

# Entwicklung und Charakterisierung von Dünnschicht-Akkumulatoren auf Basis von Festkörpermateriale

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
(Dr.-Ing.)  
der Technischen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Julian Schwenzel

Kiel, November 2003

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Aktueller Entwicklungsstand von Festkörperbatterien</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Theoretische Betrachtungen</b>	<b>10</b>
3.1	Batterieaufbau und Funktionsprinzipien . . . . .	10
3.2	Thermodynamische Grundlagen . . . . .	11
3.2.1	Erzeugung einer Galvanispannung . . . . .	11
3.2.2	Phasengrenze Elektrode und Elektrolyt im stromlosen Zustand . . .	13
3.2.3	Phasengrenze Elektrode und Elektrolyt unter Stromfluß . . . . .	18
3.3	Elektrodenreaktionen . . . . .	21
3.3.1	Verdrängungsreaktion . . . . .	21
3.3.2	Topochemische Reaktion . . . . .	21
3.4	Die elektrische Energie einer Batterie . . . . .	21
3.5	Die elektrische Leistung einer Batterie . . . . .	24
3.6	Chemischer Diffusionskoeffizient . . . . .	25
3.7	Die spezifische Energie und die spezifische Leistung . . . . .	28
3.8	Herstellung von dünnen Schichten . . . . .	29
3.8.1	Das Sputterverfahren (Kathodenzerstäubung) . . . . .	30
3.8.2	Die Elektronenstrahlverdampfung . . . . .	33
3.9	Die Impedanzanalyse . . . . .	35
3.10	Galvanostatische Methode . . . . .	41
3.11	Coulometrische Titration und GITT . . . . .	41
<b>4</b>	<b>System- und Stoffauswahl</b>	<b>46</b>
4.1	Festkörperelektrolyte als Lithiumionenleiter . . . . .	46

4.2	Die Elektroden . . . . .	47
4.2.1	Die Anode . . . . .	48
4.2.2	Die Kathoden . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Experimentelle Aspekte</b>	<b>55</b>
5.1	Herstellung von dünnen Schichten . . . . .	55
5.1.1	Die Sputteranlage . . . . .	55
5.1.2	Der Elektronenstrahlverdampfer . . . . .	56
5.1.3	Substratauswahl und Reinigung . . . . .	57
5.2	Probenpräparation . . . . .	58
5.2.1	Die Targetmaterialien für den Sputterprozeß . . . . .	58
5.2.2	Die Herstellung der Hochspannungskathoden . . . . .	58
5.3	Meßmethoden . . . . .	59
5.3.1	Schichtdickenbestimmung . . . . .	59
5.3.2	Röntgenographische Untersuchungen . . . . .	59
5.3.3	Impedanzmessung . . . . .	60
5.3.4	Galvanostatische Methode und GITT . . . . .	61
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Auswertung</b>	<b>65</b>
6.1	Festkörperelektrolyt . . . . .	65
6.2	Die Dünnschicht-Anode Aluminium . . . . .	71
6.3	Die Dünnschicht-Kathode $LiCoO_2$ . . . . .	75
6.4	Charakterisierung der Dünnschichtelektroden mit einem Festkörperelektrolyt	81
6.5	Dünnschichtbatterien mit Hochspannungskathoden . . . . .	89
6.6	Herstellung dünner Filme von $Li_2MMn_3O_8$ mit M= Co, Fe . . . . .	89
6.7	Charakterisierung von $Li_2MMn_3O_8$ M = Co, Fe Schichten in einem Festkörper- system . . . . .	95
6.7.1	Das Festkörpersystem mit $Li_2CoMn_3O_8$ als Kathode . . . . .	95
6.7.2	Das Festkörpersystem mit $Li_2FeMn_3O_8$ als Kathode . . . . .	101
<b>7</b>	<b>Diskussion</b>	<b>106</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>111</b>
<b>9</b>	<b>Ausblick</b>	<b>114</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Wiederaufladbare Batterien sind ein wichtiger Bestandteil von tragbaren und telekommunizierenden Geräten, die in der heutigen informationsreichen und mobilen Gesellschaft erforderlich sind.

Eine Batterie besteht aus mehreren elektrochemischen Zellen die seriell oder parallel geschaltet sind, um die erforderlichen Spannungen und Kapazitäten zu erzeugen. Jede einzelne Zelle besteht aus einem Elektrolyten, der den Ionentransport zwischen den Elektroden ermöglicht und jeweils einer positiven und negativen Elektrode. Wenn die beiden Elektroden extern elektrisch miteinander verbunden werden, findet gleichzeitig an den Elektroden eine chemische Reaktion statt. Dabei werden Elektronen frei und ermöglichen einen Stromtransport durch den angeschlossenen elektrischen Verbraucher. Die Menge an Energie, entweder ausgedrückt pro Gewicht (Wh/kg) oder pro Volumen (Wh/l), die eine Batterie abgeben kann, ist eine Funktion der Spannung und der Kapazität, die direkt mit den chemischen Vorgängen des Systems zusammenhängt.

Unter den verschiedenen Batterie-Technologien setzen sich die auf Lithiumionen basierenden Batteriesysteme mehr und mehr durch. Sie zeichnen sich besonders durch ihre maximal gewinnbare elektrische Energie und Leistung aus, da Lithiumionen eine geringe Masse pro Ladungsäquivalent und Lithiumverbindungen eine hohe freie Bildungsenthalpie besitzen. In der Abbildung 1.1 ist ein Vergleich der verschiedenen Batterietechnologien in Bezug auf die volumetrische und gravimetrische Energiedichte dargestellt.

Die wiederaufladbaren Lithiumbatteriesysteme lassen sich in zwei verschiedenen Gruppen einordnen, abhängig von der Art des Elektrolyten.

In der einen Gruppe ist der Elektrolyt eine Flüssigkeit. Dieser flüssige Elektrolyt besteht aus einem Leitsalz, das in einem organischen Lösungsmittel, zum Beispiel einer Ethylencarbonat-Diethylencarbonat-Mischung, gelöst wurde. Meistens wird diese Flüssigkeit von einer Glasfaser oder einer mikroporösen Membran, die als Separator dient, aufgesaugt. Ebenso wird der flüssige Elektrolyt in Polymeren in Form eines Gels verwendet, in denen er durch die Kapillarkräfte gehalten wird.

In der zweiten Gruppe besteht der Elektrolyt aus einem reinem Festkörper und wird deshalb auch als Festkörperbatterie bezeichnet. Festkörperelektrolyte sind feste Ionenleiter und

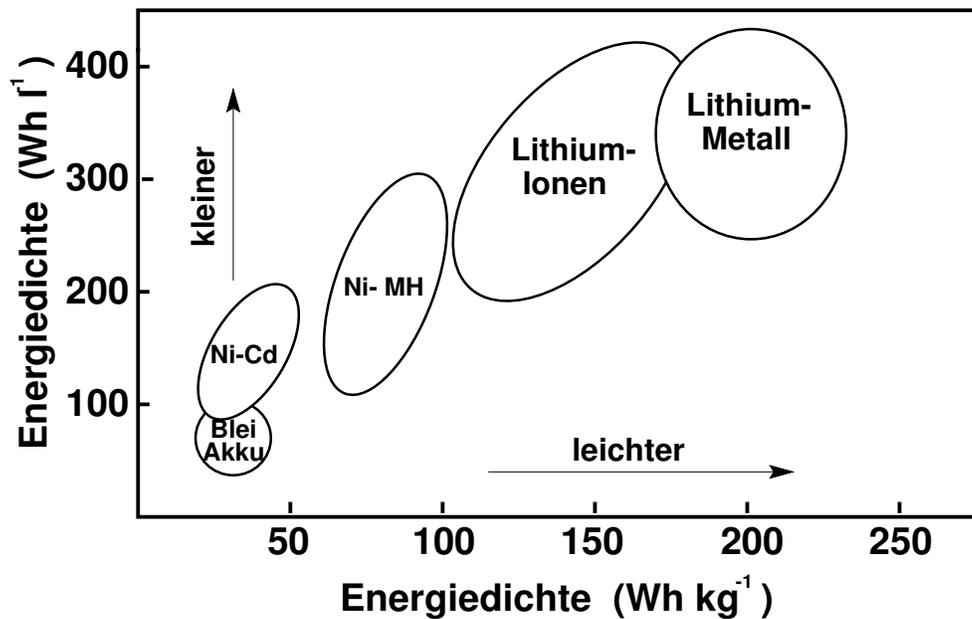


Abbildung 1.1: Vergleich verschiedener Batterietechnologien in volumetrischer und gravimetrische Energiedichte.

treten strukturell in sehr unterschiedlichen Formen auf. Als anorganische Werkstoffe liegen sie im Allgemeinen als Keramiken mit kristalliner oder amorpher Struktur vor. Gleichzeitig verhalten sich auch diese Materialien als feste Separatoren zwischen den anorganischen festen Elektrodenmaterialien. In diesen Keramiken ist die hohe Beweglichkeit der Ionen eine notwendige Voraussetzung für ihre Anwendung als Elektrolyte. Sie werden deshalb auch als Ionenleiter bezeichnet. Zumeist handelt es sich um multikomponentige Systeme, in denen die übrigen Atome neben den beweglichen Ionen nur sehr gering beweglich sein dürfen. Im Gegensatz zu Halbleitern zeichnen sich Festkörperelektrolyte durch eine geringe Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen aus. In festen Ionenleitern besitzen die elektronischen Ladungsträger eine geringere Beweglichkeit, so daß eine hohe Konzentration der Elektronen möglich ist. Eine höhere Konzentration bedeutet deshalb eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen, so daß Verunreinigungen oder Dotierungen keine kritische Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit verursachen.

Die Vorteile von Festkörperbatterien liegen in ihren langen Lagerungszeiten und ihrer langen Lebensdauer. Desweiteren zeigen Festkörperbatterien eine hohe Anzahl von Lade- und Entladezyklen und weisen eine große Temperaturstabilität auf. Dadurch, daß in diesen Systemen keine Flüssigkeit mehr vorhanden ist, können diese nicht auslaufen. Fast alle oxidischen Festkörperelektrolyte bestehen aufgrund ihrer hohen Gibbsschen Bindungsenergien aus schwer entflammaren Materialien. Folglich weisen dadurch diese Systeme eine sehr hohe Sicherheit auf. Wenn die verwendeten Elektroden ebenfalls ungiftig sind, bestehen keine Bedenken in ihrer Umweltverträglichkeit.

Zahlreiche technische Anwendungen erfordern wiederaufladbare Batterien mit einer hohen Energiedichte und gleichzeitiger Miniaturisierung. Festkörperbatterien bilden eine gute Vor-

aussetzung, diesen Ansprüchen gerecht zu werden. Sie können direkt in elektronische Schaltkreise integriert werden und ermöglichen einen extrem kompakten Bau mit hohen Energiedichten, da inaktives Material, wie z.B. der Verzicht auf ein Separator, auf ein Minimum reduziert werden kann. Zusätzlich können Multischichten, d.h. übereinander gestapelte Schichten, realisiert werden. Dies ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

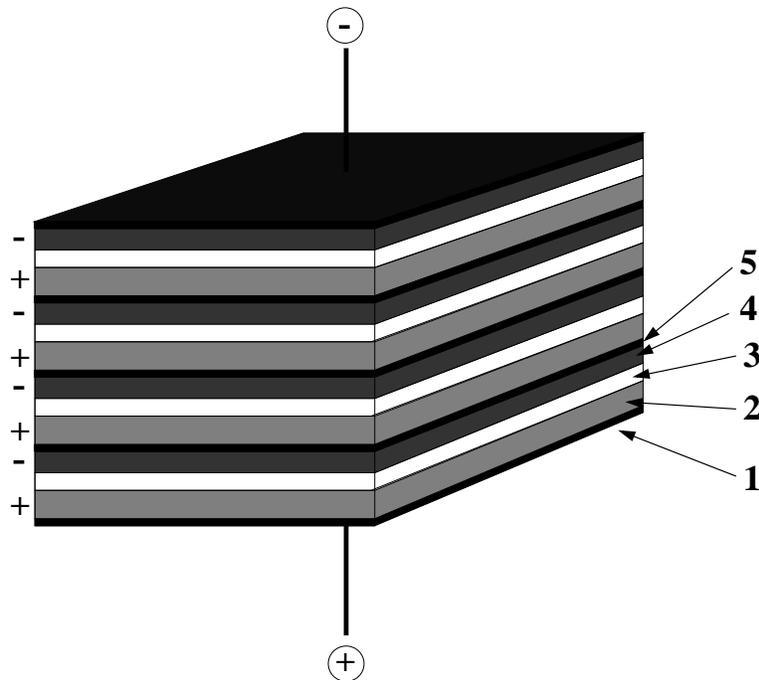


Abbildung 1.2: Die Abbildung zeigt eine schematische Zeichnung eines Multischichtsystems. 1) Stromableiter, 2) positive Elektrode, 3) Festkörperelektrolyt, 4) negative Elektrode, 5) Bipolare Schicht

Beispiele für die Anwendung solcher Systeme sind in der Energieversorgung in autonomen mikroelektronischen Systemen zu sehen, in der leistungsfähige kompakte wiederaufladbare Batterien mit möglichst geringen Abmessungen gefordert sind. Als Beispiele sind Smart Cards, mikroelektronische Datenspeicher mit Puffer, mobile Telekommunikation, medizinische Implantate, autonome Sensoren und die Kombination mit Solarzellen zu sehen.

Verglichen mit den flüssigen Systemen zeigen Festkörperelektrolyte aber eine geringere ionische Leitfähigkeit auf, so daß die Herstellung von dünnen Schichten unerlässlich bleibt. Dadurch wird das Verhältnis von Schichtdicke zur Fläche verkleinert und damit deren innerer Elektrolytwiderstand. Bei Dünnschichtsystemen verkleinert sich zusätzlich die Diffusionslänge der Lithiumionen in den Elektroden, so daß hohe Leistungsdichten erreichbar werden. Die Leistungsdichte hängt von der Kinetik der Elektrodenreaktionen sowie von dem Durchsatz der Ionen im Elektrolyten ab. Eine hohe Leistung kann durch einen großen Strom, aber auch durch eine hohe Arbeitsspannung des Batteriesystems erreicht werden. Da Festkörperelektrolyte eine große elektrochemische Stabilität aufzeigen, erlaubt dies den Einsatz von neuen Elektrodenmaterialien, die zu einer erhöhten Energiedichte führen. Von kritischer Bedeutung in diesen Systemen sind die Redoxprozesse sowie die Ladungstransport-

widerstände an den Phasengrenzen zwischen dem Elektrolyten und den Elektroden. Diese Vorgänge sind oft stark gehemmt und bedeuten eine Einbuße in der Zellspannung und häufig eine Reduzierung des elektrischen Stromes.

In dieser Arbeit soll ein Festkörperdünnschichtsystem realisiert werden, das eine höhere Arbeitsspannung als die bisher entwickelten Dünnschichtsysteme aufzeigt. Zur Herstellung der dünnen Schichten wurde die physikalische Gasphasenabscheidung eingesetzt, da diese Technik gute Kontaktierungen zwischen den verschiedenen dünnen Filmen verspricht. Im zweiten Kapitel wird zunächst ein Überblick über den derzeitigen Stand der Technik der Dünnschichtzellen gegeben. Sowohl für ein besseres Verständnis der Vorgänge in einem Festkörperbatteriesystem, als auch für einen Einblick in die für die Entwicklung von Dünnschichtsystemen notwendigen Kriterien werden im dritten Kapitel die thermodynamischen Grundlagen insofern dargestellt, wie sie für diese Arbeit von Bedeutung sind. Im vierten Kapitel werden die verwendeten Materialien und deren Eigenschaften in Bezug auf den Einsatz in wiederaufladbaren Dünnschichtbatterien vorgestellt. Nachdem im fünften Kapitel die Herstellung und Präparation der verwendeten Materialien sowie die verwendeten Meßmethoden beschrieben werden, werden im sechsten Kapitel die Ergebnisse aufgezeigt und ausgewertet. Das siebte Kapitel enthält die Diskussion der Ergebnisse. Mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick schließt die Arbeit ab.

# Kapitel 2

## Aktueller Entwicklungsstand von Festkörperbatterien

Ein Schwerpunkt in der Entwicklung von Festkörpersystemen ist die Untersuchung von geeigneten Festkörperelektrolyten. Ein Überblick über diese Entwicklung und die damit zusammenhängenden grundlegenden Überlegungen sind in [1] und [2] dargestellt. Einige Beispiele für Lithium-Ionenleiter sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

Festkörperelektrolyte weisen verglichen mit kommerziellen flüssigen Systemen eine geringere Ionenleitfähigkeit auf. Durch die Herstellung von dünnen Filmen verringert sich das Verhältnis von der Schichtdicke zur Fläche. Dadurch wird der interne Widerstand des Festkörperelektrolyten auf ein Minimum reduziert. Einen weiteren Überblick über Lithiumionen leitende Dünnschichtelektrolyte ist in [3] dargestellt.

Wiederaufladbare Festkörper-Dünnschichtbatterien mit reinem Lithium als Anode und mit  $TiS_2$  als Kathode wurde 1983 von Kanehoni untersucht. Als Festkörperelektrolyt kam hier gesputtertes amorphes Lithiumphosphorsilikat  $Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4$  zum Einsatz, das eine ionische Leitfähigkeit von  $5 \cdot 10^{-6} Scm^{-1}$  bei  $25^\circ C$  besitzt. Die Kathode  $TiS_2$  besitzt eine

Li-Ionen Elektrolyt	$\sigma_{Li^+}$ bei $25^\circ C$ [ $Scm^{-1}$ ]	$E_a$ [ $eV$ ]	Referenz
$Li_7SiPO_8$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	0,52	[4]
$0.01Li_3PO_4 - 0.63Li_2S - 0.36SiS_2$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,3	[5]
$Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$	$7 \cdot 10^{-4}$	0,35	[6]
$Li_{0,34}La_{0,51}TiO_{2,94}$	(bulk) $10^{-3}$	0,4	[7]
	(Grain-b.) $7,5 \cdot 10^{-5}$	0,42	[8]
$Li_9AlSiO_8$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	0,55	[9]

Abbildung 2.1: Die Tabelle zeigt einige Lithiumionen leitende Festkörperelektrolyte mit ihrer Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li^+}$  und der Aktivierungsenergie  $E_a$ .

Schichtstruktur, in die Lithium reversibel interkaliert werden kann. Dieses System hat im geladenen Zustand eine Spannung von 2,5 V und eine dieser Zellen konnte bis zu 2000 mal mit einer Stromdichte von  $16 \mu\text{Acm}^{-2}$  zyklisiert werden [10]. Eine hohe Zyklisierungszahl mit den gleichen Elektroden konnte Akridge mit dem glasartigen Festkörperelektrolyten  $6\text{LiI} - 4\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$  erreichen. Mit einer ionischen Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$  konnte dieses System bis zu 10000 Zyklen in einem Spannungsbereich von 1,4 V - 2,8 V und einer Stromdichte von  $100 \mu\text{Acm}^{-2}$  erreichen. Hier diente eine LiI-Schicht zwischen reinem Lithium und dem Elektrolyt als Schutzschicht gegen die Bildung von Passivierungsschichten. LiI ist ein Lithiumionenleiter mit einer geringeren Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-7} \text{Scm}^{-1}$  [11]. Jedoch ist die Herstellung der Zellen dadurch erschwert und reduziert zusätzlich die Auswahl der Kathoden, da LiI Schichten ein Stabilitätsfenster nur bis ca. 2,8 V aufzeigen. Einen weiteren Überblick zu wiederaufladbare Lithiumionen Dünnschichtbatterien gibt [12].

Bates et al. zeigten für gesputtertes amorphes Lithiumphosphoroxynitrid (Lipon) eine Lithiumionenleitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$  und eine Stabilität bis zu 5,5 V gegen Lithium. Durch den Einsatz von  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  als Kathode und reines Lithium als Anode konnte hier eine höhere Spannung zwischen 3 V und 4,2 V und damit eine vergrößerte Energiedichte erreicht werden [13][14].

Die Verwendung von reinem Lithium-Metall als Anode erfordert spezielle Aufdampftechniken unter Vakuum. Aufgrund der hohen Reaktivität ist die Herstellung von dünnen Lithiumschichten aufwendiger als die anderer metallischer Schichten, die eine geringere Luftsensibilität aufweisen. Zusätzlich erschwert der niedrige Schmelzpunkt von  $180,5^\circ\text{C}$  von Lithium die Intergration solcher Dünnschichtbatterien in elektronischen Schaltkreisen, da in diesen Herstellungsprozessen Temperaturen von über  $200^\circ\text{C}$  auftreten können. Hier bietet sich eine in-situ-Präparation an, in der die entladene Kathode, Elektrolyt und Ableitelektroden zu einem System ohne Anode zunächst zusammengebaut werden. Während des ersten Ladevorgangs scheidet man eine äußerst reine Lithiumanode an der sie kontaktierenden Ableitelektrode ab [15]. Eine ähnliche Möglichkeit ist der Austausch der Lithiumanode durch andere geeignete Anoden mit vorzugsweise metallisch- und halbleitenden Eigenschaften und hoher Lithiumaktivität. Sie sollten möglichst ein konstantes und stark negatives Potential gegenüber der Kathode aufweisen. Diese Anoden werden im nicht lithiierten Zustand hergestellt. Erst während des ersten Ladevorgangs bildet sich eine Lithiumverbindung. Mehrere potentielle Anodenmaterialien wie Si, Sb, Bi, Sn,  $\text{SnO}$ ,  $\text{Sn}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$  wurden untersucht, aber nur einige wurden in Dünnschicht-Festkörperbatterien eingesetzt. In Tabelle 2.2 ist eine Auswahl von untersuchten Dünnschicht-Batteriesystemen zusammengefaßt.

Weitere Dünnschichtsysteme sind in [16] in chronologischer Reihenfolge aufgelistet. Alle diese Systeme arbeiten in einem Spannungsbereich zwischen 1 V bis max. 4,2 V, abhängig davon, welche Elektroden eingesetzt wurden.

Manche Lithiumionen leitende Festkörperelektrolyte zeigen eine sehr hohe elektrochemische Stabilität, so daß die Möglichkeit besteht, mit diesen Elektrolyten wiederaufladbare Batterien mit hohen Arbeitsspannungen zu konzipieren und dadurch die Energie- und Leistungsdichten noch mehr zu erhöhen. Dies kann durch das Einsetzen von Kathodenmate-

System	Arbeitsspannung	Referenz
Li/ $Li_2O$ / $V_2O_5$ / $SiO_2$ / $MnO_x$	1 V - 3 V	[17]
Li/Lipon/ $TiS_2$	1,8 V - 2,45 V	[18]
Li/Lipon/ $V_2O_5$	1,5 V - 3,56 V	[19]
Li/Lipon/ $Li_xMn_2O_4$	2,5 V - 4,2 V	[14]
Li/Lipon/ $LiCoO_2$	3 V - 4,2 V	[13]
Cu/Lipon/ $LiCoO_2$	3 V - 4,2 V	[15]
SiTON/Lipon/ $LiCoO_2$	2,7 V - 4,1 V	[20]
SiV/LiSiPON/ $LiCoO_2$	2 V - 3,9 V	[21]

Abbildung 2.2: Die Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der bisher untersuchten wiederaufladbaren Dünnschichtbatteriesysteme und ihren Spannungsbereichen.

rialien mit einer hohen freien Reaktionsenthalpie erreicht werden. Dafür sollen nun solche Hochspannungskathoden, die eine Spannung von bis zu ca. 5 V gegen Lithium besitzen, hergestellt und als dünne Schicht abgeschieden werden. Zusammen in einem Verbund mit einem festen Elektrolyten und einer Anode werden dann diese Festkörpersysteme elektrochemisch charakterisiert.

# Kapitel 3

## Theoretische Betrachtungen

Gegenstand dieser Arbeit ist die Entwicklung und Charakterisierung von Festkörperdünn-schicht-Batterien, die eine höhere Arbeitsspannung als die bisherigen Systeme aufzeigen sol-len. Sowohl für ein besseres Verständnis der Vorgänge in einem Festkörperbatterie-System, als auch für einen Einblick in die für die Entwicklung von Dünnschichtsystemen notwen-digen Kriterien ist es von entscheidender Wichtigkeit, die theoretischen Grundlagen zu be-trachten. In diesem Kapitel werden die thermodynamischen Grundlagen insoweit dargestellt, wie sie für diese Arbeit von Bedeutung sind. Zusätzlich wird der theoretische Hintergrund der Meßmethoden und der Dünnschichttechnik behandelt.

### 3.1 Batterieaufbau und Funktionsprinzipien

Batterien wandeln chemische Energie, die in ihren aktiven Materialien enthalten ist, direkt in elektrische Energie um. Dies wird durch eine elektrochemische Redox-Reaktion an den Elektroden erzeugt. Diese Art von Reaktion beinhaltet einen Transport von Elektronen durch einen äußeren elektrischen Stromkreis und von Ionen durch den inneren Stromkreis, d.h. durch die Elektroden und den Elektrolyten, von einem Material zu einem anderen. Batterien bestehen aus einem Ableiter, einer negativen Elektrode, einem Elektrolyten, einer positiven Elektrode und einem zweiten Ableiter. Beide Ableitelektroden sind reine elektronische Lei-ter und blockieren jede Art von Ionenwanderung aus den Elektroden. Der Elektrolyt ist ein reiner Ionenleiter. Er wirkt für elektronische Ladungsträger (Elektronen, Löcher) isolierend. Die Elektroden bestehen aus Materialien, die eine schnelle und selektive Umsetzung der Io-nenströme in Elektronenströme durchführen. Sie werden daher als gemischtleitend bezeich-net. In der Abbildung 3.1 ist schematisch der Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle dargestellt.

Beim Entladevorgang findet an der Anode eine Oxidation und an der Kathode eine Redukti-on statt. Im belasteten Zustand, d.h. unter Stromfluß wird die Anode zur negativen Elektrode und die Kathode zur positiven Elektrode. Beim Wiederaufladen kehrt sich der Strom um, die Anode wird zur positiven Elektrode und die Kathode zur negativen. Bei einem offenen äußeren Stromkreis setzen sich die Elektrolyt-Elektrode Phasengrenze und die Elektrode-Ableitelektrode Phasengrenze ins thermodynamische Gleichgewicht. An den Ableitelektro-

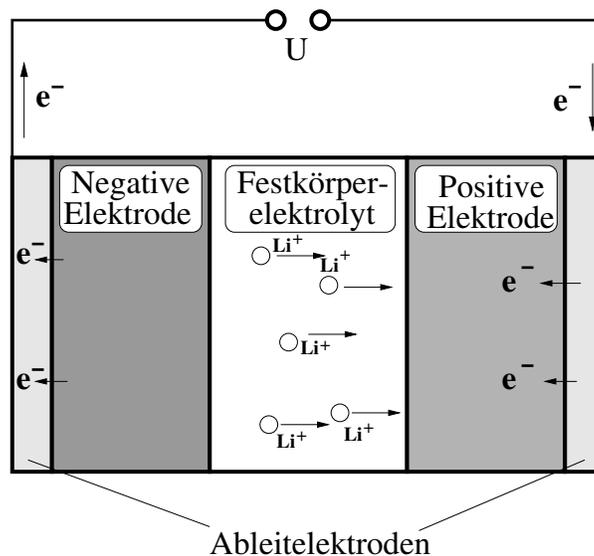


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle. Lithiumionen wandern innerhalb des Elektrolyten von der einen Elektrode zur anderen, während die Elektronen über einen äußeren Stromkreis in umgekehrter Richtung geführt werden.

den kann nun eine Ruhespannung abgegriffen werden. Sie wird auch als elektromotorische Kraft bezeichnet.

## 3.2 Thermodynamische Grundlagen

### 3.2.1 Erzeugung einer Galvanispannung

Beim Kontakt zweier Phasen werden solange Teilchen ausgetauscht, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht an den Phasengrenzen ausgebildet hat.

Unter isothermen und isobaren Bedingungen gleichen sich alle elektrochemischen Potentiale  $\eta_i$  für alle beweglichen Teilchen  $i$  in den zwei Phasen an.

$$\eta_i(\text{Phase 1}) = \eta_i(\text{Phase 2}) \quad (3.1)$$

Im Falle eines Elektrolyten ist die Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband sehr hoch, da die Konzentration der Elektronen sehr gering ist. Aber dennoch steht ein kleiner Betrag von Elektronen zum Ausgleich an der Phasengrenze zur Verfügung. Das elektrochemische Potential setzt sich aus dem chemischen Potential  $\mu_i$  und einem elektrischen Potential  $\varphi_i$  zusammen und bestimmt die gesamte Energie der Teilchensorte  $i$ .

$$\eta_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (3.2)$$

F Faradaykonstante  
z Ladungszahl

Die elektrochemischen Potentiale der verschiedenen Teilchensorten  $i$  von jeder Phase stehen untereinander durch die Duhem-Margules Bedingung (3.3) in Verbindung.

$$\sum N_i \cdot d\eta_i = 0 \quad (3.3)$$

$N_i$  Molzahl der Teilchen  $i$   
 $\eta_i$  Elektrochemisches Potential  
 der Teilchensorte  $i$

Das bedeutet, eine Änderung des elektrochemischen Potentials von einer Teilchensorte hat einen Einfluß auf das elektrochemische Potential aller anderen Ladungsträger. Um eine lange Lebensdauer und keine Seitenreaktionen an den Phasengrenzen zu erreichen, müssen alle anderen Komponenten ausgenommen der elektroaktiven Komponenten unbeweglich bleiben. Somit werden nur zwei Arten von Ladungsträgern berücksichtigt: die beweglichen Ionen und die Elektronen (Löcher).

Die Gleichung 3.2 in 3.1 eingesetzt ergibt

$$\mu_i(\text{Phase1}) + z_i F \varphi(\text{Phase1}) = \mu_i(\text{Phase2}) + z_i F \varphi(\text{Phase2}) \quad (3.4)$$

Das chemische Potential ist aktivitäts- und temperaturabhängig und wird auf einen Standardzustand  $\mu_i^0$  bezogen.

Dies wird definiert durch

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$R$  allgemeine Gaskonstante  
 $a_i$  Aktivität der Teilchen  $i$   
 $T$  absolute Temperatur

Damit läßt sich die Galvanispannung als Differenz ihrer elektrischen Potentiale angeben.

$$\mu_i^0 + RT \ln a_i(\text{Phase1}) + z_i F \varphi = \mu_i^0 + RT \ln a_i(\text{Phase2}) + z_i F \varphi \quad (3.5)$$

$$\Rightarrow \Delta\varphi = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i(\text{Phase1})}{a_i(\text{Phase2})} \quad (3.6)$$

Die Galvanispannung bezieht das elektrische Potential einer Spezies  $i$  im Inneren der einen Phase auf dasjenige im Inneren der Nachbarphase. Es läßt sich als Potentialsprung an der Phasengrenze verstehen.

### 3.2.2 Phasengrenze Elektrode und Elektrolyt im stromlosen Zustand

Die Elektroden bestehen aus Materialien, die eine Umsetzung der Ionenströme in Elektronenströme durchführen. Sie besitzen im allgemeinen eine gemischt ionische und elektronische Leitfähigkeit und werden als gemischtleitend bezeichnet. Die rein elektronisch leitenden Ableitungen versorgen die Elektroden mit Elektronen, um die Ladungen von den aus dem Elektrolyt kommenden Ionen auszugleichen bzw. zu kompensieren. Im Elektrolyten besitzen die elektroaktiven Ionen eine hohe Beweglichkeit. Durch die unterschiedliche Aktivität der Elektroden zeigen die elektroaktiven Ionen im Elektrolyten eine Tendenz, sich von der Elektrode mit hoher Aktivität zur Elektrode mit niedriger Aktivität zu bewegen. Die Verschiebung der Ionen wird beendet, wenn sich ein elektrisches Feld aufgebaut hat, welches in die entgegengesetzte Richtung gerichtet ist.

$$\nabla\varphi = -\frac{1}{z_i q} \nabla\mu_i \quad (3.7)$$

$\varphi$	Elektrisches Potential
$\mu_i$	Chemisches Potential des neutralen Teilchens
$z_i$	Ladungszahl
$q$	Elementarladung

In einem Festkörperelektrolyt ist das chemische Potential der beweglichen Ionen, aufgrund der hohen ionischen Fehlordnung und dadurch resultierenden ionischen Leitfähigkeit konstant. Es gibt keinen elektrischen Potentialabfall innerhalb des Festkörperelektrolyten. Da die Elektroden eine hohe elektronische Leitfähigkeit besitzen bildet sich auch innerhalb der Elektroden kein elektrisches Feld aus. Ein elektrisches Potentialgefälle existiert nur an den Phasengrenzen zwischen Elektrode und Elektrolyt.

Einen schematischen Verlauf des elektrischen Potentials und des elektrischen Feldes zeigt Abbildung 3.2 [22].

Die Gleichgewichtseinstellung der Ionen und Elektronen an der Phasengrenze verläuft nach dem gleichen Prinzip wie es von den Halbleiterübergängen bekannt ist. Im Gegensatz zu Halbleiterübergängen sind hier allerdings noch zusätzlich die Ionen beteiligt. Durch die unterschiedlichen Konzentrationen der beteiligten beweglichen Ladungsträger in den zwei Phasen bildet sich ein Diffusionsstrom aus. In der entstehenden Doppelschicht wird ein elektrisches Feld aufgebaut, das den weiteren Zustrom von Ladungsträgern verhindert.

In diesem Zustand kompensiert der Leitungsstrom  $\vec{j}_E$  im Doppelschichtfeld den Diffusionsstrom  $\vec{j}_D$  im Konzentrationsgefälle der Teilchen  $i$ .

$$\vec{j}_{D,i} + \vec{j}_{E,i} = 0 \quad (3.8)$$

wobei für den Diffusionsstrom  $\vec{j}_{D,i}$  gilt:

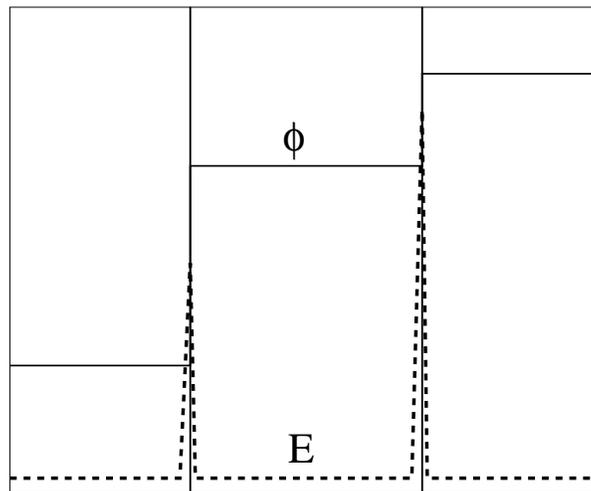


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Verteilung des elektrostatischen Potentials  $\Phi$  und des elektrischen Feldes  $E$  in einer galvanischen Zelle. Innerhalb der Elektroden und des Elektrolyten existiert kein elektrisches Feld. Ein elektrisches Potentialgefälle existiert nur an den Phasengrenzen zwischen Elektrode und Elektrolyt [22].

$$\vec{j}_{D,i} = -\frac{c_i D_i}{kT} \nabla \mu_i = -\frac{\sigma_i}{z_i^2 q^2} \nabla \mu_i \quad (3.9)$$

- $c_i$  Konzentration der Teilchensorte  $i$
- $D_i$  Diffusionskoeffizient der Teilchensorte  $i$
- $\sigma_i$  Leitfähigkeit der Teilchensorte  $i$
- $q$  Elementarladung
- $z_i$  Ladungszahl

und für den Leitungsstrom  $\vec{j}_{E,i}$ :

$$\vec{j}_{E,i} = -\frac{\sigma_i}{z_i q} \nabla \varphi \quad (3.10)$$

somit gilt:

$$-\frac{\sigma_i}{z_i^2 q^2} \nabla \mu_i - \frac{\sigma_i}{z_i q} \nabla \varphi = 0 \quad (3.11)$$

Der Gradient vom elektrischen Potential hängt nur vom chemischen Potentialgradienten ab. In Anbetracht der großen Konzentrationsunterschiede der Ionen und Elektronen im Elektrolyt und in den Elektroden entsteht ein großer elektrostatischer Potentialabfall innerhalb der Raumladungszone. Durch Umformung von Gleichung 3.11 folgt

$$-\frac{\sigma_i}{z_i q} \left( \frac{1}{z_i q} \nabla \mu_i + \nabla \varphi \right) = 0 \quad (3.12)$$

Für die Ionen gilt

$$-\frac{\sigma_{Ion^{+z}}}{z_{Ion} q} \left( \frac{1}{z_{Ion} q} \nabla \mu_{Ion^{+z}} + \nabla \varphi \right) = 0 \quad (3.13)$$

mit Gleichung (3.2) ergibt sich

$$-\frac{\sigma_{Ion^{+z}}}{z_{Ion} q} \cdot \nabla \eta_{Ion^{+z}} = 0 \quad (3.14)$$

dabei ist  $\sigma_{Ion^{+z}}$  die Leitfähigkeit der Ionen  $Ion^{+z}$

Da der Festkörperelektrolyt eine endliche Teilleitfähigkeit  $\sigma_{Ion^{+z}}$  besitzt, kann nur das elektrochemische Potential über den ganzen Elektrolyten hinweg konstant bleiben. Aus Gleichung 3.14 folgt

$$\nabla \eta_{Ion^{+z}} = 0 \quad (3.15)$$

Im Gleichgewicht haben sich die elektrochemischen Potentiale der Ionen im Elektrolyten und in den Elektroden ausgeglichen. Das Gleiche gilt auch für das elektrochemische Potential der Elektronen an der Phasengrenze. Da aber der Festkörperelektrolyt eine schlechte elektronische Leitfähigkeit besitzt, kann sich innerhalb des Elektrolyten das elektrochemische Potential der Elektronen nicht ausgleichen.

Durch das Ionisationsgleichgewicht

$$\mu_{Ion^x} = \eta_{Ion^{+z}} + z\eta_{e^-} \quad (3.16)$$

$Ion^x$ : elektroaktives Teilchen im ungeladenen atomaren Zustand

ergibt sich das gleiche elektrochemische Potential für die neutralen elektroaktiven Komponenten auf beiden Seiten der Phasengrenzen innerhalb der Raumladungszone. Da es sich hier um ungeladene Teilchen handelt, ist das elektrochemische Potential dem chemischen Potential identisch. Innerhalb des Elektrolyten bleiben das chemische Potential der Ionen  $\mu_{Ion^{+z}}$  und das elektrische Potential  $\varphi$  konstant. Hingegen variiert das chemische Potential der neutralen elektroaktiven Teilchen  $\mu_{Ion}$  und der Elektronen  $\mu_{e^-}$  innerhalb des Festkörperelektrolyten monoton in Richtung der gegenüberliegenden Elektrode.

Ein schematischer Verlauf der elektrostatischen, chemischen und elektrochemischen Potentiale innerhalb einer im Gleichgewicht befindlichen Zelle ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

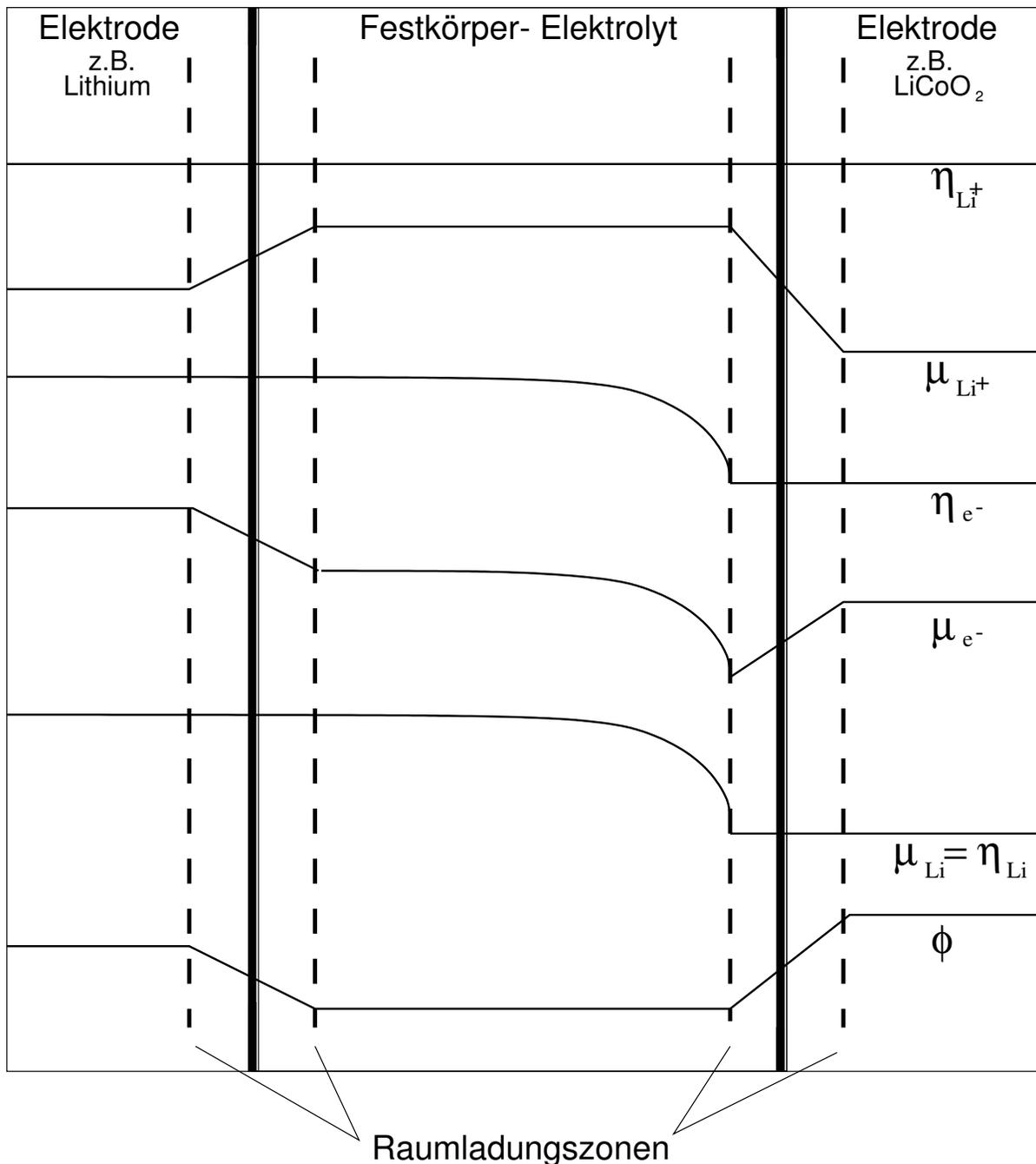


Abbildung 3.3: Schematischer Verlauf der elektrochemischen Potentiale  $\eta_i$ , chemischen Potentiale  $\mu_i$  und des elektrischen Potentials  $\varphi$  innerhalb einer sich in Ruhe befindlichen galvanischen Zelle.

Als Beispiel ist hier der Verlauf für ein Lithium-System dargestellt. Die Anode ist Lithium und die Kathode ist  $LiCoO_2$  mit einer geringeren Lithiumaktivität als die Anode. Die Bereiche um die Phasengrenze (gekennzeichnet durch die gestrichelten Linien) sind die Raumladungszonen, innerhalb der sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ausgebildet hat.

Die Größe der Raumladungszone hängt von der Anzahl der Ladungsträgern ab. Dies wird näherungsweise durch die Debye Formel beschrieben.

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{q^2 c}} \quad (3.17)$$

- $\epsilon$  Dielektrische Konstante
- $\epsilon_0$  Permittivitäts-Konstante im Vakuum
- T absolute Temperatur
- k Boltzmann Konstante
- c Ladungsträgerkonzentration
- q Elementarladung

Die Dicke der Raumladungszone liegt im Bereich von ca. 0.1 nm für Festkörperelektrolyte und Elektroden.

In einem Halbleiterübergang und einem Ionen leitenden Elektrolyt-Elektrodenübergang bildet sich ein elektrisches Feld aufgrund der thermodynamischen Gleichgewichtseinstellung der Ladungsträger. Eine externe Spannung kann aber nur an einem Ionenübergang abgegriffen werden. Durch den Festkörperelektrolyten wird ein chemischer Potentialgradient der Elektronen zwischen den zwei Grenzflächen aufgebaut, während das elektrochemische Potential keine Unterschiede aufzeigt. Der Festkörperelektrolyt wirkt blockierend für die Elektronen und verhindert dadurch eine Gleichgewichtseinstellung der zwei Elektroden.

### 3.2.3 Phasengrenze Elektrode und Elektrolyt unter Stromfluß

Durch einen elektrischen Strom verändert sich der elektrische Potentialabfall  $\nabla\varphi$  an der Grenzfläche. Der Diffusionsstrom wird nicht mehr nur durch einen Leitungsstrom im elektrischen Feld kompensiert. Die Gleichung 3.8 verliert ihre Gültigkeit, da nun ein Netto-Strom der Teilchen  $i$  an der Phasengrenze existiert. Bei einem Entladevorgang erniedrigt sich der elektrische Potentialabfall an der Kathode. Daraus ergibt sich eine Verringerung des elektrischen Feldes und Ionen können aus dem Elektrolyten in die Kathode diffundieren. Gleichzeitig diffundieren an der Phasengrenze Elektronen in die entgegengesetzte Richtung. Die Ionen werden dadurch neutralisiert und scheiden sich an der Phasengrenze ab. Anschließend wandern die neutralen Teilchen aufgrund chemischer Diffusionsprozesse in die Kathode.

Das chemische Potential der neutralen Teilchen ( $\mu_A = \eta_A$ ) ist unter Stromfluß über die Phasengrenze hinweg konstant. Es existiert hier kein Potentialgradient.

Für den fließenden Netto-Strom der Teilchen  $i$  gilt:

$$\vec{j}_i = j_{D,i} + j_{E,i} \quad (3.18)$$

$$\Rightarrow \vec{j}_i = -\frac{\sigma_i}{z_i^2 q^2} \nabla\mu_i - \frac{\sigma_i}{z_i q} \nabla\varphi \quad (3.19)$$

$$\text{mit } \sigma_i = \frac{c_i \cdot D_i \cdot z_i^2 q^2}{k \cdot T}$$

$$\Rightarrow \vec{j}_i = -\frac{c_i \cdot D_i}{kT} (\nabla\mu_i - z_i q \nabla\varphi) \quad (3.20)$$

Es ist aus Gleichung 3.20 zu erkennen, daß der erniedrigte elektrische Potentialabfall  $\nabla\varphi$  aufgrund der unterschiedlichen Diffusion der zwei Teilchensorten, einen unterschiedlichen Strom für die Ionen und Elektronen erzeugt. Dieser Unterschied führt zu einer Ladungsverschiebung und damit zu einer reduzierten Abnahme des elektrischen Potentialabfalls. Die schneller diffundierenden Teilchen werden gestoppt, während die langsameren Teilchen trotz reduzierter Abnahme des elektrischen Potentialabfalls einen Reststrom bilden. Wenn dann ein Gleichgewicht erreicht ist, können nur noch die Ionen über die Grenzfläche wandern. Der durch den kleinen Konzentrationsgradient erzeugte Elektronenstrom wird durch den Strom vom reduzierten elektrischen Feld kompensiert.

