2.6). Auch die kristallographischen Ergebnisse unterliegen einem Fehler der als Goodness-of-Fit angegeben wird. Für tetragonales LLZO gilt der Li-Leitungsmechanismus nicht, da es nicht nur zwei Lithium Polyeder gibt, die sich abwechseln, sondern drei: Die tetraedrischen Positionen Li1 (8a) und Li2 (16f) sowie die oktaedrisch koordinierte Li3 (32g) Position. Der kürzeste Li – Li Abstand ist zwischen Li1 und Li3 und beträgt 2,54 Å im Vergleich zu 1,62 Å bis 1,67 Å für die kubischen LLZO-Verbindungen.

Der durch die Substitution verringerte Abstand der einzelnen Atome wird durch eine Veränderung der Gitterparameter wiedergegeben. Parallel wird eine Abnahme der tetragonalen Phase mit steigendem Substitutionsgrad beobachtet. Anhand von Ta-substituiertem LLZO wird der Zusammenhang im Folgenden beschrieben. Über Vegards Regel (Gleichung 4.3) kann der Anteil an Tantal in der kubischen LLZO Phase bestimmt werden. Die Regel (Gleichung 4.3) beschreibt eine lineare Abhängigkeit der Gitterkonstante einer kubischen Ta-LLZO Phase sowie des Anteils der substituierenden Komponente.(161)

$$a_{AB} = x_A \times a_A + (1 - x_A) a_B \quad (4.3)$$

Tabelle 4.9: Abstände der Li und O Atome in LLZO-Verbindungen und die Fläche des von Sauerstoffatomen aufgespannten Dreiecks. Die ionische Leitfähigkeit ist zum Vergleich angegeben.

Abstände [Å]	60Ta-LLZO	40Ta-LLZO	36Al-LLZO	20Al-LLZO	20Al-LLZO-SP
Li1 - Li1	3,957	3,965	3,970	3,971	3,973
Li1 - Li2	1,637	1,659	1,634	1,622	1,671
Li2 - Li2	0,729	0,683	0,762	0,783	0,643
O1 - O2	3,208	3,205	3,183	3,188	3,180
O1 -O3	3,208	3,205	3,183	3,188	3,180
O2 - O3	2,965	2,966	2,943	2,947	2,938
Fläche [Å ²]	4,218 ± 0,013	4,214 ± 0,013	4,153 ± 0,009	4,166 ± 0,013	4,143 ± 0,014
σ_{ion} [10 ⁻⁴ S cm ⁻¹]	6,80	4,42	2,45	1,89	0,81
E _A [eV]	0,356	(0,40-0,42)(104)	0,369	(0,25-0,39)(105)	

In Abbildung 4.34 sind die Gitterkonstanten von Ta-substituierten LLZO-Verbindungen in Abhängigkeit des Tantalgehalts in der Summenformel aufgetragen und mit dem Anteil der tetragonalen Phase korreliert. Die Daten sind aus eigenen Messungen sowie, für eine

bessere Statistik, aus Literaturquellen zusammengestellt.(51, 135, 161, 162, 165) Der lineare Trend ist zu erkennen und wird durch die eine Gerade mit negativer Steigung (Gleichung 4.4) dargestellt. Der Fehler-Wert, der die Übereinstimmung beschreibt, beträgt $R^2 = 0,93$.

$$-(0,0972 \pm 0,0074)x + 12,9795 \pm 0,0049 \quad (4.4)$$

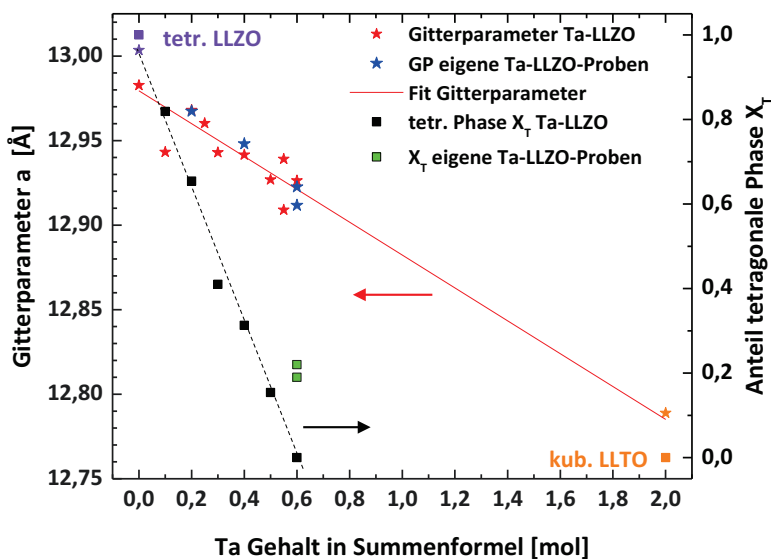


Abbildung 4.34: Die Gitterparameter von Ta-substituierten LLZO-Verbindungen sind gegen den Ta-Gehalt in der Summenformel aufgetragen und werden mit dem Anteil einer kubischen Phase korreliert. Tetragonales $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) und kein kubisches $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (LLTO) sind als Referenzen angegeben. Eine lineare Abhängigkeit der Gitterparameter zum Ta-Gehalt ist zu erkennen.

Die Abnahme des Anteils der tetragonalen Phase zeigt, dass ab einem Substitutionsgrad von 0,6 mol Ta in LLZO theoretisch nur noch eine kubische Phase erhalten werden sollte. Tetragonales LLZO weist nach Auswertung der Neutronenbeugungsdiffraktogramme vollständig besetzte Lithiumpositionen auf (vgl. 4.3.1). Auf welche Weise die Tantal Substitution die Ausbildung einer kubischen LLZO Phase unterstützt, wurde noch nicht genau verstanden. Es ist jedoch bekannt, dass sich durch die Substitution der Zirkoniumatome ($r_{\text{Zr-Ion}} = 87 \text{ pm}$) durch kleinere Tantalatome ($r_{\text{Ta-Ion}} = 64 \text{ pm}$) die Abstände

der Matrixatome untereinander verringern und durch die höhere Valenz Lithiumleerstellen gebildet werden. Die Folge ist, dass sich die Gitterparameter der Elementarzellen verkleinern. Adams et al. beschreiben, dass sich durch Leerstellen die für die Unterbringung der Lithiumatome benötigte Ordnung reduziert und sich deswegen die Anzahl an Lithiumplätzen von Li1 - Li3 in tetragonalem LLZO auf zwei in kubischem LLZO reduziert.(165) Matsuda et al. untersuchten Ta- und Al- substituierte LLZO-Verbindungen und gehen auch von einer Abhängigkeit der Phasenumwandlung durch Kationen induzierten Leerstellen aus.(166)

Wang et al. gehen von vollständig besetzten oktaedrischen Positionen und einer 1/3 Besetzung der tetraedrischen Position in tetragonalem LLZO aus.(146) Der Mechanismus der Stabilisierung der kubischen Phase durch Aluminium beruht auf der Annahme, dass durch die Verdampfung von Lithium bei hohen Temperaturen, oder auch die Reaktion mit Sauerstoff zu Li_2O , Leerstellen in dem Kristallgitter entstehen, die dann von Aluminiumatomen substituiert werden. Durch seine höhere Valenz schafft Aluminium Lithiumleerstellen, welche die Größe und Anordnung der Polyeder in der tetragonalen Struktur stören. Es erfolgt eine Neuordnung in der kubischen Phase, die Lithiumleerstellen unterstützt.(60)

4.3.3. Lithiumionenleitung der LLZO-Festkörperelektrolyte

Impedanzspektroskopie

Die ionische Leitfähigkeit von den granatartigen LLZO-Festkörperelektrolyten wurde mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie ermittelt und wird an dem Beispiel des 20Al-LLZO (Abbildung 4.30) erklärt. Die Durchführung der Messungen wurde im Abschnitt 3.3.3 beschrieben und die Daten wurden mit dem Programm „Z-View“ ausgewertet.

Idealerweise würde in der Nyquist-Darstellung das Impedanzspektrum aus zwei Halbkreisen und einer vertikalen Geraden bestehen, die den Korn- und Korngrenz Widerständen sowie der „Blocking“-Elektrode entsprechen. In den meisten gemessenen Proben, wie auch bei 20Al-LLZO, reichte die maximale Frequenz von 2 MHz

nicht aus, um die halbkreisförmigen Teil-Widerstände vollständig abzubilden. Für die Bestimmung des Gesamtwiderstandes, der Summe der Korn- und Korngrenz Widerstände, wurden die Messpunkte mit nur einem Gesamtwiderstand R_1 ausgewertet (Abbildung 4.35, Ersatzschaltbild). Unter Verwendung der Gleichung 3.2 wurde unter Berücksichtigung der Probendimensionen, $d = 11,38 \text{ mm}$, $h = 13,94 \text{ mm}$ und des Gesamtwiderstands $R_1 = 7243 \pm 26 \Omega$, die Lithiumionenleitfähigkeit $\sigma_{\text{ion, Total}} = 1.89 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ berechnet.

Elektrochemische Impedanzmessungen (EIS) wurden an LLZO-Proben mit unterschiedlicher relativer Dichte und verschiedenen Substituierungen (Al, Y, Ta) durchgeführt. Die relative Dichte bezieht sich auf die theoretisch maximale Dichte der LLZO-Verbindungen. Da die elementare Zusammensetzung nach dem Sintern ebenfalls bestimmt wurde, werden in Abbildung 4.36 die Zusammenhänge der Lithiumionenleitfähigkeit mit der relativen Dichte (links) und dem Lithiumgehalt in jeweils einem Mol der LLZO-Summenformel (rechts) dargestellt. Die verschiedenen Substituierungen werden in den Diagrammen farblich hervorgehoben, aber deren Einfluss wird im nächsten Abschnitt 4.3.4 diskutiert.

Die Korrelation der relativen Dichte mit der ionischen Leitfähigkeit zeigt, dass mit steigender relativer Dichte tendenziell auch die ionische Leitfähigkeit steigt. Nach dem 1. Fick'schen Gesetz ist die Teilchenstromdichte direkt proportional zum Konzentrationsgradienten, der wiederum von der Länge abhängt.(8) Das bedeutet, dass bei steigender Dichte die Ladungsträger kürzere Leitungswege durch die deutlich verringerte Tortuosität haben, wodurch folglich die Leitfähigkeit steigt. Janani et al. haben diesen Zusammenhang ebenfalls für Al-LLZO dargelegt.(167) Dass die Substituierung der Kristallstruktur diesen Effekt beeinflusst, wird im Abschnitt 4.3.4 diskutiert.

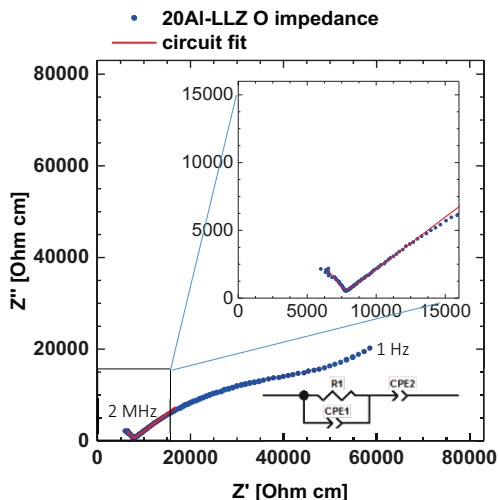


Abbildung 4.35: Nyquist-Diagramm der 20Al-LLZO Impedanzmessung bei RT. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den ermittelten kumulativen Widerstand $R1 = 7243 \pm 26 \, \Omega$ von Korn- und Korngrenz Widerstand. Die berechnete ionische Leitfähigkeit ist $\sigma_{ion,Total} = 1,89 \cdot 10^{-4} \, S \, cm^{-1}$. Das verwendete elektrische Schaltbild ist unten rechts gezeigt.

Da die ionische Leitfähigkeit in Festkörpern von der Ladungsträgerdichte abhängt⁽¹⁶⁸⁾ und durch Vakanzen auf Lithiumpositionen positiv beeinflusst wird, ist in Abbildung 4.36b, die Li-Ionen Leitfähigkeit mit dem Lithiumgehalt im Festkörperelektrolyten LLZO korreliert. Der theoretische Anteil von Lithium in stöchiometrischem LLZO ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$) beträgt sieben Mol. In diesem Fall sind alle Atompositionen im Kristallgitter besetzt. Ein Kationendefizit an Lithium kann durch verschiedene Beeinflussungen, wie z.B. Substitution oder das Verdampfen von Lithium bei hohen Temperaturen, erreicht werden. In Abbildung 4.36 ist die ionische Leitfähigkeit ohne Berücksichtigung des Substitutionsgrades oder der Haltezeit der thermischen Behandlung gegen den Lithiumgehalt aufgetragen. Die Schwankungen des Lithiumgehalts entstehen durch verschieden hohe Grade der Substitution von Al, Y, oder Ta in die LLZO Kristallstruktur oder unterschiedliche Haltezeiten. In den nachfolgenden Diagrammen ist nicht das Verhältnis von kubischer zu tetragonaler Phase berücksichtigt. Die ionische Leitfähigkeit von einphasigem, tetragonalem LLZO ist mit $\sigma_{ion,Total} = 2 \cdot 10^{-8} \, S \, cm^{-1}$ signifikant niedriger als die von allen anderen Proben (Abbildung 4.36b, blaues Quadrat). Eine maximale Lithiumionenleitfähigkeit von $\sigma_{ion,Total} = 6,8 \cdot 10^{-4} \, S \, cm^{-1}$ wurde mit einem Lithiumgehalt von 6,35 mol bei 60Ta-LLZO gemessen. Ähnliche ideale Lithiumanteile,

die zu einer maximalen Lithiumionenleitfähigkeit führen, sind von Zhang et al. (6,35 mol Li)(169), Tsai et al. (6,5 mol Li)(105) und Janani et al. (6,4 mol Li)(170) bestimmt worden. Dieser ideale Lithiumanteil muss jedoch erneut überprüft werden, wenn die Verfahrenstechnik soweit optimiert wurde, dass eine nahezu vollständige Verdichtung der Probenkörper erreicht und der Einfluss der Porosität minimiert wurde.

Die Schwankungen der relativen Dichte (Abbildung 4.36a) entstehen durch verfahrenstechnische Schwankungen und Variation der Sintertemperaturen. Der Einfluss der Substitution auf die ionische Leitfähigkeit wird in Abschnitt 4.3.4 (Abbildung 4.39) genauer beschrieben.

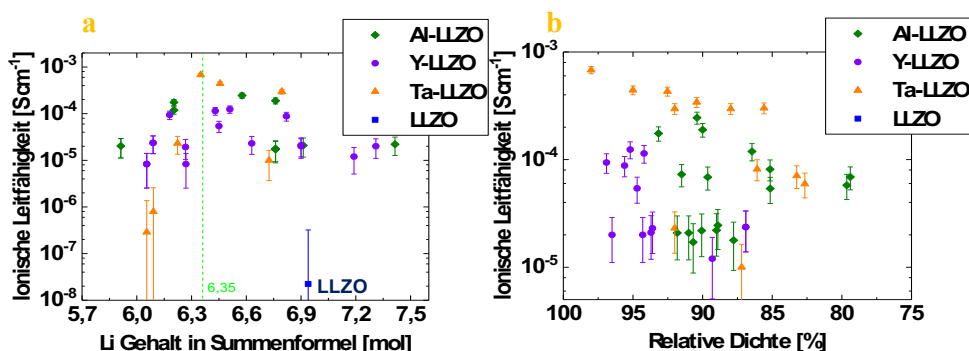


Abbildung 4.36: Li-Ionen Leitfähigkeit aller synthetisierten LLZO-Verbindungen mit variierendem Substituierungsgrad, (a) in Abhängigkeit der relativen Dichte und (b) in Abhängigkeit des Li-Gehalts in der LLZO-Summenformel. Li Gehalt von 6,35 mol ist hervorgehoben. Art der Substituierungselemente ist farblich hervorgehoben.

Neutronenrückstreuungsspektrometrie

Mittels Impedanzspektroskopie wurde die makroskopische ionische Leitfähigkeit der Probenkörper bestimmt. Um die Leitungseigenschaften der LLZO-Verbindungen im Kristall besser zu verstehen, wurde die Methode der Neutronenrückstreuungsspektrometrie am ORNL verwendet. Durch sie wurde die Selbstdiffusion von LLZO-Verbindungen untersucht.

Jedes QENS-Spektrum wurde für jeden Impulsübertrag Q_i mit einer Modell-Funktion gefittet, die wiederum aus einer Deltafunktion, $\delta(\omega)$, einem Lorentzprofil und einem linearen Hintergrund besteht:(171)

$$S_{inc}(Q_0, \omega') = \int_{-\infty}^{\infty} I(Q_0) \delta(\omega' - \omega_0) + \frac{1}{\pi} \frac{Q_0}{Q_0^2 + (\omega' - \omega_0)^2} d\omega' \quad (4.5)$$

In der Gleichung 4.5 stellen $I(Q_0)$ die Intensität der Deltafunktion und Γ_{Q_0} die Halbwertsbreite des Lorentzprofils dar. $\hbar$ ist das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum und ω_0 die Energieübertragung. Abbildung 4.37a zeigt $S_{inc}(Q_0, \omega')$ gegen den Energieübertrag an dem Beispiel 60Ta-LLZO bei 400 K aufgetragen. Die rote Linie stellt den Fit nach der Methode der kleinsten Quadrate dar. In der gleichen Abbildung sind im rechten Diagramm die Bestandteile des Fits und die doppelte Halbwertsbreite (engl. *full-width at half-maximum*, FWHM) skizziert. Aus der Halbwertsbreite des Lorentzprofils, Γ_{Q_0} , wird die Halbwertsbreite (engl. *half-width at half-maximum*, HWHM) für jeden Impulsübertrag Q und jede Temperatur zwischen 300 und 600 K bestimmt. Für die Auswertung wurden nur die niedrigen Werte der Impulsübertragung zwischen $0.3 \text{ \AA}^{-1}$ und $0.9 \text{ \AA}^{-1}$ genutzt, da oberhalb dieser Werte das Signal der kohärenten Bragg-Reflexe die inkohärente Streuung überlagert. Da die Messkurve bei der niedrigsten Temperatur (300 K) keinen sichtbaren Unterschied zu dem leeren Vanadium-Probenbehälter zeigt, wurde diese als Referenzwert genutzt. Zudem konnte für den schwach ionenleitenden tetragonalen LLZO Elektrolyten keine verwertbare Messkurve aufgenommen werden, es bestand ebenfalls kein Unterschied zu dem leeren Probenbehälter. Vermutlich liegt dies an der niedrigen Selbstdiffusionsrate des LLZO. Diese Vermutung wird durch die EIS Messungen unterstützt, die eine mehrere Größenordnungen niedrigere ionische Leitfähigkeit ($\sigma_{ion, Total} = 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) ergaben (vgl. Abbildung 4.36b, blaues Quadrat).

Schließlich kann die Selbstdiffusionskonstante D mit der Gleichung 4.6 über den gesamten Bereich der Impulsübertragung Q bestimmt werden, wobei τ_0 die charakteristische Eigenzeit zwischen den Ionensprüngen und $\hbar$ das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum darstellen:

$$H \text{ HWHM} = \frac{Q^2}{1 + Q^2 \tau_0^2} \quad (4.6)$$

Wenn jedoch nur niedrige Impulsüberträge ($Q < 1.1 \text{ \AA}^{-1}$) für die Bestimmung der Lithium-Selbstdiffusionskonstanten ausgewertet werden, kann die vereinfachte Gleichung (4.7) verwendet werden:

$$H \text{ HWHM} \Gamma = D_{Li} \times Q^2 \quad (4.7)$$

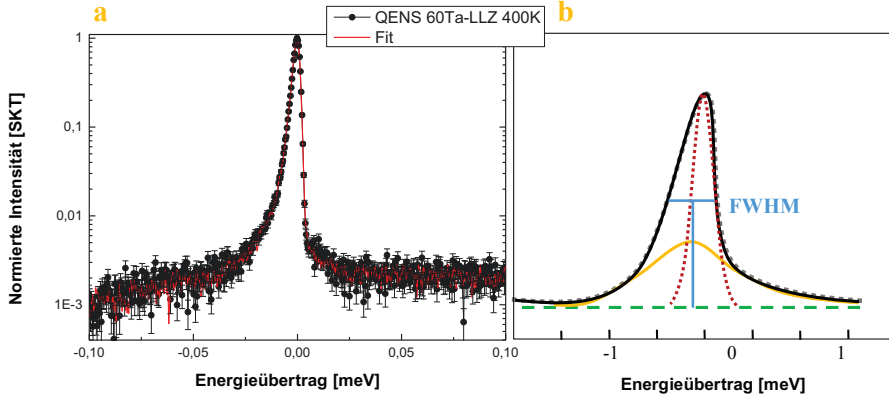


Abbildung 4.37: (a) QENS-Spektrum von 60Ta-LLZO bei 400 K und $Q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$. Der überlagerte Fit ist als rote Linie dargestellt. (b) Schema eines QENS Spektrums (graue gestrichelte Linie) nach der Methode kleinster Fehlerquadrate gefittet (schwarze Linie). Der Fit besteht aus einer Delta-Funktion (rote Punkte), einer Lorentz-Kurve (orange Linie) und einem linearen Hintergrund (grüne Striche).

Die Lorentz-Halbwertsbreite Γ wurde gegen den quadrierten Impulsübertrag Q^2 aufgetragen und die Diffusionskonstante bestimmt. Die graphische Herleitung ist in Abbildung 4.38 für die beiden Verbindungen 60Ta-LLZO (4.38a) und 36Al-LLZO (4.38b) im relevanten Temperaturbereich von 450 K bis 600 K dargestellt.

Zusätzlich wird in der Abbildung 4.38 die Auftragung der Diffusionskonstanten D_{Li} gegen die Temperatur gezeigt, aus der die Aktivierungsenergie E_A mittels der Arrhenius-Gleichung bestimmt werden konnte. In der Arrhenius-Gleichung (4.8) ist σ die spezifische Leitfähigkeit, k_B die Boltzmann Konstante und T die Temperatur:

$$D_{Li} = \sigma \times e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (4.8)$$

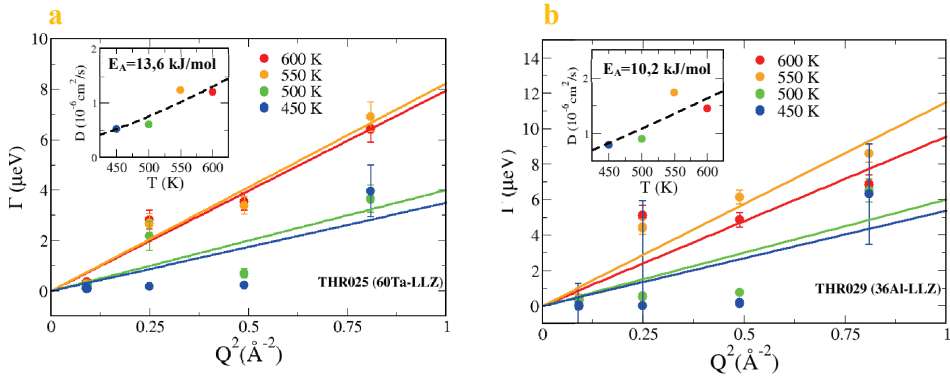


Abbildung 4.38: Auftragung der Lorentz-Halbwertsbreite Γ gegen den quadrierten Impulsübertrag Q^2 . Bestimmung des Li-Selbstdiffusionskoeffizienten von (a) 60Ta-LLZO und (b) 36Al-LLZO für Temperaturen von 450 K bis 600 K. In jedem Graphen ist als Ausschnitt der Diffusionskoeffizient gegen die Temperatur aufgetragen, um die Aktivierungsenergie E_A zu bestimmen.

