

Untersuchungen  
an  
Materialien zur Realisierung  
von  
Lithiumfestkörperbatterien

Dissertation

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

Christian Knittlmayer

Kiel, Dezember 2006

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Weppner

2. Gutachter: Dr. Habil. Ch.-H. Fischer

Datum der mündlichen Prüfung: 22. 03. 2007

## Danksagung

An dieser Stelle soll einigen Menschen, die besonders zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gedankt werden.

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Weppner für die Vergabe dieses hoch interessanten und anwendungsnahen Themas, aber auch für die große aktive Hilfe während meiner Arbeit am Lehrstuhl für Sensorik und Festkörperionik danken.

Außerdem möchte ich Herrn P. D. Dr. Ch.-H. Fischer vom Hahn-Meitner-Institut in Berlin für seine freundliche Unterstützung und die Bereitstellung der Geräte am HMI und im BESSY-Institut in Berlin danken.

Außerdem danke ich den Herrn Dr. N. Allsop und Herrn Dr. H.-J. Muffler vom HMI für ihre Hilfe bei der Durchführung der Experimente an der ILGAR-Anlage und Herrn A. Grimm und Herrn Dr. I. Laueremann für die Hilfe bei den XPS-Experimenten.

Ganz besonders möchte ich Frau M. sc. Y. Bai danken, die im Rahmen ihrer Masterarbeit viele Experimente zur Herstellung von  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ -Dünnschichten mit dem ILGAR-Verfahren durchgeführt hat.

Meinen Praktikantinnen und Praktikanten möchte ich für viele anregende Gespräche, aber auch für aktive Mithilfe bei den Experimenten danken. Insbesondere möchte ich hier Frau A. Reher nicht unerwähnt lassen, die mir bei den Versuchen zum Sputtern von  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  eine unersetzbare Hilfe war.

Außerdem gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Sensorik und Festkörperionik. Hier möchte ich Herrn Dr. W. F. Chu besonders erwähnen, dem ich für die Bereitstellung von Geräten und Chemikalien, aber auch für nicht immer selbstverständliche Ratschläge bei anderen Problemen danke.

Ich danke meinen Eltern nicht nur für die finanzielle Unterstützung.

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	4
2. Batteriesysteme	6
2.1. Geschichtliches	6
2.2. Lithiumbatterien	9
2.3. Lithiumfestkörperbatterien	10
3. Theoretische Grundlagen	13
3.1. Elektrochemische und Thermodynamische Aspekte	13
3.2. Lithiumfestkörperelektrolyte	18
3.3. Elektrodematerialien	22
4. Experimentelle Methoden	25
4.1. Dünnschichtverfahren	25
4.1.1. Das ILGAR-Verfahren	26
4.1.2. Das Hf-Magnetron-Sputterverfahren	28
4.2. Analytische Verfahren	31
4.2.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	31
4.2.2. Röntgendiffraktometrie	33
4.3. Verfahren zur elektrochemischen Charakterisierung	35
4.3.1. Wechselstrom Impedanzanalyse	35
4.3.2. Galvanostatische Meßmethode	42
5. Materialien	43
5.1. Elektrodenmaterialien	43
5.1.1. Lithiumcobaltoxid	43
5.1.2. Lithiummanganspinelle $\text{Li}_2\text{Me}_x\text{Mn}_{4-x}\text{O}_8$	44
5.1.3. Lithiumaluminium $\text{Li}_x\text{Al}_{1-x}$	45
5.2. Lithiumfestkörperelektrolyte mit granatähnlicher Struktur	47
6. Experimente und Ergebnisse	48
6.1. Darstellung und Charakterisierung von $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ -Dünnschichten mit dem ILGAR- Verfahren	48
6.1.1. Substratauswahl und –Vorbereitung	48
6.1.2. Schichtpräparation	49

6.1.3. Schichtdickenmessung und Aufwachsrate	53
6.1.4. Morphologische Untersuchung	58
6.1.5. Differentialthermoanalyse (DTA) / Thermogravimetrie (TG)	62
6.1.6. Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung mit XPS	63
6.1.7. Elektrochemische Untersuchung	67
6.2. Untersuchung von $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ als Elektrolyt für Festkörperbatterien	70
6.2.1. Darstellung von $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ durch Festkörperreaktion	70
6.2.2. Zellaufbau und Herstellung der Elektroden	71
6.2.3. Wechselstrom-Impedanzmessung	73
6.2.4. Galvanostatische Messungen	81
6.3. Untersuchung der Elektrischen Impedanz von $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ mit $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ als Elektrodenmaterial	83
6.3.1. Zellaufbau und Herstellung der Elektroden	83
6.3.2. Wechselstrom-Impedanzmessung	83
6.4. Versuche zur Herstellung dünner Schichten aus $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	87
6.4.1. Versuche zur Herstellung von $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ -Schichten mit dem ILGAR-Verfahren	87
6.4.2. Versuche der Herstellung von $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ -Schichten durch Sputtern	88
6.4.3. Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von röntgenamorphen $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ -Dünnschichten	91
7. Diskussion	94
7.1. Herstellung dünner Schichten aus $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ mit dem ILGAR-Verfahren	94
7.2. Verwendbarkeit von $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ als Elektrolyt in Festkörperbatterien	96
7.3. Versuche zur Herstellung dünner Schichten aus $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	100
8. Zusammenfassung	101
9. Ausblick	103
10. Literaturverzeichnis	104

## 1. Einleitung

In der heutigen Gesellschaft besteht eine hohe Forderung nach Mobilität und damit verbunden auch nach kleinen leichten Bauelementen zur Speicherung von Energie, wie z. B. Batterien. Im Grundprinzip besteht eine Batterie aus einer oder mehreren galvanischen Zellen, die miteinander zur Erzeugung der benötigten Spannungen und Kapazitäten verschaltet werden. Eine Batteriezelle besteht aus je einer positiven und einer negativen Elektrode und einem diese ionisch leitend verbindendem Elektrolyten (Abb. 1). Die Elektroden sind über Ableitelektroden mit dem äußeren Stromkreis verbunden.

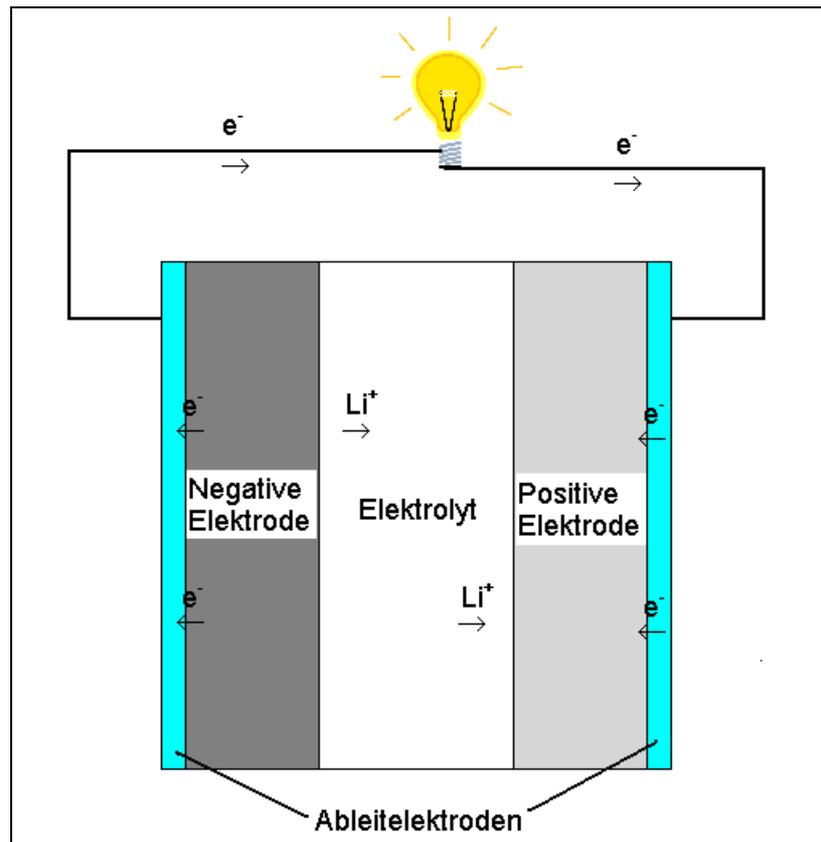


Abb.1: Schematischer Aufbau einer Galvanischen Zelle (Lithiumbatterie)

In den Elektroden finden chemische Redoxreaktionen statt. Die dabei frei werdenden Elektronen werden durch den äußeren Stromkreis von der negativen zur positiven Elektrode transportiert und können dabei elektrische Arbeit verrichten. Gleichzeitig werden Ionen über den inneren Stromkreis durch den Elektrolyten von der negativen zur positiven Elektrode transportiert.

Um diese Vorgänge wirkungsvoll aufrechterhalten zu können, müssen die Elektrodenmaterialien sowohl elektronische als auch ionische Leitfähigkeit zeigen, wohingegen der Elektrolyt einen reinen Ionenleiter darstellt.

Unter den unterschiedlichen Batteriesystemen werden Primärzellen und Sekundärzellen unterschieden.

Primärzellen sind einmal entladbare Zellen, deren Elektroden während der Entladung irreversible Redoxreaktionen eingehen.

In Sekundärzellen (Akkumulatoren) hingegen gehen die Elektroden reversible, also elektrochemisch umkehrbare, Redoxreaktionen ein. Sie sind daher wieder aufladbar.

Primärbatterien wurden vorwiegend für den Betrieb von elektrischen Kleinverbrauchern (z. B. Taschenlampen) entwickelt. Da die Zellen jedoch nach einmaligem Verbrauch entsorgt werden müssen, ist der Einsatz von Sekundärbatterien besonders in häufig genutzten Geräten wie z. B. Mobiltelefonen sowohl aus Umweltschutz- als auch aus Kostengründen wesentlich günstiger. Weiterhin finden Sekundärbatterien einen wachsenden Anwendungsbereich in elektrischen Fortbewegungsmitteln.

Die wahrscheinlich wichtigste Kenngröße einer Batterie stellt Energiedichte dar. Darunter versteht man die Menge an Energie, die von der Batterie bezogen auf die Masse (gravimetrische Energiedichte) oder das Volumen (volumetrische Energiedichte) gespeichert werden kann. Die Energiedichte ist eine Funktion sowohl der Kapazität als auch der Zellspannung. Für ein gegebenes System ist die Kapazität abhängig von der vorhandenen Masse des Elektrodenmaterials, damit also der Stoffmenge an elektrochemisch umsetzbarem Material. Die Zellspannung hingegen hängt von der chemischen Natur der verwendeten Redoxpaare, genaugenommen ihrer Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe, ab.

Wegen ihrer hohen Energiedichte haben sich unter den vielfältigen Batteriesystemen in der letzten Zeit die Lithiumbatterien für viele Anwendungen durchgesetzt.

## 2. Batteriesysteme

### 2.1. Geschichtliches

Ein kurzer Geschichtlicher Abriss über die Entwicklung von Batterien ist im Schaubild in Abb. 2 dargestellt.

1792 entdeckte Luigi Galvani, daß enthäute Froschschenkel zu zucken begannen, als er sie zwischen einen Zinnteller und ein Silbermesser brachte. Er deutete dieses Phänomen insofern richtig, als daß er von „tierischer Elektrizität“ sprach und die Entstehung derselben den Materialien des Messers und des Tellers zuschrieb.

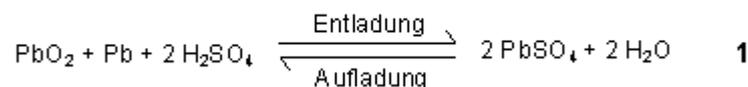
Volta entdeckte um 1800, daß ein kontinuierlicher Fluß einer elektrischen Kraft möglich war, wenn zwei unterschiedliche Metalle durch gewisse Flüssigkeiten leitend verbunden wurden. Volta entdeckte auch, daß die Spannung erhöht wurde, wenn solche „Spannungszellen“ gestapelt wurden (Voltasche Säule). Der Brite William Cruickshank entwickelte 1802 die erste Batterie, welche für die Massenproduktion geeignet war. Cruickshank ordnete Kupferblätter im Wechsel mit Zinkblättern senkrecht in einer wasserdichten Holzkiste so an, daß sich Kupfer und Zink nicht berührten. Die Kupferblätter und auch die Zinkblätter wurden untereinander elektrisch leitend verbunden, so daß zwei in einander greifende Fächer entstanden. Die Holzkiste wurde dann mit einer wäßrigen Salzlösung oder einer verdünnten Säure gefüllt.

1836 stellte John Frederik Daniell das nach ihm benannte Daniellelement vor. Im Daniellelement dient als positive Elektrode eine Kupferplatte, die in eine wäßrige Kupfersulfatlösung taucht (positive Halbzelle). Als negative Elektrode wird eine Zinkplatte verwendet, die in eine wäßrige Zinksulfatlösung taucht (negative Halbzelle). Die beiden Lösungen sind durch ein poröses Tondiaphragma voneinander getrennt. Das Daniellelement zeigt im Stromlosen Zustand eine Spannung von 1.1 V. Da die chemischen Vorgänge im Daniellelement durch Anlegen eines Stromes umgekehrt werden können, kann das Daniellelement als Vorläufer der heutigen Akkumulatoren angesehen werden.

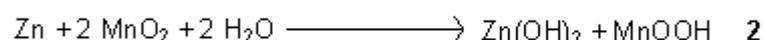
Die erste wirklich wiederaufladbare Batterie wurde in Form des heute noch Verwendung findenden Bleiakкумуляtors 1859 von Gaston Planté vorgestellt. Als positive Elektrode wird im Bleiakкумуляtor Bleidioxid verwendet. Als negative Elektrode dient ein Bleischwamm.

Beide Elektroden tauchen in 32 %ige Schwefelsäure.

Die chemischen Vorgänge im Bleiakкумуляtor können in erster Näherung durch folgende Gesamtreaktionsgleichung beschrieben werden (Gl. 1):



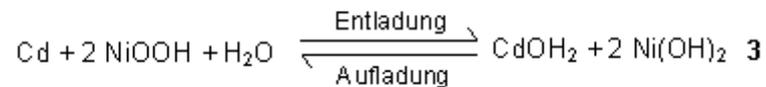
1868 wurde von G. Leclanché mit der nach ihm benannten Zelle die bis vor wenigen Jahren gebräuchlichste Primärbatterie vorgestellt. In seinem gebräuchlichsten Aufbau bestand das Leclanchéelement aus einem Zinkbecher als negative Elektrode (und zugleich Gehäuse), Ammoniumchlorid, welches mit gequollener Stärke vermengt war, als Elektrolyt und Naturbraunstein, der mit Graphit gemischt wurde als positive Elektrode. Als Ableitelektrode diente auf der positiven Seite ein Kohlestab. Die Entladereaktion des Leclanchéelements kann durch folgende Gleichung beschrieben werden (Gl. 2):



Dur Verwendung von festem Zinkchlorid als Elektrolytsubstanz wurde die Auslaufsicherheit deutlich verbessert. Diese als Trockenbatterien bezeichneten Zellen kamen 1888 in den USA auf den Markt.

1899 entdeckte der schwedische Chemiker Junger die Nickel-Cadmium-Batterie. Zwei Jahre später entdeckte T. A. Edison weitere analoge Nickel-Metall-Batteriesysteme.

Die positive Elektrode der Nickel-Cadmium-Batterie besteht im geladenem Zustand aus Nickelhydroxid, als negative Elektrode dient feinverteiltes Cadmium, welches in Taschen aus Stahlblech angeordnet ist. Als Elektrolyt dient ca. 20%ige Kalilauge. Die Gesamtreaktion wird durch folgende Gleichung beschrieben (Gl. 3):



1947 erreichte die Nickel-Cadmium-Batterie in Frankreich die Marktreife.

In den 70er und 80er Jahren des 20. Jahrhunderts wurden mit der Natrium-Schwefel-Batterie und der Natrium-Nickelchloridbatterie („Zebra-Zelle“) Batteriesysteme für die Anwendung in Elektrofahrzeugen entwickelt. Der Nachteil dieser Systeme liegt jedoch in der erhöhten Betriebstemperatur von ca. 200 °C.

Zur gleichen Zeit wurden Nickel-Metallhydrid-Batterien entwickelt. Diese fanden um 1990 ihre Markteinführung. Der Vorteil dieser Systeme liegt gegenüber den Nickel-Cadmium-Batterien sowohl in einer höheren Zellspannung von 1.5 V gegenüber 1.2 V bei der Nickel-Cadmium-Batterie als auch in der besseren Umweltverträglichkeit.

1991 kommerzialisierte die Sony Corporation die wiederaufladbare Lithiumbatterie als „Lithium-Ionen-Akku“. Die Funktionsweise dieses Batterietyps soll im folgenden Abschnitt genauer beschrieben werden

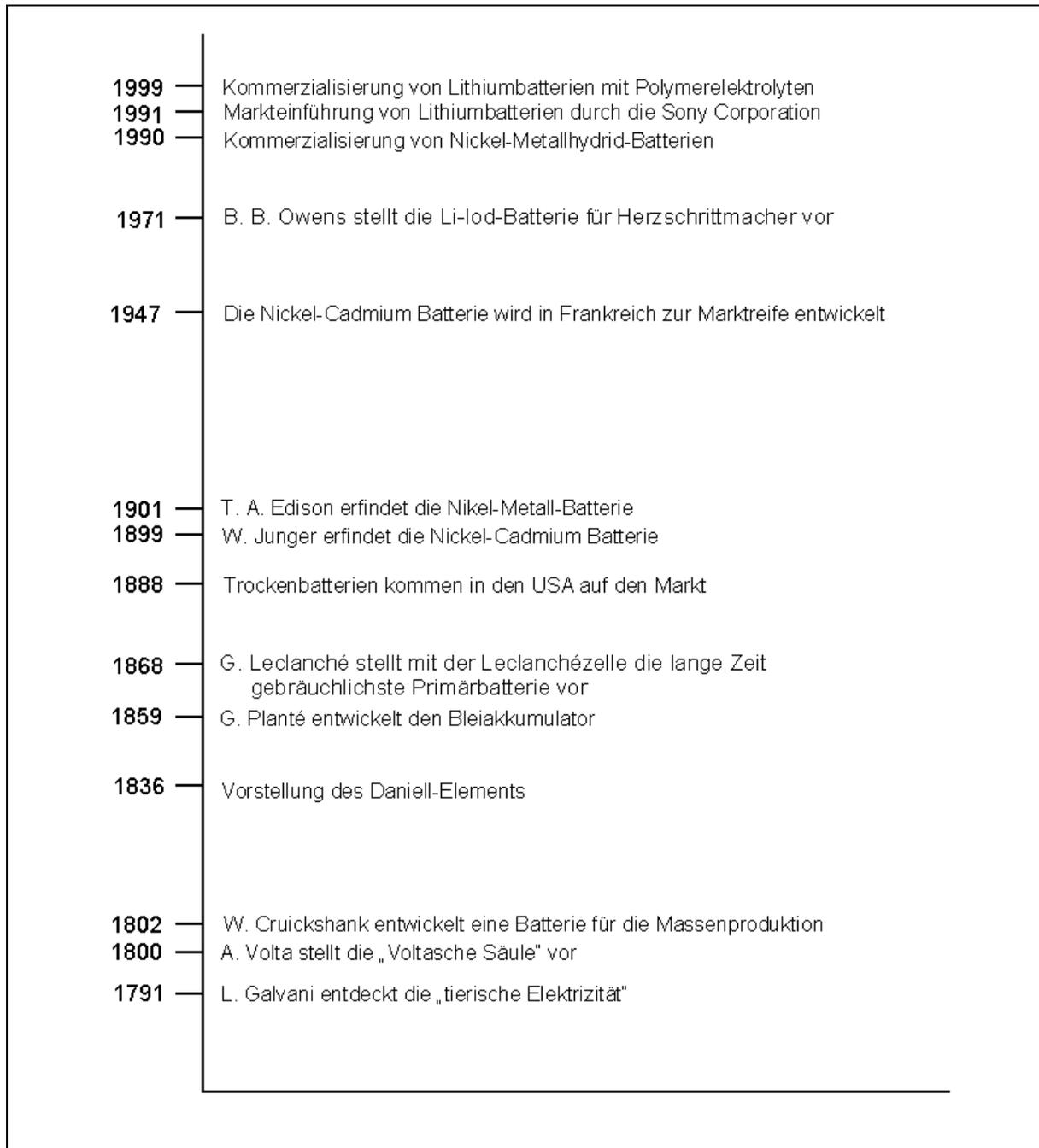


Abb. 2: Übersicht über die Geschichtliche Entwicklung von Batterien

## 2.2. Lithiumbatterien

In den letzten Jahren haben sich wiederaufladbare Lithiumbatterien vor allem im Bereich der Kommunikationstechnik gegenüber anderen Systemen durchsetzen können. Der entscheidende Vorteil der Lithiumbatterie liegt in der hohen Energiedichte des Systems (Abb.3). Diese wird durch das große Redoxpotential des Systems  $\text{Li} / \text{Li}^+$  bedingt, welches gegenüber anderen Systemen deutlich höhere Zellspannungen zeigt.

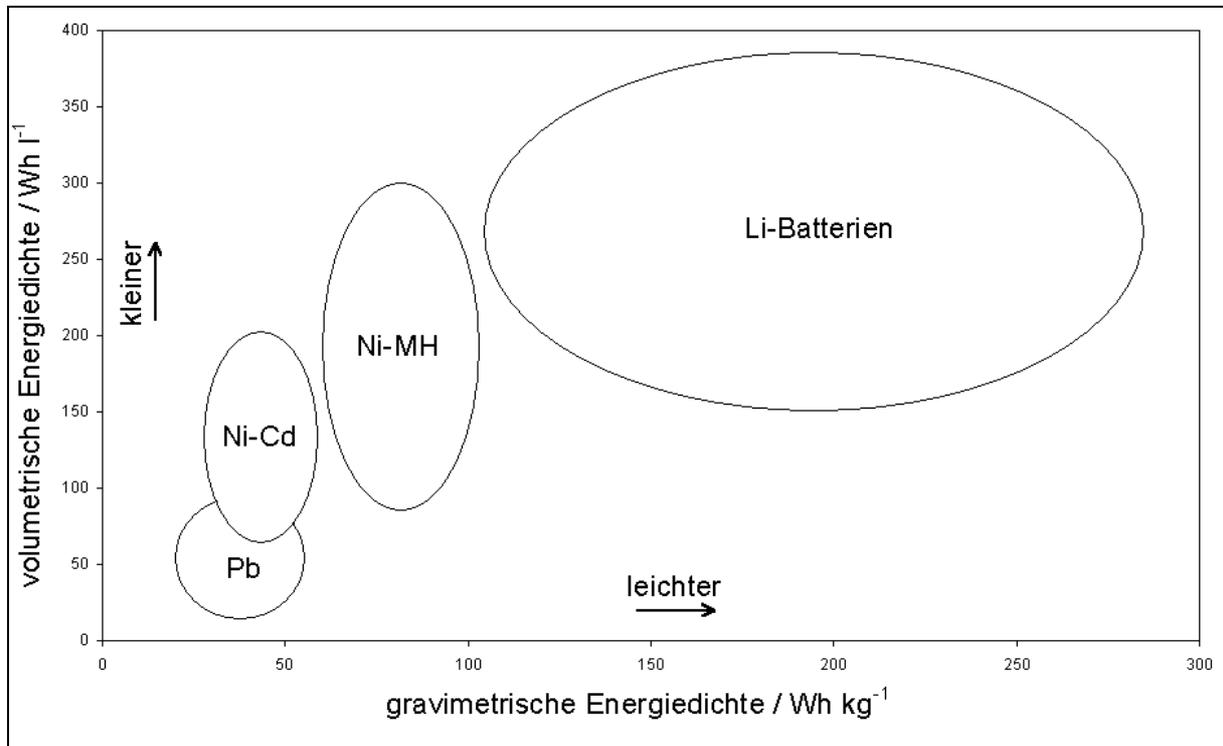
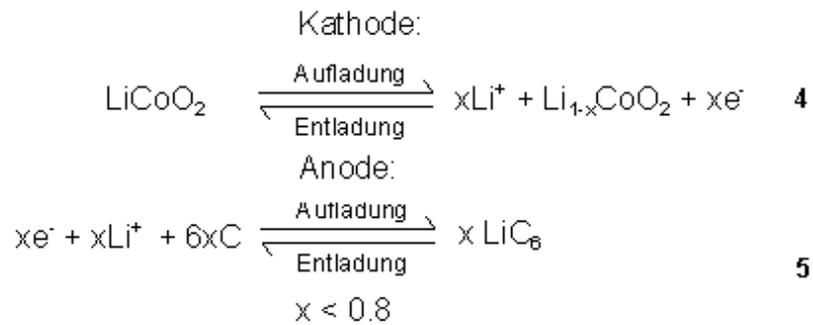


Abb. 3: Vergleich der volumetrischen und gravimetrischen Energiedichte verschiedener Batteriesysteme [1]

Wie alle anderen Batteriesysteme auch, besteht die Lithiumbatterie aus einer positiven Elektrode (Kathode) und einer negativen Elektrode (Anode). Die Elektroden sind verbunden mit Ableitelektroden (Abb.1), die der Ableitung des elektrischen Stromes zum Verbraucher dienen. Zwischen den Elektroden ist der Elektrolyt angeordnet, der den Transport der Lithiumionen zwischen den Elektroden übernimmt.

Als positive Elektroden werden Aktivmaterialien, z. B. Übergangsmetalloxide wie  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  oder  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , verwendet, die Lithiumionen reversibel in ihre Struktur interkalieren können. In den zur Zeit kommerziell erhältlichen wiederaufladbaren Lithiumbatterien wird Lithiumcobaltoxid im Gemisch mit 5 %<sub>gew</sub> Lampenruß zur Erhöhung der Leitfähigkeit als positive Elektrode (Kathode) verwendet. Als negative Elektrode (Anode) wird Graphitpulver verwendet. Die Elektrodenmaterialien werden mit ca. 2 %<sub>gew</sub> Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Binder versetzt und auf Metallfolien als Ableitelektroden aufgebracht. Alternativ wären auch andere Materialien als negative Elektrode denkbar, wie z. B.  $\text{MoS}_2$ , die eine offene Struktur oder eine Schichtstruktur besitzen, und somit leicht und ohne signifikante Änderung der Gitterparameter Lithiumionen interkalieren können oder solche Materialien mit Lithium leicht Legierungen bilden, wie Aluminium. Als Elektrolyt dient eine ca.1M Lösung aus einem Leitsalz, entweder Lithiumhexfluorophosphat oder Lithiumperchlorat, in einem organischen Lösungsmittel. Der Elektrolyt wird in einer mikroporösen Membran, die gleichzeitig als Separator zwischen den Elektroden dient aus Polyethylen aufgenommen

Die Gesamtreaktion kann durch folgende Gleichungen (Gl. 4, 5) beschrieben werden:



Das hier beschriebene System zeigt eine Zellspannung von 3.5 V und eine spezifische Kapazität von bis zu 130 mAh / g, bezogen auf das Kathodenmaterial [2]. Höhere Zellspannungen sind durch Verwendung anderer Kathodenmaterialien möglich. Seit 1999 sind Lithiumbatterien kommerziell erhältlich, in denen die organischen Lösungsmittel durch Polymere ersetzt sind. Der entscheidende Vorteil ergibt sich dabei durch die größere Auslaufsicherheit der Batterie [3].

### 2.3. Lithiumfestkörperbatterien

Im Rahmen dieser Arbeit sollen unabhängig von anderen Definitionen als Lithiumfestkörperbatterien solche Zellen angesehen werden, bei denen als Elektrolyt anorganische Festkörper verwendet werden.

Man kann davon ausgehen, daß der elektrische Ladungstransport in Festkörperelektrolyten im Gegensatz zu flüssigen Elektrolyten nur von einer Ionenspezies, im Falle der Lithiumbatterien von  $\text{Li}^+$ , getragen wird. Die Anionen hingegen werden als nicht mobil angenommen. Insbesondere durch die blockierten Anionen wird die Passivierung und die Korrosion, aber vor allem die Elektrolyse des Elektrolyten, weitgehend vermieden.

Da unter diesen Bedingungen der Elektrolyt ohne weiteres in Kontakt mit höchst oxidierenden oder reduzierende Spezies gebracht werden kann, können Batterien mit sehr hohen Zellspannungen und damit mit weit höherer Energiedichte als diese mit anderen Systemen realisierbar ist, hergestellt werden.

Ferner können, da keine Gasbildung auftreten kann, vollständig geschlossene Systeme hergestellt werden.

Wegen der deutlich geringeren Leitfähigkeit des Festkörperelektrolyten ( $\sigma \leq 10^{-3}$  S/cm) im Gegensatz zu flüssigen Systemen, muß dieser als dünne Schicht eingesetzt werden. Dieser Nachteil wird allerdings durch den Vorteil der Miniaturisierbarkeit, und damit dem Einsatz von Batterien in der Mikroelektronik z. B. auf Speicherchips aufgehoben.

Einen Überblick über bekannte Systeme gibt Tab. 1. Die Herstellung verschiedener Systeme wird in [4] beschrieben.

Jahr	System	Zellspannung E / V	Autoren
1969	Li   LiI (+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )   I <sub>2</sub>	2.80	Liang et al.[7] [8]
1983	Li   LiSiPO   TiS <sub>2</sub>	2.50	Kanehori et al. [9]
1986	Li   LiSiPO   0.63WO <sub>3</sub> · 0.37V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.20	Kirino et al. [4]
1989	Li   Li <sub>2</sub> O – B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   TiS <sub>2-x</sub> O <sub>x</sub>	2.60	Meunier et al. [4]
1989	Li   Li <sub>2</sub> O - V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - SiO <sub>2</sub>   MoO <sub>2,89</sub>	2.80	Ohtsuka et al. [4]
1989	Li   LiBO <sub>2</sub> – Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   In <sub>x</sub> Se <sub>y</sub>	1.10	Julien et al.[4]
1990	Li   Li <sub>2</sub> O - V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - SiO <sub>2</sub>   MnO <sub>2</sub>	3.00	Ohtsuka et al. [10]
1992	Li   LiI   LiI – Li <sub>2</sub> S-P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>   TiS <sub>2</sub>	2.50	Akridge, Jones[4]
1993	Li   LiPON   V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.56	Bates et al. [11]
1994	Li   LiPON   LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.20	Akridge, Jones [12]
1994	Li   LiBP-Glas   LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.20	Tarascon et al. [4]
1994	Li   LiBO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   V <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	2.80	Julien et al.[4]
1995	Li   Li <sub>1,4</sub> B <sub>2,5</sub> S <sub>0,1</sub> O <sub>4,9</sub>   MoO <sub>x</sub>	3.00	Julien et al.[4]
1996	Li   LiPON   LiCoO <sub>2</sub>	3.90	Wang, Bates et al. [13]
1997	Li <sub>4</sub> TiO <sub>5</sub>   LLTO   LiCoO <sub>2</sub>	~2	Brousse, Schleich et al. [16]
1999	Li <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   LiPON   V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1 – 3.5	Lee, Liu et al. [22]
1999	Li   LiPON   Li <sub>x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.20	Dudney, Bates et al. [14], Park, Lee [15]
2000	Cu   LiPON   LiCoO <sub>2</sub>	4.20	Neudecker, Dudney, Bates [17]
2002	Li   SPE   LLTO   LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.50	Kobayashi et al. [20]
2003	Li   Li <sub>2</sub> S · 0.66SiS <sub>2</sub>   LiCo <sub>0,3</sub> Ni <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub>	3.80	Machida, Maeda et al [21]
2003	Al   LiPON   LiCoO <sub>2</sub>	3.80	Schwenzel [1]
2003	Al   LiPON   Li <sub>2</sub> CoMn <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	4.80	Schwenzel, Weppner [1] [18]
2003	Al   LiPON   Li <sub>2</sub> FeMn <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	4.80	Schwenzel [1]
2005	C   Li <sub>2</sub> S · 0.43P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>   LiCoO <sub>2</sub>	4.40	Seino, Takada et al. [22]

Tab. 1: Bisher untersuchte Lithiumfestkörperbatterien (in chronologischer Reihenfolge)

Die erste, der oben gegebenen Definition entsprechende Batterie wurde 1971 mit der Lithium-Iod-Zelle für Herzschrittmacher entwickelt [5]. Dieses System stellt allerdings eine Primärbatterie dar. Als Anode dient in der Lithium-Iod-Zelle elementares Lithium, als Kathode Iod, welches durch ca. 10 %<sub>gew</sub> Poly-2-vinylpyridin gebunden wurde. Als Elektrolyt wird Lithiumiodid verwendet, welches als dünne Schicht eingesetzt wird. Die Zellspannung solcher Zellen beträgt ca. 2.8 V und die Energiedichte bis zu 200 Wh / kg [5] [6] [7] [8]. Die Lithium-Iod-Zelle besticht durch ihre geringe Selbstentladung. Lithium-Iod-Zellen mit Kapazitäten von 150-250 mAh können Lebensdauern von mehr als zehn Jahren erreichen.

Die erste wiederaufladbare Lithiumfestkörperbatterie wurde 1983 von Kanehori et al. vorgestellt [4] [9]. Kanehori verwendete eine Dünnschicht aus TiS<sub>2</sub> als Kathode. Als Elektrolyt diente eine amorphe Dünnschicht aus Li<sub>3,6</sub>Si<sub>0,6</sub>P<sub>0,4</sub>O<sub>4</sub> (LiSiPO). Als Anode wurde ein Film aus Lithium aufgedampft. Das System zeigte im geladenem Zustand eine Zellspannung von 2.5 V und konnte bis zu 2000 mal mit einer Stromdichte von bis zu 16 μA / cm<sup>2</sup> zyklisiert werden.

Kirino et al. entwickelten 1986 eine Dünnschichtbatterie auf Basis des gleichen Elektrolyten wie Kanehori et al., allerdings unter Verwendung von gesputtertem 0.63WO<sub>3</sub> · 0.37V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Kathodenmaterial. Diese Zelle zeigte eine Zellspannung von bis zu 2.2 V [4].

1989 publizierten Meunier et. al. Ergebnisse, die an Zellen bestehend aus gesputtertem Lithiumboratglas als Elektrolyten und ebenfalls gesputtertem Titanoxisulfid als Kathode gewonnen wurden. Als Anode wurde Lithium verwendet. Diese Zellen zeigten Zellspannungen von ca. 2.6 V und konnten bis zu 600 mal mit Stromdichten von ca.  $60 \mu\text{A} / \text{cm}^2$  zyklisiert werden [4]. Ohtsuka et al. stellten 1990 Batterien unter Verwendung von amorphen  $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  als Elektrolyten her. Diese Zellen zeigten zwar ausgezeichnete Eigenschaften während der Zyklisierung, was besonders der hohen Leitfähigkeit des verwendeten Kathodenmaterials ( $\text{MoO}_{2.89}$ ) zugeschrieben wurde, jedoch neigten sie zur Selbstentladung, was auf eine erhebliche elektronische Leitfähigkeit des Elektrolyten zurückgeführt wurde. Später (1990) stellten dieselben Autoren nochmals eine Batterie unter Verwendung des gleichen Elektrolyten mit  $\text{MnO}_2$  als Kathode vor [10]. Arkridge und Jones stellten 1992 ein im Auftrage der „Eveready Battery Company“ entwickeltes System vor, bei dem der glasartige Festkörperelektrolyt  $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  verwendet wurde. Mit einer ionischen Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-5} \text{ S} / \text{cm}$  bei  $25^\circ\text{C}$  konnte dieses System eine Lebensdauer von bis zu 10000 Zyklen im Spannungsbereich von 1.4 bis 2.8 V bei Stromdichten von bis zu  $100 \mu\text{A} / \text{cm}^2$  erreichen. Zwischen der Anode aus reinem Lithium und dem Elektrolyten wurde eine Pufferschicht aus Lithiumiodid eingesetzt, um Passivierungsschichten auf dem Lithium zu vermeiden. Als Kathode wurde Titandisulfid verwendet.

Bates et al. führten 1993 gesputtertes amorphes Lithiumphosphoroxinitrid (LiPON) als Elektrolyten ein [11]. LiPON weist gegen Lithium eine elektrochemische Stabilität bis zu 5.5 V auf. Dadurch wurde es möglich durch den Einsatz von Kathodenmaterialien wie  $\text{LiCoO}_2$  oder  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Zellspannungen im Bereich von 3 bis 4.2 V zu erreichen [11] [12] [13] [14] [15].

Alle bis zu diesem Zeitpunkt verwendeten Zellen verwendeten elementares Lithium als Anodenmaterial. Durch die hohe Reaktivität von Lithium, ist die Herstellung von Dünnschichten aus diesem Material aber sehr aufwendig. 1997 untersuchten Brousse, Schleich et al. Zellen, bei denen eine ca. 1 mm starke Tablette aus kristallinem Lithiumlanthantitanat (LLTO) als Elektrolyt verwendet wurde [16]. Als Anode verwendeten sie dünne Schichten aus  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  und führten damit erstmals ein anderes Anodenmaterial als elementares Lithium ein. Mit Lithiumcobaltoxid als Kathode kann dieses System eine Zellspannung von ca. 2 V erreichen. Ein anderes Konzept die Herstellung von dünnen Schichten aus elementarem Lithium zu vermeiden, stellt die in-situ-Präparation der Anode dar, bei der die entladene Kathode, der Elektrolyt und die Ableitelektroden zunächst aufgebaut werden. Während des ersten Ladevorgangs scheidet sich dann eine Lithiumschicht zwischen dem Elektrolyten und der anodenseitigen Ableitelektrode ab [17]. Ein ähnliches Konzept verfolgt der Austausch der Lithiumschicht gegen andere Anoden, welche leicht bei geringen elektrochemischen Potentialen Legierungen oder Interkalationsverbindungen mit Lithium eingehen. Diese Anoden werden im nicht lithierten Zustand hergestellt und beim ersten Ladungsvorgang aktiviert [1] [18] [19].

Lee und Liu publizierten 1999 das Konzept einer flexiblen Dünnschichtbatterie, indem sie Aluminiumfolie als Substrat verwendeten [18]. Damit sollte es möglich werden, großflächige Systeme für hohe Stromdichten und mit großen Kapazitäten auf kleinem Raum unterzubringen [22].

### 3. Theoretische Grundlagen

Die Zielsetzung dieser Arbeit liegt in der Untersuchung verschiedener Materialien und Materialkombinationen, sowie deren Präparation in Hinblick auf deren Verwendung in Lithiumfestkörperbatterien. Im folgenden Kapitel sollen die Grundlagen zum Verständnis der Vorgänge innerhalb eines solchen Systems, sowie ein Überblick über die Eigenschaften und Funktion der Materialien selbst geschaffen werden.

#### 3.1 Elektrochemische und Thermodynamische Aspekte

Batterien wandeln die in den Materialien gespeicherte chemische Energie in elektrische Energie um. Dieses wird durch eine Redoxreaktion ermöglicht, bei der die Oxidation und die Reduktion jeweils räumlich voneinander getrennt an den Elektroden ablaufen. Der Transport der Elektronen erfolgt hierbei durch den äußeren Stromkreis, wohingegen die Ionen über den inneren Stromkreis durch den Elektrolyten transportiert werden. Der Aufbau einer Lithiumbatterie ist in Abb. 1 u. 4 dargestellt [1].

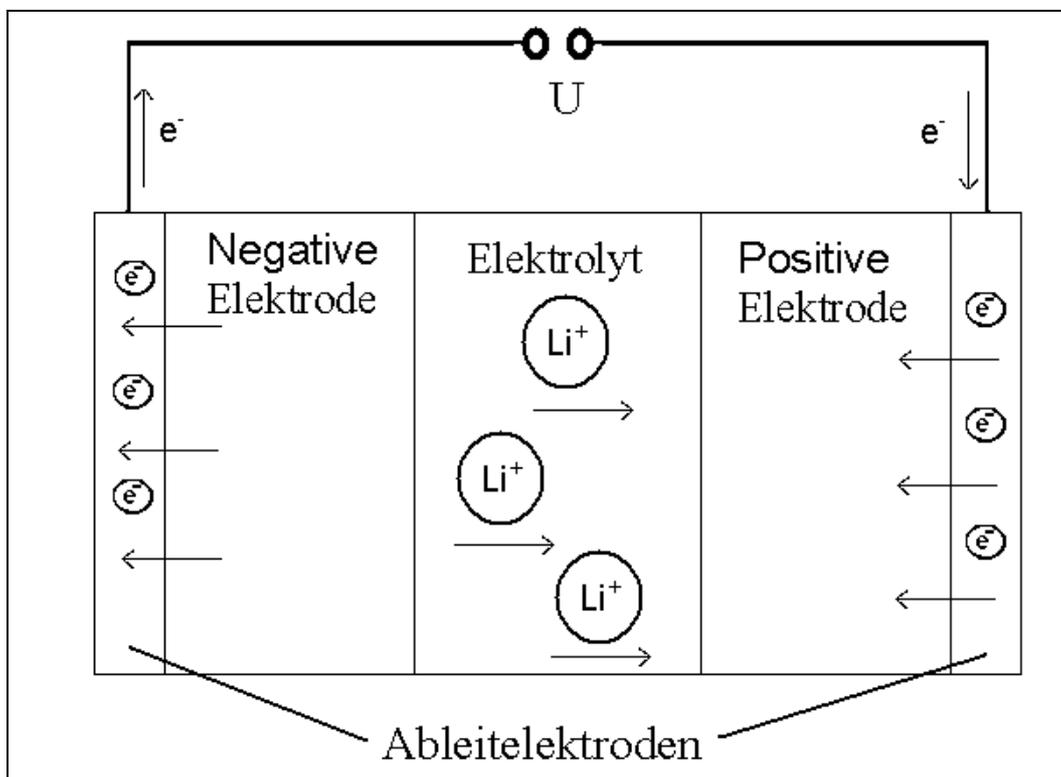


Abb. 4: Aufbau einer Lithiumbatterie

Der Elektrolyt stellt hierbei einen reinen Ionenleiter dar, der zur wirksamen Vermeidung eines inneren Kurzschlusses jede Art von elektronischen Ladungsträgern (Elektronen, Löcher) blockieren muß. Zur wirksamen Umsetzung der Ionenströme in Elektronenströme müssen die Elektroden gemischte Leitfähigkeit aufweisen, das heißt, sie müssen im idealen Fall ebenso gut Ionen wie auch Elektronen leiten können. Die Ableitelektroden stellen metallische Leiter dar, sie dienen lediglich der Verbindung der Elektroden mit dem äußeren Stromkreis.

Beim Entladevorgang findet an der Anode eine Oxidation statt und in der Kathode eine Reduktion. Unter Stromfluß wird die Kathode dann zur positiven und die Anode zur negativen Elektrode. Beim Laden der Zelle werden die Vorgänge umgekehrt.

Bei geöffnetem äußerem Stromkreis findet an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt so lange ein Austausch von Ionen statt, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. Wenn geladene Materie an einer Grenzfläche von einer Phase in die andere übergeht, so besagt dieses, daß das elektrochemische Potential  $\eta_i$  des betreffenden Stoffes  $i$  in der einen Phase größer ist als in der anderen. Im Falle eines Gleichgewichtszustandes müssen also die elektrochemischen Potentiale auf beiden Seiten der Phasengrenze gleich sein:

$$\eta_i(\text{Phase1}) = \eta_i(\text{Phase2}) \quad \mathbf{6}$$

Für das elektrochemische Potential der Teilchensorte  $i$  gilt:

$$\eta_i = \mu_i + z_i F \varphi_i \quad \mathbf{7}$$

$\mu_i$  chemisches Potential der Teilchensorte  $i$   
 $z_i$  Ladungszahl der Teilchensorte  $i$   
 $F$  Faradaykonstante  
 $\varphi_i$  elektrostatisches Potential der Teilchensorte  $i$

Damit ergibt sich durch Einsetzen von Gl. 7 in Gl. 6:

$$\mu_i(\text{Phase1}) + z_i F \varphi_i(\text{Phase1}) = \mu_i(\text{Phase2}) + z_i F \varphi_i(\text{Phase2}) \quad \mathbf{8}$$

Das chemische Potential  $\mu_i$  ist definiert durch:

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

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

Mit dieser Definition folgt aus Gl. 8:

$$\mu_i^0 + RT \ln a_i(\text{Phase1}) + z_i F \varphi_i(\text{Phase1}) = \mu_i^0 + RT \ln a_i(\text{Phase2}) + z_i F \varphi_i(\text{Phase2}) \quad \mathbf{9}$$

Damit folgt für die elektrostatische Potentialdifferenz  $\Delta\varphi$  an der Phasengrenze:

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i(\text{Phase1})}{a_i(\text{Phase2})} \quad \mathbf{10}$$

Aus Gl. 10 ist ersichtlich, daß die elektrostatische Potentialdifferenz  $\Delta\varphi$  an einer Phasengrenze lediglich von der Differenz der chemischen Aktivitäten der Spezies  $i$  abhängig ist. Die elektrische Potentialdifferenz  $\Delta\varphi$  wird als „Galvanispannung“ der Halbzelle bezeichnet. Es ist bisher unmöglich die Galvanispannung einer Halbzelle selbst zu messen. Da aber im Inneren eines Elektrolyten die betreffenden Ionen eine hohe Beweglichkeit aufweisen, können Aktivitätsunterschiede sofort ausgeglichen werden. Daher ist das elektrische Potential innerhalb des Elektrolyten konstant. Aus denselben Gründen kann sich

auch innerhalb der Elektroden kein Potentialgefälle aufbauen. Ein elektrisches Potentialgefälle existiert nur an der Grenzfläche zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten (Abb. 5). Die aus der Summe der Potentialdifferenzen an den Phasengrenzen resultierende elektrische Spannung, wenn sich diese im Gleichgewicht befinden, heißt „Elektromotorische Kraft“ (EMK). Sie entspricht der Ruhespannung der Batterie, die im stromlosen Zustand an den Ableitelektroden abgegriffen werden kann.