Durch die schlechte elektronische Leitfähigkeit des Elektrolyten wandern die Elektronen nicht durch den Elektrolyten. Es werden nur Ionen aus dem Elektrolyten an die Phasengrenze abgegeben und von der Elektrode absorbiert. Ist die Absorption in den Elektroden bei einem gegebenen Strom nicht schnell genug, muß die Abnahme des elektrischen Feldes vergrößert werden. Dies wird auch als ein Teil der Polarisation in der galvanischen Zelle bezeichnet und verhindert einen elektrischen Strom durch die Zelle [22].

Damit die Ionen durch den Elektrolyten wandern können, ist ein kleiner elektrischer Potentialgradient innerhalb des Elektrolyten notwendig. Dieser Gradient sollte verglichen mit dem an der Phasengrenze sehr klein sein. Dieser Spannungsabfall wird als IR-Drop bezeichnet.

Die gleiche Situation findet auch an der Anodenseite statt. Hier nimmt der elektrische Potentialabfall nicht ab, sondern er nimmt zu, um die Ionen von der Anode in den Elektrolyten und Elektronen vom Elektrolyt zur Anode zu transportieren.

In Abbildung 3.4 ist ein schematischer Verlauf der elektrischen, elektrochemischen und chemischen Potential einer unter Strom befindlichen galvanischen Zelle beim Entladen abgebildet. Auf der rechten Seite befindet sich die Kathode und auf der linken Seite die Anode für ein Lithium-System.

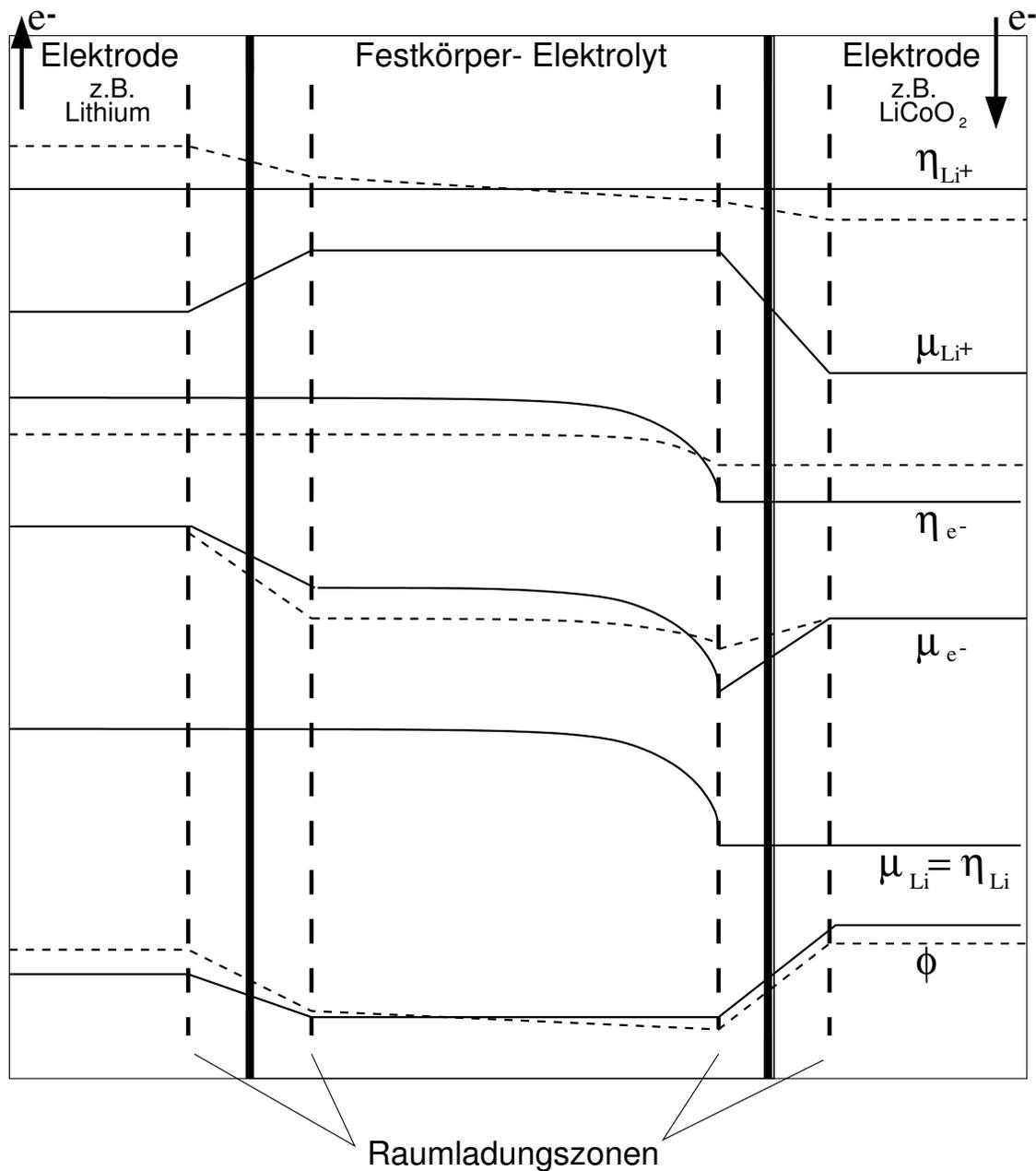


Abbildung 3.4: Schematischer Verlauf der elektrochemischen Potentiale  $\eta_i$ , chemischen Potentiale  $\mu_i$  und dem elektrischen Potentials  $\phi$  innerhalb einer im geschlossenen Stromkreis befindlichen galvanischen Zelle.

Als Beispiel ist hier der Verlauf für ein Lithium-System dargestellt. Die Anode ist Lithium und die Kathode ist LiCoO<sub>2</sub> mit einer geringeren Lithium Aktivität als die Anode. Die Bereiche um die Phasengrenze sind die Raumladungszonen. Die gestrichelten Linien zeigen den Verlauf der Potentiale beim Entladen. Die durchgezogenen Linien zeigen den Verlauf der Potentiale im Ruhezustand wie in Abbildung 3.3 dargestellt.

### 3.3 Elektrodenreaktionen

Beim Laden oder Entladen einer Batterie erfolgt eine Konzentrationsänderung der potentialbestimmenden Spezies in den beiden Elektroden. Dabei laufen verschiedene Arten von Umwandlungen in der Kristallstruktur ab.

#### 3.3.1 Verdrängungsreaktion

Durch den Ein- oder Ausbau der elektroaktiven Teilchen in den Elektroden entstehen neue Phasen, die keine Ähnlichkeiten mit der ursprünglichen Phase besitzen. Das Kristallgitter erfährt eine komplette Umwandlung. Meistens ist dann eine Rückführung in den alten Zustand nicht mehr möglich. Diese irreversiblen Reaktionen findet man typischerweise in nicht wiederaufladbaren Primärbatterien.

#### 3.3.2 Topochemische Reaktion

Eine Konzentrationsänderung der potentialbestimmenden Teilchen in den Elektroden verursacht keine großartige Umwandlung der kristallographischen Phasen. Hier bleibt weitgehend die ursprüngliche Phase erhalten. Auch bei leichter Veränderung des Wirtsgitters werden bei der Umkehrung der Reaktionsrichtung die ursprünglichen Gitterpositionen wieder eingenommen. Diese Art von Reaktionen können noch unterteilt werden in dreidimensionalen sogenannten topotaktischen und zweidimensionalen epitaktischen Reaktionen. Ein Beispiel für eine topotaktische Reaktion ist die Konzentrationsänderung von Lithiumionen in der Legierung  $Li_xAl$  oder der Ein- bzw. Ausbau von Lithiumionen in  $LiMn_2O_4$ . Eine epitaktische Reaktion findet in Schichtstrukturen, wie z.B. in  $LiCoO_2$  statt.

### 3.4 Die elektrische Energie einer Batterie

Unter Einwirkung einer elektrischen Spannung  $E$  wird eine Ladung  $Q$  transportiert. Dabei wird eine elektrische Arbeit  $W$  verrichtet.

$$W = Q \cdot E \quad (3.21)$$

Unter der Ladung  $Q$  versteht man das Produkt aus der Stromstärke  $I$  und der Zeit  $t$ . Zwischen der transportierten Ladung  $Q$  und der abgeschiedenen Stoffmasse  $m$  gelten im allgemeinen die Gesetze von Faraday. Die abgeschiedene Masse  $m$  ist proportional der transportierten Ladung  $Q$ .

$$m = \frac{M}{zF} \cdot I \cdot t \quad (3.22)$$

Wobei  $M$  die molare Masse,  $z$  und  $F$  die Ladungszahl und die Faradaysche Konstante ist. Für die in einer Zellreaktion transportierten Ladungsmenge  $Q$  gilt mit  $n = \frac{m}{M}$

$$Q = z \cdot n \cdot F = I \cdot t \quad (3.23)$$

Daraus folgt für die elektrische Arbeit  $W$

$$W = z \cdot n \cdot F \cdot E \quad (3.24)$$

Diese elektrische Arbeit oder Energie wird bestimmt durch die gegebenen Elektrodenreaktionen.

Für eine elektrochemische Zellreaktion ist die nutzbare elektrische Energie gleich der Freien Reaktionsenergie  $\Delta G$ . Sie ist gegeben durch die Gibbs-Helmholtz-Relation:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3.25)$$

Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  ist die theoretisch mögliche Energie. Sie wird erhöht oder erniedrigt durch die Wärme  $T \Delta S$ , die bei der Reaktion abgegeben oder aufgenommen wird. Wenn die elektrochemische Zelle sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ist die elektrische Energie  $W$  für einen Formelumsatz, unter isobaren und isothermen Bedingungen, gleich der Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  der Zellreaktion.

$$W = \Delta G = -z \cdot n \cdot F \cdot E \quad (3.26)$$

Die Freie Reaktionsenthalpie ist auch gleich der Summe der chemischen Potentiale  $\mu_i$  aller an der Reaktion beteiligten Komponenten  $i$ .

$$\Delta G = \sum \nu_i \cdot \mu_i \quad (3.27)$$

$\nu_i$  ist der stöchiometrische Faktor der Komponente  $i$ . Durch Gleichsetzen von Gleichung 3.26 und 3.27 und Umformen nach  $E$  ergibt sich

$$E = \frac{1}{zF} \cdot \sum \nu_i \cdot \mu_i \quad (3.28)$$

Mit  $\mu_i = \mu_i^o + RT \ln c_i$  erhält man eine Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials von der Konzentration. Dies wird auch als die Nernstgleichung bezeichnet.

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \cdot \sum \nu_i \cdot \ln c_i \quad (3.29)$$

Wird nur eine kleine Ladungsmenge transportiert unter der Berücksichtigung, daß die Spannung dabei keine konstante Größe darstellt, gilt

$$\Delta G = -zF \int_0^n E(n) dn \quad (3.30)$$

Die reversible elektrische Arbeit ist die Fläche unterhalb der Spannungs-Stöchiometrie-Kurve. Für eine hohe elektrische Energie ist nach Gleichung 3.30 eine große Spannung über eine große Stöchiometriebreite erforderlich. Eine hohe Zellspannung ergibt sich aus einer großen Änderung der Gibbsenergie, wenn die elektroaktiven Teilchen von einer Elektrode zur anderen Elektrode wandern, oder wenn die Differenz der chemischen Potentiale der neutralen elektroaktiven Komponenten in den beiden Elektroden sehr groß ist.

Die Freie Reaktionsenthalpie stellt die maximal gewinnbare elektrische Energie einer elektrochemischen Zelle dar. Sie ist gleich der Differenz der freien Reaktionsenthalpie zwischen Edukten und Produkten der Elektroden.

$$\Delta G_{\text{Elektrode}} = \Delta G(\text{Produkte}) - \Delta G(\text{Edukte}) \quad (3.31)$$

Eine hohe maximale elektrische Energie ergibt sich durch die Bildung von sehr stabilen Produkten (großer negativer  $\Delta G$  Wert) aus sehr instabilen Edukten (kleiner negativer  $\Delta G$  Wert). Somit wird das Potential  $E$  einer Elektrode über die Freien Reaktionsenthalpie für die ablaufenden Einzelreaktionen festgelegt.

Die Freie Reaktionsenthalpie und das chemische Potential hängen von der Zusammensetzung der Elektroden ab. Beim Entladen einer galvanischen Zelle ändert sich die Zusammensetzung der Elektroden und dadurch auch die Zellspannung. Wenn die Anzahl der Komponenten gleich der Anzahl der Phasen in den Elektroden ist, so ist das chemische Potential und dadurch die Zellspannung unter isobaren und isothermen Bedingungen entsprechend der Gibbschen Phasenregel unabhängig von der Zusammensetzung.

$$f = K - P + 2 \quad (3.32)$$

- f Anzahl der Freiheitsgrade
- K Anzahl der Komponenten
- P Anzahl der im Gleichgewicht befindlichen Phasen

Bei einem zwei Komponentensystem  $K = 2$ , ergibt sich für ein einphasiges Gebiet  $P = 1$ , drei Freiheitsgrade  $f = 3$ . Unter einem konstanten Druck und einer konstanten Temperatur bleibt noch ein Freiheitsgrad übrig. In diesem Fall ändert sich aufgrund von  $G(p,T,n)$  das Potential nur mit der Zusammensetzung. In einem Zweiphasengebiet hingegen ist  $P = 2$  und damit  $f = 2$ . Unter einem konstanten Druck und konstanter Temperatur bleibt kein Freiheitsgrad über, und damit bleibt das Potential invariant trotz sich ändernder Zusammensetzung.

Die Energie eines Systems hängt also im wesentlichen von den Elektrodenmaterialien ab. Hohe Energien werden erreicht, wenn zu Beginn des Entladezyklus die Kathode eine möglichst hohe Spannung bezogen auf die Anode aufweist und diese über den gesamten Entladebereich beibehält.

### 3.5 Die elektrische Leistung einer Batterie

Die elektrische Leistung  $P$  einer Batterie setzt sich zusammen aus der in der Zelle fließenden Stromstärke  $I$  und der Spannung  $E$  zwischen den Elektroden.

$$P = I \cdot E \quad (3.33)$$

Elektrodenpolarisationen und ohmsche Widerstände des Festkörperelektrolyten und der Elektroden verursachen eine Erniedrigung der Klemmspannung  $E_0$  der Batterie im belasteten Zustand. Dies führt zu einer Reduzierung der maximal zur Verfügung stehenden Leistung.

$$P = I \cdot \sum_n \sum_m E_0 - I R_n - E_{m,pol} \quad (3.34)$$

$I R_n$  Spannungsabfall der einzelnen Komponenten  $n$  der Zelle  
 $E_{m,pol}$  Elektrodenpolarisationen der Art  $m$

Aufgrund ohmscher Widerstände in den Elektroden und Elektrolyten und aufgrund von Polarisationserscheinungen entstehen unter Belastung der Batterie Verluste, die zur Verminderung der maximal zu Verfügung stehenden Leistung beitragen. Im folgenden sollen nun die wichtigsten Verluste erläutert werden.

#### Ohmsche Widerstände

Der ionische Elektrolytwiderstand verursacht einen ohmschen Widerstand, der zur Reduzierung der Klemmspannung unter Belastung führt. Der ionische Elektrolytwiderstand wird bestimmt durch die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten. Festkörperelektrolyte besitzen bei Raumtemperatur eine schlechtere Ionenleitfähigkeit als die Flüssigsysteme. Aber durch die Bedingung

$$R_{Ion^+} = \frac{d}{\sigma_{Ion^+} \cdot A} \quad (3.35)$$

$\sigma_{Ion^+}$  Ionenleitfähigkeit der  $Ion^+$  Ionen  
 $d$  Schichtdicke  
 $A$  Kontaktfläche

können Festkörperelektrolyte trotz ihrer schlechteren Ionenleitfähigkeit durch Verringerung der Schichtdicke und größerer Fläche sehr kleine ohmsche Verluste aufzeigen. Ohmsche Verluste werden aber nicht nur allein durch den Elektrolyten erzeugt sondern auch in den Elektroden und Ableitelektroden.

## Polarisation

Schlechte Kontakte zwischen dem Elektrolyt und den Elektroden vermindern den direkten Übergang der Ionen vom Elektrolyt zu den gemischtleitenden Elektroden. Die Reaktionsrate an der Kathode und Anode wird dadurch verringert und verursacht Ladungsstau. Dies erzeugt eine Durchtrittspolarisation an den Grenzschichten. Durch Herstellung von sehr guten Kontaktflächen kann diese Art der Polarisation verringert werden und damit zu einer Reduzierung der lokalen Stromdichten bei einem gegebenen Gesamtstrom führen.

Bei zu hohen Stromstärken und sehr schlechter Diffusion der elektroaktiven Teilchen in den Elektroden kann Diffusionspolarisation und Konzentrationspolarisation auftreten. Nach [23][24] ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Konzentrationsänderung der elektroaktiven Teilchen an der Phasengrenze und der Stromdichte  $j$ . Bei vorgegebener Elektrodendicke  $L$  gilt für kurze Belastungszeit  $t \ll \frac{L^2}{\tilde{D}}$

$$c(t) - c(t=0) = j \cdot \frac{1}{zF} \sqrt{\frac{t}{\pi \tilde{D}}} \quad (3.36)$$

und für längere Belastungszeiten  $t > \frac{L^2}{\tilde{D}}$

$$c(t) - c(t=0) = j \left( \frac{t}{zFL} + \frac{L}{3zF\tilde{D}} \right) \quad (3.37)$$

wobei  $\tilde{D}$  der chemische Diffusionskoeffizient ist.

Bei langen Belastungszeiten macht sich vor allem bei dickeren Elektroden ein großer Konzentrationsunterschied bemerkbar, da eine Konzentrationsänderung an den Phasengrenzen Anlaufschichten verursacht, die das Potential an der Elektrode/Elektrolyt-Phasengrenze bestimmen. Durch Begrenzung dieser kinetischen Überkonzentration mittels Verwendung von sehr dünnen und großflächigen Elektroden mit einem hohen chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$ , kann eine hohe Stromdichte mit geringem Potentialverlust und damit eine hohe Leistung erzielt werden [25]. In Abbildung 3.5 ist schematisch der Verlauf der Stromstärke gegen die Zellspannung und damit der Einfluss der Verluste auf die Leistung aufgetragen.

## 3.6 Chemischer Diffusionskoeffizient

Zusätzlich zu den thermodynamischen Anforderungen an die Elektroden müssen auch die kinetischen Aspekte mit berücksichtigt werden. Eine große Leistung der galvanischen Zelle ergibt sich neben einer hohen Spannung auch durch einen großen Strom. Um große Ströme durch die elektrochemische Zelle leiten zu können, müssen die elektroaktiven Teilchen von einer Elektrode schnell genug in den Elektrolyten abgegeben und gleichzeitig bei der anderen Elektrode schnell genug aufgenommen werden. In den Elektroden findet während des Ladens bzw. Entladens der galvanischen Zelle eine Zusammensetzungsänderung statt.

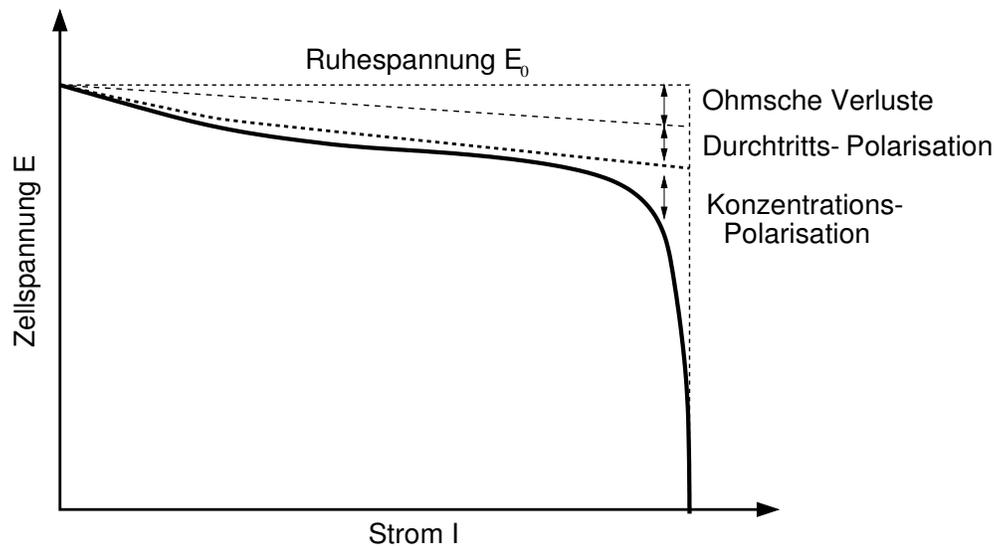


Abbildung 3.5: Die Abbildung zeigt den schematischen Verlauf der Zellspannung unter zunehmender Stromstärke und damit den Einfluss der Verluste auf die Leistung [26].

Die Diffusionskinetik von solchen Zusammensetzungsänderungen wird durch die chemische Diffusion beschrieben. Der Diffusionskoeffizient für diese Transportvorgänge wird als chemischer Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  bezeichnet.

Im allgemeinen gilt für die Stromdichte  $\vec{j}_i$  der Teilchen  $i$  unter Einfluss eines elektrochemischen Gradienten

$$\vec{j}_i = -c_i \cdot b_i \nabla \eta = -\frac{c_i \cdot D_i}{kT} \nabla \eta = -\frac{c_i \cdot u_i}{zq} \nabla \eta = -\frac{\sigma_i}{z^2 q} \nabla \eta \quad (3.38)$$

- $\vec{j}_i$  Stromdichte der Teilchen  $i$
- $c_i$  Konzentration der Teilchen  $i$
- $b_i$  allgemeine Beweglichkeit der Teilchen  $i$
- $D_i$  Diffusionskoeffizient
- $u_i$  elektrische Beweglichkeit der Teilchen  $i$
- $\sigma_i$  Leitfähigkeit der Teilchen
- $q$  Elementarladung

Der elektrochemische Potentialgradient in (3.38) kann mit  $\eta = \mu + zq\varphi$  in zwei Terme aufgeteilt werden und mit  $\mu = \mu^o + kT \ln a$  folgt

$$\vec{j}_i = -\frac{c_i \cdot u_i}{zq} (kT \nabla \ln a_i + zq \nabla \varphi) \quad (3.39)$$

für den eindimensionalen Fall gilt

$$j_i = \frac{kT \cdot u_i}{z \cdot q} \left( c_i \cdot \frac{\partial \ln a_i}{\partial x} + \frac{zq c_i}{kT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (3.40)$$

mit  $c = dc/d \ln c$  folgt

$$j_i = \frac{kT u_i}{zq} \cdot \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{zq c_i}{kT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (3.41)$$

Der Term  $kT u_i / zq$  ist gleich dem Komponentendiffusionskoeffizient  $D_i$  der Teilchen  $i$ .

In der chemischen Diffusion gilt die Elektroneutralitätsbedingung, da in den Elektroden Ausgleichsvorgänge bei einer Stöchiometrieänderungen vorkommen. Die Elektroneutralitätsbedingung

$$\sum_i z_i \vec{j}_i = 0 \quad (3.42)$$

beschreibt den Fall der gekoppelten Bewegung von geladenen Teilchen in mindestens einem Aktivitätsgradienten. Die Flüsse der geladenen Teilchen sind dadurch untereinander gekoppelt. Ein sich im Aktivitätsgradienten bewegendes schnelles geladenes Teilchen verursacht eine Ladungsverschiebung. Dadurch ist dieses schnelle geladene Teilchen gehemmt bis sich diese Ladungsverschiebung durch ein langsames geladenes Teilchen kompensiert hat. Genauso verursacht ein im Aktivitätsgradient diffundierendes langsames Teilchen eine Ladungsverschiebung das von einem schnelleren kompensiert wird. Somit ist eine Beschleunigung der Diffusion möglich. Dies liegt daran, daß die chemischen Potentiale nach dem Gesetz von Duhem-Margules gekoppelt sind, und dadurch das kompensierende schnelle Teilchen ebenfalls in einem chemischen Potentialgradienten diffundiert. Ist dieser Gradient groß, so kann das schnelle geladene Teilchen das langsamere mitziehen.

Durch Einsetzen der Gleichung 3.41 in die Elektroneutralitätsbedingung und Auflösen nach dem elektrischen Potentialgradienten  $\partial \varphi / \partial x$ , und wieder Einsetzen in Gleichung 3.41 ergibt nach [23]

$$j_i = -D_i \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} - \sum_j t_j \frac{z_i}{z_j} \frac{\partial \ln a_j}{\partial \ln c_i} \right) \frac{dc_i}{dx} \quad (3.43)$$

Hierbei wird  $t_j$  als Überföhrungszahl der Teilchensorte  $j$  bezeichnet. Durch das Ionisierungsgleichgewicht zwischen Ionen und Elektronen kann Gleichung 3.43 für neutrale Teilchen  $a^*$  umgeschrieben werden [23].

$$j_i = -D_i \left( (1 - t_i) \frac{\partial \ln a_i^*}{\partial \ln c_i^*} - \sum_{j \neq i, e} t_j \frac{z_i}{z_j} \frac{\partial \ln a_j^*}{\partial \ln c_i^*} \right) \frac{dc_i}{dx} \quad (3.44)$$

Daraus ergibt sich durch Vergleich mit  $j_i = -\tilde{D} \cdot \frac{dc_i}{dx}$

$$\tilde{D}_i = D_i \cdot W_i \quad (3.45)$$

mit

$$W_i = \left[ (1 - t_i) \frac{\partial \ln a_i^*}{\partial \ln c_i^*} - \sum_{j \neq i, e} t_j \frac{z_i}{z_j} \frac{\partial \ln a_j^*}{\partial \ln c_i^*} \right] \quad (3.46)$$

Dieser Term wird auch als der Wagnerfaktor bezeichnet [23] und überführt die ungerichtete Diffusion in ein System, in dem elektrochemische Potentialgradienten wirksam sind. Die Überföhrungszahl  $t_i$  ist das Verhöltnis von der Teilleitfähigkeit  $\sigma_i$  zur Gesamtleitfähigkeit.

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sum_n \sigma_n} \quad (3.47)$$

In gemischten Leitern übernehmen oft nur zwei Teilchensorten, Ionen und Elektronen, den Stromtransport. Der chemische Diffusionskoeffizient ist in diesem Fall, aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung für beide Teilchensorten gleich groß. Hier gilt  $t_e = 1 - t_i$  und daraus wird

$$W = t_e \cdot \frac{\partial \ln a_i^*}{\partial \ln c_i^*} \quad (3.48)$$

Für reine Elektronenleiter wird  $t_e = 1$

$$W = \frac{\partial \ln a_i^*}{\partial \ln c_i^*} \quad (3.49)$$

Wenn nur eine Ionensorte und Elektronen berücksichtigt werden, und die Überföhrungszahl aller anderen Teilchen vernachlässigbar sind, ergibt sich unter Berücksichtigung des Ionisierungsgleichgewichts und unter der Bedingung, daß die Ionen und Elektronen dem Henry- oder Raoult-Gesetz unterliegen, für den Wagnerfaktor folgender Ausdruck:

$$W = t_e \left( 1 + z_i^2 \frac{c_i}{c_e} \right) \quad (3.50)$$

Wenn die Elektronenleitung überwiegt, also  $t_e \rightarrow 1$ , ist W abhängig von dem Verhöltnis der Ionen- und Elektronenkonzentration. Der Wagnerfaktor wird dann groß, wenn die Konzentration an beweglichen Ionen größer als die der beweglichen Elektronen ist ( $c_i \gg c_e$ ). Elektroden sollten eine hohe Beweglichkeit der Elektronen besitzen, um die relativ geringe Konzentration zu kompensieren. Aufgrund ihrer höheren Beweglichkeit versuchen die Elektronen den Ionen davonzulaufen. Dabei bauen sie ein Feld auf, das die schnelleren Elektronen abbremst und die langsameren Ionen beschleunigt. Diese gemeinsame Wanderungsgeschwindigkeit wird durch den chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  beschrieben und ist über den Wagnerfaktor mit dem Komponentendiffusionskoeffizienten  $D_i$  verknüpft.

### 3.7 Die spezifische Energie und die spezifische Leistung

Die maximal gewinnbare elektrische Energie einer elektrochemischen Zelle wird ausschließlich durch die Elektrodenmaterialien bestimmt und basiert auf den Elektrodenreaktionen (Bestimmt die Spannung) und der Menge der ausgetauschten Ladungen in den Elektroden

(Bestimmt die Kapazität der elektrochemischen Zelle). Der Elektrolyt und die Ableitelektroden in einer elektrochemischen Zelle verursachen eine Reduzierung der maximal gewinnbaren elektrischen Energie aufgrund des zusätzlichen Gewichts- und Volumenanteils. Durch Einsatz von Festkörperelektrolyten als dünne Schicht in einer Multistackanordnung spielt das Gewicht des Elektrolyten gegenüber den Elektroden kaum mehr eine Rolle. Festkörperelektrolyte besitzen eine größere Dichte als Flüssigkeiten, da sie keine Lösungsmittel enthalten. Durch Verwendung von dünnen Filmen spezifisch leichter Ableitelektroden und Multistackbauweise kann zusätzlich Gewicht eingespart und der ohmsche Verlustanteil in den Ableitelektroden reduziert werden. Dadurch kann mittels Verwendung von Dünnschichtsystemen die spezifische Energie (geladene Energie pro 1kg Speichereinheit) maximiert werden.

Die theoretische spezifische Energie einer einzigen unbelasteten Zelle ist

$$E_{spezifisch} = \frac{\Delta G}{\sum_k m_k} \quad (3.51)$$

$\Delta G$  maximal gewinnbare elektrische Energie  
durch die Elektrodenmaterialien  
(Freie Reaktionsenthalpie)  
 $m_k$  Gewicht der Elektroden, Ableitmaterialien,  
Elektrolyten

Dünne großflächige Elektroden mit hohen chemischen Diffusionskoeffizienten verursachen eine kleine Polarisierung und erhöhen damit die spezifische Leistung.

Durch die Verkleinerung der Elektrodendicke sind aber mehr Zellen nötig, um den gleichen Energieinhalt zu erreichen. Damit nimmt das Gewicht der Ableitmaterialien zu und reduziert die spezifische Energie. Der Zusammenhang zwischen spezifischer Energie und spezifischer Leistung unter Belastung stellt das Ragone-Diagramm dar und ist in Abbildung 3.6 aufgetragen. Die Maximierung der spezifischen Leistung eines Batteriesystems geht auf Kosten der spezifischen Energie. Es muß daher entschieden werden, für welche Anwendung welche Eigenschaft von Bedeutung ist.

### 3.8 Herstellung von dünnen Schichten

Zur Herstellung von dünnen Schichten in einem Schichtdickenbereich von nm bis  $\mu\text{m}$  sind eine Vielzahl von Methoden und Techniken möglich. Je nach Anwendung, Material und Intergrierbarkeit sind bestimmte Verfahren auszuwählen. Prinzipiell lassen sich die Techniken in verschiedene Gruppen einteilen.

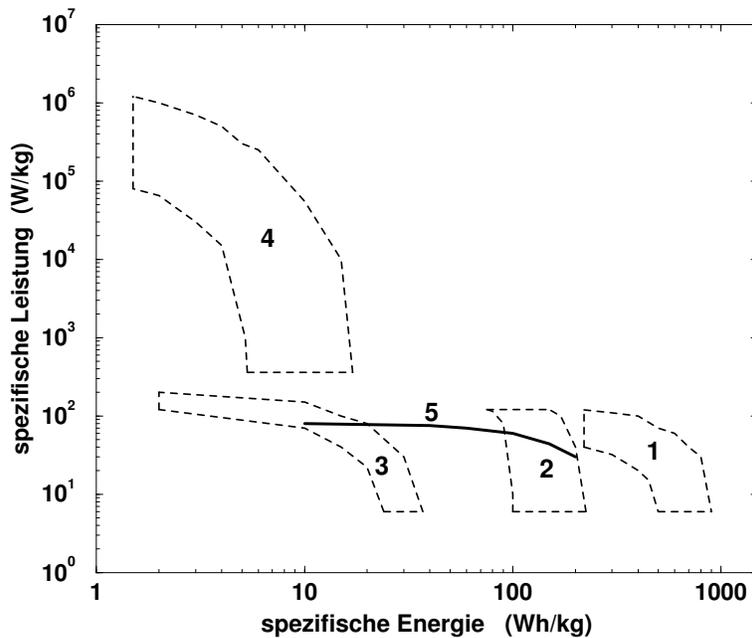


Abbildung 3.6: Die Abbildung zeigt ein Ragone-Diagramm für einige elektrochemische Energiespeicherungs- und Energieumwandlungs-Systeme. (1) Brennstoffzelle, (2) Lithium-Ionen Batterie, (3) Pb/PbO<sub>2</sub>, (4) Elektrochemische Kondensatoren, (5) Ni/MH

Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)	Bedampfen Sputtern Ionenplattieren Laserdeposition
Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	thermische CVD plasma aktiviertes CVD
Elektrochemische Abscheidung	kathodische Abscheidung anodische Oxidation Elektrophorese
Chemische Abscheidung	Sprühpyrolyse

Die Vorteile der physikalischen Gasphasenabscheidung liegen in der Vielfalt der möglichen Schicht- und Substratmaterialien. Desweiteren bieten sie die Möglichkeit, durch Einlassen eines reaktiven Gases in die Vakuumkammer, eine chemische Verbindung des verdampften bzw. zerstäubten Materials mit dem Gas als Schicht abzuscheiden. Ein weiterer Vorteil dieser Prozesse ist ihre gute Reproduzierbarkeit bei einmal festgelegten Parametern.

### 3.8.1 Das Sputterverfahren (Kathodenzerstäubung)

Das Sputtern ist eine gebräuchliche Methode zur Auftragung von dünnen Schichten. Sie wird oft für die Herstellung von optischen, optoelektronischen, magnetischen und mikroelektronischen Bauelemente eingesetzt. Es können sehr hitzebeständige Materialien mit einem sehr

hohen Schmelzpunkt wie zum Beispiel Keramiken abgeschieden werden. Die Sputtertechnik reicht vom einfachen DC-Sputtern, die nur für elektronisch leitende Materialien geeignet ist, bis zum hochfrequenten HF- Sputtern, in der auch elektronische Isolatoren abgeschieden werden können.

Beim Sputtern werden durch eine anormale Gasentladung Inertgasionen erzeugt, die dann durch ein elektrisches Feld auf ein Target beschleunigt werden. Durch den Impulsübertrag von den beschleunigten Inertgasionen auf das Target werden Atome und Moleküle vom Ausgangsmaterial zerstäubt. Diese meist neutralen Teilchen gehen in die Gasphase über und kondensieren an dem gegenüber liegendem Substrat. Eine schematische Darstellung eines HF- Sputtersystems zeigt Abbildung 3.7.

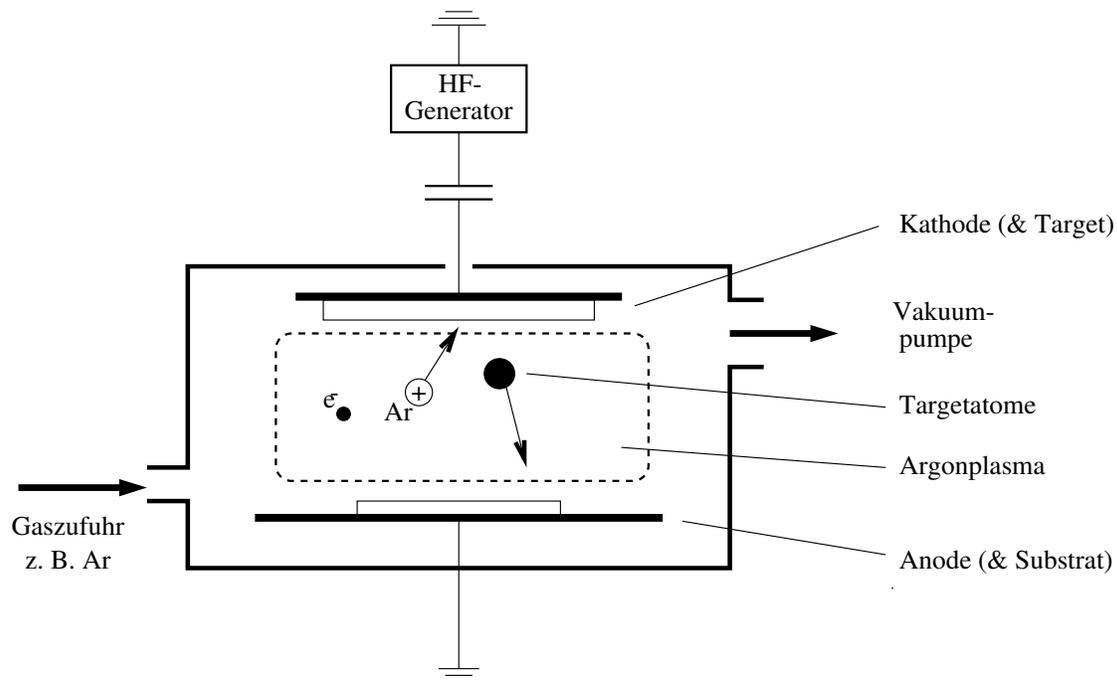


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung eines HF- Sputtersystems. Durch eine Gasentladung wird ein Plasma erzeugt, indem die Inertgasionen (hier z.B.  $Ar^+$ ) durch ein elektrisches Feld auf ein Target beschleunigt werden. Durch den Impulsübertrag werden Atome und Moleküle vom Target zerstäubt, gehen in die Gasphase über und kondensieren auf dem gegenüberliegenden Substrat.

In der hochfrequenten Sputtertechnik wird den Elektronen die zur Plasmaerzeugung notwendige Ionisationsenergie durch ein hochfrequentes Wechselfeld kapazitiv zugeführt. Durch die unterschiedlichen Beweglichkeiten der Ionen und Elektronen in dem Wechselfeld können während der positiven Halbwelle mehr Elektronen die Elektroden erreichen, als Ionen während der negativen Halbwelle. Aufgrund der Quasineutralitätsbedingung bildet sich an den Elektroden ein negatives Potential (self bias) relativ zum Plasma aus. Die Strom-Spannungskennlinie eines HF-Sputtersystems ist asymmetrisch und ist in Abbildung 3.8 aufgetragen.

Bei einer Frequenz von 13,56 MHz können die Inertgasionen der zeitlichen Variation der Spannung nicht mehr folgen sondern nur noch die Elektronen. Die Ionen werden während

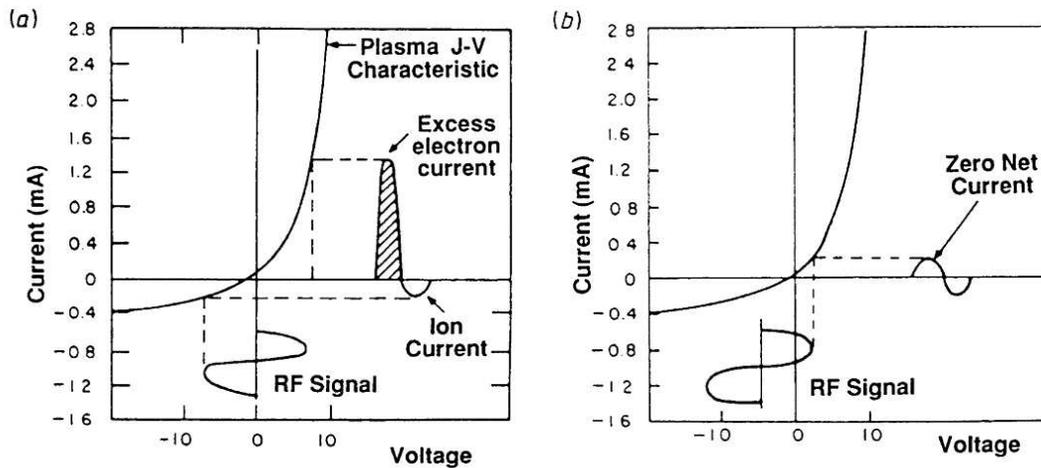


Abbildung 3.8: Die Strom-Spannungskennlinie eines HF-Sputtersystems beim Einschalten (a) und im Betrieb (b). Die Kennlinie ist asymmetrisch. Dadurch bildet sich im Betrieb eine Bias-Spannung vor den Elektroden aus. [27]

der ganzen HF-Periode nur noch durch das entstandene negative Potential zu den beiden Elektroden hin beschleunigt und die dann damit kontinuierlich mit Ionen bombardiert werden.

Der sich ausbildende negative Potentialabfall ist umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Elektrodenfläche. Damit wird der Potentialabfall vor dem Target groß, wenn die Targetfläche klein gegenüber der Substratfläche gewählt wird. Der kleinere Potentialabfall vor dem Substrat bewirkt einen Rücksputtereffekt der schlecht haftende Teilchen von der aufwachsenden Schicht ablöst. Damit sind gute Schichtqualitäten und gute Kontakte zwischen den Schichten gegeben.

Beim reaktiven Sputtern wird dem Sputtergas (z.B. Ar od. He) ein Anteil von reaktiven Gasen zugesetzt. Dadurch können je nach Partialdruck des reaktiven Gases die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schicht zum Beispiel vom reinen Metall bis zur höchsten Reaktionsstufe verändert werden. Auch beim Sputtern von Verbindungen können Abweichungen von der Stöchiometrie dadurch behoben werden. Beim reaktiven Sputtern sind drei Reaktionen möglich. Als erstes kann die Verbindung an der Oberfläche des Targets entstehen, die dann abgetragen wird. Eine zweite Möglichkeit ist die Entstehung der Verbindung in der Gasphase. Dieser Prozess ist aber unwahrscheinlich. Als dritte Möglichkeit ist die Absorption des reaktiven Gases auf der anwachsenden Schicht zu sehen, die dann mit den ankommenden Targetatome reagiert.

Die mittlere Zahl der Targetatome die pro auftreffendes Ion emittiert werden wird als Sputterausbeute bezeichnet. Beim Zerstäuben von Legierungen und Verbindungen, deren Komponenten unterschiedliche Sputterraten besitzen, tritt in der Targetoberfläche eine Anreicherung der schwächer zerstäubten Komponente auf. Wenn Diffusionsprozesse im Target durch Kühlung unterbunden werden, stellt sich aufgrund der Massenerhaltung nach einer gewis-

sen Zeit ein stationärer Zustand ein. Da die Komponenten unterschiedliche Sputterausbeute besitzen, ist die geamte Sputterausbeute geringer als die Summe der Ausbeuten der reinen Komponenten. Die schwächer zerstäubten Komponenten besitzen eine höhere Bindungsenergie und reichern sich dadurch an der Targetoberfläche an. Ein Gleichgewicht stellt sich nur bei reinen Komponenten sofort ein, bei Verbindungen und Legierungen ist ein Vorsputterprozess nötig, um ein Gleichgewicht zu erhalten. Die Sputterausbeute der auf der Targetoberfläche angereicherten Komponente wird ab einen bestimmten Zeitpunkt durch deren Anreicherung größer. Es stellt sich im Laufe der Zeit ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Anreicherung und Sputterausbeute ein.

Zur Herstellung von gesputterten dünnen Schichten sind mehrere Sputterparameter einzustellen und zu optimieren. Jenachdem wie die Parameter gewählt werden haben sie einen unterschiedlichen Einfluss auf die Eigenschaften und die Qualität der Schichten. Folgende Parameter können beim Sputtern variiert werden:

- Abstand zwischen Target und Substrat
- Substrat-Temperatur
- Sputterdruck
- Gasfluß und die Gaszusammensetzung
- eingekoppelte Leistung
- Zeit

Eine genaue Vorhersage, mit welchen Parametern gesputtert werden muß, um eine gewünschte dünne Schicht zu erhalten, ist bis heute noch nicht möglich. Der Sputterprozess ist komplex und verläuft bei jedem Material anders. Die richtigen Parameter müssen experimentell bestimmt werden.

Die Sputtertechnik ermöglicht die Herstellung einer Vielzahl von Materialien und Verbindungen als dünne Schicht. Zusätzlich besitzen die abgetragenen Schichten eine sehr gute Haftfestigkeit und bilden gute Kontakte. Diese Vorteile sind für den Aufbau von Dünnschichtbatteriesystemen (Multischichtsystemen) von großer Bedeutung.

### **3.8.2 Die Elektronenstrahlverdampfung**

Der Bedampfungsprozess ist ein im Vakuum ausgeführter Prozess, bei dem das Schichtmaterial in einer heizbaren Quelle verdampft wird. Die Dampfatome breiten sich gradlinig aus und kondensieren auf dem Substrat und den benachbarten Wänden. Die Verdampfungsquellen werden nach dem Prinzip ihrer Heizung eingeteilt. Dies kann durch Stromwärme, Elektronenstrahler, elektromagnetische Induktion, Gasentladung oder Laser erfolgen. Nur ein geringer Anteil der dem Verdampfer zugeführten Energie wird für die eigentliche Umwandlung eines Festkörpers in die Dampfform benötigt. Der Rest der Energie geht durch die

Wärmeleitung des wassergekühlten Tiegels und durch Wärmestrahlung verloren. Die Vorteile eines mit Elektronenstrahl geheizten Verdampfer liegen in der hohen Leistungsdichte und einem weitem Bereich der spezifischen Verdampfungsrate. Desweiteren bestehen keine Seitenreaktionen mit dem wassergekühlten Tiegel. Somit lassen sich reaktive und hochschmelzende Materialien verdampfen und als Schichten mit hoher Reinheit niederschlagen. Die Abbildung 3.9 zeigt eine schematische Darstellung eines Elektronenstrahlverdampfers.

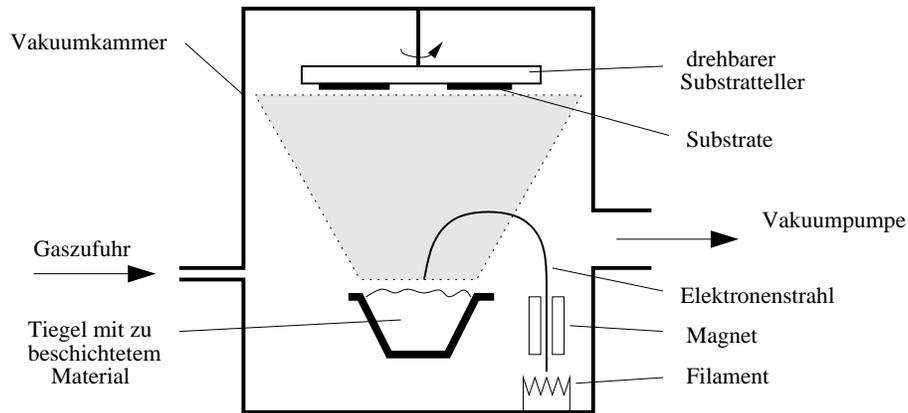


Abbildung 3.9: *Schema der Elektronenstrahlverdampfung im Vakuum.*

Das Prinzip des Aufdampfens läßt sich in drei Abschnitte einteilen. Den Verdampfungsprozess, die Transportphase zum Substrat, und die Kondensationsphase am Substrat.