Als Ergebnis wird die Aktivierungsenergie für die Lithium-Selbstdiffusion in den beiden Elektrolyten mit E_A (60Ta-LLZO) = 13,6 kJ/mol [0,14 eV] und mit E_A (36Al-LLZO) = 10,1 kJ/mol [0,10 eV] ermittelt.

Es wird deutlich, dass gerade bei den niedrigeren Temperaturen von 450 K und 500 K ein linearer Fit der HWHM einen großen Fehler aufweist, der sich auf die berechneten Diffusionskonstanten und Aktivierungsenergien überträgt. Eine höhere QENS Messgenauigkeit kann nur durch stärkere Neutronenstreuintensitäten erreicht werden. Um diese zu erhalten müssten die Messzeiten signifikant verlängert oder stärker streuende isotopenreine ^7Li LLZO-Verbindungen gemessen werden.

4.3.4. Einfluss der Substitution auf Lithiumionenleitung

In den vorherigen Abschnitten wurde neben den Einflüssen auf das Sinterverhalten und die Kristallstruktur bereits der Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit angesprochen, da die ionische Leitfähigkeit im Korn sehr stark von dem Anteil und Aufbau der kubischen Phase abhängt und auf der makroskopischen Ebene von der relativen Dichte, die durch das Sinterverhalten beschrieben wurde. In Abbildung 4.39 (vgl. Abbildung 4.36), ist die ionische Leitfähigkeit gegen die relative Dichte aufgetragen. Der Substituierungsgrad ist in

der Abbildung nicht mit angegeben. Es wurden 20Al-LLZO, 20Al-LLZO-SP, 36Al-LLZO, 20Ta-LLZO, 60Ta-LLZO und 6Y-LLZO Proben miteinander verglichen. Durch die farbliche Hervorhebung der verschiedenen verwendeten Substituenten lässt sich ein Einfluss ablesen. Die Lithiumionenleitfähigkeit der mit Tantal substituierten Proben ist bei vergleichbaren relativen Dichten nahezu immer höher als Aluminium oder Y-substituierte LLZO Verbindungen. Die höchste gemessene ionische Leitfähigkeit liegt bei $\sigma_{\text{ion}} = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ für 60Ta-LLZO und einer relativen Dichte von 98 %. Für 20Ta-LLZO wurde eine Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ion}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ gemessen. In der Literatur wurden für Ta-substituierte LLZO Proben auch noch höhere ionische Leitfähigkeiten von Tsai et al. $\sigma_{\text{ion}} = 1,18 \text{ mS cm}^{-1}$ und Matsuda et al. $\sigma_{\text{ion}} = 1,03 \text{ mS cm}^{-1}$ publiziert.(104, 166) Damit gehört Ta-LLZO derzeit zu den besten granatartigen Festkörperelektrolyten. Al-substituiertes LLZO erreichte bei den Messungen eine ionische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ion}} = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei einer maximalen relativen Dichte von 93 % bei der 36Al-LLZO Probe. Beim Vergleich der Werte mit der Literatur, zeigt sich, dass dies ein gutes Ergebnis ist. Tsai et al. haben eine Gesamtleitfähigkeit von $\sigma_{\text{ion}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ und Xia et al. $\sigma_{\text{ion}} = 4,48 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei 96 % relativer Dichte gemessen.(105, 172) Gerade bei Al-substituiertem LLZO ist aber auch sichtbar, dass nicht nur die Porosität die ionische Leitfähigkeit beeinflusst. Wäre die Porosität der alleinige dominierende Faktor, würde eine lineare Abhängigkeit, ähnlich wie bei Ta-substituiertem LLZO beobachtet werden. Die große Varianz der ionischen Leitfähigkeit bei vergleichbaren relativen Dichten kommt von signifikanten Korngrenz Widerständen, die durch schlecht ionenleitende Fremdphasen, wie Al_2O_3 oder La_2O_3 (vgl. Abbildung 4.10), verstärkt werden.(105) Fremdphasen akkumulieren sich stets an den Korngrenzen und werden beim Kornwachstum in Richtung der Poren verdrängt. Kim et al. beobachteten ähnliche Effekte, aber auch, dass sich je nach Substituierung eine Lithium-leitende Phase bilden kann, hier LiAlSiO_4 , die die Korngrenz Widerstände reduziert und die Gesamtleitfähigkeit verbessert.(173)

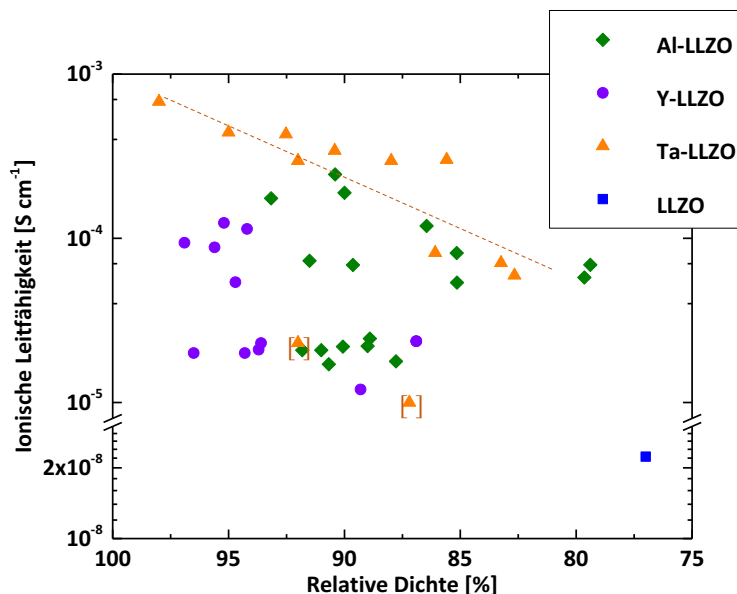


Abbildung 4.39: Die ionische Leitfähigkeit wird in Abhängigkeit der relativen Dichte von verschiedenen substituierten LLZO aufgetragen. Der Substituierungsgrad wird nicht berücksichtigt. Der Trend zwischen ionischer Leitfähigkeit und relativer Dichte ist anhand von Ta-substituierten LLZO-Proben (orange gestrichelte Linie) angedeutet, ohne die Ausreißer (eckige Klammern) zu berücksichtigen. Die Fehlerbalken sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen (vgl. Abb. 4.36).

Y-LLZO zeigt selbst bei hohen relativen Dichten von $> 96 \%$ im Vergleich nur schwächere ionische Leitfähigkeiten von $\sigma_{\text{ion}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Das mag auch der Grund sein, weshalb Yttrium zu den in der Literatur selten verwendeten Substituenten für LLZO gehört. Murugan et al. präsentierten 2011 eine ionische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ion}} = 8,1 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, substituierten aber vermutlich ungewollt zusätzliches Aluminium in ihre Probe, da sie in Al_2O_3 Tiegeln gesintert hatten. Analog zu Al-substituiertem LLZO ist eine Varianz der ionischen Leitfähigkeit zu beobachten, die vermutlich von Korngrenz Widerständen kommt, die durch schlecht leitende Y-haltige Fremdphasen, wie Y_2O_3 , erhöht werden.

Einer der größten Vorteile von keramischen Festkörperelektrolyten ist, dass sie bei hohen Temperaturen betrieben werden können. Abbildung 4.40 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der ionischen Leitfähigkeit für 36Al-LLZO und 60Ta-LLZO, verglichen mit dem tetragonalen LLZO. In rot, blau und grün sind die Heizkurven und in den rosa, hellblau und hellgrün die Abkühlkurven dargestellt. Auch bei hohen Temperaturen bleibt 60Ta-LLZO

die am besten leitende LLZO-Verbindung. Die Messpunkte der Heiz- und Kühlkurve sind nahezu identisch, was bedeutet, dass die Elektrolyte stabil geblieben sind.

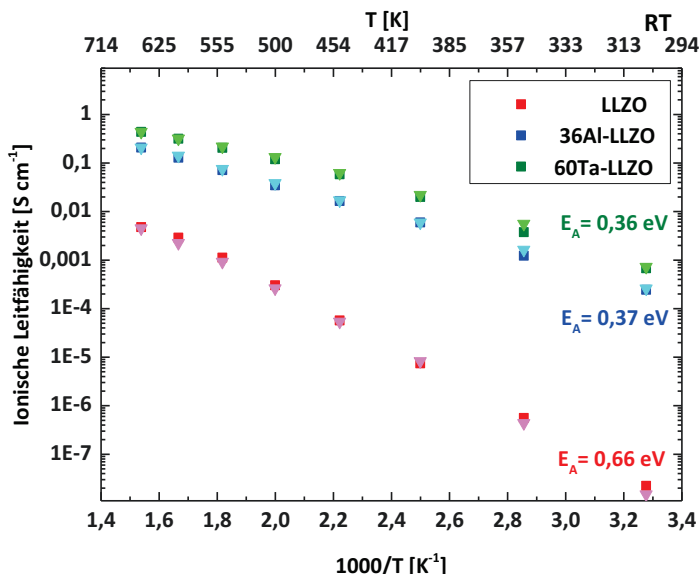


Abbildung 4.40: Hochtemperatur-Impedanzmessung bis 650 K von LLZO, 36Al-LLZO und 60Ta-LLZO. Die ionische Leitfähigkeit ist gegen $1000/\text{K}$ aufgetragen. Die Aktivierungsenergie wurde aus der Steigung nach Arrhenius berechnet.

Mit der Arrhenius-Gleichung (4.9) wurde die Aktivierungsenergie E_A aus der Steigung der Datenpunkte berechnet. σ_T ist die Leitfähigkeit bei absoluter Temperatur T in Kelvin, k ist die Boltzmann Konstante und D_0 ein spezifischer Präexponentialfaktor, der die temperaturabhängigen Anteile des Diffusionskoeffizienten enthält.

$$\sigma_T T = D_0 e^{-\frac{E_A}{T}} \quad (4.9)$$

Tetragonales LLZO hat mit 0,66 eV eine deutlich größere Aktivierungsenergie als die 36Al-LLZO ($E_A = 0,37 \text{ eV}$) und 60Ta-LLZO ($E_A = 0,36 \text{ eV}$) Proben. Ein Unterschied zwischen den beiden substituierten Proben ist in makroskopischer Betrachtung der Gesamtleitfähigkeit nahezu nicht vorhanden. Im Vergleich zu anderen Forschergruppen wurden ähnliche Aktivierungsenergien für kubische LLZO Verbindungen bestimmt. Matsuda et al. haben für verschiedene Aluminium oder Ta-substituierte LLZO-

Verbindungen eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,35 - 0,38$ eV bestimmt. Ihre LLZO Probe hatte mit $E_A = 0,58$ eV bei einer etwas höheren Leitfähigkeit ($\sigma_{\text{ion}} \approx 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) eine vergleichbare Aktivierungsenergie. Stramare et al. haben für kubisches LLTO eine $E_A = 0,40$ eV bei einer ionischen Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ion}} \approx 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ gemessen.

Durch quasielastische Neutronenstreuung (QENS) wurden die Selbstdiffusionskonstante und daraus die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion für 36Al-LLZO und 60Ta-LLZO ermittelt. Als Ergebnis werden die mit großen Fehlern behafteten Aktivierungsenergien $E_A(60\text{Ta-LLZO}) = 0,14$ eV und $E_A(36\text{Al-LLZO}) = 0,10$ eV erhalten. Der Unterschied zwischen Lithiumionenselbstdiffusion und der Lithiumionenleitfähigkeit ist, dass bei der Selbstdiffusion kein Ladungs- oder Teilchengradient vorliegt. Es ist gewissermaßen ein Modell für die Brown'sche Molekularbewegung innerhalb der LLZO Kristalle und erfolgt über Fehler im Gitter, wie z.B. Lithiumleerstellen (vgl. Besetzung der Lithiumpositionen Anhang Tabelle 10.2 und Tabelle 10.3).

Im Gegensatz dazu berücksichtigt die mittels Hochtemperatur-EIS ermittelte Aktivierungsenergie den bei der Messung vorliegenden Ladungsgradienten sowie einen Lithiumionentransport über Korngrenzen hinweg. Der Vergleich der Hochtemperatur-EIS Aktivierungsenergien mit den QENS Aktivierungsenergien zeigt, dass 60Ta-LLZO eine höhere Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion als 36Al-LLZO aufbringen muss. Das kann an der starken Schwankung der ermittelten Selbstdiffusionskonstanten liegen (vgl. Abbildung 4.38) oder aber auch an dem geringeren Abstand der Matrixkationen in 60Ta-LLZO (kleinere Gitterparameter, vgl. Tabelle 4.8), die möglicherweise den Diffusionsweg durch Abstoßung positiv geladener Lithiumionen beeinflussen. In der Literatur gibt es wenig vergleichbare Untersuchungen. Nozaki et al. ermittelten mittels QENS die Selbstdiffusions-Aktivierungsenergie $E_A \approx 0,15$ eV für Niobium substituiertes LLZO(174) und Blagoveshchenskii et al. fanden für flüssiges Lithium einen Wert von $E_A = 0,104$ eV.(175) Einen weiteren Vergleich bietet die von Matsui et al. mittels Hochtemperatur-EIS ermittelte Aktivierungsenergie $E_A = 0,117$ eV für eine kubische Hochtemperatur-LLZO Phase, die oberhalb von 650 °C beobachtet wurde.(60) Sie extrapolieren von ihrem Messwert eine mögliche ionische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von $\sigma_{\text{ion}} > 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, ein Wert der von Tsai et al. mit kubischem 40Ta-LLZO erreicht wurde.(104) Für einen besseren Vergleich der Aktivierungsenergien, sollten

mehrere Stunden andauernde QENS-Messungen von einphasigen kubischen LLZO-Proben durchgeführt werden, um die Fehler der linearen Fits bei 450 K und 500 K zu minimieren.

4.3.5. Fazit Synthese und Charakterisierung III

Das größte Potential, die granatartigen Lithiumlanthanzirkonate positiv zu beeinflussen, haben kationische Substituenten wie Aluminium oder Tantal. Yttrium ist im Vergleich eher ungeeignet, da es wie Al substituiertes LLZO, auch eine starke Varianz der ionischen Leitfähigkeit zeigt, die durch Fremdphasen an den Korngrenzen hervorgerufen wird und deutlich längere Sinterhaltezeiten benötigt, um die für den Substituenten spezifische maximale Leitfähigkeit zu erreichen. Im direkten Vergleich ist die maximal erreichte ionische Leitfähigkeit ein bis zwei Zehnerpotenzen niedriger als bei Al- oder Ta-LLZO-Verbindungen. Ta-substituiertes LLZO zeigte kaum eine Varianz in der ionischen Leitfähigkeit und sollte ab einem Ta-Gehalt von 60 mol pro Summenformel rein kubisch sein. Die höchste Lithiumionenleitfähigkeit oxidischer Festkörperionenleiter von $\sigma_{\text{ion}} \approx 1 \text{ mS cm}^{-1}$ wird mit diesem Substituenten erreicht. Wenn das kleinere Tantalkation auf den Kristallgitterplatz des größeren Zirkoniums substituiert, werden sowohl Lithiumleerstellen erzeugt als auch die Abstände zwischen den Lithiumionen reduziert. Beides fördert die Umstrukturierung der tetragonalen Phase zu der besser leitenden kubischen LLZO Phase.

Die Neutronenrückstreuxperimente zeigten zum einen, dass die tetragonale LLZO Phase keinen signifikanten Einfluss auf die Selbstdiffusion von Lithiumionen hat. Zum anderen zeigten sowohl das 36Al-LLZO als auch das 60Ta-LLZO Pulver eine vergleichbar hohe Selbstdiffusionsrate. Die für die Selbstdiffusion benötigte Aktivierungsenergie ist um den Faktor 3 kleiner, als der Vergleichswert, der durch die Impedanzspektroskopie bestimmt wurde, wobei 60Ta-LLZO eine höhere Selbstdiffusionsaktivierungsenergie aufweist als 36Al-LLZO. Die QENS Messergebnisse weisen einen Fehler auf, was den Vergleich der beiden kubischen LLZO Verbindungen erschwert. Für besser aufgelöste QENS Messungen sowohl der tetragonalen LLZO-Probe als auch von kubischen LLZO-Verbindungen ist eine stärkere Lithiumstreuung im Neutronenstrahl notwendig. Eine Möglichkeit ein solch starkes Signal zu erzeugen, wäre die Verwendung von isotonenreinem ^7Li in LLZO-Proben, statt Lithium in natürlich vorkommender Isotopenverteilung. Das ebenfalls

natürlich vorkommende ${}^6\text{Li}$ absorbiert einen Großteil der gestreuten Neutronen. Alternativ kann auch die Messzeit im Neutronenstrahl auf ein Vielfaches erweitert werden.

Ta-substituiertes LLZO ist das aussichtsreichste Elektrolytmaterial und die Sprühpyrolyse die aussichtsreichste hochskalierbare Syntheseroute, um ein homogenes feines Pulver ($< 1\ \mu\text{m}$) für Foliengießschlicker herzustellen. Das Processing sollte deshalb in erster Linie in Richtung der Sprühpyrolyse von Ta-LLZO Pulver optimiert werden, um so die Bedeutung der Festkörperbatterien im Bereich der heutigen Lithiumionentechnologie zu erhöhen.

5. Funktionsschichten für Li-ASSB

Der sichere Einsatz von Festkörperelektrolyten für bestehende Batteriekonzepte oder neuartige Batterien erfordert, dass diese prozesstechnisch industrierelevant verarbeitet werden können. Nachdem die Synthese von oxidischen Elektrolytmaterialien wie Al-, Ta- und Y-LLZO und deren Charakterisierung bereits beschrieben wurden, wird in diesem Kapitel die Herstellung von selbsttragenden Funktionsschichten, mit Schichtdicken von 60 -90 μm im gesinterten Zustand, durch Foliengießen diskutiert. Als Ausgangsstoff wird überwiegend das 20Al-LLZO-SP verwendet, da durch das Sprühpyrolyseverfahren 1,8 kg Elektrolytpulver in der ersten und 1,65 kg in einer zweiten Charge synthetisiert wurden.

5.1. Schlickerentwicklung

Grundlage für das Foliengießverfahren ist ein stabiler, gießfähiger Schlicker aus den Elektrolytmaterialien und Additiven wie z.B. Dispergierer und Binder. Seine Gründicke soll sich nach dem formgebenden Auftragen, hier das Doktorblade-Verfahren, nicht mehr ändern. Dafür muss die Grünfolie gleichmäßig trocknen und bei geeigneten Prozessbedingungen gesintert werden. Das Trocknen funktioniert nur, wenn das Verdampfen der Lösungsmittel und deren Fähigkeit, durch den Schlicker zur Oberfläche zu diffundieren, in gleichem Maße stattfindet.

Auswahl der Schlickeradditive

Für die Schlickerentwicklung müssen Lösungsmittel, Dispergierer, Binder, Plastifizierer und eventuell weitere Additive gefunden und auf das keramische LLZO-Pulver abgestimmt werden. Zuerst wurden wichtige Material- und Pulvereigenschaften bestimmt, die Einfluss auf die Stabilität eines Schlickers haben (vgl. 4.1). Dazu zählen die Partikelgrößenverteilung (Abbildung 4.17), die daraus bedingte spezifische

Partikeloberfläche (Festkörpersynthese: $0,14 - 0,44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; Sprühpyrolyse: $4,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), der pH-Wert beim Dispergieren in Wasser (12,9: stark basisch) wie auch das Zeta-Potential ($\zeta = -32,37 \text{ mV}$). Da eine Schichtdicke von 50 bis $100 \mu\text{m}$ angestrebt wird, dürfen die einzelnen Partikel nicht größer als diese sein. Angestrebt werden Partikelgrößen, so dass Schichten eine Höhe von mindestens zehn Partikeldurchmessern aufweisen.(176-178) Die spezifische Oberfläche und das Oberflächen(Zeta-)potential beeinflussen, wie stark die Partikel mit dem Medium um sie herum wechselwirken. Die Eigenschaften zusammen bestimmen, welche Lösungsmittel und Additive für den Schlicker geeignet sind. Es werden die Ergebnisse der im Forschungszentrum Jülich (FZJ) bereits vorhandenen Kenntnisse der Verarbeitung von keramischen Materialien mittels Folienguss (IEK-1: SOFC und Gastrennmembranen) genutzt, um auf diesen aufbauend eine geeignete Schlickerzusammensetzung für die Elektrolytmaterialien zu erhalten.(94, 95, 97, 176-178) Abbildung 5.1 zeigt die Vorgehensweise bei der Entwicklung des neuen LLZO-Schlickers.

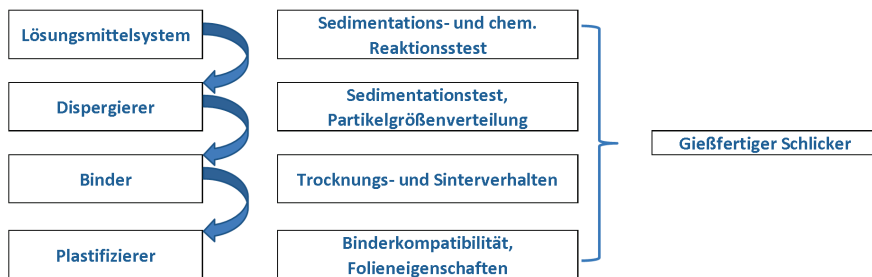


Abbildung 5.1: Entwicklung eines gießfertigen Schlickers bei vorheriger Festlegung auf Lithiumlanthanzirkonate als keramische Pulver. Genannt werden Schlickerkomponenten und geeignete Untersuchungsmethoden, die zu einem gießfertigen Schlicker führen.

Lösungsmittel

Als Lösungsmittel für die Schlicker wurden reine Lösungsmittel und deren Mischungen untersucht. Es wurden verschiedene Lösungsmittel miteinander gemischt und beobachtet, ob sich diese homogen mischen, oder sich mehrere flüssige Phasen ausbilden. Dabei wurden aus Ethanol (EtOH), 2-Propanol, Methylethylketon (MEK) und Cyclohexanon (CH), wie in der Abbildung 5.2 aufgeführten Tabelle, zehn organische

Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische ausgewählt. In fest verschraubten Glasfläschchen wurden die Lösungen unter Lichtausschluss 28 Tage gelagert. In dieser Zeit wurde keine Entmischung oder chemische Reaktion der Lösungsmittel untereinander beobachtet. Die Lösungen waren alle zu jedem Zeitpunkt klar und farblos. Es wurden keine wässrigen Lösungsmittelsysteme untersucht, da bereits bekannt war, dass LLZO-Verbindungen in Wasser einen Lithium-Protonen-Austausch durchlaufen und stark basisch reagieren.⁽¹⁴⁶⁾ Aluminium ist nicht stabil in stark basischen ($\text{pH} > 8,3$) Lösungen, die passivierende Aluminiumoxidschicht und das Metall lösen sich auf.⁽¹⁷⁹⁾ Auch wenn nicht bekannt ist, ob sich eine passivierende Aluminiumoxidschicht auf der Al-LLZO-Oberfläche ausbildet, könnte in einer wässrigen Lösung Aluminium-substituiertes LLZO angegriffen werden.

a

Lösungsmittel	Mischungsverhältnisse der Proben [Gew-%]									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EtOH	100	50	34	30	-	-	-	-	70	-
2-Propanol	-	50	-		100	-	-	34	-	-
MEK	-	-	66	60	-	100	-	66	-	50
Cyclohexanon	-	-	-	10	-	-	100	-	30	50

b

Abbildung 5.2: (a) Tabelle 5.1 der Zusammensetzung von den untersuchten Lösungsmittelgemischen. Angaben in Volumenprozent. (b) Sedimentationsversuche der Lösungsmittelgemische EtOH/MEK (3) und EtOH/Cyclohexanon (9) nach 24 h. Gelbverfärbung deutet chemische Reaktion von Cyclohexanon mit Lithiumlanthan-zirkonat an.