Durch die unterschiedliche Konzentration von Ladungsträgern an einer Phasengrenze bildet sich ein Diffusionsstrom aus. In der entstehenden Doppelschicht wird ein elektrisches Feld aufgebaut, das den weiteren Zustrom von Teilchen verhindert. Nachdem die Doppelschicht aufgebaut ist, also im Gleichgewichtszustand, kompensiert der durch das Doppelschichtfeld bedingte Leitungsstrom  $j_{Ei}$  den Diffusionsstrom  $j_{Di}$  [23].

$$j_{Ei} = j_{Di} \quad \mathbf{11}$$

Der Leitungsstrom  $j_{Ei}$  ist definiert als:

$$j_{Ei} = - \frac{\sigma_i}{z_i q} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad \mathbf{12}$$

$\sigma_i$  Teilleitfähigkeit der Teilchensorte  $i$   
 $z_i$  Ladungszahl der Teilchensorte  $i$   
 $q$  Elementarladung

Der Diffusionsstrom  $j_{Di}$  ergibt sich aus

$$j_{Di} = - \frac{c_i D_i}{kT} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} = - \frac{\sigma_i}{z_i^2 q^2} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad \mathbf{13}$$

$c_i$  Konzentration der Teilchensorte  $i$   
 $D_i$  Diffusionskoeffizient der Teilchensorte  $i$   
 $k$  Boltzmannkonstante  
 $T$  absolute Temperatur

Einsetzen in Gl. 11 ergibt:

$$- \frac{\sigma_i}{z_i q} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = - \frac{\sigma_i}{z_i^2 q^2} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad \mathbf{14}$$

Umgeformt ergibt sich:

$$- \frac{\sigma_i}{z_i q} \left( \frac{1}{z_i q} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = 0 \quad \mathbf{15}$$

Durch Anwendung von Gl. 7 folgt aus Gl. 15 für Ionen:

$$- \frac{\sigma_i}{z_i q} \frac{\partial \eta_i}{\partial x} = 0 \quad \mathbf{16}$$

Da die Teilleitfähigkeit  $\sigma_i$  für Ionen im Elektrolyten relativ hoch ist, kann nur das elektrochemische Potential  $\eta_i$  über den ganzen Elektrolyten konstant bleiben. Im Gleichgewichtszustand haben sich ferner die elektrochemische Potentiale im Elektrolyten und in den Elektroden ausgeglichen. Es gilt also:

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial x} = 0 \quad 17$$

Das Gleiche gilt auch für das elektrochemische Potential der Elektronen  $\eta_e$  an den Phasegrenzen, da aber der Elektrolyt nur eine schlechte, vernachlässigbar geringe elektronische Leitfähigkeit  $\sigma_e$  aufweist, kann sich innerhalb des Elektrolyten das elektrochemische Potential der Elektronen nicht ausgleichen.

Die Potentialverläufe durch eine Batteriezelle im Gleichgewichtszustand, d. h. stromlosen Zustand sind in Abb. 5 schematisch dargestellt.

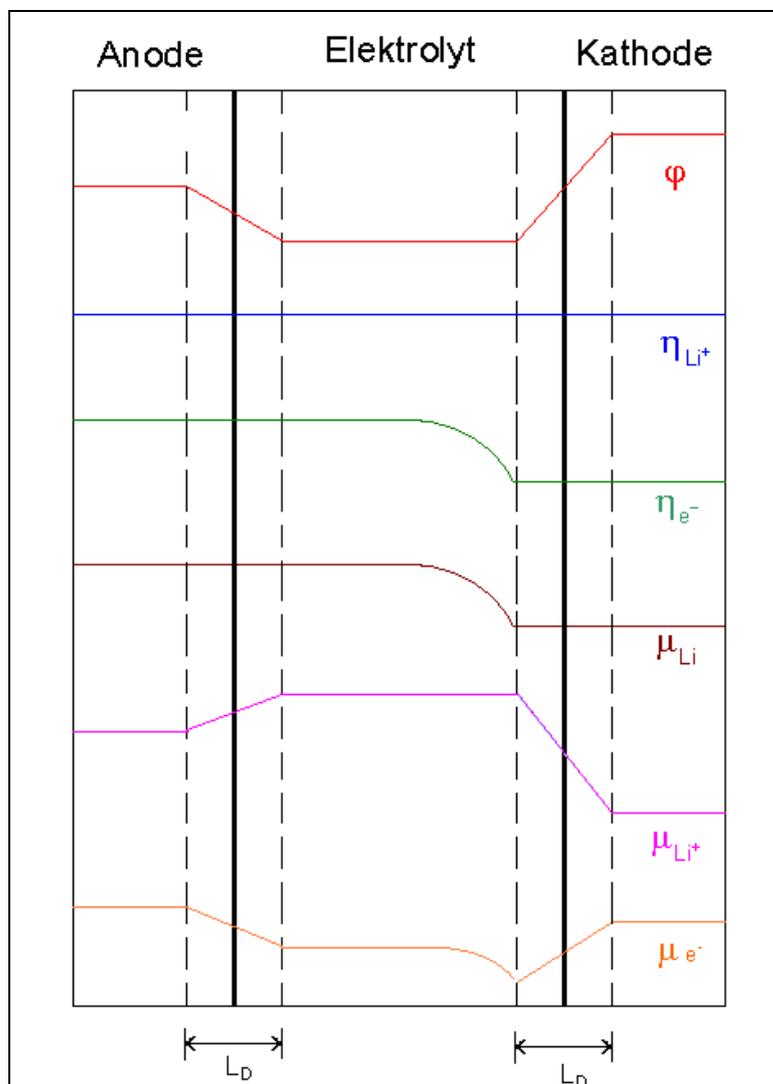


Abb. 5: Schematischer Verlauf der Potentiale durch eine Lithiumbatterie im Ruhezustand.

Die Bereiche um die Phasengrenzen ( mit  $L_D$  gekennzeichnet) zwischen dem Elektrolyten und den Elektroden stellen die Raumladungszonen dar, innerhalb derer sich das Thermodynamische Gleichgewicht ausbildet.

Die Länge der oben beschriebenen Raumladungszonen kann durch die Debye-Länge  $L_D$  beschrieben werden:

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{q^2 c}} \quad 18$$

Aus Gl. 18 ist ersichtlich, daß die Länge der Raumladungszone umgekehrt proportional zu Konzentration der Ladungsträger ist. Für Festkörper mit sehr hohen Ladungsträgerdichten folgt daraus, daß die Debye-Länge sehr klein wird. Typischer Weise werden für Festkörper Debye-Längen im Bereich von  $10^{-1}$  nm vermutet. Daraus folgt, daß die Feldstärke des Doppelschichtfeldes bei einem Potentialabfall im Bereich von 3 - 4 V an der Kathode entsprechend hoch sein muß. Für die exakte Berechnung der Länge der Raumladungszonen im Festkörper ist Gl. 18 allerdings nur bedingt dienlich, da Gl. 18 auf Modellen basiert, die für flüssige Elektrolyte entwickelt wurden.

Wird die Zelle belastet, wird also ein Strom an die Zelle angelegt, ändert sich der elektrische Potentialabfall an den Grenzflächen. Beim Entladen der Zelle erniedrigt sich der elektrische Potentialabfall an der Kathode, was zu einer Verringerung des Doppelschichtfeldes an der Phasengrenze führt. Ionen können nun aus dem Elektrolyten in die Kathode übertreten. Gleichzeitig wandern Elektronen aus dem äußeren Stromkreis in entgegengesetzter Richtung zu den Ionen und neutralisieren diese.

Im Belasteten Zustand stellt sich folgender Netto-Strom  $j_i$  an der Phasengrenze ein:

$$j_i = j_{Ei} + j_{Di} \quad 19$$

Mit Gl. 12 und Gl. 13 ergibt sich

$$j_i = -\frac{c_i D_i}{kT} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x} - z_i q \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad 20$$

Der erniedrigte elektrische Potentialabfall erzeugt, bedingt durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten  $D_i$  für die zwei Teilchensorten, einen unterschiedlichen Strom für die Elektronen und die Ionen. Dieser Unterschied führt zu einer Ladungsverschiebung, woraus wiederum eine reduzierte Abnahme des elektrischen Potentialabfalls folgt. Die schneller diffundierenden Teilchen werden somit abgebremst, während die langsamer diffundierenden Teilchen einen Reststrom bilden. Wenn dann ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, können nur noch Ionen die Grenzfläche passieren.

Da der Elektrolyt einen reinen Ionenleiter darstellt, können Elektronen nicht durch den Elektrolyten wandern. Ionen die vom Elektrolyten an die Grenzfläche abgegeben werden, müssen von der Elektrode absorbiert werden. Erfolgt die Absorption in den Elektroden nicht schnell genug, muß das Doppelschichtfeld weiter reduziert werden, wodurch ein elektrischer Strom durch die Zelle behindert wird. Diese Situation wird als Polarisation der Zelle bezeichnet [24] und kann schlimmstenfalls zur Zerstörung der Zelle führen.

Damit Ionen durch den Elektrolyten wandern können, muß sich innerhalb des Elektrolyten ein kleiner Potentialgradient einstellen. Der daraus resultierende Spannungsabfall wird als IR-Drop bezeichnet.

### 3.2 Lithiumfestkörperelektrolyte

Bevor im nächsten Kapitel genauer auf die verschiedenen chemischen Abläufe innerhalb der Elektroden eingegangen wird, soll an dieser Stelle zunächst auf die Eigenschaften des Elektrolyten eingegangen werden. An dieser Stelle sollen die Grundlagen der Mechanismen der Ionenleitung im Festkörper beschrieben werden.. Außerdem sollen einige wichtige Vertreter dieser Stoffklasse anhand ihrer Struktur kurz beschrieben werden.

Die Entwicklung und Charakterisierung von Festkörperelektrolyten stellt den zentralen Aspekt der Forschung an Lithiumfestkörperbatterien in diesen Tagen dar.

Ein Festkörperelektrolyt muß, wie bereits weiter oben mehrfach erwähnt, ein ionischer Leiter aber ein elektronischer Isolator sein.

Grundsätzlich gibt es zwei unterschiedliche Weisen, auf die sich Ionen im Festkörper bewegen können. Wandern die Ionen durch Sprünge von Gitterplätzen auf Leerstellen, so spricht man vom „Schottky-Mechanismus“. Der Leitungsmechanismus über Zwischengitterplätze wird als „Frenkel-Mechanismus“ bezeichnet. Dieser Mechanismus ist, wegen der dichten Packung der Ionen in den meisten Kristallen relativ unwahrscheinlich. Die Leitung in den meisten Festkörperelektrolyten dürfte nach Mechanismen ablaufen, die einer Kombination dieser beiden Extremfälle entsprechen.

Nimmt man an, daß in einem Kristall wenigstens eine Teilchensorte unbeweglich ist, so erhält man ein festes Untergitter, welches als Referenz herangezogen werden kann. Unter dieser Voraussetzung kann die Ionenleitung im Festkörper als Diffusionsvorgang beschrieben werden und mit der folgenden phänomenologischen Gleichung beschrieben werden:

$$\tilde{D}_i = \tilde{D}_0 e^{-\Delta G / kT} \quad \mathbf{21}$$

$\tilde{D}_i$  chemischer Diffusionskoeffizient für das Ion  $i$

$\tilde{D}_0$  chemischer Diffusionskoeffizient bei  $1 / T \rightarrow 0$

$\Delta G$  freie Aktivierungsenthalpie

$k$  Boltzmannkonstante

$T$  absolute Temperatur

Eine genauere und einfachere Beschreibung wird durch atomistische Modelle gegeben.

Alle in einem solchen Gitter existenten Elemente lassen sich nach Schottky [25] als Bauelemente beschreiben. Bauelemente können als chemische Elemente gesehen werden. Somit kann die Wanderung eines Ions  $I$  von einem Gitterplatz  $i$  auf eine Leestelle  $V$  an der Stelle  $v$  durch folgende chemische Reaktion beschrieben werden:



Ein solcher Vorgang lässt sich nach den Gesetzen der chemischen Kinetik behandeln: Einen Sprung kann das Ion nur dann aus führen, wenn erstens eine freie Position im Gitter vorhanden ist und zweitens seine potentielle Energie größer ist als die für den Sprung vorhandene Aktivierungsenergie  $E_A$ . Abb. 6 zeigt das energetische Reaktionsschema für diesen Vorgang. Der dargestellte hochenergetische Übergangszustand kann als der Zeitpunkt des Durchtritts des Ions durch das Zwischengitter gesehen werden.

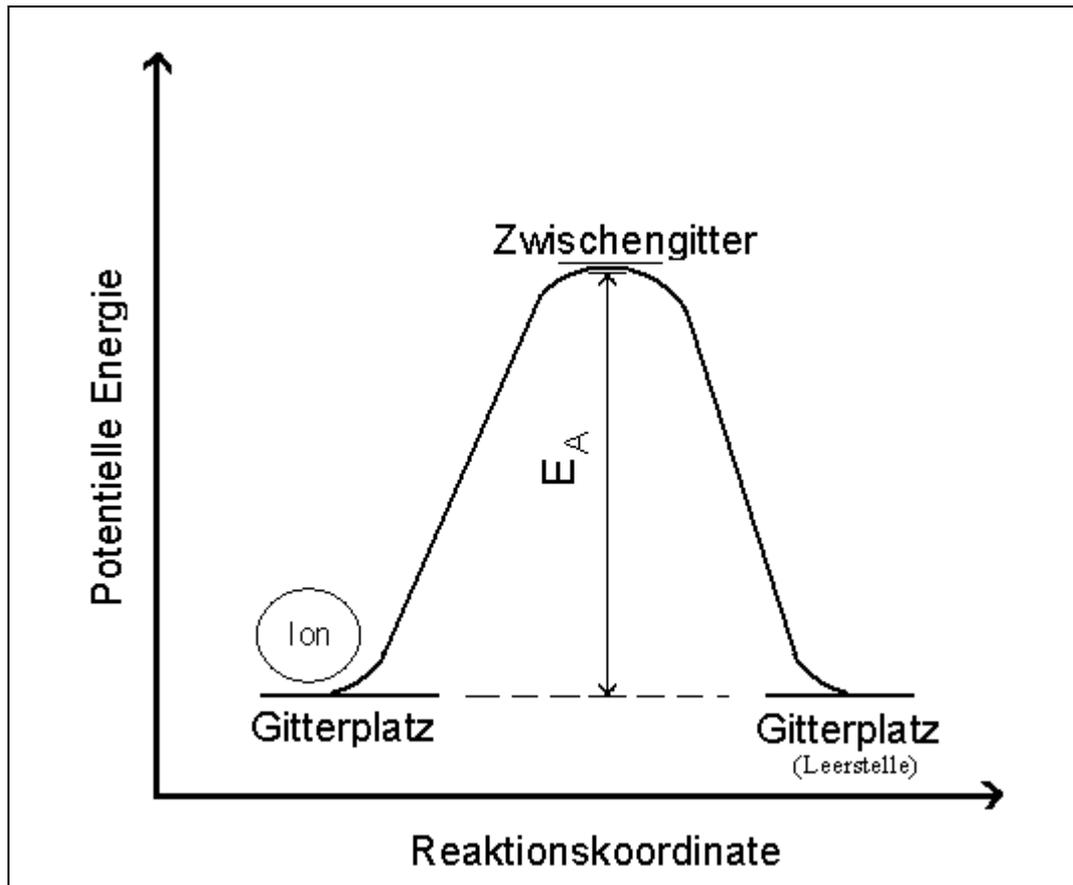


Abb. 6: Energieschema eines Sprunges eines Ions im Kristallgitter  
Für einen erfolgreichen Sprung von seinem Gitterplatz auf eine benachbarte Leestelle im Gitter durch das Zwischengitter muß das Ion eine höhere Potentielle Energie aufweisen als die Aktivierungsenergie  $E_A$ .

Gemäß dieses Modells kann die Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit  $\sigma_i$  eines Festkörpers nach dem Gesetz von Arrhenius beschrieben werden:

$$\sigma_i = \sigma_0 e^{-E_A/kT}$$

23

- $\sigma_i$  ionische Leitfähigkeit
- $\sigma_0$  ionische Leitfähigkeit bei  $1/T \rightarrow 0$
- $E_A$  Aktivierungsenergie
- $k$  Boltzmannkonstante
- $T$  absolute Temperatur

Der räumliche Abstand zwischen der besetzten und der freien Position wird als Sprungweite  $a$  bezeichnet. Die Anzahl der pro Zeiteinheit möglichen Sprünge ist durch die Sprungfrequenz  $\nu_0$  gegeben.

Der Diffusionskoeffizient ist abhängig von der Anzahl unbesetzter Positionen im Kristallgitter, dem Quadrat des Sprungabstandes und der Sprungfrequenz. Die Mobilität  $u$  der Ionen wird durch die Nernst-Einstein-Beziehung gegeben:

$$u = \frac{q \tilde{D}_i}{kT}$$

Um in Lithiumfestkörperbatterien eingesetzt werden zu können, muß ein Lithiumionenleiter neben der hohen ionischen und geringen elektrischen Leitfähigkeit folgende weitere Eigenschaften aufweisen [26]: Da für die Anwendung in Festkörperbatterien aus wirtschaftlichen Gründen polykristalline Materialien zur Anwendung kommen, müssen Materialien gefunden werden, die einen geringen Korngrenzenwiderstand aufweisen. Der Elektrolyt muß eine hohe chemische Stabilität im Kontakt sowohl mit Anoden- als auch mit Kathodenmaterialien aufweisen, um die Bildung von unerwünschten, schlecht ionisch leitenden Zwischenschichten zu verhindern.

Um in Hochenergiebatterien mit Zellspannungen im Bereich von mehr als 4 V eingesetzt werden zu können, muß der Elektrolyt eine möglichst hohe Zersetzungsspannung, die deutlich über der Zellspannung liegt, zeigen.

Da der Elektrolyt in sehr engem mechanischen Kontakt mit den Elektrodenmaterialien eingesetzt werden muß, um einen guten elektrischen Kontakt zu erreichen, muß der thermische Ausdehnungskoeffizient auf denjenigen bei der Elektroden abgestimmt sein. Weiterhin sind Eigenschaften wie gute technische Handhabbarkeit, geringer Preis sowie Umweltverträglichkeit Faktoren, welche die Wahl für ein Material beeinflussen.

Ein Überblick über die Eigenschaften einiger wichtiger möglicher Elektrolyte für Lithiumfestkörperbatterien ist in Tab. 2 gegeben [1] [26] [27]. Einen Überblick über die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeiten gibt das Arrhenius-Diagramm in Abb. 7.

Li-Ionen Elektrolyt	$\sigma_{\text{Li}^+} / \text{Scm}^{-1}$ bei 25 °C	$E_A / \text{eV}$	Stabilitätsbereich
$\text{Li}_7\text{Si PO}_8$ (LiSiPO)	$3.7 \cdot 10^{-6}$	0.52	
$\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$	$2.3 \cdot 10^{-7}$	0.55	0 - 6.5 V
0.01 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ - 0.63 $\text{Li}_2\text{S}$ - 0.36 $\text{SiS}_2$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	0.3	
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	$7 \cdot 10^{-4}$	0.35	
$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ (LLTO)	$7.5 \cdot 10^{-5}$	0.42	
LiPON	$2 \cdot 10^{-6}$	0.55	0 - 5 V
$\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$	0.4	0 - 6 V

Tab. 2: Kinetische und thermodynamische Eigenschaften von Lithiumionenleitern

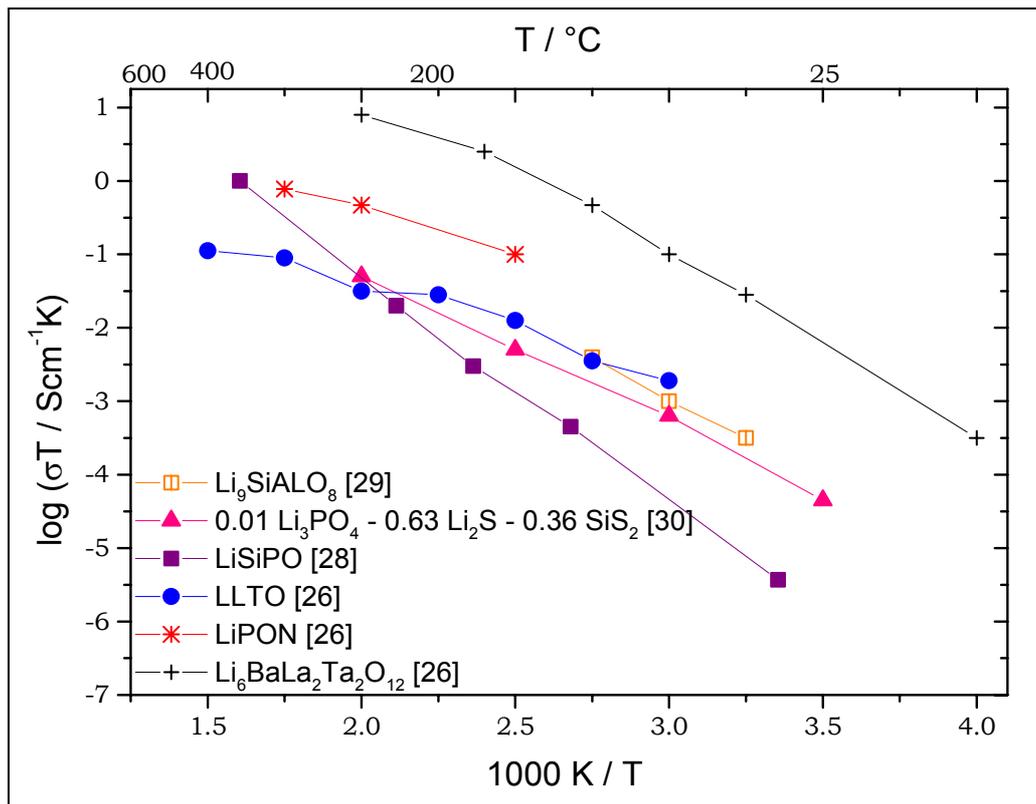


Abb. 7: Temperaturabhängiger Vergleich der Leitfähigkeiten einiger typischer Lithiumfestkörperelektrolyte [26] [28] [29] [30].

### 3.3. Elektrodenmaterialien

Die Zellspannung und die Kapazität einer Batterie und damit ihre tatsächliche Leistung werden von der Art und der Stoffmenge der Elektrodenmaterialien bestimmt. Bevor auf die stoffliche Beschaffenheit der Elektrodenmaterialien eingegangen wird, sollen zunächst einmal die physikalisch-chemischen Grundlagen beschrieben werden.

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

$$W = Q \cdot E \quad \mathbf{25}$$

Den Zusammenhang zwischen der Ladung  $Q$  und der Masse  $m$  an abgeschiedenem Material stellt das 2. Faraday'sche Gesetz her:

$$m = \frac{M}{zF} Q \quad \mathbf{26}$$

$M$  molare Masse  
 $z$  Ladungszahl  
 $F$  Faradaykonstante

Damit folgt für die elektrische Arbeit  $W$  einer Batterie:

$$W = \frac{m}{M} z \cdot F \cdot E \quad \mathbf{27}$$

Die nutzbare Energie einer chemischen Reaktion wird durch freie Enthalpie  $\Delta G$  ausgedrückt. Der Zusammenhang der freien Enthalpie und der Enthalpie  $\Delta H$  wird durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschrieben:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \mathbf{28}$$

Die Enthalpie  $\Delta H$  der Reaktion stellt dabei die theoretisch maximale Energie dar, erniedrigt um die Wärme  $T \cdot \Delta S$  die bei der Reaktion aufgenommen oder abgegeben wird. Der Zusammenhang der freien Enthalpie  $\Delta G$  zur Spannung  $E$  einer elektrochemischen Reaktion ist gegeben durch:

$$\Delta G = - z \cdot F \cdot E \quad \mathbf{29}$$

Damit folgt direkt aus Gl. 27 und Gl. 29 für die elektrische Arbeit  $W$  :

$$W = \frac{m}{M} \Delta G \quad \mathbf{30}$$

Da  $\Delta G$  eine für jede chemische Reaktion typische Größe darstellt, geht aus Gl. 30 eindeutig hervor, warum die elektrische Arbeit einer Batterie lediglich von der chemischen Beschaffenheit der Elektroden abhängt.

Die Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials einer Zelle von der chemischen Natur der Elektrodenmaterialien läßt sich wie folgt zeigen:

Die freie Enthalpie  $\Delta G$  ist gleich der Summen der chemischen Potentiale aller an der Reaktion beteiligten Komponenten  $i$ :

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i \quad \mathbf{31}$$

Mit Gl. 29 folgt aus Gl. 31:

$$E = \frac{1}{zF} \sum v_i \mu_i \quad \mathbf{32}$$

Mit der in Kapitel 3.1. gegebenen Definition für das chemische Potential,  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ , folgt aus Gl. 32 die als Nerst'sche Gleichung bekannte Relation:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \sum v_i \ln a_{ii} \quad \mathbf{33}$$

Beim Laden und Entladen einer Batterie erfolgt eine Konzentrationsänderung der Potentialbestimmenden Spezies. Dabei laufen verschiedene Arten von Umwandlungen in der Kristallstruktur ab. Grundsätzlich lassen sich diese Änderungen in zwei Klassen unterteilen: Wenn durch den Ein- bzw. Ausbau der elektroaktiven Spezies neue Phasen entstehen, die keine Ähnlichkeit mehr mit der ursprünglichen Phase besitzen, also das Kristallgitter eine komplette Umwandlung erfährt, so spricht man von Verdrängungsreaktionen. Da es oft nicht möglich ist, diesen Vorgang umzukehren, findet man diesen Reaktionstyp meist bei nicht wieder aufladbaren Primärbatterien.

Verursacht hingegen der Ein- oder Ausbau der elektroaktiven Spezies nur geringe Änderungen der kristallographischen Phase, bleibt also die ursprüngliche Phase weitgehend bis auf z. B. Änderung der Gitterkonstanten erhalten, so spricht man von topochemischen Reaktionen. Da trotz leichter Veränderung des Wirtsgitters bei geänderter Reaktionsrichtung die Positionen im Wirtsgitter wieder eingenommen werden können, sind diese Reaktionen vollständig reversibel.

Topochemische Reaktionen können noch unterteilt werden in zweidimensionale so genannte epitaktische und dreidimensionale so genannte topotaktische Reaktionen. Epitaktische Reaktionen finden z. B. bei der Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithiumionen in Schichtstrukturen wie Graphit oder hexagonales Lithiumcobaltoxid statt. Beispiele für topotaktische Reaktionen stellen elektrochemische Legierungsbildungen oder der Ein- und Ausbau von Lithiumionen in Spinellstrukturen wie  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dar.

Neben den thermodynamischen Anforderungen an die Elektroden müssen auch kinetische Aspekte berücksichtigt werden. Neben der Spannung bestimmt auch der mögliche Strom signifikant die Leistung einer Batterie. Um große Ströme durch eine Zelle leiten zu können, müssen auf der einen Seite die elektrochemisch aktiven Teilchen aus der Elektrode schnell genug an den Elektrolyten abgegeben werden und gleichzeitig auf der anderen Seite ebenso schnell von der Elektrode aufgenommen werden.

Bei zu hohen Stromdichten und langsamen Diffusionsvorgängen in den Elektroden kommt es zu einem regelrechten Ladungsstau an der Grenzfläche zwischen Elektroden und Elektrolyten. Dieser Vorgang, der seine Ursache neben schlechten Kontakten zwischen Elektrolyt und

Elektroden auch maßgeblich in der Kinetik der Elektroden hat wird allgemein als Polarisation bezeichnet.

In den Elektroden findet während des Lade- und Entladevorganges einer Batterie eine Änderung der Zusammensetzung statt. Die Kinetik dieser Vorgänge wird, namentlich bei relativ dicken Elektroden, durch chemische Diffusionsvorgänge bestimmt.

Der Zusammenhang zwischen der Konzentrationsänderung der elektrochemisch aktiven Teilchen an der Phasengrenze und der Stromdichte  $j$  wird bei gegebener Elektrodenstärke  $L$  für kurze Belastungszeiten  $t$  ( $t \ll \frac{L^2}{\tilde{D}}$ ) durch folgende Gleichung beschrieben [31]:

$$c(t) - c(t = 0) = j \cdot \frac{1}{zF} \sqrt{\frac{t}{\pi \tilde{D}}} \quad 34$$

Für längere Belastungszeiten  $t$  ( $t > \frac{L^2}{\tilde{D}}$ ) wird der Zusammenhang zwischen der Konzentrationsänderung der elektrochemisch aktiven Teilchen an der Phasengrenze und der Stromdichte  $j$  wird bei gegebener Elektrodenstärke  $L$  durch folgende Gleichung beschrieben:

$$c(t) - c(t = 0) = j \cdot \left( \frac{t}{zFL} + \frac{L}{3zF\tilde{D}} \right) \quad 35$$

Bei langen Belastungszeiten tritt somit insbesondere bei dicken Elektroden ein besonders großer Konzentrationsunterschied auf. Dadurch können an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt Anlaufschichten entstehen, die dann potentialbestimmend werden können. Um die Überkonzentration an den Grenzflächen zu vermeiden und Zellen, durch die große elektrische Ströme geleitet werden können, zu bauen, müssen die Elektrodenmaterialien einen möglichst großen chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  aufweisen. Außerdem ist die Verwendung von möglichst großflächigen, dünnen Elektroden vorteilhaft.

## 4. Experimentelle Methoden

### 4.1. Dünnschichtverfahren

Um dünne Schichten mit Schichtdicken im Bereich von einigen nm bis zu  $\mu\text{m}$  herzustellen, gibt es eine Vielzahl von Methoden. Nach ihren physikalischen und chemischen Funktionsprinzipien lassen sich Dünnschichtverfahren in verschiedene Gruppen unterteilen:

Als erste Gruppe seien hier die Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) zusammengefaßt, hierzu gehören das Sputterverfahren, aber auch die verschiedenen Aufdampfverfahren. Ferner sind dieser Gruppe das Ionenplattieren und das Laserdepositionsverfahren zuzuordnen. Diesen Methoden ist gemein, daß das Material auf physikalischem Wege in die Gasphase gebracht wird und sich die Schicht durch Kondensationsprozesse auf dem Substrat bildet.

Eine weitere Gruppe stellen die chemischen Gasphasenabscheidungen (CVD) dar, von denen an dieser Stelle die thermische CVD und die durch Plasma aktivierte CVD genannt werden sollen. Eine besondere Variante der thermischen CVD stellt die Atomic-Layer-Deposition (ALD) dar. Bei dieser Gruppe von Verfahren werden relativ leicht verdampfbare Precursormoleküle, zumeist Organometallverbindungen, in die Gasphase gebracht, wo diese dann zu der gewünschten, unter den Bedingungen der CVD nicht mehr flüchtigen, Verbindung abreagieren, welche dann auf dem Substrat kondensieren.

Eine weitere Gruppe von Dünnschichtverfahren stellen die elektrochemischen Verfahren dar. Hier seien als Beispiele die kathodische Abscheidung (Galvanisieren) und die elektrophoretische Abscheidung genannt. Diesen Methoden ist gemein, das sie auf der Wanderung von Teilchen im elektrischen Feld beruhen.

Als letzte Gruppe der Dünnschichtmethoden sollen alle weiteren chemischen Methoden zusammengefaßt werden, wie die Spraypyrolyse, die Chemical-Bath-Deposition und das Sol-Gel-Verfahren. Die Gemeinsamkeit dieser Methoden liegt darin, das die Abscheidung durch chemische Reaktionen in der flüssigen oder festen Phase stattfindet. Dieser Gruppe muß auch das ILGAR-Verfahren zugeordnet werden.

Da jede Methode ihre spezifischen Vor- und Nachteile aufweist, müssen je nach Material, das abgeschieden werden soll, Substrat und auch der gewünschten Schichtdicke, bestimmte Methoden gewählt werden. Insbesondere für industrielle, aber auch für Laborprozesse, ist es oft wichtig, die Integrierbarkeit der gewählten Methode in den Gesamtprozeß zu prüfen.

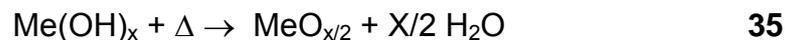
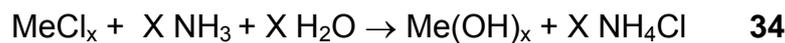
Im Rahmen dieser Arbeit gelangten das ILGAR-Verfahren sowie das HF-Magnetron-Sputterverfahren zur Anwendung.

#### 4.1.1. Das ILGAR-Verfahren

Das Ion-Layer-Gasreaction Verfahren wurde ursprünglich zur Präparation von Sulfiden wie  $\text{CuInS}_2$ , welches ein Absorbermaterial für extrem Dünne Dünnschichtsolarzellen darstellt, im Hahn-Meitner-Institut in Berlin entwickelt [32] [33]. Außerdem wurden mit dem ILGAR-Verfahren Materialien wie  $\text{ZnS}$  oder  $\text{CdS}$  als Pufferschichten für Solarzellen hergestellt [34]. Später wurde die Anwendung des Verfahrens auf Oxide wie z. B.  $\text{ZnO}$  erweitert [35] [36].

Im ersten Schritt des ILGAR-Zyklus wird auf das Substrat das Kation der gewünschten Verbindung als Metallchlorid oder Metallperchlorat aus einer Precursorlösung abgeschieden. Die Lösung kann durch Eintauchen und Herausziehen des Substrates (Dip-coating) oder durch Aufsprühen auf das Substrat auf gebracht werden. Als Lösungsmittel werden meistens polare aprotische Lösungsmittel, wie z. B. Tetrahydrofuran oder Acetonitril verwendet, um schnelle Trocknungszeiten zu erreichen und Entnetzungeffekte auf glatten Oberflächen zu vermeiden. Nachdem die Precursorlösung getrocknet ist, wird im zweiten Schritt die Schicht mit dem Reaktantgas unter erhöhter Temperatur begast. Für Sulfide wird  $\text{H}_2\text{S}$  als Reaktantgas verwendet. Für Oxide verwendet man feuchtes Ammoniakgas, das durch Durchleiten eines Stickstoffstromes durch eine 25 %ige wässrige Ammoniaklösung gewonnen wird.

Für Oxide wird folgender zweistufiger Reaktionsmechanismus angenommen:



Im letzten Schritt wird die Probe nochmals in einem Lösungsmittel gewaschen, um das Nebenprodukt der Gasreaktion, bei der Präparation von Oxiden (Gl. 34 u. 35.) Ammoniumchlorid, zu entfernen. Diese Schritte werden so oft wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. In Abb. 8 sind die einzelnen Schritte des ILGAR-Verfahrens schematisch dargestellt.

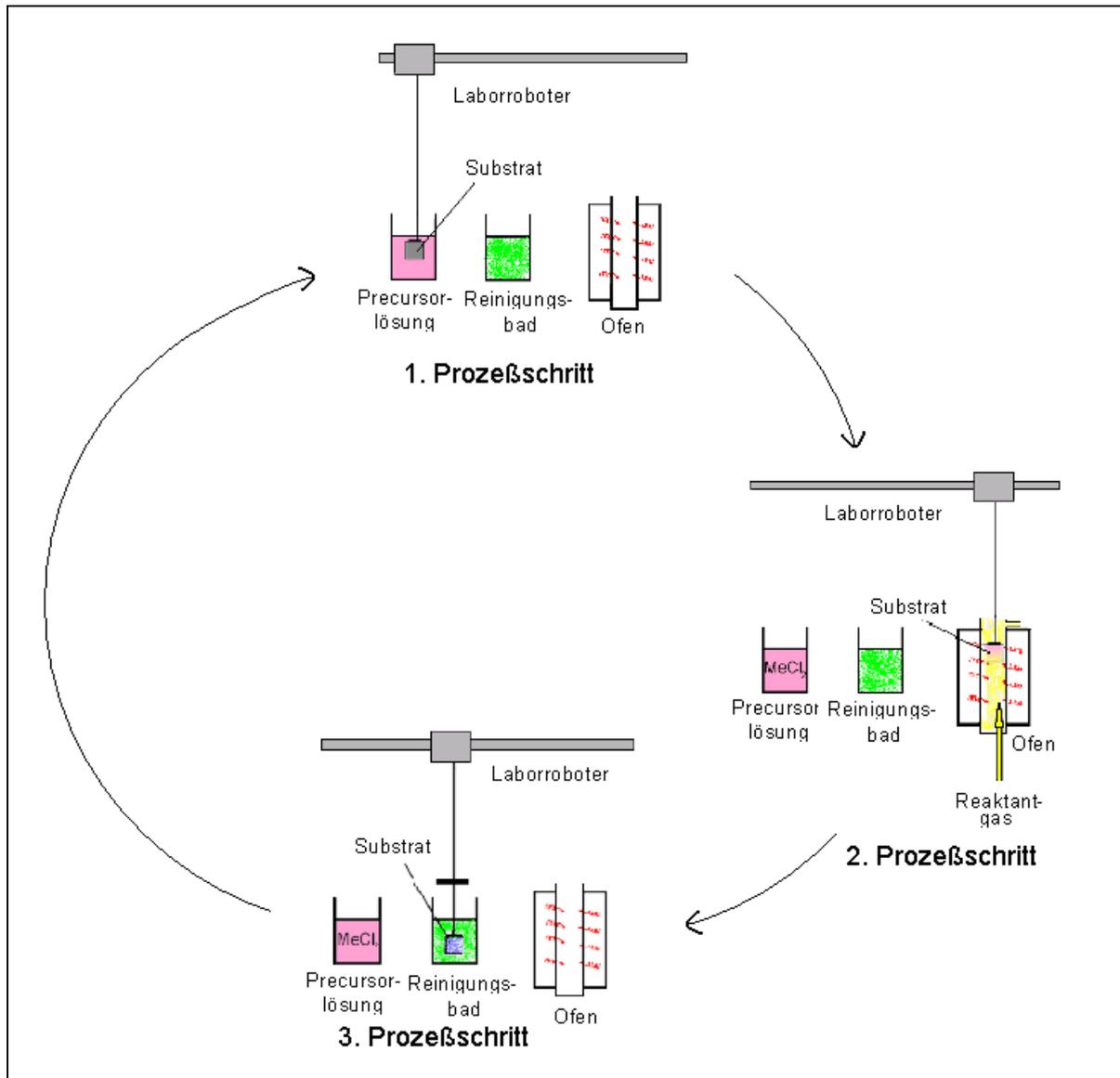


Abb. 8: Schematischer Ablauf des ILGAR-Verfahrens

Im Prinzip kann das ILGAR-Verfahren auf alle schwerlöslichen Oxide und Chalkogenide übertragen werden, Voraussetzung ist nur, daß das Endprodukt in der Precursorlösung schwer oder nahezu unlöslich ist.

Um multinäre oder dotierte Verbindungen zu erhalten, können Gemische verschiedener geeigneter Salze in der Precursorlösung eingesetzt werden.

Grundsätzlich können alle Arten und Formen von Substraten verwendet werden, auch die Beschichtung des Inneren von Poren ist möglich.

Der entscheidende Vorteil des ILGAR-Verfahrens gegenüber anderen Dünnschichtverfahren ist in dem relativ geringen apparativen Aufwand zu sehen, da z.B. keine Hochvakuumanlagen benötigt werden. Insbesondere dadurch, aber auch durch die gute Reproduzierbarkeit und die relativ hohen Aufwachsrate der Schichten können mit dem ILGAR-Verfahren Kosten gespart werden.

Zur Arbeitserleichterung und zu Gewährleistung der Reproduzierbarkeit kann das ILGAR-Verfahren automatisiert werden.

Während den Untersuchungen zu dieser Arbeit stand ein mit Servomotoren betriebener Laborroboter der Fa. ISSEL-Automation im Hahn-Meitner-Institut in Berlin zur Verfügung.

### 4.1.2. Das HF-Magnetron-Sputterverfahren

Die verschiedenen Sputterverfahren (Kathodenzerstäubung) gehören zu den gebräuchlichsten und wahrscheinlich am weitesten verbreiteten Verfahren zur Herstellung dünner Schichten.

Das einfachste Sputterverfahren stellt das Gleichstromsputtern dar, welches allerdings nur für elektronisch leitende Materialien geeignet ist. Dieses Verfahren wird oft angewendet, um elektronisch leitende Oberflächen aus Kohlenstoff oder Gold auf ansonsten nicht leitenden Präparaten für die Rasterelektronenmikroskopie zu erzeugen und so elektrische Aufladungserscheinungen durch den Elektronenstrahl weitgehend zu vermeiden.

Die Hochfrequenzsputtertechnik (HF) hingegen ist auch für isolierende Materialien geeignet.

Beim Sputtern wird durch anomale Gasentladung ein Plasma, also ein quasineutrales Gemisch aus Inertgasionen und Elektronen erzeugt. Die Ionen werden durch ein elektrisches Feld auf ein Target aus dem zu sputternden Material beschleunigt. Am Target werden durch Impulsübertragung Atome bzw. Atomcluster herausgeschlagen. Diese meist neutralen Teilchen kondensieren dann auf dem dem Target gegenüber angeordneten Substrat.

In der HF-Sputtertechnik wird die zur Erzeugung und Aufrechterhaltung des Plasmas notwendige Energie durch die kapazitive Einstrahlung eines hochfrequenten Wechselfeldes unter vermindertem Gasdruck erzeugt.

Wegen der unterschiedlichen Beweglichkeiten von Ionen und Elektronen erreichen mehr Elektronen als Ionen die Elektroden. Aufgrund der Quasineutralitätsbedingungen bildet sich an den Elektroden ein negatives Potential relativ zum Plasma aus. Ist die Frequenz des anliegenden Wechselfeldes hoch genug, so folgen dem Feld nur noch die Elektronen, nicht aber die Ionen. Diese werden von dem negativen Potential auf die Elektroden beschleunigt. Da sich der Potentialabfall ungekehrt proportional zur vierten Potenz der Elektrodenfläche verhält, werden, wenn die Fläche des Targets groß im Vergleich zu der des Substrats gewählt wird, die Ionen stärker zum Target als zu Substrat beschleunigt. Zusätzlich wird das Plasma noch durch einen ringförmigen Permanentmagneten (Magnetron) torusförmig auf das Target fokussiert.

Der geringe Potentialabfall vor dem Substrat bewirkt einen permanenten Rücksputtereffekt, so daß schlecht haftende Teilchen wieder aus der wachsenden Schicht entfernt werden. Dadurch wird ein guter Kontakt der Schicht zum Substrat erreicht.

In Verbindungen und Legierungen werden die unterschiedlichen Atome meist mit einer unterschiedlichen Geschwindigkeit abgetragen. Dadurch reichert sich die schlechter zu zerstäubende Komponente an der Oberfläche des Targets an. Werden Diffusionsprozesse innerhalb des Targets durch Kühlung weitgehend minimiert, stellt sich im Plasma nach einiger Zeit ein dynamisches Gleichgewicht ein. Deshalb ist bei der Abscheidung von multinären Systemen ein Vorsputterprozeß notwendig. Dabei wird das Substrat mit einem Shutter abgedeckt.

Bei reinen Metallen ist ein solcher Vorgang weitgehend unnötig, da sich das Gleichgewicht im Plasma mehr oder weniger sofort einstellt. Hier dient das Vorsputtern lediglich der Reinigung der Substratoberfläche.

Der grundsätzliche Aufbau einer HF-Magnetronsputteranlage ist in Abb. 9 schematisch dargestellt.