Beim Verdampfungsprozess wird ein Schichtmaterial so hoch erhitzt, bis sich für eine gewünschte Verdampfungsrate der richtige Dampfdruck gebildet hat. Der sich ausbildende Dampfdruck ist abhängig von der Temperatur. Im Gleichgewichtsfall wird dieser Dampfdruck auch als Sättigungsdruck bezeichnet. In diesem Gleichgewichtszustand geht die gleiche Anzahl von Teilchen vom festen bzw. flüssigen Zustand in die Gasphase über wie Teilchen wieder zurückkehren. Die Anzahl der wieder zurückkehrenden Teilchen ist eine Funktion von Druck, Temperatur und relativer Molekülmasse und läßt sich nach gaskinetischen Gesetzen berechnen. Dadurch wird bei zu schnellem Verdampfen, wenn also der Dampfdruck über dem Tiegel zu groß ist, die Effektivität kleiner. Die Dampfteilchen können in diesem Fall nicht stoßfrei zum Substrat gelangen und ein Teil resorbiert auf die Verdampfungsquelle zurück. Zu langsames Verdampfen ergibt hingegen unerwünschte Reaktionen mit dem Restgas. Dieser Effekt läßt sich jedoch durch einen kleinen Restdruck während des Beschichtungsprozesses verringern. Bei zu hohen Verdampfungstemperaturen bilden sich spontan Dampfblasen. Durch sie wird das Material spritzerförmig herausgeschleudert und kann zu Schichtschädigungen führen. Beim Verdampfen von mehrkomponentigen Verbindungen tritt eine Fraktionierung auf. Hier hängt die Zusammensetzung des Dampfes und damit die der Schicht vom Verhältnis der Dampfdrücke der Komponenten ab. In der Quelle kommt es zu einer Verarmung der leichter flüchtigen Komponente. Der Unterschuß der flüchtigen Komponente beim Verdampfen muß entweder durch eine entsprechende dosierte Gaszugabe oder durch Überstöchiometrien im aufzudampfenden Material ausgeglichen werden.

Bei der Transportphase von der Quelle zum Substrat können durch Zusammenstöße der

Dampfteilchen mit den Restgasteilchen Verunreinigungen entstehen. Die Anzahl der Zusammenstöße nimmt mit dem Druck zu. Die mittlere freie Weglänge gibt die Strecke an, die im Mittel von einem Teilchen ohne Zusammenstoß durchflogen werden kann. Sie ist temperatur-, gas-, und druckabhängig.

In der Kondensationsphase treffen die Dampfteilchen auf der Substratoberfläche auf und diffundieren so lange auf der Oberfläche, bis sie sich an Störstellen anlagern. Sie bilden Keime für das weitere Wachstum der Schicht. Die Substrattemperatur aber auch die Beschichtungsbedingungen, beeinflussen die Schichteigenschaften.

### 3.9 Die Impedanzanalyse

Eine überaus wichtige elektrochemische Meßmethode ist die Impedanzanalyse, die den Wechselstromwiderstand als Funktion der Frequenz vermißt. Mit dieser Technik ist es möglich, Informationen über Grenzschichtwiderstände, Korngrenzenwiderstände und deren Kapazitäten sowie ionische- und elektrische Leitfähigkeiten der Materialien zu bekommen. Desweiteren können kinetische Parameter bestimmt werden. Im allgemeinen wird ein sinusförmiges Spannungssignal angelegt und die Phase und der Betrag des resultierenden Wechselstromes in Abhängigkeit der angelegten Frequenz bestimmt [28]. Bei kleiner angelegter Wechselspannung verhält sich das System linear, und es können für dieses Impedanzverhalten Ersatzschaltbilder gefunden werden. Die Interpretation der Messungen ist nicht trivial, da die zu untersuchenden elektrochemischen Zellen und ihre Elektrodenanordnungen elektrisch einer schwarzen Box gleichen, deren elektrische Ersatzschaltbilder meistens unbekannt sind. Für ein gemessenes Impedanzspektrum gibt es mehrere mögliche Ersatzschaltbilder, die dasselbe Impedanzverhalten aufzeigen können. Deshalb sollten sie so einfach wie möglich gewählt werden, so daß sie die gemessene Anordnung auch physikalisch beschreiben.

Allgemein bestehen die Ersatzschaltbilder aus verschiedenen Kombinationen von ohmschen Widerständen  $R$  und Kondensatoren  $C$ . Wenn ein elektrisches Feld an einen ohmschen Widerstand angelegt wird, verhält sich der resultierende Strom nach dem Ohmschen Gesetz und ist frequenzunabhängig.

$$I = \frac{U}{R} \quad (3.52)$$

Bei einem Kondensator hingegen verhält sich der Strom frequenzabhängig.

$$I = i\omega \cdot C \cdot U \quad (3.53)$$

Wobei  $\omega = 2\pi f$  die Winkelfrequenz und  $i = \sqrt{-1}$  ist.

In diesem Fall ist der resultierende Strom zwar auch sinusförmig, aber er ist um eine Phase  $\phi$  verschoben. Zusammengefaßt bezeichnet man den Widerstand aus den Kombinationen von

R und C als komplexen Widerstand oder Impedanz  $Z$  des Systems, und beinhaltet einen imaginären  $Z''$  und realen  $Z'$  Teil, wobei für  $Z$  gilt

$$Z = Z' - iZ'' \quad (3.54)$$

Die Impedanzverläufe werden in sogenannten Nyquistplots dargestellt, in welcher der Imaginärteil des komplexen Widerstandes  $Z''$  über den Realteil  $Z'$  aufgetragen wird. In Abbildung 3.10 sind für einen ohmschen Widerstand, einen Kondensator und deren Reihen- und Parallelschaltung entsprechenden Nyquistplots angezeigt.

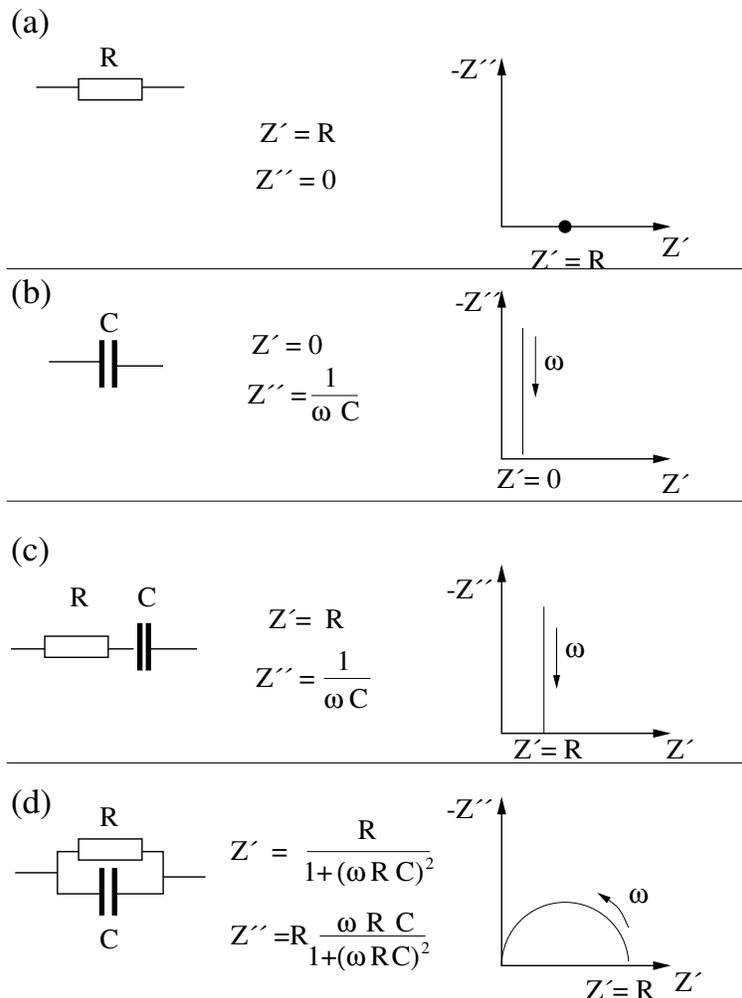


Abbildung 3.10: Die Abbildung zeigt für einen ohmschen Widerstand (a), einen Kondensator (b) und deren Reihen- (c)- und Parallelschaltung (d) berechneten Imaginär- und Realteil sowie deren Nyquistplots.

Für die Impedanzanalyse an elektrochemischen Zellen, die aus einem ionenleitenden Festkörperelektrolyten und zwei kontaktierenden Elektroden bestehen, kann man zwei grundlegende physikalische Modelle betrachten.

Wenn die beiden Elektroden ionenblockierend wirken, findet keine Entladung oder Reaktion an der Elektrode/Elektrolyt-Phasengrenze statt. Somit verhält sich die Grenzschicht zwischen den Elektroden und dem Elektrolyt wie ein Kondensator mit einer typischen Größenordnung von  $1\mu\text{F}$ . Dieser sogenannte Doppelschicht-Kondensator  $C_{dl}$  liegt in Serie zum Elektrolytwiderstand  $R_b$ . Diesem ist noch zusätzlich ein Kondensator  $C_b$  parallel zugeschaltet, dessen Größe nur abhängig von der Geometrie der Ableitelektroden und der dielektrischen Zahl des Elektrolyten ist. Dieses vereinfachte Ersatzschaltbild mit ionenblockierenden Elektroden wird auch als Debye-Circuit bezeichnet und ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

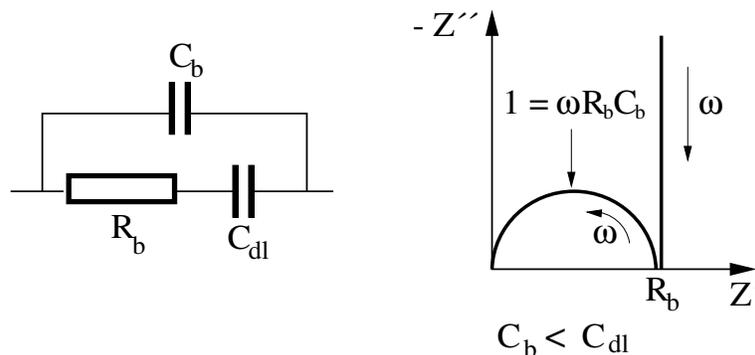


Abbildung 3.11: Die Abbildung zeigt ein Ersatzschaltbild für ein Festkörperelektrolyt zwischen zwei ionenblockierenden Elektroden und den dazugehörigen Nyquistplot für den Fall  $C_b < C_{dl}$ .

Für einen Plattenkondensator gilt

$$C = \epsilon \epsilon_0 A d^{-1} \quad (3.55)$$

- A Fläche der Platten
- d Abstand der Platten
- $\epsilon$  Dielektrizitätszahl
- $\epsilon_0$  Dielektrizitätskonstante im Vakuum

Die dem Elektrolytwiderstand zugeordnete Kapazität  $C_b$  hängt nach Gleichung 3.55 von der Schichtdicke, der Fläche und der dielektrischen Zahl ab. Bei einem Festkörperelektrolyt ist die dielektrische Zahl ein Wert, der nur bei Abwesenheit von der Ionenwanderung gilt. Sie kann experimentell nur bei hohen Frequenzen gemessen werden, bei der die Polarität des angelegten elektrischen Feldes so schnell wechselt, daß die Ionen sich nicht oder nur gering bewegen können. Die dielektrische Zahl  $\epsilon$  und  $C_b$  entsprechen dann der Polarisation der Elektronen und Atomen, wie das bei einem dielektrischen Material der Fall ist. Der bei hohen Frequenzen im Nyquistplot gebildeter Halbkreis resultiert aus dem parallel geschalteten Elektrolytwiderstand  $R_b$  und der geometrischen Kapazität  $C_b$ . Am Maximum dieses Halbkreises gilt

$$\frac{\partial Z''}{\partial \omega} = 0 \quad (3.56)$$

und daraus ergibt sich durch Einsetzen von  $Z''$

$$R_b \cdot C_b \cdot \omega = 1 \quad (3.57)$$

Hieraus kann  $C_b$  und damit die Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  des Elektrolyten ermittelt werden.

Bei polykristallinen Materialien existiert noch zusätzlich ein Korngrenzenwiderstand  $R_{gb}$ , dem parallel noch eine Korngrenzenkapazität  $C_{gb}$  zugeordnet ist. Die große Grenzfläche zwischen den Körnern und die kleinen Abstände zwischen den Kornflächen ergeben eine größere Korngrenzenkapazität verglichen mit der Volumenkapazität. Der Korngrenzenhalbkreis liegt in einem Frequenzbereich der i.a. niedriger ist als derjenige des Volumenhalbkreises.

Im realen System treten oft zusätzliche Faktoren auf wie zum Beispiel schlechte Kontakte oder nicht ideal ionenblockierende Elektroden, die nicht durch Kondensatoren beschrieben werden können. Die Verwendung von Konstantphasenelementen (*engl. Constant Phase Element (CPE)*) im Ersatzschaltkreis anstelle von Kondensatoren ergeben in solchen Fällen eine bessere Übereinstimmung. Konstantphasenelemente zeigen im Nyquistdiagramm eine Ursprungsgerade, wie in Abbildung 3.12 dargestellt ist, die einen charakteristischen Phasenwinkel  $\alpha$  mit der Realachse einschließen. Für  $\alpha = -90^\circ$  entspricht dies einer Kapazität. Bei schlechten Kontakten oder rauen Oberflächen sind Abweichungen von den idealen  $90^\circ$  vorhanden. Ein Spezialfall eines Konstantphasenelements mit  $\alpha = 45^\circ$  ist die Warburgimpedanz. Sie tritt dann auf, wenn in der zu messenden Probe mit nicht ionenblockierenden Elektroden Ladungstransportprozesse diffusionsbestimmend sind. Die Konzentration der Teilchen an der Elektrodenoberfläche ist um  $45^\circ$  mit dem Teilchenfluß über die Grenzschicht phasenverschoben.

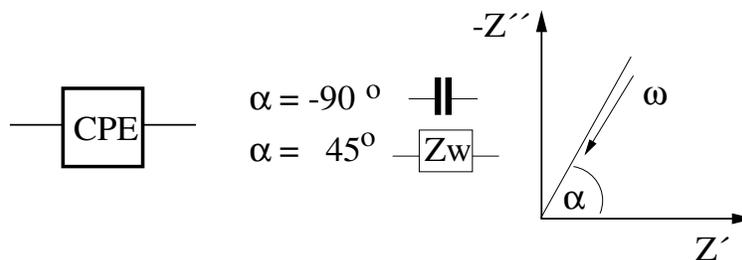


Abbildung 3.12: Die Abbildung zeigt den Verlauf eines Konstantphasenelementes (CPE) im Nyquistdiagramm. Sie entspricht einer Ursprungsgeraden mit einem charakteristischen Phasenwinkel  $\alpha$ . Für  $\alpha = -90^\circ$  entspricht dies einer Kapazität. Ein Spezialfall eines Konstantphasenelements mit  $\alpha = 45^\circ$  ist die Warburgimpedanz  $W$ .

Im zweiten Fall wird ein Festkörperelektrolyt mit nicht ionenblockierenden Elektroden betrachtet. In diesem Fall finden Reaktionen an der Phasengrenze zwischen dem Elektrolyten und den Elektroden statt. Diffusionsprozesse in den Elektroden sowie der Ladungsdurchtritt

vom Elektrolyten zur Elektrode und umgekehrt müssen im Ersatzschaltbild mit berücksichtigt werden. Hier befindet sich parallel zur Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$  der Elektrode/Elektrolyt-Grenzschicht noch zusätzlich ein Ladungsdurchtrittswiderstand  $\Theta$  sowie ein Konstantphasenelement CPE zur Berücksichtigung der Diffusion der elektroaktiven Teilchen innerhalb der Elektroden. Dies wird durch das Ersatzschaltbild von Randles ausgedrückt und ist in Abbildung 3.13 aufgezeichnet. Die Stromantwort dieses System wird bestimmt durch den Ladungsdurchtritt und der Diffusion.

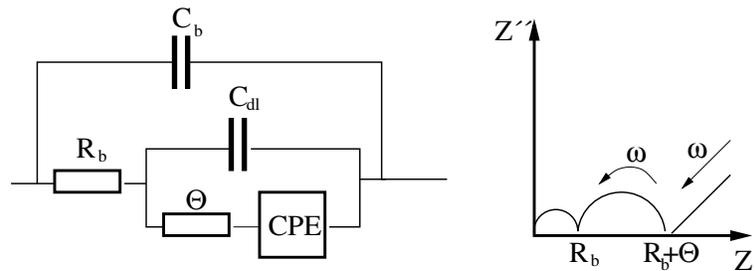


Abbildung 3.13: Die Abbildung zeigt ein Ersatzschaltbild nach Randles mit dem Nyquistdiagramm für ein Festkörperelektrolyt zwischen zwei nicht ionenblockierenden Elektroden. Zusätzlich zur Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$  liegt hier noch ein Ladungsdurchtrittswiderstand  $\Theta$  und ein Konstantphasenelement CPE zur Berücksichtigung der Diffusion der elektroaktiven Teilchen innerhalb der Elektroden. Der ohmsche Widerstand beinhaltet den Elektrolytwiderstand und die ohmschen Widerstände der Elektroden. Der Nyquistplot ist abhängig von dem Ladungsdurchtritt und der Diffusion und ist hier nur schematisch dargestellt.

Wenn der Diffusionsprozess dem zweiten Fickschen Gesetz unterliegt, d.h. ein internes elektrisches Feld vernachlässigt werden kann, so wird  $Z$  als Warburgimpedanz  $Z_W$  bezeichnet. Diese Situation liegt dann vor, wenn neutrale Reaktionsprodukte in die Elektroden diffundieren und die Ladungstransportprozesse diffusionsbestimmend sind.

Die Warburgimpedanz  $Z_W$  hat die komplexe Form

$$Z_W = K\omega^{-\frac{1}{2}} - iK\omega^{-\frac{1}{2}} \quad (3.58)$$

wobei die Konstante  $K$  den Diffusionskoeffizienten beinhaltet. Nach [29] gilt für  $Z_W$  bei einer Phasenverschiebung von  $45^\circ$

$$Z_W = |Z| \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) - i|Z| \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) \quad (3.59)$$

für  $|Z|$  gilt

$$|Z| = \left| \frac{V_M \cdot (dE/dy)}{zF\tilde{D}^{1/2}a} \cdot \omega^{-\frac{1}{2}} \right| \quad (3.60)$$

$V_M$	Molares Volumen
$dE/dy$	Steigung der coulometrischen Titration
$z$	Elementarladung
$F$	Faradaykonstante
$\tilde{D}$	chem. Diffusionskoeffizient
$a$	Elektrodenfläche

Somit gilt für die Konstante  $K$

$$K = \frac{V_M \cdot (dE/dy)}{\sqrt{2}zF\sqrt{\tilde{D}a}} \quad (3.61)$$

Der Wert der Warburgimpedanz  $Z_W$  wird bestimmt durch den chemischen Diffusionskoeffizient der neutralen elektroaktiven Teilchen in den Elektroden. Durch Auftragung der Real- und Imaginärteile der Impedanz gegen die Frequenz läßt sich aus der Steigung der chemische Diffusionskoeffizient bestimmen.

### 3.10 Galvanostatische Methode

Bei der galvanostatischen Meßmethode wird ein konstanter Strom durch eine galvanische Zelle geleitet. Dabei wird ein konstanter Fluß der elektrochemischen aktiven Teilchen, hier Lithium, durch den Elektrolyten impliziert und diese entweder auf der Arbeitselektrode abgeschieden oder bei umgekehrter Stromrichtung von der Arbeitselektrode extrahiert. Die Menge der bewegten Lithium-Teilchen ist abhängig von der Stromstärke und der Zeit, und ist bestimmt durch das erste Faradaysche Gesetz

$$Q = z \cdot n \cdot F \quad (3.62)$$

- z Elementarladungszahl der Teilchen A
- n Stoffmenge
- F Faradaykonstante

Durch die sich veränderte Konzentration von Lithium auf der Oberfläche der Elektrode und der damit verbundenen Aktivität kommt es während der Messung zu einem variablen Spannungsverlauf, der in seiner Form auch abhängig ist von der Zahl der beteiligten Phasen. Die Menge der transportierten Teilchen errechnet sich durch

$$Q = \int_0^t I dt \quad (3.63)$$

und da hier der Strom I konstant ist folgt für diesen Bereich

$$Q = I \cdot t \quad (3.64)$$

Diese Methode kommt vor allem bei der standardisierten Ladung von Batterien zum Einsatz. Aussagen über die Thermodynamik sind nur im stromlosen relaxierten Zustand möglich.

### 3.11 Coulometrische Titration und GITT

In elektrochemischen Zellen werden thermodynamische und kinetische Parameter direkt in meßbare elektrische Größen umgewandelt. Dadurch können zur Bestimmung von diesen Parametern in situ Techniken angewendet werden, ohne die Zelle zu zerstören. Eine dieser Techniken ist die Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) die sich aus thermodynamischen und kinetischen Messungen zusammensetzt [30][31]. GITT kombiniert coulometrische Titration mit elektrochemischen Relaxationsmessungen. Sie unterscheidet sich von der galvanostatischen Methode durch stufenweise Lade- oder Entladeprozesse, bei denen sich nach jedem Lade- oder Entladeschritt ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat.

Ein Strom durch eine galvanische Zelle erzeugt nach Faraday eine Änderung der Zusammensetzung in den Elektroden. Das Zeitintegral über den Strom ist ein Maß für die Änderung der Stöchiometrie der elektroaktiven Komponenten  $\Delta\delta$ .

$$\Delta\delta = \frac{M}{zmF} \int_0^t I dt \quad (3.65)$$

Hierbei ist  $\Delta\delta$  die Stöchiometrieänderung,  $M$  das molekulare Gewicht der Elektrode,  $m$  die Masse der Elektrode und  $F$  die Faradaykonstante.

Mit der GITT können durch die Analyse des elektrischen Stromes umfangreiche Informationen über die kinetischen Parameter der Elektrode erhalten werden.

Am Beginn der GITT- Methode befindet sich die elektrochemische Zelle im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. die Konzentration aller elektroaktiven Komponenten ist in der ganzen Elektrode homogen verteilt. Durch Anlegen eines konstanten Stromes wird nach Gleichung 3.66 in der Elektrode an der Phasengrenze zum Elektrolyten ein Konzentrationsgefälle erzeugt [31].

$$I = -Azq\tilde{D} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.66)$$

$A$  ist die Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche.

Zur Aufrechterhaltung des konstanten Konzentrationsgefälles muß die angelegte Zellspannung, je nach Abhängigkeit der Stromrichtung, zu- oder abnehmen. Der aufgrund des Stromflusses durch den Elektrolyten und der Elektrodenoberfläche erzeugte Spannungsabfall führt zu einer Polarisierung der Zelle. Dieser konstante ohmsche Widerstand verschiebt den Spannungsverlauf um einen konstanten Wert, verändert aber nicht den Verlauf der zeitabhängigen Zellspannung. Wegen des Stromflusses durch die Grenzfläche werden nun ständig die elektroaktiven Teilchen in die Elektrode ein- bzw. ausgebaut. Gleichzeitig wandern die Elektronen in die Elektrode hinein oder heraus, um die Ladungsneutralität zu erhalten. Damit erfolgt eine chemische Diffusion der elektroaktiven Teilchen von der Oberfläche ins Innere oder umgekehrt.

Nachdem über eine bestimmte Zeit ein konstanter Strom an der galvanischen Zelle angelegt wurde, wird der Strom unterbrochen, und die galvanische Zelle geht in ein neues thermodynamisches Gleichgewicht über. Die stöchiometrische Zusammensetzung hat sich nun nach Gleichung 3.65 um den Wert  $\Delta\delta$  geändert. Während der Gleichgewichtseinstellung homogenisiert sich die Elektrode durch Diffusionsprozesse wieder, und es stellt sich eine neue Spannung ein. Im realen System wird die Ruhespannung in endlicher Zeit nur näherungsweise konstant, da der Relaxationsvorgang asymptotisch ein unendlich langer Abklingvorgang ist. Deshalb sollte ein sinnvolles Abbruchkriterium gewählt werden, wie zum Beispiel das Unterschreiten der Steigung in der Spannungs-Zeit-Kurve.

Für kurze Zeiten zeigt die Spannung einen wurzelförmigen Verlauf. Die Diffusionsfront hat sich noch nicht über die ganze Probe ausgebreitet. Erst nachdem sich die Diffusionsfront über die ganze Probe ausgebildet hat, zeigt sich nach einer Übergangsphase ein Langzeitverhalten, bei dem die Spannung gegen die Zeit linear verläuft. Ein Kriterium, für welche Zeiten ein

Kurzzeitverhalten angenommen werden kann, ist  $t \ll L^2/\tilde{D}$  und für Langzeitverhalten  $t \gg L^2/\tilde{D}$ . In der Abbildung 3.14 ist schematisch ein Titrationschritt abgebildet.

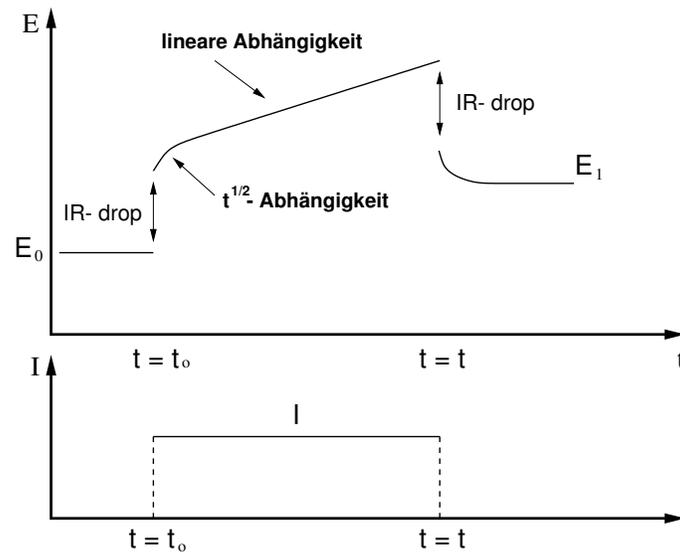


Abbildung 3.14: In der Abbildung ist ein Titrationschritt von der GITT schematisch abgebildet. Durch Anlegen eines konstanten Stromes über eine Zeitdauer  $t$  wird die Spannung gegen die Zeit aufgezeichnet. Der IR-Drop resultiert aus der Polarisation der elektrochemischen Zelle.

Aus dem Verlauf der Spannung sowohl während der Titration als auch während der Relaxation können Aussagen über die Kinetik, besonders des chemischen Diffusionskoeffizienten, der Elektrode gemacht werden. Da die Anfangs- und Randbedingung für den Titrationschritt unter Strom besser zu formulieren sind, wird dieser zur Ermittlung des chemischen Diffusionskoeffizienten verwendet.

Nach dem 2. Fickschen Gesetz gilt allgemein

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.67)$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung werden folgende Anfangs- und Randbedingungen eingesetzt:

Die Konzentration der elektroaktiven Teilchen ist am Anfang überall gleich verteilt, d.h.  $c(x) = c_0$ . Die Meßelektrode ist feldfrei, und der konstante Strom wird nur von den Ionen an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt getragen. Der Transport im Inneren der Elektrode erfolgt nur durch den Konzentrationsgradienten. Auf der anderen Seite findet keine Diffusion aus der Probe heraus oder hinein statt.

Ist die Volumendiffusion geschwindigkeitsbestimmend, so ergibt sich aus dem 2. Fickschen Gesetz mit diesen Anfangs- und Randbedingungen eine Lösung für die Konzentration an der Elektrodenoberfläche als Funktion der Zeit [31].

Für kurze Zeiten  $t \ll L^2/\tilde{D}$  ergibt die Lösungsfunktion von Gleichung 3.67 die Sand- Gleichung [31]:

$$c(x=0, t) = c_0 + \frac{2I}{zFA} \sqrt{\frac{t}{\tilde{D}\pi}} \quad (3.68)$$

- I Stromstärke
- z Elementarladungszahl der Teilchen A
- A Fläche
- F Faradaykonstante

Durch Ersetzen der Konzentration durch meßbare Größen ergibt sich mit

$$c = c_0 + \frac{N_A \delta}{V_M} \quad (3.69)$$

wobei  $N_A$  die Avogadrozahl,  $V_M$  das Molvolumen und  $\delta$  die Stöchiometrieänderung für den chemischen Diffusionskoeffizienten ist [31].

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi} \left( \frac{IV_M}{zFA} \right)^2 \left[ \left( \frac{dE_{stat}}{d\delta} \right) / \left( \frac{dE_{trans}}{d\sqrt{t}} \right) \right]^2 \quad (3.70)$$

- $E_{stat}$  Gleichgewichtsspannung
- $E_{trans}$  Spannung unter Stromfluß

Hiebei ist  $\frac{dE_{stat}}{d\delta}$  die Steigung der coulometrischen Titrationskurve. Die Steigung  $\frac{dE_{trans}}{d\sqrt{t}}$  ergibt sich durch Auftragen der Spannung gegen  $\sqrt{t}$ . Diese ist konstant solange die Volumendiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Für lange Zeiten  $t \gg L^2/\tilde{D}$  ergibt die Lösungsfunktion von Gleichung 3.67 mit der umgeformten Konzentration

$$E(t) = E_{(t=0)} + \frac{ILV_M}{3zFA\tilde{D}} \left( \frac{\partial E}{\partial \delta} \right) + \frac{IV_M}{zFAL} \left( \frac{\partial E}{\partial \delta} \right) t \quad (3.71)$$

Hier handelt es sich um eine Geradengleichung, deren Ordinatenachsenabschnitt (E- Achse) ausgewertet wird. Diesen Achsenabschnitt erhält man, indem der linear verlaufenden Teil der Kurve bis zum Schnittpunkt mit der E- Achse linear extrapoliert und von diesem Spannungswert der IR- Abfall und den Wert für E(t=0) abgezogen wird.

Mit diesem neuen Spannungswert kann mit

$$\tilde{D} = \frac{ILV_M}{3E_{\Delta} zFA} \left( \frac{\partial E}{\partial \delta} \right) \quad (3.72)$$

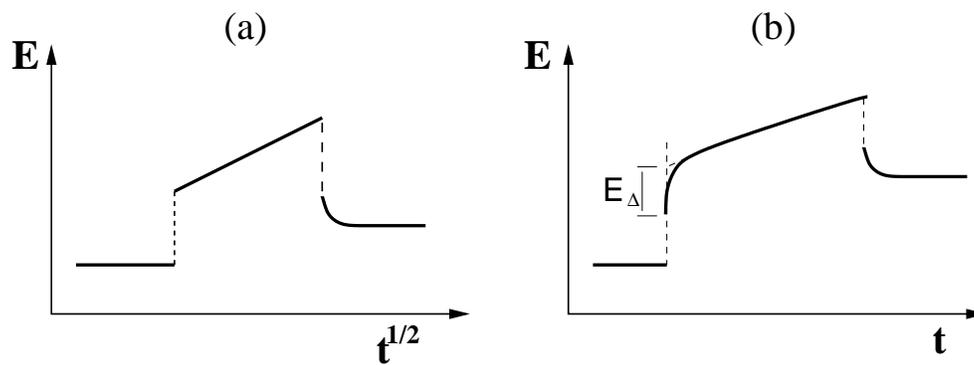


Abbildung 3.15: In der Abbildung sind die zwei Arten von Spannungsverläufe dargestellt. (a) Spannungsverlauf für kurze Titrationszeiten, (b) Spannungsverlauf für lange Titrationszeiten.

$$\text{mit } E_{\Delta} = E(t) - E_{(t=0)}$$

der chemische Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. In Abbildung 3.15 sind die zwei Arten zur Auswertung des chemischen Diffusionskoeffizienten graphisch dargestellt.

Wie schon im vorherigen Kapitel erwähnt, ist die chemische Diffusion der elektroaktiven Teilchen verstärkt durch den sogenannten Thermodynamischen Faktor  $\left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln c}\right)$ , der auch als Wagnerfaktor bezeichnet wird, relativ zur Komponentendiffusion. Der Wagnerfaktor kann durch die Steigung an jedem Punkt der coulometrischen Titrationskurve  $\left(\frac{\partial E}{\partial \delta}\right)$  bestimmt werden. Vorausgesetzt die Aktivitäten der elektroaktiven Teilchen unterliegen dem Nernstgesetz, und ihre Konzentration ist proportional zur Stöchiometrie der Elektrode. Die Änderung von  $\ln a$  ergibt sich aus der Änderung von der Spannung  $E$  der Zelle mal  $zq/kT$ , und die Konzentration ist  $N_A d\delta/V_M$ .

Dies führt zu

$$W = \frac{\partial \ln a}{\partial \ln c} = -\frac{zqcV_M}{kTN_A} \left(\frac{\partial E}{\partial \delta}\right) = -\frac{zq(y + \delta)}{kT} \left(\frac{dE}{d\delta}\right) \quad (3.73)$$

Abgesehen von der Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten und des Wagnerfaktors können mit dieser Technik noch weitere kinetische Parameter wie zum Beispiel die Teilleitfähigkeit der elektroaktiven Teilchen oder die parabolische Aufwachsrate von Anlaufschichten bestimmt werden [32].

# Kapitel 4

## System- und Stoffauswahl

Für die Entwicklung von Dünnschichtbatteriesystemen mit einer hohen Arbeitsspannung ist die richtige Auswahl von geeigneten Materialien von entscheidender Bedeutung. Nicht nur die Funktionalität, sondern auch die Herstellung dieser Stoffe sollte für den Bau einer Dünnschichtzelle in Betracht gezogen werden. Mehrkomponentige Stoffe mit genau definierter Zusammensetzung sind nur mit einem erheblich höheren Aufwand als dünne Schicht zu realisieren. Insbesondere sollte bei der Auswahl von geeigneten Materialien auch deren Verhalten im Verbund berücksichtigt werden. In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit eingesetzten Materialien vorgestellt und deren Auswahlkriterien erläutert.

### 4.1 Festkörperelektrolyte als Lithiumionenleiter

Zur Realisierung von Dünnschichtbatteriesystemen mit einer hohen Arbeitsspannung sind für die Auswahl des richtigen Elektrolyten die folgende Eigenschaften zu berücksichtigen.

Der Festkörperelektrolyt ist ein ionischer Leiter und gleichzeitig ein elektronischer Isolator. Er dient als Trennwand zwischen den beiden reaktiven Elektroden. Aufgrund der erforderlichen geringeren elektronischen Leitfähigkeit zeigt der Elektrolyt eine große Bandlücke auf. Die Fermienergien der Anoden und Kathoden müssen auf die Lage dieser Bandlücke abgestimmt werden, um thermodynamische Stabilität zwischen dem Elektrolyt und den Elektroden zu gewährleisten. Nur so kann die Bildung von Anlaufsichten und damit eine Zersetzung des Elektrolyten verhindert werden. In dem Festkörperelektrolyten darf nur das potentialbestimmende Ion den gesamten Stromtransport übernehmen. Alle anderen Ionen sollten dem starren, unbeweglichen Netzwerk angehören, da sie ansonsten von den Elektroden aufgenommen werden könnten und damit deren Aktivität beeinflussen. Die Überführungszahl sollte den Wert eins anstreben. Wenn die Elektroden für diese Ionen blockierend wirkten, würde sich an der Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Elektrode ein zusätzliches elektrisches Gegenfeld aufbauen. Dies führt zu einer Erniedrigung der Spannung während des Stromflusses und damit auch zu einer Verringerung des fließenden Stromes. Eine hohe ionische Leitfähigkeit reduziert den ohmschen Verlustanteil bei Belastung der Zelle.

Bei der Auswahl eines geeigneten Festkörperelektrolyten sind ebenfalls die Herstellungsbedingungen in Betracht zu ziehen. Mehrkomponentige und in der Stöchiometrie genau festgelegte Materialien sind nur mit erhöhtem Aufwand als dünne Schicht zu realisieren. Einfachere Systeme erhöhen die Reproduzierbarkeit und ermöglichen eine schnellere und günstigere Herstellung als dünne Schichten.

Gute Eigenschaften hat amorphes Lithiumphosphoroxynitrid (Lipon). Dieser Elektrolyt zeigt eine Ionenleitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-6}$  S/cm bei  $25^\circ\text{C}$  und besitzt eine Aktivierungsenergie von  $0,55(\pm 0,02)$  eV [33]. Messungen ergaben eine elektrochemische Stabilität in einem Spannungsbereich von 0 V - 5,5 V [34]. Dieser Elektrolyt wurde schon erfolgreich in wiederaufladbaren Dünnschichtbatterien eingesetzt, bei denen Spannungen bis 4,2 V und zusätzlich hohe Zyklierungszahlen erreicht wurden [35]. Dieser Elektrolyt wird durch das Sputtern von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  in Stickstoffatmosphäre hergestellt. Seine Zusammensetzung kann durch  $x\text{Li}_2\text{O} : y\text{P}_2\text{O}_5 : z\text{PON}$  beschrieben werden, in der PON Phosphoroxynitrid darstellt. Dünne Filme von anorganischen Verbindungen, die gesputtert oder verdampft wurden, sind meistens amorph. Der Vorteil von vielen Lithiumverbindungen ist ihre höhere ionische Leitfähigkeit im amorphen Zustand verglichen mit dem kristallinen Zustand. Durch die Zugabe von Stickstoff erhöht sich die  $\text{Li}^+$ -Ionen-Beweglichkeit und damit die Leitfähigkeit. Es wird vermutet, daß eine Änderung der Elektrolytstruktur dies verursacht [36]. Die Bildung von Seitenverzweigungen des Phosphors zum Stickstoff ist wahrscheinlich verantwortlich für die zunehmende Beweglichkeit der  $\text{Li}^+$ -Ionen, siehe auch Abbildung 4.1. Das gleiche Verhalten konnte auch mit polykristallinen Material von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  beobachtet werden [37][38].



Abbildung 4.1: Durch Zugabe von Stickstoff in  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  verbessert sich die Ionenleitfähigkeit. Wahrscheinlich ist dies durch die Bildung von Seitenverzweigungen des Phosphors zum Stickstoff begründet [36].

Zusätzlich konnte eine Verbesserung der elektrochemischen Stabilität mit Lithium bei zunehmendem Stickstoffgehalt beobachtet werden. Für die Realisierung von Hochspannungssystemen stellt dieser Elektrolyt die mit erfolgsversprechensten Voraussetzungen dar.

## 4.2 Die Elektroden

Festkörperelektroden sollten für den Einsatz in wiederaufladbaren Batteriesystemen beim Einbau bzw. Ausbau des potentialbestimmenden Ions topochemische Reaktionen aufzeigen. Eine hohe elektronische Leitfähigkeit verhindert einen zusätzlichen Spannungsabfall innerhalb der Elektroden. Eine hohe ionische Leitfähigkeit, und damit auch ein hoher chemischer Diffusionskoeffizient, reduzieren Elektrodenpolarisationen in einem Batteriesystem unter Belastung und erhöhen damit die gewinnbare maximale Energie und Leistung. Für

eine hohe Energiedichte muß die Arbeitspannung der Batterie hoch sein und zusätzlich eine große Kapazität aufweisen. Die Spannung einer Lithium-Ionen-Festkörperbatterie wird bestimmt durch den Lithium- Aktivitätsunterschied zwischen den negativen und positiven Elektroden. Die Elektroden dürfen im Kontakt mit dem Elektrolyten keine Reaktionen zeigen und während eines Lade- bzw. Entladevorgangs nur sehr geringe Volumenausdehnungen besitzen. Für eine lang funktionierende wiederaufladbare Batterie sind Zyklisierungsverluste, d.h. Kapazitätsverlust nach mehreren Lade- und Entladezyklen, zu minimieren. Die Herstellungsbedingungen und die Möglichkeit, dünne Schichten von diesen Material abzuscheiden stellen ebenfalls wichtige Aspekte dar.

### 4.2.1 Die Anode

Geeignete Anoden sollten eine hohe Lithiumaktivität aufzeigen, die während des Lade- und Entladevorgangs ein möglichst konstantes und stark negatives Potential gegenüber der Kathode aufweisen. Am besten erfüllt reines Lithium als Anode diese Voraussetzungen, so daß in einem Batteriesystem mit einer reinen Lithiummetall-Anode die höchste Nutzspannung erreicht werden kann. Die reine Lithiummetall-Anode besitzt die höchste spezifische Ladung und weist ein konstantes Lade- und Entladeniveau auf. Darüber hinaus durchläuft Lithium keine Phasenumwandlungen, die bei höheren Stromdichten von kinetischen Hemmungen begleitet sind. Lithium ist sehr reaktiv und reagiert mit allen Hauptgruppenelementen und einigen Nebengruppenelementen in der Regel sehr heftig und zu dem unter Wärmeentwicklung. Lithium ist deswegen nur unter Schutzgas zu verarbeiten. Zur Herstellung von dünnen Lithiummetallschichten sind spezielle Aufdampftechniken notwendig, die eine Verunreinigung der Lithiumschicht ausschließen. Zusätzlich erschwert der niedrige Schmelzpunkt von Lithium bei  $180,5^{\circ}\text{C}$  die Integration von Dünnschichtbatterien mit einer Lithiumanode in einen elektronischen Schaltkreis, da in diesen Herstellungsprozessen Temperaturen über  $200^{\circ}\text{C}$  vorkommen.

Eine Alternative zur reinen Lithiumanode sind binäre Lithiummetallegerungen. Sie werden im nicht lithiierten Zustand hergestellt und sind somit einfacher in der Handhabung und bei der Erzeugung von dünnen Schichten. Erst während des ersten Ladevorgangs bildet sich die Lithiumverbindung.

Diese Anoden besitzen gegenüber der reinen Lithiummetall-Anode eine geringere Lithiumaktivität. Aufgrund Gleichung 4.1

$$EMK = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Li}(Kathode)}{a_{Li}(Anode)} \quad (4.1)$$

reduziert sich dadurch die Energie und Leistung eines Batteriesystems verglichen mit einer reinen Lithiumanode.

Es wurden mehrere mögliche binäre Legierungen zwischen Lithium und einem anderen Metall oder Halbleiter (z.B. Sn, Pb, Al, Zn, Cd, Ag, Mg, Si) als mögliche negative Elektroden untersucht [39]. Einige untersuchte binäre Lithiumlegierungen mit ihren dazugehörigen Potentialbereichen und chemischen Diffusionskoeffizienten sind in der Tabelle 4.2 zusammen-

gestellt.

M	y in $Li_yM$	U/V vs. Li (400°C)	$\tilde{D}_{Li^+}$ cm <sup>2</sup> /s (400°C)
Si	0 - 2	0,332	$\sim 10^{-5}$
	2 - 2,67	0,283	
	2,67 - 3,25	0,156	
	3,25 - 4,4	0,047	
Sn	0,57 - 1,0	0,570	$\sim 10^{-4} - 10^{-6}$
	1,0 - 2,33	0,455	
	2,33 - 2,55	0,430	
	2,55 - 2,6	0,387	
	2,6 - 3,5	0,283	
	3,5 - 4,4	0,170	
In	0,86 - 1,2	0,495	$\sim 10^{-5}$
	1,74 - 1,92	0,145	
	2,08 - 2,67	0,080	
Sb	0 - 2	0,910	$\sim 10^{-5}$
	2 - 3	0,875	
Bi	1 - 2,82	0,750	$\sim 10^{-4}$

Abbildung 4.2: Die Tabelle zeigt einige binäre Lithiumlegierungen mit ihren phasenabhängigen Potentialen gegen Lithium. Zusätzlich sind die chemischen Diffusionskoeffizienten mit eingetragen. Aus [39].

Aluminium lässt sich relativ einfach als dünne Schicht herstellen und besitzt eine sehr gute elektronische Leitfähigkeit. Dadurch kann Aluminium auch gleichzeitig als Ableitelektrode verwendet werden. Versuche zur Zyklisierung von LiAl-Elektroden fanden in Flüssig- sowie in Polymerelektrolyten statt [40]-[44].

Lithium bildet mit Aluminium vier dokumentierte intermetallische Phasen. Das Phasendiagramm dieses Systems ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

Die lithiumärmste Phase  $\alpha$ -LiAl besitzt eine Phasenbreite von 0 bis ca. 7% Lithium. Es folgt die  $\beta$ -Phase, die bei einem Lithiumgehalt von 48.5 bis 54.5% existiert. Diese Phase ist für die praktische Anwendung von besonderem Interesse. Sie kristallisiert in der NaTi-Struktur, wobei Lithium und Aluminium in zwei sich durchdringenden Diamantstrukturen liegen. Aufgrund der Phasenbreite sind die Lithium-Gitterplätze nicht immer vollständig besetzt.  $\beta$ -LiAl ist ein hartes und sprödes Material mit gemischtleitenden Eigenschaften. Der Vorteil einer Elektrode mit  $\beta$ -LiAl sind seine hohe Kapazität von ca. 790 mAh/g bei konstantem Potential im zweiphasigen Bereich zwischen  $\alpha$ -LiAl und  $\beta$ -LiAl. Aluminium unterliegt beim Legieren mit Lithium einem erheblichen Volumenzuwachs. Die  $\beta$ -LiAl Phase ist hart und brüchig, was bei wiederholter Ladung und Entladung zu einer vermehrten Reißbildung führt. Dies verursacht ein Separieren und Abbrechen und führt damit zu einhergehendem Kapazitätsverlust. Beim Ladevorgang von Aluminium erfolgt zuerst die Sättigung der  $\alpha$ -Phase

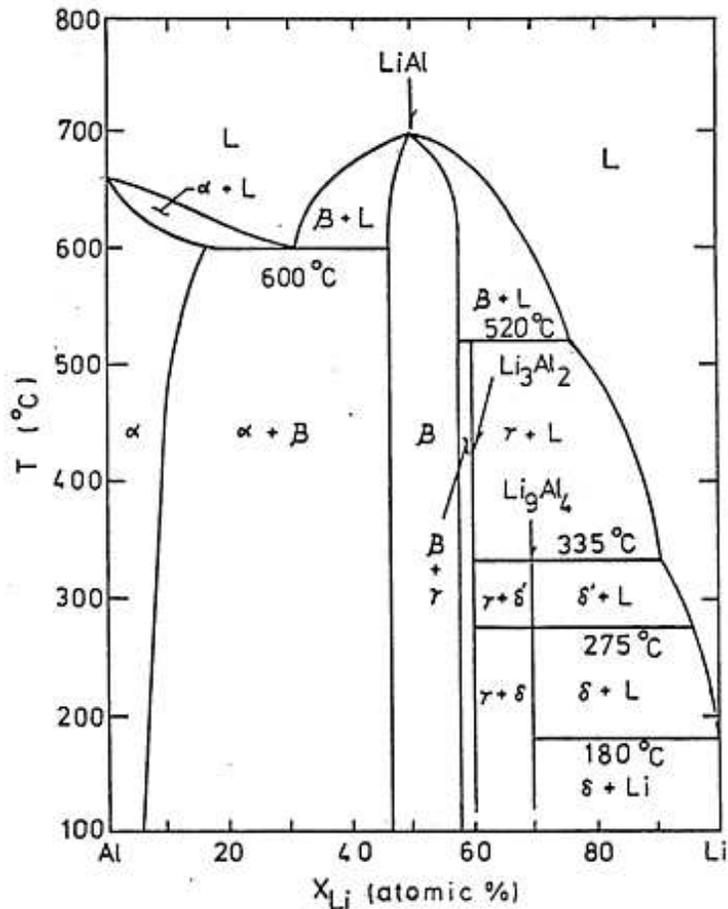


Abbildung 4.3: Das Phasendiagramm von Al-Li.

mit Lithium. Anschließend erfolgt die Keimbildung von  $\beta$ -LiAl mit nachfolgendem Wachstum bis zur Entstehung einer ebenen Front. Durch weitere Diffusion von Lithium entlang der nicht besetzten Li-Gitterplätze wächst die  $\beta$ -Phase in die  $\alpha$ -Phase hinein [44].