Ein erster Sedimentationsversuch von 5 Vol-% LLZO-Pulver mit den Lösungsmitteln zeigte, dass sich bereits nach wenigen Minuten ein großer Anteil des Pulvers abgesetzt hatte. Dabei unterschieden sich die meisten Suspensionen nicht, nur die Suspension mit Ethanol/MEK als Lösungsmittelgemisch zeigte ein günstigeres Absetzverhalten (Abbildung 5.2, rechts). Nach 24 Stunden waren die Überstände aller Gemische klar, einige zeigten jedoch eine gelbliche Verfärbung (Abbildung 5.2, rechts). Die Gemeinsamkeit der verfärbten Lösungsmittelgemische war das enthaltene Cyclohexanon. In der organischen Chemie ist bekannt, dass einige organische Verbindungen wie Cyclohexanon bevorzugt mit Lithium

zu Metallorganylen reagieren, die als gelblich-orangene Komplexe auftreten können.(87, 143) Das vielversprechendste Lösungsmittelgemisch ist Ethanol und Methylethylketon (EtOH/MEK), denn in einem Gewichtsverhältnis von EtOH : MEK = 34 : 66 bilden beide zusammen ein Azeotrop. Das bedeutet, dass beim Verdampfen die Zusammensetzung in der Gasphase erhalten bleibt und so das Lösungsmittelgemisch gleichmäßig verdampft. Entsprechend ändert sich das Lösungsmittelverhältnis in der flüssigen Phase ebenfalls nicht.(8) Für alle weiteren Schlickerversuche wurde dieses azeotrope Gemisch verwendet.

Dispergierer

Es gibt verschiedene Dispergierer, die für die Stabilisierung der Partikel in einer Dispersion eingesetzt werden können. Der am FZJ für Anodensubstrate der SOFC eingesetzte Schlicker basiert auf der Verbindung Nuosperse FX9086.(94) Der im SOFC-Schlicker verwendete Dispergierer Nuosperse FX9086 ist eine in Methoxypropylacetat gelöste Polyphosphatverbindung, die nicht rückstandslos beim Sintern verbrennen soll. Neben Nuosperse FX9086 wird der Dispergierer Dispers 655 bei der Herstellung von Gastrennmembranen am FZJ verwendet, da Seeger et al. von Lanthanphosphat berichten, das sich beim Sintern von Lanthan-Wolframat-Folien, bei Verwendung von Nuosperse FX9086 als Dispergierer, bildet.(180) Dispers 655 und ein von BYK empfohlener Dispergierer BYK 111 sind ähnliche Dispergierer. Bei diesen handelt es sich um in Phosphorsäure gelöste Copolymere aus Polyestern und Oxiranen.

Durch eine Dispergierstudie soll ein für LLZO-Pulver geeigneter alternativer Dispergierer bestimmt und in Sinterversuchen von gegossenen LLZO-Folien verwendet werden. Dafür werden der Vollständigkeit halber die beiden Standarddispergierer Nuosperse FX9086, Dispers 655 und zehn weitere Dispergierer (vgl. 3.2.2) in einem ersten Sedimentationsvorversuch miteinander verglichen. Lösungsmittel und 20Al-LLZO-SP-Pulver wurden in einem Gewichts-Verhältnis von 1:1 eingesetzt. Nachdem die Schlicker analog zu den Foliengießschlickern, jedoch ohne Binder und Plastifizierer, hergestellt und in Messzylinder gefüllt wurden, konnte das Absetzverhalten beobachtet werden. In Abbildung 5.3 sind die relativen Sedimentationshöhen in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Die Dispersionen mit den Dispergieren Nuosperse FX9086 und Dispers 655 zeigten eine Sedimentation mit starker Verdichtung des Pulvers.

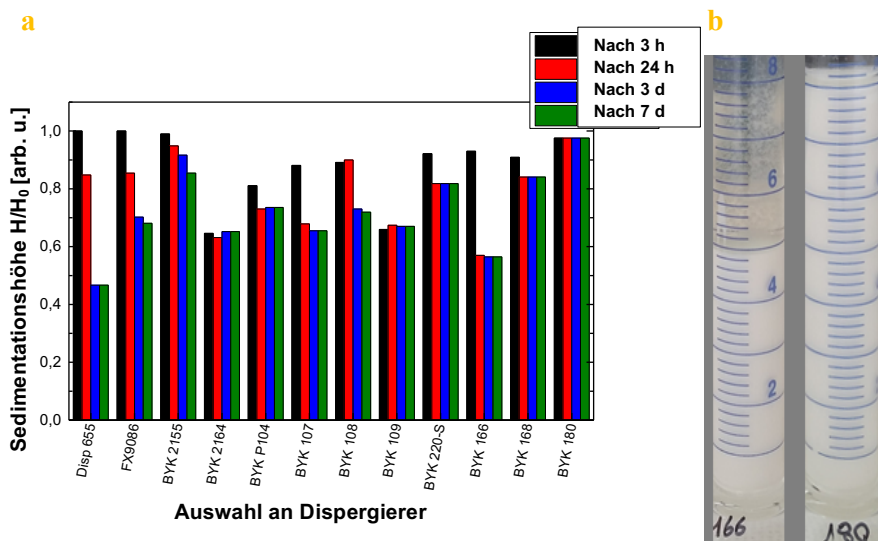


Abbildung 5.3: (a) Auftragung der zum Lösungsmittelstand relativen Sedimentationshöhe von LLZO-Dispersionen mit verschiedenen Dispergiern in Abhängigkeit von der Zeit. Das Absetzverhalten wird nach drei Stunden (schwarz), einem (rot), drei (blau) und sieben (grün) Tagen dargestellt. (b) Dispersionsversuche BYK 166 und BYK 180 nach 24 h. Die einzige Dispersion ohne sichtbares Absetzen des 20Al-LLZO-SP-Pulvers war mit BYK 180 stabilisiert.

Der Überstand war stark getrübt, sodass der Grad der Absetzung nicht genau bestimmt werden konnte. Ein ähnliches Absetzverhalten zeigten auch die meisten anderen untersuchten Dispersionen. Nuosperse FX9086 wird aufgrund der enthaltenen Phosphate, wie zuvor erläutert, auch unabhängig vom Absetzverhalten ausgeschlossen. Die einzigen Dispergiern, die in diesem ersten Vorversuch ein langsames, und damit günstiges, Absetzverhalten zeigten, waren DisperBYK 2155, BYK 180, BYK220-S und BYK168. Die Überstände der beiden letzteren waren jedoch gelblich-orange verfärbt, was erneut eine Reaktion mit Li vermuten lässt (s.o. Lösungsmittel). Der Dispergiern BYK 180 stabilisierte als einziger über den gesamten Beobachtungszeitraum von 7 Tagen die Dispersion. Es wurde jedoch eine erhöhte Viskosität des Schlickers beobachtet. DisperBYK 2155 stabilisierte das LLZO-Pulver ebenfalls gut, der Füllstand verringerte sich innerhalb der einen Woche um weniger als 15 %. Bei der Untersuchung mittels Thermogravimetrieanalyse (TG) konnte eine nahezu rückstandsfreie Verbrennung nachgewiesen werden (Abbildung 5.4).

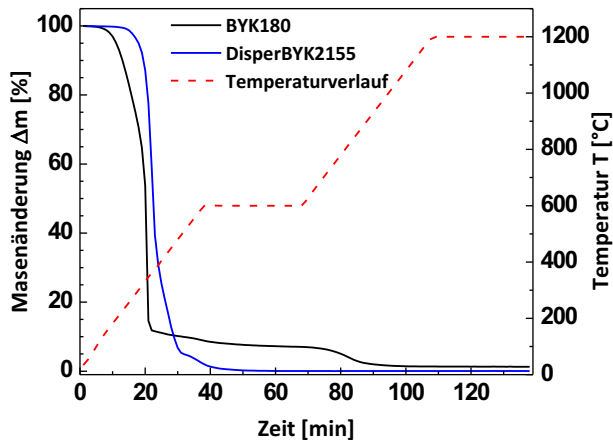


Abbildung 5.4: Thermogravimetrieanalyse der Dispergierer BYK180 und DisperBYK2155. Auftragung der Masse und Proben­temperatur gegen die Zeit. Bei 1200°C sind die Dispergierer nahezu rückstandsfrei ausgebrannt.

Deflokkulation des LLZO-Mahlgutes

Ein Dispergierer hat zwei wichtige Funktionen: Zum einen soll er die Sedimentation der Partikel im Lösungsmittel über sterische, elektrostatische oder elektro-sterische Wechselwirkung verhindern. In organischen Lösungsmittelgemischen überwiegt die Stabilisierung durch sterische Abstoßung. Diese erfolgt meist durch langkettige Polymere oder Fettsäuren. Zum anderen ist die zweite Aufgabe des Dispergierers die Deflokkulation agglomerierter Partikel. Aus diesem Grund wird der Dispergierer noch vor der Zugabe des LLZO-Pulvers im Lösungsmittelgemisch gelöst.

Um das Deflokkulationsvermögen der Dispergierer BYK 180 und DisperBYK 2155 zu bestimmen, wurden schlickerähnliche Dispersionen von 20Al-LLZO in einem Methylethylketon-Ethanol-Lösungsmittelgemisch ohne und mit jeweils 2,5 Gew-% von dem jeweiligen Dispergierer hergestellt und für 100 Stunden mit YSZ-Mahlkugeln auf einer Rollbank gemahlen. Es wurde bewusst das 20Al-LLZO-Pulver der Festkörpersynthese verwendet, da die Pulverpartikel größere Partikeldurchmesser als das Sprühpulver aufweisen und so deutlicher das Deflokkulationsvermögen gezeigt werden kann. Die Partikelbeschaffenheit wurde im Rasterelektronenmikroskop untersucht (s. Abb. 5.5). Der augenscheinliche Vergleich der drei Bilder der Abbildung 5.5 zeigt, dass

die Verwendung von DisperBYK 2155 zu kleineren Partikeln mit einer schmalen Partikelgrößenverteilung führt. BYK 180 behindert das Mahlen der Partikel und die Zerstörung der Agglomerate. Die REM-Aufnahmen zeigen Partikel mit den größten Partikeldurchmessern. Die Partikelgrößenverteilung (PSD) wurde über dynamische Lichtstreuung ermittelt. Es wird neben dem geometrischen Mittelwert auch der volumenabhängige Mittelwert $D(v,0.5)$ angegeben (Tabelle 6.2). Das 20Al-LLZO Ausgangspulver hat einen mittleren Partikeldurchmesser von $d_{MW} = 8,8 \pm 1,8 \mu\text{m}$ und einen $D(v,0.5)$ -Wert von $d = 8,5 \mu\text{m}$. Ohne Dispergierhilfsmittel gemahlen (Abb. 5.5a), beträgt der mittlere Partikeldurchmesser $d_{MW} = 3,1 \pm 2,6 \mu\text{m}$. Die durchschnittliche Partikelgröße unter Verwendung des Dispergierers BYK 180 beträgt $d_{MW} = 3,8 \pm 1,9 \mu\text{m}$. BYK 180 (Abbildung 5.5b) konnte die Deflokkulation im Mahlvorgang nicht verbessern, die Partikel haben einen ähnlichen Durchmesser. Wie bereits im Sedimentierungsversuch beschrieben, wird eine Erhöhung der Schlicker-Viskosität vermutet, welche die in das Mahlgut eingebrachte Energie reduziert und das Zerkleinern von Agglomeraten und Partikeln verhindert. DisperBYK 2155 konnte laut DLS-Messung die Deflokkulation ebenfalls nicht verbessern. Die gemessenen mittleren Partikeldurchmesser betragen $d_{MW} = 3,9 \pm 1,8 \mu\text{m}$. Im Gegensatz zu BYK 180 und dem Mahlprozess ohne Dispergierer sehen die mit DisperBYK2155 gemahlenen Partikel auf der REM-Aufnahme feiner gemahlen und mit kleineren Partikeldurchmessern aus (Abbildung 5.5c).

Tabelle 5.2: Vergleich der 20Al-LLZO Partikelgrößenverteilung nach dem Mahl- und Dispergiervorgang durch dynamische Lichtstreuung (nach Fraunhofer-Methode).

	Geom. Mittel $\pm$ Std. Abw. Dyn. LS. [μm]	$D(v,0.5)$ dyn. LS. [μm]
20Al-LLZO vor Dispergierung	$8,8 \pm 1,8$	8,5
20Al-LLZO, 100 h ohne Dispergierer	$3,1 \pm 2,6$	3,7
20Al-LLZO, 100 h mit Byk180	$3,8 \pm 1,9$	4,8
20Al-LLZO, 100 h mit DisperBYK 2155	$3,9 \pm 1,8$	4,2

Die kleineren Partikeldurchmesser erstrecken sich über die ganze REM-Probe und betreffen nicht nur den gewählten Ausschnitt. Augenscheinlich unterstützt DisperBYK2155 die Deflokulation von Agglomeraten; diese Aussage kann jedoch nicht durch die DLS Messungen bestätigt werden. Die $D(v,0.5)$ -Werte liegen im Rahmen der Standardabweichung der ermittelten mittleren Partikeldurchmesser, sind jedoch stets etwas größer.

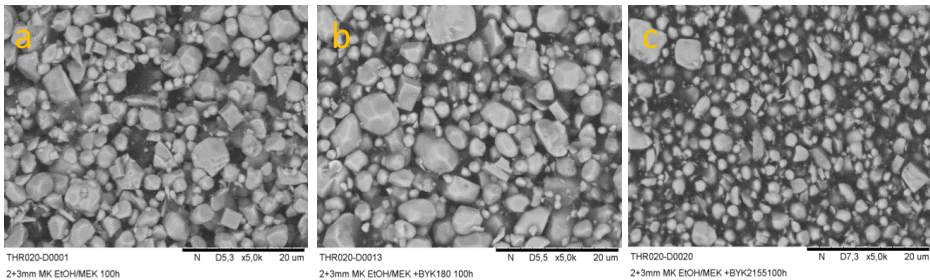


Abbildung 5.5: REM-Aufnahmen von dispergierten 20Al-LLZO-SP Partikeln nach 100h auf Rollbank (150 rpm) mit YSZ-Mahlkugeln (2+3 mm), a) ohne Dispergierer, b) mit BYK 180 und c) mit DisperBYK 2155.

Für einen guten Foliengießschlicker sollte die Partikelgrößenverteilung nach dem Dispergieren schmal mit Durchmessern von höchstens 1 - 5 µm sein (vgl. 2.5.2). Die Menge an Dispergierer und Binder, die benötigt wird, um Pulverpartikel mit diesen Durchmessern im Schlicker zu stabilisieren, lässt sich bei einer schmalen PSD aufgrund von ähnlichem Sedimentationsverhalten der Partikel besser sterisch stabilisieren.⁽⁹²⁾ Seeger et al. nutzen ein sehr feines LWO Pulver mit $D_{v,0.5} = 0,56$ µm durchmessenden Partikeln.⁽¹⁸⁰⁾ Für ihre SOFC Substrate verwenden Menzler et al. 8YSZ Pulver dessen Partikel mit einem Durchmesser von $D_{v,0.5} < 2$ µm in dem empfohlenen Bereich liegen.⁽⁹⁴⁾ Eine gewisse Viskosität ist nötig, um beim Gießen die Form der Folie zu erhalten. Wenn die Viskosität durch Dispergierer reduziert wird, kann der Feststoffgehalt erhöht werden, was wiederum die Gründichten der Folien erhöht. Hohe Gründichten sind eine Voraussetzung für dicht gesinterte Elektrolytfolien.

Binder und Plastifizierer

Polyvinylbuthyral PVB 98 ist einer der am häufigsten verwendeten Binder und wird sowohl in dieser Arbeit für die LLZO-Schlicker als auch bei anderen Schlickern am IEK-1 als Standardbinder verwendet, da er, wie die Plastifizierer, auf das Lösungsmittelsystem MEK/Ethanol abgestimmt ist.^(94-96, 98, 176-178) Er gibt den Folien ihre Form und Reißfestigkeit. Als Plastifizierer werden das Triethylenglycol-Bis-(2-Ethyl-Hexanoat) Solusolv 2075 als Weichmacher (Typ 1) und Polyethylenglycol PEG 400 als Gleitmittel (Typ 2) verwendet. Sie sorgen für Flexibilität und Verformbarkeit der Folien (vgl. 2.4.2).

5.2. Anpassung der Schlickerkomponentenverhältnisse für Folienguss

Die ersten Versuche V01-V08 (nicht im Anhang 10.4 gelistet) unter Verwendung des 20Al-LLZO Pulvers aus der Festkörpersynthese und mit den Standarddispargierern Dispers 655 und Nuosperse FX9086 wurden benötigt, um die Abläufe des Foliengießverfahrens zu verstehen und den Einfluss der Partikelgröße auf den Gießvorgang zu bestimmen. Es wurde bei den eigenen Versuchen beobachtet, dass große Partikel mit einer kleinen spezifischen Oberfläche einen kleineren Anteil an organischen Additiven im Schlicker benötigen. Die Folge einer Überdosierung ist, dass der Schlicker durch den Binder und die Plastifizierer zu einer gummiartigen festen Masse wird, die nicht mehr gießfähig ist (Abbildung 5.6a). Auch die nachträgliche Zugabe von mehr Lösungsmittel konnte die beobachtete Verfestigung durch Polykondensation nicht kompensieren.

In weiteren Schlickerversuchen (s. Anhang 10.4: Übersicht der Schlickerversuche) wurde unter Verwendung der Standarddispargierer Dispers 655 und Nuosperse FX9086 der Einfluss von dem Binder und den Plastifizierern Typ I und Typ II auf den Foliengießschlicker untersucht. Zunächst orientierte sich die Feststoffbeladung der Schlickerversuche an der Feststoffbeladung der 8YSZ-Schlicker mit 30 Vol-% 8YSZ-Pulver von Schafbauer et al.⁽¹⁰²⁾ Anschließend wurde der Feststoffgehalt von LLZO-Pulver im Schlicker von 20 bis 33 Vol-% variiert. Die Menge an Dispargierer, Binder oder Plastifizierer bezieht sich stets auf die absolute Menge an Elektrolytfeststoff und wird in Gew-% angegeben. Der Dispargierer wurde mit 1,5 bis 2,5 Gew-%, der Binder mit 6 bis 10 Gew-% und die Plastifizierer wurden mit 3 bis 5 Gew-% des LLZO-Pulvers eingesetzt

(vgl. Anhang 10.4: Übersicht Schlickerversuche V10 bis V16). Es war möglich Schlicker aus dem 20Al-LLZO-SP Pulver der ersten Charge mit 25 Vol-% Pulver im Schlicker herzustellen. Der erste erfolgreiche Schlicker (V09) verwendete 20Al-LLZO-SP Pulver ($D_{v,0,5}=1,34 \mu\text{m}$) und wurde mit Dispers 655 hergestellt (Abbildung 5.7); der zweite Schlicker (V15) hatte vorgesinterte größere 20Al-LLZO-SP Pulverpartikel ($D_{v,0,5}=6,3 \mu\text{m}$) und wurde mit Nuosperse FX-9086 erfolgreich gießbar hergestellt. Der Organikanteil war recht hoch (Gew-% Disp./Binder/ Plas. I/Plas. II 2,5/10/5/5), was an den Standarddispersierern für SOFC Materialien liegt, die nicht so effektiv die Partikel stabilisierten, so dass dies durch einen hohen Binderanteil kompensiert werden musste.(92) Anschließend wurde, um das Ziel einer möglichst dichten Grünfolie zu erreichen, zunächst ein sehr hoher LLZO-Feststoffgehalt von 25-33 Vol-% mit großem Organikanteil (Gew-% Disp./Binder/ Plas. I/Plas. II 2,5/10/5/5) verwendet. Dies führte zu sehr viskosen Schlickern die teilweise schon vor dem Gießen durch Vernetzung der Additive eine gummiartige, nicht gießbare Masse bildeten. Eine hohe Gründichte und gleichmäßige Verteilung in der Folie wird bei sehr kleinen Partikeln erreicht, jedoch wird auch ein höherer Anteil an organischen Additiven benötigt, um die Partikel mit größerer spezifischer Oberfläche in einer Polymermatrix zu vernetzen. Mehr Organik führt zu einer höheren Porosität im Grünkörper, was wiederum das Sintern erschwert. Größere Partikel lassen sich beim Folienguss schwerer dispergieren und sedimentieren, was zu einem Feststoffgradienten mit erhöhtem Feststoffanteil zur Gießunterlagenseite hinführt. Der Gradient bewirkt beim Trocknen, dass die der Luft zugewandte, porösere Seite sich stärker zusammenzieht und es zu einer Krümmung bzw. einem Aufrollen zu dieser Seite kommt (Abbildung 5.6b).

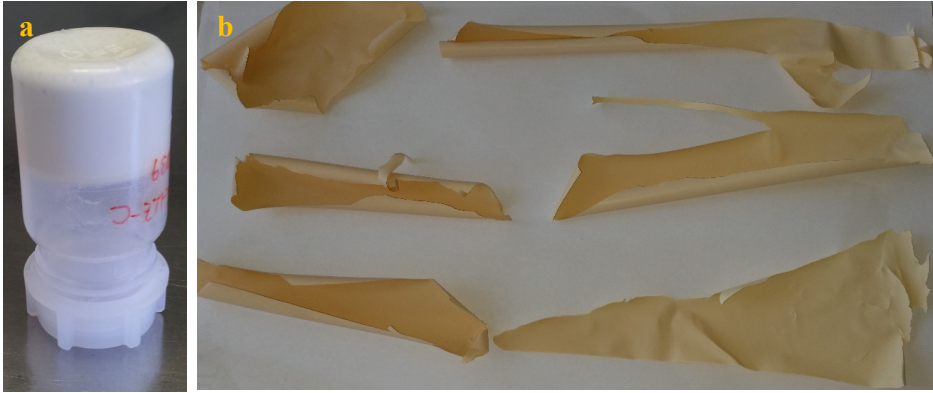


Abbildung 5.6: (a) Schlicker in PET-Gefäß. Wegen zu hohem Organikanteil ist der Schlicker gummiartig fest und nicht mehr gießbar. (b) Aufgerollte getrocknete 20Al-LLZO-SP Folien. Die porösere, der Luft zugewandte Seite zieht sich stärker zusammen und es kommt zu einer Krümmung bzw. einem Aufrollen zu dieser Seite.

Nach diesen Schritten in der Schlickerentwicklung wurde die umfangreiche Dispergierstudie durchgeführt (vgl. Abbildung 5.3). Unter Verwendung des Dispergierers BYK 180 wurde erfolgreich ein gießfähiger LLZO-Schlicker hergestellt (Gew-% Disp./ Binder/ Plas. I/ Plas. II 2,5/5/2,5/2,5, vgl. Anhang 10.4: Schlickerübersicht V23,) und defektfrei mit einer Gießspalthöhe von 250 µm gegossen. Der Anteil an organischen Additiven konnte im Vergleich zu vorherigen Schlickern von ca. 50 Vol-% auf 37 Vol-% der Grünfolie reduziert werden. Eine LLZO-Folie mit einer Gründicke von 60 µm wurde für die Sinterversuche verwendet. In einem weiteren Schlicker (vgl. Anhang 10.4: Schlickerübersicht V26) wurde zunächst der Organikanteil auf 31 Vol-% der Grünfolie gesenkt (Gew-% Disp./ Binder/ Plas. I/ Plas. II 1,5/4/2/2); der Schlicker war augenscheinlich gering viskos, die exakte Viskosität wurde jedoch nicht am Rheometer bestimmt. Die beobachtete geringe Viskosität bedeutet, dass der LLZO-Feststoffanteil in Folgeversuchen erhöht werden kann. Um das Ziel der selbsttragenden Folien zu erfüllen, wurde zunächst die Gießspalthöhe bei dem nächsten Foliengießversuch (vgl. Anhang 10.4: Schlickerübersicht V26) auf 500 µm erhöht, um stabilere Folien im Sinterzustand zu erhalten. Dieser konnte erfolgreich ohne Defekte gerakelt werden. Nach dem Trocknen lag die Gründicke bei etwa 180 µm und die Folien waren flexibel und mit einem geeigneten Binder- Plastifizierer-Verhältnis gut zu handhaben (Abbildung 5.7b). Ist der Binderanteil zu hoch, wird die Folie starr und brüchig. Bei einem zu hohen Plastifiziereranteil, kann die Folie nicht ihre Form halten, klebt an der Trägerfolie und verformt sich irreversibel. Die

Grünfolie von Ansatz V26 hatte eine Masse von 7,765 g bei einer Fläche von 22,5 cm x 16,0 cm und einer Gründicke von 180 µm. Die auf reines 20Al-LLZO bezogene relative Dichte der Grünfolie beträgt 24 % ($1,2 : 5,1 \text{ g cm}^{-3}$). Zu berücksichtigen ist, dass organische Additive (Dichte $\approx 1 - 1,1 \text{ g cm}^{-3}$) 31 Vol-% der Grünfolie ausmachen. Es ist anzunehmen, dass mit dem Dispergierer DisperBYK 2155 Schlicker, die zu höherer Gründichte führen, hergestellt werden können.