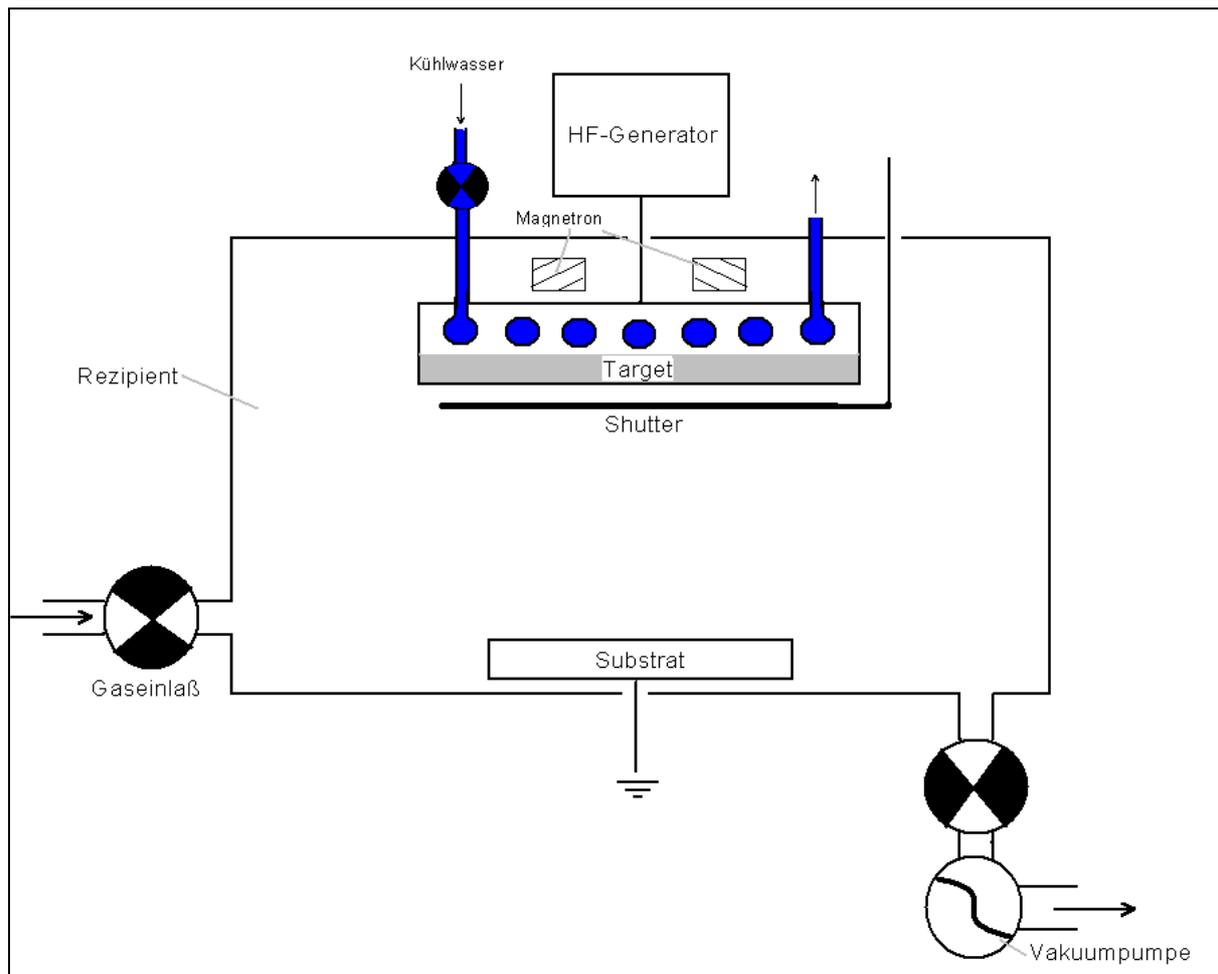


Abb. 9: Schematischer Aufbau einer HF-Magnetron-Sputteranlage mit Sputter-Down-Geometrie

Änderungen in der Stöchiometrie bis hin zur Präparation neuer Verbindungen können beim Sputterprozeß durch anteiliges Zusetzen reaktiver Gase wie Sauerstoff oder Stickstoff zum normalerweise inerten Sputtergas (Ar od. He) erreicht werden. Diese Technik ist als Reaktivsputtern bekannt. Beim Reaktivsputtern ist es oft möglich, durch Variation des Partialdrucks des Reaktivgases die höchsten Oxidationszustände von Metallen zu erhalten oder dünne Filme von sonst nur schwer zugänglichen Verbindungen wie Nitriden oder Oxinitriden zu präparieren. Beim Sputtern in reaktiver Atmosphäre werden drei Grenzfälle von Reaktionen zwischen dem Targetmaterial und dem Plasma beobachtet: Die Verbindung kann an der Oberfläche des Targets entstehen, die dann abgetragen wird, die Verbindung kann in der Gasphase entstehen oder Gasmoleküle werden auf der Oberfläche des Substrates adsorbiert und dann in die wachsende Schicht mit eingebaut. Der letzte Fall ist am meisten zu gewichtende Reaktionstyp.

Die Sputtertechnik ermöglicht die Präparation von Schichten aus sehr vielen Materialien. Die abgeschiedenen Schichten besitzen im Allgemeinen sehr gute Eigenschaften, wie eine geringe Oberflächenrauigkeit und gute Haftfestigkeit.

Für die Experimente im Rahmen dieser Arbeit stand eine HF-Magnetron-Sputteranlage vom Typ „Alcatel 450“ mit Sputter-Down-Geometrie zur Verfügung. Die Anlage weist drei planare Magnetronsputterquellen auf. Dadurch ist es möglich, nacheinander Dünnschichten

aus drei verschiedenen Materialien zu präparieren, ohne das Vakuum brechen zu müssen, um das Target auszuwechseln.

Die Einführung des Substrates in den Rezipienten erfolgt über eine direkt mit dem Rezipienten verbundene Vorkammer. Um reaktiv sputtern zu können, ist das Gaseinlaßsystem der Sputteranlage mit drei voneinander unabhängigen Flowcontrollern für Argon, Sauerstoff und Stickstoff ausgerüstet. Weitere technische Daten der Anlage können Tab. 3 entnommen werden.

Frequenz $F$ / MHz	13.56
Leistung $P_{HFmax.}$ / W	600
$\varnothing_{Target}$ / mm	76
$h_{Target}$ / mm	12
Abstand Substrat-Target $d$ / mm	40 -100
Gasfluß $j_{Gas\ max.}$ / sccm	100
Sputterdruck $p_{sp}$ / mbar	$5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$
erreichbares Vakuum $p_{min}$ / mbar	$1 \cdot 10^{-7}$
Substrattemperatur $T_{Substrat}$ / °C	19 - 600

Tab. 3: Technische Daten des HF-Magnetron-Sputtersystems "Alcatel 450"

## 4.2. Analytische Verfahren

### 4.2.1. Röntgenphotoelektronenspektrometrie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektrometrie stellt ein Mittel dar, mit dem die chemische Zusammensetzung von Oberflächen untersucht werden kann. Neben der qualitativen Analyse sind auch halbquantitative Aussagen sowie Aussagen über die chemische Umgebung der Elemente möglich.

Wird eine Substanz Röntgenstrahlung der Energie  $h\nu$  ausgesetzt, so sind zwei verschiedene Wechselwirkungen möglich: Einerseits wird Röntgenstrahlung absorbiert und anschließend mittels Röntgenfluoreszenz wieder emittiert.

Andererseits können, wenn die Röntgenstrahlung energiereich genug ist, Elektronen aus den Atomverbänden herausgeschlagen werden. Dabei kommt es zum direkten Austritt von Photoelektronen (XPS-Prozeß). Da durch Röntgenstrahlen zumeist Elektronen der unteren Schalen emittiert werden, können die entstandenen Löcher mit Elektronen aus höheren Lagen wieder aufgefüllt werden. Durch Abgabe dieser Energie können weitere, sogenannte Auger-Elektronen aus dem Atomverband emittiert werden (Abb. 10).

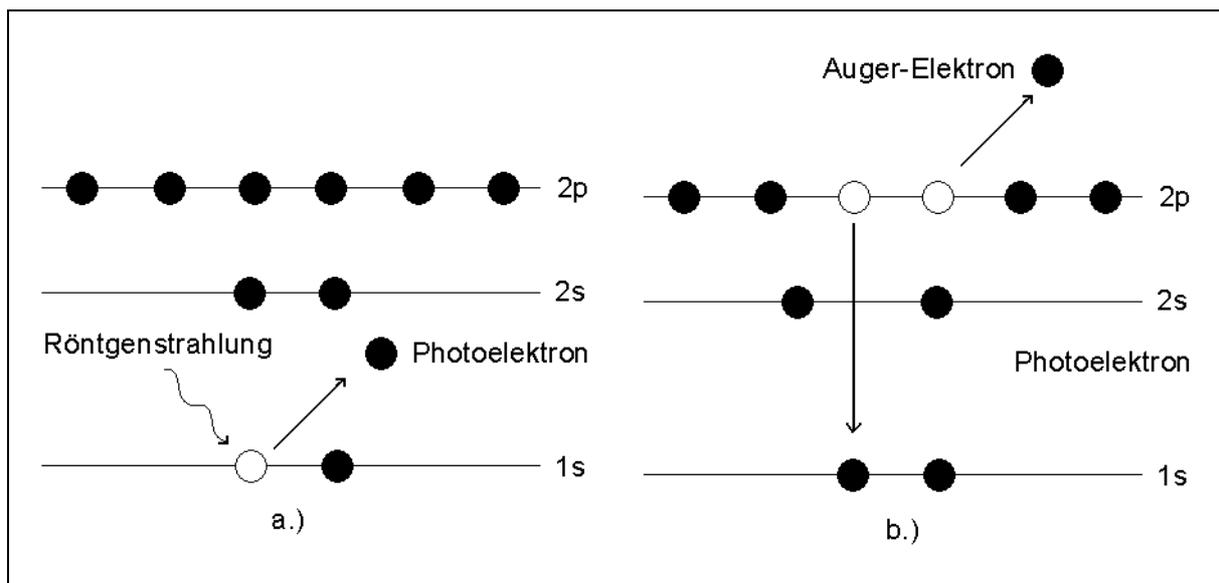


Abb. 10: a.) XPS-Prozeß, b.) Relaxation durch Erzeugung eines Auger-Elektrons

Die Energiebilanz des XPS-Prozesses kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$h\nu = E_B + e\phi + E_{kin} \quad 36$$

$E_B$  Bindungsenergie des Elektrons

$E_{kin}$  kinetische Energie des Elektrons

$e\phi$  Austrittsarbeit

Aus der Grundgleichung der Photoelektronenspektrometrie (Gl. 36) geht folgendes hervor: Ein mit der Bindungsenergie  $E_B$  gebundenes Elektron, welches durch die Energie  $h\nu$  angeregt wurde, besitzt nach Überwindung der Austrittsarbeit  $e\phi$  die kinetische Energie  $E_{kin}$ . Dieser Vorgang ist in Abb. 11 als Energiediagramm dargestellt.

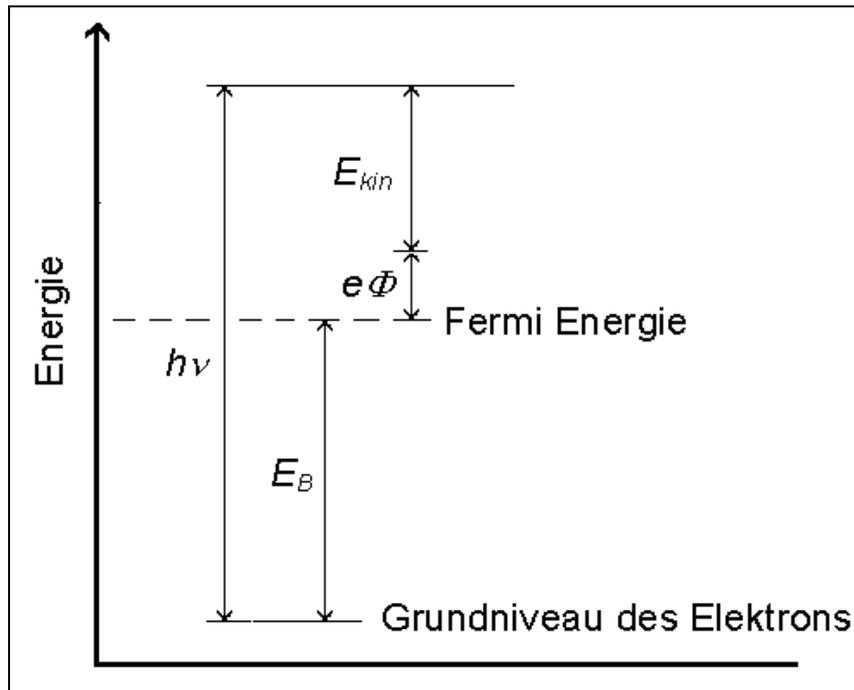


Abb. 11: Energiediagramm des XPS-Prozesses

Die Bindungsenergie der Elektronen hängt zu einem von der chemischen Natur des Atoms, aus dessen Elektronenhülle sie herausgeschlagen werden, zum anderen aber auch von dessen chemischer Umgebung ab. Bei Verbindungen von Elementen unterschiedlicher Elektronegativität, sind die Bindungselektronen mehr zum elektronegativeren Bindungspartner verschoben. Dies führt am weniger elektronegativen Bindungspartner zu einer Erhöhung der effektiven Kernladung, so daß sich die Rumpfelektronen in einem stärkeren Coulombfeld aufhalten und entsprechend höhere Bindungsenergien aufweisen. Diese Elektronen verlassen die Probenoberfläche mit entsprechend geringerer kinetischer Energie.

Obwohl Röntgenstrahlung selbst ohne weiteres mehrere  $\mu\text{m}$  oder sogar tiefer in Materialien eindringen kann, stellt XPS ein Verfahren zur Oberflächenanalyse dar. Das hängt im Wesentlichen mit der Ausdringtiefe der Photoelektronen zusammen. Diese ist für mehrere Materialien bestimmt worden. Die Ausdringtiefe der Photoelektronen ist direkt proportional zu deren mittlerer freier Weglänge. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen  $\lambda_m$  ist von deren kinetischer Energie abhängig. Diese Abhängigkeit wird durch folgende empirische Gleichungen beschrieben, wobei die erste Gleichung (Gl. 37) für Elemente gilt, wohingegen die zweite (Gl. 38) auf Untersuchungen an verschiedenen anorganischen Substanzen beruht.

$$\lambda_m = \frac{538}{E_{kin}^2} + 0.41\sqrt{aE_{kin}} \quad \mathbf{37}$$

$$\lambda_m = \frac{2170}{E_{kin}^2} + 0.72\sqrt{aE_{kin}} \quad \mathbf{38}$$

$a$  Schichtdicke in nm

Für die Röntgenphotoelektronenspektrometrie werden üblicherweise monochromatische Röntgenstrahlen verwendet, die von Quellen mit Aluminium- oder Magnesiumanoden emittiert werden ( $\text{Al } K_{\alpha}$ :  $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ,  $\text{Mg } K_{\alpha}$ :  $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ ). Das Spektrum wird dann aufgenommen durch energiedispersive Messung der Intensität von der Probe ausgesendeten Elektronen.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden die Anlagen der CISSY-Gruppe des Hahn-Meitner-Instituts in Berlin genutzt.

### 4.2.2. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie stellt ein Mittel dar, die Kristallinität von Materialien zu untersuchen. Röntgendiffraktometrische Messungen können sowohl an Einkristallen, wie auch an Pulvern oder dünnen Schichten durchgeführt werden. Je nach Meßgenauigkeit können die Diffraktogramme als Fingerprint zum Vergleich mit Daten aus Datenbanken oder auch zur Strukturaufklärung oder Strukturverfeinerung verwendet werden.

Die Methode beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter. Kristalline Festkörper bestehen aus einer regelmäßigen Anordnung von Atomen, Ionen oder Molekülen, deren Kerne in der Größenordnung von 100 pm voneinander entfernt sind. Um Strahlung zu beugen, benötigt man ein Gitter mit Abständen, die in der gleichen Größenordnung liegen wie die Wellenlänge der Strahlung. Aufgrund der periodischen Anordnung ihrer Bauelemente können Kristalle als dreidimensionale Beugungsgitter für Strahlung mit geeigneter Wellenlänge dienen. Der Vorgang der Beugung von Röntgenstrahlen an einer Netzebenenchar  $hkl$  in einem Kristall ist in Abb. 12 schematisch dargestellt.

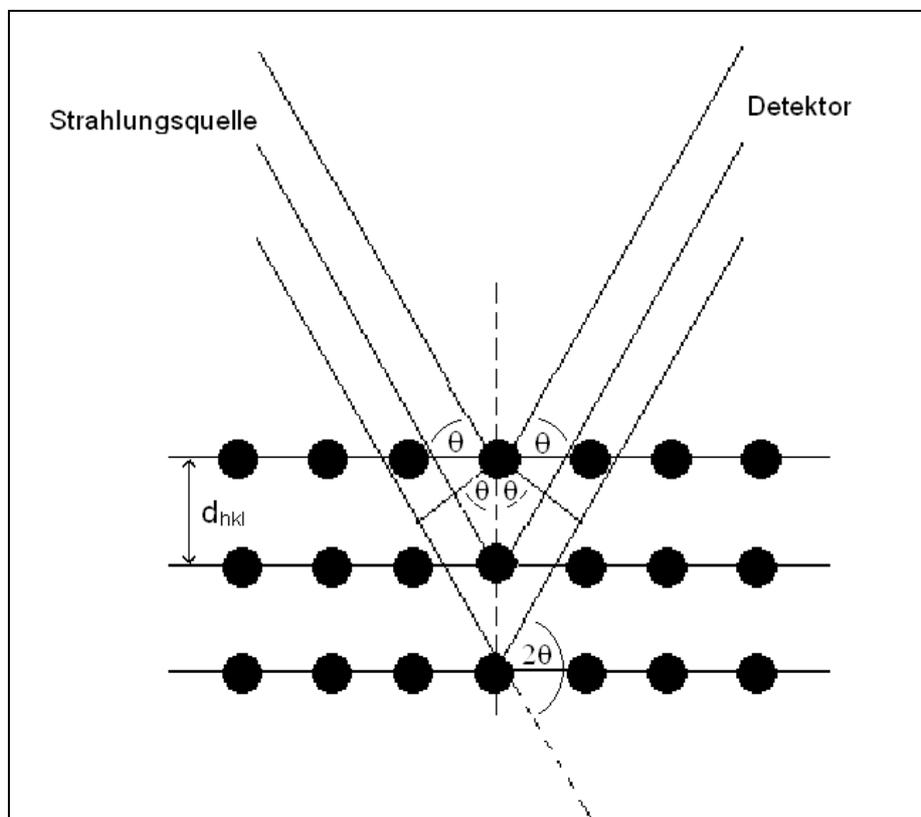


Abb. 12: Bragg-Reflexion an einer Netzebenenchar  $hkl$  im Kristallgitter

Die schwarzen Punkte in Abb. 12 repräsentieren ein Kristallgitter. Die Geraden zwischen den Punkten stellen eine Netzebenenschar mit den Miller'schen Indizes  $hkl$  und dem Abstand  $d_{hkl}$  dar. Ein paralleles Bündel Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge  $\lambda$  fällt unter dem Einfallswinkel  $\theta$  auf die Netzebenenschar und wird am Kristallgitter gebeugt. Damit die austretenden Strahlen mit hinreichender Intensität detektiert werden können, müssen sie sich gegenseitig verstärken. Das geschieht dann, wenn sie in gleicher Phase schwingen. Damit diese konstruktive Interferenz eintritt, muß die Weglängendifferenz  $\Delta$  der interferierenden Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge sein. Aus dem allgemeinen Strahlensatz folgt für die Weglängendifferenz  $\Delta$ :

$$\Delta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \mathbf{39}$$

Damit folgt:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \mathbf{40}$$

Gl. 39 ist die Bragg'sche Gleichung. Sie stellt die Beziehung zwischen dem Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  und der Wellenlänge  $\lambda$  über den Sinus des Winkels  $\theta$  her und kann damit als Grundgleichung der Röntgendiffraktometrie angesehen werden.

Aus der winkelabhängigen Messung der Intensität der Reflexe bei bekannter Wellenlänge können die Abstände der Netzebenen bestimmt werden.

Durch bestimmte Muster von Auslöschung und Verstärkung bestimmter Reflexe kann der Kristalltyp bestimmt werden. Da die Wechselwirkung der Röntgenstrahlen mit der Elektronenhülle der Atome oder Ionen stattfindet, streuen Atome mit höherer Ordnungszahl stärker als solche mit niedriger. Das Streuvermögen eines Atoms wird durch seinen Streufaktor  $f_0$  zu Ausdruck gebracht. Mit der Kenntnis der Streufaktoren wird es möglich, vollständige Strukturaufklärungen vornehmen zu können.

Die Größe der Kristallite in polykristallinen Proben kann aus der Halbwertsbreite der Reflexe bestimmt werden.

Zur Untersuchung der Röntgenbeugung an Einkristallen wird meistens das Drehkristall-Verfahren angewendet. Ein Einkristall wird in einem monochromatischen Röntgenstrahl um eine feste Achse gedreht. Für bestimmte Drehwinkel ist die Bragg'sche Bedingung erfüllt, was zu meßbaren Reflexen führt.

Pulverproben werden üblicher Weise mit dem  $\theta - \theta$ -Verfahren untersucht. Dabei werden, bei feststehender Probe sowohl die Röntgenquelle als auch der Detektor um den Winkel  $\theta$  gegenüber der Probe verfahren.

Für die Untersuchung von dünnen Schichten und Oberflächen verwendet man das Grazing-Incidence-Verfahren (Streifender Einfall). Dabei wird bei feststehender Probe monochromatische Röntgenstrahlung in einem möglichst flachen Winkel  $\omega$  auf die Probe eingestrahlt und nur der Detektor wird im Winkel  $2\theta$  relativ zur Probe verfahren. Je flacher der Einfallswinkel  $\omega$  relativ zur Oberfläche der Probe gewählt wird, desto geringer ist die Eindringtiefe der Strahlung und somit die Informationstiefe.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein universell einsetzbares Diffraktometer vom Typ „Seifert XRD 3003“ sowohl im  $\theta - \theta$ -Modus als auch im Grazing-Incidence-Modus verwendet. Für alle Messungen wurde Kupfer  $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) verwendet. Zum Vergleich der Diffraktogramme stand die JCDS-Datenbank zur Verfügung.

### 4.3. Verfahren zur elektrochemischen Charakterisierung

#### 4.3.1. Wechselstrom-Impedanzanalyse

Die elektrochemische Impedanzanalyse ermöglicht Informationen über die Leitfähigkeit von elektrochemischen Systemen zu erhalten. Darüber hinaus ist es möglich Rückschlüsse auf den Leitungsmechanismus von Elektrolyten, Elektrodenkinetik sowie das Verhalten von Grenzflächen zu ziehen.

Die Wechselstromimpedanzanalyse beruht auf der Messung des komplexen Wechselstromwiderstandes als Funktion der Frequenz. An die Probe wird dazu ein sinusförmiges Spannungssignal von bekannter Frequenz angelegt und die resultierende Stromantwort gemessen. Bei kleiner Amplitude verhält sich das System linear, so daß für das Impedanzverhalten Ersatzschaltbilder gefunden werden können.

Wird eine Wechselspannung  $U(t)$  mit der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Amplitude  $U_0$  an einen idealen Ohm'schen Widerstand  $R$  angelegt, so resultiert ein Wechselstrom  $I(t)$  mit der gleichen Kreisfrequenz  $\omega$  und der Amplitude  $I_0$ , welcher exakt in Phase mit der angelegten Spannung läuft.

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t) \quad \mathbf{41}$$

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t) \quad \mathbf{42}$$

Die Stromantwort eines idealen Ohm'schen Widerstandes verhält sich frequenzunabhängig, es gilt das Ohm'sche Gesetz:

$$I = \frac{U}{R} \quad \mathbf{43}$$

Im Falle eines Kondensators hingegen verhält sich die Stromantwort auf eine Wechselspannung frequenzabhängig. Der Antwortstrom zeigt zwar auch ein sinusförmiges Zeitverhalten, ist um den Phasenwinkel  $\phi$  verschoben.

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \phi) \quad \mathbf{44}$$

Analog zum Ohm'schen Gesetz kann ein Wechselstrom über einen Kondensator abhängig von der angelegten Wechselspannung ausgedrückt werden:

$$I = i\omega \cdot C \cdot U \quad \mathbf{45}$$

$$i = \sqrt{-1}$$

$C$  Kapazität

Der komplexe Proportionalitätsfaktor zwischen einer Wechselspannung und dem Antwortstrom wird als Impedanz  $Z$  bezeichnet. Die Impedanz beinhaltet einen realen Teil  $Z'$  und einen imaginären Anteil  $Z''$ .

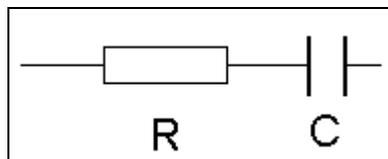
$$Z = Z' + iZ'' \quad \mathbf{46}$$

Der Kehrwert der Impedanz wird als Admittanz  $A$  bezeichnet. Für die Admittanz  $A$  gilt:

$$A = \frac{1}{Z} = A' + iA'' \quad 47$$

Die Frequenzabhängigen Verläufe der Impedanz werden in der Elektrochemie durch Auftragung des Imaginärteiles über dem Realteil der Impedanz in der Gauß'schen Zahlenebene als sog. Nyquist-Diagramme dargestellt. Diese Diagramme können mit Hilfe verschiedener Ersatzschaltbilder aus der Kombination von Widerständen und Kondensatoren ausgewertet werden.

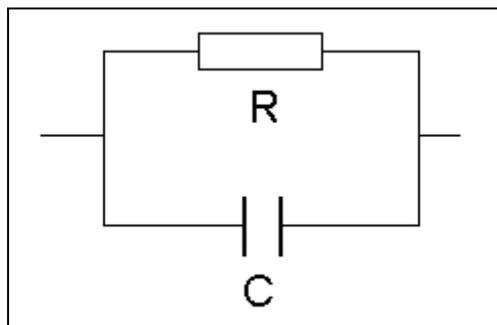
Für die Impedanz über eine Serienschaltung aus einem Ohm'schen Widerstand  $R$  und einem Kondensator  $C$  (Schaltb. 1) ergibt sich (Gl. 48):



Schaltb. 1: Serienschaltung eines Kondensators und eines Ohm'schen Widerstandes

$$Z = R + \frac{1}{i\omega C} \quad 48$$

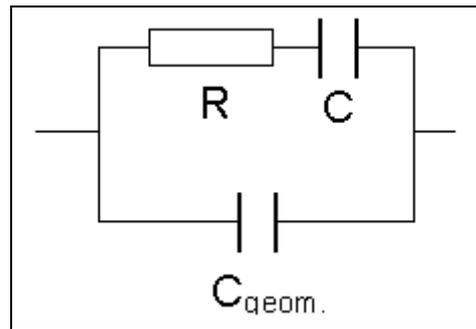
Im Falle der Parallelschaltung eines Ohm'schen Widerstandes  $R$  und eines Kondensators  $C$  (Schaltb. 2) wird, da parallel geschaltete Widerstände über ihren Kehrwert addiert werden, die Impedanz  $Z$  nach folgender Gleichung berechnet (Gl. 49):



Schaltb. 2: Parallelschaltung eines Kondensators und eines Ohm'schen Widerstandes

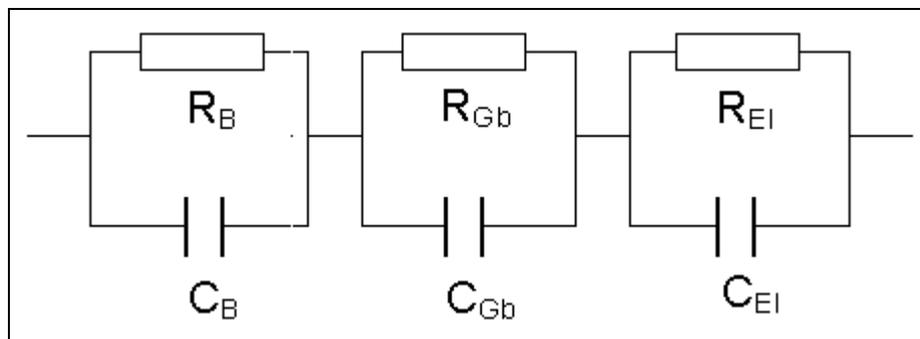
$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad 49$$

Anhand dieser beiden Beispiele (Schaltb. 1 u. 2) ist es möglich die Impedanz beliebiger Kombinationen von Widerständen und Kondensatoren zu berechnen. Ein häufig in der Elektrochemie verwendetes Ersatzschaltbild stellt der Debye-Kreis (Schaltb. 3) dar.



Schaltb. 3: Debye-Kreis

Der Debye-Kreis kann beispielsweise als Ersatzschaltbild einer Tablette aus einer ionenleitenden Keramik zwischen zwei Metallenen Ableitelektroden dienen. Eine nützliche Erweiterung des Debye-Kreises stellt das Beuerle-Ersatzschaltbild (Schaltb. 4) dar.



Schaltb. 4: Beuerle-Ersatzschaltbild

Das Beuerle-Ersatzschaltbild wurde anhand des Impedanzverhaltens von polykristallinem mit Yttrium dotiertem Zirkondioxid entwickelt und kann auf viele keramische Leiter übertragen werden. Dabei wurde auf folgende Beiträge zur Impedanz Rücksicht genommen: Zunächst stellt der Übergang zwischen den Ableitelektroden und der Probe eine Parallelschaltung aus einem Widerstandsbeitrag  $R_{EI}$  und einem kapazitiven Beitrag  $C_{EI}$  dar. Die Korngrenzen in einer polykristallinen Probe stellen ebenfalls wieder einen Beitrag zur Impedanz, der in einen kapazitiven Anteil  $C_{Gb}$  und einen Ohm'schen Anteil  $R_{Gb}$  zerlegt werden kann. Den dritten Beitrag zu Impedanz liefert das Korninnere der Probe mit dem Ohm'schen Anteil  $R_B$  und der Kapazität  $C_B$ .

In Abb. 13 sind die Nyquist-Diagramme für verschiedene Kombinationen aus Widerständen und Kondensatoren schematisch dargestellt.

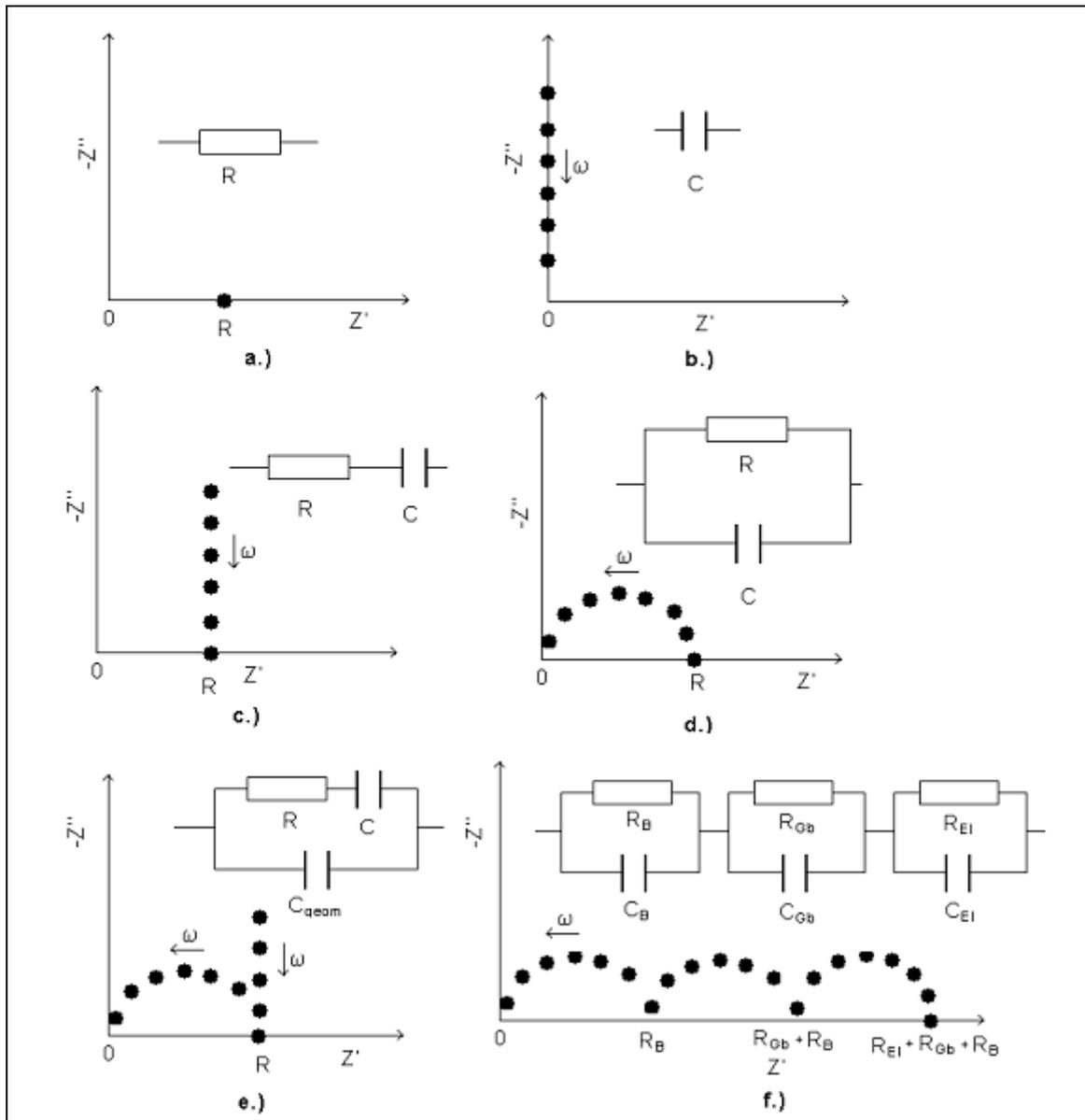


Abb. 13: Nyquist-Diagramme

a.) Ohm'scher Widerstand

b.) Idealer Kondensator

Serienschaltung eines Kondensators  
c.) und eines Ohm'schen Widerstandes

Parallelschaltung eines Kondensators

d.) und eines Ohm'schen Widerstandes

e.) Debye-Kreis

f.) Beuerle-Ersatzschaltbild

Für die Impedanzanalyse an elektrochemischen Zellen, die aus einem ionenleitenden Festkörperelektrolyten und zwei Ableitelektroden bestehen, kann man zwei grundlegende physikalische Modelle betrachten: Einerseits können die Elektroden ionenblockierend sein oder die Elektroden können nicht ionenblockierend sein.

Wenn beide Elektroden ionenblockierend sind, findet keine Entladung oder Reaktion an der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche statt. Da die Ionen auch nicht durch die Grenzfläche in die Ableitelektroden eindiffundieren können, kommt es zu einer Akkumulation von Ladung an

der Grenzfläche. Somit verhält sich die Grenzfläche wie ein Kondensator. Diese sog. Doppelschichtkapazität  $C$  ist in Reihe mit dem Elektrolytwiderstand  $R$  geschaltet. Diesem ist noch zusätzlich eine weitere Kapazität parallel  $C_{geom}$  geschaltet, deren Größe von der Geometrie der Probe und von der Dielektrizitätszahl des Elektrolyten abhängt. Diese Situation wird mit dem Debye-Kreis (Schaltb. 3, Abb. 13 e.) als Ersatzschaltbild beschrieben. In vielen polykristallinen Materialien muß zusätzlich noch berücksichtigt werden, daß an den Korngrenzen wieder eine ähnliche Situation beobachtet werden kann, wie an den Grenzflächen zwischen Elektrolyt und Elektroden. In diesem Falle muß ein Korngrenzenwiderstand  $R_{Gb}$  dem eine Kapazität  $C_{Gb}$  parallel geschaltet ist berücksichtigt werden. Bedingt durch die große Grenzfläche zwischen den Körnern und dem geringen Abstand der Körner untereinander, ist die Korngrenzenkapazität meist wesentlich größer als die Kapazität der Körner selbst. Diese Situation wird im Ersatzschaltbild nach Beuerle (Schaltb. 4, Abb.13 f.) berücksichtigt.

In realen Systemen müssen oft noch weitere Faktoren, wie z. B. schlechte Kontakte bedingt durch unterschiedliche thermische Ausdehnung von Elektrode und Elektrolyt oder rauhe Oberflächen in die Betrachtung mit einbezogen werden. Auch findet man in den meisten Fällen keine ideal ionenblockierenden Elektroden vor, sondern das Modell der ionenblockierenden Elektrode stellt vielmehr einen Grenzfall dar.

In diesen Fällen zeigt sich bei der Suche nach Ersatzschaltbildern für gemessene Nyquist-Diagramme oft eine bessere Übereinstimmung, wenn anstelle von Kondensatoren teilweise Konstantphasenelemente  $CPE$  verwendet werden. Konstantphasenelemente zeigen im Nyquist-Diagramm Ursprungsgeraden, die einen charakteristischen Phasenwinkel  $\alpha$  mit der Realachse einschließen.

Ein idealer Kondensator kann als ein Konstantphasenelement mit dem Phasenwinkel von  $\alpha = -90^\circ$  betrachtet werden.

Ein weiterer Spezialfall eines Konstantphasenelements tritt bei nicht ionenblockierenden Elektroden in Form der Warburg-Impedanz mit dem Phasenwinkel von  $\alpha = -45^\circ$  auf. Ein Phasenwinkel von  $\alpha = -45^\circ$  wird dann beobachtet, wenn an der Grenzfläche von Elektrode zu Elektrolyt Ladungstransportprozesse auftreten, die dem zweiten Fick'schen Gesetz unterliegen, also ein internes elektrisches Feld vernachlässigt werden kann. Diese Situation liegt dann vor, wenn Ionen an den Grenzflächen entladen werden und als neutrale Spezies in die Elektroden diffundieren. Die Warburg-Impedanz  $Z_w$  hat die komplexe Form:

$$Z_w = \frac{K_1}{\sqrt{\omega}} - i \frac{K_2}{\sqrt{\omega}} \quad 50$$

Im Falle der Warburg-Impedanz mit  $\alpha = -45^\circ$  gilt:

$$K_1 = K_2 = K$$

Für die Konstante  $K$  gilt [37]:

$$K = \frac{V_M \cdot \left( \frac{\partial E}{\partial y} \right)}{zFA\sqrt{\tilde{D}}} \quad 51$$

$V_M$  Molares Volumen

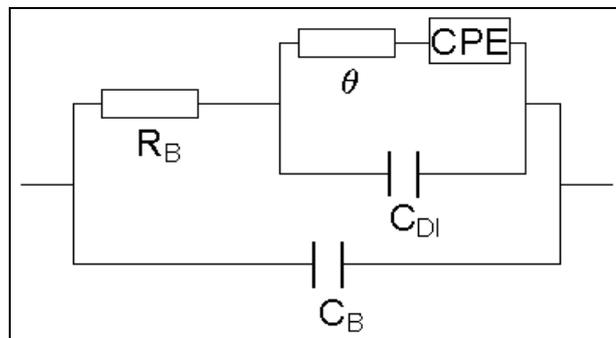
$\left( \frac{\partial E}{\partial y} \right)$  Steigung der coulometrischen Titrationskurve

$A$  Elektrodenfläche

$\tilde{D}$  Chemischer Diffusionskoeffizient

Damit läßt sich aus der Warburg-Impedanz der Wert des chemischen Diffusionskoeffizienten bei Kenntnis der Steigung der Coulometrischen Titrationskurve durch Auftragung der Real- und Imaginärteile gegen die Kreisfrequenz  $\omega$  bestimmen.

Bei der Betrachtung nicht ionenblockierender Elektroden müssen Reaktionen an der Grenzfläche wie Ladungsdurchtritt und Diffusionsprozesse bei der Erstellung von Ersatzschaltbildern berücksichtigt werden. Ein für diesen Fall suffizientes Ersatzschaltbild ist mit dem Randles-Kreis (Schaltb. 5) gegeben.



Schaltb. 5: Randles-Kreis

Im Randles-Kreis ist der Doppelschichtkapazität  $C_{DL}$  der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt der Durchtrittswiderstand  $\theta$  parallel geschaltet. Mit diesem ist zur Berücksichtigung der Diffusion der elektroaktiven Spezies in die Elektroden noch ein Konstantphasenelement in Reihe geschaltet. Das aus diesem Ersatzschaltbild resultierende Nyquist-Diagramm ist in Abb. 14 schematisch dargestellt.

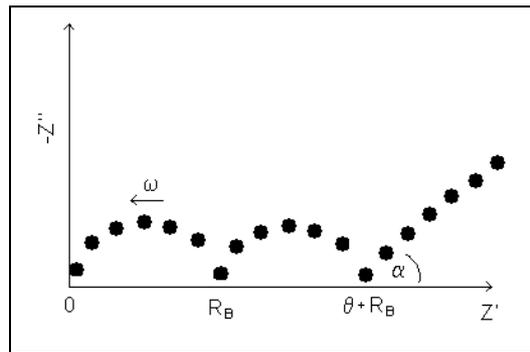


Abb. 14: Nyquist-Diagramm zum Randles-Kreis (Schaltb. 5)

Für Impedanzmessungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein „HP 4192A Impedance Analyzer“ verwendet. Die Messungen wurden im Frequenzbereich von 5 Hz – 13 MHz durchgeführt. Messungen an Tabletten wurden in einer „Kieler Zelle“ (Abb. 15) durchgeführt. Die Kieler Zelle bietet die Möglichkeit, Messungen in einer Schutzgasatmosphäre und bei erhöhter Temperatur durchführen zu können.

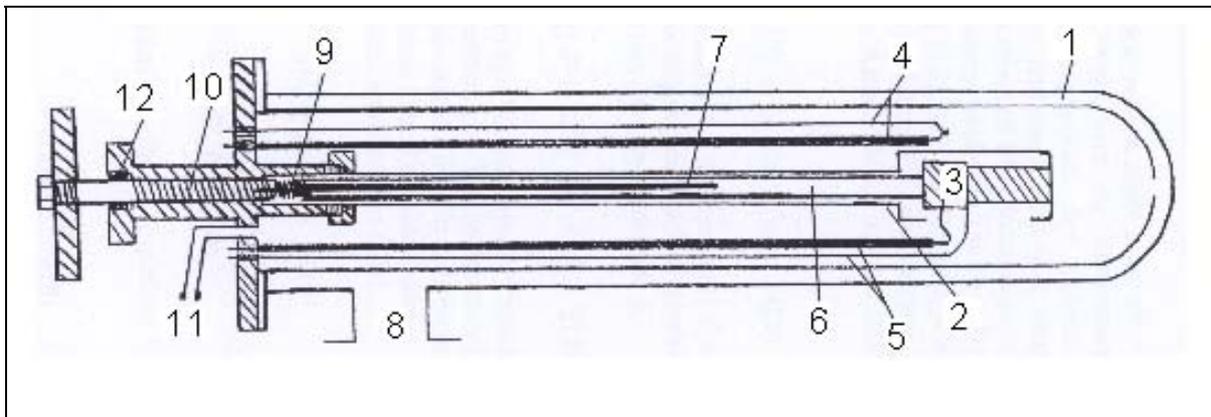


Abb. 15: Kieler Zelle

1 doppelwandiger Quarzglas Kolben, 2 Quarzflöte, 3 Probe,  
 4 Thermoelement (z. T. isoliert mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr), 5 Pt-Zuleitungen (z. T. isoliert mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr), 6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr, 7 Führungsstab, 8 Gasauflaß, 9 Spannfeder, 10 Spindel, 11 Gaseinlaß, 12 Dichtung

### 4.3.2. Galvanostatische Meßmethode

Bei der galvanostatischen Meßmethode wird ein konstanter Strom an eine galvanische Zelle angelegt und die Zellspannung als Funktion der Zeit gemessen. Die galvanostatische Meßmethode stellt ein Mittel Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens von galvanischen Zellen, insbesondere Batterien dar.

Ein konstanter Strom durch eine galvanische Zelle impliziert einen konstanten Fluß der elektrochemisch aktiven Spezies durch den Elektrolyten. Dabei werden, je nach Stromrichtung, elektroaktive Teilchen aus der Arbeitselektrode entweder extrahiert oder an der Arbeitselektrode abgeschieden. Die dabei durch den Elektrolyten transportierte Stoffmenge  $n$  ist nach dem ersten Faraday'schen Gesetz direkt proportional der transportierten Ladung  $Q$ :

$$Q = z \cdot n \cdot F \quad \mathbf{52}$$

$z$  Ladungszahl  
 $F$  Faradaykonstante

Die Ladung  $Q$  ist durch das Integral des Stromes  $I$  über die Zeit  $t$  gegeben:

$$Q = \int_0^t I \, dt \quad \mathbf{53}$$

Da im Falle der galvanostatischen Meßmethode der Strom  $I$  eine Konstante ist, geht Gl. 53 über in

$$Q = I \cdot t \quad \mathbf{54}$$

Durch die veränderte Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies an und in den Elektroden kommt es während der Messung gemäß der Nerst'schen Gleichung zu einem variablen Spannungsverlauf, der in seiner Form abhängig ist von der Zahl der Beteiligten Phasen.

Mit Hilfe der galvanostatischen Messung sind somit Aussagen über die Zahl der beteiligten Phasen so wie Aussagen über chemische Vorgänge in einer galvanischen Zelle möglich. Die Methode ermöglicht allerdings keinen Zugang zu thermodynamischen Daten. Solche Aussagen sind nur im stromlosen und relaxierten Zustand der Zelle möglich.

Für die Messungen an verschiedenen Zellen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein rechnergesteuerter Potentiostat/Galvanostat vom Typ „PG 1.0“ der Fa. „Ionic Systems“ verwendet.