Der chemische Diffusionskoeffizient für Lithium in  $\beta$ -LiAl variiert bei Raumtemperatur über einen weiten Bereich von  $7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  [43] und  $8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  [45]. In der Graphik 4.4 ist der chemische Diffusionskoeffizient gemessen bei  $400^\circ\text{C}$  eingetragen [24]. Durch Extrapolation läßt sich der chemische Diffusionskoeffizient bei Raumtemperatur abschätzen. Zum Vergleich sind die gemessenen Literaturwerte bei Raumtemperatur mit eingetragen.

Das große Zweiphasengebiet  $\alpha$ - $\beta$ -LiAl bei einem konstanten Potential von 383 mV gegen Lithium bei  $T=298 \text{ K}$  und die leichte Herstellung von Aluminiumschichten macht dieses Material sehr attraktiv im Einsatz in Dünnschichtbatteriesystemen. Im nicht lithiierten Zustand sind diese Filme einfacher in ihrer Handhabung. Aufgrund ihrer hohen elektronischen Leitfähigkeit können diese gleichzeitig als Ableitelektrode eingesetzt werden, so daß auf die Verwendung einer zusätzlichen Ableitelektrode verzichtet werden kann. In dieser Arbeit sollen Aluminiumfilme als Anode in den Dünnschichtsystemen untersucht und eingesetzt

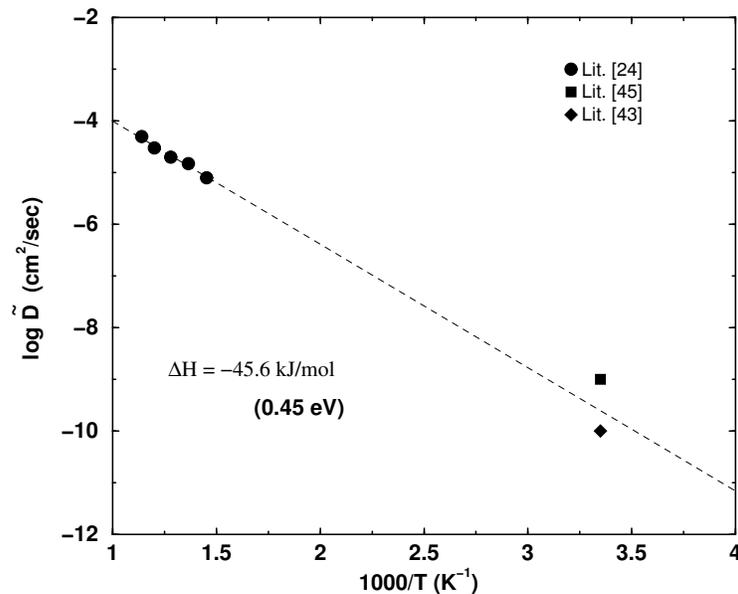


Abbildung 4.4: In der Abbildung ist der chemische Diffusionskoeffizient von Al bei 400°C eingetragen, nach [24]. Durch Extrapolation der Daten läßt sich der chemische Diffusionskoeffizient bei Raumtemperatur abschätzen. Zum Vergleich sind die gemessenen Literaturwerte bei Raumtemperatur mit eingetragen.

werden.

### 4.2.2 Die Kathoden

Die Anforderungen an die Materialien zum Einsatz als Kathoden in einer Dünnschichtbatterie sind im Grunde analog wie jene an die Anoden. Um eine hohe maximale gewinnbare elektrische Energie und Leistung zu erreichen, müssen aber die Kathoden im Gegensatz zu den Anoden über den ganzen Lade- und Entladebereich eine sehr hohe Spannung gegen Lithium besitzen. Das bedeutet nach Gleichung (4.1), daß ihre Lithiumaktivität im Vergleich zu den Anoden sehr gering gehalten werden muß. Lithiumverbindungen, die diese Anforderungen am besten erfüllen, bilden die Lithium- Übergangsmetall-Oxide und -Sulfide. Oxide erlauben eine Realisierung von höheren Spannungen für eine gegebene Anode als Sulfide, da Oxide stabiler sind.  $MnO_2$  besitzt zum Beispiel einen  $\Delta G^\circ$  Wert von  $-465,138 \frac{kJ}{mol}$  bei 298 K verglichen mit  $-224,975 \frac{kJ}{mol}$  bei 298 K von  $MnS_2$  [46]. Durch ihre halbleitenden Eigenschaften besitzen sie meist einen sehr hohen chemischen Diffusionskoeffizienten. Die am meisten eingesetzten Kathodenmaterialien für wiederaufladbare Lithiumbatterien sind Lithiumoxide mit einer Schichtstruktur oder Lithium-Mangan-Oxide mit Spinellstruktur. Dadurch, daß diese Elektrodenmaterialien schon Lithiumionen beinhalten und diese auch abgeben können, besteht die Möglichkeit, jene Verbindungen als sogenannte Lithiumquellen einzusetzen. Somit ergibt sich eine größere Auswahl von verwendbaren Anodenmaterialien. Das Batteriesystem wird im entladenen Zustand zusammengesetzt und muß vor dem ersten Entladen erst aktiviert, d.h. geladen, werden.

### Kathoden mit Schichtstruktur

In den Lithium-Metall-Oxiden mit der allgemeinen chemischen Formel  $LiMO_2$  ( $M = Co, Ni, V$ ) besetzen die  $Li^+$  Ionen und die  $M^{3+}$  Ionen in abwechselnder Reihenfolge die oktaedrischen Plätze zwischen den kubisch dicht gepackten Sauerstoffionen. Die geschichteten  $MO_2$  bilden eine Struktur zwischen denen ein zweidimensionaler Zwischenraum besteht. In diesen können sehr leicht die Lithiumionen, ohne drastische Änderung der Gitterparameter des Wirtsgitters, aus- und wieder eingebaut werden. Die Abbildung 4.5 stellt dies für  $LiCoO_2$  dar.

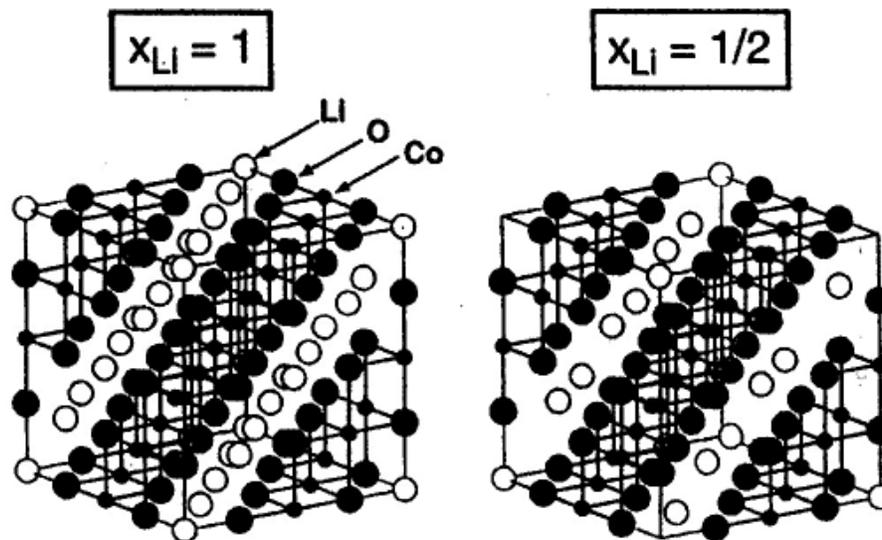


Abbildung 4.5: Die Darstellung zeigt die Struktur von  $Li_1CoO_2$  und für  $Li_{0,5}CoO_2$ . Die geschichteten  $CoO_2$  bilden eine Struktur, zwischen denen zweidimensionale Zwischenräume bestehen, in denen sehr leicht die Lithiumionen ohne drastische Änderung der Gitterparameter des Wirtsgitters aus- und wieder eingebaut werden können.

Eine mit sehr großer Beachtung untersuchte Verbindung ist  $Li_{1-x}CoO_2$  als positive Elektrode für Lithiumionen-Batterien. Es zeigt eine Spannung von bis zu 4,5 V gegen Lithium, ein Wert, der mit der hohen Oxidation von  $Co^{+III}/Co^{+IV}$  zusammenhängt [47] [48]. Die komplette Abgabe von Lithium ( $x=1$ ) kann aber nicht ausgeführt werden wegen des sehr instabilen und sehr reaktiven  $CoO_2$  [49].  $LiCoO_2$  kristallisiert in einer  $R\bar{3}m$  Raumgruppe mit den Gitterparametern  $a = 2.816 \text{ \AA}$  und  $c = 14.08 \text{ \AA}$ . Es zeigt beim Aus- und Wiedereinbau von Lithium bei der Auftragung der Spannung gegen die Zusammensetzung drei ausgeprägte Plateaus. Die erste Phasenumwandlung von  $Li_xCoO_2$  findet in einem  $x$ -Bereich von  $0,75 \leq x \leq 0,93$  statt. Hier erfolgt die Phasenumwandlung zwischen zwei rhombohedrischen Phasen mit unterschiedlichen Lithiumgehalt von  $LiCoO_2$  bis  $Li_xCoO_2$  für  $x \leq 1$  in dem das Gitter sich entlang der  $c$ -Achse ausdehnt. Bei Werten kleiner als  $x \leq 0,65$  erscheinen zwei zusätzliche Plateaus bei höheren Spannungen. Bei diesen Phasenumwandlungen erfolgt ein Umbau der Lithiumionen im Gitter und damit eine Änderung des Gitters von hexagonaler zu monoklinischer Symmetrie. Diese Umwandlungen sind schwächer und liegen bei einer Spannung von 4,07 V und 4,17 V [49]. Eine sehr gute Zyklisierbarkeit konnte aber

über einen Stöchiometriebereich von  $0 \leq x \leq 0.5$  erreicht werden mit einer spezifischen Kapazität von bis zu 137 mAh/g [50].  $LiCoO_2$  konnte auch sehr gut als dünne Schicht abgeschieden werden, so daß der Einsatz in Dünnschicht- Festkörperbatterien mit reinem Lithium als Anode mit einer hohen Zyklenzahlen realisiert werden konnte [51]-[54].

Zur Untersuchung der in dieser Arbeit verwendete Aluminiumanode im Verbund mit einem Festkörperelektrolyt, soll zuerst als Lithiumquelle  $LiCoO_2$  als Dünnschichtkathode verwendet werden.

### Hochspannungs- Kathoden mit Spinellstruktur

$LiCoO_2$  als Kathode wurde als erstes mit einer Arbeitsspannung von 3,7 V gegen Lithium in wiederaufladbaren Lithium-Batterien eingesetzt. Ein großer möglicher Fortschritt ist der Austausch von dieser teuren und giftigen Elektrode durch eine  $LiMn_2O_4$  Kathode mit einer Arbeitsspannung von 3,8 V. Aber die immer größer werdenden Anforderungen benötigen immer höhere Energiedichten. Diese kann entweder durch eine Erhöhung der Kapazität oder ein Anheben der Arbeitsspannung vergrößert werden. Die Systeme mit  $LiMn_2O_4$  zeigen einerseits sehr gute Kapazitäten, jedoch wäre eine Erhöhung der Arbeitsspannung wünschenswert. Mehrere Hochspannungs-Kathoden mit einer Spinellstruktur wurden entwickelt [55]-[59].  $Li_2CoMn_3O_4$  und die um einiges weniger giftige und billigere  $Li_2FeMn_3O_4$  Verbindung zeigten eine Spannung von bis über 5 V [60].

In der idealen Spinellstruktur bilden die Anionen eine kubisch dichteste Kugelpackung, in der ein Achtel der tetraedrischen und die Hälfte der oktaedrischen Zwischenplätze mit Kationen besetzt sind. Die allgemeine chemische Formel lautet  $A[B_2]X_4$ . A sind die tetraedrisch, B die oktaedrischen Kationen und X die kubisch dicht gepackten Anionen. Abbildung 4.6 zeigt die Kristallstruktur eines Spinells.

In  $LiMMn_3O_8$  (M = Co, Fe) besetzten die  $Li^+$ -Ionen alle tetraedrischen Zwischenplätze. Die oktaedrischen Positionen werden von den M-Ionen (M = Co, Fe) und den Mn-Ionen belegt.

Der reversible Ausbau von Lithium in vielen Mn basierenden Spinellen erfolgt bei einer Spannung von ca. 4 V aufgrund des Redoxpaar  $Mn^{III}/Mn^{IV}$ . Bei  $Li_2MMn_3O_4$  (M = Co, Fe) beobachtet man noch ein zweites Plateau über 4,5 V, das auf die in den oktaedrischen Plätzen sitzenden Redoxpaare  $Co^{III}/Co^{IV}$  und  $Fe^{III}/Fe^{IV}$  zurückzuführen sind.  $Li_2CoMn_3O_4$  zeigt aber eine höhere Spannung gegen Lithium als bei  $LiCoO_2$  trotz des gleichen Redoxpaar  $Co^{III}/Co^{IV}$ . Dies begründet sich dadurch, daß in  $LiCoO_2$  die  $Li^+$ -Ionen auf oktaedrischen Plätzen sitzen. Im Gegensatz dazu sind die  $Li^+$ -Ionen in  $Li_2MMn_3O_8$  (M = Co, Fe) auf tetragonalen Seiten plaziert. Dies ergibt unterschiedliche Lageenergien der  $Li^+$ -Ionen im Kristall und führt dadurch zu unterschiedlichen Spannungen gegen Lithium.

Da diese Kathodenmaterialien höhere Spannungen gegen Lithium aufzeigen, als alle anderen bisher in Dünnschichtsystemen integrierten Kathoden, soll nun im Folgenden ein Dünnschichtfestkörpersystem mit diesen Materialien realisiert werden. Als Anode wird Aluminium verwendet, das zuerst in einem Verbund mit Lithiumphosphoroxynitrid als Elektrolyt und  $LiCoO_2$  als Kathode, die gleichzeitig als Lithiumquelle dient, charakterisiert wird. Hierfür

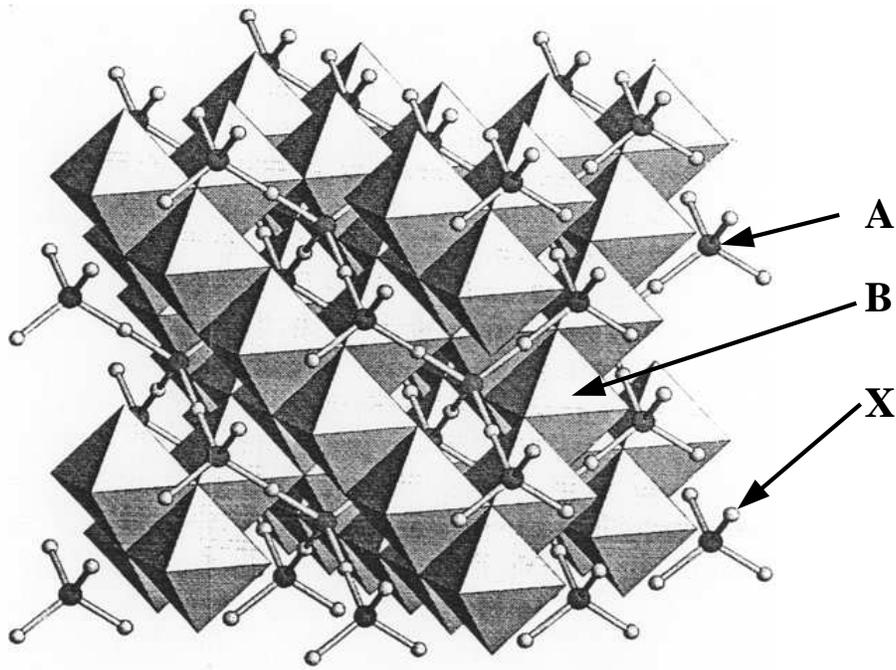


Abbildung 4.6: Die Darstellung zeigt die Kristallstruktur eines Spinells. Die allgemeine chemische Formel lautet  $A[B_2]X_4$ .

werden zunächst die Herstellungsbedingungen der einzelnen Schichten dargestellt und separat untersucht.

# Kapitel 5

## Experimentelle Aspekte

Alle in dieser Arbeit verwendeten Materialien wurden mittels der physikalische Gasphasenabscheidung als dünne Filme hergestellt. In diesem Kapitel werden die eingesetzten Anlagen beschrieben und die regulierbaren Herstellungsparameter vorgestellt. Die vorweg durchgeführte Substratvorbehandlung und die Materialpräparation werden ebenso dargestellt, wie der Aufbau und die Durchführung der Experimente.

### 5.1 Herstellung von dünnen Schichten

#### 5.1.1 Die Sputteranlage

Die in dieser Arbeit gesputterten Schichten wurden mit einer Alcatel 450 Sputteranlage hergestellt. Diese Anlage besteht aus einer Vakuumkammer, die mit einer Turbomolekularpumpe bis zu einem Druck von  $10^{-7}$  mbar evakuiert werden kann. In der Kammer befinden sich drei planare Magnetronsputterquellen. Durch die Magnetrons wird das Plasma torusförmig plan zur Sputterquelle fokussiert. Dadurch wird die Abtragsrate am Target erhöht und eine thermische Belastung des Substrats reduziert. Der äußere Durchmesser des toroidalen Magnetrons beträgt ca. 7,6 cm (3 Zoll) und der innere Durchmesser ca. 1,2 cm (1/2 Zoll). Die Geometrie des Magnetrons führt zu einer starken ringförmigen Abtragung des Targets. Die Targets besitzen einen Durchmesser von 10 cm und eine Dicke von ca. 5 mm. Die Targets sind mit Kupferplatten verbunden und wassergekühlt. Die Sputteranlage besitzt eine Sputterdown-Geometrie. Das bedeutet, daß die Targets oberhalb vom Substrat angeordnet sind. Der Vorteil liegt in einem einfachen und schnellen Einbringen der Substrate durch eine Schleuse, ohne das Vakuum zu unterbrechen. Ein Nachteil ist die Möglichkeit, daß sich kleine Partikel auf dem Substrat ablegen können und dadurch die aufgebrachtten Schichten sogenannte Pinholes besitzen. Dies kann aber durch sehr sorgfältiges und regelmäßiges Reinigen der Vakuumkammer vermindert werden. Jedes Target ist mit einem mechanischen Shutter abgedeckt um das Vorsputtern zu regulieren. Dies ist besonders bei reaktiven Sputtern erforderlich um ein dynamisches Gleichgewicht zu erreichen. Alle drei Magnetrons sind jeweils mit einer hochfrequenten Wechselspannung mit  $f = 13,56$  MHz angelegt und können mit

einer maximalen Leistung von bis zu 600 W eingekoppelt werden.

Der Substratteller ist an einem separaten Hochfrequenzgenerator angeschlossen. Damit können maximal 300 W auf das Substrat eingekoppelt werden, um Sputterätzen, Substratreinigung und Bias-Sputtern zu ermöglichen. Mit Bias-Sputtern wird der Potentialabfall vor dem Substrat während des Sputterprozesses verändert. Damit werden schlecht haftende Teilchen abgetragen um somit Einfluß auf die Schichtqualität zu bekommen. Der Substrathalter ist wassergekühlt und kann bis 600 °C geheizt werden.

Als Sputtergas wird 99,999% Argon Gas verwendet. Zum Reaktiv-Sputtern können zusätzlich  $O_2$  und  $N_2$  Gas in die Kammer eingebracht werden. Alle Gaszuführungen werden mit Gasflußmessern geregelt.

In dieser Anlage können folgende Sputterparameter eingestellt werden:

Substrat-Target-Abstand	zwischen 4 cm - 10 cm
Sputterdruck	$5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$ mbar
Leistung	bis max. 600 W
Gasfluss	bis max. 100 sccm
Substrattemperatur	max. 600 °C

Die hier in der Arbeit verwendeten Sputtertargets wurden von verschiedenen Firmen gepresst und mit den Kupferplatten verbunden.

### 5.1.2 Der Elektronenstrahlverdampfer

Die verdampften Materialien wurden mit einem Elektronenstrahlverdampfer der Firma Pfeiffer vom Typ PLS 500 hergestellt, deren Vakuumkammer bis  $10^{-7}$  mbar evakuiert werden kann. Diese arbeitet mit einer maximalen Leistung von 4 kW, einer Spannung von bis zu 10 kV und einem Elektronenstrom bis 0,4 A. Das System besitzt eine linear geheizte Kathode aus Wolfram. Die Elektronen werden in einem elektrischen Feld zwischen Wehnelt-Blende und Anode beschleunigt und bilden einen Flachstrahl, der durch ein permanent magnetisches Querfeld um 270° umgelenkt und senkrecht in einen Kupfertiegel gesteuert wird. Die Brennfleckgröße des Elektronenstrahls wird durch eine steuerbare Wehnelt-Spannung und durch elektromagnetische x-y-Wobbelung geregelt. Die Verdampfungsrate ist bei gegebener Brennfleckgröße der zugeführten Leistung proportional. Durch die Strahlheizung, die durch die Spannung und den Strom geregelt wird, und mit der Fokussierung der Strahloszillation, läßt sich die Verdampfungsrate regulieren. Zur Gewährleistung der Schichtgleichmäßigkeit werden die Substrate auf einer drehbaren Metallplatte geheftet. Die Rotationsgeschwindigkeit kann reguliert werden. Um reaktiv zu Bedampfen kann durch einen Gasflußregler Gas in den Rezipienten eingeleitet werden. Damit reagiert das verdampfte Material, und auf dem Substrat entsteht die gewünschte Verbindung.

### 5.1.3 Substratauswahl und Reinigung

Als Substrate wurden normales Fensterglas, zugeschnittene Siliziumwafer und Aluminiumoxid-Plättchen verwendet. Fensterglas ist ein kostengünstiges Substrat mit guten Oberflächeneigenschaften. Wurden Temperschritte oberhalb von  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, konnte nicht mehr auf Fensterglas zurückgegriffen werden. In diesem Fall sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen oder zugeschnittene Siliziumwaferstücke zur Anwendung gekommen. Wichtig bei diesen Substraten ist eine sehr glatte und ebene Oberfläche, damit die aufgetragenen Schichten über die ganze Fläche verteilt homogen sind und überall die gleiche Schichtdicke aufzeigen. Die Aluminiumoxid-Plättchen wurden zuerst schrittweise auf eine Oberflächenrauigkeit von  $1\text{ }\mu\text{m}$  geschliffen und poliert. Die Schleif- und Polierstufen beinhalteten folgende Schritte:

- 1 h schleifen mit einer Korngröße von  $125\text{ }\mu\text{m}$
- 2 h schleifen mit einer Korngröße von  $40\text{ }\mu\text{m}$
- 2 h schleifen mit  $10\text{ }\mu\text{m}$
- 4 h polieren mit  $6\text{ }\mu\text{m}$
- 4 h polieren mit  $3\text{ }\mu\text{m}$
- 5 h polieren mit  $1\text{ }\mu\text{m}$

Der anschließende Reinigungsprozess wurde für alle Arten von Substraten durchgeführt. Er diente der Beseitigung von makroskopischen Verunreinigungen. Die Substrate wurden bei  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  15 Minuten in einem Ultraschallbad gereinigt.

Dabei wurden die einzelnen Substrate in ein Becherglas gegeben, in dem sich ein saurer Reiniger Ultrax 1.9L in einem Mischungsverhältnis von 1:9 Ultrax zu destilliertem Wasser befand. Die Ultraschallreinigung sprengt durch den Effekt der Kavitation Schmutz von der Substratoberfläche ab. Das Reinigungsmittel Ultrax 1.9L erhöht die Benetzungsfähigkeit des Wassers im Reinigungsbad. Es begünstigt die Übertragung der Ultraschallwellen und unterstützt durch seine Lösekraft die Reinigungswirkung des Ultraschalls. Ultrax 1.9L ist ein saures, flüssiges und tensidhaltiges Reinigungsmittel zur Entfernung von Fetten, Ölen, Polierpasten und Oxidschichten. Anschließend wurden die Substrate zwei mal fünf Minuten im Ultraschall mit destilliertem Wasser nachgereinigt. Ein abschließendes Spülen mit Isopropanol und ein Trockenblasen mit Stickstoff beendete den Reinigungsprozess.

Alle Substrate wurden vor dem ersten Sputtern mit nachfolgenden Parametern sputtergeätzt.

Gas	Gasfluss	Druck	Leistung	Zeit
Ar	200 sccm	$1 \cdot 10^{-2}$ mbar	100 W	10 min

## 5.2 Probenpräparation

### 5.2.1 Die Targetmaterialien für den Sputterprozeß

Für die Herstellung von gesputterten dünnen Schichten werden mechanisch stabile Targetmaterialien benötigt. Gerade für die Erzeugung von dünnen Elektrolytfilmen sind ein Herauslösen von kleinen Partikel aus dem Target zu vermeiden, da diese ansonsten auf das Substrat fallen und für sogenannte Pinholes verantwortlich sind. Inhomogenitäten im Target verursachen beim Sputterprozess auf der Targetoberfläche lokale Schwankungen, die sich negativ auf die Qualität der Schichten und auf die Reproduzierbarkeit auswirken. Daher sollten die Targetmaterialien eine hohe Dichte aufweisen und in der Zusammensetzung homogen sein. Die hier für das Sputtern verwendete Materialien wurden von unterschiedlichen Firmen hergestellt und von der Firma FHR Anlagenbau Ottendorf-Okrilla mit den Kupferplatten verbunden. Das für den gesputterten Dünnschichtelektrolyt benötigte Targetmaterial  $Li_3PO_4$  mit den Abmessungen 4"x1/4", Reinheit 99%, wurde von der Fa. HITEC-Materials in Karlsruhe hergestellt. Ebenso wurde von dieser Firma das Targetmaterial  $LiCoO_2$  für die Dünnschichtkathode mit den gleichen Abmessungen geliefert. Beide Targets wurden uniaxial heißgepreßt.

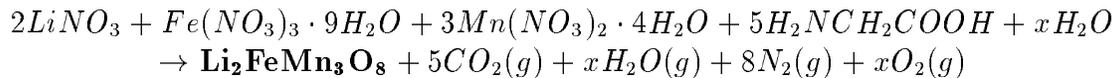
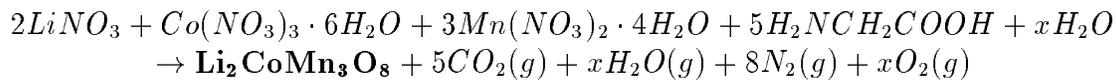
### 5.2.2 Die Herstellung der Hochspannungskathoden

Die Herstellung der Hochspannungskathoden als dünne Filme konnte mit Hilfe der Elektronenstrahlverdampfung durchgeführt werden.

Der Vorteil beim Elektronenstrahlverdampfen liegt im Vergleich zur Sputtertechnik in der einfacheren und schnelleren Variation der Targetmaterialien. Da bei dieser Technik das Verdampfungsgut nicht mit einer Kupferplatte verbunden werden muß, sondern nur in einen Kupfertiegel eingebracht wird, kann hier die Zusammensetzung des zu verdampfenden Materials besser variiert werden, ohne hierfür lange Wartezeiten der Targetpräparation in Anspruch zu nehmen. Vor dem Aufdampfen von  $Li_2MMn_3O_8$ ,  $M = Co, Fe$  wurden diese Verbindungen mit der sogenannten Glycin-Nitrat Combustion Methode [61] hergestellt.

Dazu wurden im entsprechenden molaren Verhältnis von Lithiumnitrat ( $LiNO_3$ ), Manganitrat ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) und Kobaltnitrat ( $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) für  $Li_2CoMn_3O_8$  und Eisennitrat ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) für  $Li_2FeMn_3O_8$  zusammen mit Glycin mit deionisiertem Wasser gemischt, um eine wässrige Lösung zu erhalten. Diese Lösung wurde anschließend auf einer Heizplatte bei ca. 100° thermisch dehydriert bis sich eine viskose Flüssigkeit gebildet hat. Danach wurde die Temperatur der Heizplatte auf ca. 300°C erhöht. Bei diesem Schritt beginnt die viskose Flüssigkeit sich zu entzünden. Dies ist mit einer schnellen Entwicklung eines großen Gasvolumens verbunden, und es bildet sich ein feinkörniges Pulver. Die Zündung dieser Lösung hängt von dem Glycin-Nitrat Verhältnis ab.

Mit den folgenden molaren Verhältnissen konnten mit der Combustion-Methode  $Li_2MMn_3O_8$   $M=Co, Fe$  Verbindungen hergestellt werden.



Zur Entfernung von nicht zersetzten Glycin, Nitrate und deren Zersetzungprodukten, wurden die nach der Combustion erhaltenen Verbindungen auf 700 °C nachgetempert, um eine gute kristalline Verbindung zu erhalten.

## 5.3 Meßmethoden

### 5.3.1 Schichtdickenbestimmung

Zur Bestimmung der Schichtdicke sind mehrere Verfahren möglich wie zum Beispiel mit Hilfe der UV-Vis Spektroskopie, oder mittels eines Elektronenmikroskops. Die hier verwendete Technik beschränkte sich auf die Schichtdickenbestimmung mit Profilometern. Hierbei wird die aufgetragene Schicht optisch oder mechanisch abgetastet. Die Schichtdickenmessung mit dem Laserfokus basiert auf einer optischen Abtastung der Oberfläche mit einem Laserstrahl. Der von der Oberfläche reflektierte Laserstrahl trifft auf eine Differentialfotodiode, die den Abstand zur Substanzoberfläche konstant aufrecht erhält. Dadurch wird jede Unebenheit aufgezeichnet. Hier kam das System Microfocus von der Fa. UBM zum Einsatz. Bei der mechanischen Abtastung wird eine Nadel entlang der Oberfläche geführt und jede Auslenkung der Nadel wird aufgezeichnet. Dadurch, daß hier ein direkter Kontakt zwischen der Nadel und der Schichtoberfläche besteht, sollten die Schichten eine bestimmte Härte aufzeigen, da sonst die Schichten zerkratzt und dadurch die Messungen verfälscht werden würden. In dieser Arbeit wurde das System des Typs Dektak 3ST auto1 der Firma Veeco verwendet.

Um eine möglichst genaue Schichtdickenbestimmung durchzuführen, wurden die zu vermessende Schichten auf Siliziumwafer aufgetragen, damit die Oberflächenrauigkeit und deren Einfluß auf die Messung möglichst gering gehalten werden konnte. Silizium Wafer zeigen eine bessere ebene Oberfläche verglichen mit den Glas-Substraten.

### 5.3.2 Röntgenographische Untersuchungen

Mit der Röntgendiffraktometrie ist es möglich Strukturanalysen an Proben durchzuführen. Diese Methode beruht auf der Tatsache, daß die Atomabstände in Kristallen in der gleichen Größenordnung liegen wie die Wellenlängen der Röntgenstrahlen. Deshalb wirkt ein Kristall auf Röntgenstrahlen wie ein dreidimensionales Beugungsgitter. Aus den Beugungsmustern können die Positionen der Atome in einem Kristall sehr genau ermittelt werden. Diese Methode wurde angewendet, um die hergestellten Kathodenpulver und deren verdampften und

gespatterten dünnen Filme in ihrer strukturellen chemischen Zusammensetzung zu charakterisieren. Hierfür wurde ein XRD 3000 Diffraktometer der Fa. Seifert verwendet.

### 5.3.3 Impedanzmessung

Mit der elektrochemischen Impedanzanalyse ist es möglich, Informationen über die Elektrode /Elektrolyt- Grenzschicht sowie über den Mechanismus und die Kinetik der elektrochemischen Reaktion in elektrochemischen Zellen zu erhalten, ohne dabei diese Zelle zerstören zu müssen. Die Voraussetzungen für die Bestimmung der Impedanz von elektrochemischen Systemen sind

Linearität	Das bedeutet unabhängig von der Größe der Störung
Kausalität	Die Antwort des System hängt nur von dem Störsignal ab
Zeitinvariant	Die Systemparameter ändern sich während der Messung nicht
Stabilität	Das System bleibt während und nach der Störung stabil

Aufgrund dieser Voraussetzungen erfordern Impedanzmessungen an elektrochemischen Systemen im Allgemeinen einen großen Frequenzbereich und einen großen dynamischen Bereich, so daß die Zellimpedanzen Werte zwischen ein paar Ohm bis hin zu Megaohm einnehmen können und frequenzabhängig sind. Desweiteren sollte das Störsignal klein sein, um die Nichtlinearitätseffekte zu vermeiden. Eine genügend große Leistung für alle einzelnen Frequenzen ergibt in der Antwort ein hohes Signal/Rausch Verhältnis. Die Impedanzmessung sollte schnell durchführbar sein, da elektrochemische Systeme während der Messung oft nicht stationär bleiben. Zum Beispiel können sich die Elektroden bei lange hinausgezögerten Messungen verändern [62]. Zur Bestimmung des Impedanzverhaltens des Elektrolyten mit ionenblockierenden Elektroden und zur Charakterisierung der kompletten galvanischen Zellen mit nicht ionenblockierenden Elektroden, wurden zwei Techniken zur Impedanzmessung eingesetzt.

Die sogenannte Frequenzdomain Technik, Frequency Response Analysis (FRA), basiert auf der Analyse der Systemantwort auf ein sinusförmiges Störsignal. Die Impedanz wird für jede einzelne Frequenz bestimmt und die Messung wird fortlaufend für eine Anzahl von Frequenzen in einem gegebenen Frequenzbereich durchgeführt. Die von jeder Frequenz erhaltenen Daten werden auf Amplitude und Phase analysiert, und daraus anschließend die Impedanz berechnet. Der Hewlett-Packard 4192A LF Impedance Analyser arbeitet nach diesem Verfahren, und wurde zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten angewendet. Der Frequenzbereich liegt zwischen 5 Hz bis 13 MHz mit Frequenzschritten von 50 Hz.

Alternativ dazu basiert die Zeitdomain Technik (über Fast Fourier Transformation FFT) auf der zeitaufgelösten Messung der Systemantwort auf ein frequenzreiches Störsignal. Die erhaltenen zeitaufgelösten Daten werden dann mit einer Fouriertransformation in die Frequenzdomain umgewandelt, wovon die Impedanzspektren für eine Serie von Frequenzen berechnet wird. Die Zeitdomain Technik erlaubt eine schnelle zeitaufgelöste Messung. Die benötigte Zeit zur Datenerfassung ist gleich der Dauer des Störsignals, so daß die kleinste Frequenz die Dauer der Messung vorgibt. Mit dieser Technik können die Impedanzmessungen schneller durchgeführt werden [63][64], und ist somit zur Charakterisierung von

Festkörperbatterien bei unterschiedlichen Lade- bzw. Entladezustände geeignet.

Das EIS-6416b ist ein Impedanzspektrometer der mit der Zeitdomain Technik arbeitet, und unter Verwendung der schnellen Fouriertransformation die Daten in den Frequenzbereich umwandelt. Es beinhaltet einen 16 bit Analog/Digital Wandler zur Verbesserung des Signal/Rausch Verhältnisses und einen großen dynamischen Bereich. Der Frequenzbereich liegt zwischen  $50 \mu\text{Hz}$  bis  $50 \text{kHz}$ . Durch Anlegen einer Bias-Spannung können damit Impedanzmessungen an den Festkörperbatterien bei unterschiedlichen Ladezuständen durchgeführt werden.

Impedanzmessungen wurden an unterschiedlichen Probenanordnungen durchgeführt. Zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit wurde der Festkörperelektrolyt auf ein Glas-Substrat aufgetragen. Als Kontaktelektroden kamen Pt10wt.%Rh Schichten zum Einsatz. Die Sputterparameter für die Pt10wt.%Rh-Schichten sind in der Tabelle 5.1 zusammengestellt und die Abbildung 5.1 zeigt schematisch den Versuchsaufbau für verschiedene Geometrien.

Target	Abstand [cm]	Ar - Gasfluß [sccm]	Sputterdruck [mbar]	Leistung [W]	Rate [nm/h]
Pt10wt.%Rh	7	20,0	$1 \cdot 10^{-2}$	150	$\sim 1300$

Tabelle 5.1: In der Tabelle sind die Sputterparameter zur Herstellung der Pt10wt.%Rh Schichten angezeigt. Die Sputterrate wurde durch die Bestimmung der Schichtdicke und der Sputterzeit ermittelt.

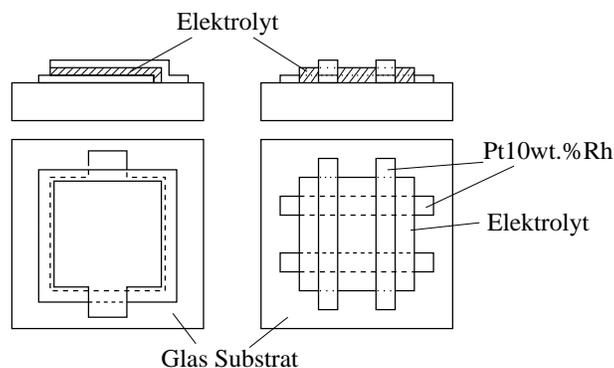


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung zur Ermittlung der ionischen Leitfähigkeit des Festkörperelektrolyten. Zwischen zwei Pt10wt.%Rh Schichten wird der Festkörperelektrolyt Lithiumphosphoroxynitrid aufgetragen.

### 5.3.4 Galvanostatische Methode und GITT

Die Galvanostatische Methode und die GITT wurden im vorherigen Kapitel theoretisch vorgestellt. Hier soll nun auf die experimentelle Durchführung eingegangen werden.

Das Anlegen des Stromes an die zu vermessenden Zellen wurde mit einem Potentiostat/Galvanostat von Ionic Systems durchgeführt. Dieses Gerät konnte durch einen Analog/Digital-Wandler mit einem Rechner angesteuert werden. Mittels zweier eigen entwickelten Programme über die Software Lab View<sup>TM</sup> 5.0 konnten die Messungen automatisiert werden. Mit dem ersten Programm ist es möglich, einen konstanten Strom solange anzulegen, bis eine gewünschte Spannung erreicht ist. Danach wird die angelegte Stromrichtung umgekehrt, bis sich eine zweite Spannungsgrenze einstellt. Gleichzeitig wird die Spannung über die Zeit aufgezeichnet. Dieses Programm kam für das galvanostatische Laden- und Entladen zum Einsatz. Mit dem zweiten Programm können GITT-Messungen automatisiert werden. Auch hierbei wird die Spannung über die Zeit aufgetragen. Zusätzlich können hier noch die Abbruchkriterien für die Relaxation im stromlosen Zustand vorgegeben werden.

Für die elektrochemische Charakterisierung der einzelnen gesputterten Aluminium-Schichten und  $LiCoO_2$ -Filmen wurden diese in einer Zwei-Elektrodenanordnung mit Lithium als Gegenelektrode vermessen. Dazu wurden auf die gesputterten  $LiCoO_2$ -Schichten und Aluminium-Schichten jeweils eine mit flüssigem Elektrolyt getränkte mikroporöse Membran gelegt, und anschließend auf diese ein Lithiumstück gepreßt. Als Elektrolyt wurde hierbei ein kommerzieller Batterieelektrolyt LP30 (1 M  $LiPF_6$  in Ethylenkarbonat/Diethylenkarbonat 2:1) von der Fa. Merck verwendet. In Abbildung 5.2 ist schematisch der Aufbau dieser Meßzelle dargestellt. Durch die Verwendung der elektrolytgetränkten Membran konnte ein guter Kontakt gewährleistet werden. Alle diese Messungen wurden unter Schutzgas in einer Glovebox 150B-G der Fa. MBraun durchgeführt.

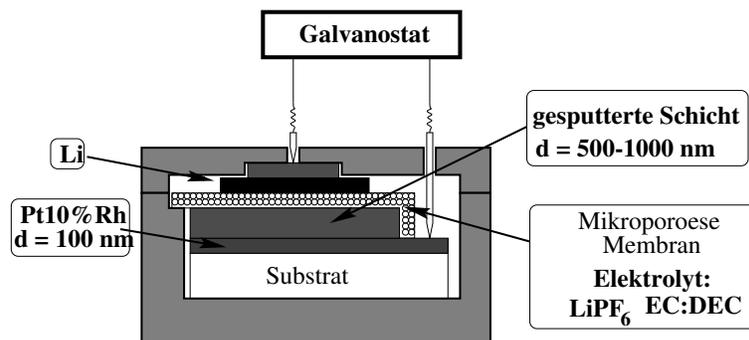


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau der Meß-Zelle zur elektrochemischen Charakterisierung der einzelnen gesputterten Aluminium- und  $LiCoO_2$ -Schichten.

Vor der Charakterisierung der Schichten mit diesem Meßaufbau wurde eine Blindmessung durchgeführt, um die Einflüsse von dem Leitsalz  $LiPF_6$  sowie den organischen Lösungsmitteln im flüssigen Elektrolyten festzustellen. Zusätzlich können mögliche Einflüsse von Verunreinigungen im Lithium und der mikroporösen Membran ermittelt und daraus dann die Blindkapazität des Meßsystems berechnet werden. Unter anderem ist die elektrochemische Stabilität des flüssigen Elektrolyten in diesem Meßaufbau von entscheidender Bedeutung. Es dürfen keine Zersetzungen und Seitenreaktionen innerhalb des erforderlichen Spannungsbereiches statt finden. Für die Blindmessung erfolgte eine galvanostatische Zyklisierung der Testzelle mit einer auf ein Glas-Substrat aufgesputterten Pt10wt%Rh-Schicht als Ableitelektrode und ein Lithiumstreifen als Gegenelektrode. Es wurde mit einem konstanten Strom von

$55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  innerhalb eines Spannungsbereiches von 20 mV bis 4,2 V bei Raumtemperatur galvanostatisch zyklisiert. In Abbildung 5.3 ist die Blindmessung für den Zellaufbau



mit einer Kontaktfläche von  $3,6 \text{ cm}^2$  dargestellt. Es wurden zwei Zyklen mit anschließender Relaxation der Zelle vermessen.

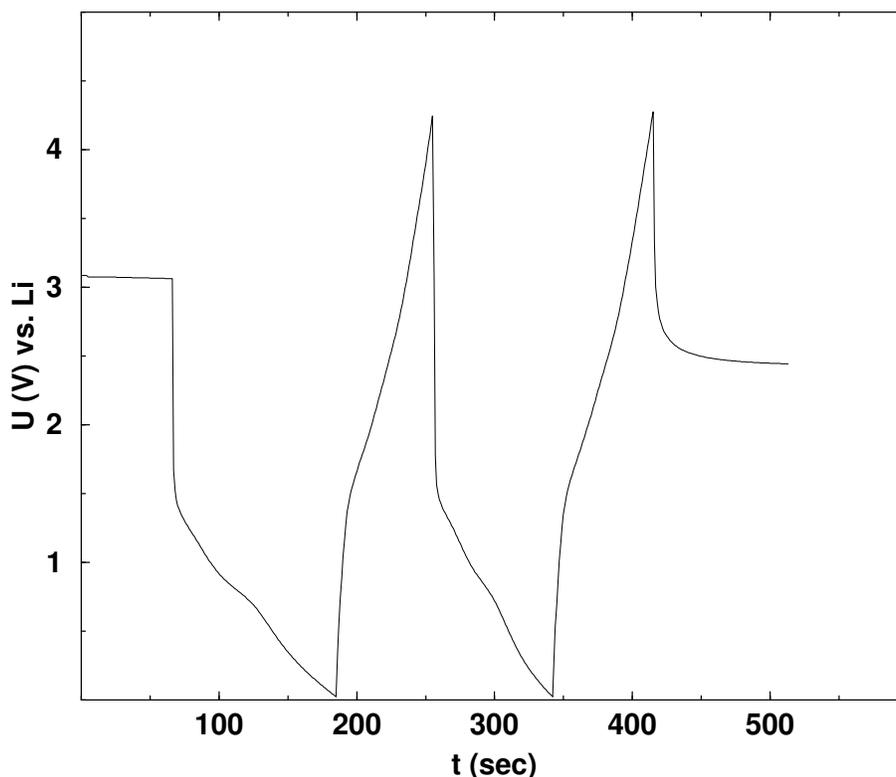


Abbildung 5.3: Die Abbildung zeigt eine galvanostatische Zyklisierung der Testzelle mit dem Zellaufbau  $\text{Li} \mid \text{LiPF}_6 \text{ EC:DEC 2:1} \mid \text{Pt10wt.\%Rh}$ . Es wurde mit einer Stromdichte von  $55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  innerhalb eines Spannungsbereiches von 20 mV bis 4,2 V bei Raumtemperatur zyklisiert. Die Kontaktfläche betrug  $3,6 \text{ cm}^2$ . Die Blindkapazität für den ersten Ladevorgang beträgt  $6,5 \text{ mC}/\text{cm}^2$ . Für die weiteren Lade- und Entladevorgänge liegt die Blindkapazität bei 4,0 bis  $4,7 \text{ mC}/\text{cm}^2$ . Innerhalb des Spannungsbereiches von 20 mV bis 4,2 V gegen Lithium zeigt sich keine Zersetzung des flüssigen Elektrolyten.