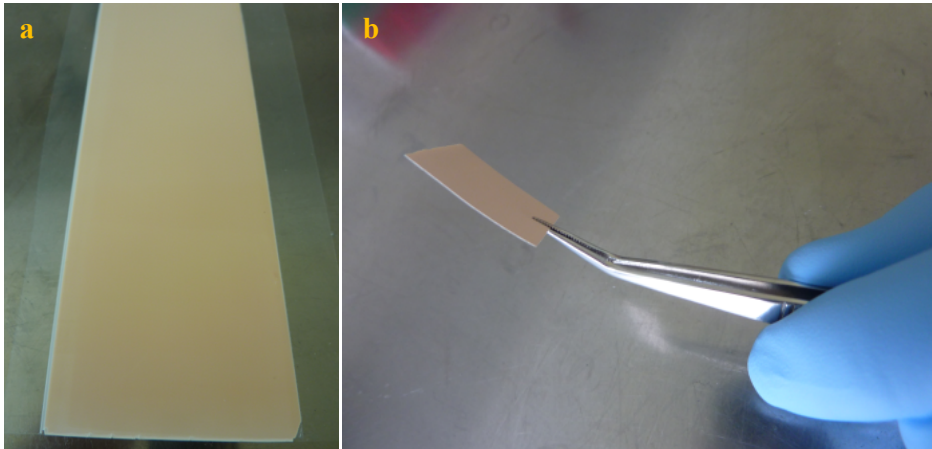


Abbildung 5.7: (a) 15 cm breite und 90 cm lange 20Al-LLZO-SP Grünfolie (V09). (b) Ausgeschnittene Grünfolie (1,5 cm x 1,5 cm; $d = 180 \text{ µm}$).

5.3. Sinterversuche von foliengegossenen LLZO-Filmen

Ziel der Sinterversuche ist es, einen dichten LLZO-Elektrolytfilm zu erhalten. Um dieses Vorhaben zu erreichen, wurden verschiedene Sintertemperaturen und -zeiten auf ihre Eignung getestet. Die gegossenen und gesinterten Filme wurden anschließend charakterisiert. Von besonderem Interesse ist, ob Li bei hohen Temperaturen abdampft, und ob sich das 20Al-LLZO-SP zersetzt.

Die aus dem Schlickeransatz V09 erhaltene Grünfolie wurde genutzt, um aus dieser 14 mm und 28 mm durchmessende Scheiben auszustechen und diese für Sinterversuche zu verwenden. Zunächst wurden Folien bei $T = 1150 \text{ °C}$ und $T = 1200 \text{ °C}$, den gleichen Sintertemperaturen, wie sie für Presslinge verwendet werden, an der Luft gesintert. Die

ausgestanzten 20Al-LLZO-SP-Folienscheiben (90 μm und 185 μm Gründicke) wurden auf einer MgO-Platte ohne und mit MgO-Abdeckung für zwei Stunden bei einer Aufheizrate von 5K/min gesintert und anschließend charakterisiert. Die Folienscheiben, die ohne Abdeckung auf einer MgO-Platte gesintert wurden, wellten sich sehr stark und haben sich gräulich verfärbt. Zwischen zwei MgO-Platten verfärbten sich die Proben ebenfalls gräulich, waren aber nur am Rand leicht gewellt. Auf der Oberfläche waren kleinere Defekte, wie Körner, zu erkennen. Für eine Dichtebestimmung nach Archimedes oder über Heliumpyknometrie waren die Proben zu zerbrechlich und hatten ein zu kleines Volumen. Die Schrumpfung kann jedoch aus den geometrischen Dimensionen berechnet werden. Der Durchmesser veränderte sich nur leicht, die 14 mm Proben schrumpften auf $\varnothing = 13,6$ mm, die 28 mm Proben auf $\varnothing = 26,7$ mm. Die Probendicke schrumpfte von 89 μm auf 76 μm und von 185 μm auf 162 μm . Das ist eine 3D-Schrumpfung von etwa 18 - 19,5 Vol-% für die 90 μm Grünfolien und 12,6 - 14,2 Vol-% für die 185 μm Grünfolien durch den Sinterprozess. Die gesinterten Elektrolytschichten waren sehr zerbrechlich, was an ihrer stark porösen Struktur liegt (Abbildung 5.8). Die Masse der runden 13,6 mm durchmessenden und 76 μm dicken gesinterten 20Al-LLZO-SP Folie betrug 20,2 mg. Die Dichte der Probe, die aus den geometrischen Abmessungen berechnet wurde, beträgt $\rho = 1,83 \text{ g cm}^{-3}$. Verglichen mit der berechneten Dichte von 20Al-LLZO-SP (Tabelle 4.4; $\rho_{20\text{Al-LLZO-SP}} = 5,118 \text{ g cm}^{-3}$), die mittels Verfeinerung der Neutronenbeugungsdiffraktogramme erhalten wurde, weist die gesinterte Folie eine relative Dichte von 35,8 % auf. Verglichen mit der Gründichte (≈ 24 %) ist das eine Schrumpfung von 11 – 12 %.

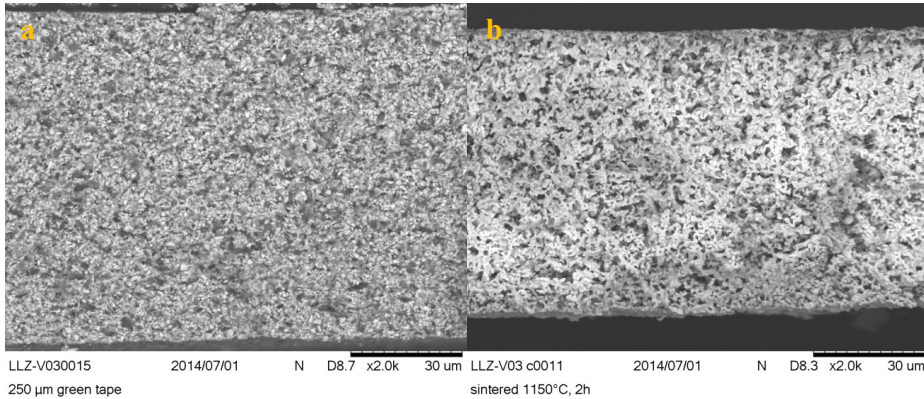


Abbildung 5.8: REM-Aufnahme der 20AL-LLZO-SP (a) Grünfolie ($d=89\text{ }\mu\text{m}$) und (b) der zwischen MgO-Platten bei 1150°C für 2 h gesinterten, porösen 20AL-LLZO-SP Elektrolytschicht ($d=76\text{ }\mu\text{m}$), 2000fache Vergrößerung.

Ein XRD-Diffraktogramm der gesinterten Folien zeigt, dass es zu einer Zersetzung der LLZO Phase gekommen ist und es sich bei beiden überwiegend um Lanthanzirkonat ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), mit Lanthanaluminat (LaAlO_3) und Lanthanoxid (La_2O_3) als Nebenphasen, handelt. Abbildung 5.9 zeigt das Röntgendiffraktogramm der bei 1150°C gesinterten 20Al-LLZO Folie. Bei einer Bestimmung der chemischen Zusammensetzungen durch ICP-OES-Analyse konnte in keiner der gesinterten Folien Li, dafür aber erhöhte Werte für Al und La, nachgewiesen werden. Da sich die LLZO-Presslinge bei diesen Temperaturen nicht zersetzt haben (Vgl. Kapitel 4), ist davon auszugehen, dass die Zersetzung durch das Abdampfen des Li verursacht wurde.

Bei ersten Schlickeransätzen wurden Dispers 655 und Nuosperse FX9086 verwendet und es wurde beobachtet, dass bei den Sinterversuchen bei Temperaturen $T \geq 1000^\circ\text{C}$ die Folien häufig an dem Aluminiumoxid- oder Magnesiumoxid-Substrat unlösbar festgesintert sind. Die Ursache für das Sinterverhalten ist die Bildung von Phosphatglasphasen an der MgO-Substratoberfläche. Striepe, Brow und Suzuya et al. beschreiben die Bildung und Struktur solcher Alkali- und Erdalkali-Phosphatgläser aus der Reaktion des Phosphorpentoxid mit den Metalloxiden aus Schmelzen bei hohen Temperaturen ($T \geq 1400$): $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{M}_x\text{O}_y \rightarrow \text{M}^{n+}\text{-Phosphatglas}$ (181-183). Jlassi et al. haben Lithiumoxid in Magnesium-Phosphatglas substituiert und Li-Mg-Phosphatglas bei $T = 950^\circ\text{C}$ hergestellt. (184) Phosphorrückstände beim Sintern und die Bildung der Phosphatgläser schließen die Verwendung von Dispers 655, Nuosperse FX9086 sowie BYK 111 als Dispergierer in LLZO-Schlickern aus.

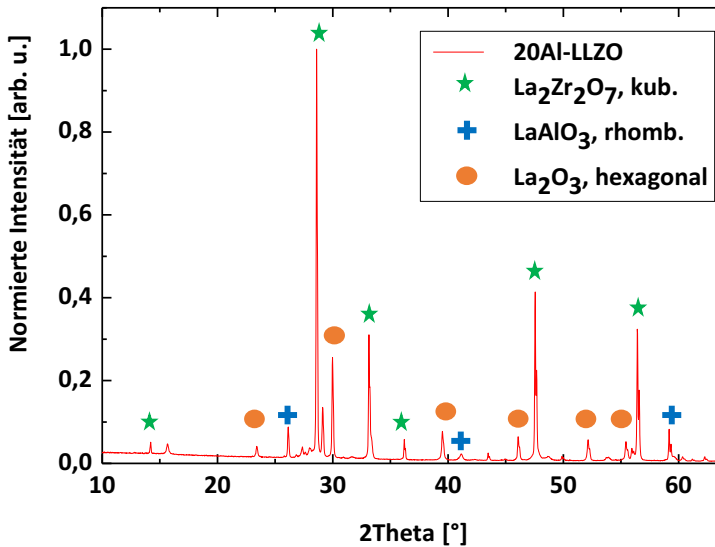


Abbildung 5.9: Röntgenbeugungsdiagramm der bei 1150°C für 2 h gesinterten 20Al-LLZO-Folie. Die LLZO-Phase ist zersetzt. Zuordnung der Reflexe zu ihren kristallinen Phasen.

Wegen der Zersetzung der 20Al-LLZO-SP Folien bei 1150°C und 1200°C, nachdem Li vollständig abgedampft war, wurden die weiteren Sinterversuche systematisch bei einer niedrigeren Temperatur zwischen 900°C und 1000°C durchgeführt. Die Sinterzeit betrug zwischen zwei und sechs Stunden und es wurden nun auch drei verschiedene Lithiumverbindungen, das Mutterpulver der Folien (20Al-LLZO-SP), LiOH und Li_2CO_3 , als Sinteradditive verwendet. Sie wurden in einem kleinen Tiegel in den Glühkasten gestellt und sollten die Atmosphäre im Glühkasten mit Lithium anreichern und so das Lithiumabdampfen aus den Proben verhindern. Nebenbei wurde der Einfluss der Sinteradditive auf das Sintern der Grünfolien beobachtet und verglichen. Aus den Sinterparametern Temperatur und Haltezeit, den drei Sinteradditiven, der Grünfolienstärke und dem MgO-Substrat wurde eine Matrix an Versuchen aufgestellt (Abbildung 5.10; größere Darstellung im Anhang 10.5, Foliengieß-Sintermatrix).

Grünfolie		Sinterzusatz LiOH			Sinterzusatz 20Al-LLZO			Sinterzusatz Li ₂ CO ₃		
90 µm	1000°C, zwischen MgO	brüchig 32% XRD/REM	anhaftend, zerbrochen XRD/REM	n.a.	anhaftend, zerbrochen XRD/REM	anhaftend, zerbrochen XRD/REM	n.a.	zersetzt X XRD/REM	zersetzt X XRD/REM	n.a.
	1000°C, auf MgO	gewellt 21% XRD/REM	anhaftend, gewellt, 7% XRD/REM	n.a.	handhabbar 8% XRD/REM	anhaftend, 8% XRD/REM	n.a.	anhaftend, gewellt, 6% XRD/REM	anhaftend, gewellt, 9% XRD/REM	n.a.
	900°C zwischen MgO	n.a.	brüchig 19% XRD/REM	handhabbar 12% XRD/REM	n.a.	brüchig 7% XRD/REM	handhabbar 22% XRD/REM	n.a.	handhabbar 19% XRD/REM	brüchig 12% XRD/REM
	900°C auf MgO	n.a.	brüchig, gewellt, 8% XRD/REM	handhabbar 12% XRD/REM	n.a.	brüchig, gewellt, 32% XRD/REM	handhabbar 21% XRD/REM	n.a.	brüchig, gewellt, 8% XRD/REM	gewellt 19% XRD/REM
	1000°C, zwischen MgO	brüchig X XRD/REM	zersetzt X XRD/REM	n.a.	brüchig 4% XRD/REM	anhaftend 12% XRD/REM	n.a.	brüchig X XRD/REM	anhaftend X XRD/REM	n.a.
	1000°C, auf MgO	brüchig X XRD/REM	anhaftend X XRD/REM	n.a.	brüchig X XRD/REM	handhabbar 11% XRD/REM	n.a.	brüchig 30% XRD/REM	anhaftend, gewellt, 25% XRD/REM	n.a.
180 µm	900°C zwischen MgO	n.a.	brüchig 5% XRD/REM	handhabbar 3% XRD/REM	n.a.	brüchig 5% XRD/REM	handhabbar 8% XRD/REM	n.a.	handhabbar 6% XRD/REM	handhabbar 5% dicker XRD/REM
	900°C auf MgO	n.a.	brüchig, gewellt, 16% XRD/REM	handhabbar 3% XRD/REM	n.a.	brüchig 3% XRD/REM	handhabbar 2% XRD/REM	n.a.	gewellt 6% XRD/REM	gewellt 4% XRD/REM
	Sinterhaltezeit	2 h	4 h	6 h	2 h	4 h	6 h	2 h	4 h	6 h

Abbildung 5.10: Foliengieß-Sintermatrix. Grünfolien mit 90 und 180 µm Gründicke wurden bei 900 und 1000 °C auf und zwischen MgO-Substraten mit den Sinterzusätzen LiOH, 20Al-LLZO-SP und Li₂CO₃, für 2 bis 6 h gesintert. Optischer Zustand der Folie, lineare Schrumpfung und XRD/REM Analysen werden farblich qualitativ eingeordnet (grün: ausreichend, orange: fehlerbehaftet, rot: unbrauchbar).

Um nicht zielloos eine sehr große Matrix an Versuchen zu sintern, wurde zunächst bei mittlerer Temperatur von 1000 °C und einer mittleren Haltezeit von vier Stunden gesintert. Ausgehend von den Beobachtungen wurden die anschließenden Versuche geplant. Da sich bereits bei diesen Sinterparametern die meisten Proben zersetzten oder zerbrachen, wurde keine höhere Haltezeit oder Temperatur ausprobiert, sondern zunächst die Haltezeit auf zwei Stunden reduziert. Anschließend wurden bei 900 °C für sechs Stunden und im Anschluss daran für vier Stunden gesintert. Bei 900 °C sinterten die meisten Proben nicht vollständig, so dass sehr zerbrechliche Folien erhalten wurden. Erfolgreiches Sintern bei noch kürzeren Sinterzeiten von zwei Stunden ist unwahrscheinlich und wurde nicht durchgeführt. Es wurde keine defektfrei gesinterte Folie erhalten. Ein Problem ist der sehr hohe Organikanteil des Schlickers mit 52 Vol-% der Grünfolie. Das führt zu den niedrigen Gründichten von 20-25 %. Bei solch niedrigen Gründichten ist der Abstand zwischen den Partikeln so groß, dass die Partikel lediglich Sinterhälse ausbilden, aber nicht in die Haupt- und Endphase des Sinterns eintreten. Beim Sintern von Presslingen wird eine Gründichte von mindestens 60 Vol-%, besser noch höher, angestrebt, um erfolgreich zu sintern. Yi et al. verwendeten ein Li_{6,25}Al_{0,25}La₃Zr₂O₁₂-Nanopulver (Durchmesser 90 nm), dass sie über

eine Flamm-Sprühpyrolyse hergestellt hatten. Die erhaltenen Grünfolien wurden von ihnen zunächst uniaxial gepresst, um die Gründichte zu erhöhen, bevor sie weiterverwendet wurden. Sie sinterten defektfreie Folien bei 1080 - 1090 °C.(185)

Der Temperaturverlauf wurde nach den Versuchen der Sintermatrix angepasst, um die dünnen Folien ohne Defekte, wie Aufrollen an den Kanten, zu sintern (Abbildung 5.11). Die Aufheizrate zwischen Raumtemperatur und 600 °C wurde von 5 auf 1 K min⁻¹ und die Abkühlrate von 5 auf 3 K min⁻¹ gesenkt. Zunächst wurde bei 900 °C und 1000 °C gesintert. Es wurden defektfreie Folien erhalten, die so zerbrechlich waren, dass sie sehr schwer zu handhaben waren. Es ist anzunehmen, dass die Sintertemperatur noch nicht erreicht wurde, die Probe sich nicht wesentlich verdichtete und deswegen die Folien zerbrechlich waren. Die anschließend verwendete 180 µm dicke Grünfolie (V26), wurde bei 1100 °C für zwei Stunden mit dem angepassten Temperaturverlauf gesintert.

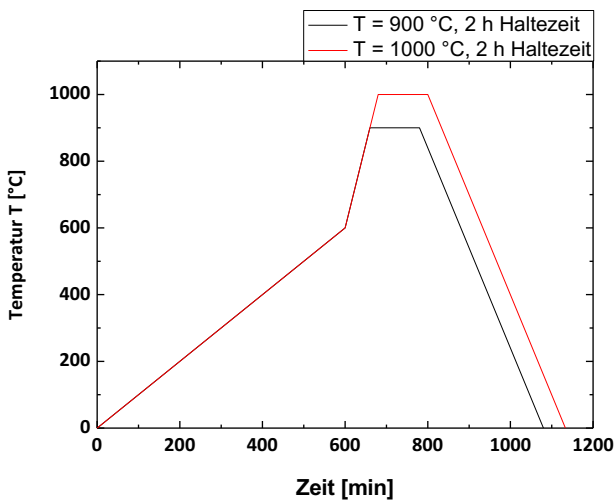


Abbildung 5.11: Temperatur-Zeit-Kurven der Sinterung foliengegossener LLZO-Filme bei 900°C (schwarze Kurve) und 1000°C (rote Kurve) und einer Haltezeit von zwei Stunden. Die Aufheizrate bis 600°C beträgt 1K/min und wird dann auf 5K/min erhöht bis die maximale Temperatur erreicht wird. Die Abkühlrate beträgt 3K/min.

Die Analysen der Bruchkanten im REM zur Bestimmung der Foliendicke und Porosität sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Aus den Aufnahmen mit 1000- und 2000-facher Vergrößerung wurde die Foliendicke der Grünfolie $d_{GT} = 59 \mu\text{m}$ (Abb. 5.12 a) im ungesinterten Zustand und die der gesinterten LLZO-Folien (Abb. 5.12 c, e, g), $d_{900^\circ\text{C}} = 58$

μm , $d_{1000^\circ\text{C}} = 56 \mu\text{m}$ sowie $d_{1100^\circ\text{C}} = 163 \mu\text{m}$, bestimmt. Bei Temperaturen von 900°C und 1000°C schrumpften die LLZO-Filme nicht signifikant. Die Folien bestehen aus agglomerierten Partikeln, sind aber bis auf eine Sinterhalsbildung nicht gesintert. Erst bei 1100°C konnte eine Abnahme des Durchmessers um 9% ermittelt werden. Ein gesintertter LLZO-Elektrolyt wird jedoch nicht erhalten, es kann nur der Beginn der Sinterung, eine Sinterhalsbildung der kleinen Partikel, beobachtet werden. Die relative Dichte, bzw. die Porosität der Folien, konnte aufgrund ihrer Zerbrechlichkeit nicht genau bestimmt werden, aber es ist anzunehmen, dass die Porosität bei $> 50 \%$ liegt. Für selbsttragende Elektrolytfolien mit hohen ionischen Leitfähigkeiten sollte eine Porosität $< 10 \%$ erreicht werden.

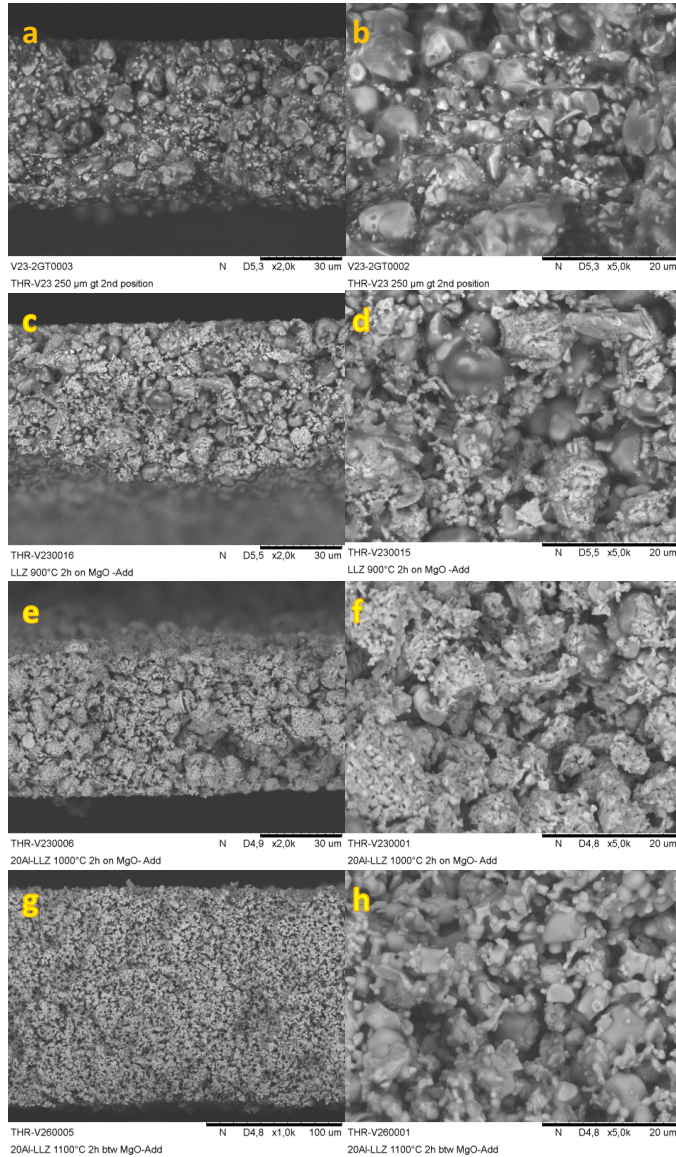


Abbildung 5.12: REM-Aufnahmen der Sinterversuche von 20Al-LLZO-SP Folien. Die 60 µm Grünfolie (V23, a. 2000-fach, b. 5000-fach vergrößert), sowie die bei 900 °C (V23, c. 2000-fach, d. 5000-fach vergrößert), und bei 1000 °C gesinterten Folien (V23, e. 2000-fach, f. 5000-fach vergrößert) sind dargestellt. Die bei 1100 °C gesinterte Folie mit 180 µm Grünfoliendicke (V26) wird zum besseren Vergleich g. 1000-fach und h. 5000-fach vergrößert abgebildet.