## 5. Materialien

Für die Entwicklung von Lithiumfestkörperbatterien ist die Auswahl der Materialien von ebensolcher Bedeutung, wie die Präparation der selben. Insbesondere stellt die Präparation vieler Materialien, besonders die von multinären Oxiden, als dünne Schichten oft eine große Herausforderung dar. Ferner muß berücksichtigt werden, daß eine Lithiumfestkörperbatterie einen Materialverbund darstellt in dem die Materialien so ausgewählt werden müssen, daß sie sich auf lange Zeit gegeneinander chemisch, elektrochemisch und physikalisch inert verhalten. In diesem Kapitel sollen die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten und verwendeten Materialien vorgestellt werden.

### 5.1. Elektrodenmaterialien

#### 5.1.1. Lithiumcobaltoxid $\text{LiCoO}_2$

$\text{LiCoO}_2$  wurde als erstes Material überhaupt für kommerzielle Lithiumbatterien verwendet [38]. Metalloxide mit der allgemeinen Formel  $\text{LiMeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{V}$ ) kristallisieren in einer der Natriumchloridstruktur eng verwandten Schichtstruktur. Dabei besetzen die  $\text{Li}^+$ -Ionen und die  $\text{Me}^{3+}$ -Ionen alternierend die Oktaederlücken auf den (111)-Ebenen der Natriumchloridstruktur zwischen den kubisch dicht gepackten Oxidionen. Dadurch entstehen Schichten aus  $\text{MeO}_2$ , zwischen denen die Lithiumionen eingelagert werden können. In solchen Schichtstrukturen kann Lithium, ähnlich wie in der Graphitstruktur, aus und wieder eingebaut werden, ohne daß drastische Änderung des Wirtsgitters dabei auftreten. Unter den Metalloxiden mit Schichtstruktur wurde das Lithiumcobaltoxid besonders umfangreich untersucht, da die mit der Deinterkalation der Lithiumionen verbundene Oxidation von  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{4+}$  bei hohen Spannungen von bis zu 4.5 V gegenüber Lithium stattfindet [39].

Lithiumcobaltoxid kristallisiert in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  mit den Gitterkonstanten  $a = 2.816\text{\AA}$  und  $c = 14.080\text{\AA}$  [40] [41] [42]. Die Struktur von Lithiumcobaltoxid ist in Abb. 16 dargestellt. Die Orientierung der Metallionen auf den (111)-Ebenen führt zu einer hexagonalen Verzerrung der ursprünglich kubischen Elementarzelle der Natriumchloridstruktur.

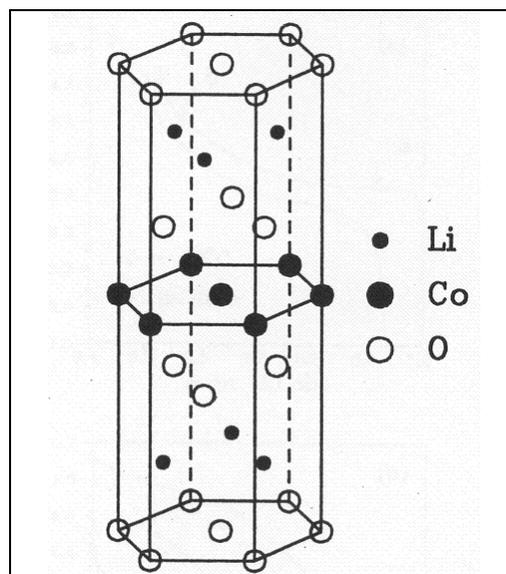


Abb. 16: Struktur von Lithiumcobaltoxid [39]

Bei der vollständigen Deinterkalation von Lithium zeigen sich beim Lithiumcobaltoxid insgesamt drei Phasenumwandlungen, von denen die erste im Bereich von  $0.5 < x < 1$  in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  bei einer Spannung von 3.8 V stattfindet. Diese Phasenumwandlung stellt lediglich eine Veränderung des c-Parameters des Gitters dar und ist dementsprechend vollständig reversibel. Die anderen beiden Umwandlungen finden über deutlich kleinere Stöchiometriebereiche statt und erscheinen in der Ladekurve deutlich weniger ausgeprägt bei Spannungen von 4.07 V bzw. 4.17 V [40] [42]. Bei diesen Phasenumwandlungen erfolgt eine Umverteilung der Lithiumionen im Gitter, welche letztlich zu einer Symmetrierniedrigung der hexagonalen Elementarzelle zu einem monoklinen System führt. Diese Phasenumwandlungen sind nur bedingt reversibel. Lithiumcobaltoxid zeigt hohe Zyklisierbarkeit im Bereich von  $0.5 < x < 1$  in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  mit spezifischen Kapazitäten von bis zu 137 mAh / g [2].

### 5.1.2. Lithiummanganspinelle $\text{Li}_2\text{Me}_x\text{Mn}_{4-x}\text{O}_8$

Auf der Suche nach Materialien für Lithiumbatterien mit höheren Zellspannungen und damit größeren Energiedichten, werden seit einigen Jahren Materialien, die sich von Lithiummanganoxiden mit der Stöchiometrie  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  herleiten, untersucht [43] [44].

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  selbst zeigt allerdings weder eine deutlich höhere Zellspannung, noch eine höhere Kapazität als Lithiumcobaltoxid. Daher wurden viele Experimente unternommen, einen Teil der Mn-Ionen gegen passende Substituenten Me (Me = Co, Ni, Fe, Cr oder Cu) auszutauschen [45 – 55]. Einen weiteren Ansatz die Eigenschaften von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  als Kathode zu verbessern, stellt die Dotierung mit Yttrium und die damit verbundene Aufweitung des Kristallgitters dar [56].

Viele d-Metalloxide und einige verwandte Gemischtmetallverbindungen mit der allgemeinen Stöchiometrie  $\text{AB}_2\text{O}_4$  kristallisieren in der relativ komplizierten Spinellstruktur.

Die Spinellstruktur besteht aus einer kubisch flächenzentrierten Anordnung von Oxidionen, in der sich die A-Ionen auf einem Achtel der tetraedrischen Lücken aufhalten, während die B-Ionen die Hälfte der oktaedrischen Lücken besetzen (Abb. 17).

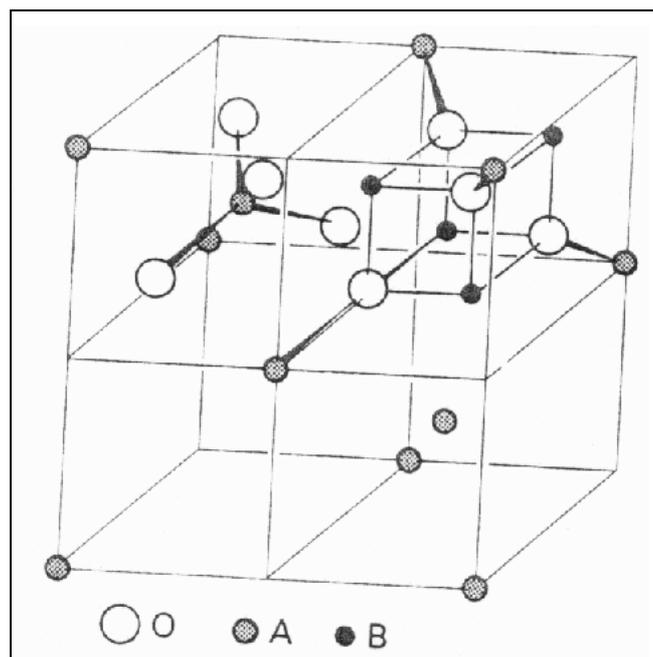


Abb. 17: Spinellstruktur [56]

Im  $\text{Li}_2\text{MeMn}_{4-x}\text{O}_8$  besetzen die Lithiumionen die Tetraederlücken, während sich die oktaedrisch koordinierten Plätze von den Me bzw. Mn-Ionen eingenommen werden. Me bzw. Mn zeigen formal eine Oxidationsstufe von + 3.5.

Die reversible Deinterkalation von  $\text{Li}^+$  in Lithiummanganspinellen erfolgt bei einer Spannung von ca. 4 V. Diese Spannung entspricht der Energie, die zur Oxidation von  $\text{Mn}^{3+}$  zu  $\text{Mn}^{4+}$  benötigt wird.

In substituierten Manganspinellen der Form  $\text{Li}_2\text{MeMn}_{4-x}\text{O}_8$  wird während der Deinterkalation von  $\text{Li}^+$  ein weiteres Spannungsplateau bei einer höheren Spannung beobachtet, welches dem Redoxpaar  $\text{Me}^{3+} / \text{Me}^{4+}$  zugeordnet werden kann. Im Falle der Substituierung mit Co liegt dieses Plateau bei ca. 4.8 V und wird bei einer damit deutlich höheren Spannung, als der selbe Übergang beim Lithiumcobaltoxid beobachtet. Diese Beobachtung muß zum einen der oktaedrischen Koordination der  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen, zum anderen der tetraedrischen Koordination der Lithiumionen zugeschrieben werden.

Tab. 3 gibt einen Überblick über die Eigenschaften verschiedener substituierter Lithiummanganspinelle.

Zusammensetzung	Redoxpaar 2. Plateau	Spannung 2. Plateau $U_2 / \text{V}$	Kapazität 1. Plateau $C_1 / \text{mAhg}^{-1}$	Kapazität 2. Plateau $C_2 / \text{mAhg}^{-1}$	Kapazität gesamt $C_{\text{ges}} / \text{mAhg}^{-1}$
$\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$	4.8	70	75	145
$\text{LiCrMnO}_4$	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$	4.9	0	75	75
$\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$	4.9	75	50	125
$\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$	$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$	5.1	70	60	130
$\text{LiCoMnO}_4$	$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$	5.0	10	95	105
$\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_4$	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$	4.7	16	95	111
$\text{Li}_{2.2}\text{Cu}_{0.64}\text{Mn}_{3.34}\text{O}_8$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$	4.9	48	23	71

Tab. 3: Eigenschaften von Lithiummanganspinellen des Typs  $\text{Li}_2\text{Me}_x\text{Mn}_{4-x}\text{O}_8$   
Die Spannung des ersten Plateaus beträgt bei allen Substituenten  $U_1 = 4.0 \text{ V}$  [50].

### 5.1.3. Lithiumaluminium $\text{Li}_x\text{Al}_{1-x}$

Anoden für Lithiumbatterien sollten aus Materialien bestehen, die gegenüber den Kathodenmaterialien ein möglichst negatives konstantes Potential aufweisen. Dies wird durch eine möglichst hohe Lithiumaktivität erreicht. Am besten wird diese Voraussetzung von elementarem Lithium erfüllt. Lithium stellt allerdings ein sehr starkes Reduktionsmittel dar, das mit den meisten Elementen und vielen Oxiden reagiert. Wegen der hohen Reaktivität, aber auch wegen des relativ geringen Schmelzpunktes, ist es sehr aufwendig, aus elementarem Lithium dünne Schichten herzustellen.

Eine oft einfacher handzuhabende Alternative zu elementarem Lithium bilden binäre Legierungen aus Lithium und einem anderen Metall oder Halbmetall wie z. B. Sn, Pb, Sb, Al oder Si. Diese Materialien können im nicht lithiierten Zustand relativ einfach präpariert werden. Im ersten Ladezyklus wird dann das Material elektrochemisch mit Lithium legiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Aluminium als Dünnschichtanode verwendet, da Aluminium als dünne Schicht verhältnismäßig einfach herzustellen ist. Da Aluminium selbst ein sehr

guter elektronischen Leiter ist, kann bei Verwendung von Aluminium als Anode auf eine weitere Ableitelektrode verzichtet werden.

Bei der elektrochemischen Interkalation von Lithium in Aluminium bildet sich bis zu einer Stöchiometrie von  $x = 0.07$  in  $\text{Li}_x\text{Al}_{1-x}$  zunächst die  $\alpha$ -Phase. Anschließend kommt es zur Keimbildung der  $\beta$ -Phase. In diesem Zweiphasengebiet von  $x = 0.007$  bis  $x = 0.485$  in  $\text{Li}_x\text{Al}_{1-x}$  liegt ein konstantes Potential von 0.385 V vor [58]. Die spezifische Kapazität über dieses Zweiphasengebiet beträgt ca. 790 mAh / g [1]. Dem Zweiphasengebiet folgt im Phasendiagramm die  $\beta$ -Phase mit einer Stöchiometriebreite von  $x = 0.485$  bis  $x = 0.545$  in  $\text{Li}_x\text{Al}_{1-x}$ .  $\beta$ -LiAl kristallisiert in der NaTl-Struktur (Abb. 18).

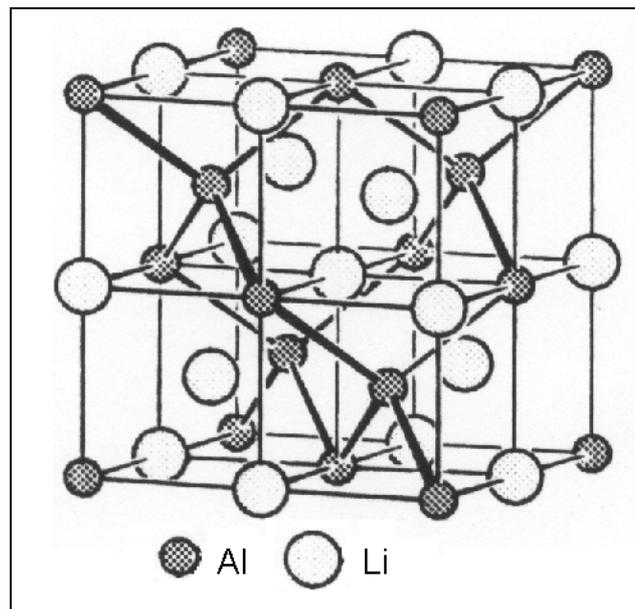


Abb. 18: NaTl-Struktur von  $\beta$ -LiAl [57]

Die NaTl-Struktur stellt ein typisches Beispiel für eine Zintl-Phase dar. Die Aluminiumionen liegen im  $\beta$ -LiAl als Diamantstruktur vor, die von dem gleichfalls in Diamantstruktur angeordneten Lithiumuntergitter durchdrungen wird. Bedingt durch die große Phasenbreite sind allerdings nicht immer alle Lithiumplätze im Gitter besetzt.

Der entscheidende Nachteil der Verwendung von Al als Anode ist zum einen in der großen Volumenänderung während der Interkalation von Lithium zu sehen, zum anderen in der relativ großen Empfindlichkeit von Aluminium gegenüber Sauerstoff, die bei der Verwendung von Aluminium als dünne Schicht besonders ausgeprägt ist.

## 5.2. Lithiumfestkörperelektrolyte mit granatähnlicher Struktur

Lithiumionenleitung wurde an vielen verschiedenen Oxiden, Nitriden und Halogeniden unterschiedlicher Struktur beobachtet. Allerdings zeigten die meisten Materialien entweder eine relativ geringe Zersetzungsspannung oder eine zu geringe Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen.

Auf der Suche nach geeigneten Materialien wurden vor einigen Jahren von Thangadurai et al. Materialien der nominellen Zusammensetzung  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Me}_2\text{O}_{12}$  (Me = Nb, Ta) untersucht [59].

Die Verbindungen kristallisieren in einer der Granatstruktur eng verwandten kubischen Struktur [60] [61]. Als Raumgruppe wird  $Ia\bar{3}d$  angegeben [62].

In der Kristallstruktur von  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Me}_2\text{O}_{12}$  werden die  $\text{Me}^{5+}$  oktaedrisch von den Oxidionen umgeben. Die  $\text{La}^{3+}$  nehmen die Tetraederlücken der kantenverknüpften  $\text{MeO}_6$ -Oktaeder ein. In dem so entstandenen Netzwerk nehmen die  $\text{Li}^+$ -Ionen 5/6 der zwischen  $\text{La}^{3+}$ -Ionen verbleibenden Oktaederlücken ein. Die Struktur ist in Abb. 19 dargestellt.

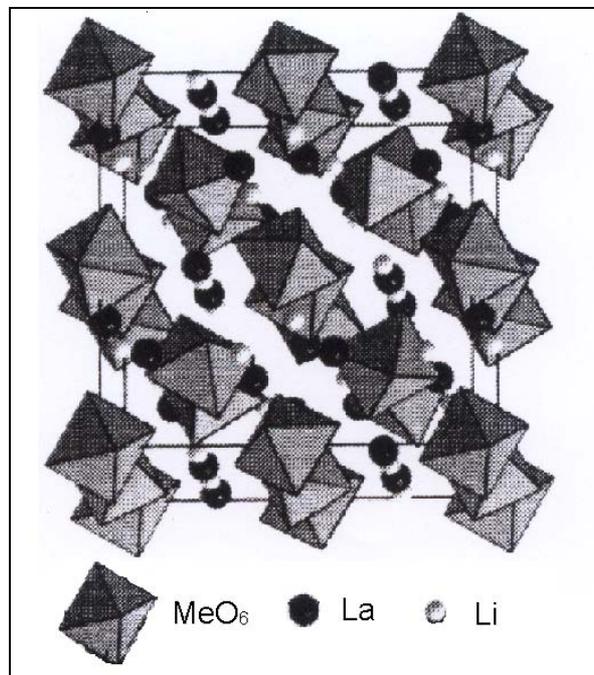


Abb. 19: Struktur von  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Me}_2\text{O}_{12}$  [63]

Beide Materialien zeigen eine ionische Gesamtleitfähigkeit von ca.  $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ . Die Aktivierungsenergie nach Arrhenius beträgt für die Niobverbindung 0.46 eV, für die Tantalverbindung 0.56 eV, allerdings erwies sich die Niobverbindung bei weiteren Untersuchungen als chemisch instabil gegenüber Lithium.

Durch Dotieren der Tantalverbindung im Lanthanuntergitter mit Strontium oder Barium bei gleichzeitiger Erhöhung des Gehalts an Lithiumionen von fünf auf sechs Lithiumionen pro Formeleinheit konnte die Aktivierungsenergie der Tantalverbindung gesenkt werden [64]. Die Aktivierungsenergie von  $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  beträgt 0.50 eV bei einer Gesamtleitfähigkeit von  $7.0 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  bei 22 °C.  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  zeigt eine Aktivierungsenergie von 0.40 eV und eine Gesamtleitfähigkeit von  $4.8 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  bei 22 °C. Beide Materialien verhalten sich chemisch inert gegen elementares Lithium und sind elektrochemisch stabil gegen Lithium bei Spannungen bis 6 V.

## 6. Experimente und Ergebnisse

### 6.1. Darstellung und Charakterisierung von $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ -Dünnschichten mit dem ILGAR-Verfahren

In diesem Kapitel sollen die Herstellung von dünnen Schichten aus  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  als Kathoden für die Verwendung in Lithiumfestkörperbatterien mit dem IGAR-Verfahren und die Charakterisierung der Schichten beschrieben werden.

#### 6. 1.1. Substratauswahl und -vorbereitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die verschiedenen Untersuchungen gemäß den unterschiedlichen Anforderungen Substrate sowohl mit unterschiedlichen Abmessungen als auch aus unterschiedlichen Materialien verwendet.

Für die röntgendiffraktometrischen und elementaranalytischen Untersuchungen der Schichten wurden Substrate aus polierter Aluminiumoxidfolie (Reinheit: 96 %, Kerafol) von ca. 25 x 25 mm<sup>2</sup> mit einer Stärke von ca. 1 mm verwendet. Kristallines Aluminiumoxid hat als Substrat im Wesentlichen folgende Vorteile: Hohe Temperaturfestigkeit, geringe elektrische Leitfähigkeit, geringe Neigung zu Diffusionsvorgängen sowohl aus der Schicht in das Substrat als auch aus dem Substrat in die dünne Schicht. Außerdem löst sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur in sehr geringem Maße selbst in konzentrierten Säuren oder Laugen, was für die Elementaranalyse der Schichten von elementarer Bedeutung ist. Ferner weisen Aluminiumoxidfolien eine statistische Orientierung der Kristallite auf, wo durch epitaktische Effekte der Schichten vermieden werden.

Vor der Verwendung als Substrat wurden die Aluminiumoxidfolien zunächst geschliffen, poliert und anschließend gereinigt. Für die Schleif- und Polierschritte wurden die Aluminiumoxidfolien mit Wachs auf einen Aluminiumblock aufgezogen. Im ersten Schritt wurden die Substrate mit einem wasserfesten Marker tuschiert und mit einer Diamantschleifscheibe (Struers) mit einer Körnung 40µm unter fließendem Wasser abgerichtet. Anschließend erfolgte ein Zwischenschliff auf einer Diamantschleifscheibe (Struers) mit einer Körnung 10µm unter fließendem Wasser von 15 min Dauer. Danach erfolgte jeweils ein Polierschritt von 30 min mit der Körnung 6 µm, 3 µm und 1 µm. Zum Polieren wurden Diamantsuspensionen der jeweiligen Körnung (Struers) auf Polierscheiben, die mit Polier-Pads (Struers) bespannt waren, verwendet.

Nach dem letzten Polierschritt wurden die Substrate durch Erwärmen auf einer Herdplatte vom Aluminiumblock abgelöst und bei 70 °C zunächst für jeweils 15 min in Isopropanol (Roth), danach in einer ca. 10 %igen wäßrigen Lösung aus Mucosol<sup>®</sup> und abschließend in dest. Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Die Aluminiumoxidfolien wurden mit Isopropanol gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Für die Untersuchung der Schichten mit XPS und für rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden polierte Aluminiumoxidfolien von ca. 25 x 25 mm<sup>2</sup> mit einer Stärke von ca. 1 mm, die um elektrische Aufladungen der Proben zu vermeiden in einem Argonplasma mit Platin besputtert worden waren (Tab. 4), als Substrate verwendet.

Target	Abstand d / mm	Gasfluß $j_{Ar}$ / sccm	Sputterdruck $p_{sp}$ / mbar	Leistung $P_{HF}$ / W	Sputterzeit $t_{sp}$ / min	Schichtdicke $D_{Pt}$ / nm
Pt	70	20	$1 \cdot 10^{-2}$	150	3	~ 65

Tab. 4: Sputterparameter zur Herstellung von Pt-Dünnschichten auf  $Al_2O_3$  Substraten

Für die Messung der Schichtdicken sowie lichtmikroskopische Aufnahmen wurden Substrate aus Floatglas (Berliner Glas) von ca.  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  mit einer Stärke von ca. 1.5 mm verwendet.

### 6.1.2. Schichtpräparation

Da sich unterschiedliche Ionen mit unterschiedlichen Raten abscheiden, mußte eine geeignete Zusammensetzung der Precursorlösung ermittelt werden.

Im ersten Versuch wurde eine Precursorlösung eingesetzt, die  $Co(ClO_4)_2$ ,  $MnCl_2$  und  $LiCl$  im Verhältnis 1 : 3 : 2.5 enthielt.

#### Precursor 1:

30 mmol (4.86 g)  $MnCl_2 \cdot 2 H_2O$  (Merck), 10 mmol (3.66 g)  $Co(ClO_4) \cdot 6 H_2O$ , sowie 25 mmol (1.06 g)  $LiCl$  (Merck) wurden in einem Gemisch aus 125 ml Ethanol (99.9 % Sigma-Aldrich) und 125 ml dest. Wasser gelöst. Um den Lösungsvorgang zu beschleunigen, wurde der Ansatz einige Minuten lang bei RT im Ultraschallbad bearbeitet.

Als Spüllösung wurde, um das Herauslösen des Lithiums aus der Schicht zu vermeiden, eine 100 mM Lösung aus  $LiOH$  (Merck) in Ethanol (99.9 %, Sigma-Aldrich) verwendet.

Als Substrate wurden polierte Aluminiumoxidfolien ( $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ ) verwendet. Vor der Beschichtung wurden die Proben mit der Spüllösung gespült und einmal mit feuchtem Ammoniakgas bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  begast.

Die Proben wurden in 20 Zyklen beschichtet. Während jedes ILGAR-Zyklus wurden die Proben 60 s bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  im Ofen begast und anschließend in der Spüllösung gespült.

Nach der Abscheidung auf die Substrate wurden die Proben für 2 h bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  an Luft getempert. Dieser Vorgang diente zum einen der Nachoxidation und zum anderen der Kristallisation der  $Li_2CoMn_3O_8$ -Schichten. Um große thermische Spannungen zu vermeiden und das dadurch bedingte Ablösen der Schichten zu verhindern, wurde eine Heizrate bzw. Kühlrate von  $r_H = r_K = 1 \text{ K / min}$  gewählt. Die Schichten wurden anschließend röntgendiffraktometrisch im Grazing-Incidence-Modus (Einfallswinkel  $\omega = 0.5 \text{ }^\circ$ ) untersucht. In Abb. 20 sind drei Röntgendiffraktogramme dargestellt. Das unterste Diffraktogramm zeigt das  $Al_2O_3$ -Substrat vor der Beschichtung (Abb. 20 a.)). Das mittlere Diffraktogramm wurde von der Probe direkt nach der Schichtpräparation aufgenommen (Abb. 20 b.)). Die ungetemperte Schicht zeigt ein röntgenamorphes Verhalten. Nach dem Tempersschritt (Abb. 20 c.)) treten im Röntgendiffraktogramm die typischen Reflexe von  $Li_2CoMn_3O_8$  auf, die gemäß JCPDS 48-0261 indiziert werden konnten. Das Diffraktogramm in Abb. 20 zeigt allerdings noch drei weitere Reflexe, die als zu einer Phase von  $Mn_2O_3$  gehörig identifiziert wurden.

Zur Elementaranalyse wurden zwei weitere Proben nach den oben genannten Bedingungen präpariert. Direkt nach der Präparation wurden die Schichten mit Königswasser von den Substraten abgelöst. Die Lösung wurde eingedampft, bis sich keine Nitrogenen Gase mehr

bildeten und anschließend mit konz. Salzsäure auf 50 ml aufgefüllt. Die Elementaranalyse wurde mit ICP /AAS durchgeführt (Tab. 5). Aus der Elementaranalyse resultiert folgende Stöchiometrie für die Schichten:  $\text{Li}_{0.63}\text{Co}_{1.00}\text{Mn}_{2.10}\text{O}_{7.20}$ . Bei den in Tab. 5 gegebenen Werten wurde zunächst nur der statistische Fehler von drei Messungen berücksichtigt.

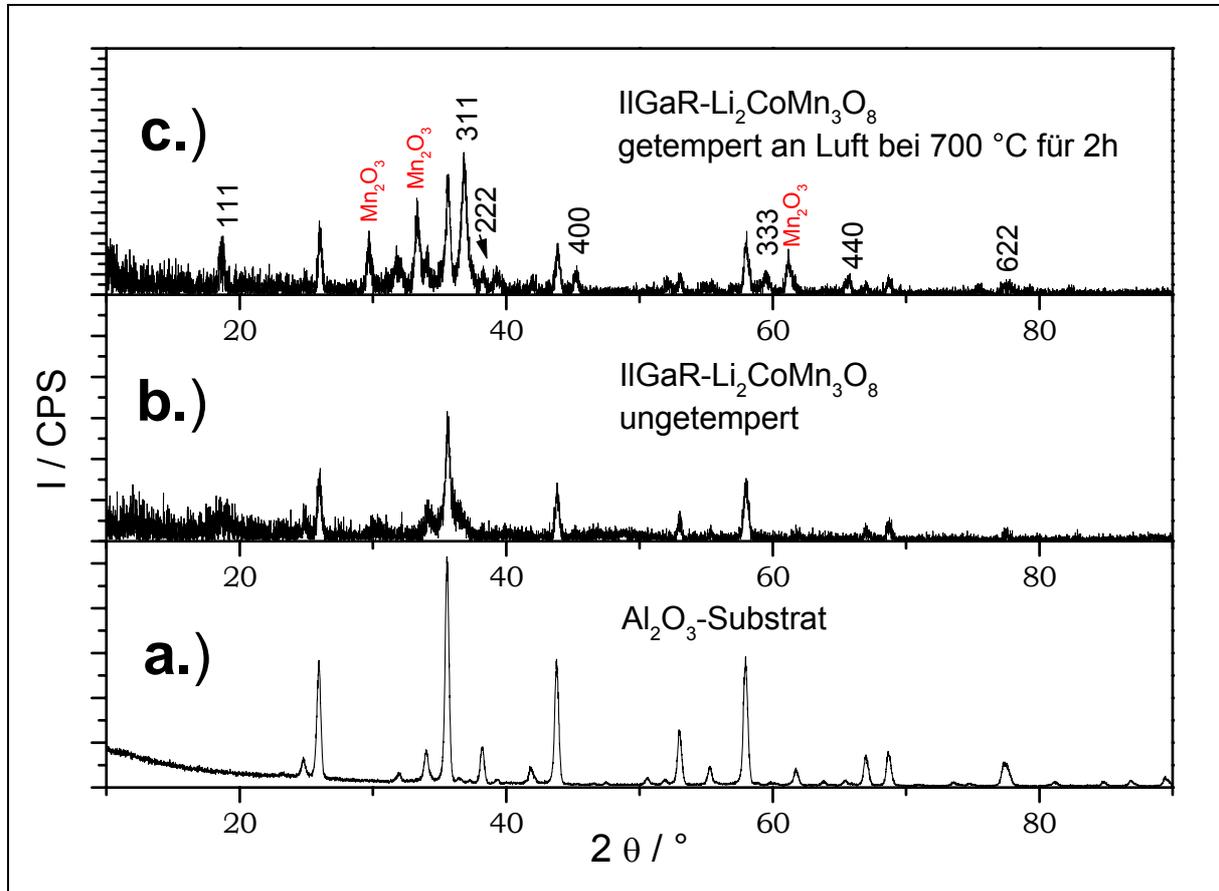


Abb. 20: Röntgendiffraktogramm von ILGAR- $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  (Prec. 1)  
 a.)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vor dem Beschichten  
 b.) Probe direkt nach der Präparation  
 c.) Probe für 2 h bei 700 °C an Luft getempert ( $r_H = r_K = 1\text{K} / \text{min}$ )  
 Indiziert nach JCPDS 48-0261

c(Li) / mg l <sup>-1</sup>	c (Co) / mg l <sup>-1</sup>	c (Mn) / mg l <sup>-1</sup>
0.41	4.41	9.55
0.38	5.58	9.60
0.25	4.41	9.35
0.35 ± 0.08	4.80 ± 0.67	9.50 ± 0.13
0.05 mmol / l	0.08 mmol / l	0.17 mmol / l
0.63	1	2.1

Tab. 5: Elementaranalyse (ICP / AAS)  
 von ILGAR-Li<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Prec. 1)  
 Resultierende Stöchiometrie: Li<sub>0.63</sub>Co<sub>1.00</sub>Mn<sub>2.1</sub>O<sub>5.74</sub>

Aus den Ergebnissen, die an mit der Precursorlösung Prec. 1 präparierten Proben gewonnen wurden, wurde berechnet, daß um Schichten mit der Zusammensetzung Li<sub>2</sub>CoMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> zu erhalten das Verhältnis von Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu MnCl<sub>2</sub> 1 : 3.6 betragen muß. Über den einzusetzenden Überschuß an LiCl konnte, bedingt durch den gerätebedingten großen Fehler bei leichten Elementen in der Elementaranalyse, nur bedingt eine Aussage getroffen werden.

Weitere Experimente wurden mit folgender Precursorlösung (Prec. 2) durchgeführt:

**Precursor 2:**

10 mmol (1.61 g) MnCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (Merck), 2.75 mmol (1.02 g) Co(ClO<sub>4</sub>) · 6 H<sub>2</sub>O, sowie 25 mmol (1.06 g) LiCl (Merck) wurden in einem Gemisch aus 125 ml Ethanol (99.9 % Sigma-Aldrich) und 125 ml dest. Wasser gelöst. Um den Lösungsvorgang zu beschleunigen, wurde der Ansatz einige Minuten lang bei RT im Ultraschallbad bearbeitet.

Die Schichtpräparation und die weiteren Untersuchungen erfolgten analog zu den oben genannten Bedingungen. Die Röntgendiffraktogramme sind in Abb. 21 dargestellt, die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

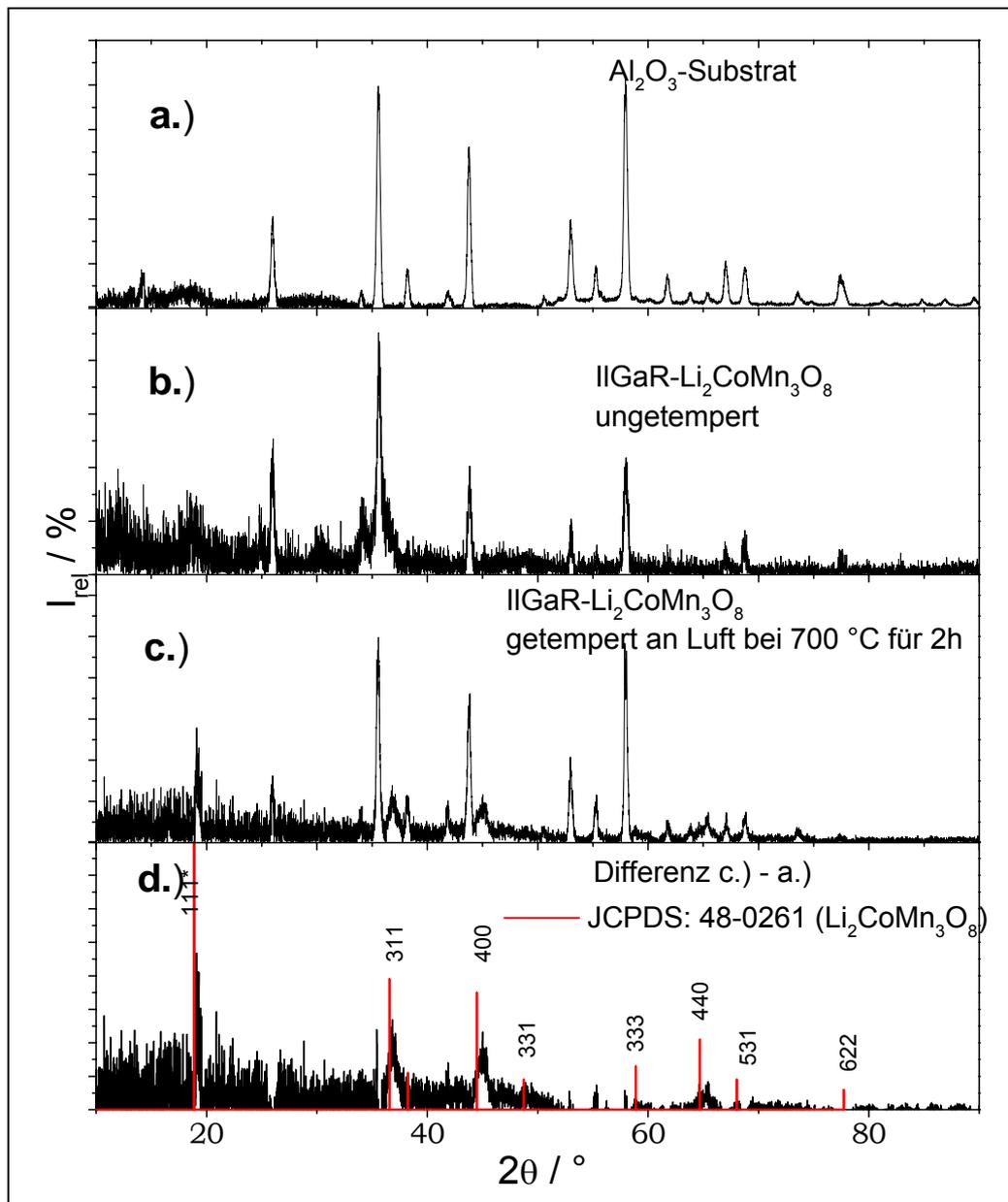


Abb. 21: Röntgendiffraktogramm von ILGAR- $Li_2CoMn_3O_8$  (Prec. 2)  
 a.)  $Al_2O_3$  vor dem Beschichten  
 b.) Probe direkt nach der Präparation  
 c.) Probe für 2 h bei 700 °C an Luft getempert ( $r_H = r_K = 1K / min$ )  
 d.) Differenz c.) – a.) indiziert nach JCPDS 48-0261

c(Li) / mg l <sup>-1</sup>	c (Co) / mg l <sup>-1</sup>	c (Mn) / mg l <sup>-1</sup>
0.05	0.54	1.08
0.10	0.67	1.07
0.11	0.53	1.18
0.087 ± 0.031	0.580 ± 0.078	1.11 ± 0.061
0.013 mmol / l	0.010 mmol / l	0.020 mmol / l
1.3	1	2

Tab. 5: Elementaranalyse (ICP / AAS)  
 von ILGAR-Li<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Prec. 2)  
 Resultierende Stöchiometrie: Li<sub>1.3</sub>Co<sub>1.0</sub>Mn<sub>2.0</sub>O<sub>5.90</sub>

Ebenso wie die unter Verwendung der Precursorlösung Prec. 1 hergestellten Proben zeigen die Proben, die mit der Precursorlösung Prec. 2 präpariert wurden, direkt nach der Präparation ein röntgenamorphes Verhalten. Nach dem Tempersschritt und dem damit verbundenem Kristallwachstum treten im Röntgendiffraktogramm Reflexe auf, die gemäß JCPDS 48-0261 der Phase Li<sub>2</sub>CoMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> zugeordnet werden konnten. Nach der Differenzbildung der Röntgendiffraktogramms der getemperten Probe und dem des Substrats werden keine weiteren Reflexe außer denen der Spinellphase mehr beobachtet.

Aus der Elementaranalyse wurde Li<sub>1.3</sub>Co<sub>1.0</sub>Mn<sub>2.0</sub>O<sub>5.9</sub> als Stöchiometrie der Probe ermittelt. Hier ist allerdings zu beachten, das bedingt durch die geringe Menge Materials bereits die untere Nachweisgrenze der Analysenanlage unter den Meßbedingungen erreicht worden ist. Daher muß für diese Werte ein Gerätefehler von  $\Delta_{ICP} = \pm 20 \%$  angenommen werden. Ferner ist davon auszugehen, daß es bei der Aufarbeitung der Probe zu Verlusten, vor allem durch Adsorptionserscheinungen an den Wänden der Verwendeten Glasgefäße gekommen sein dürfte.

### 6.1.3. Schichtdickenmessung und Aufwachsrate

Um die optimale Prozeßtemperatur während des ILGAR-Prozesses herauszufinden, wurde die Aufwachsrate bei unterschiedlichen Temperaturen während der Begasung bestimmt. Als Substrate wurden Floatglas, Aluminiumoxidfolie und auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gesputterte Platin-Dünnschichten verwendet.

Im ersten Versuch wurden die Schichtdicken mit einem Profilometer (Veeco DEKTAK 3 ST) bestimmt. Für die profilometrische Schichtdickenbestimmung wurden Probenserien auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Floatglas bei einer Begasungstemperatur von 400 °C sowie bei 250 °C unter Verwendung der Precursorlösung Prec. 2 hergestellt. Als Begasungszeit wurde bei allen Proben eine Zeit von 45 s gewählt. Um die Rauigkeit der Proben zu minimieren, wurden die Proben nach jeweils 5 Prozeßzyklen im Probenhalter um ca. 90 ° gedreht.

Die Proben wurden nach der Präparation mit einer analytischen Waage gewogen, um die gravimetrische Abscheidungsrate zu bestimmen. Vor der Schichtdickenmessung wurden jeweils, um eine saubere Kante zu erhalten, die Kanten der Proben mit Königswasser mittels eines Watteträgers abgeätzt. Die Ergebnisse der Profilometermessungen sind in

Abb. 22 dargestellt. Die Ergebnisse der gravimetrischen Messungen sind in Abb. 23 zusammengefaßt.

Als Fehler wurde bei den Schichtdickenmessungen die Standardabweichung von jeweils fünf Messungen auf derselben Probe angenommen ( $R_p05$ ). Dieser Wert kann als ein Maß für die Rauigkeit der Probe dienen. Bei den gravimetrischen Messungen wurde ein instrumenteller Wägefehler von  $\Delta M = \pm 0.0001$  g angenommen.

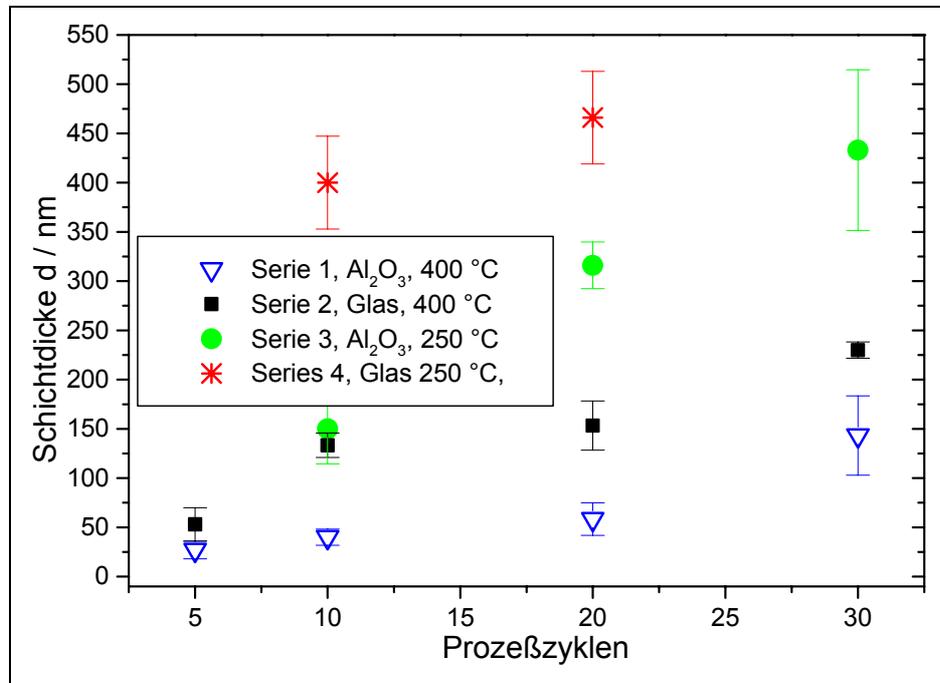


Abb. 22: Profilometrische Schichtdickenmessung von ILGAR Li<sub>2</sub>CoMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Prec. 2) auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - und Floatglassubstraten bei Begasungstemperaturen von 250 °C und 400 °C Die Fehlerbalken geben ein Maß für die Rauigkeit der Proben an.

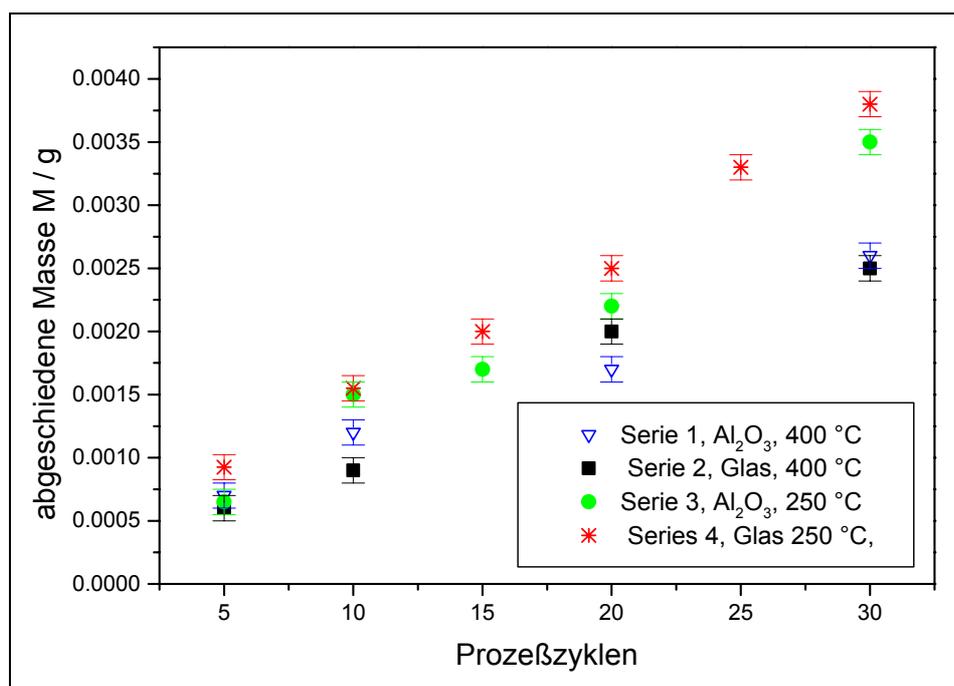


Abb. 23: Gravimetrische Bestimmung der Abscheidungsrate von ILGAR  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  (Prec. 2) auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und Floatglassubstraten bei Begasungstemperaturen von 250 °C und 400 °C

Aus den Steigungen, die aus Abb. 22 und 23 gewonnen wurden, wurden die Aufwachsrate bzw. die gravimetrische Abscheidungsrate (Tab. 6) sowie die Dichte der Proben berechnet. Die Dichte der Proben beträgt im Mittel  $\rho = 4.8 \pm 0.8 \text{ g/cm}^3$  für die bei 400 °C auf Floatglas präparierten Proben, bzw.  $\rho = 5.3 \pm 1.1 \text{ g/cm}^3$  für die bei 250 °C auf Aluminiumoxid präparierten Proben. Die bei einer Begasungstemperatur von 400 °C präparierten Proben zeigen eine wesentlich höhere Dichte von  $7.8 \pm 3.1 \text{ g/cm}^3$ . Diese starke Abweichung kann zum einen durch das Eindringen von Precursorlösung zwischen die Körner der polikristallinen Substrate, zum anderen aber auch durch Diffusionsprozesse in das Substrat bedingt durch die erhöhte Prozeßtemperatur erklärt werden. Sowohl bei der Bestimmung der Aufwachsrate, als auch bei der Berechnung der Dichte der Schichten wurden die bei 250 °C auf Floatglas präparierten Proben vernachlässigt, da im Nachhinein festgestellt wurde, daß diese Proben während des Anätzens der Kanten für die Profilometrie aufgequollen waren.