Direkt nach dem Zusammenbau zeigt diese Zelle eine Spannung von 3,1 V gegen Lithium. Im ersten Ladevorgang wird Lithium auf der Pt10wt.%Rh-Elektrode abgeschieden. Hier ergibt sich eine Blindkapazität, ermittelt aus angelegter Stromdichte und der Zeit von  $6,5 \text{ mC}/\text{cm}^2$ . Die darauf folgenden Entlade- bzw. Ladevorgänge ergeben eine geringere Blindkapazität von  $4,0 \text{ mC}/\text{cm}^2$  für die Entladung, und  $4,7 \text{ mC}/\text{cm}^2$  für den zweiten Ladevorgang. Verglichen mit den zu erwarteten Kapazitäten mit einer Arbeitselektrode sind diese Blindkapazitäten vernachlässigbar klein. Die im ersten Ladevorgang entstehende Blindkapazität

zwischen 1,5 V und 20 mV ist größer und zum Teil irreversibel. Dies läßt sich mit einer Bildung von einer Oberflächenschicht SEI (Solid Electrolyte Interfaces) erklären, die sich bei einem Kontakt von Lithiumelektroden mit einem flüssigen Elektrolyten ausbildet [65]. Desweiteren erkennt man aus der Blindmessung, daß sich keine relevanten Zersetzungsprozesse in diesem Potentialbereichen bemerkbar machen, und dieser flüssige Elektrolyt und deren organischen Zusätze in diesem Spannungsbereich elektrochemisch stabil bleiben. Damit können mit diesem Zellaufbau die gesputterten  $LiCoO_2$ -Schichten und Aluminiumschichten in diesem Potentialbereich elektrochemisch charakterisiert werden um diese dann anschließend in ein komplettes Festkörpersystem zu integrieren.

# Kapitel 6

## Ergebnisse und Auswertung

### 6.1 Festkörperelektrolyt

Wie schon im vorherigen Kapitel erwähnt, besitzt der Lithiumionen leitende Festkörperelektrolyt Lithiumphosphoroxynitrid (Lipon) gute Voraussetzungen für den Einsatz in Dünnschichtbatteriesystemen. Lithiumphosphoroxynitridfilme können durch reaktives Sputtern hergestellt werden. Als Target wird  $Li_3PO_4$  verwendet, das in reiner Stickstoffatmosphäre gesputtert wird. Zur Optimierung der Elektrolytschichteigenschaften wurden für die Herstellung unterschiedliche Target-Substrat-Abstände eingestellt oder die eingekoppelte Leistung variiert. Für die Bestimmung der Schichtwachstumsrate von Lithiumphosphoroxynitrid wurden für jede Parametereinstellung Schichten mit unterschiedlichen Sputterzeiten auf Glassubstraten hergestellt und anschließend deren Schichtdicke vermessen. In der Graphik 6.1 sind für unterschiedliche Target-Substrat Abstände und eingekoppelte Leistung die gemessenen Schichtdicken über die Zeit aufgetragen. Aus der Steigung kann die Schichtwachstumsrate ermittelt werden. Bei hoher Sputterleistung und kleinen Target-Substrat Abstand ist die Wachstumsrate am größten. Je größer der Abstand und je niedriger die Leistung desto langsamer wird die Wachstumsrate. In Tabelle 6.1 sind die Sputterparameter mit den zugehörigen Schichtwachstumsraten zusammengefaßt.

Target	Abstand [cm]	$N_2$ -Gasfluß [sccm]	Sputterdruck [mbar]	Leistung [W]	Rate [nm/h]
$Li_3PO_4$	5	10,0	$2,6 \cdot 10^{-2}$	100	$\sim 250$
	7	10,0	$2,6 \cdot 10^{-2}$	100	$\sim 100$
	7	10,0	$2,6 \cdot 10^{-2}$	60	$\sim 40$

Tabelle 6.1: Sputterparameter für drei Lithiumphosphoroxynitridfilme mit unterschiedlichen Target-Substrat-Abstand und unterschiedlicher eingekoppelter Leistung.

Die Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit wurde mit Pt10wt.%Rh Ableitelektroden durchgeführt. Durch die Verwendung dieser ionenblockierenden Elektroden kann das Impedanz-

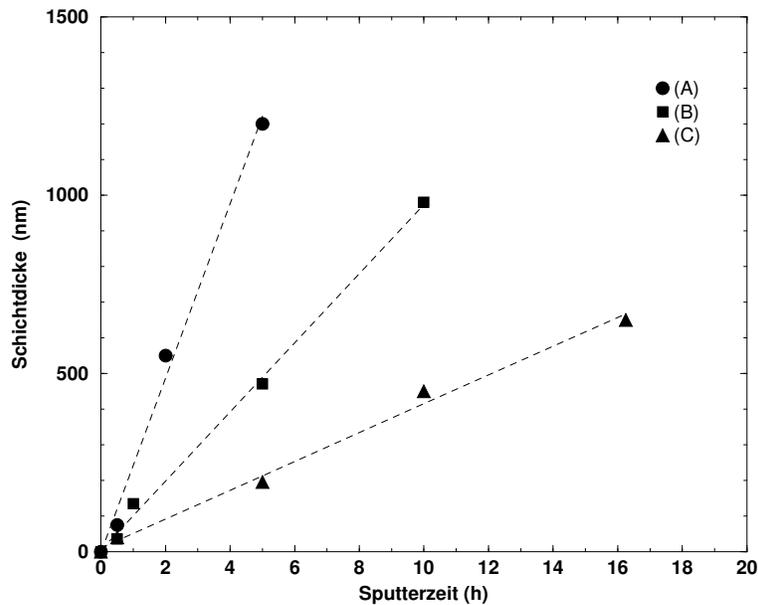


Abbildung 6.1: Ermittlung der Schicht-Wachstumrate für unterschiedliche Sputterparameter. (A) Abstand 5 cm, Sputterleistung 100 W, Rate  $\sim 250$  nm/h; (B) Abstand 7 cm, Sputterleistung 100 W, Rate  $\sim 100$  nm/h; (C) Abstand 7 cm, Sputterleistung 60 W, Rate  $\sim 40$  nm/h.

verhalten mit dem Debyeschen Ersatzschaltbild beschrieben werden. Die Impedanzmessungen wurden an verschiedenen Meßanordnungen mit unterschiedlichen Flächen und Elektrolytschichtdicken durchgeführt und daraus dann die geometrische Kapazität und die dielektrische Zahl bestimmt. In Abbildung 6.2 sind die Impedanzmessungen für vier unterschiedliche Geometrien in einem Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz bei Raumtemperatur aufgetragen. Der bei hohen Frequenzen im Nyquistplot gebildete Halbkreis resultiert aus einem parallel geschalteten Elektrolytwiderstand  $R_b$  und der geometrischen Kapazität  $C_b$ . Am Maximum des Halbkreises läßt sich die geometrische Kapazität  $C_b$  ermitteln. Für kleine Frequenzen wird die Impedanz von der Elektrode-Elektrolyt Grenzschicht dominiert.

Die sich daraus ergebende geometrische Kapazität und der dazugehörige ionische Widerstand sind in der Tabelle 6.2 zusammengefaßt. Die geometrische Kapazität besitzt eine Größenordnung von 1 nF bis 130 nF, abhängig von der Schichtdicke und der Kontaktfläche. Die Dielektrizitätszahl liegt in einem Bereich von ca. 20 unabhängig von der Meßprobenanordnung und Herstellungsbedingungen. Die Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  ist das Verhältnis zwischen der Kapazität eines Kondensators mit einem Isolator und Vakuum im Zwischenraum. Eine wichtige Eigenschaft des Festkörperelektrolyten ist seine Ionenleitfähigkeit, die einer Arrhenius-Abhängigkeit genügen muß. Zur Ermittlung der Ionenleitfähigkeit von dünnen Lithiumphosphoroxynitrid-Schichten wurde das Impedanzverhalten bei unterschiedlichen Temperaturen in einem Bereich von 20 °C bis 90 °C gemessen und daraus die ionische Leitfähigkeit berechnet. In der Graphik 6.3 sind die Impedanzplots für eine Meßanordnung mit einer Kontaktfläche von  $0,04 \text{ cm}^2$  und einer Schichtdicke von  $d_{Lipon} = 820 \text{ nm}$  aufgetragen. Zu erkennen sind hier die typischen Halbkreise mit den dazugehörigen Minima, aus dem die ionische Leitfähigkeit mit  $\sigma = \frac{l}{A \cdot R}$  ermittelt werden kann. In Abbildung 6.4 ist die

Target/Substrat [cm]	Sputterleistung [W]	Fläche [cm <sup>2</sup> ]	Dicke [nm]	R [Ω]	F [kHz]	C [nF]	ε
7	100	0.04	820	1360	115	1	23
7	100	0.04	1000	1720	115	0.8	22
7	100	7.84	1100	12	101,4	130	20,7
5	100	1	880	85	115	20	19,8
7	60	0.04	650	925	115	1.5	27,4

Tabelle 6.2: In der Tabelle sind die geometrischen Kapazitäten sowie die ermittelten Dielektrizitätszahlen zusammengestellt.

Arrhenius-Darstellung für die gesputterten Lithiumphosphoroxynitrid-Schichten mit unterschiedlichen Geometrien und Herstellungsparametern aufgetragen. Zusätzlich sind aus der Steigung die Aktivierungsenergien ermittelt worden. Zum Vergleich sind Literaturdaten mit eingetragen. In der Tabelle 6.3 sind die ionische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und die Aktivierungsenergien mit den dazugehörigen Sputterparametern zusammengestellt. Die io-

Target/Substrat [cm]	Sputterleistung [W]	Dicke [nm]	Zeit h : min	σ [S/cm]	Rate [nm/h]	E <sub>a</sub> [eV]
5	100	880	3 : 30	1 · 10 <sup>-6</sup>	250	0.59
7	100	900	8 : 50	1.4 · 10 <sup>-6</sup>	100	0.53
7	60	650	16 : 15	1.7 · 10 <sup>-6</sup>	40	0.52

Tabelle 6.3: In der Tabelle sind die ionische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und die Aktivierungsenergien für die unterschiedlichen Sputterparameter zusammengestellt.

nische Leitfähigkeit für die mit einem Target-Substrat Abstand von 5 cm und 100 W Sputterleistung hergestellten Schichten ist geringer verglichen mit den gesputterten Schichten mit einem Target-Substrat Abstand von 7 cm. Da die Schichtwachstumsrate für kleinere Target-Substrat Abstände höher liegt als die Rate bei größeren Abständen, benötigt man für eine definierte Schichtdicke eine kürzere Sputterzeit. Dadurch reduziert sich der Stickstoffgehalt in den aufwachsenden Schichten und damit die ionische Leitfähigkeit. Bei einem Abstand von 7 cm aber unterschiedlichen Sputterleistungen läßt sich kein Unterschied in den Aktivierungsenergien erkennen. In Anbetracht der langen Sputterzeiten mit 60 W Leistung wird für die folgenden Untersuchungen an Festkörpersystemen das Lithiumphosphoroxynitrid mit 7 cm Target-Substrat Abstand und 100 W Leistung hergestellt.

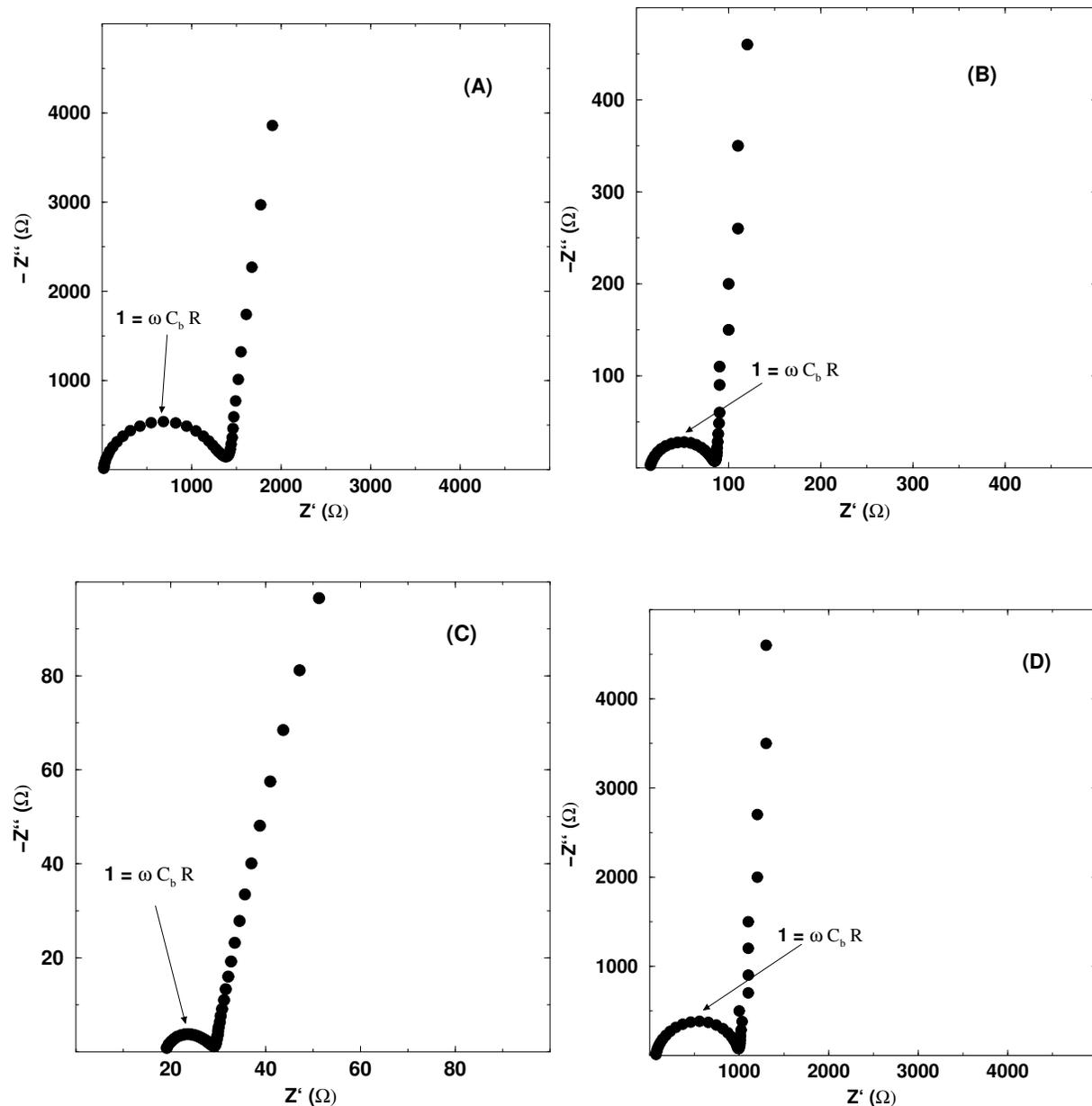


Abbildung 6.2: Die Graphiken zeigen das Impedanzverhalten von Lithiumphosphoroxynitrid zwischen zwei Ionen blockierenden Pt10wt.%Rh Elektroden bei Raumtemperatur. Der Frequenzbereich liegt zwischen 5 Hz bis 13 MHz. Die Impedanzmessungen sind für vier unterschiedliche Meßanordnungen aufgetragen. (A)  $A = 0,04 \text{ cm}^2$ ,  $d_{\text{Lipon}} = 820 \text{ nm}$  bei einem Target/Substrat Abstand von 7 cm und eine Sputterleistung von 100 W. (B)  $A = 1 \text{ cm}^2$ ,  $d_{\text{Lipon}} = 880 \text{ nm}$  bei einem Target/Substrat Abstand von 5 cm und eine Sputterleistung von 100 W. (C)  $A = 7,84 \text{ cm}^2$ ,  $d_{\text{Lipon}} = 1100 \text{ nm}$  bei einem Target/Substrat Abstand von 7 cm und eine Sputterleistung von 100 W. (D)  $A = 0,04 \text{ cm}^2$ ,  $d_{\text{Lipon}} = 620 \text{ nm}$  bei einem Target/Substrat Abstand von 7 cm und eine Sputterleistung von 60 W. Aus den Maxima der Halbkreise läßt sich aus der Frequenz und dem Widerstand die geometrische Kapazität und die dielektrische Zahl bestimmen.

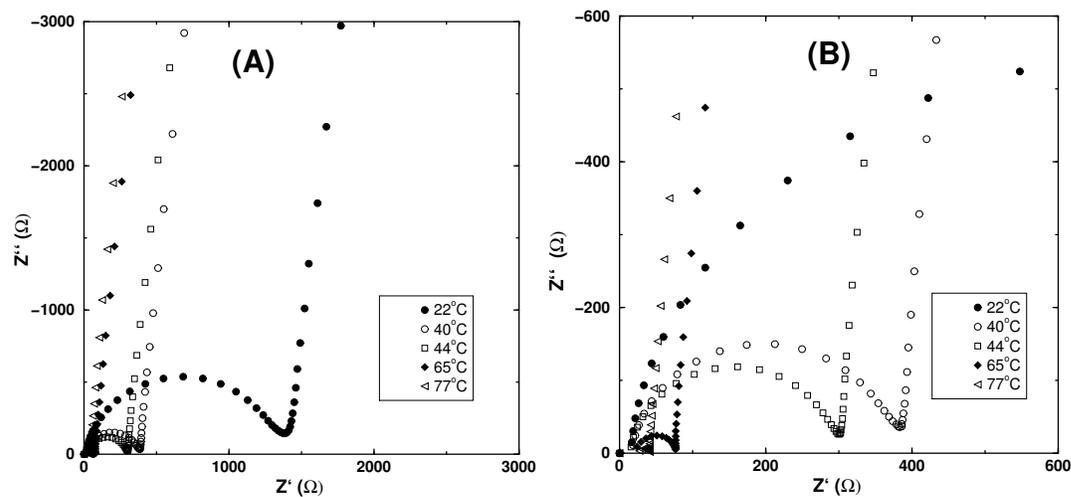


Abbildung 6.3: Impedanzmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen für eine gesputterte Lithiumphosphoroxynitrid-Schicht. Gemessen wurde in einem Frequenzbereich zwischen 5 Hz bis 13 MHz. Die Sputterparameter sind der Tabelle 6.1 zu entnehmen. Der Lithiumionen-Widerstand nimmt mit zunehmender Temperatur ab. (A) Impedanzverhalten über den gesamten Frequenzbereich. (B) Vergrößerter Ausschnitt bei hohen Frequenzen und hohen Temperaturen. Die Kontaktfläche beträgt hier  $0.04 \text{ cm}^2$  mit einer Schichtdicke von 820 nm. Die Ableitelektroden sind gesputterte Pt10wt.%Rh Schichten.

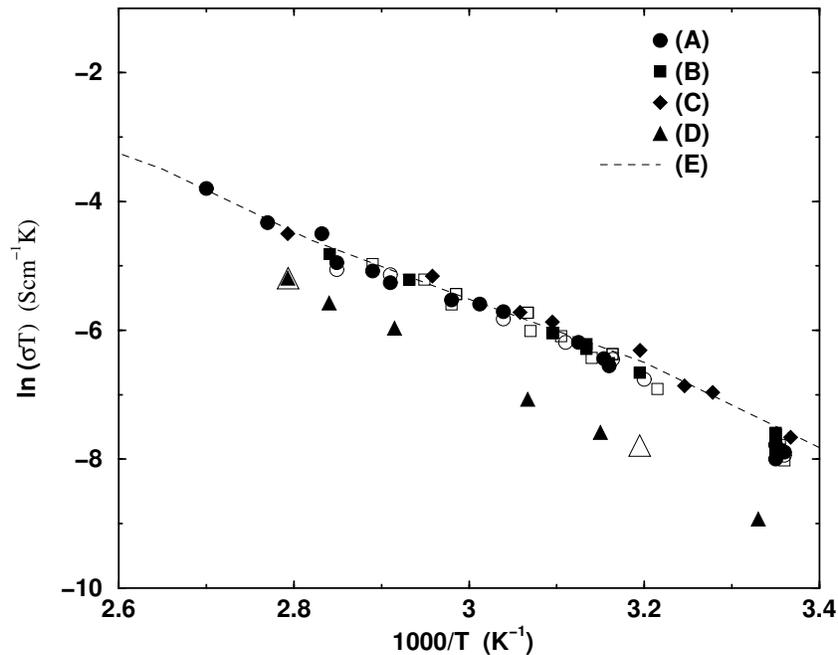


Abbildung 6.4: Die Abbildung zeigt die Arrhenius-Darstellung für die gesputterten Lithiumphosphoroxynitrid Schichten mit unterschiedlichen Geometrien und Herstellungsparametern. Die Ableitelektroden sind gesputterte Pt10wt.%Rh Schichten. (A) Target-Substrat Abstand 7 cm, eingekoppelte Sputterleistung von 100 W, Kontaktfläche  $0.04 \text{ cm}^2$ , Aktivierungsenergie  $E_a = 0.53 \text{ eV}$ . (B) Target-Substrat Abstand 7 cm, eingekoppelte Sputterleistung von 60 W, Kontaktfläche  $0.04 \text{ cm}^2$ , Aktivierungsenergie  $E_a = 0.52 \text{ eV}$ . (C) Target-Substrat Abstand 7 cm, eingekoppelte Sputterleistung von 100 W, Kontaktfläche  $1 \text{ cm}^2$ , Aktivierungsenergie  $E_a = 0.47 \text{ eV}$ . (D) Target-Substrat Abstand 5 cm, eingekoppelte Sputterleistung von 100 W, Kontaktfläche  $0.04 \text{ cm}^2$ , Aktivierungsenergie  $E_a = 0.59 \text{ eV}$ . (E) Zum Vergleich sind die Daten aus [34] miteingetragen. Die offenen Symbole gelten für Messungen während der Abkühlung.

## 6.2 Die Dünnschicht-Anode Aluminium

Als Anode in den Festkörperzellen wurde Aluminium verwendet. Gesputterte Aluminiumschichten sind leicht reproduzierbar herzustellen und weisen dabei eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf. Die angewendeten Sputterparameter sind in der Tabelle 6.4 angegeben. Die Sputterrate wurde durch die Messung der Schichtdicke mit einem Profilometer und der Sputterzeit berechnet.

Target	Abstand [cm]	Ar - Gasfluß [sccm]	Sputterdruck [mbar]	Leistung [W]	Rate [nm/min]
Al	7	20,0	$1 \cdot 10^{-2}$	150	$\sim 35$

Tabelle 6.4: In der Tabelle sind die Sputterparameter zur Herstellung der Aluminiumschichten angezeigt.

Zur Charakterisierung der Elektrodenpotentiale der Aluminiumschichten und deren Legierung mit Lithium wurden diese auf Glassubstrate aufgebracht. Die beschichteten Substrate wurden anschließend durch eine coulometrische Titration mit einem Stück Lithiumfolie als Gegenelektrode bei Raumtemperatur elektrochemisch lithiert. Durch Anlegen von einer Stromdichte von  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  über eine definierte Zeit wird Lithium an der Aluminiumelektrode abgeschieden und bildet dort eine Lithium Aluminium Legierung. Anschließend wurde der Strom abgeschaltet, um das System in ein annäherndes Gleichgewicht zu bekommen. Die Spannung der Elektrode wurde während und nach dem Anlegen eines Stromes aufgezeichnet. In Abbildung 6.5 ist die Spannung der Aluminium-Elektrode gegen Lithium bei Raumtemperatur mit einer Schichtdicke von 350 nm über die Zeit aufgetragen. Die gestrichelten Kurven stellen den stromlosen Verlauf dar.

Bei den ersten drei Titrationsschritten, abgebildet in Abbildung 6.6, fällt das Potential schnell gegen 350 mV ab. Während des Stromflusses im ersten und zweiten Titrationsschritt bildet sich die  $\alpha$ -Phase oder  $\alpha\text{Al}(\text{Li})$ -Phase an der Oberfläche der Aluminiumschicht. Im darauf folgenden stromlosen Zustand erhöht sich das Potential langsam gegen einen Gleichgewichtszustand, der auf eine Bildung der  $\alpha\text{Al}(\text{Li})$ -Phase durch die Diffusion von Lithium von der Oberfläche in die Schicht hinein hindeutet. Ab dem dritten Titrationsschritt geht die Spannung bei angelegtem Strom unterhalb von 300 mV und steigt leicht wieder an. Dies deutet auf die Bildung der  $\beta\text{LiAl}$ -Phase an der Oberfläche hin, da die Kristallisation der  $\beta\text{LiAl}$ -Phase eine sogenannte Überspannung erfordert. Bei abgeschaltetem Strom steigt die Spannung gegen 300 mV an. Dabei wächst die  $\beta\text{LiAl}$ -Phase von der Oberfläche in die  $\alpha\text{Al}(\text{Li})$ -Phase hinein, und das Potential steigt aufgrund der Diffusion von Lithium in die Aluminiumschicht an.

Durch das Angelegen eines Stromes wird nach Faraday die Zusammensetzung der Al-Schicht verändert.

$$m_{\text{Li}} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \cdot M_{\text{Li}} \quad (6.1)$$

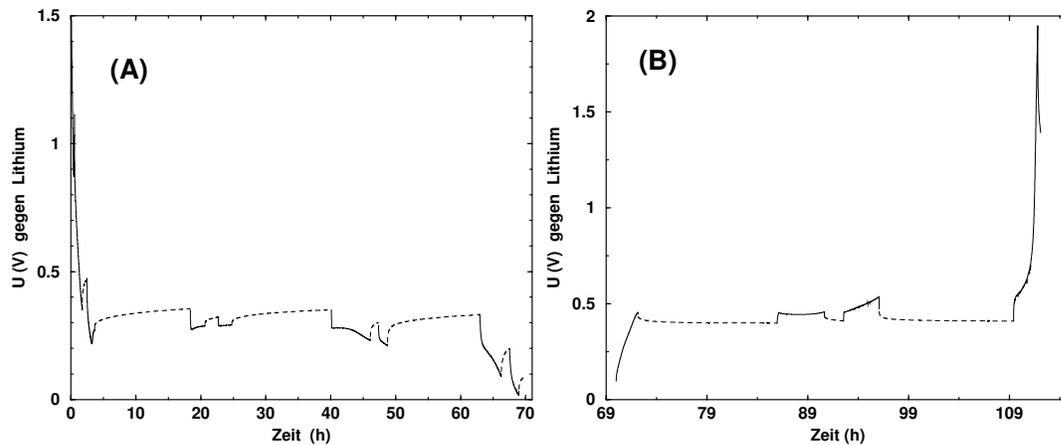


Abbildung 6.5: Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der Spannung während und nach dem Abschalten eines angelegten Stromes bei Raumtemperatur. Die gestrichelten Bereiche geben den Spannungsverlauf im stromlosen Zustand wieder. Die Stromdichte beträgt  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Die Fläche der Aluminiumschicht beträgt  $3 \text{ cm}^2$  mit einer Schichtdicke von  $350 \text{ nm}$ . (A) Aluminiumschicht wird lithiiert und die Lithiumaktivität erhöht sich. (B) Entlithierung der LiAl-Schicht.

mit  $m_{\text{Li}} = n_{\text{Li}} \cdot M_{\text{Li}}$  und  $z=1$

$$n_{\text{Li}} = \frac{I \cdot t}{F} \quad (6.2)$$

Daraus ergibt sich für  $y$  in  $\text{Li}_y\text{Al}$

$$y = \frac{n_{\text{Li}}}{n_{\text{Al}}} = \frac{I \cdot t}{F} \cdot \frac{1}{n_{\text{Al}}} = \frac{I \cdot t}{F} \cdot \frac{M_{\text{Al}}}{m_{\text{Al}}} \quad (6.3)$$

wobei  $M$  die molare Masse und  $m$  die Masse der Aluminiumschicht darstellt.

Damit läßt sich die abgeschiedene Menge von Lithium an der Aluminium-Oberfläche und die Zusammensetzung der  $\text{Li}_y\text{Al}$  Legierung ermitteln. Die Masse  $m$  der Aluminiumschicht ergibt sich aus der Schichtdicke und der Fläche sowie der Dichte von Aluminium. Die dazu resultierenden Änderungen der Stöchiometrie  $y$  gegen die Spannung im stromlosen Zustand ist in Graphik 6.7 aufgetragen. Für eine schnellere Ermittlung der Titrationskurve wurde nicht für jeden Punkt eine Gleichgewichtsbedingung abgewartet. Durch Extrapolieren des stromlosen Spannungsverhaltens läßt sich die Gleichgewichtsspannung approximieren. Zusätzlich sind die Atomprozent (a/o) von Lithium in Aluminium angezeigt. Bis zu einem Lithiumgehalt von  $7\text{a/o}$  erniedrigt sich das Potential schnell bis zu ca.  $350 \text{ mV}$ . Ab hier beginnt das Zwei-Phasengebiet  $\alpha\beta\text{-LiAl}$ , in der das Potential aufgrund der fehlenden Freiheitsgrade konstant bleibt. Dieses Verhalten liegt in einem Bereich von  $7\text{a/o}$  bis ca.  $50\text{a/o}$  Lithiumgehalt in der Aluminiumschicht und in einem Spannungsbereich zwischen  $300 \text{ mV}$  bis  $400 \text{ mV}$ . Diese Plateau reduziert bei Verwendung von Aluminium als Anode in einer Festkörperzelle die Arbeitsspannung um  $300 \text{ mV}$  bis  $400 \text{ mV}$ .

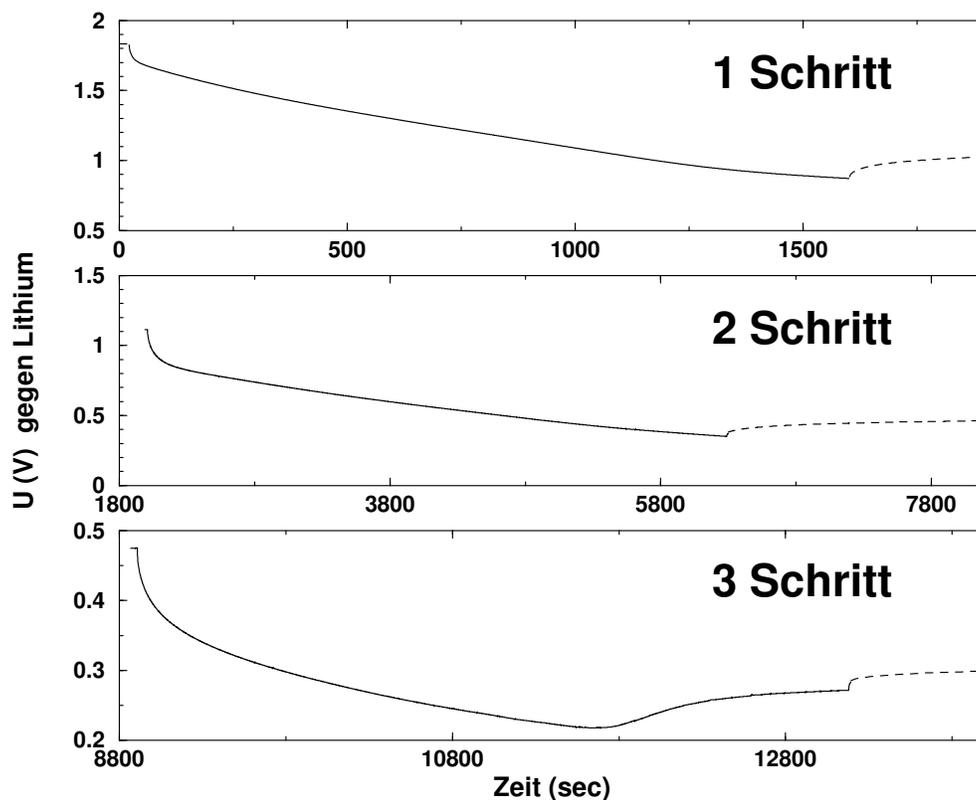


Abbildung 6.6: Die Abbildung zeigt das zeitliche Verhalten der Spannung gegen Lithium für die ersten drei Titrationsschritte. Die gestrichelten Linien stellen den stromlosen Zustand dar.

Bei den ersten zwei Schritten bildet sich die  $\alpha\text{Al}(\text{Li})$ -Phase an der Oberfläche der Aluminiumschicht. Während im dritten Titrationsschritt die Spannung zuerst unterhalb von 300 mV geht, steigt sie leicht wieder an. Dies deutet auf die Bildung der  $\beta\text{LiAl}$ -Phase an der Oberfläche hin, da die Kristallisation eine Überspannung erfordert. Bei abgeschaltetem Strom steigt die Spannung gegen 300 mV an. Die angelegte Stromdichte beträgt  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

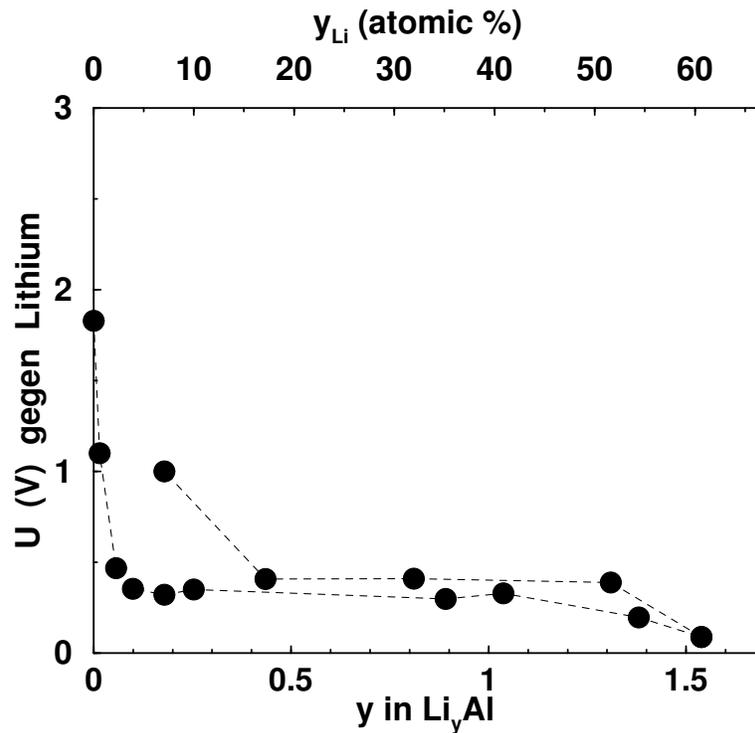


Abbildung 6.7: Hier ist die Lithium Aluminium Zusammensetzung gegen die Spannung im stromlosen Zustand aufgetragen. Zusätzlich sind die Atomprozent (a/o) von Lithium in Aluminium mit angezeigt. Für eine schnellere Ermittlung wurde nicht für jeden Punkt eine Gleichgewichtsbedingung abgewartet. Durch Extrapolieren des stromlosen Spannungsverhaltens läßt sich die Gleichgewichtsspannung abschätzen. Man erkennt ein Zwei-Phasengebiet bei einer Spannung zwischen 300 mV bis 400 mV bei einem Lithiumgehalt zwischen 7a/o und ca. 50a/o in Aluminium.

### 6.3 Die Dünnschicht-Kathode $LiCoO_2$

In einer Lithium-Dünnschichtbatterie mit Aluminium als negativer Elektrode muß die positive Elektrode in diesem System als Lithium Quelle dienen. Für die erste Charakterisierung der Aluminiumschichten in einem Verbund mit einem Festkörperelektrolyt wurde zuerst als Kathode  $LiCoO_2$  als ein geeignetes Ausgangsmaterial verwendet. Zuerst werden die Herstellungsparameter von  $LiCoO_2$ -Schichten bestimmt, um dann die Schichten einzeln, d.h. nicht im Verbund mit einem Festkörperelektrolyten, elektrochemisch zu charakterisieren. Wie in dem vorherigen Kapitel gezeigt, besitzt  $LiCoO_2$  eine Schichtstruktur, in der 0,5 mol Lithium reversibel ein- und ausgebaut werden kann. Dünne  $LiCoO_2$ -Schichten konnten durch reaktives rf-Sputtern hergestellt werden. Beim reaktiven Sputtern von einem  $LiCoO_2$  Target unter Sauerstoffüberschuß erhält man eine Lithium unterstöchiometrische  $Li_xCo_x^{III}Co_{1-x}^{IV}O_2$  Schicht, deren Farbe meist braun bis schwarz ist. Durch sorgsames Einstellen des Sauerstoffpartialdrucks kann das Lithium-Cobalt- Verhältnis auf 1:1 gebracht werden. Ein zu hoher Sauerstoffpartialdruck verursacht die Bildung von  $Co^{+IV}$ . In der Tabelle 6.5 sind die Sputterparameter für die besten Schichteigenschaften zusammengestellt. Die Sputterrate konnte durch die Messung der Schichtdicke von  $LiCoO_2$ -Filmen auf Siliziumwafer mit dem Profilometer und der dafür notwendigen Sputterzeit ermittelt werden.

Target	Abstand [cm]	Ar - Gasfluß [sccm]	$O_2$ -Gasfluß [sccm]	Sputterdruck [mbar]	Leistung [W]	Rate [nm/h]
$LiCoO_2$	7	3,0	2,0	$1 \cdot 10^{-2}$	80	$\sim 150$

Tabelle 6.5: In der Tabelle sind die Sputterparameter zur Herstellung der  $LiCoO_2$ -Schichten angezeigt. Die Sputterrate wurde durch die Bestimmung der Schichtdicke und der Sputterzeit ermittelt.

Nach dem Abscheiden von  $LiCoO_2$ -Schichten auf die Substrate wurden diese auf  $700\text{ }^\circ\text{C}$  an Luft getempert. Dies diente zur Nachoxidation und zur Kristallisation der  $LiCoO_2$ -Schichten. Um große thermische Spannungen und damit ein Ablösen der  $LiCoO_2$ -Schicht vom Substrat zu vermeiden, wurde mit einer Rate von  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $700\text{ }^\circ\text{C}$  getempert und nach 2 h wieder mit der gleichen Rate abgekühlt. Die Charakterisierung der Schichtstruktur von gesputterten  $LiCoO_2$ -Filmen konnte mit der Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. In Abbildung 6.8 sind drei Röntgendiffraktogramme dargestellt. Die ungetemperten Schichten zeigen ein röntgenamorphes Verhalten und es lassen sich keine charakteristischen Peaks erkennen. Erst bei Temperaturen ab  $600\text{ }^\circ\text{C}$  treten die typischen Peaks für  $LiCoO_2$  in Erscheinung. Durch einen Vergleich mit der JCPDS-Karte Nr. 44-01456 für  $LiCoO_2$  zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der  $LiCoO_2$ -Struktur. Bei einer Temperatur von  $700\text{ }^\circ\text{C}$  erscheint bei  $2\theta = 18.6^\circ$  ein zusätzlicher Peak, der den (003)-Flächen der hexagonalen Struktur von  $LiCoO_2$  zugeordnet werden kann.

Zur elektrochemischen Untersuchung von gesputterten  $LiCoO_2$ -Schichten wurden diese auf  $Al_2O_3$  Substrate aufgetragen. Als Ableitelektrode kam hierfür ein vorweg gesputterter Pt10wt.%Rh-Film zum Einsatz. Diese Proben wurden dann mit einem Streifen Lithium als Gegenelektrode

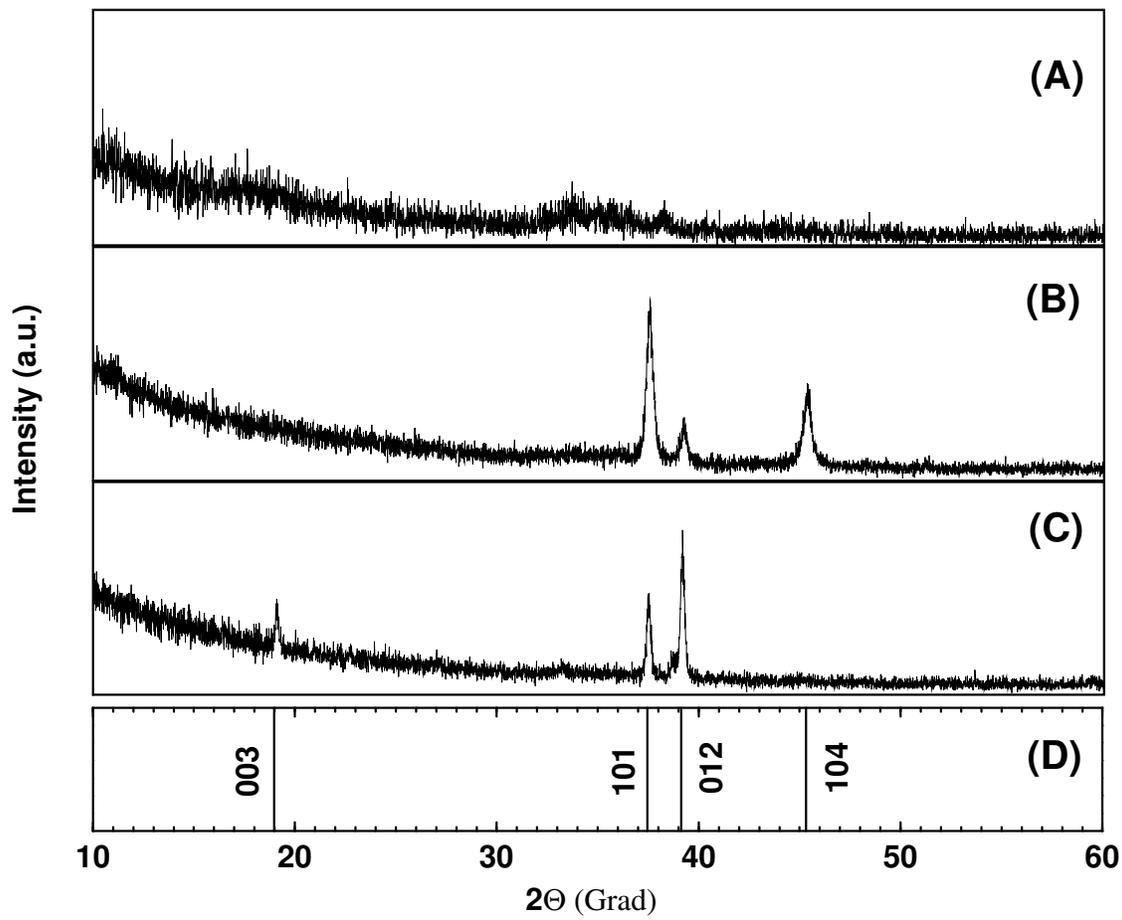


Abbildung 6.8: Die Abbildung zeigt drei Röntgendiffraktogramme. (A) gesputterte  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten direkt nach der Schichtabscheidung. Die Filme sind röntgenamorph. (B) gesputterete  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten mit anschließendem Temperschnitt auf  $600^\circ\text{C}$  in Luft. Hier sind die charakteristischen Peaks zu erkennen. (C) gesputterete  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten mit anschließendem Temperschnitt auf  $700^\circ\text{C}$  in Luft. Hier sind ebenfalls die charakteristischen Peaks zu erkennen und zusätzlich der typische (003)-Peak. (D) JCPDS-Karte Nr. 44-0145 für die  $\text{LiCoO}_2$ -Struktur

und mit einer mit flüssigen Elektrolyten getränkten mikroporösen Membran kontaktiert. Die ersten zwei galvanostatischen Zyklisierungen bei Raumtemperatur mit einer Stromdichte von  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  von einer gesputtereten  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht sind in Abbildung 6.9 aufgetragen. Im ersten Ladevorgang wird die Lithiumaktivität in der  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht reduziert. Daraus resultiert ein Ansteigen der Spannung gegen Lithium. Man erkennt ein flaches Plateau bei  $\sim 3,9$  V gegen Lithium, das einem Zweiphasengebiet entspricht. Der Ausbau von Lithium aus  $\text{LiCoO}_2$  erfolgt mit verschiedenen Phasenumwandlungen. Bei dem Plateau von  $\sim 3,9$  V gegen Lithium erfolgt eine erste Phasenumwandlung zwischen zwei rhombohedrischen Phasen mit unterschiedlichem Lithiumgehalt [49]. Anschließend steigt die Spannung monoton gegen  $4,2$  V gegen Lithium. Die zwei zusätzlichen Phasen bei  $4,07$  V und  $4,19$  V gegen Lithium sind hier nicht mehr zu erkennen. Bei einer Spannung von  $4,2$  V gegen Lithium wird

die Stromrichtung umgedreht und die galvanische Zelle wieder entladen. Dabei durchläuft die Kathode wieder das Zweiphasengebiet bei  $\sim 3,9$  V gegen Lithium.

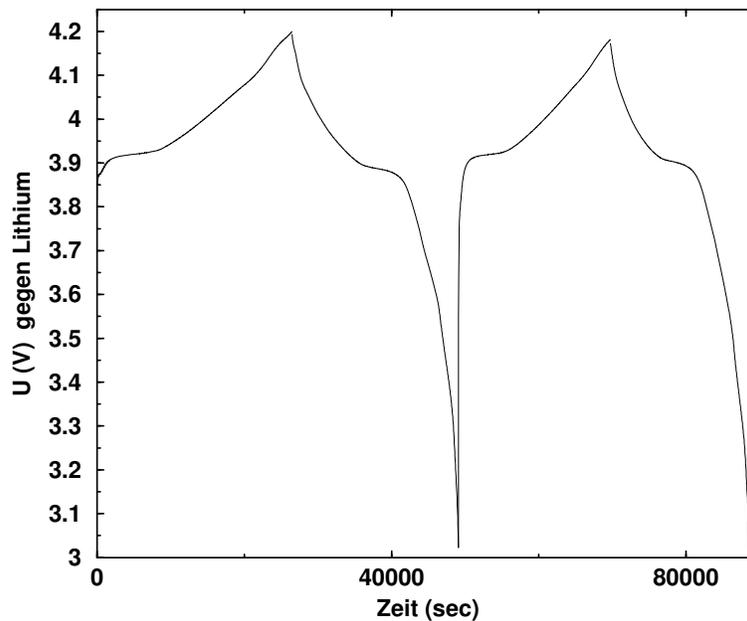


Abbildung 6.9: Die ersten zwei galvanostatische Zyklisierungen bei Raumtemperatur mit einer Stromdichte von  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Die Schichtdicke beträgt in diesem Fall  $900 \text{ nm}$  mit einer Kontaktfläche von  $3 \text{ cm}^2$ . Man erkennt ein Plateau bei ca.  $3,9 \text{ V}$  gegen Lithium das einem Zweiphasengebiet entspricht.

Als dritter Zyklus wurde eine coulometrische Titration mit einer Stromdichte von  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  durchgeführt. Die Bestimmung der Lithiumkonzentration in der  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht konnte mittels der Elektrodenmasse berechnet werden. Für die Dichte von  $\text{LiCoO}_2$  wurde hierfür  $5,06 \text{ g}/\text{cm}^3$  eingesetzt. In Abbildung 6.10 ist die Spannung gegen die Zeit vom dritten Zyklus aufgetragen. Die gestrichelten Bereiche markieren den stromlosen Zustand. Für eine schnellere Ermittlung der Titrationskurve wurde nicht für jeden Punkt eine Gleichgewichtsbedingung abgewartet. Durch Extrapolation des stromlosen Spannungsverhaltens kann die Gleichgewichtsspannung angenähert werden.