5.4. Fazit Funktionsschichten

Es wurde durch gezielte Versuche ein gießfähiger Schlicker für das 20Al-LLZO-SP Pulver hergestellt. Dieser basiert auf dem azeotropen organischen Lösungsmittelgemisch Ethanol und Methylethylketon (34 : 66 Gew-%), um einen Lithium-Protonen-Austausch sowie Nebenreaktionen zwischen Festkörperelektrolyt und Lösungsmittel zu vermeiden. Für die gießfähige Dispersion des idealerweise mittels Sprühtrocknung hergestellten 20Al-LLZO-SP Pulver (schmale monomodale PSD, $D_{v,0,5} \leq 2 \mu\text{m}$, BET: $4,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) wurde der Dispergierer BYK 180 (1,5 %) mit dem am IEK-1 erprobten Binder- und Plastifizierersystem PVB-98/Solusolv-2075/PEG 400 (4 %/2 %/2 %) verwendet. 250 μm und 500 μm hohe Gießschlitze führten zu 60 bis 180 μm dicken Grünfolien im getrockneten Zustand.

Für dichte Folien muss die Gründichte wie auch die Sintertemperatur erhöht werden. Reproduzierbar kleine Partikel mit einer $d_{(v,50)} = 0,5 - 0,8 \mu\text{m}$ und einer schmalen Partikelgrößenverteilung sind eine Voraussetzung. Wegen der geringen beobachteten Gründichte, sollten die Grünfolien vor der Entbinderung durch Pressen oder Walzen weiter verdichtet werden; dabei ist zu beachten, dass sich das 20Al-LLZO Elektrolytmaterial bei 1150 - 1200 °C zu zersetzen beginnt (vgl. Abbildung 5.8). In einem schmalen Temperaturfenster von 1050 °C bis 1100 °C können bei 600 °C zur Entbinderung vorgesinterte Folien mit höheren Gründichten verwendet werden. Eine vielversprechende Perspektive bietet mittels einer organischen Sprühpyrolyse hergestelltes Ta- substituiertes LLZO-Pulver. Das deutlich verbesserte Sinterverhalten von Ta- substituiertem LLZO bereits bei kurzer Haltezeit (vgl. Abbildung 5.10), in Kombination mit einer günstigen Partikelgrößenverteilung, könnte zielführend sein. Die Partikelgrößenverteilung und die auf sie abgestimmte Menge an Organik kann weiter optimiert werden, um solche Folien zu erhalten. Auch der Aufbau der Sinterversuche kann weiter optimiert werden: Die Probenkörper können einzeln oder in mehreren Lagen, sowohl mit als auch ohne Sinterhilfsmittel, wie LiAlO_2 , gesintert werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit thematisiert die Entwicklung einer dünnen keramischen Elektrolytschicht für leistungsstarke Speicherkonzepte, wie der Festkörper-, Li-Luft- oder Li-S-Batterie, als stationärer oder mobiler Speicher. Der Lithiumionen-leitende Festkörperelektrolyt Lithiumlanthanzirkonat (LLZO, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) hat von den oxidischen Elektrolytstoffen die höchste Ionenleitfähigkeit und ist wegen seiner besonders hohen mechanischen, chemischen und elektrochemischen Stabilität einer der vielversprechendsten Kandidaten. Aus diesem Grund wurde er in dieser Arbeit weiter erforscht. Die Arbeit ist dabei in zwei Bereiche unterteilt:

- 1) Untersuchung zweier LLZO-Syntheseverfahren mit Optimierung des LLZO-Pulvers durch die Substitution von Aluminium, Tantal und Yttrium in das Kristallgitter.
- 2) Verfahrenstechnische Umsetzung einer dünnen keramischen Elektrolytschicht, durch Foliengießen mit der dafür notwendigen Schlickerentwicklung und Sinterversuchen.

Das LLZO-Ausgangspulver wurde zunächst mittels Festkörperreaktion aus den oxidischen Edukten hergestellt. Die chemische und Phasen-Zusammensetzung wurden durch ICP-OES und Pulverröntgendiffraktometrie charakterisiert. Unsubstituiertes LLZO besteht ausschließlich aus einer tetragonalen LLZO Phase. Durch die Substitution von supervalenten Al-, Ta- und Y-Kationen, in das LLZO-Kristallgitter konnte partiell eine kubische Hochtemperatur-Phase auch bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Während Yttrium nur mäßig geeignet scheint und ein hoher Restanteil der tetragonalen Phase vorlag, zeigen mit Al- und Ta-substituierte LLZO-Verbindungen einen höheren Anteil an kubischem LLZO. Durch einen steigenden Substituierungsgrad wurde der Anteil der kubischen Phase erhöht. Für eine kontrollierte Al-Substitution musste zunächst die unbeabsichtigte Diffusion von Aluminium aus Tiegeln unterbunden werden. Durch Verwendung von MgO oder Graphit als Tiegel- und Unterlagematerial wurde eine Kontamination verhindert.

Als zweites Syntheseverfahren wurde die wässrige Sprühyrolyse von Nitratsalzen als Edukte angewendet. Dieses Verfahren unterscheidet sich von der Festkörperreaktion, da die Edukte zunächst in Wasser gelöst wurden. Durch dieses Verfahren wurde ein LLZO-Pulver mit guten Sintereigenschaften und einer schmalen PSD erhalten. Des Weiteren bestand das 20Al-LLZO-SP Pulver nur aus einer kubischen LLZO Phase. Der Vergleich beider Verfahren zeigte, dass die Sprühyrolyse das Potential einer energiesparenden und hochskalierbaren Alternative zur Festkörpersynthese bietet, da im Anschluss an die Sprühyrolyse nur eine Wärmebehandlung bei 1000 °C, statt mehreren bei der Festkörperreaktion, nötig sind, um einphasiges LLZO zu erhalten.

Aus Presslingen von unsubstituiertem und substituiertem LLZO wurden anschließend Probenkörper bei 1150 °C -1200 °C gesintert, deren ionische Leitfähigkeit mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmt wurde. Tetragonales LLZO zeigte eine niedrige ionische Leitfähigkeit ($\sigma_{\text{ION}} \approx 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$), wohingegen bei Al- und Ta- substituierten LLZO Proben eine deutlich höhere ionische Leitfähigkeit ($\sigma_{\text{ION}} \approx 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) gemessen wurde. Der höchste Wert wurde bei 60Ta-LLZO ($\sigma_{\text{ION}} \geq 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) ermittelt. Durch Hochtemperatur-EIS Messungen von 300 K bis 650 K wurde die zugehörige Aktivierungsenergie bestimmt. Für die substituierten Proben 36Al-LLZO und 60Ta-LLZO ($E_A \approx 0,36 \text{ eV}$) betrug diese nur etwa die Hälfte, im Vergleich zur schlechter ionenleitenden tetragonalen LLZO Probe ($E_A \approx 0,66 \text{ eV}$).

Von den gesinterten Probenkörpern wurde die relative Dichte nach Archimedes oder mit einem Heliumpyknometer bestimmt und die Mikrostruktur wurde am REM untersucht. Zusätzliche EDX Aufnahmen konnten die Elementverteilung der Hauptphasen sowie gebildete Fremdphasen an den Korngrenzen und in Poren zeigen. Auf makroskopischer Ebene wurde durch die Substituierung mit Ta das Sinterverhalten positiv beeinflusst, so dass eine sehr hohe relative Dichte der Proben ($> 97 \%$) erreicht wurde. Die bessere ionische Leitfähigkeit konnte unter anderem durch eine niedrigere Tortuosität und geringere Korngrenz Widerstände erklärt werden. Durch Nanoindentation wurden am IEK-2 des Forschungszentrum Jülich, Härte und Elastizitätsmodul für die LLZO-Verbindungen bestimmt. 60Ta-LLZO zeigte im Vergleich zu allen anderen Substitutionen, die höchsten Werte der Härte und des Elastizitätsmoduls.

Eine komplementäre Charakterisierung der Materialien wurde an der Spallation Neutron Source des Oak Ridge National Laboratory (TN, USA) durchgeführt. Speziell in einer

Argonatmosphäre hergestellte LLZO-Proben wurden mittels unelastischer Neutronenstreuung (INS) untersucht. Die INS Messungen haben gezeigt, dass es möglich war, die LLZO-Proben wasserfrei, ohne die Kontamination durch Luftfeuchtigkeit, mit den Neutronenexperimenten zu untersuchen und eine Überlagerung durch stark streuende Wasserstoffatome zu verhindern. Anschließend wurden von den LLZO-Pulvern Neutronenbeugungsdiffraktogramme (PND) sowie die quasi-elastische Neutronenstreuung (QENS) gemessen. Ein tieferes Verständnis für die Lithiumionenleitung in den LLZO-Festkörperelektrolyten konnte durch die PND Messungen erhalten werden. Zudem ermöglichten die QENS-Messungen die Bestimmung der Lithium-Selbstdiffusionskoeffizienten und die Berechnung der für diesen Vorgang benötigten Aktivierungsenergien. Von den LLZO-Verbindungen konnte die Kristallstruktur inklusiver der Atompositionen und Besetzungszuständen bestimmt werden. Während Aluminium auf die eine Lithiumposition substituierte, besetzte Tantal die Position eines Zirkoniumatoms. Die Substitution beeinflusste dadurch die Gitterparameter sowie die Abstände der einzelnen Atome. Durch die Substitution von Aluminium vergrößerte sich die Elementarzelle, während eine Tantalsubstitution die Gitterparameter verringerte. Die Lithiumionenleitung erfolgt von einer Lithiumposition auf die nächste. Dabei müssen die Lithiumionen durch von Sauerstoffanionen aufgespannte Dreiecksflächen springen. Mit steigender Tantalsubstitution vergrößerte sich diese Dreiecksfläche und ist möglicherweise ein Grund für eine höhere ionische Leitfähigkeit.

Für das Foliengießen von LLZO wurde das sprühpyrolysierte 20Al-LLZO-SP Pulver verwendet. Als erster Schritt der Schlickerentwicklung wurde das Pulver charakterisiert. Die Partikelgrößenverteilung (PSD) und spezifische Oberfläche der Partikel wurden durch dynamische Lichtstreuung und die BET-Methode bestimmt (schmale monomodale PSD, $D_{v,0,5} \leq 2 \mu\text{m}$, BET: $4,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Der pH-Wert und das Zeta-Potential wurden ermittelt. Die nächsten Schritte in der Schlickerentwicklung waren die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels und passender Additive. Wegen dem stark basischen pH-Wert ($\text{pH} = 12,9$), und um einen Lithium-Protonen-Austausch zu vermeiden, wurde ein organisches Lösungsmittelgemisch verwendet. Das Azeotrop von Ethanol und Methylethylketon (34 : 66 Gew-%) wurde nach ersten Vorversuchen ausgewählt.

Nach dem Lösungsmittel wurde ein geeigneter Dispergierer in einer Sedimentations- und Deflokkulationsstudie ermittelt. Der Dispergierer sollte phosphatfrei sein, damit sich beim Sintern der Folie kein Li-Al-Mg-Phosphatglas zwischen Substrat und Folie bildet. Mit aufeinander abgestimmten organischen Additiven wurde anschließend ein gießfähiger Schlicker entwickelt. Es wurden Grünfolien zwischen 60 µm und 180 µm, mit einer relativen Gründichte von ca. 20 - 25 % im trockenen Zustand hergestellt.

Bei den abschließenden Sinterversuchen traten einige Probleme auf. Bei 1200 °C verdampfte Li aus den dünnen Folien und das 20Al-LLZO-SP zersetzte sich. Bei ersten Versuchen sinterte die Folie wegen der Bildung von oben genanntem Phosphatglas an dem MgO-Substrat fest. Selbst bei dem optimierten Schlicker wellten sich die Folien. Systematisch wurden die Parameter wie Sinterzeiten, Temperaturen und Sinterzusätze variiert. Durch optimierte Parameter und ein angepasstes Temperaturprofil konnten schließlich defektfreie Folien gesintert werden, die jedoch Porositäten von > 50 % aufwiesen. Diese waren sehr zerbrechlich und schwer handzuhaben. Eine Charakterisierung am REM und die aus geometrischen Dimensionen berechnete Dichte zeigte eine sehr poröse Folie (rel. Dichte 35,8 %), bei der die Sinterung in der Frühphase stecken geblieben ist.

In Zukunft sollte in einer explosionsgeschützten Sprühtrocknungsanlage auch das vielversprechende Ta- substituierte LLZO mittels Sprühtrocknung hergestellt werden. Durch das „Bottom-up“ Verfahren werden möglicherweise, analog zu dem 20Al-LLZO-SP, einphasige Ta- substituierte LLZO-Verbindungen erhalten. Die Substituierung von LLZO sollte weiter untersucht werden, gerade die Charakterisierung von Kristallstruktur und Leitungsmechanismen in den kubischen Phasen ermöglicht möglicherweise vorherzusagen, wie ein idealer Festkörperelektrolyt aufgebaut sein sollte. Dann könnte durch gezielte Substitution ein Festkörperelektrolyt mit optimierten Materialeigenschaften synthetisiert werden.

Für dichte Folien muss sowohl die Gründichte als auch die Sintertemperatur erhöht werden. Reproduzierbar kleine Partikel mit einer schmalen Partikelgrößenverteilung sind eine Voraussetzung. In einem schmalen Temperaturfenster von 1050 °C bis 110 °C könnten vorverdichtete und vorgesinterte Folien mit höheren Gründichten verwendet werden. Die guten Sintereigenschaften von Ta-substituiertem LLZO könnten in Kombination mit einer

günstigen Partikelgrößenverteilung zielführend sein. Zukünftige Sinterversuche können in trockener technischer Luft durchgeführt werden, um Reaktionen der Probenkörper mit Wasser und Kohlenstoffdioxid zu vermeiden, aber dennoch den positiven Effekt des Sauerstoffpartialdrucks auf die Bildung der kubischen LLZO Phase zu nutzen.

7. Literaturverzeichnis

1. *World Energy Balances 2016*. (IEA Publications, 2016).
2. *World Energy Outlook 2010*. (IEA Publications, Paris, 2010).
3. M. L. Parry, O. F. Canziani, J. P. Palutikof, P. J. van der Linden, C. E. Hanson, "Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change" (IPCC, Cambridge, UK, 2007).
4. *World Energy Outlook 2015*. (IEA/OECD, Paris, 2015).
5. "Strom 2030" (Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), Berlin, 2016).
6. "Erneuerbare Energien in Zahlen" (Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), Berlin, 2016).
7. D. Loesche, S. Schultz, P. Stotz, "Bitte, nehmt meinen Strom! Ich zahl auch dafür!," *Spiegel Online*, 13. Mai 2016 2016.
8. P. W. Atkins, J. De Paula, *Physikalische Chemie*. (Wiley-VCH, Weinheim, ed. 5. Aufl., 2013), pp. XXXIV, 1036 S.
9. P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher : Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, rechtliche Grundlagen*. Lehrbuch (Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015), pp. XIX, 579 Seiten.
10. Electrical Energy Storage (International Electrotechnical Commission, Geneva, CH, 2011).
11. M. Specht, in *Forschung für globale Märkte erneuerbarer Energien*, G. Stadermann, P. Szczepanski, Eds. (ForschungsVerbund Erneuerbare Energien (FVEE), Berlin, 2010).
12. A. Thielmann, A. Sauer, M. Wietschel, "Gesamt-Roadmap Energiespeicher für die Elektromobilität 2030" (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung ISI, Karlsruhe, 2015).
13. Z. Zhang, *Rechargeable batteries : materials, technologies and new trends*. Green energy and technology (Springer, Cham, 2015), pp. IX, 712 S.
14. B. L. Ellis, L. F. Nazar, Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **16**, 168 (2012).
15. S. Yu *et al.*, Elastic Properties of the Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO). *Chemistry of Materials* **28**, 197 (2016).
16. J. Sakamoto, E. Rangasamy, H. Kim, Y. Kim, J. Wolfenstine, Synthesis of nano-scale fast ion conducting cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Nanotechnology* **24**, 424005 (2013).
17. A. A. Franco, *Rechargeable Lithium Batteries : From Fundamentals to Applications*. Woodhead Publishing series in energy ; (Elsevier Woodhead Publ., Amsterdam, 2015), vol. 81, pp. XX, 392 S.
18. E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*. (de Gruyter, Berlin, ed. 7. Aufl., 2007), pp. XVI, 961 S.
19. E. Riedel, H.-J. Meyer, C. Janiak, *Moderne Anorganische Chemie*. (De Gruyter, Berlin, ed. 4. Auflage, 2012), pp. XI, 916 S.
20. C. F. Holmes, The Lithium/Iodine-Polyvinylpyridine Battery – 35 years of Successful Clinical Use *ECS Transactions* **6**, 1 (2007).
21. M. Yoshido, R. Brodd, A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries - Science and Technologies*. (Springer, New York, 2009).
22. B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources* **195**, 2419 (2010).
23. N. Kamaya *et al.*, A lithium superionic conductor. *Nat Mater* **10**, 682 (2011).

24. T. R. Jow, *Electrolytes for lithium and lithium-ion batteries*. Modern aspects of electrochemistry ; (Springer, New York, 2014), vol. 58, pp. XVIII, 476 S.
25. D. Kushnir, B. A. Sanden, Multi-level energy analysis of emerging technologies: a case study in new materials for lithium ion batteries. *Journal of Cleaner Production* **19**, 1405 (2011).
26. B. Kang, G. Ceder, Battery materials for ultrafast charging and discharging. *Nature* **458**, 190 (2009).
27. M. Wakihara, *Lithium ion batteries : fundamentals and performance*. (Wiley-VCH, Weinheim, 1998), pp. XIII, 247 S.
28. T. Kobayashi, Q. Xu, *Advanced materials for clean energy [E-Book]*. (CRC Press, Boca Raton, 2015), pp. 1 online resource.
29. N. J. Dudney, W. C. West, J. Nanda, *Handbook of solid state batteries*. Materials and energy ; (World Scientific, New Jersey, ed. 2. Aufl., 2016), vol. 6, pp. XII, 822 S.
30. J. W. Fergus, Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **195**, 4554 (2010).
31. C. Liang, C. Liang, *Lithium Sulfur Batteries*. DE-AC05-00OR22725 (John Wiley & Sons, Ltd., Weinheim, Germany, 2011).
32. M. Tatsumisago, A. Hayashi, Preparation of lithium ion conducting glasses and glass-ceramics for all-solid-state batteries. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 1411 (Feb 15, 2008).
33. K. Hayamizu, Lithium ion diffusion in solid electrolyte $(\text{Li}_2\text{S})_7(\text{P}_2\text{S}_5)_3$ measured by pulsed-gradient spin-echo ^7Li NMR spectroscopy. *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions* **238**, 7 (2013).
34. K. Hayamizu, NMR studies on lithium ion migration in sulfide-based conductors, amorphous and crystalline Li_3PS_4 . *Solid State Ionics, Diffusion and Reactions* **285**, 51 (2016).
35. K. Takada, Progress and prospective of solid-state lithium batteries. *Acta Materialia* **61**, 759 (2013).
36. B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries. *Chemistry of Materials* **22**, 691 (2010).
37. Y. Amiki *et al.*, Electrochemical properties of an all-solid-state lithium-ion battery with an in-situ formed electrode material grown from a lithium conductive glass ceramics sheet. *Journal of Power Sources* **241**, 583 (2013).
38. J. S. Thokchom, B. Kumar, Composite effect in superionically conducting lithium aluminium germanium phosphate based glass-ceramic. *Journal of Power Sources* **185**, 480 (2008).
39. T. Yang, X. Liu, L. Sang, F. Ding, Control of interface of glass-ceramic electrolyte/liquid electrolyte for aqueous lithium batteries. *Journal of Power Sources* **244**, 43 (2013).
40. D. Popovici, H. Nagai, S. Fujishima, J. Akedo, Preparation of Lithium Aluminum Titanium Phosphate Electrolytes Thick Films by Aerosol Deposition Method. *Journal of the American Ceramic Society* **94**, 3847 (2011).
41. C.-L. Tsai, M. Finsterbusch, S. Uhlenbruck, H. P. Buchkremer, "Review on Solid-State Electrolytes for Lithium-Ion Batteries" (Forschungszentrum Jülich, Jülich, 2013).
42. M. Monchak *et al.*, Lithium Diffusion Pathway in $\text{Li}_{(1.3)}\text{Al}_{(0.3)}\text{Ti}_{(1.7)}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) Superionic Conductor. *Inorganic chemistry* **55**, 2941 (2016).
43. Q. Ma *et al.*, A Novel Sol-Gel Method for Large-Scale Production of Nanopowders: Preparation of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ as an Example. *Journal of the American Ceramic Society* **99**, 410 (2016).
44. N. J. Dudney, Thin Film Microbatteries. *Interface*, (2008).
45. J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C. D. Evans, Thin-film lithium and lithium-ion batteries. *Solid State Ionics* **135**, 33 (2000).
46. F. Xu *et al.*, Properties of lithium phosphorus oxynitride (Lipon) for 3D solid-state lithium batteries. *Journal of Materials Research* **25**, 1507 (2011).

47. Y. Y. Ren *et al.*, Oxide Electrolytes for Lithium Batteries. *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 3603 (2015).
48. M. Abreu-Sepúlveda *et al.*, Synthesis and characterization of substituted garnet and perovskite-based lithium-ion conducting solid electrolytes. *Ionics* **22**, 317 (2015).
49. C. X. Hua, Lithium storage in perovskite lithium lanthanum titanate. *ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS* **32**, 5 (2013).
50. M. Kotobuki *et al.*, A novel structure of ceramics electrolyte for future lithium battery. *Journal of Power Sources* **196**, 9815 (2011).
51. S. Stramare, V. Thangadurai, W. Weppner, Lithium lanthanum titanates: A review. *Chemistry of Materials* **15**, 3974 (2003).
52. S. Ohta, T. Kobayashi, T. Asaoka, High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($x=0-2$). *Journal of Power Sources* **196**, 3342 (2011).
53. H. Xie, J. A. Alonso, Y. T. Li, M. T. Fernandez-Diaz, J. B. Goodenough, Lithium Distribution in Aluminum-Free Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Chemistry of Materials* **23**, 3587 (2011).
54. M. Huang *et al.*, Preparation and electrochemical properties of Zr-site substituted $\text{Li}_7\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$) solid electrolytes. *Journal of Power Sources* **261**, 206 (2014).
55. K. Saranya *et al.*, $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Sn}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x=0.25-1$) cubic lithium garnet. *Materials Letters* **77**, 57 (2012).
56. N. Janani *et al.*, Synthesis of cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by modified sol-gel process. *Ionics* **17**, 575 (2011).
57. R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Lattice parameter and sintering temperature dependence of bulk and grain-boundary conduction of garnet-like solid Li-electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* **155**, A90 (2008).
58. V. Thangadurai, Novel fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$). *Journal of the American Ceramic Society* **86**, 437 (2003).
59. S. Uhlenbruck, *Batterien mit Festkörperelektrolyt.* (Ges. Dt. Chemiker, Frankfurt, M., 2015).
60. M. Matsui *et al.*, Phase transformation of the garnet structured lithium ion conductor: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics* **262**, 155 (2014).
61. H. Buschmann *et al.*, Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ". *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **13**, 19378 (2011).
62. E. J. Cussen, Structure and ionic conductivity in lithium garnets. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 5167 (2010).
63. M. Xu *et al.*, Mechanisms of $\text{Li}^{(+)}$ transport in garnet-type cubic $\text{Li}_{1+3x}\text{La}_3\text{M}_{12}\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Te}, \text{Nb}, \text{Zr}$). *Physical Review B* **85**, 052301 (2012).
64. R. Murugan, S. Ramakumar, N. Janani, High conductive yttrium doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cubic lithium garnet. *Electrochemistry Communications* **13**, 1373 (2011).
65. C. A. Geiger *et al.*, Crystal chemistry and stability of " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ " garnet: a fast lithium-ion conductor. *Inorganic chemistry* **50**, 1089 (2011).
66. E. Rangasamy, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics* **206**, 28 (2012).
67. S. Kumazaki *et al.*, High lithium ion conductive $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by inclusion of both Al and Si. *Electrochemistry Communications* **13**, 509 (2011).
68. A. A. Hubaud *et al.*, Low temperature stabilization of cubic $(\text{Li}_{7-x}\text{Al}_x)\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: role of aluminum during formation. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 8813 (2013).
69. R. D. Shannon, Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **32**, 751 (1976).
70. R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angewandte Chemie* **46**, 7778 (2007).
71. A. Dumon, M. Huang, Y. Shen, C. W. Nan, High Li ion conductivity in strontium doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet. *Solid State Ionics* **243**, 36 (2013).