Substrat	Prozeßtemperatur $T_{\text{Begas}} / \text{°C}$	Aufwachsrate $r_d / \text{nm} / \text{zykl.}$	Abscheidungsrate $r_M / \text{g} / \text{zykl.}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	250	12.5	$1.07 \cdot 10^{-4} \pm 9.4 \cdot 10^{-6}$
Floatglas	250	-	$1.15 \cdot 10^{-4} \pm 4.4 \cdot 10^{-6}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	400	4.4	$7.25 \cdot 10^{-5} \pm 6.3 \cdot 10^{-6}$
Floatglas	400	9	$8.00 \cdot 10^{-5} \pm 9.0 \cdot 10^{-6}$

Tab. 6: Aufwachsrate und gravimetrische Abscheidungsrate von ILGAR  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  (Prec. 2) auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und Floatglassubstraten bei Begasungstemperaturen von 250 °C und 400 °C

In einem weiteren Experiment wurde die gravimetrische Abscheidungsrate auf mit Platin beschichteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Folien untersucht.

Um die Substrate für Multischichtaufbauten später mit Polymerfilmen maskieren zu können, wurden niedrige Prozeßtemperaturen von 100 bis 250 °C gewählt. Zwei Proben, die mit einer Prozeßtemperatur von 250 °C präpariert worden waren, wurden nach der Messung zur Bestimmung des Sinterverlustes bei 700 °C getempert. Zum Vergleich wurden parallel zu diesem Experiment Proben auf Floatglas als Substrat hergestellt und vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 24 und 25 zusammengefaßt. Die aus diesen Messungen ermittelten Abscheidungsrate sind in Tab. 7 dargestellt.

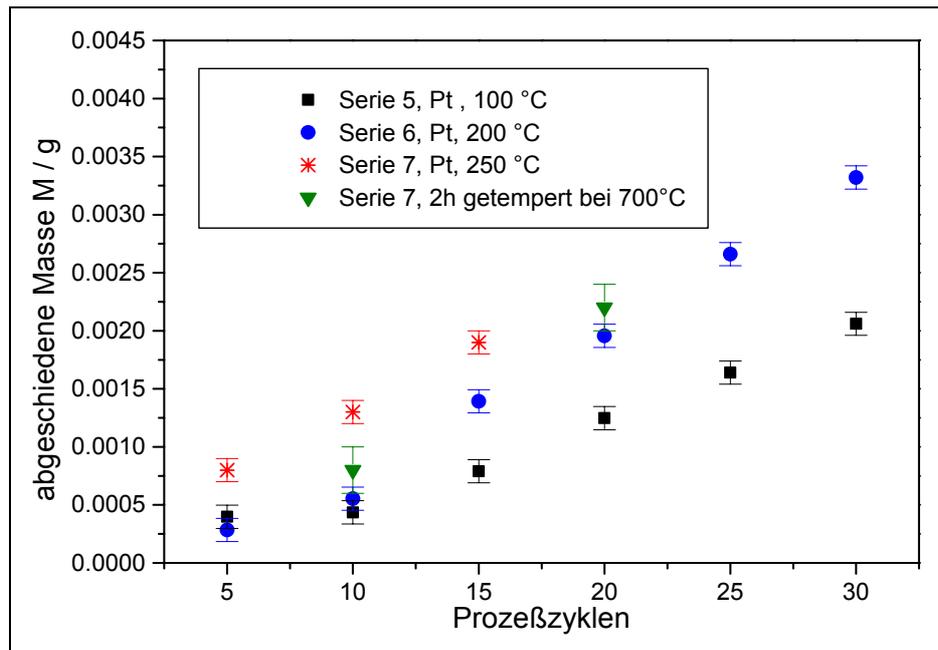


Abb. 24: Gravimetrische Bestimmung der Abscheidungsrate von ILGAR  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  (Prec. 2) auf Pt beschichteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Folien bei Begasungstemperaturen von 100 °C und 250 °C [65]

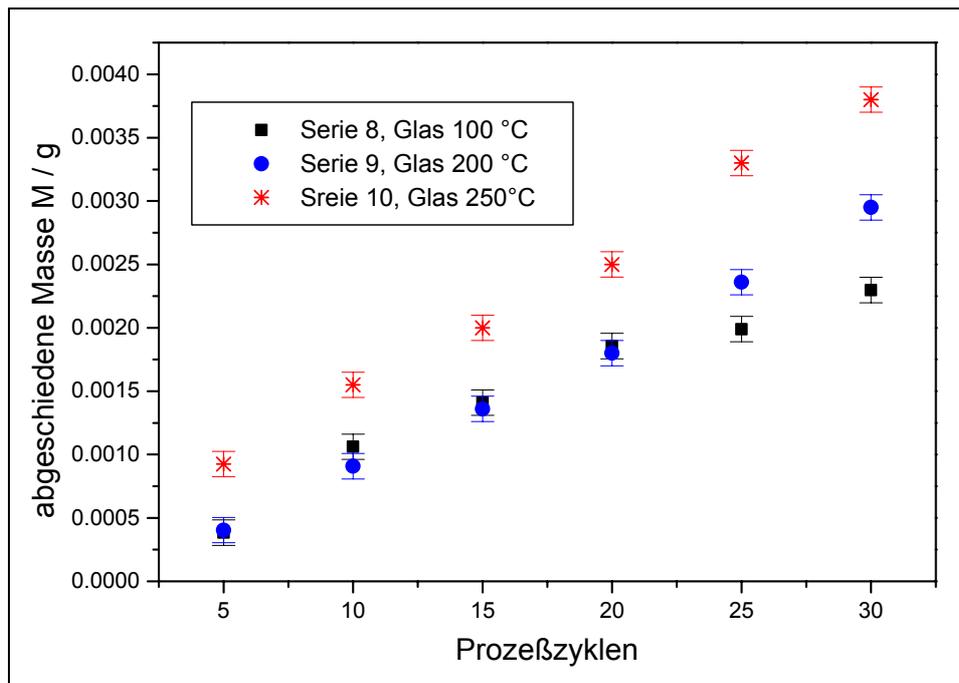


Abb. 25: Gravimetrische Bestimmung der Abscheidungsrate von ILGAR Li<sub>2</sub>CoMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Prec. 2) auf Floatglas bei Begasungstemperaturen von 100 °C und 250 °C [65]

Substrat	Prozeßtemperatur T <sub>Begas</sub> / °C	Abscheidungsrate r <sub>M</sub> / g / zykl.
Pt	100	$7.07 \cdot 10^{-5} \pm 6.6 \cdot 10^{-6}$
Floatglas	100	$7.31 \cdot 10^{-5} \pm 7.9 \cdot 10^{-6}$
Pt	200	$1.26 \cdot 10^{-4} \pm 6.4 \cdot 10^{-6}$
Floatglas	200	$1.00 \cdot 10^{-4} \pm 2.8 \cdot 10^{-6}$
Pt	250	$1.10 \cdot 10^{-4} \pm 5.8 \cdot 10^{-6}$
Floatglas	250	$1.15 \cdot 10^{-4} \pm 4.4 \cdot 10^{-6}$

Tab. 7: Gravimetrische Abscheidungsraten von ILGAR Li<sub>2</sub>CoMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Prec. 2) auf Pt beschichteten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Folien und Floatglassubstraten bei Begasungstemperaturen von 100 °C und 250 °C

### 6.1.4. Morphologische Untersuchung

Zur lichtmikroskopischen Untersuchung der Oberflächenmorphologie wurden Proben verwendet, die unter Verwendung der Precursorlösung Prec. 2 in 20 Prozeßzyklen bei einer Begasungstemperatur von 200 °C mit einer Begasungszeit von 45 s auf Aluminiumoxidfolien als Substrat präpariert wurden.

Lichtmikroskopische Aufnahmen wurden bei Vergrößerungen von  $V = 50$ ; 200, und 1000 x mit einem Auflichtmikroskop (Olympus) mit integrierter Digitalkamera am Hahn-Meitner-Institut in Berlin angefertigt (Abb. 26) [65].

Auf den Aufnahmen in Abb. 26 ist zu erkennen, daß die Oberfläche der Proben ein Muster aus parallelen Wellen mit einer Wellenlänge von ca. 100  $\mu\text{m}$  zeigt (Abb. 26 d.)). Die Wellen entstehen durch Vibrationen des Dip-Roboters beim Ziehen der Probe aus der Precursorlösung während der Präparation der Proben. Um eine möglichst gleichmäßige Oberfläche der Proben zu erhalten, wurden die Proben deshalb nach jeweils fünf Zyklen im Probenhalter um ca. 90 ° verdreht (Abb. 27).

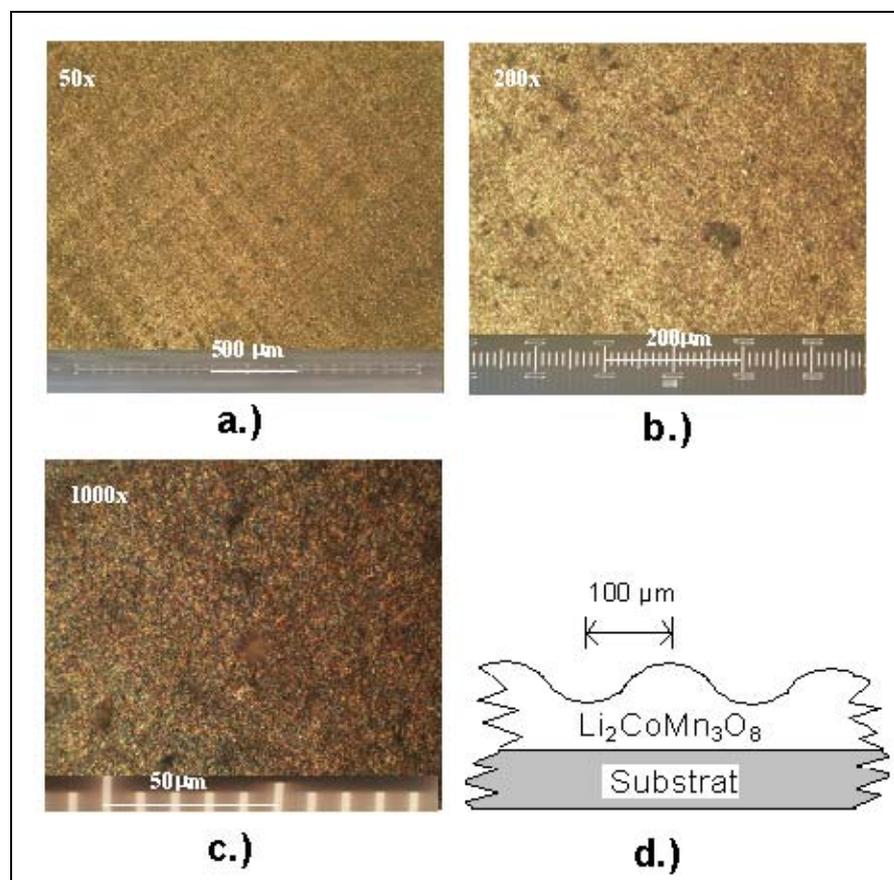


Abb. 26: Lichtmikroskopische Aufnahmen von ILGAR  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  (Prec. 2) auf Floatglas [65]. Vergrößerung: a.) 50 x b.) 200 x c.) 1000 x. d.) Schematischer Querschnitt

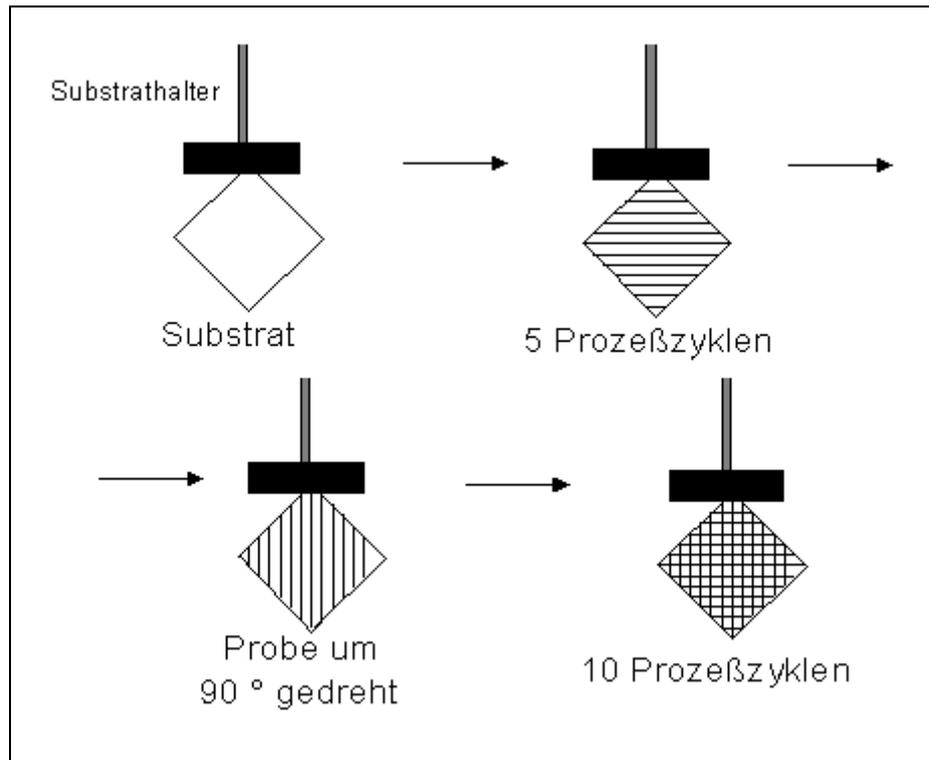


Abb. 27: Drehen der Proben Während der Beschichtung

Zur Untersuchung der Feinstruktur wurden Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop vom Hahn-Meitner-Institut in Berlin angefertigt. Die dazu benötigten Proben wurden auf mit Platin beschichteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten in 20 Prozeßzyklen bei einer Begasungstemperatur von  $250\text{ }^\circ\text{C}$  unter Verwendung der Precursorlösung Prec. 2 präpariert. Zwei der Proben wurden nach der Beschichtung für 2h an Luft getempert, wobei, um Spannungsrisse in den Schichten zu vermeiden, eine Heiz- bzw. Kühlrate von  $r_H = r_K = 1\text{ K/min}$  gewählt wurde.

Um den Querschnitt der Proben untersuchen zu können, wurden die Proben, nachdem die Unterseite des Substrats angeritzt worden war, über eine Kante gebrochen. Die Aufsichten auf die Proben sind in Abb. 28, die Querschnittsaufnahmen sind in Abb. 29 dargestellt.

Direkt nach der Präparation zeigen die Proben eine schwammartige, mikroporöse Struktur. Sowohl in der Aufsicht (Abb. 28 a.) als auch in den Querschnittsaufnahmen (Abb. 29 a.) sind keine Kristallite zu erkennen. Die mikroporöse Erscheinung der Proben vor dem Tempern beruht auf den Verdampfungsprozeß während der Trocknung der Precursorlösung im ILGAR-Prozeß. Die Poren fallen dann während des Temperns in sich zusammen, so daß die Proben nach dem Tempersschritt dichte, kristalline Morphologie aufweisen. Mit dem Tempern geht eine Schrumpfung der Probe einher. Dabei ist eine Verringerung der Schichtdicke um ca. 25 % zu beobachten. In der Aufsicht auf die Schicht wurden keine Spannungsrisse, die auf größere Schrumpfungen parallel zur Probenoberfläche hindeuten, beobachtet.

Die in Abb. 28 b.) diagonal verlaufende Linie dürfte einen ein Kratzer im Substrat, welcher während des Polierens entstanden ist, zur Ursache haben. Diese Interpretation wird vor allem dadurch untermauert, daß an mehreren Stellen Kristallite über die Struktur hinweg gewachsen sind.

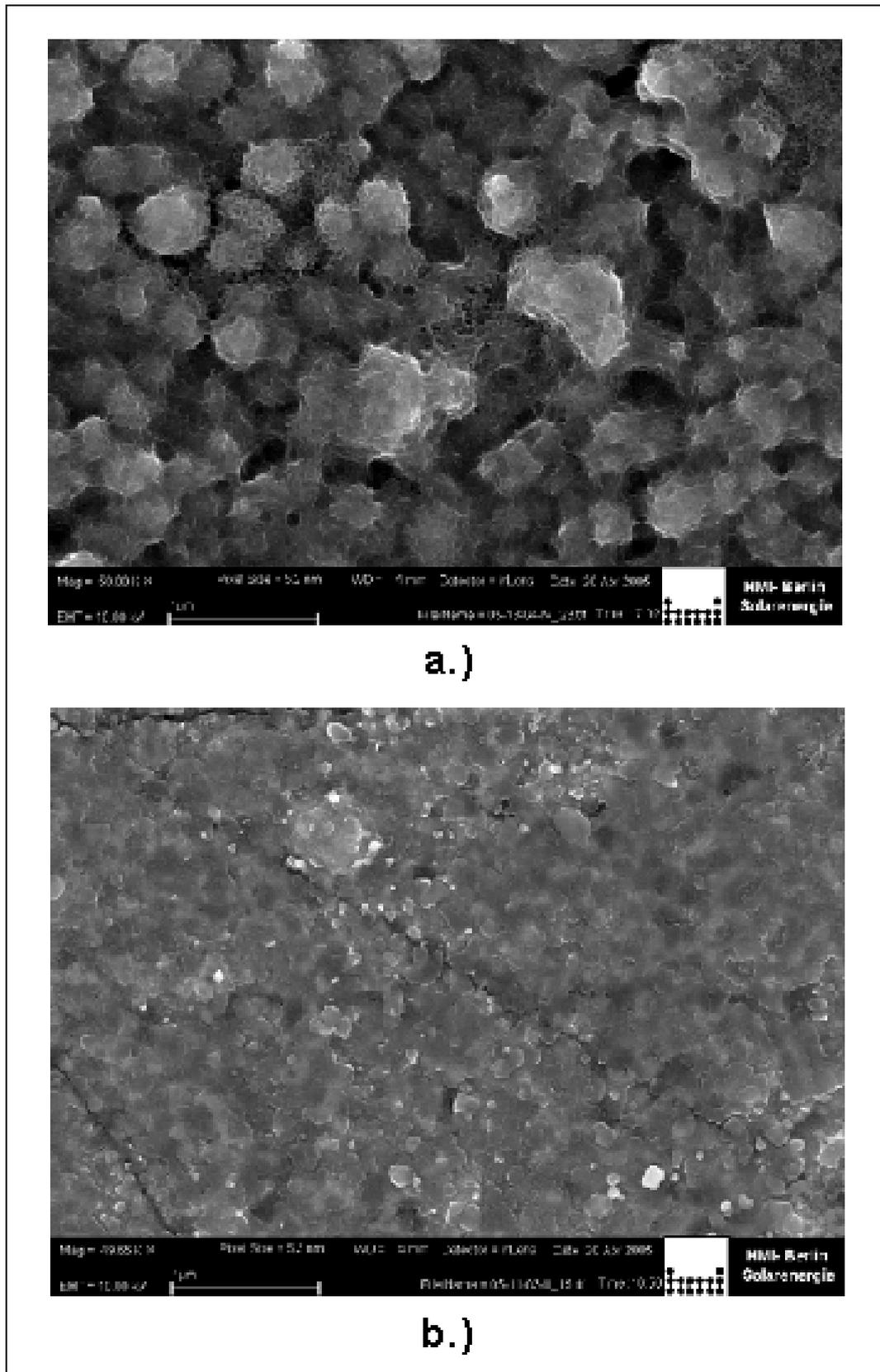


Abb. 28: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von ILGAR  $\text{LiCoMn}_3\text{O}_8$ -Schichten (Aufsicht) Vergrößerung: 50000 x a.) Direkt nach der Präparation b.) Schicht für 2h bei 700 °C an Luft getempert

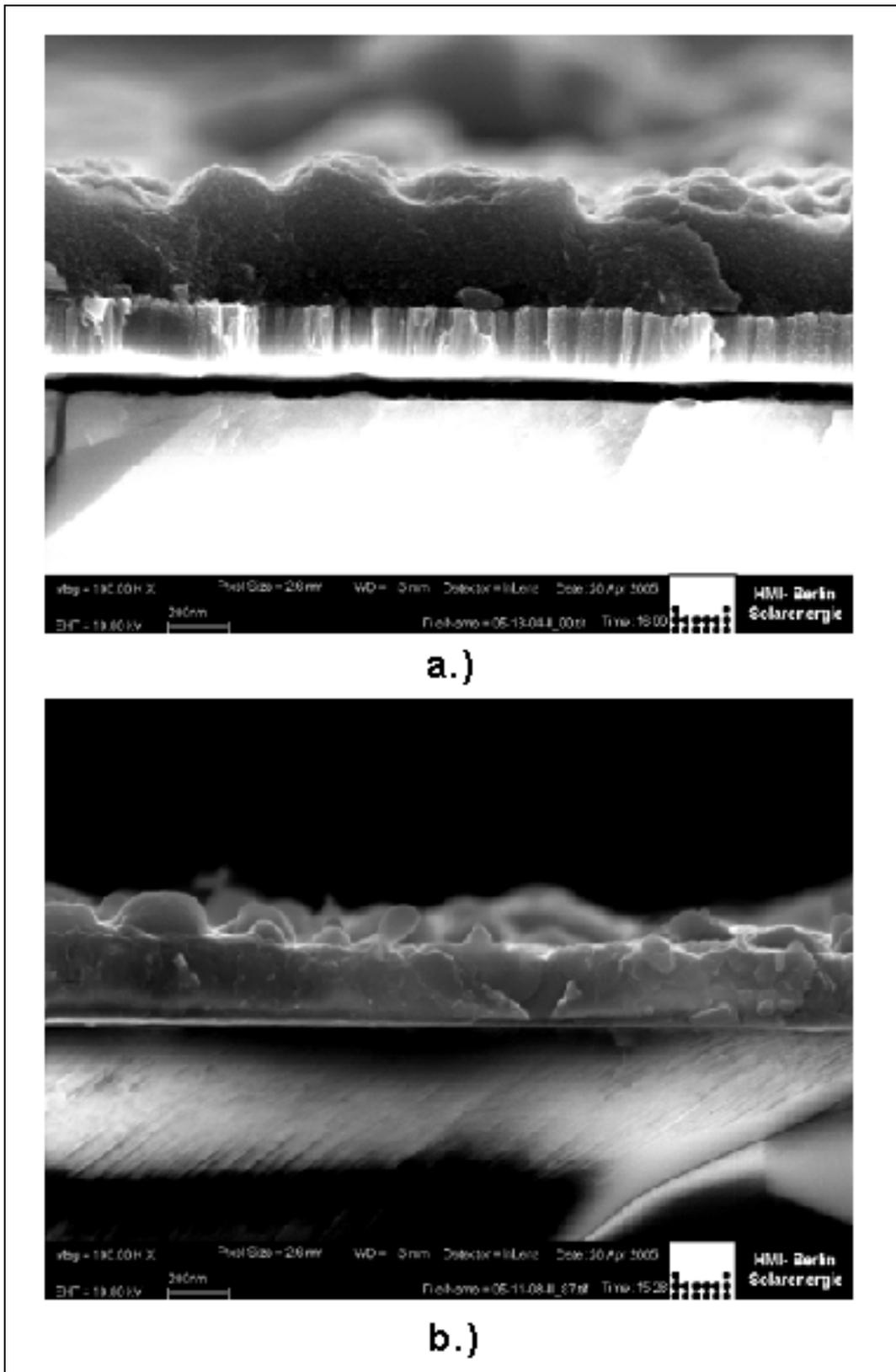


Abb. 29: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von ILGAR  $\text{LiCoMn}_3\text{O}_8$ -Schichten (Querschnitt) Vergrößerung: 100000 x a.) Direkt nach der Präparation b.) Schicht für 2h bei 700 °C an Luft getempert

### 6.1.5. Differentialthermoanalyse (DTA) / Thermogravimetrie (TG)

Um das Verhalten der Proben während des Temperschrittes untersuchen zu können, und daraus eventuell Rückschlüsse über den Mechanismus der dem ILGAR-Prozeß zugrunde liegenden Reaktion ziehen zu können, wurde eine Probe thermoanalytisch untersucht.

Für die Thermoanalyse wurde ein Substrat aus Floatglas (4 x 4 cm<sup>2</sup>) in 20 Prozeßcyclen unter Verwendung von Precursorlösung Prec. 2 beschichtet. Als Begasungstemperatur wurden 200 °C gewählt. Um eine pulverförmige Probe zu erhalten, wurde die Schicht nach der Präparation vom Substrat mit einem Skalpell abgekratzt. Der Vorgang wurde so oft wiederholt, bis eine Probenmasse von 76 mg gesammelt worden war.

Die Thermoanalyse wurde an einer kombinierten DTA / TG-Anlage von Typ „Thermal Analyzer STA 409“ der Fa. Netsch im Temperaturbereich von 40 bis 800 °C an Luft durchgeführt. Als Heiz- und Kühlrate wurde 1 K / min gewählt.

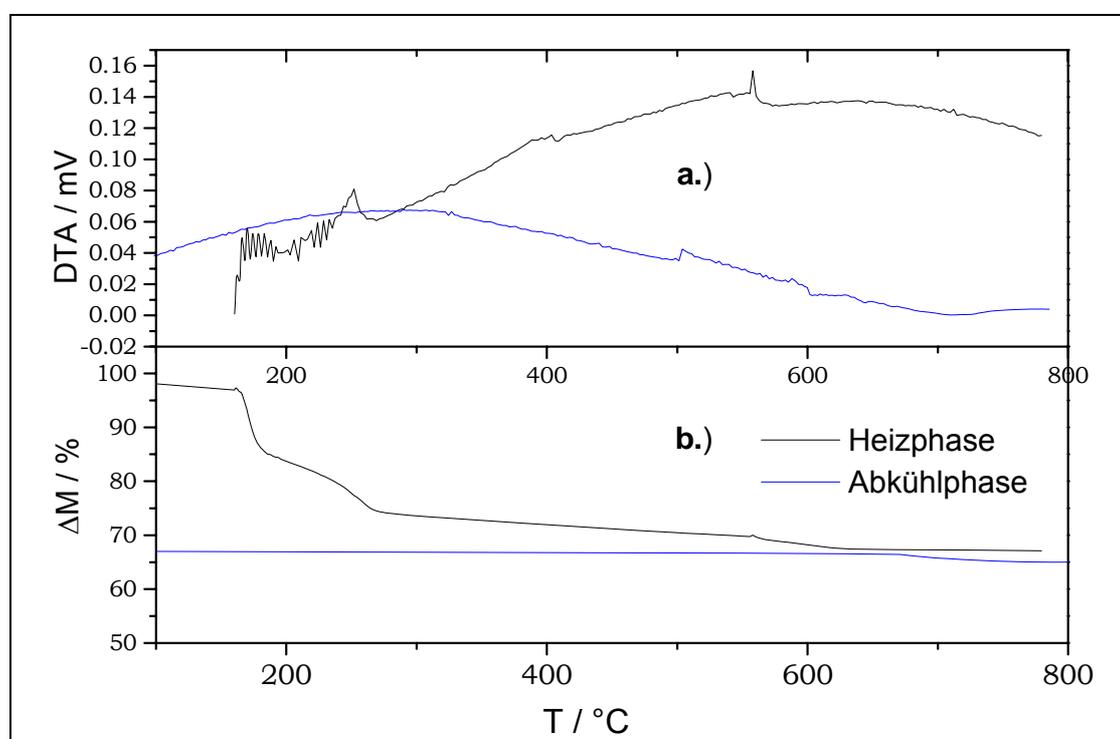


Abb. 30: Thermoanalyse von ILGAR-Li<sub>2</sub>CoMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Prec. 2) im Temperaturbereich von 100 °C bis 800 °C an Luft ( $r_H = r_K = 1$  K/min) [65].  
 a.) Differentialthermoanalyse  
 b.) Thermogravimetrie

Während der Aufheizphase konnten in der DTA-Kurve (Abb. 30 a.) drei exotherme Vorgänge beobachtet werden. Der erste liegt im Bereich von 150 – 200 °C. Dieser korrespondiert zu einem Massenverlust in der Thermogravimetriekurve (Abb. 30 b.)) von ca. 20 % gegenüber der Ursprungsmasse der Probe. Es ist anzunehmen, dass in diesem Temperaturbereich eine Abgabe von Wasser aus der Probe stattfindet. Unter Annahme einer Stöchiometrie von Li<sub>2</sub>CoMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> entspricht der Massenverlust einem Wassergehalt von 4 H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit.

Der zweite Peak in der DTA-Kurve wird bei 260 °C beobachtet. In diesem Temperaturbereich findet die Oxidation der zunächst zweiwertigen Ionen Mn<sup>2+</sup> und Co<sup>2+</sup>

zu  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Co}^{3+}$  bzw.  $\text{Mn}^{4+}$  und  $\text{Co}^{4+}$  statt. Ein dritter Peak wird bei  $560\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet. Aus früheren Messungen [2] ist bekannt, daß in diesem Bereich die Kristallisation der zunächst amorphen Probe zur Spinellstruktur stattfindet.

### 6.1.6. Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung mit XPS

Die für die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Oberflächen mit XPS benötigten Proben wurden auf mit Platin beschichteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten ( $2.5 \times 2.5\text{ cm}^2$ ) in 20 Prozeßzyklen bei einer Begasungstemperatur von  $275\text{ }^\circ\text{C}$  unter Verwendung der Precursorlösung Prec. 2 präpariert.

Eine Probe wurde nach der Beschichtung für 2h an Luft getempert, wobei, um Spannungsrisse in den Schichten zu vermeiden, eine Heiz- bzw. Kühlrate von  $r_H = r_K = 1\text{ K / min}$  gewählt wurde.

Als Vergleichsmaterial wurde  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  mit der Nitratverbrennungsmethode dargestellt:

$0.05\text{ mol}$  ( $14.46\text{ g}$ )  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$  (Merck) wurden zusammen mit  $0.15\text{ mol}$  ( $37.66\text{ g}$ )  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$  (Fluka) und  $0.10\text{ mol}$  ( $6.90\text{ g}$ )  $\text{LiNO}_3$  (Aldrich) sowie ca.  $0.12\text{ mol}$  ( $9.00\text{ g}$ ) Glycin (Merck) in  $100\text{ ml}$  dest. Wasser gelöst. Der Ansatz wurde in einem hohen Edelstahltopf, der mit einem feinen Drahtgewebe aus Edelstahl abgedeckt worden war, zu Trockene eingedampft. Anschließend wurde weiter auf ca.  $250\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, bis keine nitrosen Gase mehr entwichen. Das grau-schwarze Produkt wurde in einen Tiegel aus unglasierter Aluminiumoxidkeramik überführt und für  $2\text{ h}$  bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  an Luft erhitzt.

Ausbeute:  $16.83\text{ g}$  anthrazitfarbenes Pulver ( $92.08\text{ \%wt.}$ ).

Identifikation: Pulver-XRD (Abb. 31)

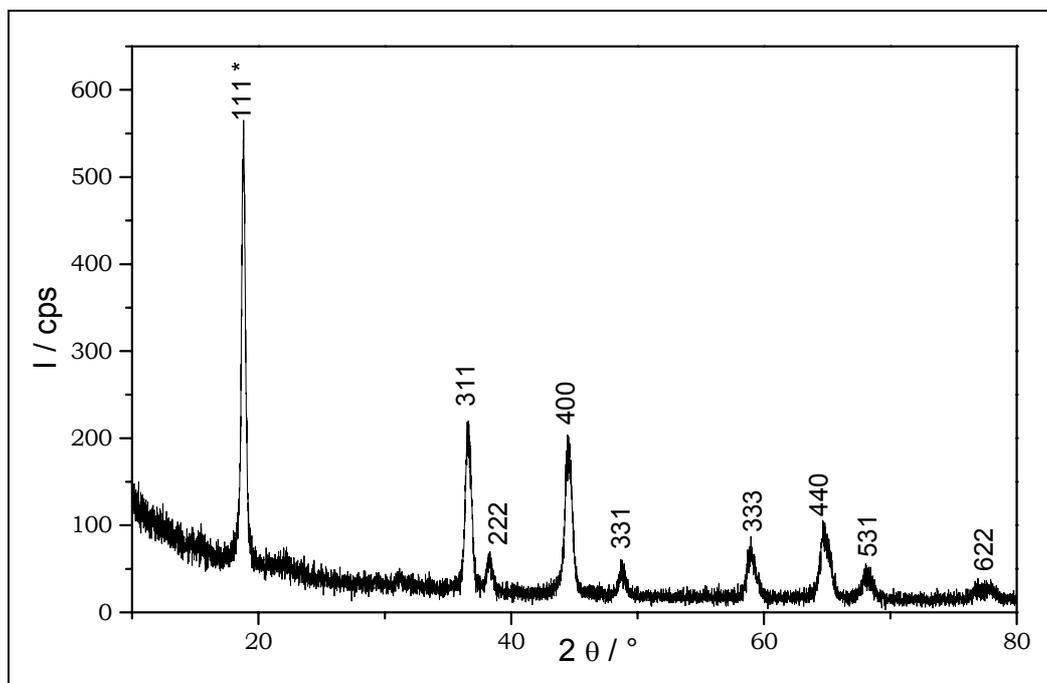


Abb. 31: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$   
Vergleichsprobe für XPS, dargestellt durch Nitratverbrennung  
indiziert nach JCPDS 48-0261

Für die Messung der XPS-Spektren wurde die Pulverprobe mit Kohlenstoff-Klebefilm auf dem Probenhalter fixiert.

Die Messungen wurden unter Verwendung von Mg  $K\alpha$ -Strahlung ( $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ ) an der CISSY-Anlage in Berlin durchgeführt. Die Übersichtsspektren sind in Abb. 32 dargestellt.

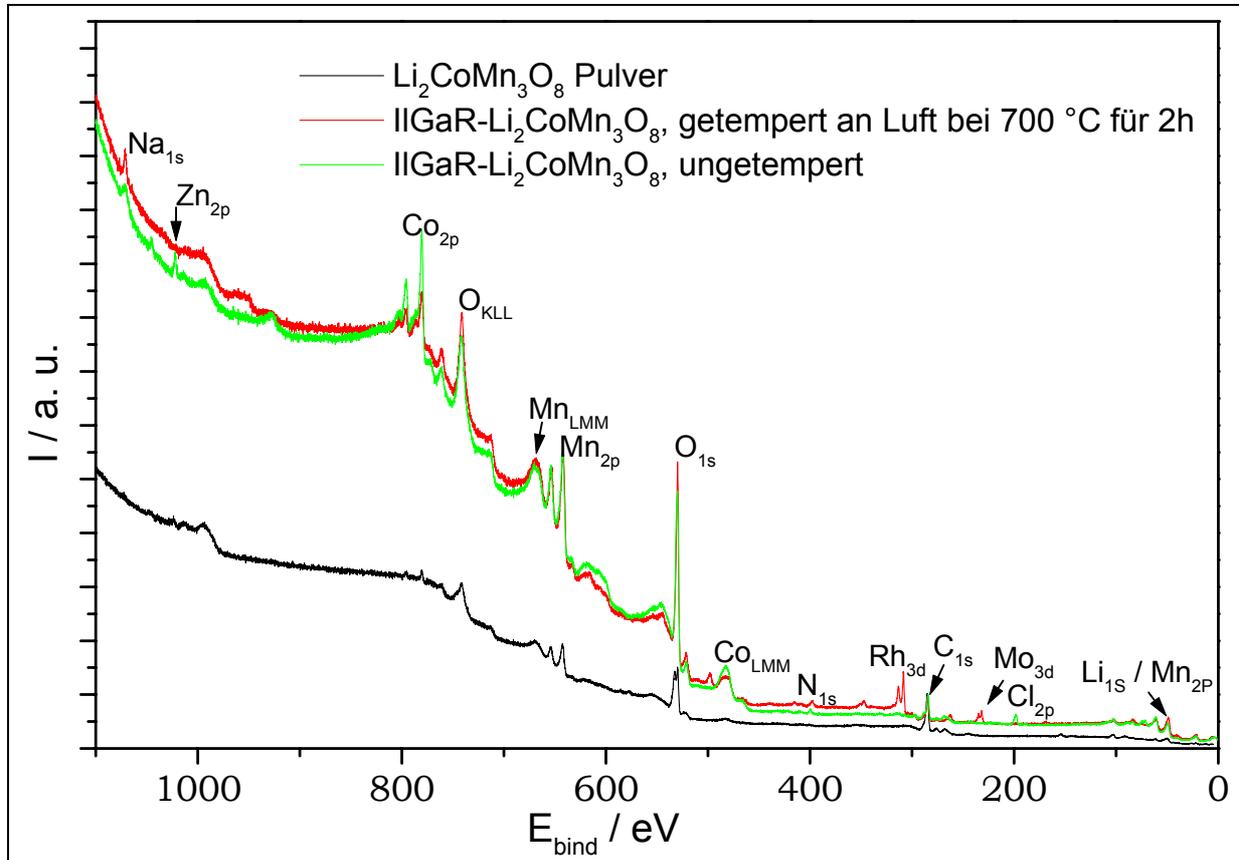


Abb. 32: XPS-Übersichtsspektren von ILGAR- $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  (Prec. 2) und  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  Pulver im Vergleich

In den Übersichtsspektren von allen drei Proben sind die XPS-Banden der Elemente Li, Co, Mn und Sauerstoff zu finden. Aus den Integralen der XPS-Banden wurde das Verhältnis von Li : Co : Mn für die ungetemperte Probe zu 28 : 1.3 : 1, für die getemperte Probe zu 57 : 1 : 3.4 berechnet [65].

Außerdem sind in Abb. 32 noch die Banden einiger auf der Oberfläche adsorbierter Verunreinigungen wie Na, Cl, C, und N zu erkennen. Insbesondere kann in dem Spektrum der getemperten ILGAR-Probe eine relativ starke Bande bei einer Bindungsenergie von ca. 300 eV beobachtet werden. Diese wurde Elektronen aus dem Rhodium 3d-niveau zugeordnet. Diese Verunreinigung entstammt dem als Rückkontakt verwendetem Platin. Außerdem wird in diesem Spektrum noch eine Bande bei  $E_{\text{bind}} = 169 \text{ eV}$  beobachtet. Diese Bindungsenergie korrespondiert zu Elektronen aus dem Molybdän 3d-Niveau (Abb. 33). Die Verunreinigung mit Molybdän dürfte von anderen Experimenten aus der Sputterkammer herrühren. Im Spektrum der ILGAR-Probe vor dem Tempern werden diese Banden nicht beobachtet. Dafür wird in diesem Spektrum eine starke Bande  $E_{\text{bind}} = 199 \text{ eV}$  beobachtet, die dem Chlor 2p-Niveau zugeordnet werden konnte. Da diese Bande im Spektrum der nachgetemperten Probe nicht beobachtet werden kann, handelt es sich

bei dieser Verunreinigung wahrscheinlich um Ammoniumchlorid aus dem ILGAR-Prozeß.

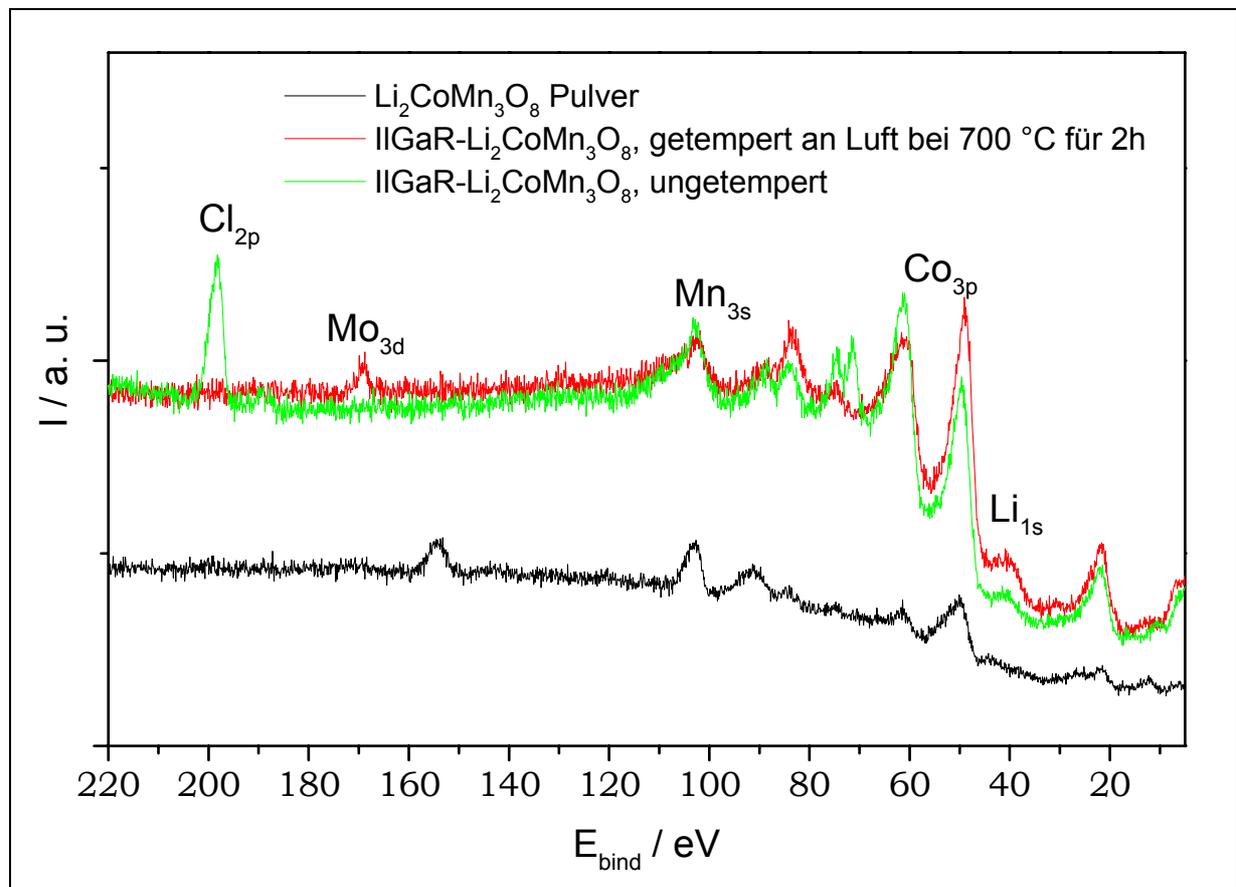


Abb. 33: XPS-Spektrum Valenzbereich von ILGAR- $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  (Prec. 2) und  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  Pulver im Vergleich

Um weitere Informationen über den ILGAR-Prozeß und den anschließenden Tempervorgang zu erhalten, wurden von allen Proben Detailspektren im Bereich der Bande der Elektronen des O 1s-Niveaus aufgenommen. Diese Spektren wurden mit Hilfe des Programms „Peakfit“ analysiert, um die Beiträge von Hydroxidsauerstoff, metalloxidischem Sauerstoff, sowie Sauerstoff von adsorbiertem Wasser zu den Banden qualitativ analysieren zu können (Abb. 34).

Während die Spektren von den ILGAR-Proben (Abb. 34a.) u. b.) in zwei überlagerte Banden deren Maxima bei Bindungsenergien von 529.68 eV bzw. 530.60 eV beobachtet wurden, zerlegt werden konnten, wurde bei der Pulverprobe ein dritter Beitrag bei  $E_{\text{bind}} = 532.80$  eV beobachtet.

Die Banden bei  $E_{\text{bind}} = 529.68$  eV wurden gemäß den aus der NIST-Datenbank entnommenen Daten Sauerstoffatomen in verschiedenen Co- und Mn-Oxiden zugeordnet, wohingegen die Bande bei  $E_{\text{bind}} = 530.60$  eV auf Sauerstoffatome mit einer chemischen Umgebung ähnlich derjenigen in Lithiumoxid bzw. Lithiumhydroxid hindeutet. In der ungetemperten ILGAR-Probe (Abb. 34 a.) ist der Beitrag dieser Bande stärker ausgeprägt als bei der nachgetemperten Probe (Abb. 34 b.). Die Pulverprobe (Abb. 34 c.) zeigt ein ähnliches Verhältnis dieser beiden Banden wie die getemperte ILGAR-Probe.

Der im Spektrum der Pulverprobe beobachtete dritte Beitrag bei  $E_{\text{bind}} = 532.80 \text{ eV}$  deutet auf das Vorhandensein von adsorbiertem Wasser hin.