Durch Auftragung der berechneten Lithiumkonzentration in der  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht gegen die Spannung im unbelasteten Fall ergibt sich die Titrationskurve, wie in Abbildung 6.11 zu sehen ist. Das Zweiphasengebiet bei einer Spannung von  $\sim 3,9 \text{ V}$  gegen Lithium liegt hier bei  $0,05 \leq x \leq 0,2$  in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ .

Zur Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten der Lithiumionen in  $\text{LiCoO}_2$  wurde die GITT verwendet. Hierbei sind zwei Fälle möglich. Einmal für  $t \ll \frac{L^2}{D}$  oder für  $t \geq \frac{L^2}{D}$ . In Abbildung 6.12 sind für einen Titrationsschritt bei  $3,95 \text{ V}$  die zwei Fälle aufgetragen. Für den ersten Fall gilt eine Proportionalität zwischen der Spannung  $U$  und der Wurzel aus der Zeit, während im zweiten Fall ein linearer Zusammenhang zwischen der Zeit und der Spannung existiert.

Die daraus ermittelten chemischen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Lithiumkon-

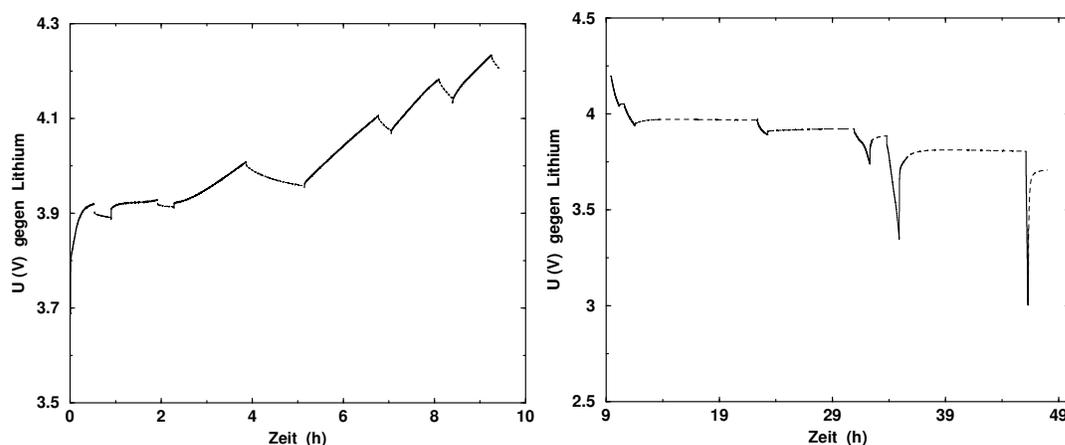


Abbildung 6.10: Hier ist der dritte Zyklus der galvanischen Zelle aufgetragen. Die gestrichelten Bereiche stellen den unbelasteten Zustand dar. Die Stromdichte betrug in diesem Fall  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

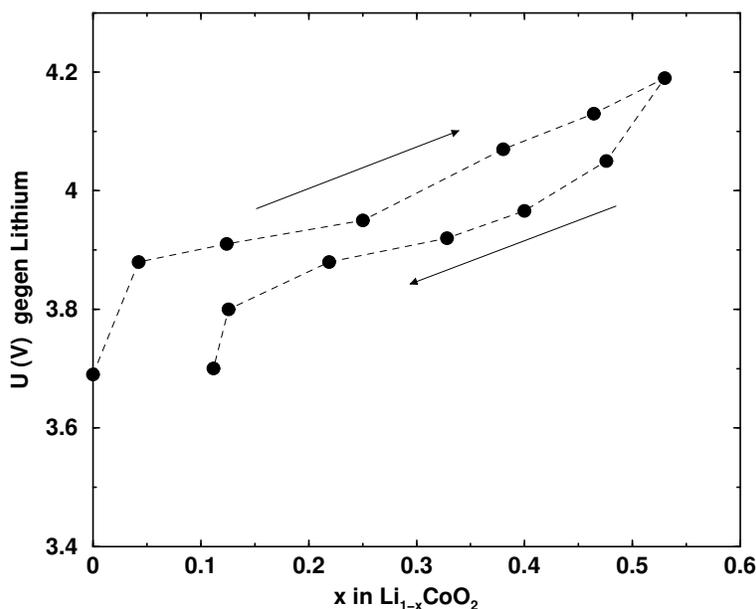


Abbildung 6.11: Hier sind die ermittelten Titrationspunkte von der Zelle  $\text{Li}/\text{Elektrolyt (flüssig)}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$  aufgetragen. Es zeigt sich ein zwei Phasengebiet bei einer Spannung von  $3,9 \text{ V}$  gegen Lithium zwischen  $0,05 \leq x \leq 0,2$ .

zentration in der  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht ist in der Graphik 6.13 dargestellt. Zum Vergleich sind noch zusätzlich Meßdaten aus der Literatur mit eingetragen. Es ergibt sich ein chemischer Diffusionskoeffizient zwischen  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$  und  $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Der chemische Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}_{\text{Li}}$  ist in dem Zweiphasengebiet nicht als einzelner Wert definiert, da zwei rhombohedrale Phasen koexistieren und somit keine eindeutige Zuordnung möglich ist. Die Variation des chemischen Diffusionskoeffizienten von dünnen  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten verglichen

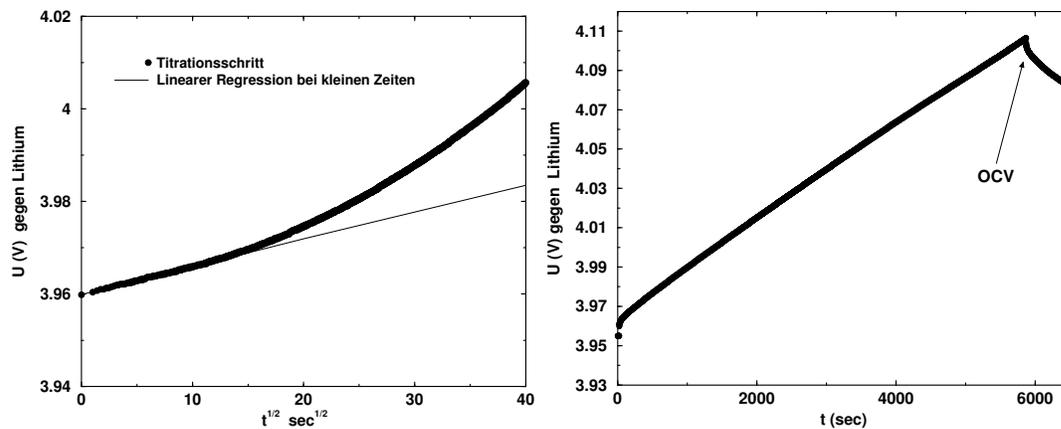


Abbildung 6.12: In dieser Abbildung sind für einen Titrationschritt bei 3,95 V zwei Fälle aufgetragen. Für den ersten Fall gilt eine Proportionalität zwischen der Spannung  $U$  und der Wurzel aus der Zeit, während im zweiten Fall ein linearer Zusammenhang zwischen der Zeit und der Spannung existiert. OCV steht für Open Circuit Voltage. Hier wurde der Ladestrom von  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  abgeschaltet.

mit den in der Literatur gemessenen Daten verdeutlicht die Bedeutung der für die Berechnung angenommenen geometrischen Faktoren, wie z.B. die Diffusionslänge oder die Kontaktfläche. Bei der Verwendung von Kathodenpulver führt die Zugabe von Leitkohlenstoff in das Kathodenpulver zu Abweichungen bei der Berechnung des chemischen Diffusionskoeffizienten. Wird der Transport in  $\text{LiCoO}_2$  von den Lithiumionen und den Elektronen dominiert, so kann der chemische Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}_{\text{Li}}$  durch das Produkt von dem Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_{\text{Li}}$ , der Überführungszahl  $t_e$  und mit dem Wagnerfaktor ausgedrückt werden. Wenn  $\text{LiCoO}_2$  bevorzugt ein elektronischer Leiter ist, d.h.  $t_e = 1$  ist, so gilt

$$\tilde{D}_{\text{Li}} = D_{\text{Li}} \cdot \frac{\ln a_{\text{Li}}}{\ln c_{\text{Li}}} \quad (6.4)$$

Durch die Ermittlung der Steigung in jedem Punkt der coulometrischen Titrationskurve kann nach Gleichung 3.73 der Wagnerfaktor bestimmt werden. In Abbildung 6.14 ist der Wagnerfaktor in Abhängigkeit der Stöchiometrie von  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  dargestellt. Der Faktor liegt in einem Bereich zwischen 2 und 20.

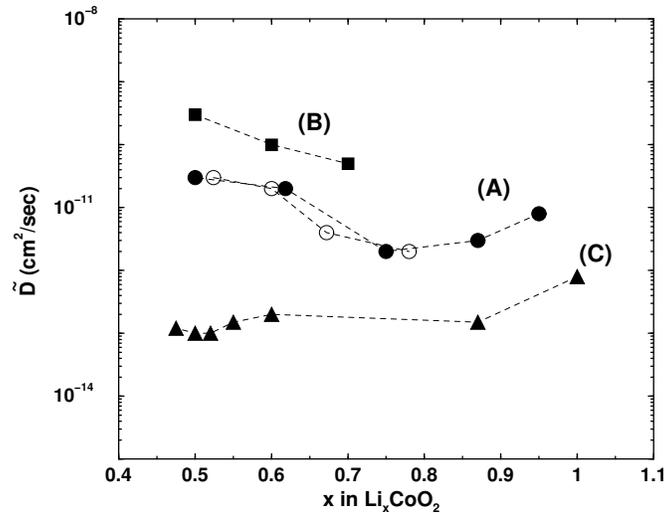


Abbildung 6.13: Der chemische Diffusionskoeffizient bei unterschiedlichen Lithiumkonzentrationen in  $Li_xCoO_2$ . (A) In dieser Arbeit gemessener chemischer Diffusionskoeffizient. Die offenen Symbole gelten für die Rücktitration. (B) Chemische Diffusionskoeffizient aus [66] ermittelt durch PITT. (C) Ermittelte chemischer Diffusionskoeffizient durch PITT nach [67].

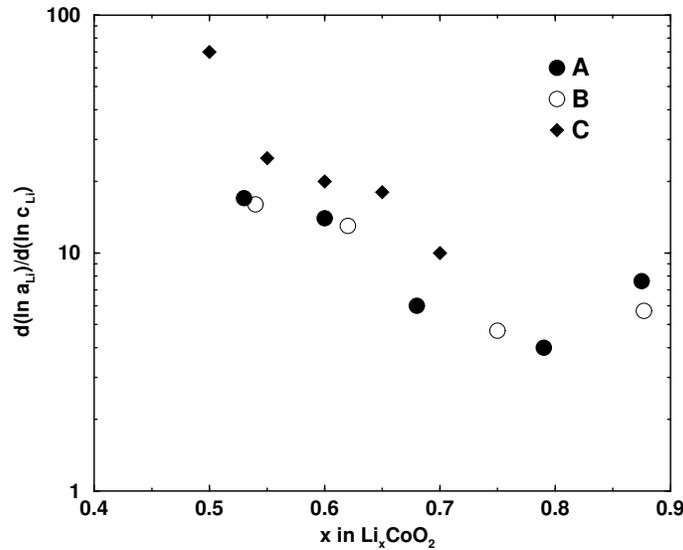


Abbildung 6.14: Zeigt die Abhängigkeit des Wagnerfaktors von der Stöchiometrie von Lithium in  $Li_xCoO_2$ . Dieser liegt zwischen 2 und 20. (A) Berechneter Wagnerfaktor aus der coulometrischen Titrationskurve für gesputterte  $LiCoO_2$ -Schicht gegen Lithium. (B) Rücktitration (C) Zum Vergleich Daten aus [66].

## 6.4 Charakterisierung der Dünnschichtelektroden mit einem Festkörperelektrolyt

Nachdem die gesputterten Aluminium-Dünnschichtelektroden und die reaktiv gesputterten  $LiCoO_2$ -Elektroden mit flüssigen Elektrolyten und mit Lithium als Gegenelektrode elektrochemisch charakterisiert wurden, soll nun die Kombination von Aluminium als Anode und  $LiCoO_2$  als Kathode mit dem Festkörperelektrolyten Lithiumphosphoroxynitrid (LiPON) hergestellt und untersucht werden. Mit der folgende Festkörperanordnung



wurde das Lade- und Entladeverhalten sowie die Ermittlung der kinetischen Parameter bestimmt. In der Zeichnung 6.15 ist schematisch das Dünnschichtsystem im Querschnitt dargestellt.

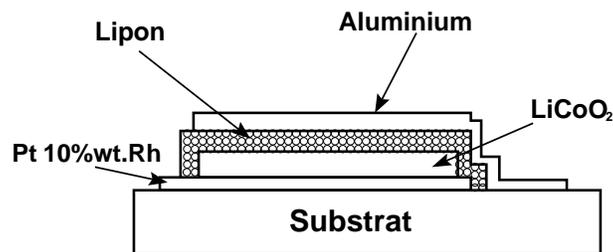


Abbildung 6.15: Die Abbildung zeigt schematisch den Meßprobenaufbau einer Festkörperdünnschicht-Zelle. Als Substrat kam  $Al_2O_3$  zum Einsatz. Die Ableitelektrode für die Kathode ist Pt10wt.%Rh, und die positive Elektrode besteht aus  $LiCoO_2$ , der Elektrolyt ist Lithiumphosphoroxynitrid. Aluminium ist die negative Elektrode und gleichzeitig Ableitelektrode.

Das Bild 6.16 zeigt ein Foto von einer Dünnschichtzelle auf einem  $Al_2O_3$  Substrat. Zusätzlich zeigt die Abbildung 6.17 zwei Elektronenmikroskopaufnahmen von einer gesputterten Dünnschicht-Festkörperzelle im Querschnitt direkt nach der Herstellung im entladenen Zustand und nach sieben Lade- und Entladezyklen.

Das Lade- und Entladeverhalten für die ersten zwei Zyklen von dem Festkörpersystem

$Al \mid LiPON \mid Li_{1-x}CoO_2$  ist in Abbildung 6.18 dargestellt. Die galvanostatische Messung wurde bei Raumtemperatur mit einem konstanten Strom von  $5 \mu A$  zwischen 3 und 3,9 V gegen Al,LiAl durchgeführt. Die Werte für x in  $Li_{1-x}CoO_2$  wurden durch die Bestimmung der Kathodenmasse bei einer Schichtdicke von  $2,35 \mu m$ , einer Fläche von  $6,7 cm^2$  und einer Dichte von  $5,06 g/cm^3$  ermittelt. Ebenso konnte mit der Schichtdicke von Aluminium von 150 nm die stöchiometrische Zusammensetzung von  $Li_yAl$  bestimmt werden. Die Schichtdicke des Festkörperelektrolyten betrug  $1 \mu m$ . Die erste Ladekurve zeigt ein Plateau bei 3,7 V gegen Al,LiAl und einen anschließenden monotonen Anstieg bis 3,9 V gegen Al,LiAl. Die darauf folgende Entladung zeigt das gleiche Verhalten mit einem Spannungsplateau bei 3,4



Abbildung 6.16: Das Foto zeigt eine auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat aufgebrachte Dünnschichtzelle. Die Substrate besitzen eine Abmessung von 40 x 40 mm und eine Dicke von ca. 2 mm. Die Fläche der Dünnschicht-Batterie beträgt 2,6 x 2,6 cm.

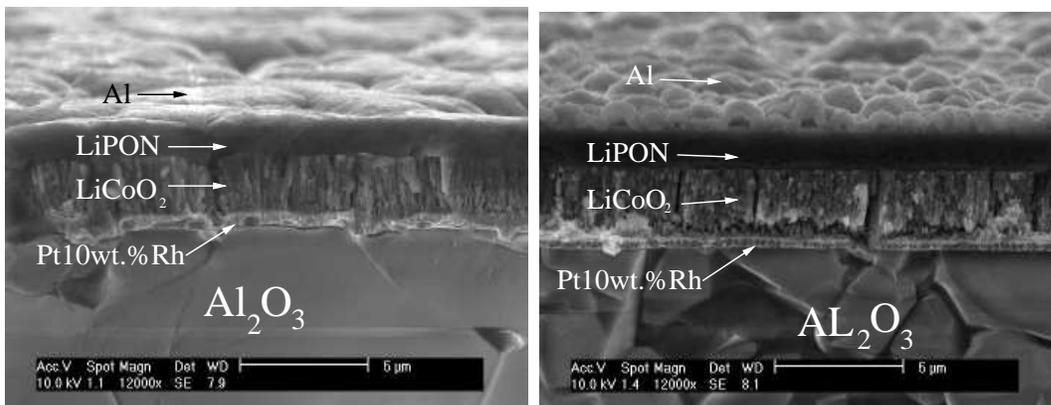


Abbildung 6.17: Zwei Elektronenmikroskopaufnahmen des Querschnittes einer Dünnschicht-Festkörperzelle im entladenen Zustand direkt nach der Herstellung (A) und nach sieben Lade und Entladezyklen (B) dargestellt. Auf ein poliertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat wurde zuerst als Ableitelektrode ein Pt10wt.%Rh-Film aufgesputtert und anschließend die positive Elektrode  $\text{LiCoO}_2$  aufgetragen. Danach folgte ein Tempereschritt von 700 °C an Luft für 2 h. Darauf folgte eine Abscheidung des Festkörperelektrolyten Lithiumphosphoroxynitrid bei Raumtemperatur. Zum Schluß wurde ein Aluminiumfilm aufgesputtert, der als negative Elektrode und zusätzlich als Ableitelektrode diente. Nach sieben Lade- und Entladezyklen zeigt sich eine morphologische Änderung der Aluminiumschicht, die nun lithiert ist.

V. Durch Vergleich der Lade- und Entladekurve von einer gesputterten Aluminiumschicht mit flüssigen Elektrolyten gegen Lithium erkennt man in dem Stöchiometriebereich von  $0,05 \leq y \leq 0,7$  ein Spannungsplateau, das aufgrund des Zweiphasengebietes von  $\alpha\beta$ -LiAl existiert. Somit erniedrigt sich das Spannungsverhalten dieser Lade- und Entladekurve um 300-400 mV zu 3,7 V gegen Al,LiAl während des Ladens und 3,4 V beim Entladen. Die Stöchiometrieänderung von Lithium in  $LiCoO_2$  ist verglichen mit der Stöchiometrieänderung in der  $Li_yAl$  Anode gering. Dies resultiert aus dem nicht ideal gewählten Massenverhältnis der beiden Elektroden.

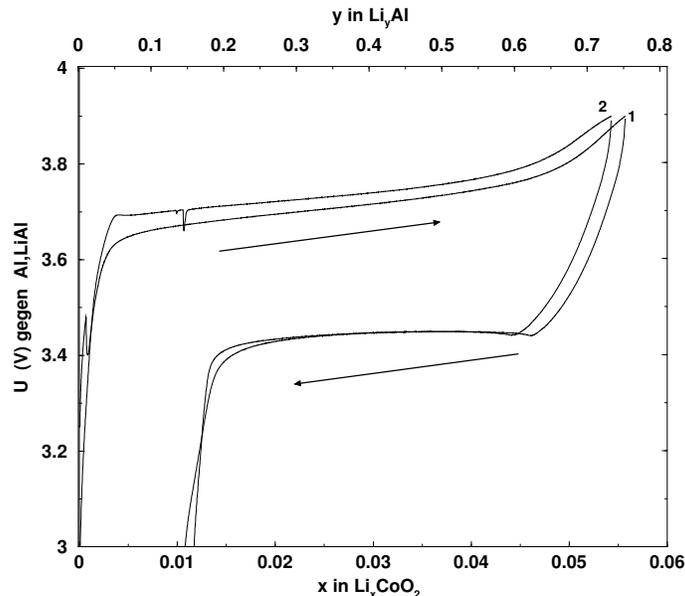


Abbildung 6.18: Die Abbildung zeigt das Lade- und Entladeverhalten von dem System  $Al | Lipon | Li_{1-x}CoO_2$  für die ersten zwei Zyklen. Dies wurde galvanostatisch mit einem konstanten Strom von  $5 \mu A$  durchgeführt. Das Entladeprofil der Zelle zeigt einen Arbeitsbereich zwischen 3,9 V und 3,4 V gegen Al,LiAl mit einem Spannungsplateau bei 3,4 V gegen Al,LiAl.

Wie in der Abbildung 6.18 zu erkennen ist, kann nicht die gleiche Ladungsmenge an Lithium wieder in die Kathode zurückgeführt werden, wie die, die beim vorherigen Laden ausgebaut wurde. Ebenso wird an der Aluminiumseite mehr Lithium eingebaut als ausgebaut. Der Lade- und Entladevorgang der beiden Zyklen beinhaltet annähernd die gleiche Ladungsmenge. Es zeigt sich aber ein konstanter Kapazitätsverlust bei beiden Zyklen.

Für die Charakterisierung des Zellwiderstandes wurden an einer solchen Zelle Impedanzmessungen durchgeführt. Der Frequenzbereich lag zwischen 1,5 Hz bis 50 kHz. In der Graphik 6.19 sind zwei Impedanzmessungen angezeigt.

Die Impedanzmessung direkt nach dem Zusammenbau zeigt ein typisches Verhalten für einen ionenleitenden Elektrolyten mit einer ionenblockierenden Elektrode. Dieses Verhalten kann mit dem Debyeschen Ersatzschaltbild (siehe Kapitel 3) beschrieben werden.

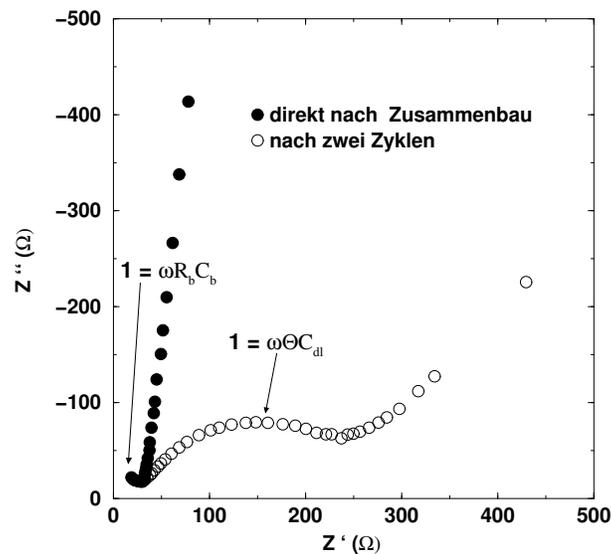


Abbildung 6.19: Hier ist das Impedanzverhalten der Zelle  $\text{Al} \mid \text{LiPON} \mid \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 \mid \text{Pt}10\text{wt.}\% \text{Rh}$  in einem Frequenzbereich von 1,5 Hz bis 50 kHz dargestellt.

- Impedanzmessung direkt nach dem Zusammenbau der Zelle. Es zeigt ein typisches Verhalten für einen ionenleitenden Elektrolyten mit ionenblockierenden Elektroden.
- Impedanzmessung nach zwei Zyklen. Im mittleren Frequenzbereich bildet sich ein zweiter Halbkreis aus. Dies kann mit dem Randles Ersatzschaltbild erklärt werden und zeigt ein Verhalten mit nicht blockierenden Elektroden.

Die daraus ermittelten Werte für den Widerstand  $R_b$ , der geometrischen Kapazität  $C_b$  und der Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  sind in der Tabelle 6.6 zusammengefasst. Der Widerstand  $R_b$  beinhaltet den ionischen Elektrolytwiderstand sowie Widerstände, die aus den Zuleitungen, Kontaktierung des Systems und den Ableit Elektroden resultieren. Für die hier verwendeten Elektrolytschichtdicke und Fläche ergibt sich mit einer ionischen Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-6}$  S/cm ein ionischer Elektrolytwiderstand von 8  $\Omega$ . Die Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  in dieser Zelle ergibt den gleichen Wert ca. 20 wie der für den Festkörperelektrolyten LiPON ermittelten Dielektrizitätszahl.

Nach zwei Zyklen ändert sich das Verhalten und ein zweiter Halbkreis mit einem linearen Teil für kleine Frequenzen bildet sich aus. Dieses Verhalten wird vereinfacht nach dem Ersatzschaltbild von Randles beschrieben. Hierbei entspricht das Minimum im kleineren Frequenzbereich dem Ladungsdurchtrittswiderstand und aus der Frequenz im Maximum des Halbkreises kann die Doppelschichtkapazität bestimmt werden. Der lineare Verlauf im kleinen Frequenzbereich wird im Randles-Ersatzschaltbild durch ein konstantes Phasenelement CPE beschrieben. Da in diesem Bereich die Phasendifferenz zwischen Strom und Spannung  $45^\circ$  beträgt und frequenzunabhängig ist, ist dies eine Warburgimpedanz aus der chemische Diffusionskoeffizient ermittelt werden kann. In Abbildung 6.20 ist die Impedanz über die Frequenz von 0.3 mHz bis 50 kHz aufgetragen und zusätzlich der Verlauf von  $1/\sqrt{\omega}$  gegen den realen Widerstand zur Ermittlung des chemischen Diffusionskoeffizienten. Für die

Impedanz  $|Z|$  gilt nach [29]

$$|Z| = \left| \frac{V_M (dE/dx)}{zF\sqrt{\tilde{D}} \cdot a} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \right| \quad (6.5)$$

mit der Steigung  $m$

$$m = \frac{V_M \cdot (dE/dx)}{zF\sqrt{\tilde{D}} \cdot a} \quad (6.6)$$

Aus der Steigung  $m$  und der Kenntniss von  $dE/dx$  wird der chemische Diffusionskoeffizient in diesem Zellaufbau bestimmt. Dadurch, daß die chemische Diffusion in  $Li_xAl$  höher liegt als in  $LiCoO_2$ , ist in diesem Zellaufbau die Kathode diffusionsbestimmend.

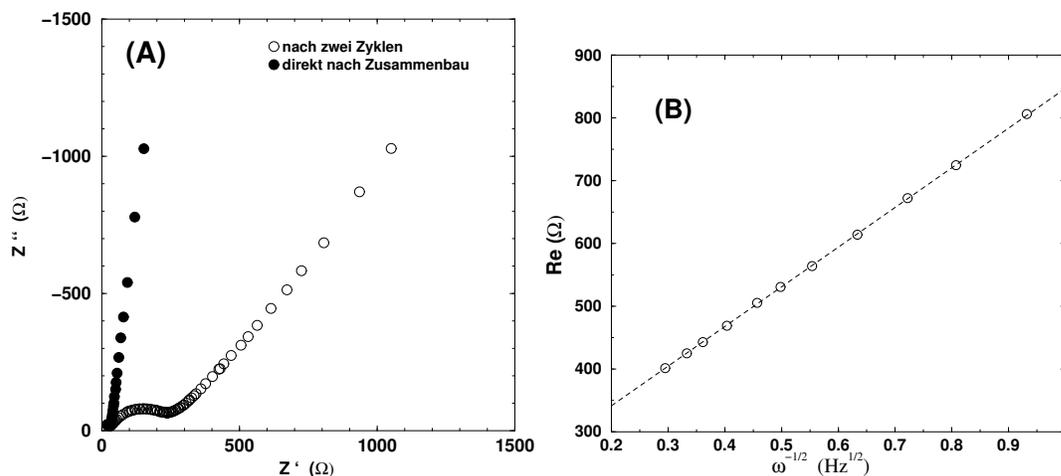


Abbildung 6.20: (A) Impedanzplot einer  $Al | LiPON | Li_{1-x}CoO_2 | Pt10wt.\%Rh$  Zelle nach dem Zusammenbau und nach zwei Ladezyklen. Der lineare Verlauf im kleinen Frequenzbereich wird im Randles-Ersatzschaltbild durch ein konstantes Phasenelement beschrieben. Die Phasendifferenz zwischen Strom und Spannung beträgt  $45^\circ$  und ist frequenzunabhängig. Dies wird auch als Warburgimpedanz bezeichnet, aus der chemische Diffusionskoeffizient ermittelt werden kann. Dafür ist für kleine Frequenzen der Verlauf des realen Widerstandes bei Änderung der Frequenz in (B) aufgetragen. Aus der ermittelten Steigung kann der Diffusionskoeffizienten berechnet werden.

Der aus diesem Impedanzplot ermittelte Ladungstransportwiderstand an der Grenzschicht  $\Theta$  und die Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$  sowie der chemische Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  für diesen Ladezustand des Systems sind in der Tabelle 6.6 zusammengefaßt.

Zur Ermittlung des chemischen Diffusionskoeffizienten in dieser Festkörperanordnung bei unterschiedlichen Ladezuständen wurde nach den ersten zwei Zyklen eine coulometrische Titration durchgeführt. In der Abbildung 6.21 ist die Spannung gegen die Zeit aufgetragen. Die gestrichelten Linien stellen den unbelasteten Zustand dar. Durch Extrapolieren dieses

Nach der Herstellung:	Nach zwei Ladezyklen:
$R_b = 30 \ \Omega$	$\Theta = 210 \ \Omega$
$C_b = 107 \ \text{nF}$	$C_{dl} = 2,3 \ \mu\text{F}$
$\epsilon = 19,6$	$\check{D}_{Li^+} = 2 \cdot 10^{-11} \ \text{cm}^2/\text{sec}$

Tabelle 6.6: Zusammenfassung der Impedanzdaten aus der Impedanzmessung einer Zelle direkt nach dem Zusammenbau und nach zweimaligen Laden und Entladen. Die Daten gelten für eine Fläche von  $6,7 \text{ cm}^2$ .

Zustandes läßt sich die Gleichgewichtsspannung ermitteln. In der Abbildung 6.22 sind die gemessenen Titrationspunkte und die approximierten Punkte aufgetragen. Aus den approximierten Punkten wurde die Steigung  $dE/dx$  zur Berechnung der chemischen Diffusion nach [31] ermittelt.

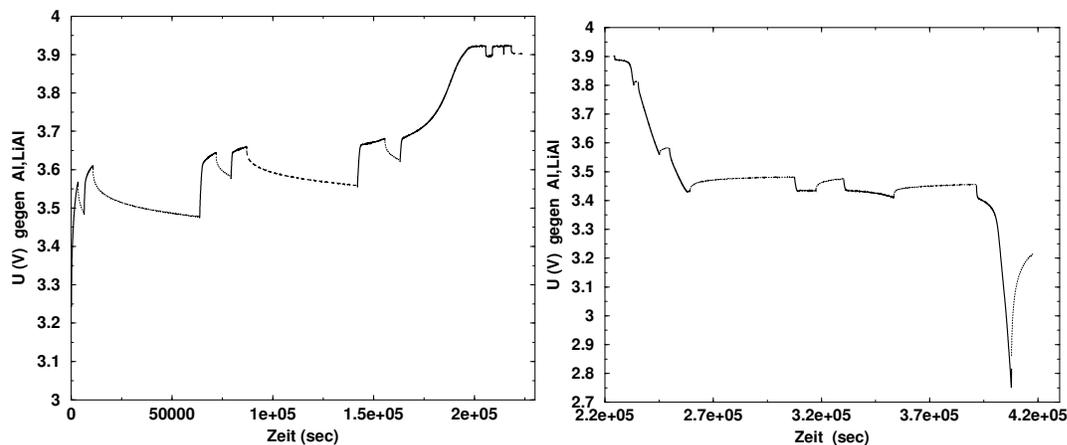


Abbildung 6.21: Die Abbildung zeigt den Spannungsverlauf der coulometrischen Titration mit einem Strom von  $5 \ \mu\text{A}$  nach den ersten zwei Zyklen. Die gestrichelten Linien zeigen den Verlauf im stromlosen Zustand.

In Abbildung 6.23 ist ein Titrationschritt bei  $U = 3,25 \text{ V}$  gegen  $\text{Al, LiAl}$  gegen die Zeit aufgetragen. Die abgeschiedene Ladung an der Elektrodenoberfläche diffundiert aufgrund eines Lithiumionengradienten in die Elektrode hinein und geht ins Gleichgewicht. Für den Fall des Kurzzeitverhaltens  $t \ll \frac{L^2}{D}$  kann aus der Steigung  $dE/\sqrt{t}$  der chemische Diffusionskoeffizient berechnet werden. Nachdem die chemische Diffusion von Lithium in Aluminium verglichen mit  $\text{LiCoO}_2$  höher liegt, ist hier die positive Elektrode diffusionsbestimmend.

Der ermittelte chemische Diffusionskoeffizient für alle Titrationspunkte ist in Abbildung 6.24 in Abhängigkeit der Stöchiometrieänderung von  $x$  in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  aufgetragen. Zusätzlich ist zum Vergleich der aus der Impedanzmessung ermittelte chemische Diffusionskoeffizient mit eingetragen.

Der chemische Diffusionskoeffizient liegt zwischen  $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  und ist innerhalb der kleinen Stöchiometrieänderung unabhängig von der Lithiumaktivität in  $\text{LiCoO}_2$ .

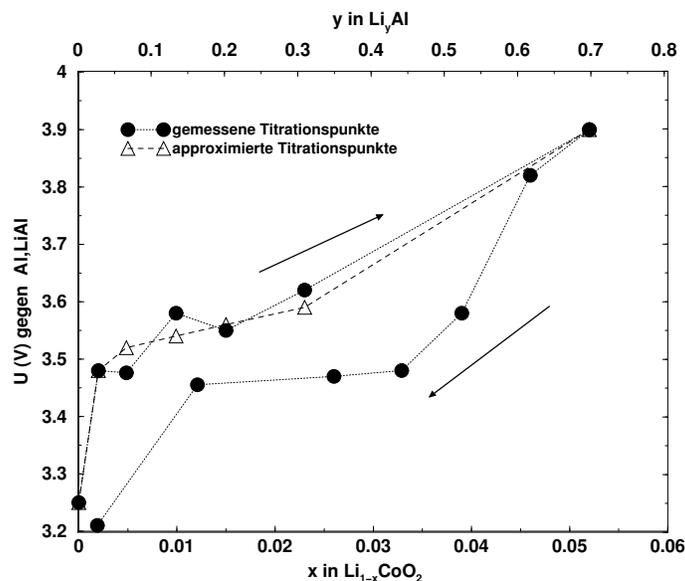


Abbildung 6.22: In der Graphik sind die Titrationspunkte (●) der Zelle  $\text{Al} \mid \text{LiPON} \mid \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 \mid \text{Pt}10\text{wt.}\% \text{Rh}$  nach zwei Ladezyklen aufgetragen. Zusätzlich sind die approximierten Titrationspunkte (△) eingetragen, mit deren Steigung der chemische Diffusionskoeffizient berechnet wurde.

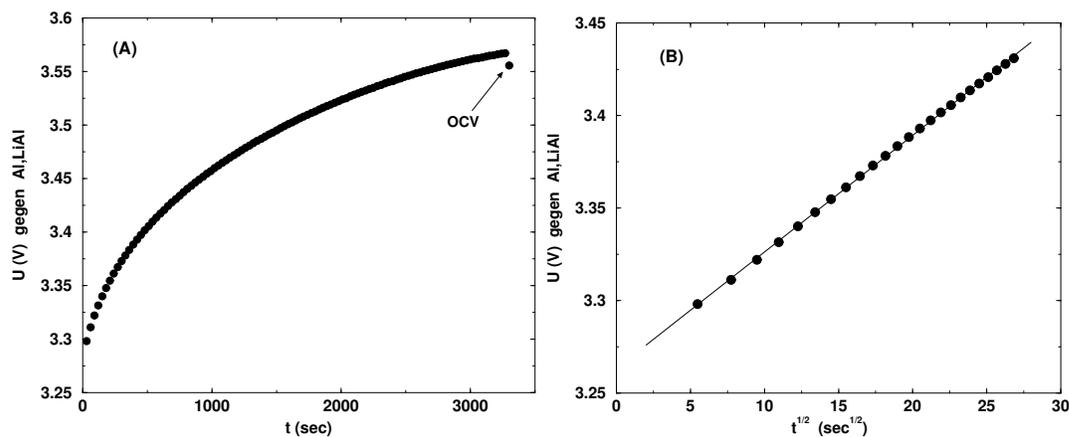


Abbildung 6.23: Die Abbildung (A) zeigt einen Titrationschritt mit  $I = 5 \mu\text{A}$  bei  $U = 3,25 \text{ V}$  gegen  $\text{Al, LiAl}$  über die Zeit. OCV steht für Open Circuit Voltage. (B) Für kleine Zeiten wird die Spannung über die  $\sqrt{t}$  aufgetragen. Für den Fall  $t \ll \frac{L^2}{D}$  kann aus der Steigung  $dE/\sqrt{t}$  der chemische Diffusionskoeffizient berechnet werden.

Durch Einsetzen des ermittelten chemischen Diffusionskoeffizienten in  $t \leq L^2/\tilde{D}$ , wobei die Schichtdicke  $L$  gleich  $2,35 \mu\text{m}$  beträgt, ergibt sich für die Zeit  $t \sim 100 \text{ sec}$ . Dies entspricht dem Kurzzeitverhalten, so daß hier eine chemische Diffusion vorliegt. Ein weiterer kinetischer Parameter konnte aus der Steigung der coulometrischen Titrationskurve berechnet werden. Der Wagnerfaktor in Abhängigkeit von der Stöchiometrie ist in Abbildung 6.25 dargestellt.

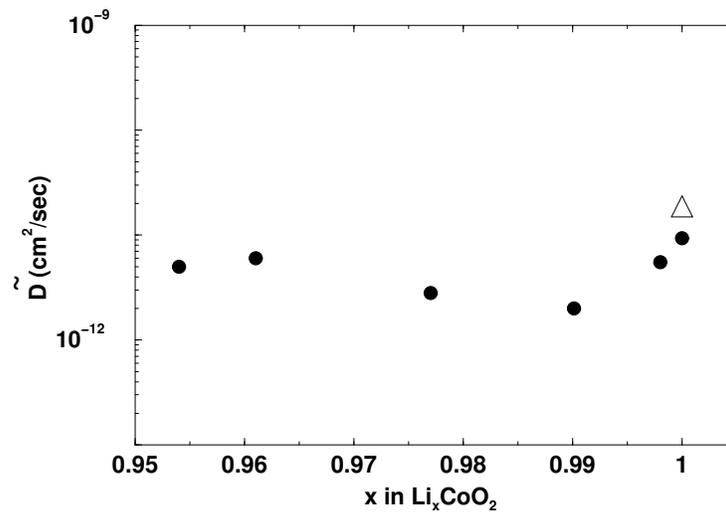


Abbildung 6.24: Die Abbildung zeigt den aus der GITT-Methode ermittelten chemischen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Lithiumaktivität in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  (•). Zum Vergleich ist der chem. Diffusionskoeffizient, der aus der Impedanzmessung ermittelt wurde, miteingetragen (△).

Er liegt in diesem Festkörpersystem in der gleichen Größenordnung wie bei der Messung mit einem flüssigen Elektrolyten und reinem Lithium als Anode.

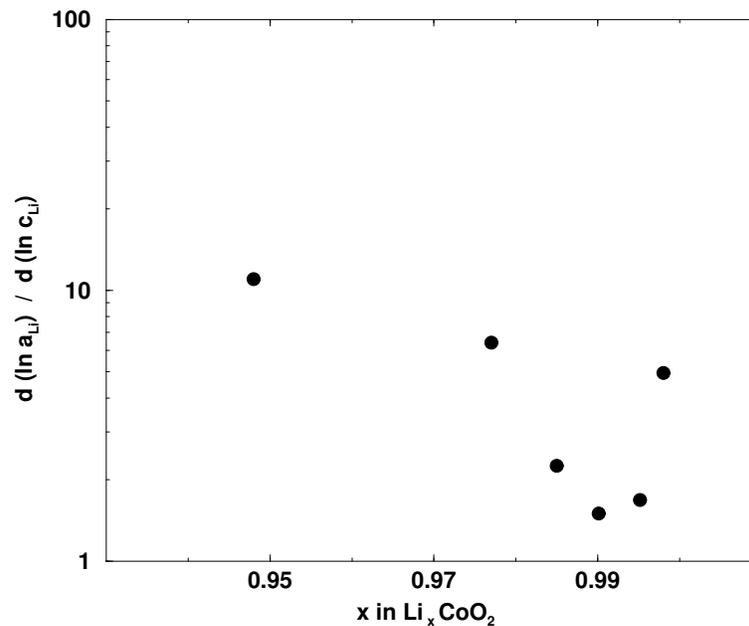


Abbildung 6.25: In der Abbildung ist der berechnete Wagnerfaktor in Abhängigkeit der Stöchiometrie der  $\text{LiCoO}_2$  Elektrode bei Raumtemperatur aufgetragen. Er liegt in diesem Festkörpersystem mit Al, LiAl als Anode in der gleichen Größenordnung wie beim flüssigen System mit reinem Lithium als Anode.

## 6.5 Dünnschichtbatterien mit Hochspannungskathoden

Nachdem ein Dünnschicht-Festkörpersystem mit Aluminium als negative Elektrode, Lithiumphosphoroxynitrid als Elektrolyt und  $LiCoO_2$  als positive Elektrode realisiert und charakterisiert wurden, soll nun die Arbeitsspannung dieses Systems von 3,7 V gegen Al,LiAl erhöht werden.

Dazu soll die positive Elektrode  $LiCoO_2$  durch andere Verbindungen ausgetauscht werden. Für diesen Zweck wurden als Kathoden  $Li_2CoMn_3O_8$  und  $Li_2FeMn_3O_8$  als dünne Schicht mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellt, und diese dann mit Lithiumphosphoroxynitrid als Festkörperelektrolyt und Aluminium als Anode zu einer Dünnschichtzelle zusammengesetzt und charakterisiert.

## 6.6 Herstellung dünner Filme von $Li_2MMn_3O_8$ mit M= Co, Fe

Die Verbindungen  $Li_2CoMn_3O_8$  und  $Li_2FeMn_3O_8$  wurden mit der sogenannten Glycin-Nitrat Combustion-Methode hergestellt. Das Röntgenpulverdiagramm für  $Li_2CoMn_3O_8$  direkt nach der Präparation und nach einem Temperschnitt von 700 °C von einer Stunde an Luft ist in Abbildung 6.26 aufgetragen. Das direkt nach der Präparation entstandene Material zeigt eine röntgenamorphe Struktur, so daß keine Peaks zu erkennen sind. Erst nach diesem Temperschnitt treten die charakteristischen Peaks in Erscheinung. In Abbildung 6.27 ist eine Elektronenmikroskopaufnahme von  $Li_2CoMn_3O_8$ -Pulver nach einem Temperschnitt abgebildet. Man erkennt eine gleichmäßige, homogene Verteilung der Teilchengrößen, die eine sphärische Form besitzen.

Ebenso wurde mit der gleichen Technik  $Li_2FeMn_3O_8$  hergestellt und mit der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. In Abbildung 6.28 ist ein Röntgendiagramm von  $Li_2FeMn_3O_8$ -Pulver nach einem Temperschnitt von 700°C über eine Stunde an Luft dargestellt. Auch hier sind die charakteristischen Peaks zu erkennen, die ebenfalls mit den Daten aus der JCPDS-Karte Nr. 48:0258 übereinstimmen.

Die Analyse dieser Röntgendaten mittels dem Poszki Programm [68] ergeben eine kubische Fd3m Raumgruppe mit den Gitterparametern von  $a = 8,132(2) \text{ \AA}$  für  $Li_2CoMn_3O_8$  und  $a = 8,222(3) \text{ \AA}$  für  $Li_2FeMn_3O_8$ , welche den Literaturwerten entsprechen. In Tabelle 6.7 sind die gemessenen und die berechneten Röntgendaten zusammengefaßt.

Mittels der Elektronenstrahlverdampfung konnten dünne Schichten von  $Li_2CoMn_3O_8$  und  $Li_2FeMn_3O_8$  realisiert werden. Das Verdampfen von diesen chemischen Verbindungen ist mit einer mehr oder weniger ausgeprägten Dissoziation verbunden. Besonders dann, wenn eine der Komponenten flüchtig ist und teilweise über die Vakuumpumpen aus dem Rezipienten entfernt wird, kommt es zu Störungen des Gleichgewichts und zu Abweichungen zwischen der Zusammensetzung von Beschichtungsgut und der Schicht. Beim Verdampfen mit einer Elektronenstrahlkanone spielt auch die Energieverteilung auf der Oberfläche des Beschichtungsmaterials eine wichtige Rolle. Zusätzlich können Rekombinationen bestehen,

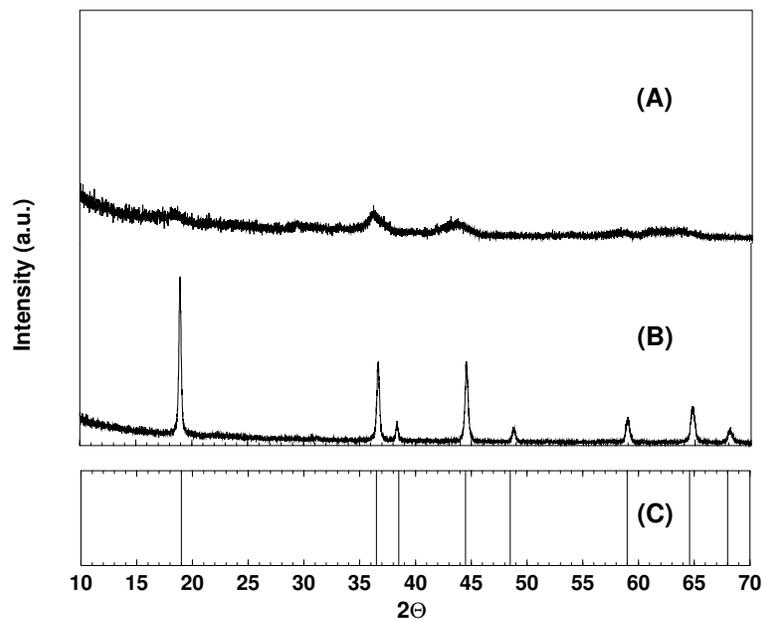


Abbildung 6.26: Diese Abbildung zeigt das Röntgenpulverdiagramm für  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  in Pulverform. (A) Direkt nach der Combustion zeigt sich das Material röntgenamorph. Keine relevanten Peaks sind zu erkennen. (B) Getempertes  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ -Pulver auf  $700^\circ\text{C}$  an Luft für 1 Stunde. (C) Daten zum Vergleich aus der JCPDS-Karte Nr. 48:261 für  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ .

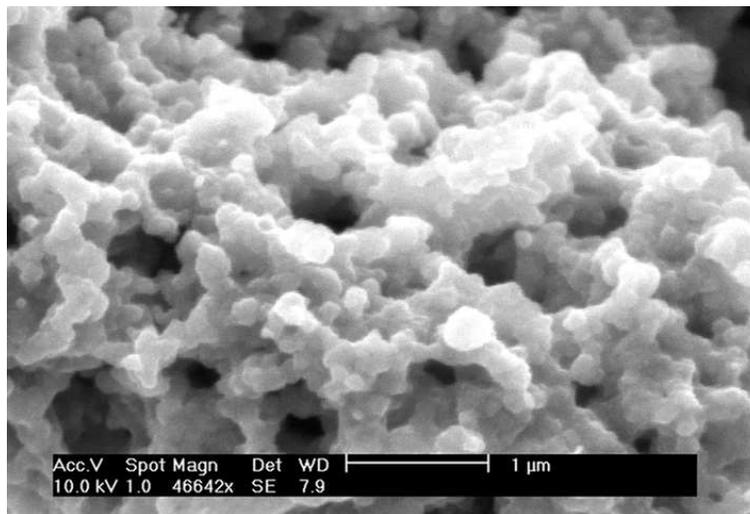


Abbildung 6.27: Die Abbildung zeigt eine Elektronenmikroskopaufnahme vom  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ -Pulver nach der Herstellung mit der Glycin-Nitrat Combustion-Methode und nach einem Temperschritt von  $700^\circ\text{C}$  in Luft. Man erkennt eine gleichmäßig homogene Verteilung der Teilchengröße. Die Teilchen besitzen annähernd eine Kugelform.

so daß die Verhältnisse kaum überschaubar sind und man hauptsächlich auf Erfahrung angewiesen ist. Gerade beim reaktiven Beschichtungsprozess müssen der Dampfpartialdruck

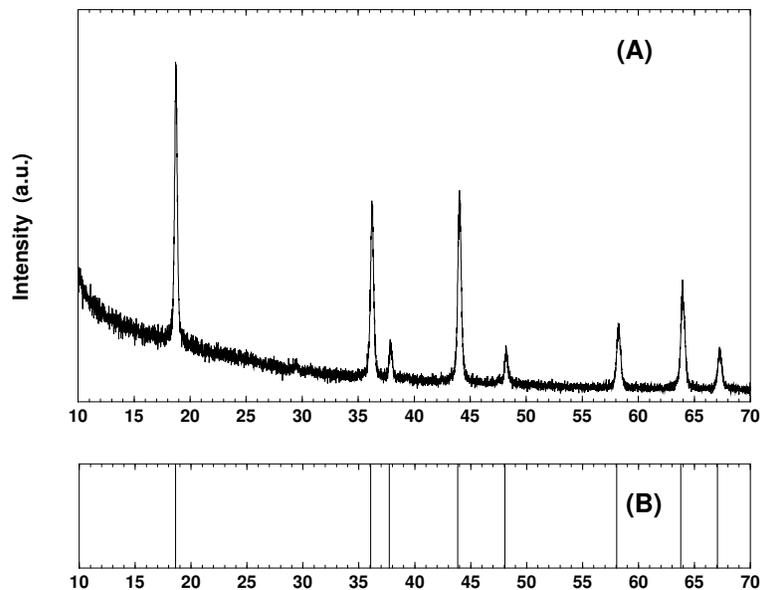


Abbildung 6.28: Diese Abbildung zeigt das Röntgenpulverdiagramm für  $Li_2FeMn_3O_8$  in Pulverform. (A) Getempertes  $Li_2FeMn_3O_8$ -Pulver auf  $700\text{ }^\circ\text{C}$  an Luft für 1 Stunde. (B) Daten zum Vergleich aus der JCPDS-Karte Nr. 48:0258 für  $Li_2FeMn_3O_8$ .

			$Li_2CoMn_3O_8$		$Li_2FeMn_3O_8$	
h	k	l	$d_{obs}(\text{Å})$	$d_{cal}(\text{Å})$	$d_{obs}(\text{Å})$	$d_{cal}(\text{Å})$
1	1	1	4,678	4,695	4,733	4,747
3	1	1	2,450	2,451	2,475	2,479
2	2	2	2,344	2,347	2,371	2,373
4	0	0	2,031	2,033	2,054	2,055
3	3	1	1,866	1,865	1,886	1,886
3	3	3	1,565	1,565	1,583	1,582
4	4	0	1,438	1,437	1,454	1,453
5	3	1	1,374	1,374	1,392	1,389
			$a = 8,132(2)\text{Å}$		$a = 8,222(3)\text{Å}$	

Tabelle 6.7: Die Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der Röntgendaten von  $Li_2CoMn_3O_8$  und  $Li_2FeMn_3O_8$  für die gemessenen und die berechneten Daten mittels dem Poszki-Programm [68]. Zusätzlich sind die jeweils dazugehörigen berechneten Gitterparameter für  $Li_2CoMn_3O_8$  und  $Li_2FeMn_3O_8$  mit eingetragen.

und der Reaktivgaspartialdruck aufeinander abgestimmt werden und lassen sich nur experimentell bestimmen. Für die Herstellung von  $Li_2CoMn_3O_8$ - und  $Li_2FeMn_3O_8$ -Schichten lieferten die in der Tabelle 6.8 zusammengestellten Aufdampfparameter die besten Schichten.

Beim Verdampfen von reinem, durch die Combustion-Methode hergestellten  $Li_2CoMn_3O_8$ -Pulver und anschließendem Tempern der Schicht auf  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , zeigt sich eine Abweichung der

Beschichtungs- material	Leistung [kW]	Druck vor Verdampfung [mbar]	Druck während Verdampfung [mbar]	Gas für reaktives Verdampfen	Zeit [min]
$Li_2CoMn_3O_8$ mit 20wt.% $LiNO_3$	0.82	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$O_2$	7
$Li_2FeMn_3O_8$ mit 20wt.% $LiNO_3$	0.73	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$O_2$	11

Tabelle 6.8: Zusammenfassung der Aufdampfparameter von  $Li_2CoMn_3O_8$  und  $Li_2FeMn_3O_8$ , mit denen sich die besten Schichten abscheiden ließen.

Schichtstruktur vom Beschichtungsmaterial. Wie in der Abbildung 6.29 dargestellt ist, läßt sich im Röntgendiffraktogramm für diesen Fall nur eine  $Mn_3O_2$ -Phase erkennen. Dies deutet auf eine starke Reduktion des Beschichtungsmaterials während des Verdampfungsprozesses hin. Ein Sauerstoffverlust in  $Li_2^{+I}Co^{+III}Mn^{+III}Mn_2^{+IV}O_8$  verursacht eine Reduktion von  $Mn^{+IV}$ . Erst durch die Zugabe von 20wt.%  $LiNO_3$  in das Beschichtungsmaterial sowie eine dosierte Zuführung von 20 sccm  $O_2$ -Gas über ein Nadelventil in den Rezipienten konnte der Unterschuß der flüchtigen Komponenten während des Verdampfens wieder ausgeglichen werden. In Abbildung 6.29 sind die Röntgendiffraktogramme für aufgedampfte  $Li_2CoMn_3O_8$ -Schichten mit Zugabe von 20wt.%  $LiNO_3$  in das Beschichtungsmaterial und  $O_2$ -Gas verglichen mit dem präparierten Pulver sowie für die ohne Zugabe verdampften Schichten aufgetragen. Alle aufgedampften Schichten wurden nach ihrer Herstellung auf 700 °C an Luft für 2 h getempert. Die Gitterparameter für die reaktiv aufgedampften Schichten ergeben sich zu  $a = 8,006(3) \text{ \AA}$ .

In gleicher Weise konnten  $Li_2FeMn_3O_8$ -Schichten aufgedampft werden. In der Graphik 6.30 sind die Röntgendiffraktogramme von  $Li_2FeMn_3O_8$ -Pulver und einer dünnen Schicht nach einem Tempersschritt von 700 °C 2 h in Luft zusammen dargestellt. Die Gitterparameter für die aufgedampften Schichten ergeben  $8,217(3) \text{ \AA}$ .

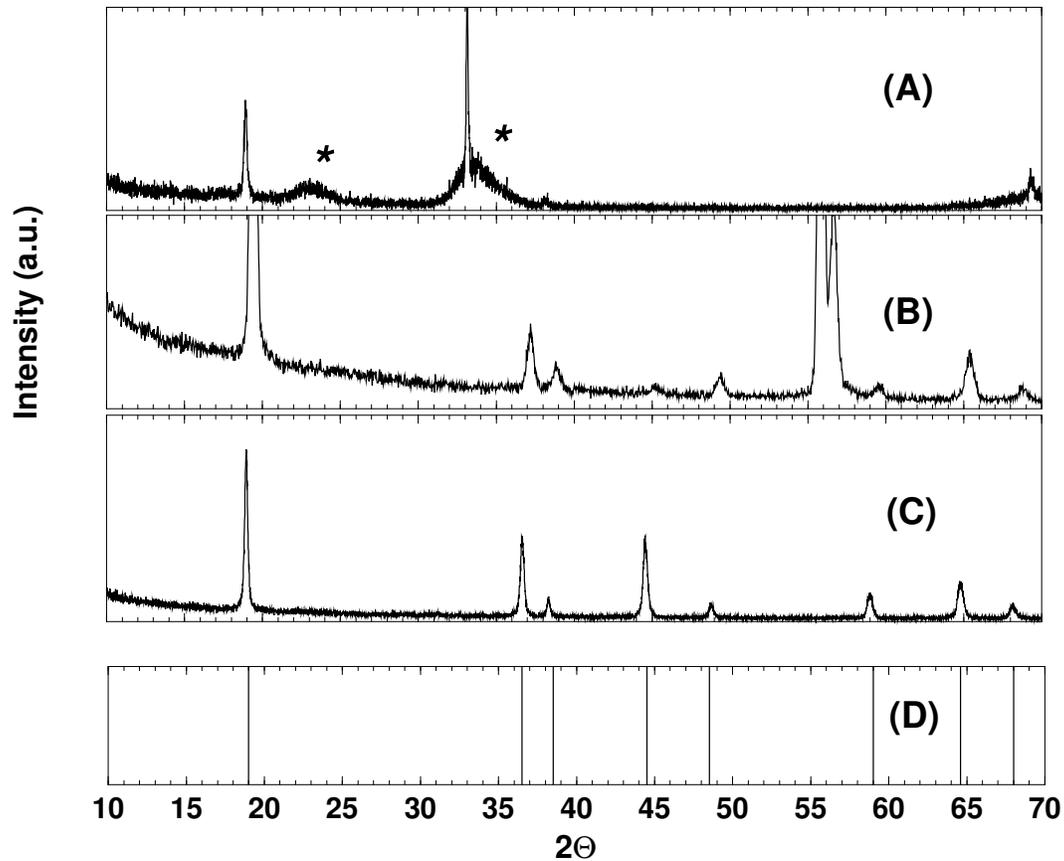


Abbildung 6.29: Hier sind die Röntgendiagramme für aufgedampfte  $Li_2CoMn_3O_8$ -Schichten dargestellt. (A) Aufgedampfte Schicht ohne zusätzliche Zugabe von 20wt%  $LiNO_3$  und  $O_2$ -Gas nach einem Tempersschritt von  $700\text{ }^\circ\text{C}$  für 2 h. Die mit (\*) gekennzeichneten Peaks gehören zur  $Mn_2O_3$ -Phase. (B) Reaktiv aufgedampfte  $Li_2CoMn_3O_8$ -Schicht mit Zugabe von 20wt%  $LiNO_3$  im Beschichtungsmaterial sowie einem Zufluß von  $O_2$ -Gas mit einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-5}$  mbar. Getempert auf  $700\text{ }^\circ\text{C}$  für 2 h mit einer Rate von  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . (C) Zum Vergleich ist hier das Röntgendiagramm von präparierten  $Li_2CoMn_3O_8$ -Pulver eingetragen. (D) JCPDS Karte Nr. 48:261 für  $Li_2CoMn_3O_8$ .

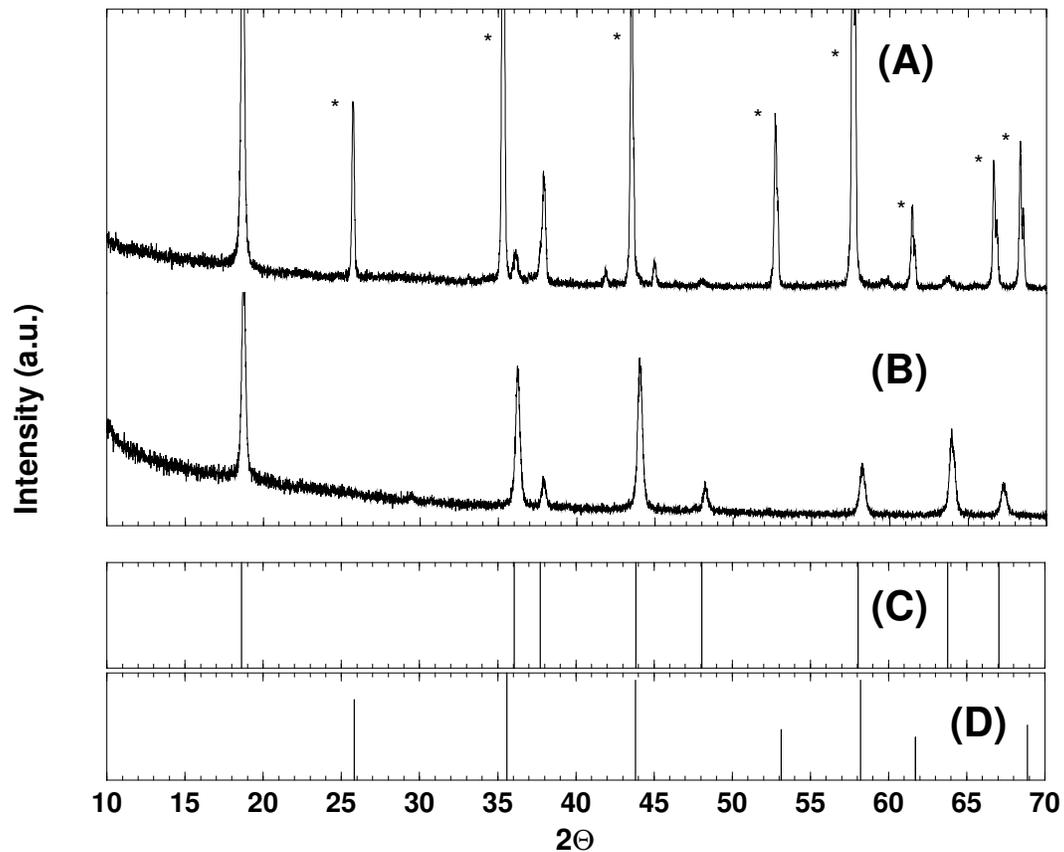


Abbildung 6.30: Die Abbildung zeigt zwei Röntgendiagramme von  $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ . (A) Reaktiv aufgedampfte  $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ -Schicht unter Zugabe von 20wt.%  $\text{LiNO}_3$  in das Beschichtungsmaterial sowie Zuführung von 20 sccm  $\text{O}_2$ -Gas nach einem Tempersschritt von  $700^\circ\text{C}$  in Luft für 2 h. Die mit (\*) gekennzeichneten Peaks gehören zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat. (B) Zum Vergleich nach der Combustion Methode hergestellten  $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$  Pulver. (C) JCPDS Karte Nr. 48:0258 für  $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ . (D) JCPDS Karte Nr. 85:13378 für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 6.7 Charakterisierung von $Li_2MMn_3O_8$ $M = Co, Fe$ Schichten in einem Festkörpersystem

### 6.7.1 Das Festkörpersystem mit $Li_2CoMn_3O_8$ als Kathode

Zur elektrochemischen Charakterisierung wurden die aufgedampften Kathodenmaterialien in eine galvanische Festkörperzelle integriert. Dazu wurde nach der Herstellung der  $Li_2CoMn_3O_8$ - und  $Li_2FeMn_3O_8$ -Schichten der Festkörperelektrolyt Lithiumphosphoroxynitrid aufgesputtert. Anschließend wurde eine Aluminiumschicht, die gleichzeitig als Stromableiter dient, durch einen Sputterprozess als Anode aufgetragen. Das gesamte Festkörper-Dünnschicht-System mit dem folgenden Aufbau



konnte nun galvanostatisch mit einem konstanten Strom von  $5 \mu A$  geladen und entladen werden. In Abbildung 6.31 sind die ersten vier Lade- und Entladekurven aufgetragen. Die Schichtdicke von  $Li_2CoMn_3O_8$  beträgt in diesem Fall ca.  $0,5 \mu m$  von LiPON  $1 \mu m$  und von Aluminium  $100 \text{ nm}$  bei einer Fläche von  $6,7 \text{ cm}^2$ . Die theoretische spezifische Kapazität von  $Li_2CoMn_3O_8$  für 2 mol ausgebautes Lithium mit einer Dichte von  $\rho_{Li_2CoMn_3O_8} = 4,49 \text{ g/cm}^3$  beträgt  $65,97 \mu Ah/(cm^2 \mu m)$ . Die Zellspannung direkt nach dem Zusammenbau der Zelle zeigt im entladenen Zustand  $1,3 \text{ V}$  gegen Al. Für den ersten Ladevorgang bis  $4,8 \text{ V}$  gegen Al,LiAl ergibt sich eine spezifische Kapazität von  $51 \mu Ah/(cm^2 \mu m)$ . Für die weiteren Ladezyklen zwischen  $3 \text{ V}$  bis  $5 \text{ V}$  gegen Al,LiAl ergeben sich spezifische Kapazitäten von  $45$  bis  $41 \mu Ah/(cm^2 \mu m)$ . Es sind zwei Plateaus bei  $3,7 \text{ V}$  gegen Al,LiAl und bei  $4,8 \text{ V}$  gegen Al,LiAl zu erkennen, die aufgrund von zwei Phasengebieten existieren. Das erste Plateau bei  $3,7 \text{ V}$  gegen Al,LiAl resultiert aus der Wertigkeitsänderung von  $Mn^{III+}/Mn^{IV+}$ , in der zwei Phasen koexistieren. Das zweite Plateau bei ca.  $4,8 \text{ V}$  gegen Al,LiAl ergibt sich durch den Übergang von  $Co^{III+}/Co^{IV+}$ .

Die Größe der transportierten Mol Lithium aus der  $Li_2CoMn_3O_8$ -Schicht und in die Aluminiumanodenschicht hinein kann aus dieser Messung durch Umrechnen nach dem Faradayschen Gesetz ermittelt werden. Dazu wird die theoretische Dichte von  $Li_2CoMn_3O_8$  und von Aluminium zugrundegelegt. In Abbildung 6.32 sind die vier Ladezyklen mit den umgerechneten Werten aufgetragen.

Die erste Ladekurve zeigt das erste Plateau bei  $3,7 \text{ V}$  gegen Al,LiAl in einem Stöchiometriebereich von  $0,2 \leq x \leq 1$  in  $Li_{2-x}CoMn_3O_8$  und das zweite Plateau bei  $1 \leq x \leq 1,5$ . Die gleichzeitige Stöchiometrieänderung auf der Anodenseite ist ebenfalls eingetragen. Hier liegt  $y$  in  $Li_yAl$  zwischen  $0 \leq y \leq 0,55$ . In diesem Stöchiometriebereich liegt Aluminium in der  $\alpha\beta$ -Phase vor, die gegenüber Lithium eine Spannung von  $350 \text{ mV}$  aufzeigt. Dadurch ist die Spannung der Kathode über den gesamten Lade- und Entladebereich um  $350 \text{ mV}$  reduziert.

Für die Ermittlung des chemischen Diffusionskoeffizienten dieser Festkörperanordnung wurden an einer neuen Zelle mit den gleichen Herstellungsparametern eine coulometrische

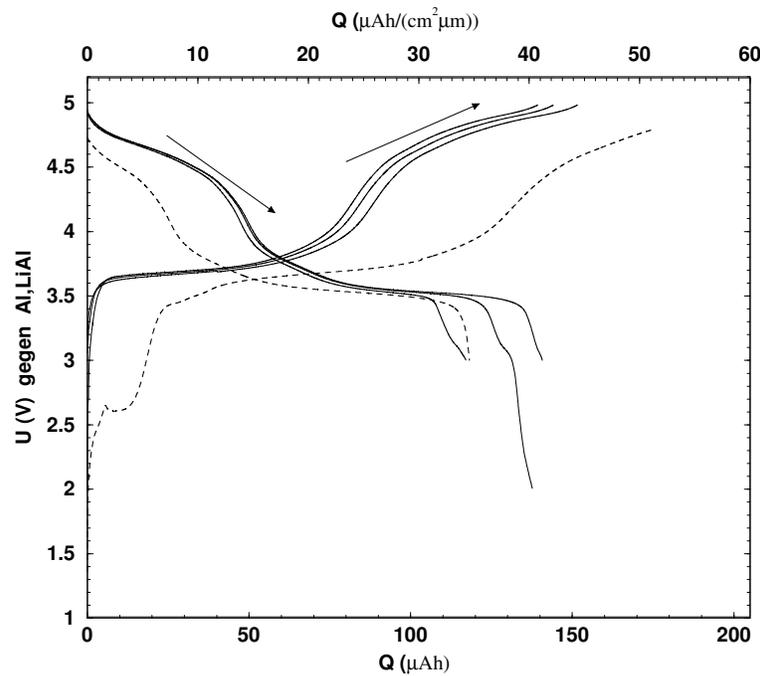


Abbildung 6.31: Die Abbildung zeigt die ersten vier galvanostatischen Lade- und Entladekurven von einer Zelle mit folgendem Aufbau  $\text{Al} \mid \text{Lipon} \mid \text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8 \mid \text{Pt}10\text{wt.}10\% \text{Rh}$ . Der angelegte Strom betrug  $5\mu\text{A}$  für eine Fläche von  $6,7\text{cm}^2$ . Die Schichtdicken betragen von  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  ca.  $500\text{nm}$ ,  $\text{LiPON}$  ca.  $1\mu\text{m}$  und von Aluminium  $100\text{nm}$ . Die gestrichelte Linie zeigt den ersten Ladezyklus an.

Titration durchgeführt. Die Bestimmung der Stöchiometrieänderung in  $\text{Li}_{2-x}\text{CoMn}_3\text{O}_8$  basiert auf der Elektrodenmasse der Kathode. Für eine schnellere Ermittlung der Titrationskurve wurde nicht für jeden Punkt eine Gleichgewichtsbedingung abgewartet. Durch Extrapolation des stromlosen Spannungsverhaltens kann die Gleichgewichtsspannung approximiert werden. In der Abbildung 6.33 ist die gemessene coulometrische Titrationskurve für diese Festkörperzelle aufgetragen. Es konnten im ersten Ladevorgang  $x = 1,7$  in  $\text{Li}_{2-x}\text{CoMn}_3\text{O}_8$  ausgebaut werden. Dies zeigt, daß die reaktiv aufgedampften  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ -Schichten eine Lithiumunterstöchiometrie aufweisen.

Der chemische Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit der Lithiumaktivität in  $\text{Li}_{2-x}\text{CoMn}_3\text{O}_8$  wurde mit der GITT-Methode ermittelt. In Abbildung 6.34 ist ein Titrationschritt bei einer Zellspannung von  $3,93\text{V}$  gegen  $\text{Al, LiAl}$  aufgetragen. Für  $t \ll L^2/\tilde{D}$  verhält sich die Spannung proportional zu  $t^{1/2}$ . Aus dieser Steigung kann der chemische Diffusionskoeffizient ermittelt werden.

Die nach dieser Methode ermittelten chemischen Diffusionskoeffizienten für alle Titrationspunkte ist in Abbildung 6.35 gegen die Lithiumaktivität in  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  aufgetragen.

Der chemische Diffusionskoeffizient variiert zwischen  $10^{-12}\text{cm}^2/\text{s}$  und  $10^{-13}\text{cm}^2/\text{s}$  innerhalb der Stöchiometrieänderung. In der Graphik 6.36 ist der berechnete Wagnerfaktor nach Gleichung 3.73 in Abhängigkeit der Stöchiometrieänderung von Lithium in  $\text{Li}_{2-x}\text{CoMn}_3\text{O}_8$

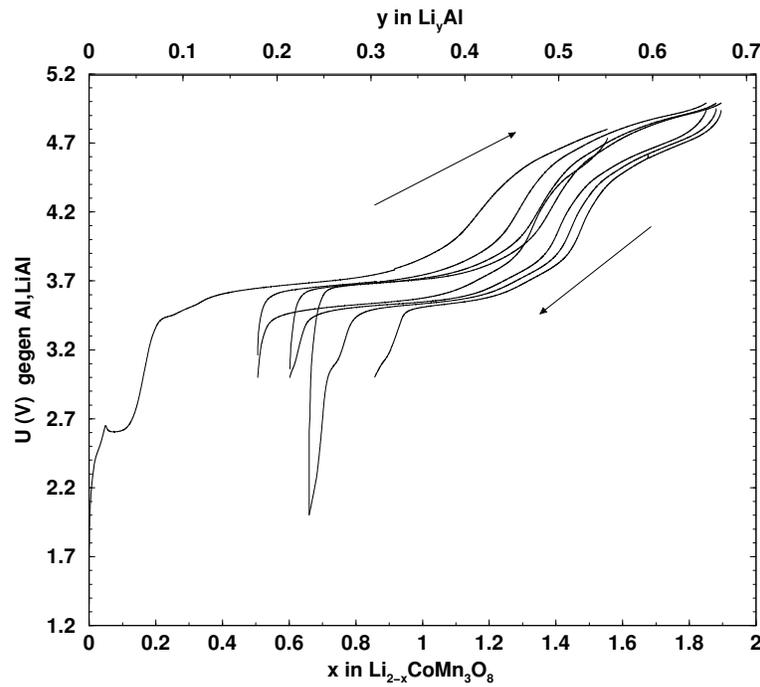


Abbildung 6.32: Die Abbildung zeigt die ersten vier galvanostatischen Lade- und Entladekurven von einer Zelle mit dem Aufbau  $\text{Al} \mid \text{Lipon} \mid \text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8 \mid \text{Pt}10\text{wt.}10\% \text{Rh}$ . Die gleichzeitige Stöchiometrieänderung von Kathodenseite und Anodenseite sind eingetragen. Hier liegt über den ganzen Lade- und Entladebereich die Aluminiumanode in der  $\alpha\beta\text{LiAl}$ -Phase vor. Dadurch ist die gesamte Zellspannung gegenüber reinem Lithium um 350 mV reduziert.

dargestellt. Er liegt zwischen 400 für eine hohe Lithiumaktivität in  $\text{Li}_{2-x}\text{CoMn}_3\text{O}_8$  und 10 bei niedriger Lithiumaktivität.

Zusätzlich wurde direkt nach dem Zusammenbau dieser Festkörperzelle und im geladenen Zustand dieser Zelle bei  $U = 4.8 \text{ V}$  gegen  $\text{Al, LiAl}$  Impedanzmessungen durchgeführt. Dies ist in Abbildung 6.37 dargestellt. Der Impedanzverlauf direkt nach dem Zusammenbau der Festkörperzelle zeigt ein typisches Verhalten für ionenblockierenden Elektroden. Hier liegt ebenfalls reines Aluminium als Anode vor, das eine sehr kleine chemische Diffusion besitzt. Erst im lithiierten Zustand, d.h. in der  $\beta\text{LiAl}$ -Phase vergrößert sich die chemische Diffusion und die Anodenseite geht in diesem Frequenzbereich in eine nicht ionenblockierende Elektrode über. In dem Impedanzverlauf zeigt sich dies durch einen zweiten Halbkreis mit einem linearen Endteil für kleine Frequenzen. Hier findet Ladungsaustausch an den Phasengrenzen statt. Dieses Impedanzverhalten kann mit dem Ersatzschaltbild nach Randle beschrieben werden. Aus dem linearen Endteil bei kleinen Frequenzen kann der chemische Diffusionskoeffizient ermittelt werden. Für die kleinen Frequenzen sind der Real- und der Imaginärteil gegen die Frequenz  $1/\sqrt{\omega}$  aufgetragen und in der Graphik 6.37 dargestellt. Aus der Steigung wird nach [29] der chemische Diffusionskoeffizient bei 4,8 V gegen  $\text{Al, LiAl}$  berechnet.

Der aus diesem Impedanzplot ermittelte Ladungstransportwiderstand an der Grenzschicht im geladenen Zustand ergibt  $\Theta = 290 \Omega$ . Die Doppelschichtkapazität beträgt  $C_{dl} = 45 \mu\text{F}$  und

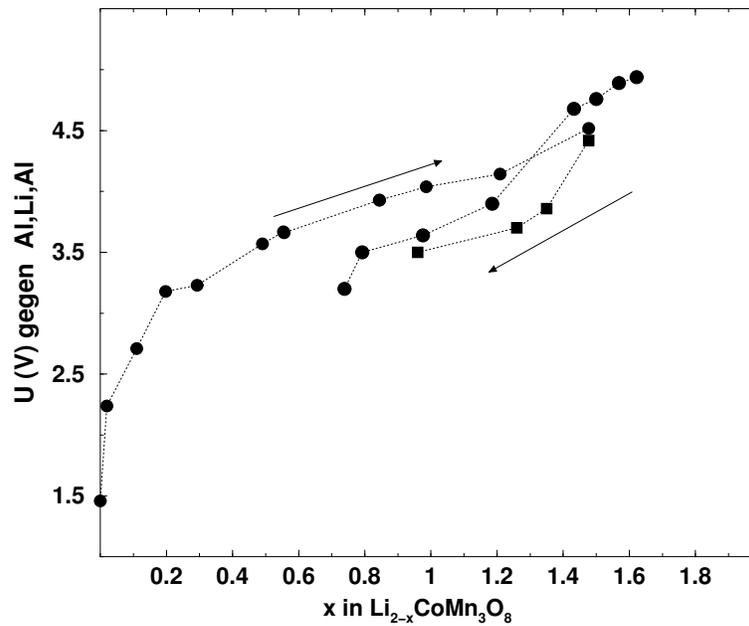


Abbildung 6.33: Gemessene coulometrische Titrationskurve für die Festkörperzelle  $\text{Al} \mid \text{Lipon} \mid \text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8 \mid \text{Pt10wt.10\%Rh}$ . Für eine schnellere Ermittlung der Titrationskurve wurde nicht für jeden Punkt eine Gleichgewichtsbedingung abgewartet.

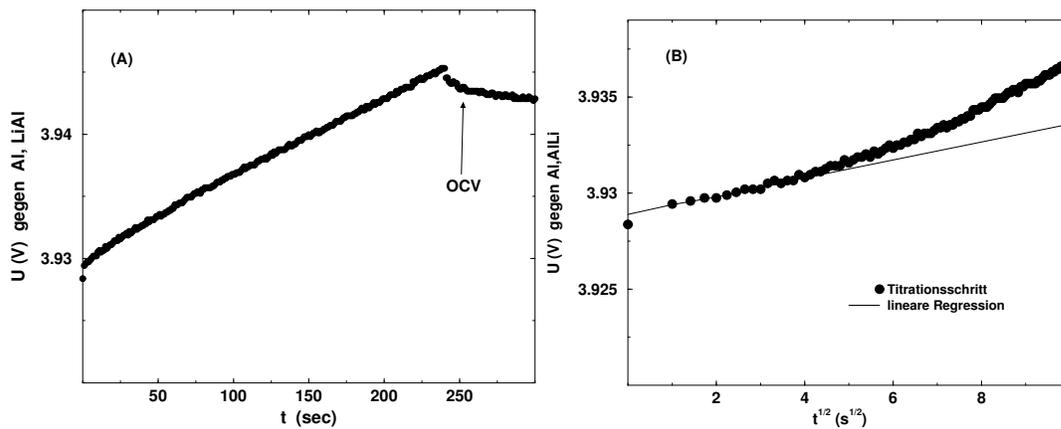


Abbildung 6.34: Die Abbildung zeigt einen Titrationschritt mit  $I = 5 \mu\text{A}$  bei  $U = 3,93 \text{ V}$  gegen  $\text{Al, LiAl}$  gegen die Zeit (A). OCV steht für Open Circuit Voltage. Für den Fall  $t \ll \frac{L^2}{D}$  kann aus der Steigung  $dE/\sqrt{t}$  der chemische Diffusionskoeffizient berechnet werden (B).

der berechnete chemische Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  ergibt  $7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ .

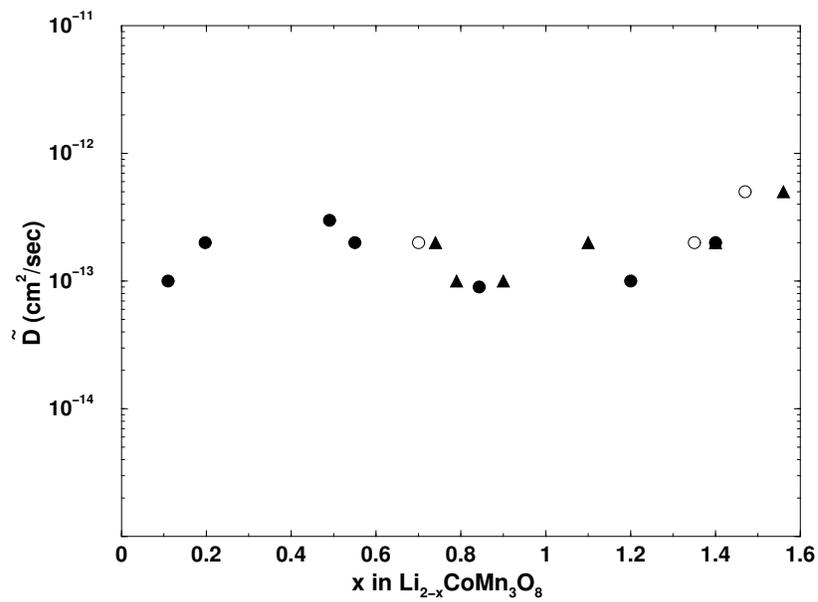


Abbildung 6.35: Die Abbildung zeigt die aus der GITT berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Lithiumaktivität in  $\text{Li}_{2-x}\text{CoMn}_3\text{O}_8$ . Er variiert zwischen  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  für  $0 \leq x \leq 1,6$ . ● erste Ladekurve bis 4,5 V gegen Al,LiAl, ○ Entladung bis 3,4 V gegen Al,LiAl, △ zweite Ladung bis 5 V gegen Al,LiAl.

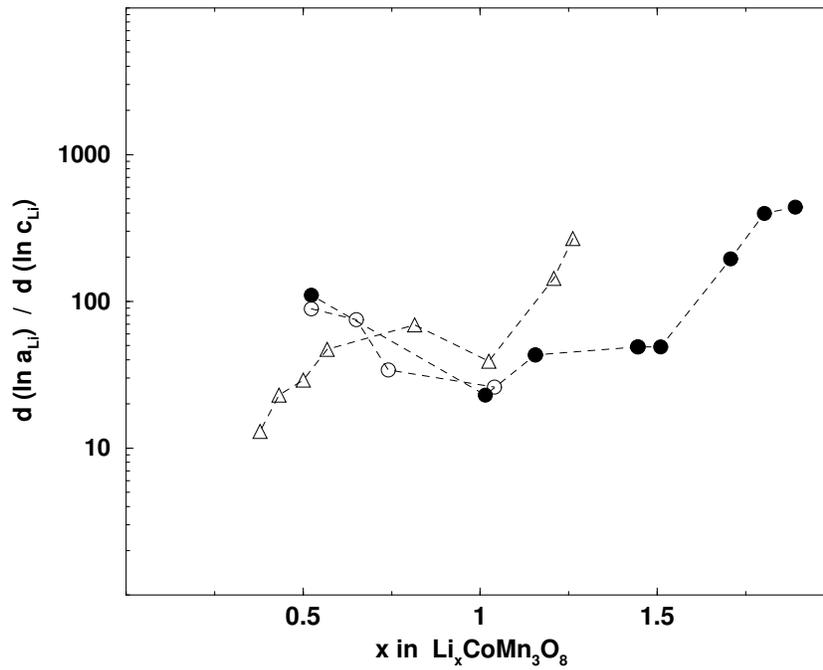


Abbildung 6.36: In der Abbildung ist der nach 3.73 berechnete Wagnerfaktor bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Lithiumaktivität in  $Li_{2-x}CoMn_3O_8$  aufgetragen. Bei einer hohen Lithiumaktivität liegt der Wagnerfaktor bei 400. Bei niedriger Lithiumaktivität sinkt dieser Faktor bis auf einen Wert von 10. • erste Ladekurve bis 4,5 V gegen Al,LiAl, ◦ Entladung bis 3,4 V gegen Al,LiAl, △ zweite Ladung bis 5 V gegen Al,LiAl.

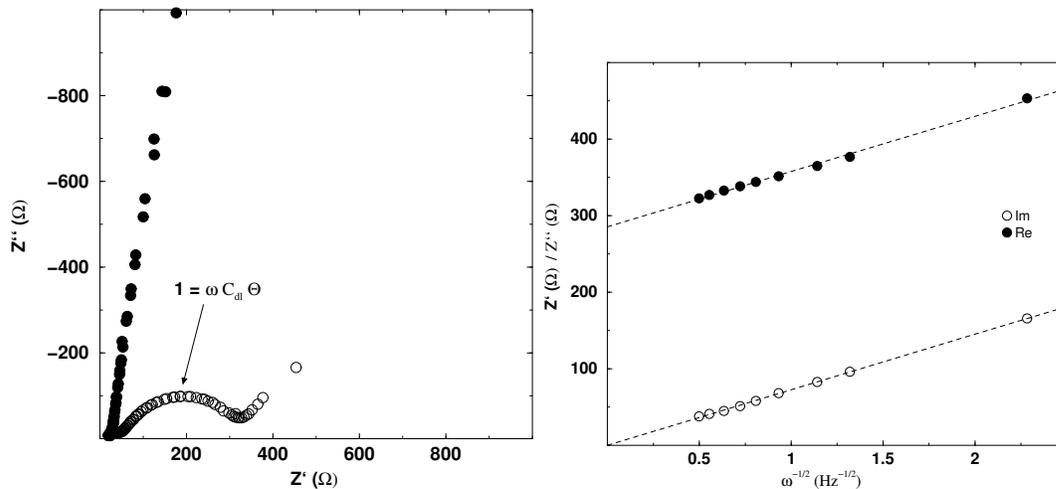
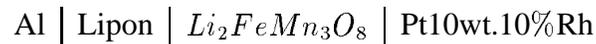


Abbildung 6.37: Die Abbildung zeigt den Impedanzverlauf für die Festkörperzelle  $Al | Lipon | Li_2CoMn_3O_8 | Pt10wt.10\%Rh$ . Der Frequenzbereich liegt zwischen 0.03 Hz bis 50 kHz. Für die kleinen Frequenzen sind hier der Real- und der Imaginärteil der Impedanz bei 4,8 V gegen Al,LiAl gegen die Frequenz  $1/\sqrt{\omega}$  aufgetragen. Aus der Steigung wird nach [29] der chemische Diffusionskoeffizient berechnet.

### 6.7.2 Das Festkörpersystem mit $Li_2FeMn_3O_8$ als Kathode

Für die  $Li_2FeMn_3O_8$ -Kathode wurde der gleiche Zellaufbau wie für  $Li_2CoMn_3O_8$  realisiert. Die Schichtdicken der reaktiv aufgedampften  $Li_2FeMn_3O_8$ -Filme betragen ebenfalls  $0,5 \mu\text{m}$  bei einer Fläche von  $6,7 \text{ cm}^2$ . Galvanostatische Zyklierungen wurden am Zellaufbau



durchgeführt und sind in Abbildung 6.38 aufgetragen. Direkt nach dem Zusammenbau zeigt die Spannung dieser Zelle 1,3 V gegen Aluminium. Der erste Ladevorgang wurde mit  $5 \mu\text{A}$  bis 4,8 V gegen Al,LiAl durchgeführt. Die anschließende Entladung bis 3,0 V gegen Al,LiAl zeigt einen irreversiblen Ladungsverlust. Dieser ergibt sich durch die Lithierung der Aluminiumanodenschicht. Hierbei bleibt während der Entladung ein Rest von Lithium in der Aluminiumschicht zurück. Bei den darauf folgenden Lade- und Entladekurven mit gleicher Stromdichte reduziert sich der Ladungsverlust. Diese Lade- und Entladekurven zeigen zwei Spannungsplateaus. Das erste Plateau existiert bei ca. 3,7 V gegen Al,LiAl und resultiert aus einem Zweiphasengebiet der Wertigkeitsänderung von  $Mn^{III+}$  zu  $Mn^{IV+}$ . Das zweite Plateau befindet sich bei einer höheren Spannung von ca. 4,8 V gegen Al,LiAl und gehört ebenfalls zu einem Zweiphasengebiet der Wertigkeitsänderung von  $Fe^{III+}$  zu  $Fe^{IV+}$ .

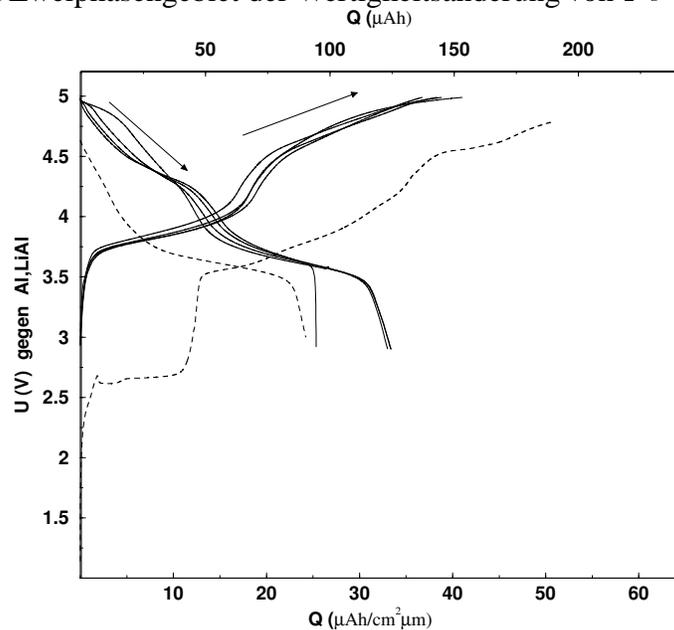


Abbildung 6.38: Die Abbildung zeigt die ersten fünf galvanostatischen Lade- und Entladekurven von einer Zelle mit dem Aufbau  $\text{Al} \mid \text{Lipon} \mid Li_2FeMn_3O_8 \mid \text{Pt10wt.10\%Rh}$ . Der angelegte Strom betrug  $5 \mu\text{A}$  für eine Fläche von  $6,7 \text{ cm}^2$ . Die gestrichelten Linien zeigen den ersten Lade- und Entladevorgang.

Durch die Umrechnung mit dem Faradayschen Gesetz kann aus dieser Messung die Größe der umgesetzten Mol Lithium ermittelt werden. In der Abbildung 6.39 sind für diese galvanostatischen Messungen die Stöchiometrieänderungen für  $x$  in  $Li_{2-x}FeMn_3O_8$  und  $y$  in

$Li_yAl$  aufgetragen. Aufgrund der hier gewählten Masseverhältnisse zwischen der Aluminiumanode und der Kathode liegt die Stöchiometrieänderung  $y$  der Anodenseite  $Li_yAl$  innerhalb von  $0 \leq y \leq 1$ . Somit erstreckt sich die  $\alpha\beta$ -LiAl Phase über den ganzen Lade- und Entladebereich der Zelle und reduziert die Spannung um 350 mV. Die beiden erkennbaren Zweiphasengebiete liegen in einem Bereich von  $0 \leq x \leq 0,6$  für  $Mn^{III+}$  zu  $Mn^{IV+}$  und  $0,6 \leq x \leq 1,3$  für  $Fe^{III+}$  zu  $Fe^{IV+}$ .

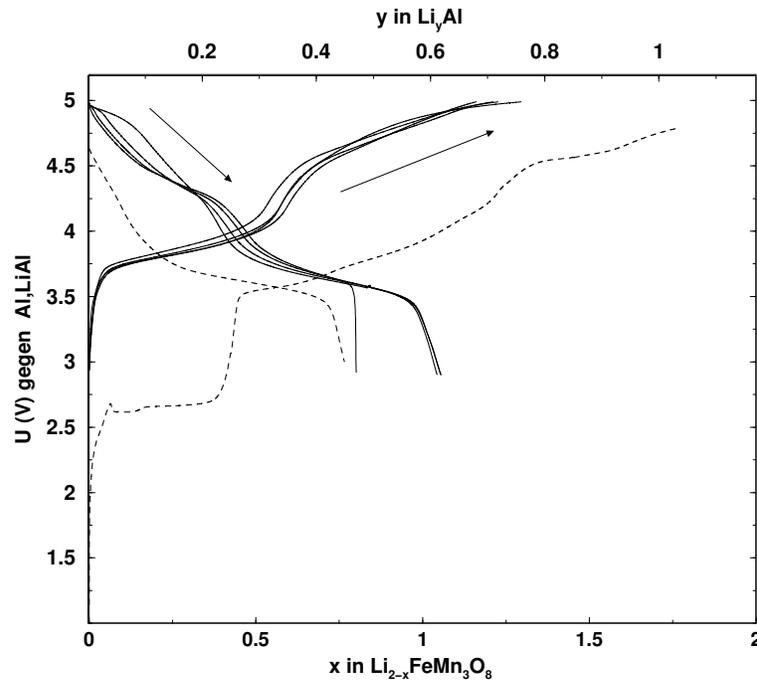


Abbildung 6.39: Die Abbildung zeigt die ersten fünf galvanostatischen Lade- und Entladekurven von einer Zelle mit dem Aufbau  $Al | Lipon | Li_2FeMn_3O_8 | Pt10wt.10\%Rh$ . Die gleichzeitige Stöchiometrieänderung von der Kathodenseite und Anodenseite sind eingetragen. Hier liegt über den ganzen Lade- und Entladebereich die Aluminiumanode in der  $\alpha\beta$ -LiAl Phase vor. Dadurch ist die gesamte Zellspannung um 350 mV gegenüber reinem Lithium reduziert. Die gestrichelten Linien zeigen den ersten Lade- und Entladevorgang.

Zur Bestimmung der Kinetik der in diesem System während des Lade- bzw. Entladeprozesses ablaufenden elektrochemischen Prozesse wurde der chemische Diffusionskoeffizient nach der GITT-Methode ermittelt. Die dazugehörige coulometrische Titrationskurve ist in der Graphik 6.40 aufgetragen. Die einzelnen Strompulse betragen mit unterschiedlicher Pulsdauer  $5 \mu\text{A}$ . Hier ist zu beachten, daß für eine schnellere Ermittlung der Titrationskurve nicht immer eine Gleichgewichtsbedingung abgewartet wurde, sondern durch Extrapolation das stromlose Spannungsverhalten approximiert wurde. Die hieraus berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von  $x$  in  $\text{Li}_{2-x}\text{FeMn}_3\text{O}_8$  sind in der Abbildung 6.41 dargestellt. Auch hier variiert der chemische Diffusionskoeffizient zwischen  $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Der aus der Steigung ermittelte Wagnerfaktor ist in der Graphik 6.42 aufgetragen. Der Faktor variiert abhängig von der Lithiumstöchiometrie zwischen 700 und 40.