72. I. Kokal, M. Somer, P. H. L. Notten, H. T. Hintzen, Sol-gel synthesis and lithium ion conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with garnet-related type structure. *Solid State Ionics* **185**, 42 (2011).
73. C. Deviannapoorani, L. Dhivya, S. Ramakumar, R. Murugan, Synthesis of garnet structured $\text{Li}_{7+x}\text{La}_3\text{Y}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0-0.4$) by modified sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **64**, 510 (2012).
74. H. El Shinawi, J. Janek, Stabilization of cubic lithium-stuffed garnets of the type " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ " by addition of gallium. *Journal of Power Sources* **225**, 13 (2013).
75. J. Wolfenstine, J. Sakamoto, J. L. Allen, Electron microscopy characterization of hot-pressed Al substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Journal of Materials Science* **47**, 4428 (2012).
76. A. Düvel, A. Kuhn, L. Robben, M. Wilkening, P. Heitjans, Mechanochemical synthesis of Solid Electrolytes: Preparation, Characterization, and Li Ion Transport Properties of Garnet-Type Al-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Crystallizing with Cubic Symmetry. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 15192 (2012).
77. H. Morimoto *et al.*, Preparation of lithium ion conducting solid electrolyte of NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.3$) obtained by using the mechanochemical method and its application as surface modification materials of LiCoO_2 cathode for lithium cell. *Journal of Power Sources* **240**, 636 (2013).
78. W. Schatt, *Pulvermetallurgie : Technologien und Werkstoffe*. (Springer, Berlin, ed. 2., bearb. u. erw. Aufl., 2007), pp. XIV, 552 S.
79. C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling. *Prog Mater Sci* **46**, 1 (2001).
80. C. Suryanarayana, E. Ivanov, V. V. Boldyrev, The science and technology of mechanical alloying. *Mat Sci Eng a-Struct* **304**, 151 (2001).
81. S. Sakka, Sol-gel technology as representative processing for nanomaterials: case studies on the starting solution. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **46**, 241 (2008).
82. D. Levy, *The sol-gel handbook : [synthesis, characterization, and applications]* . 1 . *Synthesis and processing*. Sol-gel handbook: synthesis, characterization, and applications ; (Wiley-VCH, Weinheim, 2015), vol. 1, pp. XXXVI, 649 S.
83. P. Innocenzi, *The Sol to Gel Transition [E-Book]*. SpringerBriefs in Materials (Springer, Cham, 2016), pp. X, 76 p. 56 illus., 35 illus. in color. online resource.
84. M. P. Pechini. (1967), vol. US Patent No. 3.330.697.
85. R. Worthoff, W. Siemens, *Grundbegriffe der Verfahrenstechnik : Mit Aufgaben und Lösungen*. (Wiley VCH, Weinheim, ed. 3. vollst. überarb. Aufl., 2012), pp. XIV, 306 S.
86. A. Behr, K.-O. Hinrichsen, M. Baerns, J. Gmehling, A. Brehm, *Technische Chemie*. (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, ed. Zweite, erweiterte Auflage, 2013), pp. XXVI, 736 Seiten.
87. N. E. Schore, K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*. (Wiley-VCH, Weinheim, ed. 5. Aufl., 2011), pp. XXVIII, 1452 S.
88. J. Falbe, E. Hillen, *Römpf Chemie Lexikon. 5 : Pi - S*. Römpf Chemie Lexikon ; (Thieme, Stuttgart, ed. 9., erw. u. neubearb. Aufl., 1992), vol. 5, pp. XII S., S. 3467 - 4428.
89. H. Thülen, A. Naoumidis, H. Nickel, *Entwicklung poröser, gasdurchlässiger Keramikfolien für ein Anodensubstrat der Hochtemperatur-Brennstoffzelle*. Berichte des Forschungszentrums Jülich ; (Forschungszentrum, Jülich, 1997), vol. 3428, pp. V, 130 S.
90. J. L. Park. Manufacture of ceramics US-Patent 2.966.719.6, 1961).
91. G. N. Howatt, R. G. Breckenridge, J. M. Brownlow, Fabrication of Thin Ceramic Sheets for Capacitors. *Journal of the American Ceramic Society* **30**, 237 (1947).
92. R. E. Mistler, E. R. Twiname, *Tape casting : theory and practice*. (American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 2000).
93. A. Roosen, Basic requirements for tape casting of ceramic powders. *Ceramic Powder Science II. Transactions Westerville, Oh., 1988* **1**, 675 (1988).
94. N. H. Menzler, J. Malzbender, P. Schoderböck, R. Kauert, H. P. Buchkremer, Sequential Tape Casting of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells. *Fuel Cells* **14**, 96 (2014).
95. W. Schafbauer *et al.*, Tape Casting as a Multi Purpose Shaping Technology for Different Applications in Energy Issues. *Materials Science Forum* **706-709**, 1035 (2012).

96. W. Deibert, M. E. Ivanova, W. A. Meulenbergh, R. Vaßen, O. Guillon, Preparation and sintering behaviour of $\text{La}_{5.4}\text{WO}_{12-8}$ asymmetric membranes with optimised microstructure for hydrogen separation. *Journal of Membrane Science* **492**, 439 (2015).
97. P. Niehoff *et al.*, Fabrication of laboratory-scale planar oxygen separation membrane modules. *American Ceramic Society bulletin* **94**, 28 (2015).
98. M. Ramasamy *et al.*, Influence of Microstructure and Surface Activation of Dual-Phase Membrane $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-8}-\text{FeCo}_2\text{O}_4$ on Oxygen Permeation. *Journal of the American Ceramic Society* **99**, 349 (2016).
99. J. S. Reed, *Principles of ceramics processing*. (Wiley, New York, NY, ed. 2nd ed., 1995), pp. VII, 658 S.
100. A. Roosen, Tape Casting of Ceramic Green Tapes for Multilayer Device Processing. *Ceramic Transactions* **97**, 103 (1999).
101. V. K. Lamer, R. H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J Am Chem Soc* **72**, 4847 (1950).
102. W. Schafbauer, Monography, Ruhr University Bochum (2010).
103. S. Nesaraj, *Indian Journal of Engeneering & Materials Sciences* **9**, 58 (2001).
104. C. L. Tsai *et al.*, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Interface Modification for Li Dendrite Prevention. *ACS applied materials & interfaces* **8**, 10617 (2016).
105. C. L. Tsai *et al.*, High conductivity of mixed phase Al-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Journal of Electroceramics* **35**, 25 (2015).
106. V. F. Sears, Neutron scattering lenghts and cross sections. *Neutron news* **3**, 26 (1992).
107. S.-X. Wikipedia.org. (wikipedia.org, 2016), vol. 2016.
108. O. R. N. Laboratory. (UT-Battelle DOE, 2016), vol. 2016.
109. R. Allmann, A. Kern, *Röntgenpulverdiffraktometrie : rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*. (Springer, Berlin, ed. 2., korr. u. erw. Aufl., 2003), pp. 275 S.
110. R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder diffraction : theory and practice / editors, Robert E. Dinnebier, Simon J.L. Billinge [E-Book]*. (Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2008), pp. 1 online resource.
111. B. H. Toby, R. B. Von Dreele, GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *J Appl Crystallogr* **46**, 544 (2013).
112. A. C. Larson, R. B. RVon Dreele, "General Structure Analysis System (GSAS)" (Los Alamos National Laboratory, 2004).
113. B. H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J Appl Crystallogr* **34**, 210 (2001).
114. K. Amann-Winkel *et al.*, X-ray and Neutron Scattering of Water. *Chem Rev* **116**, 7570 (2016).
115. A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation [E-Book]*. Mechanical Engineering Series ; (Springer Science+Business Media, LLC, New York, NY, 2011), vol. 1, pp. online resource.
116. J. M. Lee *et al.*, High lithium ion conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ synthesized by solid state reaction. *Solid State Ionics* **258**, 13 (2014).
117. Y. Cao, Y.-Q. Li, X.-X. Guo, Densification and lithium ion conductivity of garnet-type $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.25$) solid electrolytes. *Chinese Physics B* **22**, 078201 (2013).
118. J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto, Synthesis and structure analysis of tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with the garnet-related type structure. *Journal of Solid State Chemistry* **182**, 2046 (2009).
119. A. Kuhn *et al.*, Li Ion Dynamics in Al-Doped Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Crystallizing with Cubic Symmetry. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **226**, 525 (2012).
120. F. Tietz, T. Wegener, M. T. Gerhards, M. Giarola, G. Mariotto, Synthesis and Raman micro-spectroscopy investigation of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics* **230**, 77 (2013).
121. M. Matsui *et al.*, Phase stability of a garnet-type lithium ion conductor $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Dalton Trans* **43**, 1019 (2014).

-
122. Y. X. Gao, X. P. Wang, W. G. Wang, Q. F. Fang, Sol-gel synthesis and electrical properties of $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ lithium ionic conductors. *Solid State Ionics* **181**, 33 (2010).
123. W. Belam, Sol-gel chemistry synthesis and DTA-TGA, XRPD, SIC and ^7Li , ^{31}P , ^{29}Si MAS-NMR studies on the Li-NASICON $\text{Li}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Si}_{2-4y}\text{P}_{1+4y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) system. *Journal of Alloys and Compounds* **551**, 267 (2013).
124. R. Takano, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Low temperature synthesis of Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte by a sol-gel process. *Solid State Ionics* **255**, 104 (2014).
125. M. Kotobuki, M. Koishi, Preparation of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte via a sol-gel method. *Ceramics International* **40**, 5043 (2014).
126. M. Bitzer, T. Van Gestel, S. Uhlenbruck, B. Hans Peter, Sol-gel synthesis of thin solid $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ electrolyte films for Li-ion batteries. *Thin Solid Films* **615**, 128 (2016).
127. J. Fu, Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. *Solid State Ionics* **96**, 195 (1997).
128. J. Fu. (Google Patents, 1997).
129. R. Djenadic *et al.*, Nebulized spray pyrolysis of Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte for battery applications. *Solid State Ionics* **263**, 49 (2014).
130. F. A. Berutti, C. P. Bergmann, A. Kopp Alves, *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials [E-Book]*. Engineering Materials (Springer, Berlin, Heidelberg, 2013), pp. IX, 85 p. 38 illus. online resource.
131. P. F. Wright, Potential risks and benefits of nanotechnology: perceptions of risk in sunscreens. *The Medical journal of Australia* **204**, 369 (2016).
132. S. Lobe, C. L. Tsai, V. Motalov. (Forschungszentrum Jülich, 2015).
133. K. Liu, J. T. Ma, C. A. Wang, Excess lithium salt functions more than compensating for lithium loss when synthesizing $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{O}_{12}$ in alumina crucible. *Journal of Power Sources* **260**, 109 (2014).
134. G. Larraz, A. Orera, M. L. Sanjuán, Cubic phases of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: the role of hydration. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 11419 (2013).
135. A. Logéat *et al.*, From order to disorder: The structure of lithium-conducting garnets $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Ta}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_\#$ ($x=0-2$). *Solid State Ionics* **206**, 33 (2012).
136. E. Rangasamy, J. Wolfenstine, J. Allen, J. Sakamoto, The effect of 24c-site (A) cation substitution on the tetragonal-cubic phase transition in $\text{Li}_{7-x}\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet-based ceramic electrolyte. *Journal of Power Sources* **230**, 261 (2013).
137. S. Ramakumar, L. Satyanarayana, S. V. Manorama, R. Murugan, Structure and Li⁺ dynamics of Sb-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ fast lithium ion conductors. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **15**, 11327 (2013).
138. M. A. Howard *et al.*, Effect of Ga incorporation on the structure and Li ion conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Dalton Trans* **41**, 12048 (2012).
139. C. Deviannapoorani, L. S. Shankar, S. Ramakumar, R. Murugan, Investigation on lithium ion conductivity and structural stability of yttrium-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Ionics* **22**, 1281 (2016).
140. C. Deviannapoorani, L. Dhivya, S. Ramakumar, R. Murugan, Lithium ion transport properties of high conductive tellurium substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cubic lithium garnets. *Journal of Power Sources* **240**, 18 (2013).
141. R. Dittmeyer, K. Winnacker, L. Küchler, *Metalle*. Chemische Technik: Prozesse und Produkte ; (Wiley-VCH, Weinheim, ed. 5. Aufl., 2006), vol. 6A, pp. XII, 796 S.
142. V. Petrykin *et al.*, Synthesis and Structure of New Water-Soluble and Stable Tantalum Compound: Ammonium Tetralactatodiperoxo-μ-oxo-ditantalate(V). *Inorganic chemistry* **45**, 9251 (2006).
143. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic chemistry* (Univ. Press, Oxford, ed. 2nd ed., 2012), pp. XXV, 1234 S.
144. F. H. Edmister, G. G. Albritton, Behavior of oxalate and tartrate solutions of columbium and tantalum oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 438 (1932).

145. M. Huang *et al.*, Effect of sintering temperature on structure and ionic conductivity of $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-0.5x}$ ($x=0.5\sim 0.7$) ceramics. *Solid State Ionics* **204-205**, 41 (2011).
146. Y. X. Wang, W. Lai, Phase transition in lithium garnet oxide ionic conductors $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: The role of Ta substitution and $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ exposure. *Journal of Power Sources* **275**, 612 (2015).
147. G. Larraz, A. Orera, M. L. Sanjuan, Cubic phases of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: the role of hydration. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 11419 (2013).
148. A. A. Hubaud, D. J. Schroeder, B. J. Ingram, J. S. Okasinski, J. T. Vaughey, Thermal expansion in the garnet-type solid electrolyte $(\text{Li}_{7-x}\text{Al}_{x/3})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as a function of Al content. *Journal of Alloys and Compounds* **644**, 804 (2015).
149. W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. (CRC Press, Boca Raton, Fla., ed. 94th ed., 2013), pp. Getr. Pag.
150. M. Wegner, J. Fanous, B. Schumann, J. Grimminger, M. Tenzer. (Stromableiter für eine Batterie sowie Verfahren zum Herstellen eines Stromableiters, DE102014218272A1 Patent, 2016).
151. G. T. V. KG, Römpf Online. (2012).
152. W. Schatt, Pulvermetallurgie : Technologien und Werkstoffe. XIV (2007).
153. M. Kotobuki, K. Kanamura, Y. Sato, K. Yamamoto, T. Yoshida, Electrochemical properties of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte prepared in argon atmosphere. *Journal of Power Sources* **199**, 346 (2012).
154. Y. Q. Li, Y. Cao, X. X. Guo, Influence of lithium oxide additives on densification and ionic conductivity of garnet-type $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ solid electrolytes. *Solid State Ionics* **253**, 76 (2013).
155. Y. Li, Z. Wang, C. Li, Y. Cao, X. Guo, Densification and ionic-conduction improvement of lithium garnet solid electrolytes by flowing oxygen sintering. *Journal of Power Sources* **248**, 642 (2014).
156. X. Jin, *Neutron Diffraction : Principles, Instrumentation and Applications*. (2013).
157. W. C. Oliver, G. M. Pharr, An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic-Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. *Journal of Materials Research* **7**, 1564 (1992).
158. J. Nonemacher, T. Reppert, J. Manlbender. (Forschungszentrum Jülich, 2016).
159. J. E. Ni, E. D. Case, J. S. Sakamoto, E. Rangasamy, J. B. Wolfenstine, Room temperature elastic moduli and Vickers hardness of hot-pressed LLZO cubic garnet. *Journal of Materials Science* **47**, 7978 (2012).
160. J. Awaka *et al.*, Crystal Structure of Fast Lithium-ion-conducting Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Chemistry Letters* **40**, 60 (2011).
161. Y. Wang, A. Huq, W. Lai, Insight into lithium distribution in lithium-stuffed garnet oxides through neutron diffraction and atomistic simulation: $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x=0\sim 2$) series. *Solid State Ionics* **255**, 39 (2014).
162. Y. X. Wang, M. Klenk, K. Page, W. Lai, Local Structure and Dynamics of Lithium Garnet Ionic Conductors: A Model Material $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$. *Chemistry of Materials* **26**, 5613 (2014).
163. J. McMurry, *Organic Chemistry*. (Cengage Learning Services, ed. 6., 2004).
164. M. Guin, F. Tietz, Survey of the transport properties of sodium superionic conductor materials for use in sodium batteries. *Journal of Power Sources* **273**, 1056 (2015).
165. S. Adams, R. P. Rao, Ion transport and phase transition in $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}$, $x = 0, 0.25$). *J. Mater. Chem.* **22**, 1426 (2012).
166. Y. Matsuda, Y. Itami, K. Hayamizu, Phase relation, structure and ionic conductivity of $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$. *RSC Advances*, (2016).
167. N. Janani, C. Deviannapoorani, L. Dhivya, R. Murugan, Influence of sintering additives on densification and Li^+ conductivity of Al doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ lithium garnet. *Rsc Advances* **4**, 51228 (2014).

-
168. R. Hempelmann, *Quasielastic neutron scattering and solid state diffusion*. Oxford series on neutron scattering in condensed matter ; (Clarendon Press, Oxford, 2000), vol. 13, pp. XII, 304 S.
169. Y. Zhang *et al.*, Effect of lithium ion concentration on the microstructure evolution and its association with the ionic conductivity of cubic garnet-type nominal $\text{Li}_7\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes. *Solid State Ionics* **284**, 53 (2016).
170. N. Janani, S. Ramakumar, S. Kannan, R. Murugan, Optimization of Lithium Content and Sintering Aid for Maximized Li^+ Conductivity and Density in Ta-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 2039 (2015).
171. K. Kamazawa *et al.*, Interrelationship between Li^+ -diffusion, charge, and magnetism in $\text{Li}_7\text{Mn}_2\text{O}_4$ and $\text{Li}_{7.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ spinels: Elastic, inelastic, and quasielastic neutron scattering. *Physical Review B* **83**, (2011).
172. W. Xia *et al.*, Ionic Conductivity and Air Stability of Al-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Sintered in Alumina and Pt Crucibles. *ACS applied materials & interfaces* **8**, 5335 (2016).
173. K. H. Kim *et al.*, Characterization of grain-boundary phases in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes. *Materials Characterization* **91**, 101 (2014).
174. H. Nozaki *et al.*, Li diffusive behavior of garnet-type oxides studied by muon-spin relaxation and QENS. *Solid State Ionics* **262**, 585 (2014).
175. N. M. Blagoveshchenskii, A. G. Novikov, V. V. Savostin, Self-diffusion in liquid lithium from coherent quasielastic neutron scattering. *Physica B: Condensed Matter* **407**, 4567 (2012).
176. W. Schafbauer, N. H. Menzler, H. P. Buchkremer, Tape Casting of Anode Supports for Solid Oxide Fuel Cells at Forschungszentrum Jülich. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **11**, 125 (2014).
177. F. Schulze-Küppers, S. Baumann, F. Tietz, H. J. M. Bouwmeester, W. A. Meulenber, Towards the fabrication of $\text{La}_{0.98-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type oxygen transport membranes. *Journal of the European Ceramic Society* **34**, 3741 (2014).
178. F. Schulze-Küppers, S. Baumann, W. A. Meulenber, D. Stöver, H. P. Buchkremer, Manufacturing and performance of advanced supported $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) oxygen transport membranes. *Journal of Membrane Science* **433**, 121 (2013).
179. H. R. Christen, G. Meyer, Grundlagen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie. (1997).
180. J. Seeger, *Entwicklung protonenleitender Werkstoffe und Membranen auf Basis von Lanthan-Wolframat für die Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment ; (Forschungszentrum, Zentralbibliothek, Jülich, 2013), vol. 188, pp. V, 130 S.
181. S. Striepe, J. Deubener, Effect of lithium-to-magnesium ratio in metaphosphate glasses on crack-tip condensation and sub-critical crack growth. *Journal of Non-Crystalline Solids* **375**, 47 (2013).
182. R. K. Brow, Review: the structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **263**, 1 (2000).
183. K. Suzuya, D. L. Price, C. K. Loong, S. Kohara, The structure of magnesium phosphate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60**, 1457 (1999).
184. I. Jlassi, N. Sdiri, H. Elhouichet, M. Ferid, Raman and impedance spectroscopy methods of $\text{P}_2\text{O}_5\text{--Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3$ glass system doped with MgO . *Journal of Alloys and Compounds* **645**, 125 (2015).
185. E. Y. Yi, W. M. Wang, J. Kieffer, R. M. Laine, Flame made nanoparticles permit processing of dense, flexible, Li^+ conducting ceramic electrolyte thin films of cubic- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (c-LLZO). *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 12947 (2016).
186. S. Troy, A. Schreiber, T. Reppert *et al.*, Life Cycle Assessment and Resource Analysis of all-solid-state batteries, *Applied Energy*, 169, **757** (2016).
187. I. Filková, L. X. Huang, A. S. Mujumdar, *Handbook of Industrial Drying*, (CRC Press, ed. 4. Auflage, 2015)

188. G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, (Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1997).
189. D. Stöver, M. Bram, Pulvermetallurgie - Sintern, Ruhr-Universität Bochum, Institut für Werkstoffe, Vorlesungsskript, WS 2012/2013.
190. Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik, ZEA-3, Forschungszentrum Jülich, 2016.
191. Horiba Scientific, A guidebook to particle size analysis, (Horiba Instruments, Inc. 2012).