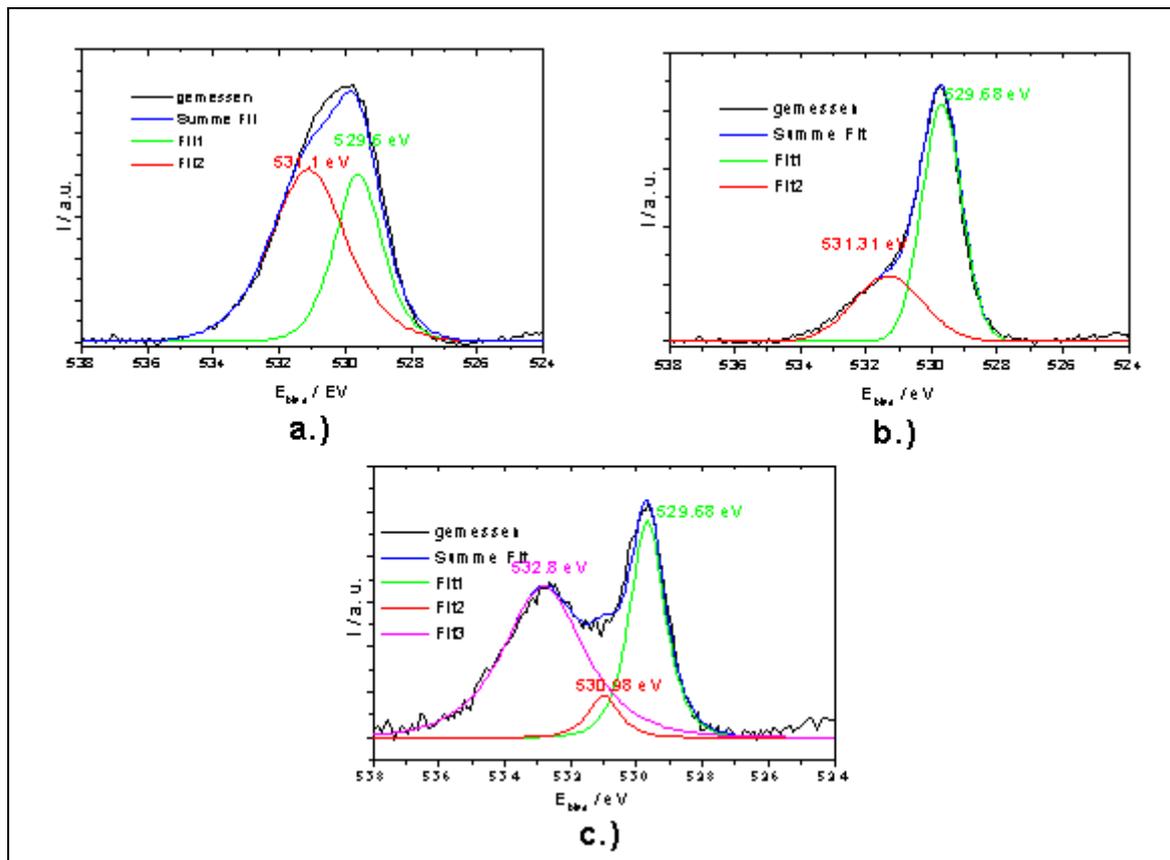


Abb. 34: XPS Detailspektren Sauerstoff O<sub>1s</sub>-Bande von Li<sub>2</sub>CoMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

- a.) ILGAR-Li<sub>2</sub>CoMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> direkt nach der Präparation
- b.) ILGAR-Li<sub>2</sub>CoMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> für 2h bei 700 °C an Luft getempert
- c.) Pulverprobe

### 6.1.7. Elektrochemische Untersuchung

Für die elektrochemische Untersuchung wurden Proben auf polierten Aluminiumoxidfolien der Abmessung  $3.5 \times 3.5 \text{ cm}^2$  in 20 Prozeßzyklen unter Verwendung der Precursorlösung Prec 2 präpariert. Als Begasungstemperatur wurden  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  gewählt.

Auf das Substrat wurde zunächst ein Rückkontakt mit einer Kontaktzunge aus Platin mit Hilfe einer Maske aus Edelstahl aufgesputtert.

Um die Beschichtung der Kontaktzunge während des ILGAR-Prozesses zu vermeiden, wurden die Substrate mit Polycarbonatklebefilm (Tesa<sup>®</sup>) maskiert. Nach der Beschichtung wurde der Klebefilm entfernt und die Proben für 2h bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  an Luft getempert. Der Elektrodenaufbau ist in Abb. 35 schematisch dargestellt.

Da sich bei früheren Experimenten herausgestellt hatte, daß  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  elektrochemisch instabil im Kontakt mit den meisten flüssigen Elektrolyten ist, wurde auf die fertige Elektrode eine Pufferschicht aus Lithiumphosphoroxinitrid ( $\text{LiPON}^{\text{®}}$ ) im Stickstoffplasma aufgesputtert ( $p_{\text{N}_2} = 10^{-2} \text{ mbar}$ ,  $P = 80 \text{ W}$ ,  $t_{\text{sputter}} = 2 \text{ h}$ ).

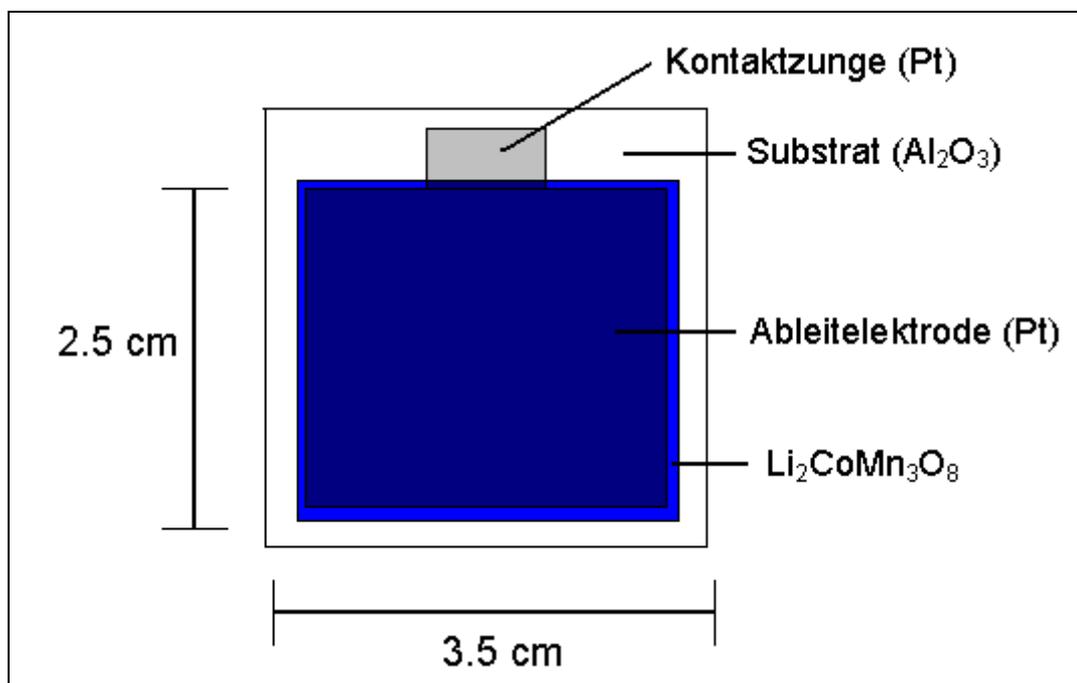


Abb. 35: Elektrodenaufbau für die elektrochemische Untersuchung von ILGAR- $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$

Die Probe wurde in einen Probenhalter aus Edelstahl gelegt und in eine mit Argon gefüllte Glove-Box überführt. Auf die Elektrode wurde ein mit dem Elektrolyten durchtränktes Stück Filterpapier als Separator gelegt. Als Elektrolyt wurde der kommerziell erhältliche Batterieelektrolyt „Merck ZV 1352“ (  $1 \text{ M LiClO}_4$  in EC : DME 1: 1) gewählt. Auf den Separator wurde ein Stück Lithiumfolie (Aldrich) gelegt und der Probenhalter, um das Verdunsten des Elektrolyten zu vermeiden, mit einem Deckel aus Teflon, in dessen Innerem, um das Lithium elektrisch zu kontaktieren, eine Platte aus Edelstahl angebracht war, verschlossen. Der elektrische Kontakt zur Probe selbst wurde durch eine Bohrung im Deckel mit einem vergoldeten Federkontaktstift an der Kontaktzunge hergestellt. Der Aufbau der Zelle ist in Abb. 36 gezeigt.

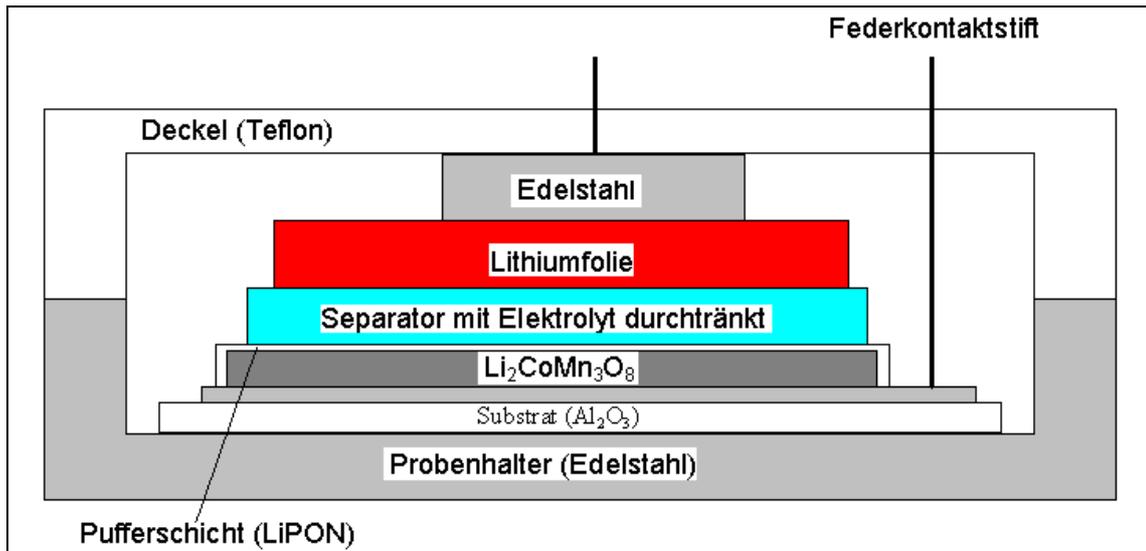


Abb. 36: Schematischer Aufbau der zur elektrochemischen Untersuchung von ILGAR- $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  verwendeten Zelle

Nach dem Zusammenbau zeigte die Zelle eine konstante Spannung von 2.8 V. Zum Laden der Zelle wurde an die Zelle ein konstanter Strom von  $200 \mu\text{A}$  angelegt. Nachdem eine Spannung von 5 V erreicht worden war, wurde die Stromrichtung umgekehrt und die Zelle mit einem konstanten Strom von  $-200 \mu\text{A}$  wieder entladen. Der Verlauf der Zellspannung gegenüber der Zeit während des Ladevorganges und des anschließenden Entladevorganges ist in Abb. 37 gezeigt.

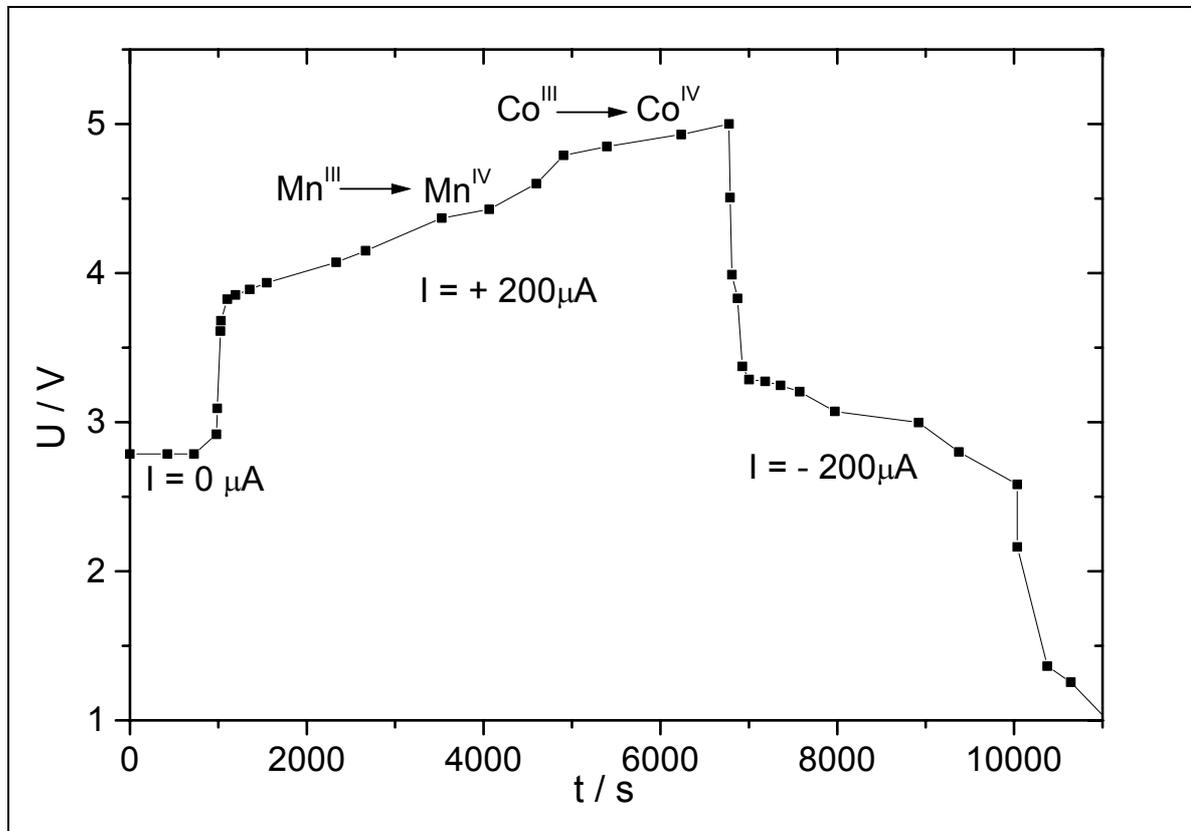


Abb. 37: Zeitlicher Verlauf der Zellspannung der Zelle  
Pt | ILGAR- $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  | LiPON | Elektrolyt (Merck ZV 1352) | Li [65]

In der Ladekurve sind zwei Spannungsplateaus zu erkennen. Das erste Spannungsplateau liegt im Spannungsbereich von 3.8 bis 4.1 V gegen Lithium. Dieses Plateau resultiert aus der Oxidation von  $\text{Mn}^{3+}$  zu  $\text{Mn}^{4+}$ , während der zwei Phasen nebeneinander existieren. Aus der Ladezeit wurde die spezifische Kapazität dieses Plateaus berechnet. Für die Berechnung wurde eine durchschnittliche Schichtdicke von 200 nm und die Dichte von  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  von  $\rho = 4.49 \text{ g/cm}^3$  zu Grunde gelegt. Die spezifische Kapazität für das erste Plateau beträgt 73.2 mAh / g. Das zweite Spannungsplateau liegt im Bereich von 4.8 bis 5.0 V. In diesem Spannungsbereich findet die Oxidation von  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{4+}$  statt. Die spezifische Kapazität dieses Plateaus beträgt 37.6 mAh / g. Damit ergibt sich eine spezifische Gesamtkapazität für den Ladevorgang von 110.8 mAh / g.

Während des Entladens der Zelle wurden beide Plateaus abermals beobachtet, allerdings bei einer deutlich geringeren Zellspannung. Außerdem sind beide Plateaus wesentlich kürzer, so beträgt die spezifische Kapazität für das obere ( $\text{Co}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ ) Plateau 22.2 mAh / g, die für das untere ( $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ ) Plateau 51.1 mAh / g. Damit ergibt sich eine spezifische Gesamtkapazität für den Entladevorgang von 73.3 mAh / g. Aus dem Verhältnis der Kapazitäten kann das Verhältnis von Co : Mn in der Probe abgeschätzt werden. Für den Ladevorgang ergibt sich dabei ein Verhältnis von Co : Mn von 1 : 1.97, für den Entladevorgang beträgt demnach das Verhältnis von Co : Mn 1 : 2.3.

## 6.2. Untersuchung von $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ als Elektrolyt für Festkörperbatterien

In diesem Kapitel sollen Untersuchungen zur Verwendbarkeit von Elektrolyten mit granatähnlicher Struktur in Lithiumfestkörperbatterien beschrieben werden. Als Elektrolyt wurde  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  ausgewählt, da dieses Material unter den bisher untersuchten Materialien dieser Familie die geringste Arrheniusenergie bei einer ausreichenden chemischen und elektrochemischen Stabilität aufweist. Für die Untersuchung wurden Scheiben mit einem Durchmesser von ca. 10 mm und einer Stärke von ca. 1 mm aus  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  hergestellt. Als Elektroden für die Untersuchung der elektrischen Impedanz wurde Gold, als Kathodenmaterial wurden dünne Schichten aus Lithiumcobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ ) verwendet. Als Anodenmaterial wurden Aluminium-Dünnschichten eingesetzt.

### 6.2.1. Darstellung von $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ durch Festkörperreaktion

0.02 mol (5.23 g) zuvor bei 120 °C getrocknetes  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Riedel-de Haën) und 0.02 mol (6.52 g)  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar), welches zuvor, um entstandene Carbonate zu zersetzen, 24 h bei 900 °C an Luft calciniert worden war, wurden zusammen mit 0.02 mol (8.83 g)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (Chem Pur) mit 0.13 mol (5.79 g)  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Fluka) 2h in Isopropanol (Roth) in der Kugelmühle ( $160 \text{ min}^{-1}$ ) vermahlen. Nach dem Trocknen wurde der Ansatz in einen Tiegel aus unglasiertem Aluminiumoxid überführt und für 6h auf 700°C an Luft erhitzt. Danach wurde der Ansatz ein weiteres mal für 2h in Isopropanol in der Kugelmühle ( $160 \text{ min}^{-1}$ ) vermahlen.

Nachdem das Isopropanol entfernt worden war, wurden aus dem Material zylindrische Formkörper mit Durchmesser von ca. 10 mm und einer Höhe von ca. 15 mm isostatisch bei einem Druck von ca. 3.5 kbar in einer Silikonform gepreßt. Die Formkörper wurden in einem Tiegel aus unglasiertem Aluminiumoxid eingebettet in Pulver aus dem selben Material für 48 h bei 900 °C an Luft gesintert.

Identifikation: XRD (Abb. 37)

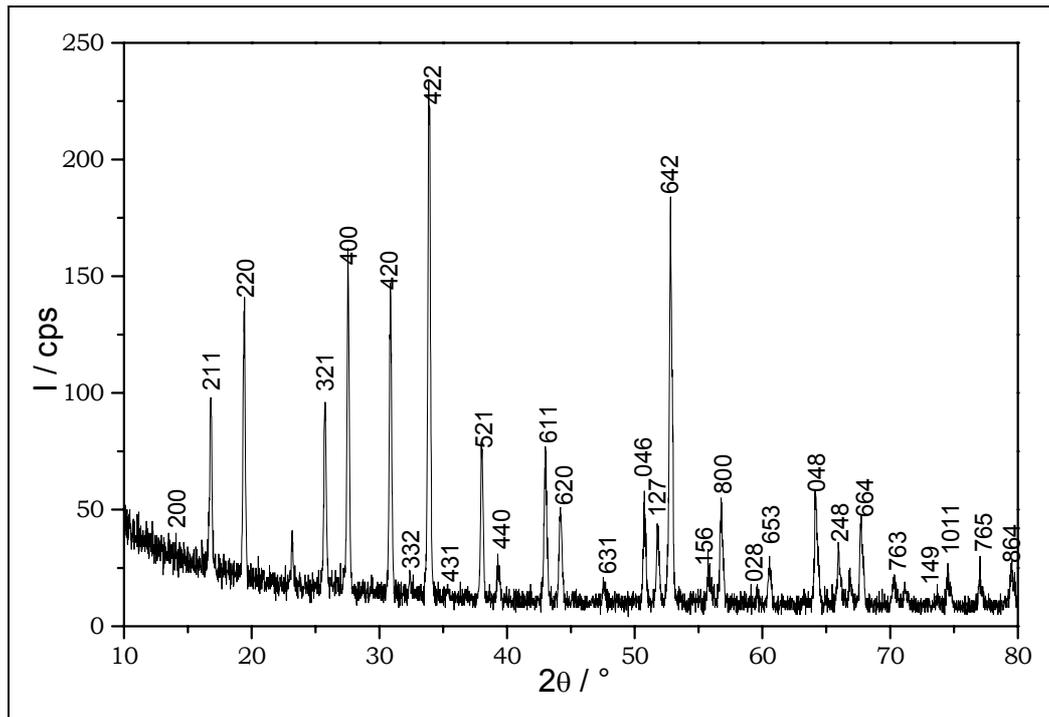


Abb.37: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$   
Indiziert nach JCPDS 84-1753

Für die weitere Untersuchung wurden die gesinterten Zylinder mit einer Diamantsäge in Scheiben von ca. 1 mm Stärke geschnitten. Die Scheiben wurden mit Schleifpapier Korn 400 entgratet, mit Isopropanol (Roth) gereinigt und anschließend an Luft bei RT getrocknet.

### 6.2.2. Zellaufbau und Herstellung der Elektroden

Für die Untersuchung der elektrischen Impedanz wurden folgende Zellen aufgebaut:

Au   $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$   Au	<b>1</b>
Au   $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$   $\text{LiCoO}_2$   Pt	<b>2</b>
Al   $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$   Au	<b>3</b>
Al   $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$   $\text{LiCoO}_2$   Pt	<b>4</b>

Zur Herstellung der Goldelektroden wurde auf die gereinigten Tabletten aus  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  Goldpaste mit einem Rotmarderhaarpinsel der Stärke 00 aufgetragen. Nach dem Trocknen bei 120 °C an Luft wurde die Goldpaste für 2h an bei 900 °C an Luft gesintert.

Um Elektroden aus Lithiumcobaltoxid herzustellen, wurden die  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ -Scheiben in einen Probenhalter aus Edelstahl (Abb. 38 a.) gelegt und mit einer Maske aus Edelstahl (Abb.38 b.)) fixiert. Die Proben wurden in die Sputterkammer überführt und die Sputterkammer bis zu einem Druck von  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar evakuiert. Danach wurden die Proben 20 h mit  $\text{LiCoO}_2$  besputtert. Die Sputterparameter sind in Tab. 8 angegeben.

Nachdem die Maske entfernt worden war, wurden die Proben für 2h bei 700 °C an Luft getempert um Sauerstoffdefizite auszugleichen und kristalline Schichten zu erzeugen. Um große thermische Spannungen während des Nachtemperns zu vermeiden und das dadurch bedingte Ablösen der Schichten zu verhindern, wurde eine Heizrate bzw. Kühlrate von  $r_H = r_K = 1 \text{ K / min}$  gewählt.

Target	Abstand d / mm	Gasfluß Ar $j_{Ar}$ / sccm	Gasfluß O <sub>2</sub> $j_{O_2}$ / sccm	Sputterdruck $p_{sp}$ / mbar	Leistung $P_{HF}$ / W	Sputterzeit $t_{sp}$ / min	Schichtdicke $D_{Pt}$ / nm
LiCoO <sub>2</sub>	70	6	4	$1 \cdot 10^{-2}$	80	20	~ 500

Tab. 8: Sputterparameter für Lithiumcobaltoxid

Die mit Lithiumcobaltoxid beschichteten Proben (Abb. 38c.) wurden anschließend mit Epoxidharz (UHU Plus Schnellfest<sup>®</sup>) in einen Ring aus Pertinax<sup>®</sup> (Abb. 38 d.) eingeklebt, um eine Verletzung der Lithiumcobaltoxidschicht während des Kontaktierens in der Kieler Zelle weitgehend zu vermeiden.

Nachdem der Kleber ausgehärtet war (Abb. 38 e.) wurde die Kante des Ringes mit Polycarbonatklebefilm (Tesa<sup>®</sup>) maskiert und auf die mit Lithiumcobaltoxid beschichtete Seite der Proben mit Platin (s. Kap. 7.1.1.) besputtert. Zur besseren Kontaktierung wurde auf der Platinschicht im Bereich des Halteringes ein ca. 10 mm langes Stück Platindraht mit Radiolot angelötet ( Abb. 38 f.)

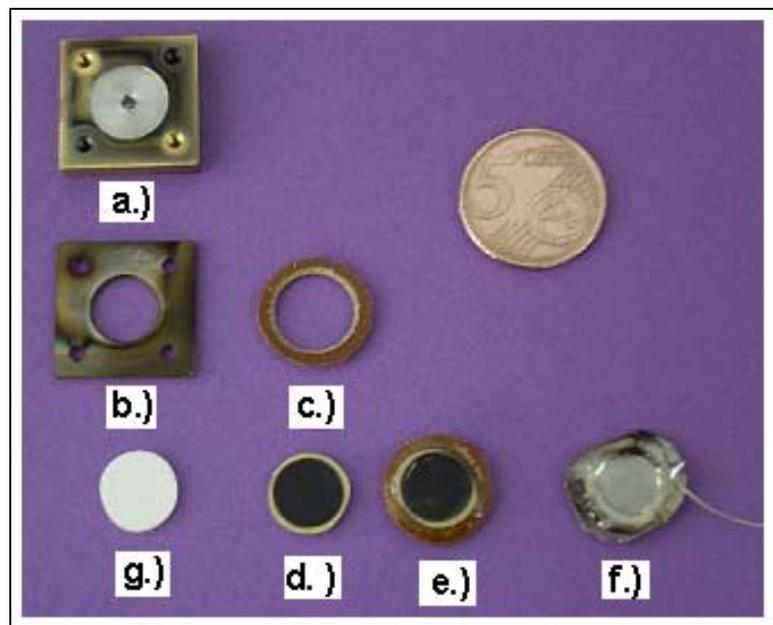


Abb. 38: Sputtermaske und Zellaufbau (Größenvergleich: 5 ct Münze)

- a.) Probenhalter
- b.) Sputtermaske
- c.) Pertinaxring
- d.) Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub>-Scheibe  
mit Lithiumcobaltoxid beschichtet
- e.) c.) nach Einkleben in c.)
- f.) fertige Zelle

Um Aluminiumelektroden herzustellen, wurden der selbe Probenhalter und die selbe Sputtermaske verwendet wie für die Herstellung der Lithiumcobaltoxidschichten. Die Sputterparameter sind in Tab. 9 angegeben.

Target	Abstand d / mm	Gasfluß $j_{Ar}$ / sccm	Sputterdruck $p_{sp}$ / mbar	Leistung $P_{HF}$ / W	Sputterzeit $t_{sp}$ / min	Schichtdicke $D_{Pt}$ / nm
Al	70	20	$1 \cdot 10^{-2}$	150	15	~ 500

Tab. 9: Sputterparameter für Aluminium

### 6.2.3. Wechselstrom-Impedanzmessungen

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit und um den Kontakt zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten analysieren zu können, wurden an den oben beschriebenen Zellen (s. Kap. 7.2.2.) Messungen der elektrischen Impedanz im Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz bei unterschiedlichen Temperaturen im Temperaturbereich von 40 °C bis 140 °C vorgenommen.

Um den Einfluß der Atmosphäre zu minimieren, wurden die Zellen in einer Kieler Zelle montiert, die von außen mit einem Rohrofen beheizt wurde. Die Meßzelle wurde vor Beginn der Messungen 30 min mit Argon (Messer-Grißheim) gespült. Alle Messungen fanden unter Argonatmosphäre statt. Die Messergebnisse wurden als Nyquist-Diagramme aufgetragen (Abb. 39 – 42).

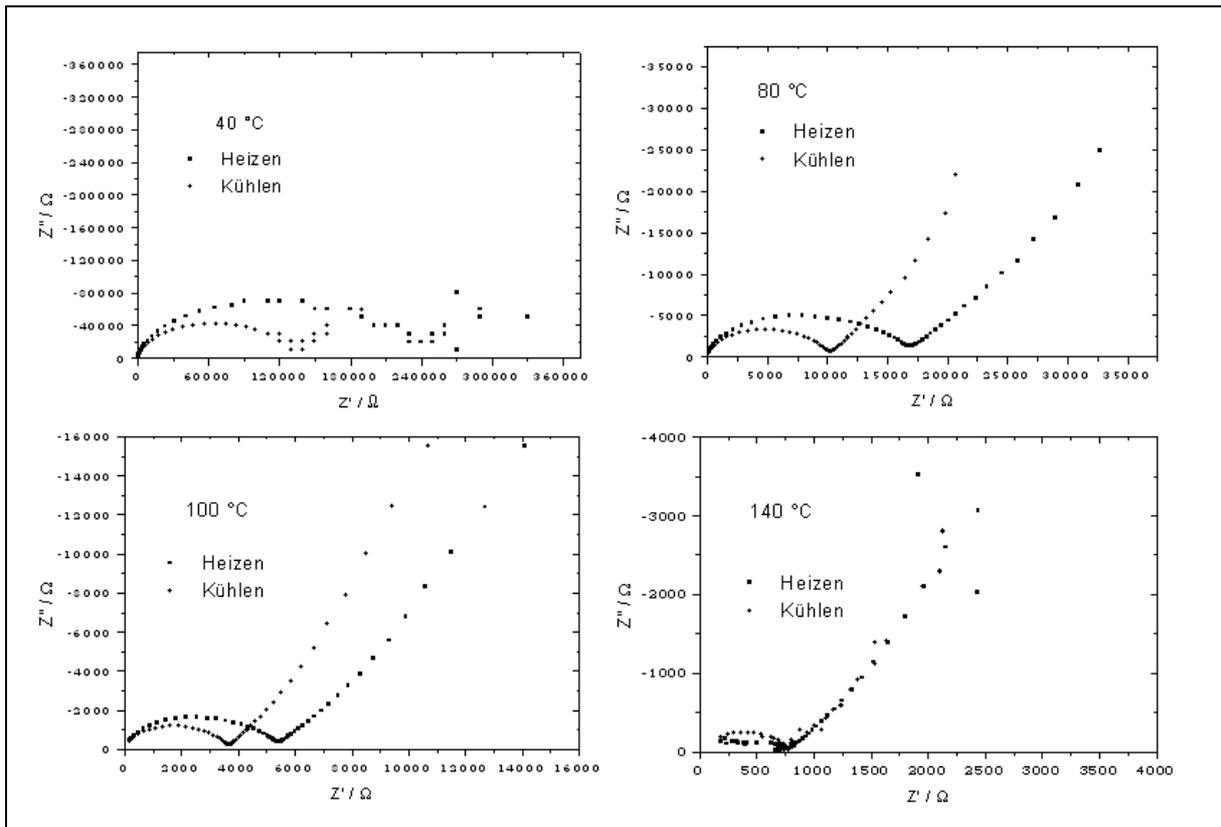


Abb. 39: Nyquist-Diagramme der Zelle Au |  $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$  | Au (1)

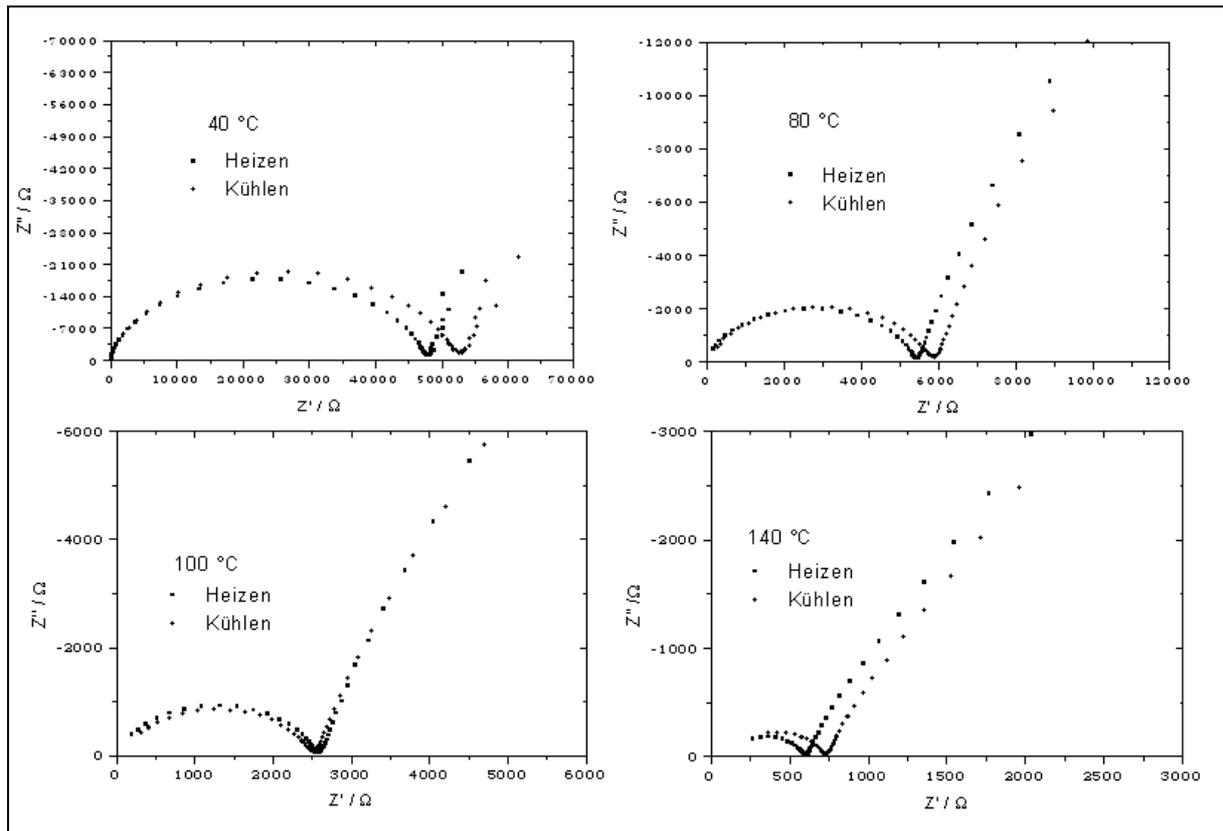


Abb. 40: Nyquist-Diagramme der Zelle Au |  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  |  $\text{LiCoO}_2$  | Pt (2)

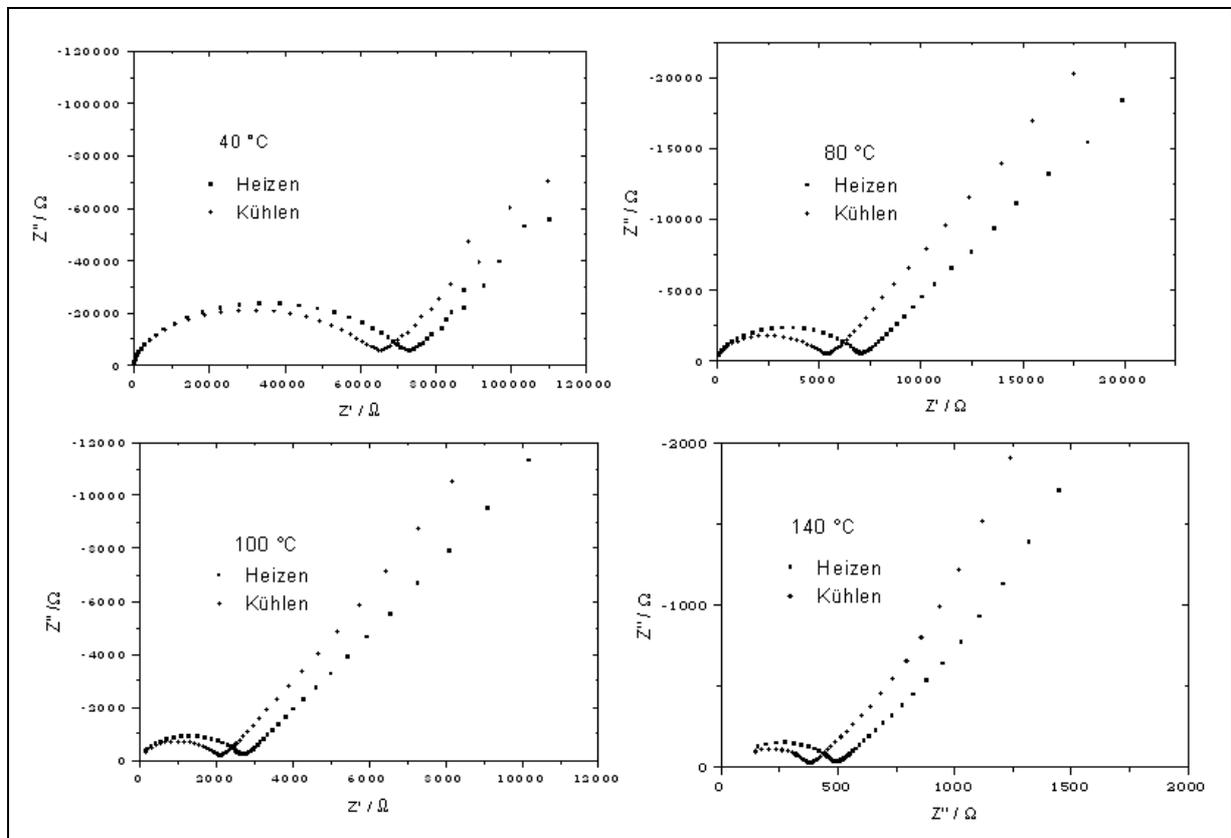


Abb. 41: Nyquist-Diagramme der Zelle Al |  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  | Au (3)

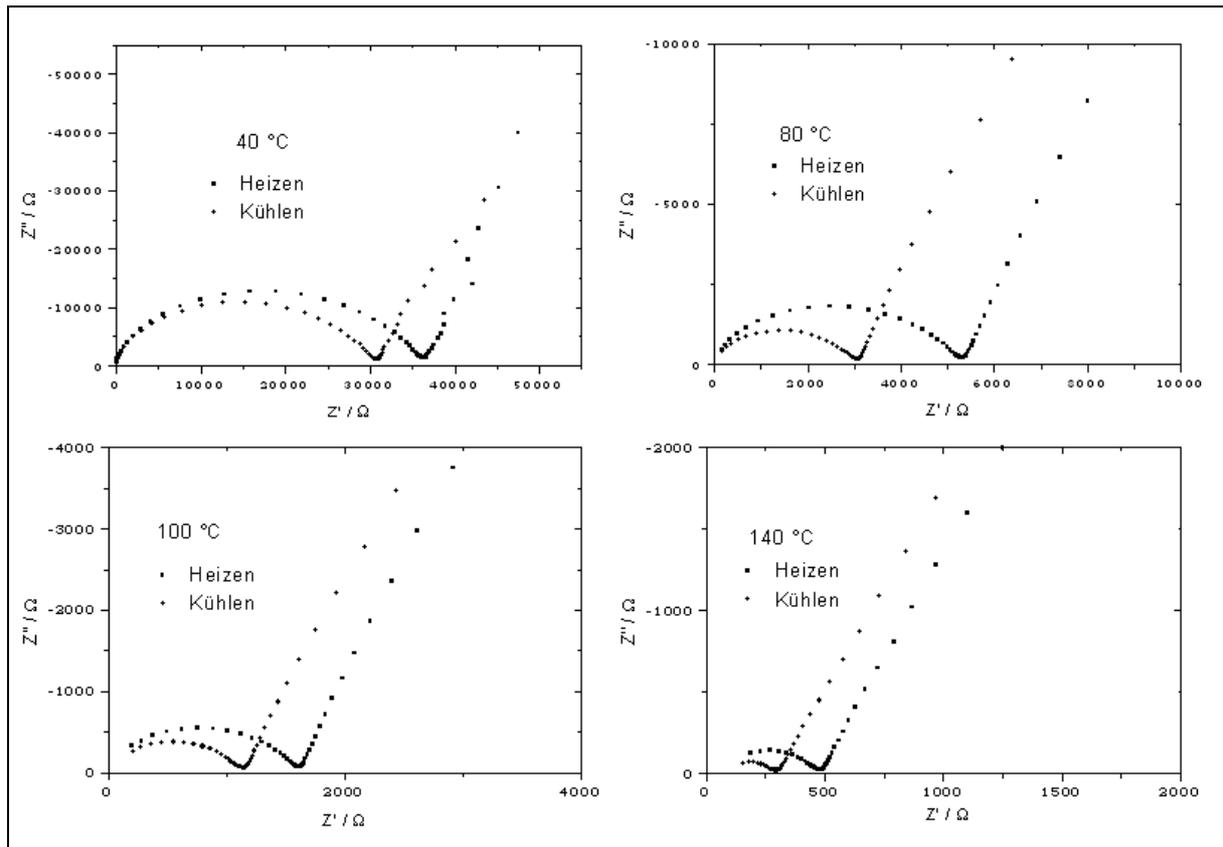


Abb. 42: Nyquist-Diagramme der Zelle Al |  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  |  $\text{LiCoO}_2$  | Pt (4)

Aus Abzissenabschnitten der Nyquist-Diagramme (Abb. 39-42) wurden die Gesamtwiderstände der Proben ermittelt und daraus die Leitfähigkeiten berechnet. Die Leitfähigkeiten wurden als Arrheniusdiagramm aufgetragen (Abb. 43). Aus den Steigungen der Geraden in Abb. 43 wurden die Aktivierungsenergien nach Arrhenius berechnet (Tab. 10).

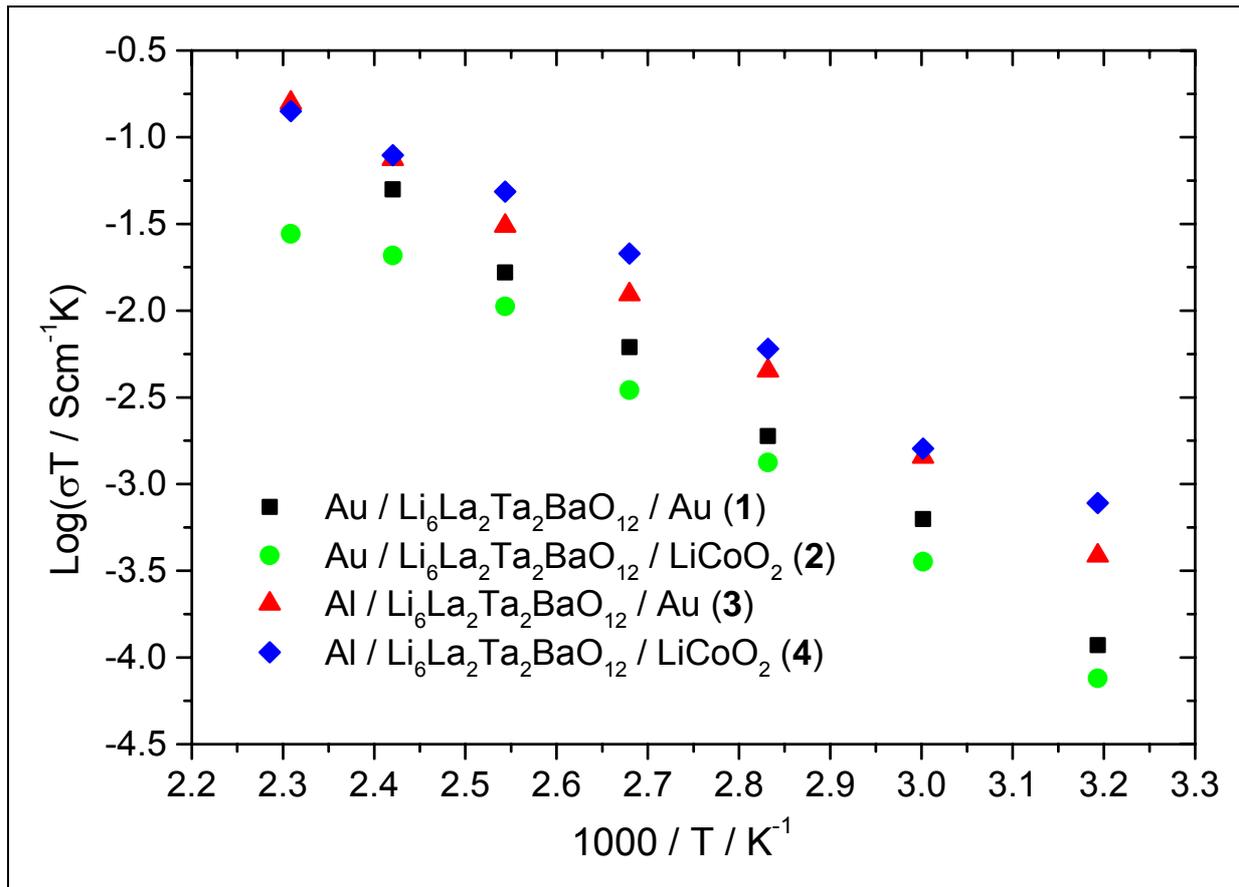


Abb. 43: Arrheniusdiagramme der Zellen Au | Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> | Au (1)  
 Au | Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> | LiCoO<sub>2</sub> | Pt (2) Al | Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> | Au (3)  
 Al | Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> | LiCoO<sub>2</sub> | Pt (4), gemessen in Argonatmosphäre im  
 Temperaturbereich von 40 bis 140 °C

Zelle	Aktivierungsenergie E <sub>A</sub> / eV
Au   Li <sub>6</sub> BaLa <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>12</sub>   Au	0.66
Au   Li <sub>6</sub> BaLa <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>12</sub>   LiCoO <sub>2</sub>   Pt	0.59
Al   Li <sub>6</sub> BaLa <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>12</sub>   Au	0.58
Al   Li <sub>6</sub> BaLa <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>12</sub>   LiCoO <sub>2</sub>   Pt	0.59

Tab. 10: Aktivierungsenergien der Zellen Au | Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> | Au (1)  
 Au | Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> | LiCoO<sub>2</sub> | Pt (2) Al | Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> | Au (3)  
 Al | Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> | LiCoO<sub>2</sub> | Pt (4), gemessen in Argonatmosphäre im  
 Temperaturbereich von 40 bis 140 °C

Zur Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  von Lithium in Lithiumcobaltoxid wurden der Realteil und der Imaginärteil der elektrischen Impedanz der Zelle  $\text{Au} \mid \text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12} \mid \text{LiCoO}_2 \mid \text{Pt}$  (2) gegen den Kehrwert der Quadratwurzel der Kreisfrequenz aus dem Frequenzbereich, in dem in den Nyquist-Diagrammen ein Konstantphasenelement (Warburg-Impedanz) beobachtet wurde, aufgetragen (Abb. 44 u. 45). Die Steigungen der resultierenden Geraden entsprechen der Konstante  $K$  in Gleichung 50. Die Steigung der coulometrischen Titrationskurve wurde aus [2] entnommen ( $\partial E / \partial x = 10$ ). Die berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten sind in Tab. 11 dargestellt.