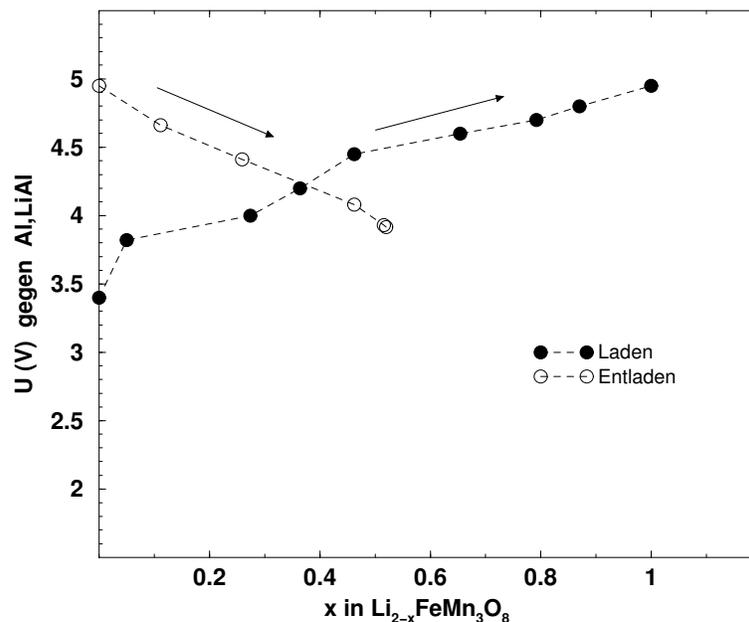


Abbildung 6.40: Hier ist die gemessene coulometrische Titrationskurve des Festkörpersystems  $\text{Al} \mid \text{Lipon} \mid \text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8 \mid \text{Pt10wt.10\%Rh}$  aufgetragen. Die Titrationschritte wurden mit einem konstant angelegten Strom von  $5 \mu\text{A}$  durchgeführt. Die Kontaktfläche in diesen Zellaufbau beträgt  $6,7 \text{ cm}^2$ .

Zusätzlich wurde das Impedanzverhalten dieses Systems direkt nach dem Zusammensetzen der Zelle sowie im geladenen Zustand bei  $4,8 \text{ V}$  gegen  $\text{Al, LiAl}$  gemessen. Der Frequenzbereich lag zwischen  $30 \text{ mHz} - 50 \text{ kHz}$  und ist in der Abbildung 6.43 dargestellt. Direkt nach dem Zusammensetzen der Zelle zeigt sich ein für ionenblockierende Elektroden typisches Verhalten. Im geladenen Zustand bei  $4,8 \text{ V}$  gegen  $\text{Al, LiAl}$  ändert sich das Impedanzverhalten und ein Ladungstransport über die Grenzschicht kann in diesem Frequenzbereich beobachtet werden.

Dieses Impedanzverhalten kann vereinfacht mit dem Randles-Ersatzschaltbild beschrieben werden. Der hieraus ermittelte chemische Diffusionskoeffizient für den geladenen Zustand

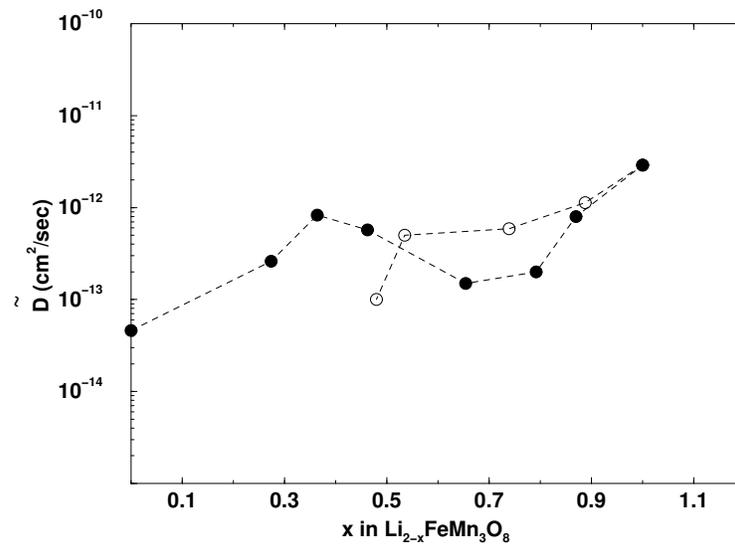


Abbildung 6.41: In dieser Abbildung sind die nach der GiTT berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Stöchiometrieänderung in  $\text{Li}_{2-x}\text{FeMn}_3\text{O}_8$  aufgetragen.

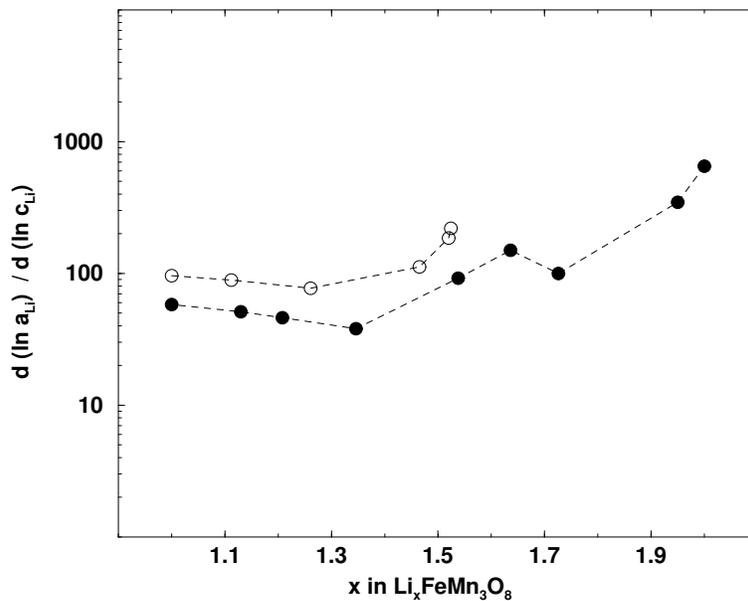


Abbildung 6.42: Die Abbildung zeigt den berechneten Wagnerfaktor aus der Steigung der coulometrischen Titrationskurve. ● Ladevorgang bis 5 V gegen Al, LiAl, ○ Entladevorgang.

ergibt  $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ , sowie die Doppelschichtkapazität zu  $C_{dl}=68 \mu\text{F}$  und der Ladungstransportwiderstand zu  $\Theta = 250\Omega$ .

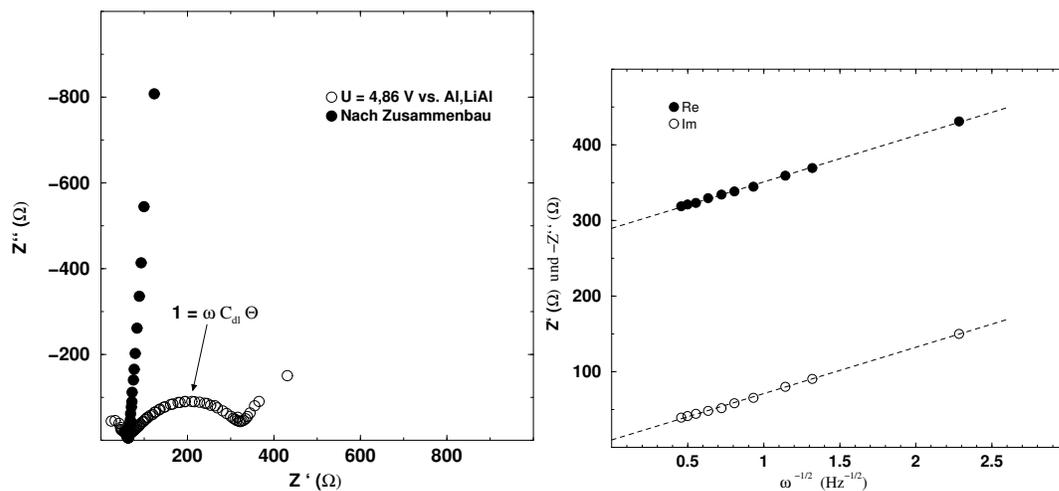


Abbildung 6.43: Die Abbildung zeigt den Impedanzverlauf für die Festkörperzelle  $\text{Al} \mid \text{Lipon} \mid \text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8 \mid \text{Pt10wt.10\%Rh}$ . Der Frequenzbereich liegt zwischen 0.03 Hz bis 50 kHz. Für kleine Frequenzen sind der Real- und der Imaginärteil der Impedanz bei 4,8 V gegen Al,LiAl über die Frequenz  $1/\sqrt{\omega}$  aufgetragen. Aus der Steigung wird nach [29] der chemische Diffusionskoeffizient berechnet.

# Kapitel 7

## Diskussion

Das Verhalten von Aluminiumschichten als Anode in einer Festkörperbatterie wurde zuerst in einem Schichtverbund mit  $LiCoO_2$  als Kathode und mit Lithiumphosphoroxynitrid als Festkörperelektrolyt untersucht.

Wie zu erwarten, zeigte sich eine Arbeitsspannung zwischen 3 V und 3,9 V gegen Al, LiAl, die im Vergleich zur reinen Lithiumanode um 300 mV bis 400 mV reduziert ist. Beim Lade- und Entladevorgang zeigt sich ein Kapazitätsverlust. Lithiiertes Aluminium ist nicht mehr in der Lage, den Delithiierungsprozess vollkommen durchzuführen. Eine kleine Menge an Lithium bleibt während der Entladung in Aluminium zurück.

Da diese Zellen keine abdeckenden Schutzschichten besitzen, besteht trotz Messung in einer Handschuh-Box zusätzlich die Möglichkeit der Bildung von  $Li_2O$  auf der Oberfläche. Durch das kleine Verhältnis der Schichtdicke zur Fläche besteht hier eine große Reaktionsfläche mit der Umgebung. Dieses  $Li_2O$  ist sehr stabil und kann das gebundene Lithium nicht mehr reversibel für die Zellreaktion abgeben. Desweiteren zeigt Aluminium durch die Lithiierung eine Volumenausdehnung, die zu Ablöserscheinungen führen kann. In der Abbildung 6.17 ist eine Elektronenmikroskopaufnahme einer Zelle nach sieben Zyklen abgebildet. Die Aluminiumschicht ist hier lithiiert und zeigt eine Aufwölbung, die die Kontaktflächen reduziert.

Die Ermittlung des chemischen Diffusionskoeffizienten mit der GITT-Methode ergab einen Wert zwischen  $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  bei Raumtemperatur, und ist innerhalb der kleinen Stöchiometrieänderung unabhängig von der Lithiumaktivität in  $LiCoO_2$ . Die Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten der  $LiCoO_2$ -Schicht mit flüssigem Elektrolyten und reinem Lithium als Gegenelektrode, lieferte ebenfalls einen Wert zwischen  $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Somit ist in den Festkörpersystemen mit Aluminium als Gegenelektrode die Kathode diffusionsbestimmend.

Zusätzlich wurde aus der coulometrischen Titrationskurve der Wagnerfaktor von  $LiCoO_2$  ermittelt. Bei hoher Lithiumaktivität in  $LiCoO_2$  ist der Wagnerfaktor klein. Die Konzentration der Lithiumionen ist größer als die der beweglichen Elektronen. Die Elektronen besitzen hier eine geringere Beweglichkeit und damit ist auch die elektrische Leitfähigkeit gering. Erst bei einer kleiner werdender Lithiumaktivität wird die Konzentration der beweglichen Elektronen und damit die elektrische Leitfähigkeit größer. Der chemische Diffusionskoeffizient

unterscheidet sich nicht wesentlich von dem Selbstdiffusionskoeffizienten. Somit haben die Elektronen keinen großen Einfluß auf die Diffusionskinetik der mobilen Lithiumionen in der gesputterten  $LiCoO_2$ -Schicht.

Nachdem das Verhalten der Aluminiumanode in dem Festkörpersystem mit  $LiCoO_2$  als Kathode untersucht wurde, soll nun durch Einsetzen von  $Li_2MMn_3O_8$   $M=Co, Fe$  als Kathoden die Spannung erhöht werden.

Prinzipiell zeigen diese zwei Systeme mit  $Li_2MMn_3O_8$   $M=Co, Fe$  als Kathoden keine großen Unterschiede auf. Beide Systeme besitzen direkt nach der Zusammensetzung der Zellen eine Spannung von 1,3 V gegen Aluminium. Wie aus den Titrationsmessungen zu erkennen ist, zeigen die Kathoden schon direkt nach ihrer Herstellung eine Lithiumunterstöchiometrie. Ein Lithiumverlust während des Aufdampfens ließ sich nie ganz vermeiden.

Nach dem ersten Ladezyklus ergibt sich bei beiden Systemen ein spezifischer Kapazitätsverlust. Bei der ersten Entladung der Zellen kann in diesen Systemen ebenfalls nicht mehr die gleiche Menge Lithium aus der Aluminiumschicht ausgebaut werden, wie zuvor interkaliert wurde. Die Aluminiumanode bleibt in diesen Systemen ebenfalls lithiiert. In den darauf folgenden Zyklen zeigen sich ebenfalls weitere Kapazitätsverluste. Die Ursachen begründen sich in der gleichen Art, wie für das Festkörpersystem mit  $LiCoO_2$  erläutert wurde. Die Bildung von  $Li_2O$  nach dem Ladeprozess aufgrund einer fehlenden Schutzschicht sowie die Volumenänderung der Aluminiumanode beim Lithiierungsprozess reduzieren die reversible Kapazität. Ebenso können elektronische Leckströme zur Entladung der Zellen und damit zum Kapazitätsverlust beitragen. Während in flüssigen Elektrolyten die elektronische Leitung ausgeschlossen werden kann, sind elektronische Ladungsträger in festen Elektrolyten von kritischer Bedeutung. In festen Ionenleitern sind Überschuß und Defektelektronen die zweit leitfähigsten Ladungsträger. Die Konzentration dieser Ladungsträger ändert sich mit der Konzentration der ionischen beweglichen Komponenten. Abhängig von den vorliegenden Gleichgewichten mit den Elektroden kann die Elektronenleitung dominierend sein. Zusätzlich kann es durch gleichzeitige Bewegung von Ionen und Elektronen zu einer Selbstentladung kommen. Die elektronische Restleitfähigkeit von gesputterten Lithiumphosphoroxynitrid-Filmen wurde durch Langzeitmessungen auf  $10^{-13}$  S/cm bestimmt [33]. Daraus ergibt sich ein elektronischer Widerstand des Elektrolyten mit 1  $\mu$ m Schichtdicke und einer Fläche von 6,7  $cm^2$  von ca. 150 M $\Omega$ . Bei einer maximal existierenden Spannung von 5 V gegen Al,LiAl ergibt sich dadurch einen Leckstrom von ca. 0,03  $\mu$ A. Dies führt bei einer Kapazität von 150  $\mu$ Ah zu einer Selbstentladungszeit von 5000 h. Dieser Leckstrom ist klein und hat damit nur geringen Anteil am Kapazitätsverlust. Die Aluminiumanode läuft durch die Volumenausdehnung Gefahr beim Lithiierungsprozess Risse zu bilden. Somit sollte auf andere Anodenmaterialien zurückgegriffen werden. Zur ersten Charakterisierung von Festkörperdünnschichtsystemen aber bewährt sich Aluminium sehr gut, da diese Schichten leicht herzustellen und im nicht-lithiierten Zustand an Luft gut zu handhaben sind.

Die gemessenen volumetrischen Kapazitäten der beiden Hochspannungs-Festkörpersysteme für den zweiten Zyklus sind in der Tabelle 7.1 zusammengefaßt. Die volumetrische Entladekapazität der  $Li_2CoMn_3O_8$ -Zellen beträgt über den ganzen Spannungsbereich von 3 V bis 5 V gegen Al,LiAl 42  $\mu$ Ah/( $cm^2 \mu$ m). Verglichen dazu ergibt sich für die  $Li_2FeMn_3O_8$ -Zellen

eine geringere volumetrische Entladekapazität von  $34 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \mu\text{m})$ . Die sich aus diesen Werten ergebende spezifische Kapazität und Energie sind in der Tabelle 7.2 zusammengestellt. Die Verwendung von  $\text{Li}_2\text{M}\text{Mn}_3\text{O}_8$  M=Co, Fe als Kathoden in dem Festkörpersystem mit Aluminium als Anode führt zu einer Erhöhung der Spannung des Systems. Die Energiedichte ist aber dadurch nicht wesentlich vergrößert worden, da die vorhandene Kapazität in diesem hohen Spannungsbereich noch zu gering ist. Zum Vergleich besitzt ein optimiertes System mit  $\text{LiCoO}_2$  als Kathode und reinem Lithium als Anode eine Energiedichte von 534 Wh/kg bei einer mittleren Spannung von 3,9 V gegen reinem Lithium und einer Kapazität von 137 mAh/g.

	3-4 V vs. Al,LiAl		4-5 V vs. Al,LiAl		3-5 V vs. Al,LiAl	
	$Q_{\text{Laden}}$ [ $\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2 \mu\text{m}}$ ]	$Q_{\text{Entladen}}$ [ $\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2 \mu\text{m}}$ ]	$Q_{\text{Laden}}$ [ $\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2 \mu\text{m}}$ ]	$Q_{\text{Entladen}}$ [ $\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2 \mu\text{m}}$ ]	$\sum Q_{\text{Laden}}$ [ $\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2 \mu\text{m}}$ ]	$\sum Q_{\text{Entladen}}$ [ $\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2 \mu\text{m}}$ ]
$\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$	24	26	21	15	44	41
$\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$	16	21	25	13	41	34

Tabelle 7.1: Verteilung der volumetrischen Kapazität der zwei Festkörpersysteme für den zweiten Zyklus.

	$\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$			$\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$		
	3 V-4 V	4 V - 5 V	$\sum$	3 V-4 V	4 V - 5 V	$\sum$
$Q_{\text{Laden}}$ [mAh/g]	53	46,7	99,7	37,3	58,4	95,7
$Q_{\text{Entladen}}$ [mAh/g]	57,9	33,4	91,3	49	30,3	79,3
spez. Energie Wh/kg	196 (U=3,7 V)	224 (U=4,8 V)	420	138 (U=3,7 V)	280 (U=4,8 V)	418

Tabelle 7.2: Spezifischen Lade- und Entladekapazitäten sowie die spezifische Energie der zwei Systeme für den zweiten Zyklus.

Die Impedanzmessungen der beiden Zellen direkt nach der Herstellung und im geladenen Zustand auf 4,8 V gegen Al,LiAl zeigen ebenfalls ein ähnliches Verhalten wie das Festkörpersystem mit  $\text{LiCoO}_2$  als Kathode. Der Impedanzverlauf direkt nach dem Zusammenbau der Festkörperzellen besitzt ein typisches Verhalten für ionenblockierende Elektroden.

Die Aluminiumelektrode liegt in diesem Fall im nicht lithiierten Zustand und damit in einer  $\alpha\text{Al}(\text{Li})$ -Phase vor. Der chemische Diffusionskoeffizient besitzt hier einen Wert von  $10^{-22} \text{cm}^2/\text{s}$  [44], so daß sich die Aluminiumelektrode in diesem verwendeten Frequenzbereich ionenblockierend verhält. Der im höheren Frequenzbereich existierende Halbkreis resultiert aus dem Volumenwiderstand der Zellen und der geometrischen Kapazität des Zellenaufbaus. Der fast senkrechte Anstieg im kleinen Frequenzbereich ist typisch für ionenblockierende Elektroden. Dieser Teil entsteht durch die Doppelschichtkapazität an den Grenzflächen zwischen Elektrolyt und Elektroden. Die Doppelschichtkapazität ist in diesem Fall größer als die geometrische Kapazität des Zellaufbaus. Die Steigung in diesem Bereich entspricht der

Kontaktrauhigkeit zwischen den beiden Phasen. Eine atomare glatte Grenzschicht ergibt ein ideales kapazitives Verhalten und erzeugt einen senkrecht verlaufenden Frequenzabschnitt. Nachdem diese Steigungen hier nahe  $90^\circ$  liegen, ist dies ein Indiz für gute Kontakte, die durch den Sputterprozess zu erwarten sind. Bei rauhen Kontakten ist die makroskopische Stromdichte über die Grenzschicht hinweg nicht gleich der mikroskopischen Stromdichte, da diese bei rauhen Grenzschichten nicht homogen verteilt sind. Dadurch weicht die Steigung in diesem Frequenzabschnitt von idealen  $90^\circ$  ab.

Im geladenen Zustand bei den Hochspannungskathoden, sowie nach zwei Ladezyklen bei dem Festkörpersystem mit  $LiCoO_2$  liegt die Aluminiumschicht im lithiierten Zustand vor, in dem der chemische Diffusionskoeffizient einen höheren Wert von ca.  $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  besitzt. Die Anodenseite geht dadurch in diesem vorgegebenen Frequenzbereich in eine nicht ionenblockierende Elektrode über. In den Impedanzverläufen zeigt sich dies durch einen zweiten Halbkreis mit einem linearen Endteil für kleine Frequenzen. Hier findet nun Ladungsaustausch an den Phasengrenzen statt und kann vereinfacht mit dem Ersatzschaltbild nach Randle beschrieben werden. Die Ladungstransportwiderstände  $\Theta$  an den Grenzflächen sowie die an den Grenzschichten existierenden Doppelschichtkapazitäten  $C_{dl}$  sind in der Tabelle 7.3 zusammengestellt. Hierbei ist zu beachten, daß in diesen Zellen der Ladungstransportwiderstand beide Phasengrenzen, Al/Elektrolyt und Kathode/Elektrolyt, beinhalten. Die Doppelschichtkapazität liegt für beide Hochspannungssysteme im gleichen Bereich, so daß hier ähnliche Kontakteigenschaften zwischen den Elektroden und dem Elektrolyt existieren. Der Ladungstransportwiderstand  $\Theta$  unterscheidet sich für die Systeme ebenfalls kaum voneinander. Dieser bestimmt die Durchtrittspolarisation an den Phasengrenzen zwischen Elektrode und Elektrolyt. Beim Durchgang eines elektrischen Stromes durch die Zelle werden infolge der Ladungstransportwiderstände die Geschwindigkeiten der ablaufenden elektrolytischen Vorgänge begrenzt, und erzeugen eine sogenannte Überspannung, die die Leistung dieser Zellen reduzieren. Für das  $Li_2CoMn_3O_8$ -System ergibt sich ein Ladungstransportwiderstand von  $43 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$  und für  $Li_2FeMn_3O_8$ -System zeigt sich  $37 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ . Das  $LiCoO_2$ -System besitzt einen Ladungstransportwiderstand von  $31 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ .

Da die hier entwickelten galvanischen Zellen im entladenen Zustand zusammengebaut werden, liegt die negative Elektrode Aluminium im nicht lithiierten Zustand vor. Um große Überspannungen und Polarisationen beim ersten Ladevorgang zu vermeiden, müssen diese Zellen mit einer geringen Stromdichte geladen werden.

	$\Theta$ [ $\Omega$ ]	$C_{dl}$ [ $\mu\text{F}$ ]	$\tilde{D}$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
$Li_2CoMn_3O_8$	290	45	$7 \cdot 10^{-12}$
$Li_2FeMn_3O_8$	250	68	$2 \cdot 10^{-12}$
$LiCoO_2$	210	2,3	$2 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 7.3: Der Ladungstransportwiderstand  $\Theta$  an den Grenzflächen und die Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$  sowie die aus der Impedanzmessung bestimmten chemischen Diffusionskoeffizienten. Die Werte gelten für eine Fläche von  $6,7 \text{ cm}^2$ .

Um Aussagen über die Kinetik dieser Systeme zu erhalten, wurde der chemische Diffusi-

onskoeffizient der Lithiumionen beider Hochspannungssysteme durch die GITT- Methode ermittelt. Der Diffusionskoeffizient liegt zwischen  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  bis  $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  bei Raumtemperatur über den kompletten Stöchiometriebereich hinweg. Da die  $\text{Li}_2\text{MMn}_3\text{O}_8$  M=Co, Fe Kathoden zwei Zweiphasengebiete aufzeigen, ist der chemische Diffusionskoeffizient in diesen Gebieten nicht eindeutig definiert, weil dort zwei Phasen koexistieren. Der Diffusionsprozeß und die mit dem Kurzzeitverhalten bzw. für den Fall einer unendlich langen Probe berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten müssen hier als eine effektive chemische Diffusion betrachtet werden. Aufgrund dieser kleinen Diffusionskoeffizienten können diese Systeme nur mit einer geringen Stromdichte geladen bzw. entladen werden, um schädigende, zu große Diffusionspolarisationen zu vermeiden. Desweiteren kann die Bildung von isolierenden Zwischenschichten an den Phasengrenzen mögliche Ursache für die langsame Kinetik sein, da die entscheidenden Prozesse an den Grenzflächen in einem Gebiet der Dicke von 1 nm ablaufen.

Zusätzlich kann aus der Steigung der coulometrischen Titrationskurve der Wagnerfaktor berechnet werden. Für  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  ergibt sich für eine hohe Lithiumaktivität ein Wagnerfaktor von 400. Bei kleiner werdenden Lithiumaktivität reduziert sich der Wagnerfaktor bis 10. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch  $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ . Hier liegt der Wagnerfaktor zwischen 700 bei hoher Lithiumaktivität bis 40 bei niedriger Aktivität. Da die Konzentration der beweglichen Lithiumionen größer als die der beweglichen Elektronen ist, ergibt sich dadurch ein größerer Wagnerfaktor. Dies entspricht einer halbleitenden Materialeigenschaft in der die geringe Elektronenkonzentration durch eine höhere Beweglichkeit überkompensiert wird. Bei kleiner werdenden Lithiumionenkonzentration wird der Wagnerfaktor kleiner und damit unterscheidet sich der chemische Diffusionskoeffizient kaum von der Selbstdiffusion. Die Kathoden gehen mehr zu metallartigen Eigenschaften über.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung

Mit dem Ziel einer Erhöhung der Energiedichte wurde in der vorliegenden Arbeit ein wieder-aufladbares Festkörperdünnschichtbatterie-System realisiert, das eine höhere Arbeitsspannung von bis zu 5 V gegen Al,LiAl aufzeigt als andere Dünnschichtbatteriesysteme.

Ein Vorteil für den Einsatz von Festkörperelektrolyten besteht unter anderem in der hohen elektrochemischen Stabilität. Damit besteht die Möglichkeit Hochspannungskathoden einzusetzen, ohne daß Seitenreaktionen an den Elektrolyt-Elektroden Grenzschichten auftreten.

Als Festkörperelektrolyt konnte Lithiumphosphoroxynitrid durch reaktives Sputtern eines  $Li_3PO_4$ -Targets in Stickstoffgas abgeschieden werden. Diese Filme besitzen eine ionische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von  $\sim 10^{-6}$  S/cm und eine Dielektrizitätszahl von ca. 20.

Allgemein wird bisher als Anode in Lithiumionen-Dünnschichtbatteriesysteme reines Lithium verwendet. Aufgrund der hohen Reaktivität von Lithium sind hierfür spezielle Aufdampftechniken unter Vakuum erforderlich und erfordern dadurch eine aufwendigere Herstellung. Zusätzlich erschwert der niedrige Schmelzpunkt bei  $180,5^\circ C$  von Lithium die Integration solcher Dünnschichtbatterien in elektronischen Schaltkreisen, da bei diesen Herstellungsprozessen Temperaturen über  $200^\circ C$  auftreten können. Es ist deshalb von großem Interesse, das reine Lithium durch ein anderes Material mit möglichst den gleichen Eigenschaften zu ersetzen.

In dieser Arbeit wurde deshalb als Anode Aluminium ausgewählt. Aluminium ist leicht und zeigt mit Lithium mehrere intermetallische Phasen, wobei unter anderem die  $\alpha$ - $\beta$ -Phase von Interesse ist. Die Aluminiumfilme konnten leicht durch einen Sputterprozess reproduzierbar abgeschieden werden. Die elektrochemischen Untersuchungen der einzelnen Aluminiumschichten mit einem flüssigen Elektrolyten und mit Lithium als Gegenelektrode zeigten bei der Interkalation von Lithium ein Zweiphasengebiet in einem Spannungsbereich zwischen 300 mV bis 400 mV gegen Lithium.

Für die Ermittlung des Verhaltens der Aluminiumschichten in einem Schichtverbund mit Lithiumphosphoroxynitrid als Festkörperelektrolyt, wurde zuerst ein Festkörpersystem mit  $LiCoO_2$  als Kathode realisiert.

Die Herstellung von  $Li_{1-x}CoO_2$ -Schichten erfolgte durch Sputtern eines  $LiCoO_2$ -Targets

in einem Argon-Sauerstoff Gasgemisch. Diese Schichten zeigten einen reversiblen Aus- und Einbau von ca.  $x = 0,5$  Lithium in einem Spannungsbereich von 3 V bis 4,2 V gegen Lithium. Durch GITT-Messungen wurde der chemische Diffusionskoeffizient innerhalb dieses Stöchiometriebereiches mit  $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  bis  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  bei Raumtemperatur ermittelt.

Das Festkörpersystem Al/LiPON/ $\text{LiCoO}_2$  zeigte eine Arbeitsspannung von 3 V bis 3,9 V gegen Al,LiAl, das, wie zu erwarten, um 300 mV bis 400 mV gegenüber reinem Lithium reduziert ist. Die gemessenen chemischen Diffusionskoeffizienten ergaben die gleiche Größenordnung, wie für die  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten. Somit ist in einem Festkörpersystem mit Aluminium als Anode die Diffusion in der Kathode geschwindigkeitsbestimmend.

Für die Erhöhung der Spannung dieses Systems wurden die Kathodenmaterialien  $\text{Li}_2\text{MMn}_3\text{O}_8$  M = Co, Fe verwendet. Diese Materialien konnten durch Elektronenstrahlverdampfen als dünne Schichten reproduzierbar hergestellt werden. Vor dem Aufdampfen wurden diese Verbindungen mittels der sogenannten Glycin-Nitrat Combustion Methode hergestellt und zeigten im Röntgendiffraktogramm eine gute Übereinstimmung mit den Daten aus dem JCPDS Katalog. Diese Materialien konnten durch Zugabe von 20 wt%  $\text{LiNO}_3$  in das Ausgangsmaterial und unter Zuführung von Sauerstoffgas während der Verdampfung als dünne Schicht abgeschieden werden. Das  $\text{LiNO}_3$  wurde zum Ausgleich des Lithiumverlustes während des Verdampfens zugegeben, und der Sauerstoff diente zur Erhaltung der Oxidationszahl.

Die Lade- und Entladezyklen zeigten einen reversiblen Spannungsbereich zwischen 3 V und 5 V gegen Al,LiAl. Ein großer Kapazitätsverlust zeigte sich bei allen Systemen nach dem ersten Ladezyklus. Dies resultierte aus der Lithiierung der Aluminiumanodenseite, aus der nicht mehr die gleiche Menge Lithium ausgebaut, als zuvor eingebaut werden konnte.

Für eine hohe Leistungsdichte sind schnelle Reaktionen an den Phasengrenzen sowie ein kleiner Ladungstransportwiderstand über die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode notwendig. Durch Impedanzmessungen konnte dieser Ladungstransportwiderstand sowie die Doppelschichtkapazität der zwei Grenzschichten gemessen werden. Die Doppelschichtkapazität ergab einen Bereich von  $40 \mu\text{F}$  bis  $70 \mu\text{F}$  für eine Fläche von  $6,7 \text{ cm}^2$ , was auf gute Kontaktflächen hindeutet. Der Ladungstransportwiderstand ergab Werte zwischen  $200 \Omega$  und  $300 \Omega$ . Dies führt zu Ladungsstau während eines Stromflusses, so daß hier eine Durchtrittspolarisation stattfindet und dadurch die Spannung reduziert wird.

Desweiteren ist für eine hohe Leistungsdichte auch eine schnelle Diffusion der elektroaktiven Teilchen in den Elektroden nötig. Durch die GITT-Methode konnte der chemische Diffusionskoeffizient dieser Systeme in verschiedenen Ladezuständen ermittelt werden. Er liegt bei beiden Systemen in einem Bereich von  $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  bis  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  bei Raumtemperatur. Nachdem diese Batteriesysteme zwei Zweiphasengebiete aufzeigen, kann der chemische Diffusionskoeffizient nicht genau zugeordnet werden. Somit muß hier von einem effektiven chemischen Diffusionskoeffizienten gesprochen werden.

Die Kinetik dieser Systeme ist nicht besonders hoch, so daß zur Vermeidung von zu hohen Überspannungen bzw. Polarisierungen nur mit einer kleinen Stromdichte geladen bzw. entladen werden konnte. Da die entsprechenden Prozesse an den Grenzflächen in einem Gebiet der Dicke von 1 nm und nicht im Volumen der entsprechenden Materialien ablaufen, kann

die mögliche Bildung von isolierenden Zwischenschichten an den Phasengrenzen Ursache für die langsame Kinetik sein.

# Kapitel 9

## Ausblick

Nachdem in dieser Arbeit durch die Verwendung von  $Li_2MMn_3O_8$  ( $M = Co, Fe$ ) als Kathoden Hochspannungszellen realisiert werden konnten, sollte als nächster Schritt eine Verbesserung der Zyklisierung dieser Systeme durchgeführt werden. Das Aufbringen einer Schutzschicht vor dem ersten Ladevorgang kann die Bildung von  $Li_2O$  unterbinden und somit zu einer höheren Zyklenstabilität führen. Diese Schutzschichten dürfen nicht mit Lithium reagieren, sollten luftdicht sein und eine gewisse Flexibilität zum Ausgleich der Volumenausdehnung besitzen.

Bei dem ersten Ladevorgang der verwendeten Zellen konsumiert die Aluminiumelektrode einen Teil des interkalierten Lithium. Die Aluminiumelektrode bleibt lithiiert. Beim Entladen kann nicht mehr die gleiche Menge abgegeben werden. Um dieses Verhalten zu reduzieren wären alternative Anodenmaterialien von Interesse, die bereits Lithiumionen enthalten, die dann als Platzhalter fungieren können. Beispiele wären Lithiumwolframbronze oder  $Li_4Ti_5O_{12}$ . Diese Stoffe zeigen zwar als Anode eine höhere Spannung gegen Lithium, besitzen aber eine geringere Volumenausdehnung im Gegensatz zu binären Verbindungen. Dies wäre auch von Vorteil bei der Realisierung von Multischichtsystemen.

Der besondere Vorteil von Dünnschichtfestkörpersystemen sind ihre hohen erreichbaren Leistungsdichten. Hierfür sind aber Elektrodenmaterialien erforderlich, die eine hohe chemische Diffusion der elektroaktiven Teilchen besitzen. Die in dieser Arbeit eingesetzten Hochspannungsmaterialien besitzen einen effektiven chemischen Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  bis  $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ , die keine hohen Stromdichten zulassen. Die Polarisation würde sonst zu irreversiblen Schäden führen. Eine Verbesserung der möglichen Stromdichte könnte durch Optimieren der Elektrodenfilme erreicht werden.

Desweiteren sollte die Bildung von möglichen Zwischenschichten während der Herstellung vermieden werden, da die entscheidenden Prozesse an den Grenzflächen in einem Gebiet von 1 nm ablaufen, und somit der Gesamtwiderstand der Zellen sich vergrößert.

Der Festkörperelektrolyt Lithiumphosphoroxynitrid zeigt eine gute ionische Leitfähigkeit sowie eine gute elektrochemische Stabilität bei Raumtemperatur. Der Austausch von diesem Elektrolyten gegen ein Material mit einer noch besseren ionischen Leitfähigkeit würde den Stromdurchsatz erhöhen und damit die Leistungsdichte vergrößern, wenn nicht die Diffusi-

on in den Elektroden geschwindigkeitsbestimmend ist. Zum Beispiel wäre  $Li_4SiO_4-Li_3PO_4$  eine interessante Alternative, da dieses Material eine Leitfähigkeit bis zu  $10^{-5}$  S/cm bei Raumtemperatur besitzt [4].

# Literaturverzeichnis

- [1] V. Thangadurai, W. Weppner *Ionics*, **8**, 281 (2002)
- [2] V. Thangadurai, W. Weppner *J. University of Science and Technology of China*, **32**, 4 (2002)
- [3] C. Julien, A. Gorenstein, *Ionics*, **1**, 193 (1995)
- [4] Y.W. Hu, I.D. Raistrick, R.A. Huggins *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1240 (1977)
- [5] N. Aotani, K. Iwamoto, K. Takada, S. Kondo *Solid State Ionics*, **68**, 35 (1994)
- [6] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1023 (1990)
- [7] H. Kawai, J. Kuwano *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L78 (1994)
- [8] Y. Inamuga, L. Chen, M. Itho, T. Nakamura *Solid State Ionics*, **70-71**, 196 (1994)
- [9] B.J. Neudecker, W. Weppner *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2198 (1996)
- [10] K.Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, T. Kudo *Solid State Ionics*, **9-10**, 1445 (1983)
- [11] S.D. Jones, J. R. Akridge, *Solid State Ionics*, **86-88**, 1291 (1996)
- [12] S. D. Jones, J. R. Akridge *Solid State Ionics*, **69**, 357 (1994)
- [13] B. Wang, J.B. Bates, F.X. Hart, B.C. Sales, R.A. Zuhr, J.D. Robertson *J. Electrochem. Soc.* , **143**, 3203 (1996)
- [14] N.J. Dudney, J.B. Bates, R.A. Zuhr, J.D. Robertson, S.A. Hackney *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2455 (1999)
- [15] B.J. Neudecker, N.J. Dudney, J.B. Bates *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 517 (2000)
- [16] C. Julien, B. Yebka, J.P. Guesdon *Ionics*, **1**, 316 (1995)
- [17] H. Ohtsuka, S. Okada, J. Yamaki *Solid State Ionics*, **40-41**, 964 (1990)
- [18] J.B. Bates, G.R. Gruzalski, N.J. Dudney, C.F. Luck, X. Yu *Solid State Ionics*, **70-71**, 619 (1994)

- [19] J.B. Bates, N.J. Dudney, D.C. Lubben, R.A. Zuhr *Journal of Power Sources*, **54**, 58 (1995)
- [20] B.J. Neudecker, R.A. Zuhr, J.B. Bates *Journal of Power Sources*, **81-82**, 27 (1999)
- [21] S.J. Lee, H.K. Baik, S.M. Lee *Electrochemistry Communications*, **5**, 32 (2003)
- [22] W. Weppner, *Ionics*, **7**, 404 (2001)
- [23] W. Weppner, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1569 (1977)
- [24] C. J. Wen, B.A. Boukamp, R.A. Huggins, W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2258 (1979)
- [25] D. Guyomard, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 937 (1992)
- [26] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of Batteries* 3rd Edition (2002)
- [27] S. I. Shah *Handbook of thin Film Process Technology*, (1998)
- [28] J. Ross Macdonald *Impedance Spectroscopy*, Jhon Wiley & Sons. Inc. , 1987
- [29] C.Ho, I.D. Raistrick, R.A. Huggins *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 343 (1980)
- [30] W.Weppner, R. A. Huggins *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 7 1978
- [31] C. J. Wen, B. A. Boukamp, R.A. Huggins, W. Weppner *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2258 (1979)
- [32] W. Weppner, R.A. Huggins *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1569 (1977)
- [33] J.B. Bates, N.J. Dudney, G. R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck *Journal of Power Sources*, **43-44**, 103 (1993)
- [34] X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, F.X. Hart *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 524 (1997)
- [35] J.B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C.D. Evans *Solid State Ionics*, **135**, 33 (2000)
- [36] J.B. Bates, N.J. Dudney, G. R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J.D. Robertson *Solid State Ionics*, **53-56**, 647 (1992)
- [37] B. Wang, B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, B. S. Kwak, J. B. Bates, *Journal of Solid State Chemistry*, **115**, 313 (1995)
- [38] H. Rabaa, R. Hoffmann, N. C. Hernandez, J. F. Sanz, *Journal of Solid State Chemistry*, **161**, 73 (2001)
- [39] R.A. Huggins, in *Handbook of Battery Materials* (Ed.J.O. Besenhard), Wiley-VCH, Weinheim (1999), 359

- [40] I. Epelboin, M. Froment, M. Garreau, J. Thevenin, D. Warin *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2100 (1980)
- [41] A. S. Baranski, W. R. Fawcett, T. Krogulec, M. Drogowska *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1750 (1984)
- [42] Y. Geronov, P. Zlatilova, B. Puresheva, V. Manev, A. Kozawa *Journal of Power Sources*, **51**, 409 (1994)
- [43] T. R. Jow, C.C. Liang *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1429 (1982)
- [44] W.C. Maskell, J. R. Owen *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1602 (1985)
- [45] A.S. Baranski, W. R. Fawcett *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 901 (1982)
- [46] *Thermochemical Data of Pure Substances* (Ed. Ihsan Barin), Wiley-VCH, Weinheim (1992)
- [47] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough *Mat. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980)
- [48] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough *Solid State Ionics*, **3/4**, 171 (1981)
- [49] J.N. Reimers, J. R. Dahn *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2091 (1992)
- [50] T. B. Reddy, S. Hossain in *Handbook of Batteries* (Ed. D. Linden, T. Reddy), McGraw-Hill, New York
- [51] M. Antaya, J. R. Dahn, J. S. Preston, E. Rossen, J.N. Reimers *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 575 (1993)
- [52] C. H. Cen, A. Buysman, E. M. Kelder, J. Schoonman *Solid State Ionics*, **80**, 1 (1995)
- [53] J. Lee, S. J. Lee, H. K. Baik, H. Lee, S. W. Jang, S. M. Lee *Electrochemical and Solid State Letters*, **2**, 512 (1999)
- [54] J. B. Bates, N.J. Dudney, B. Neudecker, F.X. Hart, H.P. Jun, S. A. Hackney *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 59 (2000)
- [55] Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J. R. Dahn *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 205 (1997)
- [56] K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita, *J. Power Sources*, **68**, 604 (1997)
- [57] G. T. Fey, W. Li, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2279 (1994)
- [58] C. Sigala, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard, M. Tournoux *Solid State Ionics*, **81**, 167 (1995)

- [59] Y. Ein-Ein, W.F. Howard, S.H. Lu, S. Mukerjee, J. McBreen, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1238 (1998)
- [60] H. Kawai, M. Nagata, H. Tukamoto, A. R. West *Journal of Power Sources*, **81-82**, 67 (1999)
- [61] R.D. Purohit, B.P. Sharma, K.T. Pillai, A.K. Tyagi *Materials Research Bulletin*, **36**, 2711 (2001)
- [62] G. Popkirov , R.N. Schindler *Elektrochimica Acta*, **38**, 861 (1993)
- [63] G. Popkirov , R.N. Schindler *Elektrochimica Acta*, **39**, 2025 (1994)
- [64] G. Popkirov , R.N. Schindler *Rev.Sci.Instrum.*, **63**, 5366 (1992)
- [65] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047 (1979)
- [66] Young Jang, B. J. Neudecker, N. J. Dudney *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4**, A74 (2001)
- [67] P. J. Bouwman, B.A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester, P. H. L. Notten, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A699 (2002)
- [68] W. Lasocha, K. Lewinski, *J. Appl. Cryst.*, **27**, 437 (1994)

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei folgenden Menschen bedanken:

**Prof. W. Weppner:** Für die interessante Themenstellung, den fachlichen Rat bei vielen Problemen sowie seine äußerst große Freizügigkeit und Diskussionsbereitschaft, auch außerhalb den normalen Geschäftszeiten.

**Prof. R. A. Huggins:** Danke ich für seine interessanten Anregungen und Diskussionen.

**Dr. Wing Fong Chu:** Danke ich für seine fachliche Unterstützung.

**Dr. V. Thangadurai:** Danke ich für die Unterstützung und wissenschaftlichen Rat bei der Präparation der Materialien sowie bei der Durchführung der Röntgenanalysen.

**Thomas Metzging und Sonja Wulf:** Für ihre stete Hilfeleistungen im Labor.

**Dipl.-Min. M. Schwitzke:** Für die Unterstützung bei der Erstellung der REM-Aufnahmen.

**Allen Mitarbeitern** unseres Lehrstuhls, für die gute Zusammenarbeit, sowie bei allen Kollegen und Kolleginnen im Hause, die mir mit Rat, Tat und Anregungen geholfen haben.

**Bei meinen Eltern** für ihre langjährige Unterstützung.

**Corinna Schüttke und Andre Morsnowski** für die Unterstützung bei der Korrektur dieser Arbeit.

# Lebenslauf

<b>Geburtstag</b>	17. Februar 1970
<b>Geburtsort</b>	Illertissen
<b>Anschrift</b>	Düppelstrasse 21 24105 Kiel
<b>1976-1980</b>	Bischof-Ulrich Grundschule Illertissen
<b>1980-1985</b>	Hauptschule Illertissen Qualifizierter Abschluß
<b>1985-1987</b>	Zweijährige Berufsfachschule Ulm Abschluß Mittlere Reife
<b>1987-1990</b>	Technisches Gymnasium der Robert-Bosch Schule Ulm Abschluß Allg. Abitur
<b>1990-1991</b>	Grundwehrdienst
<b>1991-1994</b>	Studium der allgemeinen Physik an der Universität Ulm Vordiplom 1994
<b>1994-1999</b>	Studium der allgemeinen Physik an der Christian-Albrechts Universität zu Kiel Diplom 1999
<b>seit 1.02.1999</b>	Anfertigung der Dissertation unter Anleitung von Prof. W. Weppner zum Thema Entwicklung und Charakterisierung von Dünnschicht-Akkumulatoren auf Basis von Festkörpermaterialien am Lehrstuhl für Sensorik und Festkörperionik Christian-Albrechts Universität zu Kiel

# Vorträge

**Vortrag:** Characteristics of an All-Solid-State Lithium Battery, 8<sup>th</sup> *Euroconference on Ionics*, Carvoeiro (Portugal), 16.-22. September 2001.

**Vortrag:** Investigation of Thin Films for Use in All-Solid-State Batteries, 9<sup>th</sup> *Euroconference on Ionics*, Rhodes (Griechenland), 15.-21. September 2002.

**Vortrag:** All Solid State lithium ion Battery Materials and Studies, 203<sup>rd</sup> *Meeting of the Electrochemical Society*, Paris (Frankreich), 27. April- 2.Mai 2003.

**Publikation:** All Solid State lithium ion Battery Materials and Studies, *Electrochemical Society Proceedings*, 2003-20, 575-583.

**Publikation:** Investigation of Thin Film All-Solid-State Lithium Ion Batteries, *Ionics*, 9, 348, 2003