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Vergleich der Beiträge verschiedener Energieträger für die Stromerzeugung in der OECD 2015. Anteile der einzelnen Energieträger werden dargestellt, erneuerbare Energien fallen unter „Andere“. (1)	2
Abbildung 1.2: Auftragung der Entladezeit gegen Speicherkapazität verschiedener Energiespeichersysteme. (11)	4
Abbildung 2.1: (Links) Schematischer Aufbau einer Lithiumiodbatterie. (Rechts) Reaktionsablauf in den Elektroden der Batterie und Gesamtgleichung.	13
Abbildung 2.2: Schema einer sekundären Li-Ionen-Batterie am Beispiel einer Lithiumkobaltoxid-batterie. Interkalationsanode Li_xC_n (grau), wird durch einen PE-Separator (weiß), von der LiCoO_2 -Kathode (orange) elektrisch getrennt. Als Elektrolyt (hellblau) sorgt LiPF_6 in einem EC/DC-Lösungsmittelgemisch für den Ionenfluss zwischen den Elektroden. (Links) Entladevorgang, Verbraucher angeschlossen. (Rechts) Ladevorgang, eine externe Stromquelle ist angeschlossen. 14	
Abbildung 2.3: Auftragung der Li-Ionenleitfähigkeit (S cm^{-1}) über den Temperaturquotienten $1000/T$ (K^{-1}). Es sind verschiedene Elektrolyte vergleichend dargestellt. Die Leitfähigkeit von Flüssig- und Festkörperelektrolyten bei Raumtemperatur ist hervorgehoben. Die Daten stammen von Kamaya et al. (23)	17
Abbildung 2.4: Modifizierte Abbildung des Aufbaus einer Festkörper-Lithiumionenbatterie unter Verwendung von Lithiumlanthan-zirkonat (LLZO) als Festkörperelektrolyt und einer Mischkathode aus Lithiumkobaltoxid (LCO) und LLZO. Elektronen- und Lithiumionenfluss während des Entladevorgangs eingezeichnet. (186)	22
Abbildung 2.5: Granat-ähnliche Kristallstruktur von kubischem $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (bei LLZO: $\text{M} = \text{Zr}$). Lithium besetzt bei steigendem Li-Gehalt x zuerst die Tetraederlücken 24d Positionen und anschließend die Oktaederlücken 48g/96h Positionen. (63)	23
Abbildung 2.6: Schema einer Gegenstrom-Sprühtrocknungsanlage. Edukt-Lösung (hellblau) wird von oben eingeleitet und zerstäubt. Ein heißer Luftstrom (orange) wird von unten dem Lösungs-Spray gegenläufig eingeleitet. Das zu Granulaten getrocknete Pulver (grün) rieselt herab und wird meist durch einen Zyklonabscheider abgetrennt. Der heiße Lösungsmittel-Luftstrom (blau-orange) wird im oberen Teil der Anlage abgeleitet. (187)	27
Abbildung 2.7: Flussdiagramm der Foliengießverfahren Prozessschritte. (90)	31

Abbildung 2.8: Nicht maßstabsgetreues Schema des „KAROCast 300-7“ Gießschuhs mit der Doktorblade zur Veranschaulichung des Foliengießvorgangs. Eine Grünfolie mit der Schichtdicke D_{Gr} wird durch Trocknen der abgegossenen Folie erhalten.....	32
Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Wirkweise verschiedener Dispergierer. (v.l.) Agglomerate werden durch Dispergier (orange) aufgebrochen. Verschiedene repulsive Wechselwirkungen (rot): elektrostatische, sterische, elektro-sterische.(188)	35
Abbildung 2.10: Veränderung der Materialeigenschaften durch den Sinterprozess.(189).....	39
Abbildung 2.11: Verschiedene Sinterstadien: (v.l.n.r.) Vor dem Sintern, Kontaktstadium, Schwindungsstadium, Endstadium.(189).....	40
Abbildung 3.1: Ablaufdiagramm der verwendeten Festkörperreaktion.	44
Abbildung 3.2: Nicht maßstabsgetreue schematische Darstellung der verwendeten Mikrofoliengießanlage „KAROCast 300-7“.	46
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung nach dem Bohr'schen Modell.(18)	51
Abbildung 3.4: Reflexion von Röntgenstrahlen nach der Bragg-Gleichung.(18)	52
Abbildung 3.5: Beispiel einer Zerfallsreaktion von ^{235}U in ^{139}Ba und ^{95}Kr unter Gewinnung von freien Neutronen und Energie.(107)	55
Abbildung 3.6: Beispiel eines idealen Impedanzspektrums eines polykristallinen Elektrolyten in einem Nyquist-Diagramm (schwarze Punkte) und einer typischen Impedanzmessung (grüne Datenpunkt- Linie). Das zugehörige elektronische Ersatzschaltbild ist im oberen Teil abgebildet.	61
Abbildung 4.1: (Links) Breite multimodale PSD von 6Y-LLZO. (Rechts) Schmalere monomodale PSD von 20Al-LLZO-SP. Spezifische Oberfläche durch BET-Methode bestimmt.....	68
Abbildung 4.2: REM-Aufnahme von 20Al-LLZO-SP, (links) nachdem es bei 850 °C erstmals kalziniert wurde. 30-50 μm durchmessende Hohlkugel-Granulate sind zu erkennen. (Rechts) Nach dem 2. Kalzinieren bei 1000°C wurde das Pulver in einer Planetenmühle für 2 h in Ethanol gemahlen und anschließend getrocknet.	69
Abbildung 4.3: Sehr schmale monomodale PSD von 20Ta-LLZO nach dem Mahlen in der Planetenmühle. Spezifische Oberfläche über BET-Methode bestimmt.	70
Abbildung 4.4: Auftragung der Temperaturabhängigkeit des partiellen Dampfdrucks von Li- und Li_2O -Ionen in 40Ta-LLZO, bestimmt durch eine Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometrie-Messung durch V. Molatov am IEK-2.(132)	72
Abbildung 4.5: PXRD von 20Al-LLZO, dass durch verschiedene Verfahren synthetisiert wurde. Mechanisches Legieren (20Al-LLZO-ML), Festkörpersynthese (20Al-LLZO) und Sprühpyrolyse (20Al-LLZO-SP) werden mit den ICSD-Referenzen für tetragonalen und kubischen LLZO verglichen.....	76

Abbildung 4.6: DTA-TG Kurven von 20Al-LLZO-SP. (Links) An Luft gelagerte Probe von 20Al-LLZO-SP bis 1400°C – Zersetzung bei $T_4 = 1306$ °C. Massenänderung durch Verlust von H_2O (T1), CO_2 (T2) und $H_2O + CO_2$ (T3) (147). (Rechts) Luftdicht gelagerte Probe von 20Al-LLZO-SP bis 1200°C – gekoppelte MS bestätigt H_2O (m18) und CO_2 (m44) Verlust.	80
Abbildung 4.7: Vergleich der RT-Röntgenbeugungsdiagramme der 20Al-LLZO (Synthese in Al_2O_3 Tiegel ohne und mit MgO-Unterlegplatte, deren Einfluss in 4.2.2 beschrieben wird), die über Festkörperreaktion hergestellt wurden. Die Syntheseschritte von 20Al-LLZO, dessen Edukte $La(OH)_3$ [], ZrO_2 [], $LiOH \cdot H_2O$ [] und Al_2O_3 [] vor dem Kalzinieren, nach dem ersten Kalzinieren bei 850 °C, nach dem zweiten Kalzinieren bei 1000 °C und das Produkt nach dem dritten/letzten Kalzinieren bei 1000 °C, sind dargestellt. Die Reflexe der kubischen und tetragonalen $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ -Phase sind als Referenz mit angegeben.	81
Abbildung 4.8: Sinterkurven zeigen Schwindung der LLZO-Pulverpresslinge bei 1200 °C bei einer Haltezeit von 10 h und einer Heizrate von 5 K min^{-1}	82
Abbildung 4.9: Auftragung der Temperatur und der thermischen Ausdehnung gegen die Zeit, zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizientens TAK aus der Steigung der Heiz- und Kühlkurve von 20Al-LLZO-SP.	83
Abbildung 4.10: Fotografie von zwei 20Al-LLZO-Pellets die während der Kalzinierschritte direkten Kontakt zum Al_2O_3 Tiegelboden hatten. Die Bildung einer Li- und Al-reichen Phase wird durch ICP-OES bestätigt. Stoffmengenverhältnis wurde auf 3 mol La normiert; helle Phase: Ist = $Li_{9,6} : Al_{1,3} : La_3 : Zr_{1,85}$ (Soll = $Li_{6,4} : Al_{0,2} : La_3 : Zr_2$).	84
Abbildung 4.11: RT-PXRD des MgO-Substrates nach den verschiedenen Schritten der 20Al-LLZO Synthese. Dargestellt sind die Proben vor (MgO-VK), nach dem ersten (MgO-NK1), nach dem zweiten (MgO-NK2) und nach dem dritten/letzten Kalzinieren (MgO-NK3). Die Reflexe bei $2\theta = 36,9^\circ, 42,9^\circ$ und $62,3^\circ$ werden MgO zugeordnet. Es sind keine Fremdre reflexe zu erkennen.	86
Abbildung 4.12: PXRD von 20Al-LLZO, bei 1200 °C für 20 h in einer Luft- und einer Argonatmosphäre gesintert. Als Referenz sind die tetragonale und kubische LLZO Phase angegeben.	88
Abbildung 4.13: Sekundärelektronen REM-Abbildungen von 20Al-LLZO, bei 1200 °C für 20 h (oben) in einer Luft- und (unten) einer Argonatmosphäre gesintert.	89
Abbildung 4.14: Sekundärelektronen REM-Aufnahmen von 20Ta-LLZO, bei 1150 °C für 10 h (oben) in einer Luft- und (unten) einer Argonatmosphäre gesintert.	91
Abbildung 4.15: REM-Aufnahmen von LLZO- Proben die der Luft für eine Woche ausgesetzt wurden; eine Carbonat- und Hydroxidschicht hat sich gebildet. (a) Oberfläche einer 20Al-LLZO Probe, nach Nanoindentierung; (b) Bruchkante einer LLZO Probe.	92
Abbildung 4.16: INS Schwingungsspektrum einer luftdicht gelagerten tetragonalen LLZO-Probe im Vergleich zu einer Probe, die für einige Minuten der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war. Der	

Bereich, in dem H_2O ein Schwingungsprofil aufweist, ist hervorgehoben (gestrichelte vertikale Linien).....	93
Abbildung 4.17: Raster-Sekundärelektronen-Aufnahmen und von in Epoxidharz eingebetteten LLZO-Querschliffen. Presslinge bei 1150 °C für 10 h gesintert, die relative Dichte ist angegeben. (a) Tetragonales LLZO – 77 %, (b) 20Al-LLZO – 90 %, (c) 20Al-LLZO-SP – 92 %, (d) 20Ta-LLZO – 95 %.....	95
Abbildung 4.18: REM-Aufnahmen der Bruchkante von 36Al-LLZO (a) und unsubstituiertem LLZO(b).....	96
Abbildung 4.19: REM-Aufnahmen von einem in Epoxidharz eingebetteten Querschliff einer bei 1200°C gesinterten 20Al-LLZO-Probe. (a) Der ca. 1,2 mm Querschliff zeigt sehr große (>100 µm) und kleinere (<10 µm) Poren. (b) An den Korngrenzen zeigt das Materialkontrastbild der zurückgestreuten Elektronen die Existenz von gebildeten Fremdphasen (rot markiert).	97
Abbildung 4.20: (Rechts) Das vergrößerte Materialkontrastbild der zurückgestreuten Elektronen zeigt die drei verschiedenen Phasen (Spektrum 1-3), die an den Korngrenzen vorzufinden sind. (Links) Durch energiedispersive Röntgenspektroskopie werden die drei Phasen auf ihre elementare Zusammensetzung untersucht. Spektrum 1 deutet auf Lanthanoxid (höhere mittlere Ordnungszahl), Spektrum 2 auf die Al substituierte LLZO-Hauptphase und Spektrum 3 auf eine Aluminiumoxidphase (niedrigere mittlere Ordnungszahl) hin.	98
Abbildung 4.21: (a) Typischer Verlauf einer Last-Entspannungskurve einer kontinuierlichen Multizyklus Messung. (b) REM-Aufnahme nach der Nanoindentierung von 20Al-LLZO, Abdrücke sind markiert (rote Pfeile).Messungen durch J. Nonmacher am IEK-2.(158).....	99
Abbildung 4.22: Auftragung der CMC-Indentierungssmessung (jede Farbe ein anderer Messpunkt) eines eingebetteten 20Al-LLZO Querschliffs. (a) Auftragung der Härte und (b) des Elastizitätsmoduls gegen die Eindringtiefe. Auswertung durch J. Nonemacher am IEK-2.(158)	100
Abbildung 4.23: Ionische Leitfähigkeit und Lithiumgehalt von 20Al-LLZO in Abhängigkeit der Haltezeit bei 1200 °C aufgetragen. Sinteratmosphäre war Luft.(105)	103
Abbildung 4.24: Ionische Leitfähigkeit und Lithiumgehalt von 6Y-LLZO in Abhängigkeit der Haltezeit bei 1200 °C aufgetragen. Sinteratmosphäre ist Luft.	103
Abbildung 4.25: Ionische Leitfähigkeit und Lithiumgehalt von 40Ta-LLZO in Abhängigkeit der Haltezeit bei 1200 °C aufgetragen. Sinteratmosphäre ist Luft.(104).....	104
Abbildung 4.26: Sekundärelektronen REM-Aufnahmen von (oben) 36Al-LLZO und (unten) 20Al-LLZO, bei 1150 °C für 10h in einer Argonatmosphäre gesintert.	105
Abbildung 4.27: (a) Pulverröntgendiffraktogramme der verschiedenen LLZO-Verbindungen, verglichen mit der kubischen und tetragonalen LLZO Referenz. (b) XRD-Vergrößerung bei der Aufspaltung des c-(400) Bragg Signals in t-(400) und t-(004).....	108

Abbildung 4.28: 300 K Pulverneutronendiffraktometrie-Messung von tetragonalem LLZO im 20-Bereich von 10° bis 130°. Die gemessenen Datenpunkte (blaue Linie) sind von dem Fit (rote Linie) überlagert. Die Differenz (grau) ist unterhalb des Diffraktogramms abgebildet. Die Reflexe von tetragonalem $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (blau; 1) und kubischem Li_2O (schwarz; 2) sind als Striche am unteren Rand dargestellt, die Dichte der Reflexe nimmt mit sinkendem 2θ stark zu. Verfeinerung durch A. Huq, ORNL.....	109
Abbildung 4.29: Darstellung der Kristallstruktur der kubischen 20Al-LLZO-Phase mit der Software Diamond 4 Demonstrationsversion (Crystal Impact GbR). Die Li1/Al1 (blau)- und Li2 (grün)-Atompositionen sind zusammen mit ihren kürzesten Abständen hervorgehoben, um den wahrscheinlichen Lithiumionen-Leitungspfad darzustellen. Die matrixbildenden Atome Lanthan, Zirkon und Sauerstoff sind in Grautönen dargestellt.....	112
Abbildung 4.30: Pulverröntgendiffraktogramm von kubischem $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (LLTO) und der kubischen LLZO ICSD-Referenz. Die Signale entstehen an ähnlichen 2θ -Winkeln, LLTO ist zu höheren verschoben. PXRD von LLTO von Wang et al. aufgenommen.(162).....	114
Abbildung 4.31: (a) Rückstreuелеktronenaufnahme (BSE) der 60Ta-LLZO Probe zeigt den Materialkontrast in Abhängigkeit der mittleren Ordnungszahl. Ein durch EDX ermittelte Elementverteilung für (b) Zirkonium, (c) Lanthan und (d) Tantal zeigt eine gleichmäßige Lanthanverteilung, und Bereiche mit höherem Tantalgehalt (rote Pfeile) und LLZO Bereiche mit sehr niedrigem Tantalgehalt (grüne Kreise).	115
Abbildung 4.32: Darstellung der tetraedrischen Li1 (blau) und oktaedrischen Li2 (grün) Atompositionen in der kubischen Phase von 20Al-LLZO-SP. Die tetraedrischen Li Atome sind miteinander verbunden. Die Betrachtung von der [111] Perspektive offenbart die in einer Sesselkonformation zueinander angeordneten Li1 Atome.	116
Abbildung 4.33: Betrachtung der Li1 (24d) und Li2 (96h) Positionen in der kubischen LLZO Phase. Li1-O-Tetraeder sind in blau dargestellt. Die Sauerstoffatome spannen ein Dreieck (orange) auf. Oktaedrische Koordination von Li2 ist in roten Strichen angedeutet.....	117
Abbildung 4.34: Die Gitterparameter von Ta-substituierten LLZO-Verbindungen sind gegen den Ta-Gehalt in der Summenformel aufgetragen und werden mit dem Anteil einer kubischen Phase korreliert. Tetragonales $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) und kein kubisches $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (LLTO) sind als Referenzen angegeben. Eine lineare Abhängigkeit der Gitterparameter zum Ta-Gehalt ist zu erkennen.....	120
Abbildung 4.35: Nyquist-Diagramm der 20Al-LLZO Impedanzmessung bei RT. Vergrößerter Ausschnitt zeigt den ermittelten kumulativen Widerstand $R_1 = 7243 \pm 26 \, \Omega$ von Korn- und Korngrenz-widerstand. Berechnete ionische Leitfähigkeit ist $\sigma_{\text{ion,Total}} = 1,89 \cdot 10^{-4} \, \text{S cm}^{-1}$. Das verwendete elektrische Schaltbild ist unten rechts gezeigt.....	123

Abbildung 4.36: Li-Ionen Leitfähigkeit aller synthetisierten LLZO-Verbindungen mit variierendem Substituierungsgrad, (a) in Abhängigkeit der relativen Dichte und (b) in Abhängigkeit des Li-Gehalts in der LLZO-Summenformel. Li Gehalt von 6,35 mol ist hervorgehoben. Art der Substituierungselemente ist farblich hervorgehoben.	124
Abbildung 4.37: (a) QENS-Spektrum von 60Ta-LLZO bei 400 K und $Q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$. Der überlagerte Fit ist als rote Linie dargestellt. (b) Schema eines QENS Spektrums (graue gestrichelte Linie) nach der Methode kleinster Fehlerquadrate gefittet (schwarze Linie). Der Fit besteht aus einer Delta-Funktion (rote Punkte), einer Lorentz-Kurve (orange Linie) und einem linearen Hintergrund (grüne Striche).	126
Abbildung 4.38: Auftragung der Lorentz-Halbwertsbreite Γ gegen den quadrierten Impulsübertrag Q^2 . Bestimmung des Li-Selbstdiffusionskoeffizienten von (a) 60Ta-LLZO und (b) 36Al-LLZO für Temperaturen von 450 K bis 600 K. In jedem Graphen ist als Ausschnitt der Diffusionskoeffizient gegen die Temperatur aufgetragen, um die Aktivierungsenergie E_A zu bestimmen.	127
Abbildung 4.39: Die ionische Leitfähigkeit wird in Abhängigkeit der relativen Dichte von verschieden substituierten LLZO aufgetragen. Der Substituierungsgrad wird nicht berücksichtigt. Der Trend zwischen ionischer Leitfähigkeit und relativer Dichte ist anhand von Ta-substituierten LLZO-Proben (orange gestrichelte Linie) angedeutet, ohne die Ausreißer (eckige Klammern) zu berücksichtigen.	129
Abbildung 4.40: Hochtemperatur-Impedanzmessung bis 650 K von LLZO, 36Al-LLZO und 60Ta-LLZO. Die ionische Leitfähigkeit ist gegen $1000/K$ aufgetragen. Die Aktivierungsenergie wurde aus der Steigung nach Arrhenius berechnet.	130
Abbildung 5.1: Entwicklung eines gießfertigen Schlickers bei vorheriger Festlegung auf Lithiumlanthanzirkonate als keramische Pulver. Genannt werden Schlickerkomponenten und geeignete Untersuchungsmethoden, die zu einem gießfertigen Schlicker führen.	136
Abbildung 5.2: (a) Tabelle 5.1 der Zusammensetzung von den untersuchten Lösungsmittelgemischen. Angaben in Volumenprozent. (b) Sedimentationsversuche der Lösungsmittelgemische EtOH/MEK (3) und EtOH/Cyklohexanon (9) nach 24 h. Gelbverfärbung deutet chemische Reaktion von Cyclohexanon mit Lithiumlanthanzirkonat an.	137
Abbildung 5.3: (a) Auftragung der zum Lösungsmittelstand relativen Sedimentationshöhe von LLZO-Dispersionen mit verschiedenen Dispergiern in Abhängigkeit von der Zeit. Das Absetzverhalten wird nach drei Stunden (schwarz), einem (rot), drei (blau) und sieben (grün) Tagen dargestellt. (b) Dispersionsversuche BYK 166 und BYK 180 nach 24 h. Die einzige Dispersion ohne sichtbares Absetzen des 20Al-LLZO-SP-Pulvers war mit BYK 180 stabilisiert.	139

Abbildung 5.4: Thermogravimetrieanalyse der Dispergierer BYK180 und DisperBYK2155. Auftragung der Masse und Proben temperatur gegen die Zeit. Bei 1200°C sind die Dispergierer nahezu rückstandsfrei ausgebrannt.	140
Abbildung 5.5: REM-Aufnahmen von dispergierten 20Al-LLZO-SP Partikeln nach 100h auf Rollbank (150 rpm) mit YSZ-Mahlkugeln (2+3 mm), a) ohne Dispergierer, b) mit BYK 180 und c) mit DisperBYK 2155.	142
Abbildung 5.6: (a) Schlicker in PET-Gefäß. Wegen zu hohem Organikanteil ist der Schlicker gummiartig fest und nicht mehr gießbar. (b) Aufgerollte getrocknete 20Al-LLZO-SP Folien. Die porösere, der Luft zugewandte Seite zieht sich stärker zusammen und es kommt zu einer Krümmung bzw. einem Aufrollen zu dieser Seite.	145
Abbildung 5.7: (a) 15 cm breite und 90 cm lange 20Al-LLZO-SP Grünfolie (V09). (b) Ausgeschnittene Grünfolie (1,5 cm x 1,5 cm; d = 180 µm).	146
Abbildung 5.8: REM-Aufnahme der 20Al-LLZO-SP (a) Grünfolie (d=89 µm) und (b) der zwischen MgO-Platten bei 1150°C für 2 h gesinterten, porösen 20Al-LLZO-SP Elektrolytschicht (d=76 µm), 2000fache Vergrößerung.	148
Abbildung 5.9: Röntgenbeugungsdiagramm der bei 1150°C für 2 h gesinterten 20Al-LLZO-Folie. Die LLZO-Phase ist zersetzt. Zuordnung der Reflexe zu ihren kristallinen Phasen.	149
Abbildung 5.10: Foliengieß-Sintermatrix. Grünfolien mit 90 und 180 µm Gründicke wurden bei 900 und 1000 °C auf und zwischen MgO-Substraten mit den Sinterzusätzen LiOH, 20Al-LLZO-SP und Li ₂ CO ₃ , für 2 bis 6 h gesintert. Optischer Zustand der Folie, lineare Schrumpfung und XRD/REM Analysen werden farblich qualitativ eingeordnet (grün: ausreichend, orange: fehlerbehaftet, rot: unbrauchbar).	150
Abbildung 5.11: Temperatur-Zeit-Kurven der Sinterung foliengegossener LLZO-Filme bei 900°C (schwarze Kurve) und 1000°C (rote Kurve) und einer Haltezeit von zwei Stunden. Die Aufheizrate bis 600°C beträgt 1K/min und wird dann auf 5K/min erhöht bis die maximale Temperatur erreicht wird. Die Abkühlrate beträgt 3K/min.	151
Abbildung 5.12: REM-Aufnahmen der Sinterversuche von 20Al-LLZO-SP Folien. Die 60 µm Grünfolie (V23, a. 2000-fach, b. 5000-fach vergrößert), sowie die bei 900 °C (V23, c. 2000-fach, d. 5000-fach vergrößert), und bei 1000 °C gesinterten Folien (V23, e. 2000-fach, f. 5000-fach vergrößert) sind dargestellt. Die bei 1100 °C gesinterte Folie mit 180 µm Grünfoliendicke (V26) wird zum besseren Vergleich g. 1000-fach und h. 5000-fach vergrößert abgebildet.	153

9. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Auflistung verschiedener Batterietypen mit charakteristischen Parametern.(9, 12, 13, 14)	5
Tabelle 4.1: Übersicht der hergestellten LLZO-Pulver, ihrer Zusammensetzung und deren Syntheseroute. -SP = Abkürzung für Sprühpyrolyse.....	66
Tabelle 4.2: Auflistung der Partikelgrößenverteilung von 20Al-LLZO-SP nach Mahlzeit in Planetenmühle. Mittelwert und Standardabweichung sind ebenfalls angegeben.	69
Tabelle 4.3: ICP-OES Messergebnisse der verschiedenen LLZO-Verbindungen nach deren Synthese. Die Messergebnisse sind auf 3,00 mol Lanthan normiert. Der Fehler von Lanthan liegt bei $\pm 0,09$ mol.	71
Tabelle 4.4: Löslichkeitsprodukte der in der Sprühpyrolyse verwendeten Edukte, bei 25 °C in dem entsprechenden Lösungsmittel.....	75
Tabelle 4.5: Chemische Zusammensetzung der hergestellten Festkörperelektrolyte und deren Zwischenstufen mittels ICP-OES Messungen, auf Lanthan normiert in mol pro LLZO Formeleinheit. Rel. Fehler bei Werten $> 1 = 3 \%$, bei Werten $< 1 = 10 \%$. VK: Edukte vor Kalzinieren, NK1: nach 1.Kalzinieren, NK2: nach 2.Kalzinieren.....	85
Tabelle 4.6: Ermittelte Härte und Elastizitätsmodul für verschiedene LLZO-Verbindungen.(158)	100
Tabelle 4.7: Kristallstruktur und Strukturdaten der mittels Rietveld-Methode verfeinerten tetragonalen LLZO-Phasen. Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben.	110
Tabelle 4.8: Kristallstruktur und Strukturdaten der mittels Rietveld-Methode verfeinerten kubischen LLZO-Phasen. Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben.	111
Tabelle 4.9: Abstände der Li und O Atome in LLZO-Verbindungen und die Fläche des von Sauerstoffatomen aufgespannten Dreiecks. Die ionische Leitfähigkeit ist zum Vergleich angegeben.	119
Abbildung 5.2: (a) Tabelle 5.1 der Zusammensetzung von den untersuchten Lösungsmittelgemischen. Angaben in Volumenprozent. (b) Sedimentationsversuche der Lösungsmittelgemische EtOH/MEK (3) und EtOH/Cyklohexanon (9) nach 24 h. Gelbverfärbung deutet chemische Reaktion von Cyclohexanon mit Lithiumlanthanzirkonat an.	137
Tabelle 5.2: Vergleich der 20Al-LLZO Partikelgrößenverteilung nach dem Mahl- und Dispergiervorgang durch dynamische Lichtstreuung (nach Fraunhofer-Methode).....	141

10. Anhänge

10.1. Tabelle der Atompositionen und Besetzungszustand der mittels Rietveld-Methode verfeinerten tetragonalen LLZO-Phasen

X-,y-,z-Verschiebung der Atomposition vom Nullpunkt (0/0/0). Alle Atompositionen gelten als voll besetzt. Standardabweichung ist in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff	Besetzung	x	y	z	U [Å ²]
LLZO						
Li1	8a	1	0	0,25	0,375	0,0080(8)
Li2	16f		0,1799	0,4299	0,125	0,0165(8)
Li3	32g		0,08169	0,08782	0,80576	0,0140(5)
La1	8b		0	0,25	0,125	0,0027(1)
La2	16e		0,12709	0	0,25	0,0027(1)
Zr1	16c		0	0	0	0,0024(1)
O1	32g		-0,03424	0,05450	0,15254	0,0040(1)
O2	32g		0,05373	0,85294	0,53414	0,0051(1)
O3	32g		0,14958	0,02756	0,44677	0,0043(1)
20Al-LLZO						
Li1	8a	1	0	0,25	0,375	0,0426
Li2	16f		0,17414	0,42414	0,125	0,0900
Li3	32g		0,09582	0,07966	0,78752	0,0268
La1	8b		0	0,25	0,125	0,0000
La2	16e		0,12662	0	0,25	0,0000
Zr1	16c		0	0	0	0,0000
O1	32g		0,96640	0,05615	0,15087	0,0000
O2	32g		0,05417	0,85009	0,53692	0,0000
O3	32g		0,14793	0,02937	0,44647	0,0000
36Al-LLZO						
Li1	8a	1	0	0,25	0,375	0,0176
Li2	16f		0,1813	0,4313	0,125	0,0176
Li3	32g		0,07960	0,08630	0,80990	0,0176
La1	8b		0	0,25	0,125	0,0007
La2	16e		0,12716	0	0,25	0,0007
Zr1	16c		0	0	0	0,0007
O1	32g		-0,03350	0,05460	0,15280	0,0046
O2	32g		0,05340	0,85250	0,53660	0,0046
O3	32g		0,14990	0,02730	0,44540	0,0046
60Ta-LLZO						
Li1	8a	1	0	0,25	0,375	0,0030
Li2	16f		0,1799	0,4299	0,125	0,0030
Li3	32g		0,08169	0,08782	0,80576	0,0030
La1	8b		0	0,25	0,125	0,0030
La2	16e		0,12709	0	0,25	0,0030
Zr1	16c		0	0	0	0,0030
O1	32g		-0,03424	0,05450	0,15254	0,0030
O2	32g		0,05373	0,85294	0,53414	0,0030
O3	32g		0,14958	0,02756	0,44677	0,0030

10.2. Tabelle der Atompositionen und Besetzungszustand der mittels Rietveld-Methode verfeinerten kubischen Al-substituierten LLZO-Phasen

X-,y-,z-Verschiebung der Atomposition vom Nullpunkt (0/0/0). Standardabweichung ist in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff	Besetzung	x	y	z	U [$\text{\AA}^2$]
20Al-LLZO-SP						
Li1	24d	1	-0,125	0	0,25	0,048(5)
Al1	24d	0,0(6)	-0,125	0	0,25	0,048(5)
Li2	96h	0,428(10)	0,09684	0,68663	0,57516	0,0193(14)
La1	24c	1	0	0,25	0,125	0,0082(1)
Zr1	16a	1	0	0	0	0,0070(1)
O1	96h	0,99002	-0,03213	0,05385	0,15011	0,0113(1)
36Al-LLZO						
Li1	24d	1	-0,125	0	0,25	0,039(11)
Al1	24d	0,(10)	-0,125	0	0,25	0,039(11)
Li2	96h	0,519(27)	0,1004(8)	0,6888(9)	0,5756(9)	0,023(4)
La1	24c	1	0	0,25	0,125	0,0073(4)
Zr1	16a	1	0	0	0	0,0080(5)
O1	96h	1	-0,03158(13)	0,05374(14)	0,15064(13)	0,0108(4)
20Al-LLZO						
Li1	24d	0,703(2)	-0,125	0	0,25	0,0177
Al1	24d	0,058(1)	-0,125	0	0,25	0,0227
Li2	96h	0,458(12)	0,10351	0,68909	0,57840	0,004
La1	24c	1	0	0,25	0,125	0,001
Zr1	16a	1	0	0	0	0,001
O1	96h	1	-0,03223	0,05533	0,15120	0,002

10.3. Atompositionen und Besetzungszustand der mittels Rietveld-Methode verfeinerten kubischen Tantal substituierten LLZO-Phasen

X-,y-,z-Verschiebung der Atomposition vom Nullpunkt (0/0/0). Standardabweichung ist in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff	Besetzung	x	y	z	U [$\text{\AA}^2$]
20Ta-LLZO						
Li1	24d	0,26(4)	0,25	0,875	0	0,004
Li2	96h	0,1	0,657(7)	0,801(7)	0,29368	0,012(13)
La1	24c	1	0,125	0	0,25	0,001
Zr1	16a	0,9	0	0	0	0,0035
Ta1	16a	0,1	0	0	0	0,0035
O1	96h	1	0,2808(3)	0,1003(4)	0,1961(4)	0,001
40Ta-LLZO						
Li1	24d	0,455(23)	0,875	0	0,25	0,0272(30)
Li2	96h	0,394(11)	0,1002(4)	0,6874(4)	0,5754(4)	0,0162(18)
La1	24c	1	0,125	0	0,25	0,0078(2)
Zr1	16a	0,8	0	0	0	0,002(9)
Ta1	16a	0,2	0	0	0	0,0058(27)
O1	96h	1	-0,03144(5)	0,05361(6)	0,14877(6)	0,0116(2)
60Ta-LLZO						
Li1	24d	0,520(27)	0,375	0	0,25	0,036(4)
Li2	96h	0,396(11)	0,0995(4)	0,6871(5)	0,5747(5)	0,0160(21)
La1	24c	1	0,125	0	0,25	0,0069(2)
Zr1	16a	0,7	0	0	0	0,0047(2)
Ta1	16a	0,3	0	0	0	0,0047(2)
O1	96h	1	-0,03108(6)	0,05244(7)	0,14786(6)	0,0115(2)

10.4. Übersicht der Schlickerversuche

Tabellarische Zusammenfassung von Schlicker Rezepten der durchgeführten Versuche mit erfolgreichen zu Folien gegossenen Schlickerversuchen (grüne Zeilen).

#	LLZO Substitution	Pulver Bezeichnung	Dispersierger	PSD [D _{0,5}]	Feststoff [Vol.-%]	Dispersierger [Gew.-% Feststoff]	Binder [Gew.-% Feststoff]	Plast. I [Gew.-% Feststoff]	Plast. II [Gew.-% Feststoff]	Bemerkungen
V09	20A1-LLZO-SP	THR009-1000-RM	Disp 655	1,3	25	2,5	10	5	5	Riss frei gegossen, 250/500 µm → 90/180 µm Grünfolie, nicht weiter verwendeter Dispersierger
V10	20A1-LLZO-SP	THR020-B		6,3	25	2,5	10	5	5	Zu viskos bis gummiartig verfestigt, nicht gießbar, nicht weiter verwendeter Dispersierger
V11	20A1-LLZO-SP	THR020-B		6,3	33	1,5	6	3	3	Zu viskos, nicht gießbar, nicht weiter verwendeter Dispersierger
V12	20A1-LLZO-SP	THR020-B	FX 8096	6,3	25	2,5	10	5	5	Zu viskos bis gummiartig verfestigt, nicht gießbar, nicht weiter verwendeter Dispersierger
V13	20A1-LLZO-SP	THR020-B		6,3	33	1,5	6	3	3	Zu viskos, nicht gießbar, nicht weiter verwendeter Dispersierger
V15	20A1-LLZO-SP	THR020-B		6,3	25	2,5	10	5	5	Riss frei gegossen 250 µm → 60 µm Grünfolie, beim Trocknen aufgerollt , nicht weiter verwendeter Dispersierger
V16	20T1a-LLZO	THR019		n. a.	25	2,5	10	5	5	Zu viskos bis gummiartig verfestigt, nicht gießbar, nicht weiter verwendeter Dispersierger
V17	40T1a/5A1-LLZO	THR023	BYK 180	11,9	20	2,5	4	2	2	etwas zu flüssig, Riss frei gegossen 250 µm → 60 µm Grünfolie,
V18	20A1-LLZO-SP	THR020-C		6,3	25	2,5	10	5	5	Zu viskos bis gummiartig verfestigt, nicht gießbar

#	LLZO Substitution	Pulver Bezeichnung		PSD [D _{0,5}] [µm]	Feststoff [Vol-%]	Dispergierer [Gew-% Feststoff]	Binder [Gew-% Feststoff]	Plast. I [Gew-% Feststoff]	Plast. II [Gew-% Feststoff]	Bemerkungen
V19	20A ₁ LLZO-SP	THR020-C		6,3	25	2,5	6	3	3	Schlicker verfestigt, nicht gießbar
V20	20A ₁ LLZO-SP	THR020-C		6,3	20	2,5	6	3	3	Schlicker verfestigt, nicht gießbar
V21	20A ₁ LLZO-SP	THR020-C		6,3	25	2,5	4	2	2	Schlicker verfestigt, nicht gießbar
V22	20A ₁ LLZO-SP	THR020-C		6,3	20	2,5	4	2	2	Riss frei gegossen 250 µm, Folie zu brüchig+ unflexibel, nicht ablösbar
V23	40T _a 5A ₁ LLZO	THR023		11,9	20	2,5	5	2,5	2,5	Riss frei gegossen 250 µm → 60 µm Grütnöfle,
V24	20A ₁ LLZO-SP	THR020-C	BYK 180	6,3	22	2,5	4	2	2	Mit wenig Rissen gegossen 250 µm, Folie zu brüchig+ unflexibel, nicht ablösbar
V25	40T _a LLZO	THR022		12	20	2,5	4	2	2	Schlicker verfestigt, nicht gießbar
V26	20A ₁ LLZO-SP	THR020-D		4,5	20	1,5	4	2	2	etwas zu flüssig, Riss frei gegossen 500 µm → 180 µm Grütnöfle,
V27	20A ₁ LLZO-SP	THR020-D		4,5	25	1,5	4	2	2	Gegossen, wenige Defekte längs der Gießrichtung, Folie zu brüchig+ unflexibel, nicht ablösbar
V28	20A ₁ LLZO-SP	THR020-D		4,5	20	2	4	2	2	Viel zu flüssig, Gegossen, Defekte längs der Gießrichtung.
V29	20A ₁ LLZO-SP	THR020-D		4,5	20	2,5	5	2,5	2,5	Etwas zu flüssig, Gegossen, Defekte längs der Gießrichtung
V30	20A ₁ LLZO-SP	THR020-D		4,5	20	2,5	4	3	3	100h dispergiert, zu flüssig, Folie zu brüchig+ unflexibel, nicht ablösbar
V31	20A ₁ LLZO-SP	THR020-D	DisperBYK 2155	4,5	20	2,5	4	3	3	100h dispergiert, zu flüssig, Folie zu brüchig+ unflexibel, nicht ablösbar

10.5. Foliengieß-Sintermatrix

Grünfolie		Sinterzusatz LiOH			Sinterzusatz 20Al-LLZO			Sinterzusatz Li ₂ CO ₃		
90 µm	1000°C, zwischen MgO	brüchig 32% XRD/REM	anhaftend, zerbrochen XRD/REM	n.a.	anhaftend, zerbrochen XRD/REM	anhaftend, zerbrochen XRD/REM	n.a.	zersetzt X XRD/REM	zersetzt X XRD/REM	n.a.
	1000°C, auf MgO	gewellt 21% XRD/REM	anhaftend, gewellt, 7% XRD/REM	n.a.	handhabbar 8% XRD/REM	anhaftend, 8% XRD/REM	n.a.	anhaftend, gewellt, 6% XRD/REM	anhaftend, gewellt, 9% XRD/REM	n.a.
	900°C	n.a.	brüchig 19% XRD/REM	handhabbar 12% XRD/REM	n.a.	brüchig 7% XRD/REM	handhabbar 22% XRD/REM	n.a.	handhabbar 19% XRD/REM	brüchig 12% XRD/REM
	900°C zwischen MgO auf MgO	n.a.	brüchig, gewellt, 8% XRD/REM	handhabbar 12% XRD/REM	n.a.	brüchig, gewellt, 32% XRD/REM	handhabbar 21% XRD/REM	n.a.	brüchig, gewellt, 8% XRD/REM	gewellt 19% XRD/REM
180 µm	1000°C, zwischen MgO	brüchig X XRD/REM	zersetzt X XRD/REM	n.a.	brüchig 4% XRD/REM	anhaftend 12% XRD/REM	n.a.	brüchig X XRD/REM	anhaftend X XRD/REM	n.a.
	1000°C, auf MgO	brüchig X XRD/REM	anhaftend X XRD/REM	n.a.	brüchig X XRD/REM	handhabbar 11% XRD/REM	n.a.	brüchig 30% XRD/REM	anhaftend, gewellt, 25% XRD/REM	n.a.
	900°C	n.a.	brüchig 5% XRD/REM	handhabbar 3% XRD/REM	n.a.	brüchig 5% XRD/REM	handhabbar 8% XRD/REM	n.a.	handhabbar 6% XRD	handhabbar 5% dicker XRD/REM
	900°C zwischen MgO auf MgO	n.a.	brüchig, gewellt, 16% XRD/REM	handhabbar 3% XRD/REM	n.a.	brüchig 3% XRD/REM	handhabbar 2% XRD/REM	n.a.	gewellt 6% XRD/REM	gewellt 4% XRD/REM
Sinterhaltezeit		2 h	4 h	6 h	2 h	4 h	6 h	2 h	4 h	6 h

Danksagung

Diese Doktorarbeit wurde im Rahmen meiner Promotion im Institut für Energie und Klimaforschung: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. In den letzten drei Jahren

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater PD Dr. Martin Bram, der mich während meiner Zeit am IEK-1 mit vielen konstruktiven Ratschlägen begleitet hat. Ich möchte mich auch besonders bei Prof. Alfred Ludwig bedanken, der die Anfertigung des Zweitgutachtens übernommen hat. Mein Dank gilt auch Prof. Cemal Esen, der den Vorsitz meiner Promotionskommission übernommen hat.

Dr. Martin Finsterbusch danke ich sehr herzlich für die intensive wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit und dass wir uns auch auf der persönlichen Ebene immer verstanden haben. Danke für meine freie Entfaltung und all die lustigen Momente, die ich nicht vermissen möchte. Erwähnenswert ist, dass er sich aktiv für die enge Kooperation mit dem Oak Ridge National Laboratory (ORNL) eingesetzt hat. An diesem Punkt möchte ich auch PhD Gabriel M. Veith danken, der am ORNL meinen Aufenthalt betreut, sich all meiner wissenschaftlichen als auch organisatorischen Probleme angenommen und darüber hinaus mich zu den weltbesten Spareribs bei sich zu Hause eingeladen hat.

Ich danke Dr. Sven Uhlenbruck für die gute Betreuung als Gruppenleiter und dass er sich mit Dr. Martin Finsterbusch unermüdlich (wie ein Duracell-Hase) für die Batteriegruppe eingesetzt hat sehr. Ebenfalls danke ich Prof. Olivier Guillon und Dr. H. P. Buchkremer für die vielen Konferenzen die ich besuchen durfte. Darüber hinaus danke ich sehr herzlich bei Dr. Marie Guin, Dr. Christian Dellen und Dr. Georg Teucher, mit denen ich angefangen habe zu promovieren und viele schöne Stunden am IEK-1 verbracht habe und mich auch darüber hinaus prächtig verstanden habe. Danke! Ein besonderer Dank gilt auch den

weiteren und ehemaligen Mitgliedern der Batteriegruppe, Anna Windmüller, Sahir Naqash, Dr. Chih-Long Tsai und Dr. Qianli Ma, Dr. Sandra Lobe, Dr. Eva-Maria Hammer, Dr. Hans-Gregor Gehrke, Thorsten Albrecht, Dr. Jürgen Dornseifer, Hao Zheng, Frank Vondalen, Dr. Frank Tietz, Michaela Andreas, Silke Pristat und Jochen Rippbahn für die fruchtbaren Diskussionen in den Gruppentreffen und all die Aktivitäten darüber hinaus, ohne die diese Arbeit nicht in ihrer Form entstanden wäre.

Diese Arbeit beruht auf vielen Experimenten, die erst durch den Beitrag vieler Menschen durchgeführt werden konnten. Volker Bader danke ich sehr für gefühlte tausende Stunden der Wärmebehandlung in den Öfen (über 1300 ohne Aufheizen und Abkühlen). Ich danke auch Marie Therese, Andrea Hilgers und Sigrid Schwarz-Lückge für die Dilatometrie, Partikelgrößenbestimmungen und BET Messungen. Dr. Falk Schulze-Küppers, Dr. Wendelin Deibert und Ralf Kauert danke ich für die Ratschläge und praktische Unterstützung mit Schlickern und dem Foliengießen. Mark Kappertz danke ich für die fröhlichen Stunden und Hilfe in der Metallographie. Danke an Ralf Steinert, der mit mir die Heipresse betreut und immer wieder repariert hat. Ein groer Dank gilt Dr. Ashfia Huq, Dr. Yoo-Jung Sohn und Dr. Enkhtsetseg Dashjavfür die Unterstützung bei der Auswertung von Neutronen- und XRD-Diffraktogrammen. Dem ZEA-3 danke ich sehr für die vielen Elementbestimmungen. Und ich danke am IEK-2 Juliane Nonemacher für die Nanoindentation. Dr. Egbert Wessel möchte ich mich sehr für die vielen REM-Untersuchungen und Aufnahmen danken. Ich danke Frau Dr. Doris Sebold für REM-Aufnahmen. Ich danke Gerd Mattonet, Fred Oeller, Tobias Offermann und Erhan Sucuoglu für die Unterstützung durch die Werkstatt.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen weiteren Mitarbeitern des Instituts für Energie und Klimaforschung, sowie des Forschungszentrum Jülichs die mich bei meiner Arbeit und darüber hinaus unterstützt haben und ich noch nicht im Einzelnen aufgezählt habe. Als Fazit hatte ich dank euch allen eine gute Zeit am IEK-1, danke!

Der größte Dank geht an meine Familie, meine Eltern Heidi und Uli, sowie meine Geschwister Dirk und Corinna und meiner Freundin Sonja. Ich weiß, dass ich bedingungslos auf euch zählen kann!

Band / Volume 412

Formation of Secondary Organic Aerosol from Photo-Oxidation of Benzene: a Chamber Study

S. H. Schmitt (2018), III, 250 pp

ISBN: 978-3-95806-305-1

Band / Volume 413

Mechanismen der chrombasierten Degradation von metallgestützten Festoxid-Brennstoffzellen

A. Beez (2018), VIII, 144 pp

ISBN: 978-3-95806-306-8

Band / Volume 414

Entwicklung eines Werkzeugs zur Modellierung der Nettoerosion im Hauptraum der Brennkammer eines Tokamaks und Studium der Plasma-Wand-Wechselwirkung an DEMO1

M. Beckers (2018), XIX, 150 pp

ISBN: 978-3-95806-307-5

Band / Volume 415

Fehlstellendotierung von Eisenoxid- und Bismutsulfid-Nanopartikeln

J. P. Mock (2018), v, 187 pp

ISBN: 978-3-95806-309-9

Band / Volume 416

Nanocrystalline Silicon Oxide in Silicon Heterojunction Solar Cells

A. Richter (2018), 166 pp

ISBN: 978-3-95806-310-5

Band / Volume 417

Gas-to-Particle Partitioning of Major Oxidation Products from Monoterpenes and Real Plant Emissions

G. Gkatzelis (2018), xii, 128 pp

ISBN: 978-3-95806-314-3

Band / Volume 418

The Dynamics of Electrons in Linear Plasma Devices and its Impact on Plasma Surface Interaction

M. Hubeny (2018), 141 pp

ISBN: 978-3-95806-316-7

Band / Volume 419

Tomographic reconstruction of gravity wave parameters from satellite-borne airglow observations

R. Song (2018), 136 pp

ISBN: 978-3-95806-317-4

Band / Volume 420

**Reduktion von Edelmetallen in der Wasserstoffelektrode
bei der Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse**

P. Paciok (2018), VII, 187 pp

ISBN: 978-3-95806-320-4

Band / Volume 421

**Mechanismen des Hochtemperaturrischwachstums
in einem ferritischen Stahl an Luft und in Wasserdampf**

T. Fischer (2018), VIII, 216 pp

ISBN: 978-3-95806-326-6

Band / Volume 422

**Selbstheilende plasmagespritzte $\text{Mn}_{1,0}\text{Co}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ -Schutzschichten
in Festoxidbrennstoffzellen**

N. Grünwald (2018), viii, 137 pp

ISBN: 978-3-95806-327-3

Band / Volume 423

**Sonochemical Synthesis of Silicon Hydride Polymers
and Silicon Nanoparticles from Liquid Silanes**

A. P. Cádiz Bedini (2018), viii, 129, XVIII pp

ISBN: 978-3-95806-329-7

Band / Volume 424

**Synthesis and Stability Assessment of Uranium Microparticles:
Providing Reference Materials for Nuclear Verification Purposes**

R. Middendorp (2018), X, 145 pp

ISBN: 978-3-95806-330-3

Band / Volume 425

**Herstellung und Charakterisierung von Lithiumlanthanzirkonat-
Funktionsschichten für Lithium-Festkörperbatterien**

T. Reppert (2018), vii, 187 pp

ISBN: 978-3-95806-331-0

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 425
ISBN 978-3-95806-331-0