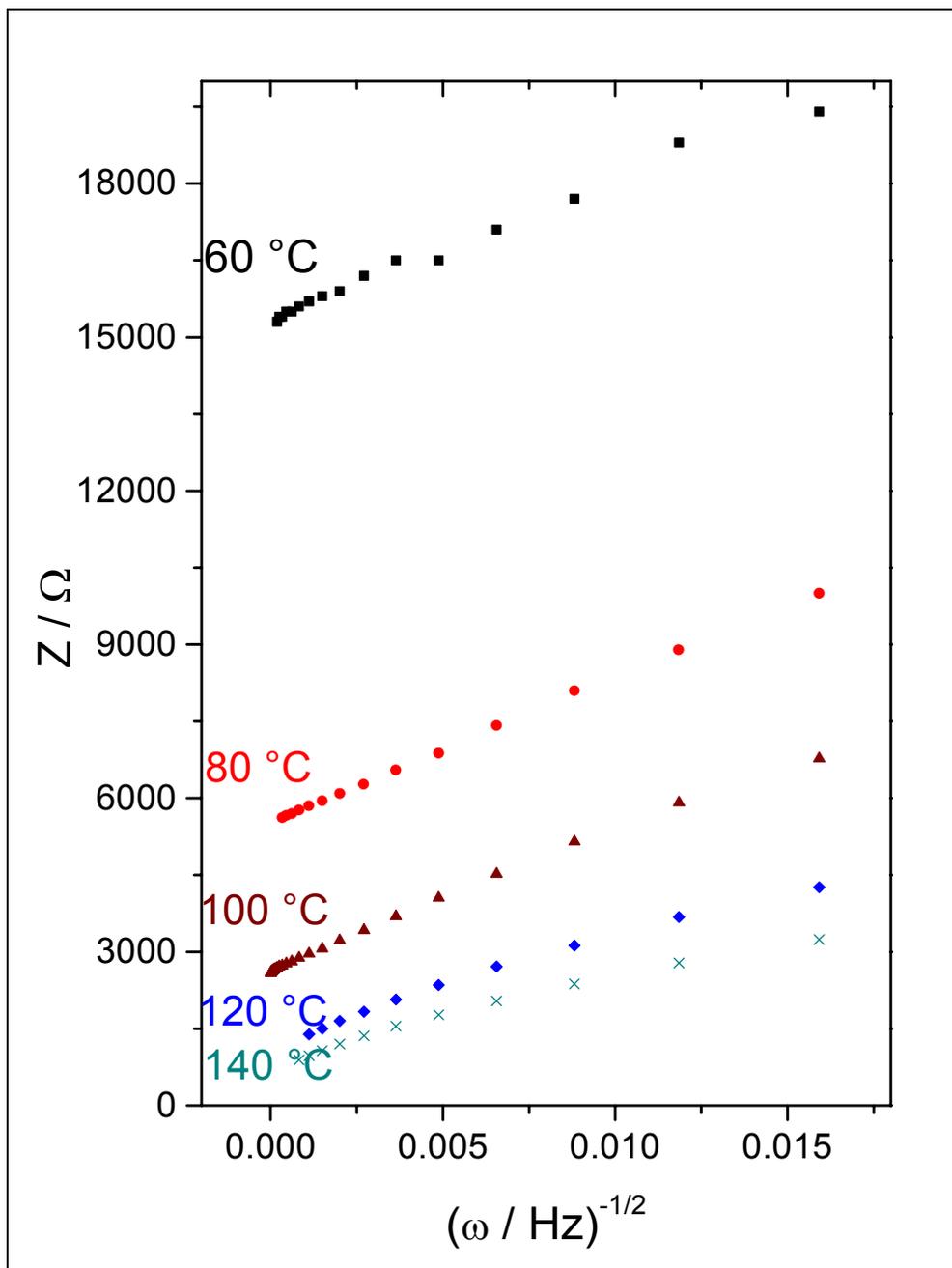


Abb. 44: Realteil der elektrischen Impedanz der Zelle  $\text{Au} \mid \text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12} \mid \text{LiCoO}_2 \mid \text{Pt}$  (2) über dem Kehrwert der Quadratwurzel der Kreisfrequenz aufgetragen

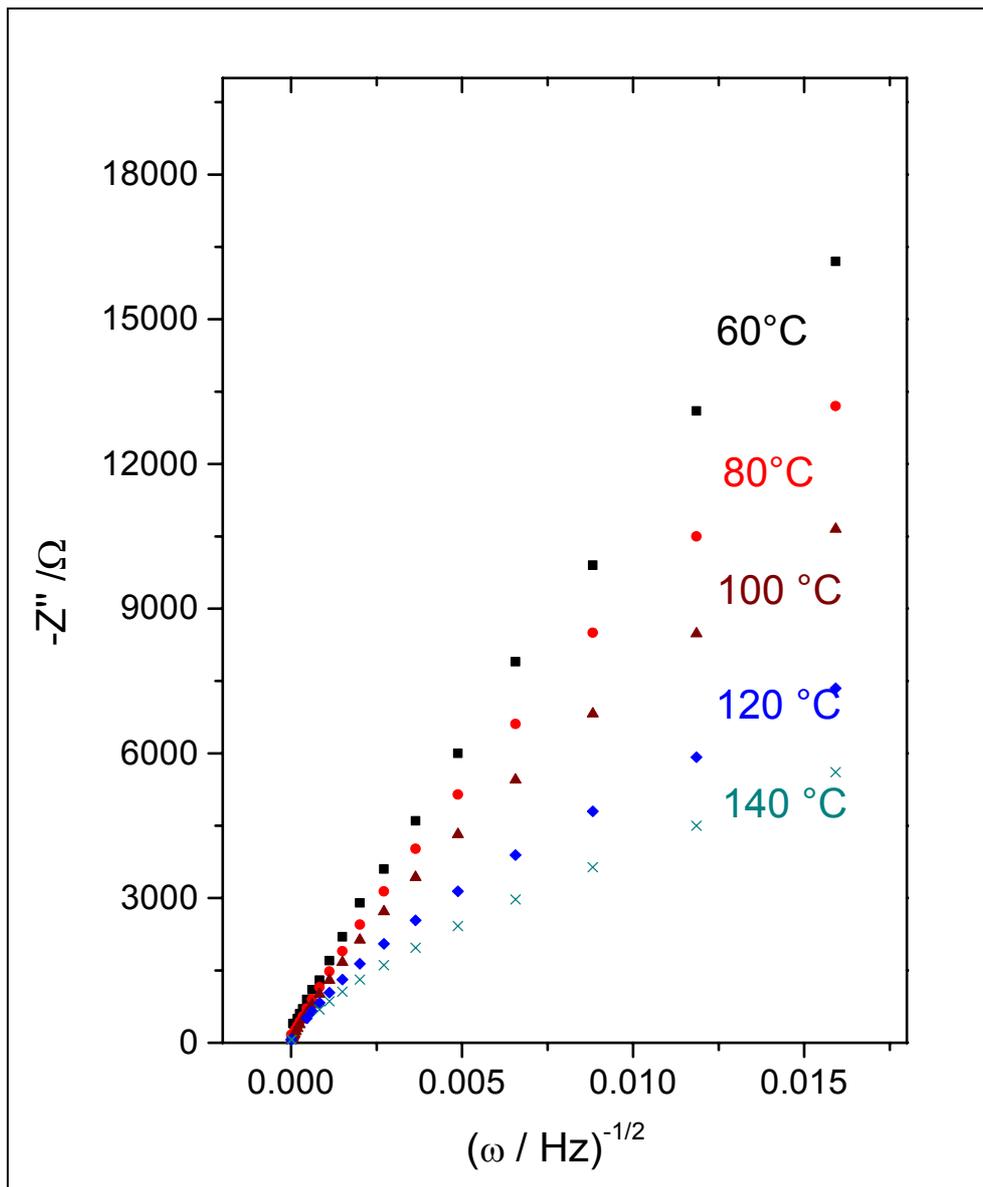


Abb. 45 Imaginärteil der elektrischen Impedanz der Zelle Au | Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> | LiCoO<sub>2</sub> | Pt (2) über dem Kehrwert der Quadratwurzel der Kreisfrequenz aufgetragen

Temperatur T / °C	Chem. Diffusionskoeffizient $\tilde{D} / \text{cm}^2 / \text{s}$ aus $Z'$ berechnet	Chem. Diffusionskoeffizient $\tilde{D} / \text{cm}^2 / \text{s}$ aus $Z''$ berechnet	Chem. Diffusionskoeffizient $\tilde{D} / \text{cm}^2 / \text{s}$ Mittelwert
60	$3.4 \cdot 10^{-10} \pm 1.7 \cdot 10^{-12}$	$1.0 \cdot 10^{-10} \pm 2.7 \cdot 10^{-12}$	$2.2 \cdot 10^{-10}$
80	$3.2 \cdot 10^{-10} \pm 5.3 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-10} \pm 2.8 \cdot 10^{-12}$	$2.3 \cdot 10^{-10}$
100	$3.3 \cdot 10^{-10} \pm 2.0 \cdot 10^{-12}$	$1.9 \cdot 10^{-10} \pm 2.7 \cdot 10^{-12}$	$2.6 \cdot 10^{-10}$
120	$4.6 \cdot 10^{-10} \pm 1.5 \cdot 10^{-12}$	$1.9 \cdot 10^{-10} \pm 2.7 \cdot 10^{-12}$	$3.3 \cdot 10^{-10}$
140	$4.8 \cdot 10^{-10} \pm 1.83 \cdot 10^{-11}$	$2.6 \cdot 10^{-10} \pm 3.4 \cdot 10^{-12}$	$3.7 \cdot 10^{-10}$

Tab. 11: Chemische Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  von Lithium in Lithiumcobaltoxid aus Impedanzmessungen an der Zelle Au | Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> | LiCoO<sub>2</sub> | Pt (2) bestimmt

Zur Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  von Lithium in Aluminium wurden der Realteil und der Imaginärteil der elektrischen Impedanz der Zelle Al |  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  | Au (3) gegen den Kehrwert der Quadratwurzel der Kreisfrequenz aus dem Frequenzbereich, in dem in den Nyquist-Diagrammen ein Konstantphasenelement (Warburg-Impedanz) beobachtet wurde, aufgetragen (Abb. 46 u. 47). Die Steigungen der resultierenden Geraden entsprechen der Konstante  $K$  in Gleichung 50. Die Steigung der coulometrischen Titrationskurve wurde aus [2] entnommen ( $\partial E / \partial x = 10$ ). Die berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten sind in Tab. 12 dargestellt.

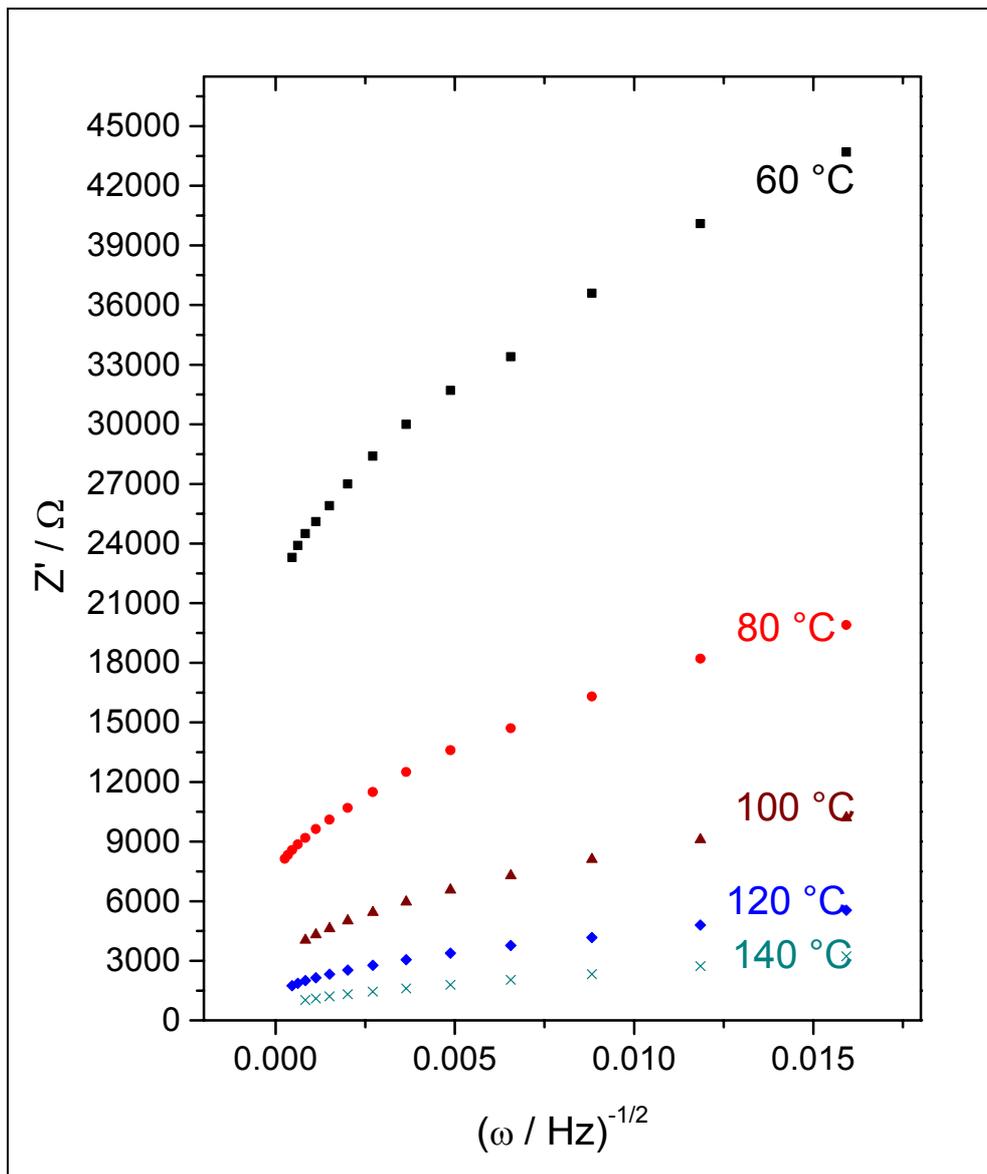


Abb. 46: Realteil der elektrischen Impedanz der Zelle Al |  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  | Au (3) über dem Kehrwert der Quadratwurzel der Kreisfrequenz aufgetragen

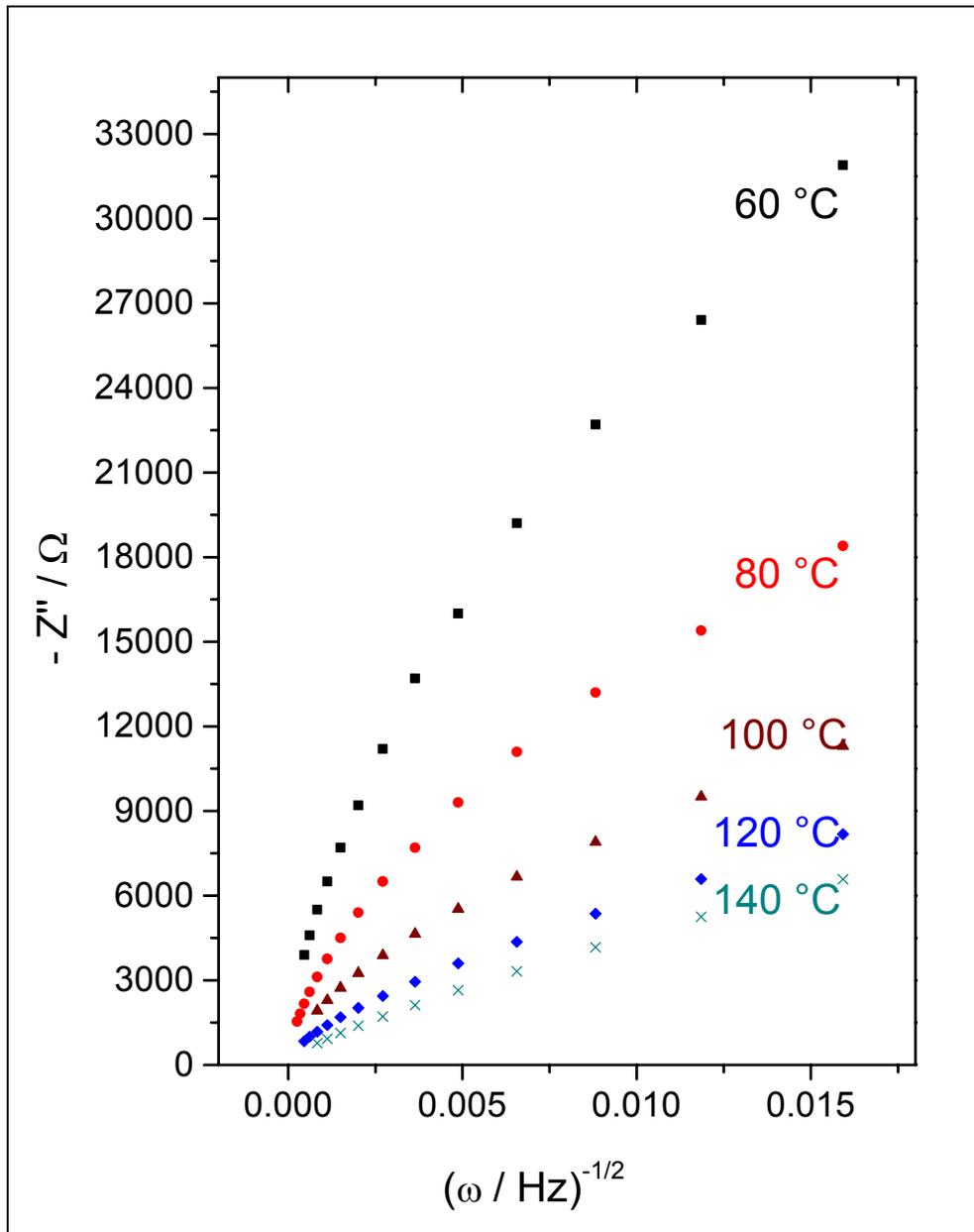


Abb. 47 Imaginärteil der elektrischen Impedanz der Zelle Al |  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  | Au (3) über dem Kehrwert der Quadratwurzel der Kreisfrequenz aufgetragen

Temperatur T / °C	Chem. Diffusionskoeffizient $\tilde{D} / \text{cm}^2 / \text{s}$ aus $Z'$ berechnet	Chem. Diffusionskoeffizient $\tilde{D} / \text{cm}^2 / \text{s}$ aus $Z''$ berechnet	Chem. Diffusionskoeffizient $\tilde{D} / \text{cm}^2 / \text{s}$ Mittelwert
60	$1.1 \cdot 10^{-9} \pm 9.8 \cdot 10^{-16}$	$4.9 \cdot 10^{-10} \pm 3.3 \cdot 10^{-15}$	$8.0 \cdot 10^{-10}$
80	$1.5 \cdot 10^{-9} \pm 1.9 \cdot 10^{-15}$	$8.2 \cdot 10^{-10} \pm 9.2 \cdot 10^{-15}$	$1.2 \cdot 10^{-9}$
100	$2.2 \cdot 10^{-9} \pm 6.1 \cdot 10^{-15}$	$1.4 \cdot 10^{-9} \pm 3.8 \cdot 10^{-15}$	$1.8 \cdot 10^{-9}$
120	$3.7 \cdot 10^{-9} \pm 2.2 \cdot 10^{-14}$	$1.9 \cdot 10^{-9} \pm 1.4 \cdot 10^{-14}$	$2.8 \cdot 10^{-9}$
140	$6.2 \cdot 10^{-9} \pm 1.6 \cdot 10^{-13}$	$2.3 \cdot 10^{-9} \pm 4.2 \cdot 10^{-14}$	$4.3 \cdot 10^{-9}$

Tab. 12: Chemische Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  von Lithium in Aluminium aus Impedanzmessungen an der Zelle Al |  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  | Au (2) bestimmt

### 6.2.4. Galvanostatische Messungen

An der Zelle  $\text{Al} \mid \text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12} \mid \text{LiCoO}_2 \mid \text{Pt}$  (4) wurden galvanostatische Messungen vorgenommen. Dazu wurde die Zelle in eine Kieler Zelle eingebaut und diese ca. 30 min mit Argon gespült bevor unter Argonatmosphäre auf  $130^\circ\text{C}$  erhitzt wurde.

Die ungeladene Zelle zeigte direkt nach dem Zusammenbau bei  $130^\circ\text{C}$  unter Argonathmosphäre eine Zellspannung von 1.20 V.

Die Zelle wurde mit einem konstanten Strom von  $10\ \mu\text{A}$  geladen und die Zellspannung gemessen. Nachdem eine Zellspannung von 5 V erreicht worden war, wurde die Stromrichtung umgekehrt und die Zelle mit einem konstanten Strom von  $-10\ \mu\text{A}$  wieder entladen. Der zeitliche Verlauf des ersten Lade- und Entladezyklus ist in Abb. 48 dargestellt.

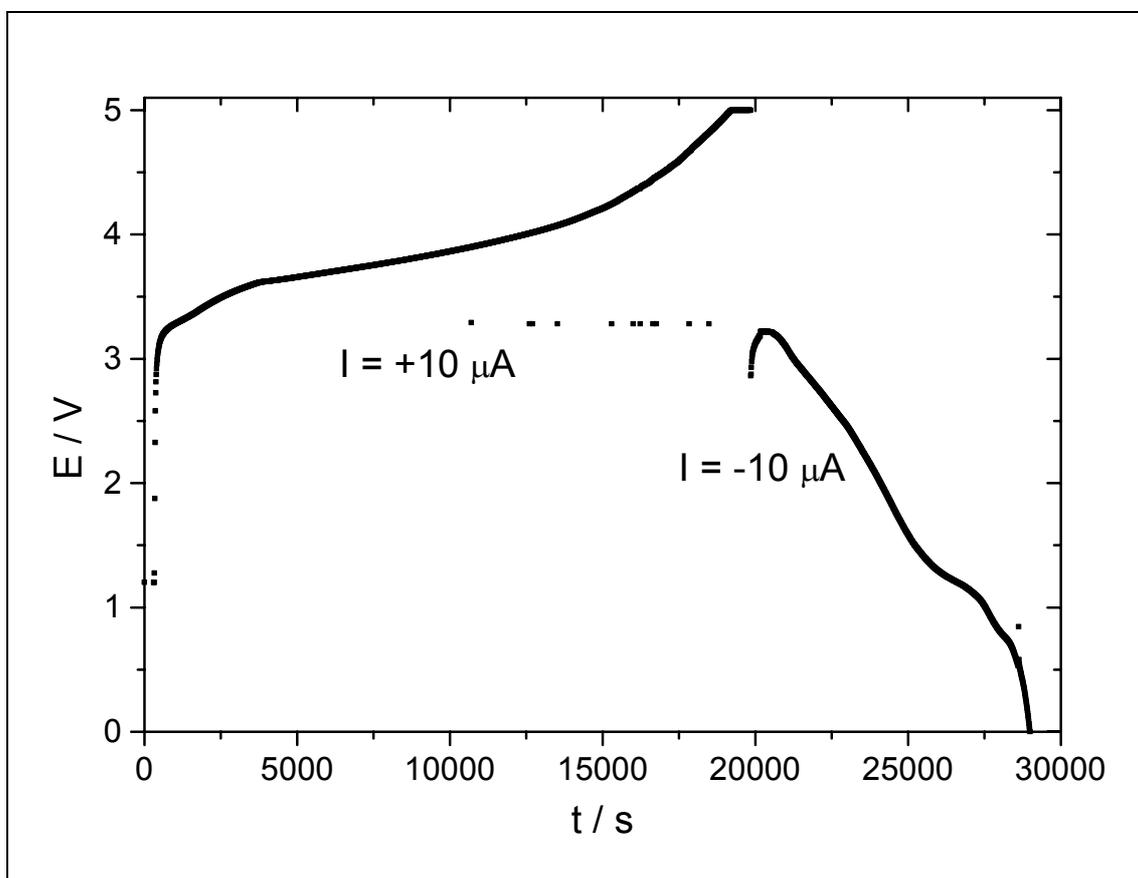


Abb. 47: Zeitlicher Verlauf der Zellspannung der Zelle  $\text{Al} \mid \text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12} \mid \text{LiCoO}_2 \mid \text{Pt}$  (4), gemessen bei  $130^\circ\text{C}$  unter Argonatmosphäre, 1. Zellzyklus

In der Ladekurve ist ein Spannungsplateau im Bereich von 3.3 bis 4.3 V gegen  $\text{Al} \mid \text{LiAl}$  zu erkennen. Dieses Spannungsplateau kann auf die Oxidation von  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{4+}$  und der damit verbundenen Phasenänderung während des Ausbaus von Lithium aus Lithiumcobaltoxid zurückgeführt werden. Am Beginn des Spannungsplateaus ist eine ausgeprägte Schulter zu erkennen. Diese ist auf das Zweiphasengebiet  $\alpha$ - $\beta$ -Aluminium zurückzuführen.

Während des Entladens der Zelle wurde das gleiche Verhalten der Zellspannung beobachtet, allerdings bei deutlich geringerer Zellspannung. Auch zeigt das Spannungsplateau der Entladekurve einen deutlich steileren Abfall der Spannung als das der Ladekurve.

Aus der Lade bzw. Entladezeit wurde die spezifische Kapazität der Zelle berechnet. Für die Berechnung wurde eine durchschnittliche Schichtdicke von 500 nm und die Dichte von  $\text{LiCoO}_2$  von  $\rho = 5.06 \text{ g/cm}^3$  zu Grunde gelegt. Damit ergibt sich für die Ladekurve eine spezifische Kapazität von 83.2 mAh / g im Spannungsbereich von 3.2 bis 4.0 V. Aus der Entladekurve wurde eine spezifische Kapazität von 50.6 mAh / g im Spannungsbereich von 1.3 bis 3.2 V berechnet.

Zur weiteren Untersuchung wurde die Zelle noch insgesamt sechsmal im Spannungsbereich von 1.5 bis 4.5 V mit einem konstanten Lade- bzw. Entladestrom von  $\pm 20 \mu\text{A}$  geladen und entladen. Die Lade- und Entladekurven des 5. und 6. Zellzyklus sind in Abb. 48 dargestellt.

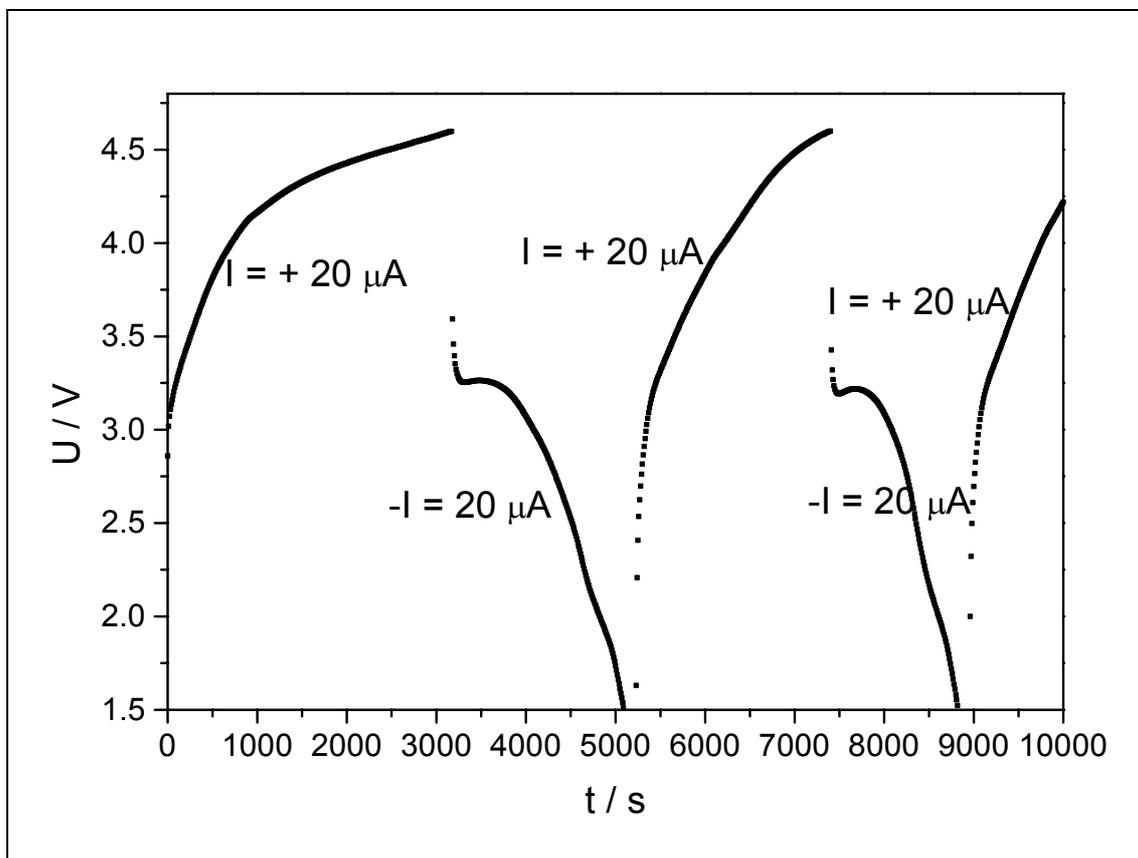


Abb. 48: Zeitlicher Verlauf der Zellspannung der Zelle  
 $\text{Al} \mid \text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12} \mid \text{LiCoO}_2 \mid \text{Pt}$  (4), gemessen bei  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  unter  
 Argonatmosphäre, 4. bis 6. Zellzyklus

### 6.3. Untersuchung der elektrischen Impedanz von $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ mit $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ als Elektrodenmaterial

In diesem Kapitel soll die Untersuchung der elektrischen Impedanz von  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ -Schichten, die mit dem ILGAR-Verfahren hergestellt wurden, im Kontakt mit  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  beschrieben werden.

#### 6.3.1. Zellaufbau und Herstellung der Elektroden

Für die Untersuchung der elektrischen Impedanz wurde folgende Zelle aufgebaut:



Um die Elektrode aus Lithiumcobaltmanganoxid mit dem ILGAR-Verfahren aufzubringen, wurde eine gereinigte Tablette aus  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  von ca. 10mm Durchmesser und einer Stärke von ca. 1.0 mm mit Polystyrolkleber (UHU-Hart<sup>®</sup>) auf ein Stück zuvor mit Schleifpapier (Korn 400) angerautes Pertinax<sup>®</sup> mit einer Abmessung von ca. 2.5 x 2.5 cm<sup>2</sup> geklebt, das nach dem Trocknen des Klebers in den Probenhalter des ILGAR-Roboters eingespannt wurde.

Die Probe wurde in 20 Prozeßzyklen bei einer Begasungstemperatur von 250 °C unter Verwendung der Precursorlösung Prec. 2 mit  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  beschichtet.

Nach der Beschichtung wurde die Tablette mit einer Rasierklinge vorsichtig von der Pertinaxplatte abgelöst und die Kanten der Tablette, ohne die Schicht auf der Oberseite zu verletzen, mit einem Skalpell gesäubert. Anschließend wurde die Tablette auf ein Stück Aluminiumoxidfolie gelegt und für 2 h bei 700 °C an Luft getempert. Um große thermische Spannungen während vermeiden und das dadurch bedingte Ablösen der Schichten zu verhindern, wurde eine Heizrate bzw. Kühlrate von  $r_H = r_K = 1 \text{ K} / \text{min}$  gewählt. Danach wurde die Probe mit Epoxidharz (UHU Plus Schnellfest<sup>®</sup>) in einen Ring aus Pertinax<sup>®</sup> eingeklebt (s. Kap. 7.2.2.). Die Kante des Pertinaxringes wurde mit Klebefilm (Tesa<sup>®</sup>) maskiert und die Probe auf beiden Seiten mit Platin (s. Kap. 7.1.1.) besputtert. Auf die Platinschichten wurde im Bereich des Halteringes auf beiden Seiten jeweils ein Stück Platindraht mit einer Länge von ca. 1 cm mit Radiolot angelötet.

#### 6.3.2. Wechselstrom-Impedanzmessungen

Um den Kontakt zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten zu untersuchen, wurden an der Zelle  $\text{Pt} \mid \text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12} \mid \text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8 \mid \text{Pt}$  Messungen der elektrischen Impedanz im Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz bei unterschiedlichen Temperaturen im Temperaturbereich von 40 °C bis 140 °C vorgenommen. Um den Einfluß der Atmosphäre zu minimieren, wurde die Zelle in einer Kieler Zelle montiert, die von außen mit einem Rohrofen beheizt wurde. Die Meßzelle wurde vor Beginn der Messungen 30 min mit Argon (Messer-Grießheim) gespült. Alle Messungen fanden unter Argonatmosphäre statt. Die Messergebnisse wurden als Nyquist-Diagramme aufgetragen (Abb. 49).

Aus Abzissenabschnitten der Nyquist-Diagramme (Abb. 49) wurden die Gesamtwiderstände der Proben ermittelt und daraus die Leitfähigkeiten berechnet. Die Leitfähigkeiten wurden als Arrheniusdiagramm aufgetragen (Abb. 50). Aus den Steigungen der Geraden in Abb. 50 wurde die Aktivierungsenergie nach Arrhenius berechnet. Die Aktivierungsenergie der Zelle  $\text{Pt} \mid \text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12} \mid \text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8 \mid \text{Pt}$  beträgt  $E_A = 0.59 \text{ eV}$ .

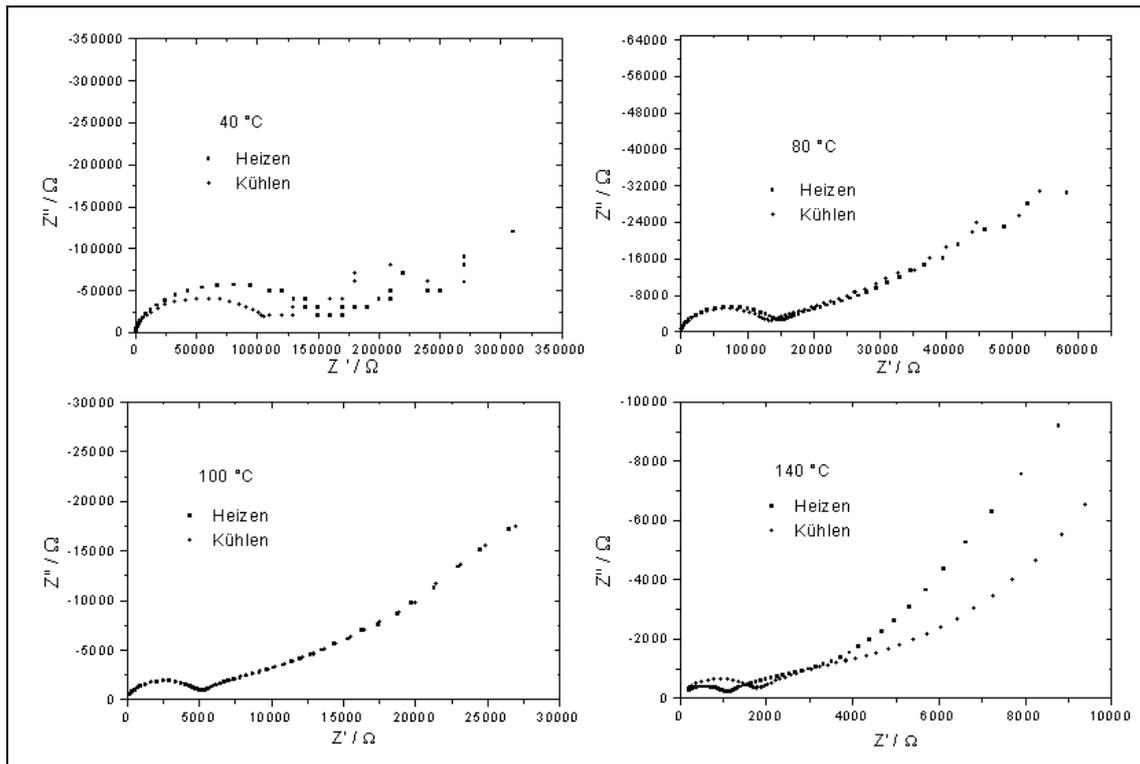


Abb. 49: Nyquist-Diagramme der Zelle Pt |  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  |  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  | Pt (5)

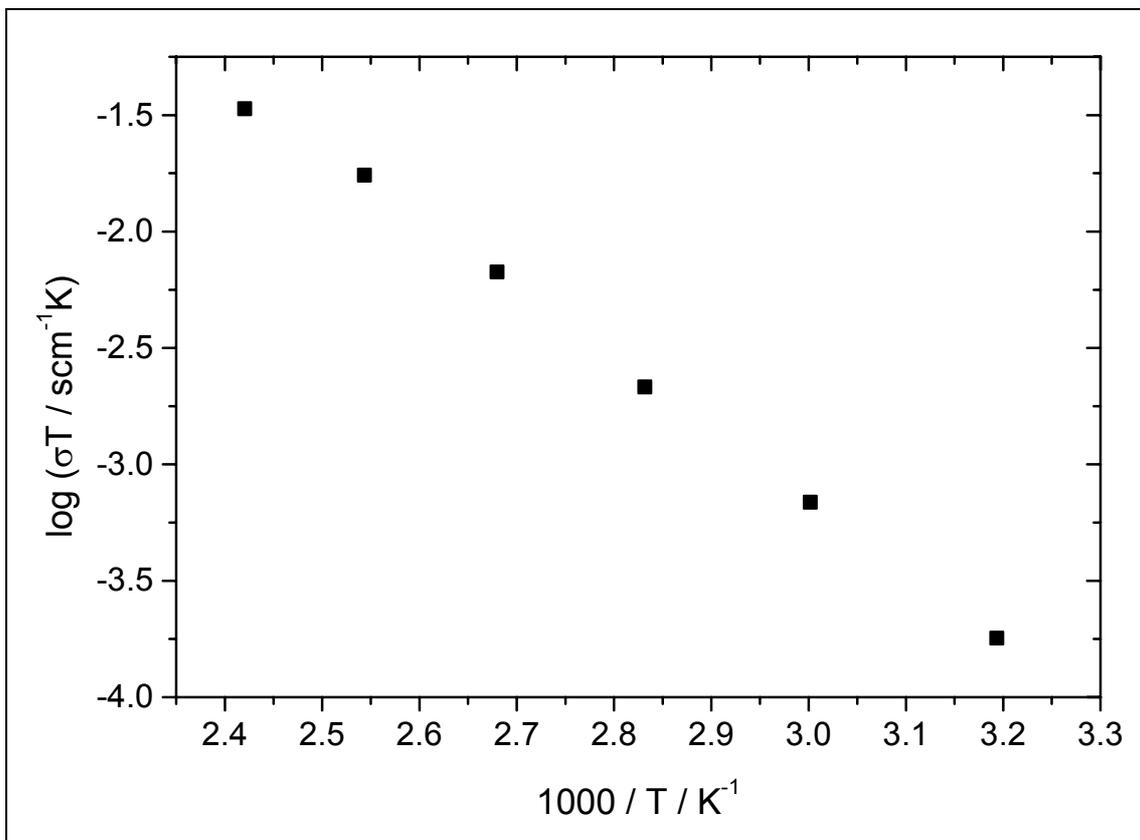


Abb.50: Arrheniusdiagramm der Zelle Pt |  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  |  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  | Pt (5) gemessen in Argonatmosphäre im Temperaturbereich von 40 bis 140 °C

Zur Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  von Lithium in  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  wurden der Realteil und der Imaginärteil der elektrischen Impedanz der Zelle  $\text{Pt} \mid \text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12} \mid \text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8 \mid \text{Pt}$  gegen den Kehrwert der Quadratwurzel der Kreisfrequenz aus dem Frequenzbereich, in dem in den Nyquist-Diagrammen ein Konstantphasenelement (Warburg-Impedanz) beobachtet wurde, aufgetragen (Abb. 51 u. 52). Die Steigungen der resultierenden Geraden entsprechen der Konstante  $K$  in Gleichung 50. Die Steigung der coulometrischen Titrationskurve wurde aus [2] entnommen ( $\partial E / \partial x = 4$ ). Die berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten sind in Tab. 13 dargestellt.

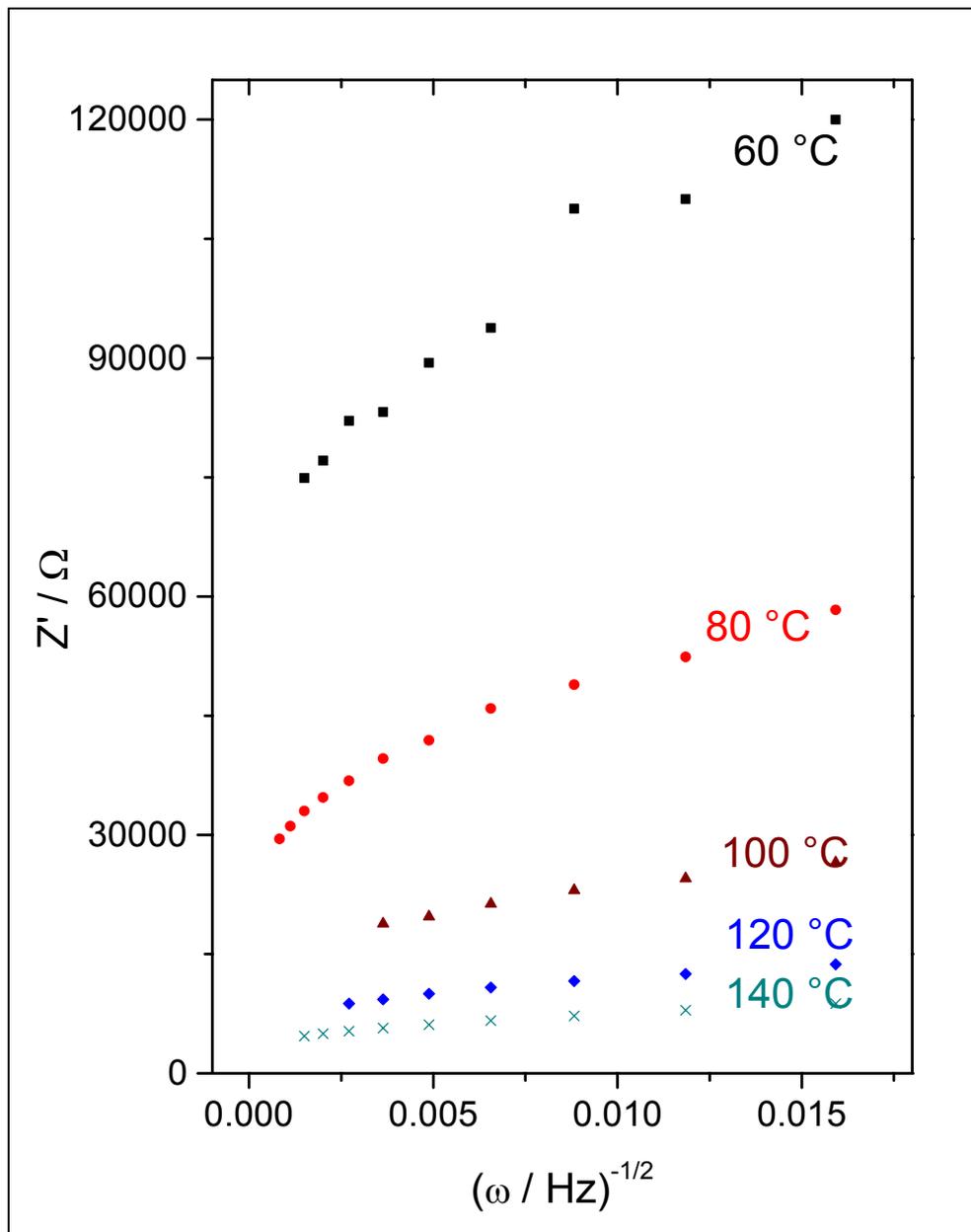


Abb. 51: Realteil der elektrischen Impedanz der Zelle  $\text{Pt} \mid \text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12} \mid \text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8 \mid \text{Pt}$  (5) über dem Kehrwert der Quadratwurzel der Kreisfrequenz aufgetragen

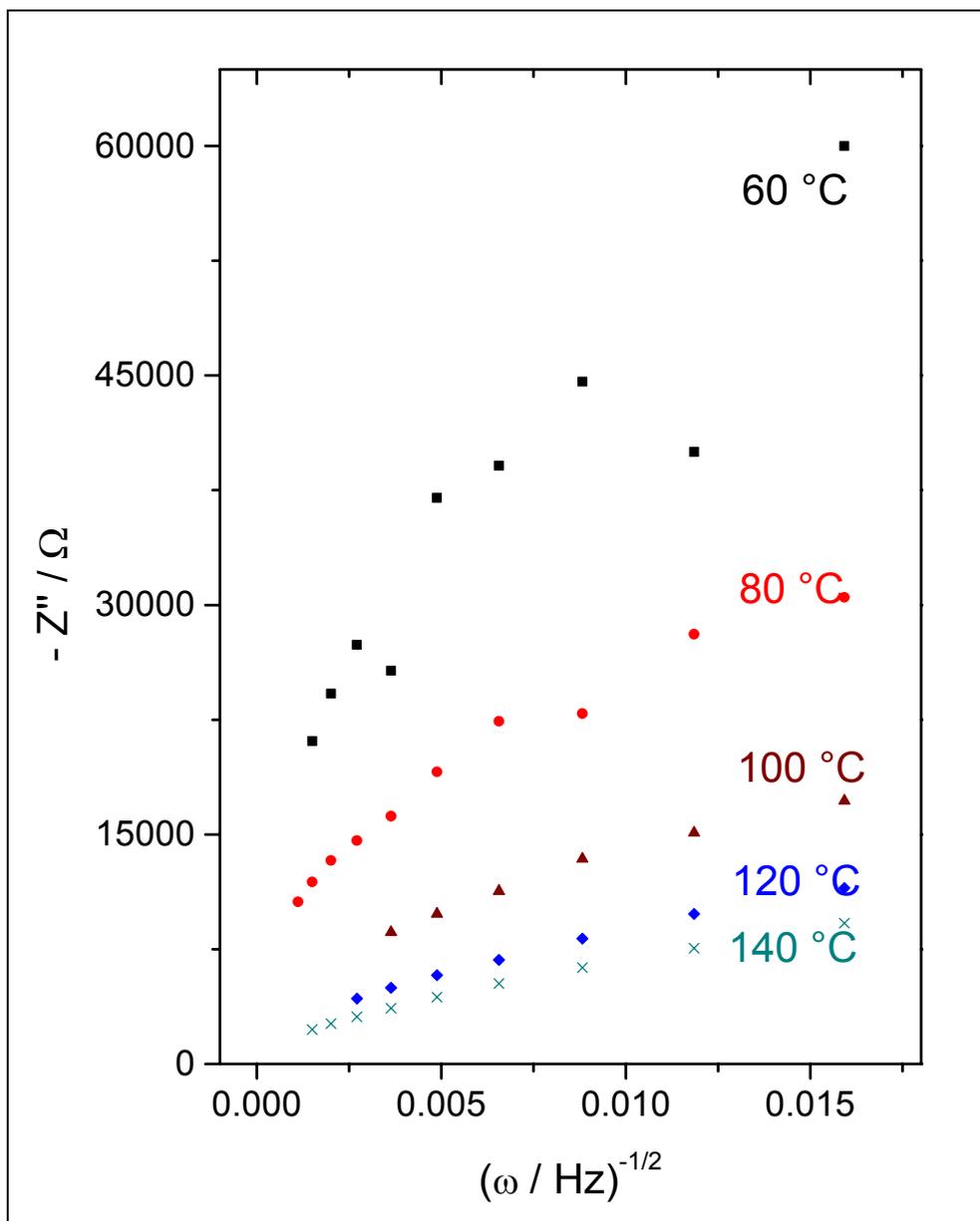


Abb. 52: Imaginärteil der elektrischen Impedanz der Zelle Pt |  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  |  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  | Pt (5) über dem Kehrwert der Quadratwurzel der Kreisfrequenz aufgetragen

Temperatur T / °C	Chem. Diffusionskoeffizient $\tilde{D} / \text{cm}^2 / \text{s}$ aus $Z'$ berechnet	Chem. Diffusionskoeffizient $\tilde{D} / \text{cm}^2 / \text{s}$ aus $Z''$ berechnet	Chem. Diffusionskoeffizient $\tilde{D} / \text{cm}^2 / \text{s}$ Mittelwert
60	$3.2 \cdot 10^{-12} \pm 4.8 \cdot 10^{-17}$	$7.5 \cdot 10^{-12} \pm 3.1 \cdot 10^{-17}$	$5.4 \cdot 10^{-12}$
80	$9.6 \cdot 10^{-12} \pm 1.9 \cdot 10^{-16}$	$1.3 \cdot 10^{-11} \pm 1.4 \cdot 10^{-15}$	$1.1 \cdot 10^{-11}$
100	$2.8 \cdot 10^{-11} \pm 1.7 \cdot 10^{-15}$	$2.6 \cdot 10^{-11} \pm 1.3 \cdot 10^{-15}$	$2.7 \cdot 10^{-11}$
120	$4.9 \cdot 10^{-11} \pm 6.4 \cdot 10^{-15}$	$3.3 \cdot 10^{-11} \pm 6.5 \cdot 10^{-15}$	$4.1 \cdot 10^{-11}$
140	$6.4 \cdot 10^{-11} \pm 1.4 \cdot 10^{-14}$	$3.7 \cdot 10^{-11} \pm 1.2 \cdot 10^{-14}$	$5.1 \cdot 10^{-11}$

Tab. 13: Chemische Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  von Lithium in  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  aus Impedanzmessungen an der Zelle Pt |  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  |  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  | Pt (5) bestimmt

## 6.4. Versuche zu Herstellung dünner Schichten aus $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$

Festkörperelektrolyte weisen einen wesentlich höheren spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur auf, als flüssige Elektrolyte. Deshalb ist es vorteilhaft, die Elektrolyte in Lithiumfestkörperbatterien als dünne Schichten einzusetzen. Im folgenden Kapitel sollen Versuche dünne Schichten aus  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  herzustellen beschrieben werden.

### 6.4.1. Versuche zur Herstellung von $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ -Schichten mit dem ILGAR-Verfahren

Bevor mit Versuchen zur Abscheidung von dünnen Schichten aus  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  begonnen werden konnte, mußte ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden, in dem sich neben  $\text{LiCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{LaCl}_3$  auch das schwerlösliche  $\text{TaCl}_5$  löst. Als erschwerend kam hinzu, daß  $\text{TaCl}_5$  sehr unbeständig gegen Wasser ist, so daß schon eine geringe Luftfeuchtigkeit die Reaktion zum noch schwerer löslichen  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auslöst.

Zu Ermittlung eines geeigneten Lösungsmittels wurden jeweils 0.40 mMol (0.14 g)  $\text{TaCl}_5$  (Aldrich) in jeweils 20 ml Acetonitril (Aldrich), n-Hexan (Merck), Dichlormethan (Merck) und Toluol (Fluka) gegeben und anschließend bei RT mehrere Minuten im Ultraschallbad dispergiert. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Tab. 14 zusammengefaßt.

Lösungsmittel	Beobachtung
Acetonitril	weiße Suspension
n-Hexan	weiße Suspension
Dichlormethan	weiße Suspension
Toluol	tief orangefarbene Suspension

Tab. 14: Löslichkeitsversuche von  $\text{TaCl}_5$  in verschiedenen Lösungsmitteln

Einen anderen Weg eine  $\text{Ta}^{5+}$ -haltige Lösung herzustellen, bot sich durch die Darstellung einer Lösung des leichter löslichen und stabileren  $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}_2$  in trockenem Methanol:

#### Precursor 3:

500 ml Methanol (Roth) wurden zusammen mit 1 mol (24.31 g) Magnesiumspänen (Ventron) unter Argonatmosphäre für ca. 1 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden 100 ml Methanol ( $T_{\text{sd}} = 61\text{ °C}$ ) abdestilliert und in eine Argon gefüllte Glove-box überführt. Zu dem Methanol wurden 4.00 mMol (1.43 g)  $\text{TaCl}_5$  (Aldrich), die unter Argonatmosphäre abgewogen worden waren, gegeben. Nach leichtem Umschütteln wurde die klare Lösung offen stehen gelassen, bis sich keine Gasblasen mehr bildeten. Nach dem Ausschleusen aus der Glovebox wurden zu der Lösung 4.00 mMol (1.49 g)  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich), 25 mMol (1.06 g)  $\text{LiCl}$  (Merck) sowie 2.00 mmol (0.42 g)  $\text{BaCl}_2$  (Alfa Aesar) hinzugegeben und unter leichtem Umschütteln gelöst, so daß eine klare, farblose Lösung entstand.

Als Spüllösung wurde, um das Herauslösen des Lithiums aus der Schicht zu vermeiden, eine 100 mM Lösung aus  $\text{LiOH}$  (Merck) in Ethanol (99.9 %, Sigma-Aldrich) verwendet.

Als Substrate wurden polierte Aluminiumoxidfolien ( $2.5 \times 2.5\text{ cm}^2$ ) verwendet. Vor der Beschichtung wurden die Proben mit der Spüllösung gespült und einmal mit feuchtem Ammoniakgas bei  $300\text{ °C}$  begast.

Die Proben wurden in 20 Zyklen beschichtet. Während jedes ILGAR-Zyklus wurden die Proben 60 s bei 300 °C im Ofen begast und anschließend in der Spüllösung gespült.

Das Anwachsen der Schicht wurde durch Wiegen der Schichten nach jeweils 5 Prozeßzyklen verfolgt, es wurde jedoch keine signifikante, gravimetrisch meßbare Abscheidung beobachtet.

#### 6.4.2. Versuche der Herstellung von $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ -Schichten durch Sputtern

Zur Herstellung eines Sputtertargets aus  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{TaO}_{12}$  wurden insgesamt 400 g des Materials als Pulver durch Festkörperreaktion (s. Kap. 7.1.2.) hergestellt. Das Pulver wurde von der Firma FHR-Anlagenbau, Ottendorf-Okrilla, isostatisch zu einem zylindrischen Formkörper mit einem Durchmesser von 4'' (101.6 mm) verpreßt, der auf eine Höhe von  $\frac{1}{4}$ '' (6.35 mm) plan abgeschliffen wurde. Das Target wurde mit Indiumlot auf eine entsprechende Rückplatte gebondet.

Im ersten Versuch wurde das Abscheideverhalten der Schichten auf Floatglassubstraten mit der Abmessung 40 x 40 mm<sup>2</sup> untersucht. Zur Ermittlung der Sputterrate und der gravimetrischen Abscheidungsrate wurden drei Proben jeweils 1, 2 und 3 h mit  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{TaO}_{12}$  besputtert.

Die verwendeten Sputterparameter sind in Tab. 15 zusammengefaßt.

Target	Abstand d / mm	Gasfluß Ar $j_{\text{Ar}}$ / sccm	Gasfluß O <sub>2</sub> $j_{\text{O}_2}$ / sccm	Sputterdruck $p_{\text{sp}}$ / mbar	Leistung $P_{\text{HF}}$ / W
$\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{TaO}_{12}$	70	6	4	$1 \cdot 10^{-2}$	60

Tab. 15: Sputterparameter für  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{TaO}_{12}$

Um eine saubere Kante der Schichten für die Schichtdickenmessung zu erhalten, wurde auf die Proben eine Maske aus Edelstahl aufgelegt. Die Ergebnisse der Profilometermessungen sind in Abb. 53 dargestellt. Die Ergebnisse der gravimetrischen Messungen sind in Abb. 54 zusammengefaßt.

Als Fehler wurde bei den Schichtdickenmessungen die Standardabweichung von jeweils fünf Messungen auf derselben Probe angenommen ( $R_p05$ ). Dieser Wert kann als ein Maß für die Rauigkeit der Probe dienen.

Bei den gravimetrischen Messungen wurde ein instrumenteller Wägefehler von  $\Delta M = \pm 0.0001$  g angenommen.

Aus der Steigung der Geraden in Abb. 53 wurde die Sputterrate, aus derjenigen in Abb. 54 wurde die gravimetrische Abscheidungsrate bestimmt. Die Sputterrate beträgt 76.5 nm / h. Dabei wird eine Masse von  $2.9 \cdot 10^{-5}$  g / cm<sup>2</sup> pro Stunde abgeschieden.

Aus der abgeschiedenen Masse und der Schichtdicke wurde die Dichte der Schichten bestimmt. Zum Vergleich wurde die Dichte eines isostatisch aus Pulver gepreßten und gesinterten Formkörper nach Archimedes bestimmt ( $\rho_{\text{Bulk}} = 7.05 \pm 0.46$  g / cm<sup>3</sup>). Die durchschnittliche Dichte der Schichten beträgt  $\rho_{\text{Schicht}} = 6.97 \pm 0.81$  g / cm<sup>3</sup>.

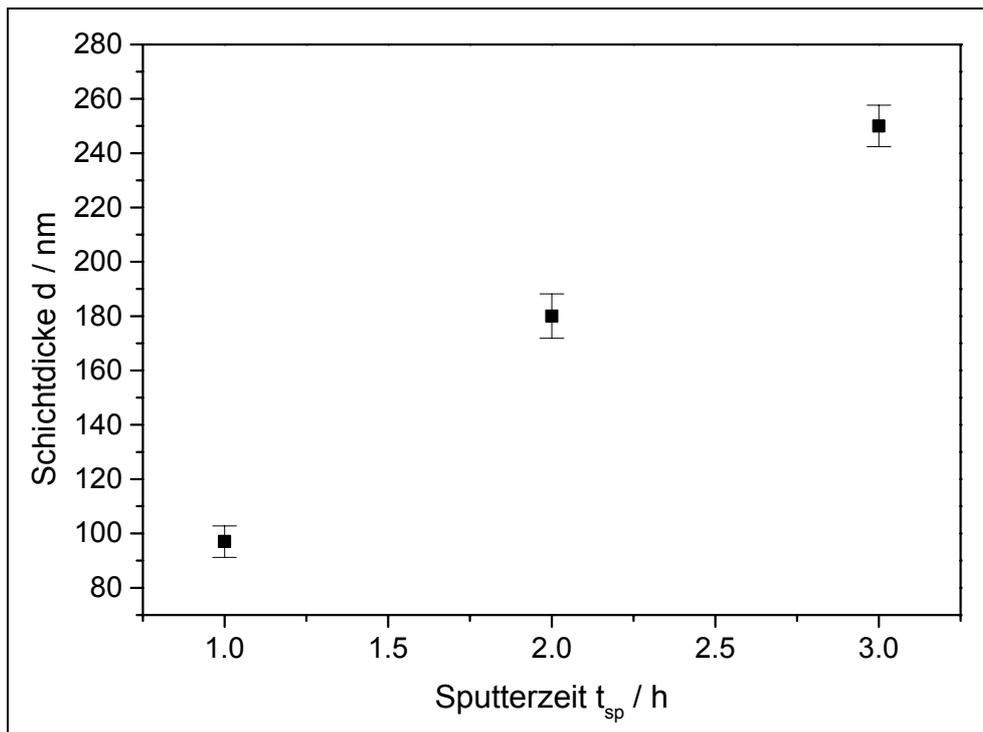


Abb. 53: Profilometrische Schichtdickenmessung zur Bestimmung der Sputterrate von  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{TaO}_{12}$

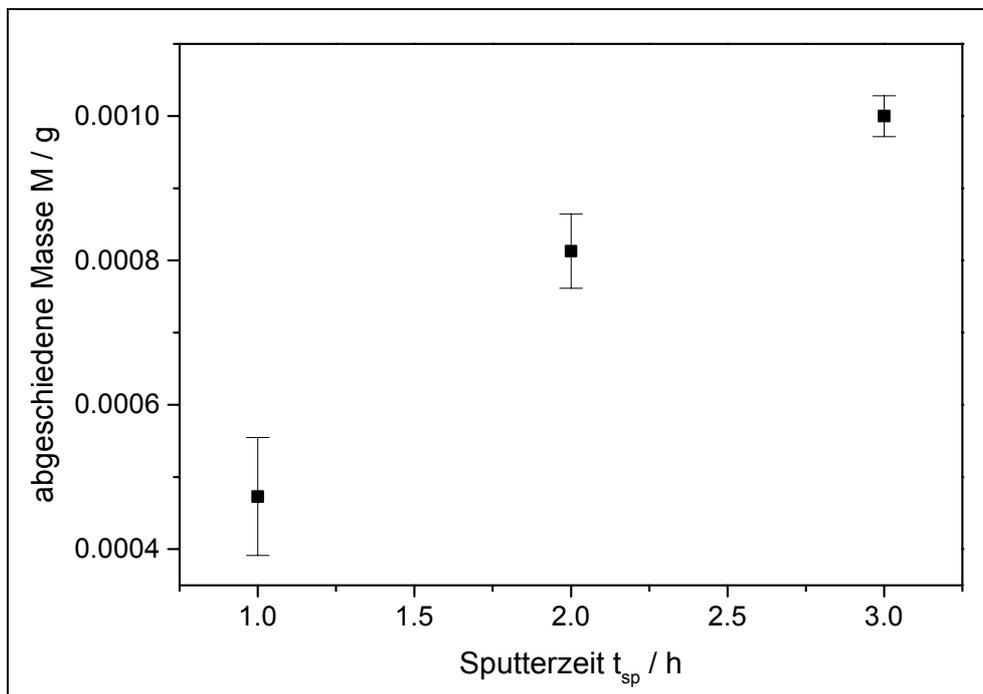


Abb. 54: Gravimetrische Bestimmung der Abscheidungsrate von  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{TaO}_{12}$  durch Sputtern

Zur Untersuchung der kristallographischen Phase der abgeschiedenen Schichten wurden zwei Quarzglassubstrate ( $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$ ) jeweils 9 h mit  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{TaO}_{12}$  besputtert. Eine der Proben wurde anschließend 2 h bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  an Luft getempert. Um große thermische Spannungen zu vermeiden und das dadurch bedingte Ablösen der Schichten zu verhindern, wurde eine Heizrate bzw. Kühlrate von  $r_H = r_K = 1 \text{ K / min}$  gewählt. Die Schichten wurden anschließend röntgendiffraktometrisch untersucht (Abb. 55).

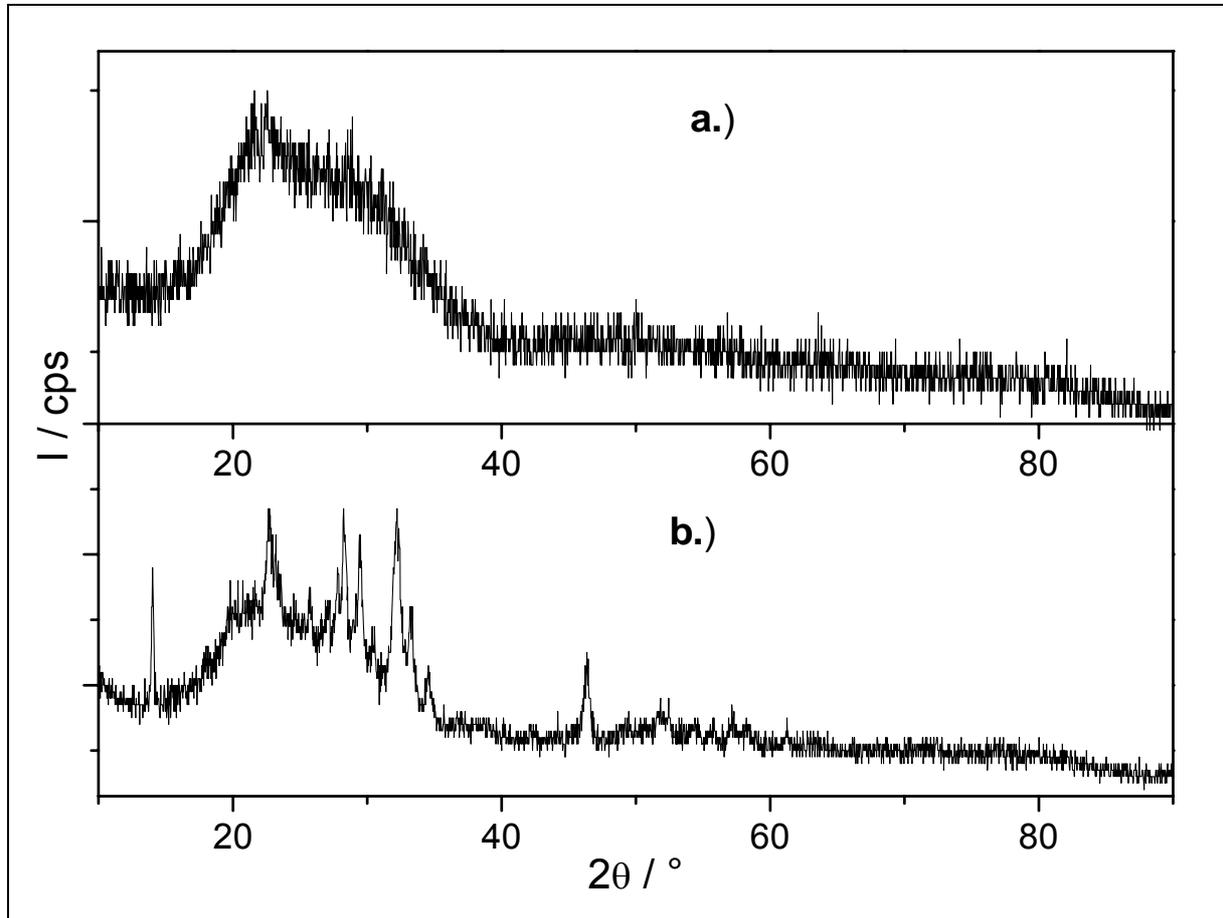


Abb. 55: Röntgendiffraktogramm von  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{TaO}_{12}$ , gesputtert auf Quarzglas  
 a.) Probe direkt nach der Präparation  
 b.) Probe für 2 h bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  an Luft getempert ( $r_H = r_K = 1 \text{ K / min}$ )

Die nicht getemperte Probe zeigt ein röntgensamorphes Verhalten (Abb. 55 a.)). Der breite Reflex bei  $2\theta = 22 \text{ }^\circ$  ist einer Totalreflexion des Quarzglassubstrates zuzuordnen. Nach dem Tempern können im Röntgendiffraktogramm etliche Reflexe beobachtet werden, die allerdings keiner Phase mit der chemischen Zusammensetzung  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{TaO}_{12}$  zugeordnet werden konnten. Da außerdem nach dem Tempern ein erheblicher Massenverlust beobachtet wurde, ist anzunehmen, daß es sich bei den Reflexen in Abb. 55 um Reflexe handelt, die verschiedenen kristallinen Phasen von Quarz entsprechen und die Schicht während des Temprens weitgehend sublimiert war. Da die Schichten dieses Verhalten auch bei niedrigeren Temperaturen während des Temprens zeigten, wurden die weiteren Untersuchungen an röntgenamorphen Schichten durchgeführt.

### 6.4.3. Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von röntgenamorphen $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ -Dünnschichten

Der zur Untersuchung der Leitfähigkeit verwendete Zellaufbau ist in Abb. 56 schematisch dargestellt. Auf einem Substrat ( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ ) konnten jeweils zwei Zellen aufgebaut werden.

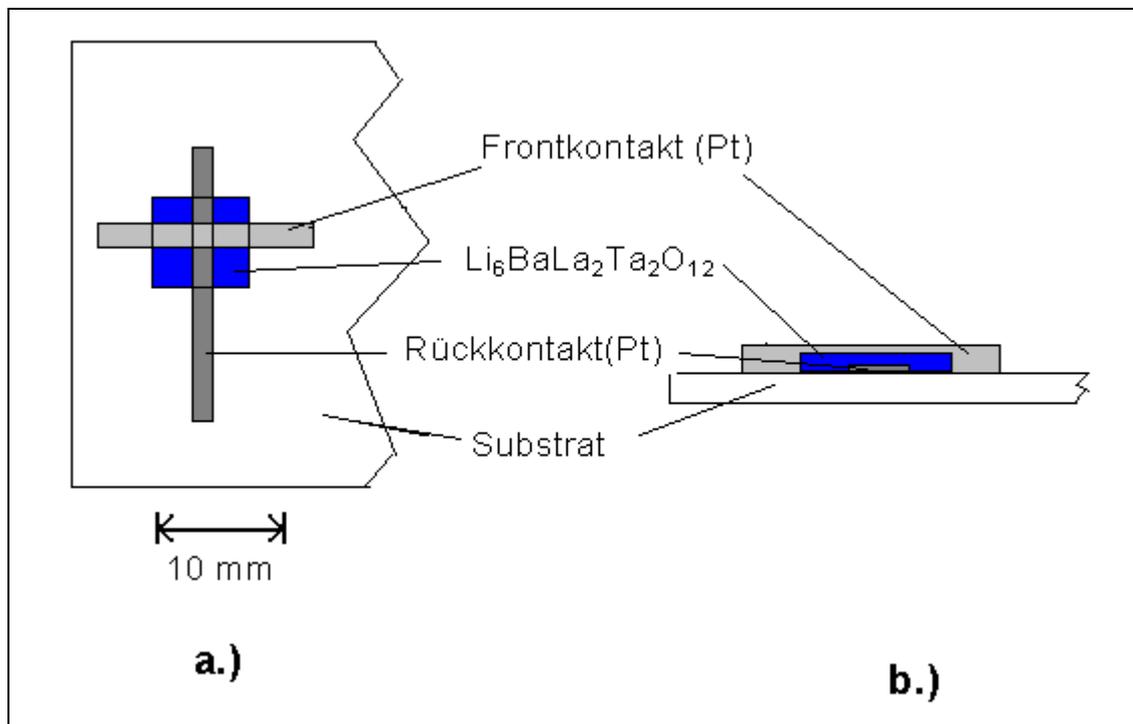


Abb. 56: Zellaufbau zur Leitfähigkeitsmessung an  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ -Dünnschichten  
 a.) Schematische Aufsicht  
 b.) Schematischer Querschnitt

Auf ein Glassubstrat ( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ ) wurden mit Hilfe einer Maske aus Edelstahl zwei 1.5 mm breite Streifen aus Platin als Rückkontakt aufgesputtert (s. Tab. 4). Anschließend wurden über den Platinstreifen mit einer entsprechenden Maske zwei  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  große Flächen 20 h lang mit  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  besputtert. Als Frontkontakte wurden rechtwinklig zum Rückkontakt über jede der  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ -Dünnschichten wieder ein 1.5 mm breiter Streifen aus Platin gesputtert. An die Rück- und Frontkontakte wurden jeweils ein Stück Platindraht von ca. 15 mm Länge zu Kontaktierung der Impedanzbrücke mit Radiolot angelötet.

Um die Probe während der Messung beheizen zu können, wurde die Probe auf ein Herdplatte gelegt. Zur Messung der Temperatur wurde auf die Probe am Rand des Substrates ein Thermoelement auf gesetzt.

Die Messungen der elektrischen Impedanz wurden im Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz bei unterschiedlichen Temperaturen im Temperaturbereich von 50 °C bis 120 °C vorgenommen. Die Messergebnisse wurden als Nyquist-Diagramme aufgetragen (Abb. 57).

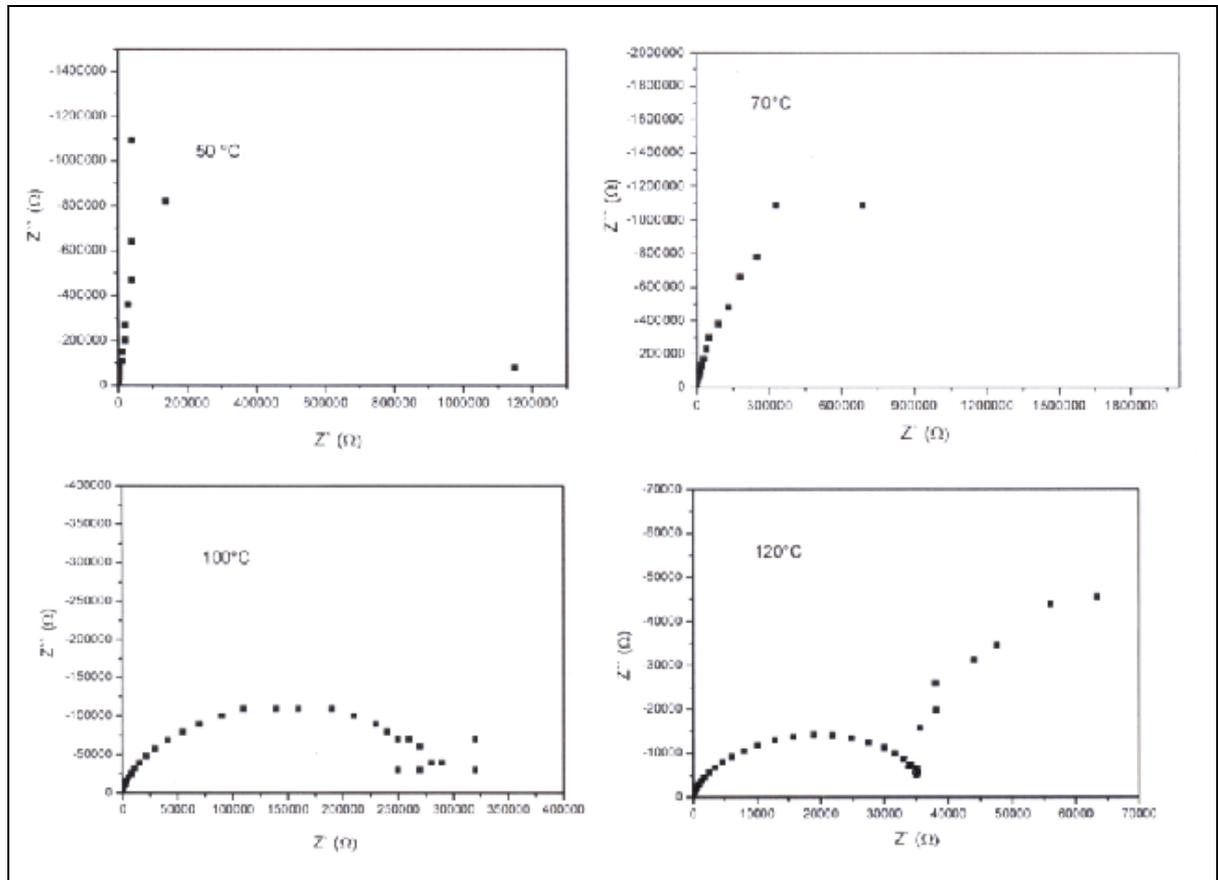


Abb. 57: Nyquist-Diagramme von  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{TaO}_{12}$ -Dünnschichten

Aus Abzissenabschnitten der Nyquist-Diagramme (Abb. 57) wurden die Gesamtwiderstände der Probe ermittelt und daraus die Leitfähigkeiten berechnet. Die Leitfähigkeiten wurden als Arrheniusdiagramm aufgetragen (Abb. 58). Aus der Steigung der Geraden in Abb. 58 wurde die Aktivierungsenergie nach Arrhenius berechnet. Für die gesputterten Dünnschichten wurde eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 0.85 \text{ eV}$  berechnet.

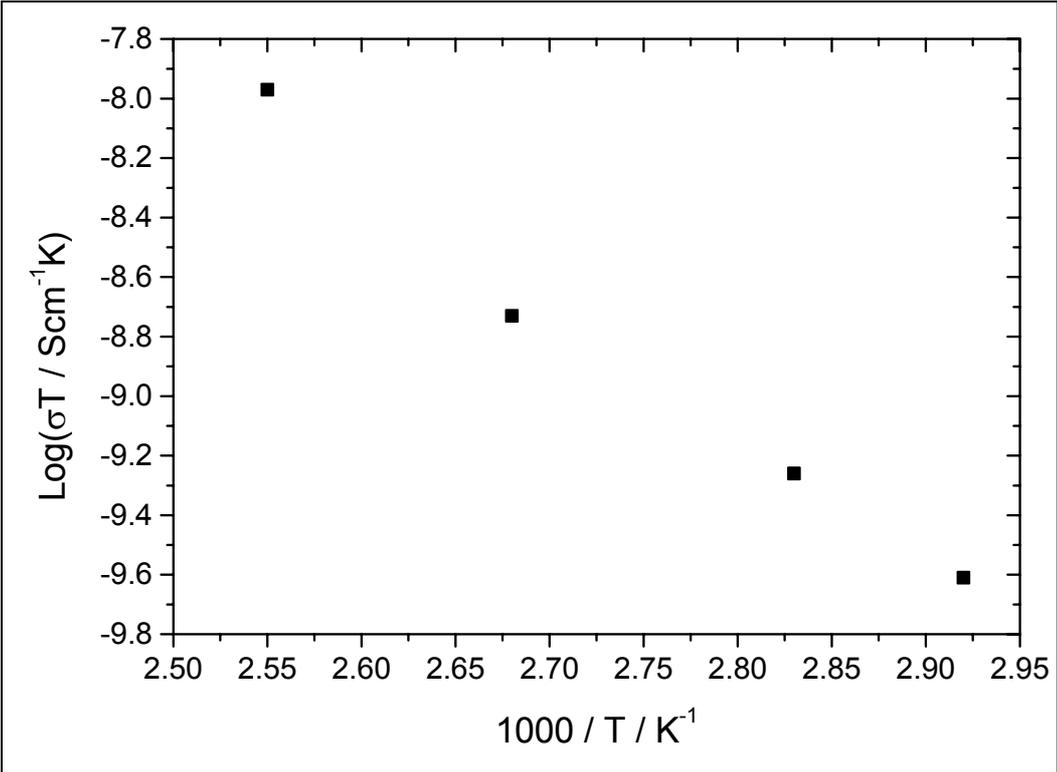


Abb. 58: Arrheniusdiagramm von  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{TaO}_{12}$ -Dünnschicht, gemessen an Luft im Teperaturbereich von  $50^\circ\text{C}$  bis  $120^\circ\text{C}$

## 7. Diskussion

### 7.1. Herstellung dünner Schichten aus $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ mit dem ILGAR-Verfahren

Mit der Verbindung  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  wurden erstmals Schichten aus einem ternären Oxid mit dem ILGAR-Verfahren hergestellt. Dabei stellte sich heraus, daß sich verschiedene Ionen mit unterschiedlichen Raten abscheiden. Eine röntgendiffraktometrisch reine Spinellphase konnte mit einer Precursorlösung, die  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  im Verhältnis 3.6 : 1 enthielt, hergestellt werden. Dieser Umstand kann, obwohl sich  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  chemisch ansonsten sehr ähnlich verhalten, durch unterschiedliche Solvathüllen der Ionen erklärt werden.

Durch Elementaranalyse (ICP/AAS) der fertigen, phasenreinen Schichten wurde die Stöchiometrie der Schichten als  $\text{Li}_{1.3}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{2.0}\text{O}_{5.9}$  bestimmt (Tab. 6). Bei der Betrachtung dieser Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß leichte Ionen, wie  $\text{Li}^+$  nur sehr schwer mit dem AAS-Verfahren zu detektieren sind, und sich Kobalt und Mangan sehr ähnlich verhalten. Des Weiteren muß in Betracht gezogen werden, daß bedingt durch die geringe Substanzmenge die betrachtete Lösung lediglich eine Konzentration von ca.  $1.1 \cdot 10^{-4}$  mol / l aufwies und damit sehr dicht an der Nachweisgrenze der verwendeten Apparatur lag. Ferner sind Verluste durch Adsorptionserscheinungen während der Probenaufarbeitung nicht auszuschließen.

Aus der elektrochemischen Untersuchung wurde ein Verhältnis von  $\text{Mn}^{3+}$  :  $\text{Co}^{3+}$  von 1.9 : 1 bzw. 2.3 : 1 ermittelt. Bei der Betrachtung dieser Daten müssen folgende Aspekte berücksichtigt werden: Bei der elektrochemischen Messung werden nur  $\text{Mn}^{3+}$  bzw.  $\text{Co}^{3+}$  erfaßt. In der Spinellstruktur mit der formalen Zusammensetzung  $\text{AB}_2\text{O}_4$  nehmen beide allerdings die „B-Position“ ein und weisen, wenn A einfach positiv geladen ist, die gemischte Valenz von formal 3.5 auf, was bedeutet, daß  $\text{B}^{4+}$  und  $\text{B}^{3+}$  genau im Verhältnis 1 : 1 vorliegen. Da aber  $\text{Mn}^{4+}$  geringfügig stabiler als  $\text{Co}^{4+}$  ist, dürfte die Verbindung mehr  $\text{Mn}^{4+}$  als  $\text{Co}^{4+}$  enthalten, so daß das Verhältnis von  $\text{Mn}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{3+}$  in Richtung einer höheren Konzentration von  $\text{Co}^{3+}$  verschoben ist.

Außerdem wurde die betrachtete Messung (Abb. 37) im stromdurchflossenen, nicht relaxierten Zustand durchgeführt. Bedingt durch die Polarisierung der Zelle, wird es damit sehr schwierig, den Beginn und das Ende eines Phasenüberganges exakt aus der Ladekurve der Zelle zu ermitteln, was zu einem nur schwer abschätzbaren Fehler führt.

Mit Hilfe der Röntgenphotonenspektroskopie (Abb. 32 u. 33) wurde die Zusammensetzung der Oberfläche der Proben ermittelt. Dabei ergab sich ein Verhältnis von Li : Co : Mn von 28 : 1.3 : 1 für eine nicht getemperte, röntgenamorphe Probe. Nachdem die Probe bei 700 °C für 2h an Luft getempert worden war, ergab sich ein Verhältnis von 57 : 1 : 3.4. Der berechnete starke Überschuß an Lithiumionen kann durch folgende Überlegungen erklärt werden:

Erstens wurden die Proben nach dem letzten Prozeßzyklus mit einer Lithiumhydroxidlösung gespült. Daneben kommt es während des XPS-Prozesses an der Oberfläche der Proben zu Aufladungserscheinungen, so daß Lithiumionen aus der Tiefe der Proben elektrostatisch angezogen und an der Oberfläche der Proben akkumuliert werden. Dadurch läßt sich insbesondere der scheinbar wesentlich stärkere Überschuß bei der getemperten Probe erklären, da diese bedingt durch die stärker ausgeprägten Kristallite eine bessere Ionenleitung aufweist. Nicht zuletzt dürften die Messungen mit einem sehr großen Fehler behaftet sein, da die Bande des  $\text{Li}_{1s}$ -Niveaus sehr schwach ausgeprägt ist und zudem noch teilweise von der des  $\text{Mn}_{2p}$ -Niveaus überlagert wird.

Aus den XPS-Messungen ergibt sich für die nicht getemperte Probe ein Verhältnis von Mn : Co von 1 : 1.3, wohingegen dasselbe Verhältnis in der getemperten Schicht 3.4 : 1 beträgt. Dieses Ergebnis dürfte aus der unterschiedlichen Löslichkeit von  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  in der Precursorlösung resultieren: Während des Trocknens der Precursorlösung scheidet sich zunächst das schlechter lösliche  $\text{MnCl}_2$  auf dem Substrat ab, während das wesentlich besser lösliche Kobaltperchlorat zunächst noch in Lösung bleibt und sich erst nach dem

Manganchlorid abscheidet. Auf diese Weise bildet sich bei jedem Prozeßzyklus eine Schichtung aus jeweils einer mit Mangan angereicherten und darüber einer mit Kobalt angereicherten Schicht. Beim Tempern interdiffundieren die Schichten und es bilden sich Kristallite, die eine räumliche Gleichverteilung von Kobalt und Mangan aufweisen.

Weitere Erkenntnisse zum Verhalten der Schichten während der Abscheidung und dem anschließenden Tempersschritt konnten aus den Ergebnissen der Thermoanalyse gewonnen werden. Während der thermogravimetrischen Untersuchung (Abb. 30) zeigte sich im Temperaturbereich von 150 – 200 °C ein Massenverlust von ca. 20 % gegenüber der ursprünglichen Masse der Probe. Dieser Temperaturbereich korrespondiert mit dem der Abgabe von adsorbiertem Wasser bzw. Kristallwasser, aber auch mit der Umwandlung von Hydroxiden zu Oxiden unter Abgabe von Wasser.

Unter Annahme der idealen Stöchiometrie von  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  ergibt sich rechnerisch eine Abgabe von 4  $\text{H}_2\text{O}$  pro Formeleinheit. Daraus kann auf zwei mögliche Grenzfälle geschlossen werden: Entweder handelt es sich dabei um adsorbiertes Wasser. Damit hätte das Material nach der Präparation eine formale Zusammensetzung von  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , oder das Material wird während des ILGAR-Prozesses als amorphes Oxid-Hydroxidgemisch der formalen Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_4(\text{OH})_8$  abgeschieden.

Aus der Betrachtung der  $\text{O}_{1s}$ -Bande im XPS-Spektrum (Abb. 34) ergibt sich dabei eine höhere Gewichtung des zweiten Grenzfalles: So lassen sich durch Anfitzen in der  $\text{O}_{1s}$ -Bande des XPS-Spektrums der nicht getemperten Probe deutliche Hinweise auf Sauerstoffatome in hydroxidischer und oxidischer Umgebung, jedoch nicht von solchen in  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen finden.

Durch galvanostatische Ladung und Entladung konnte das elektrochemische Verhalten der Schichten gegenüber Lithium als Anodenmaterial unter Verwendung eines flüssigen Elektrolyten untersucht werden.

Dabei stellte sich heraus, daß  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  elektrochemisch instabil mit organischen flüssigen Elektrolyten ist. Dafür kommen verschiedene Ursachen in Betracht: Zum einen liegt die Zersetzungsspannung der meisten Lösungsmittel bei Spannungen zwischen 4.0 und 4.5 V, zum anderen weist  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  im delithiierten Zustand eine sehr geringe Lithiumaktivität gegenüber dem Elektrolyten auf, so daß sich an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt ein sehr großer Potentialabfall ausbildet. Mit Hilfe einer Pufferschicht aus LiPON, welches eine deutlich höhere elektrochemische Stabilität als der flüssige Elektrolyt aufweist, konnte der Potentialabfall auf zwei Grenzflächen verteilt werden. Dadurch konnte eine Zelle aufgebaut werden, die sich einmal Laden und Entladen ließ.

Die Ladekurve (Abb. 37) zeigt zwei Spannungsplateaus deren erstes der Oxidation von  $\text{Mn}^{3+}$  zu  $\text{Mn}^{4+}$  und den damit verbundenen Phasenübergängen zugeordnet werden konnte. Das zweite, kürzere Spannungsplateau wurde der Oxidation von  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{4+}$  und den damit verbundenen Phasenübergängen zugeordnet. Die Spannungsbereiche beider Plateaus, 3.8 bis 4.1 V bzw. 4.8 bis 5.0 V gegen Lithium stimmen im Rahmen des Meßfehlers mit den in der Literatur auffindbaren Werten [50] überein. Aus dem zeitlichen Verlauf der Spannungsplateaus wurden die spezifischen Kapazitäten berechnet. Die spezifische Kapazität für das erste Plateau beträgt während des Ladens der Zelle 73.2 mAh / g, die des zweiten 37.6 mAh / g. Damit stimmt die spezifische Kapazität des ersten Plateaus im Rahmen des Meßfehlers mit den in der Literatur angegebenen Werten (Tab. 3) überein, wohingegen für das zweite Plateau in der Literatur ein Wert von 60 mAh / g angegeben wird. Dabei ist zu berücksichtigen, daß gerätebedingt die Ladung der Zelle nur bis zu einer Zellspannung von 5.0 V verfolgt werden konnte, die Zellspannung im Bereich des zweiten Plateaus diesen Wert jedoch überschreitet.

Während des Entladens der Zelle wurden ebenfalls zwei Spannungsplateaus beobachtet, jedoch bei erheblich geringeren Spannungen. Außerdem sind beide Plateaus wesentlich kürzer, so beträgt die spezifische Kapazität für das obere ( $\text{Co}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ ) Plateau 22.2 mAh / g, die für das untere ( $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ ) Plateau 51.1 mAh / g.

Der in Abb. 37 erkennbare große Spannungsabfall nach dem Ändern der Stromrichtung kann zum einen seine Ursache in einem großen inneren Widerstand der Zelle, zum anderen in Polarisationserscheinungen an den Elektrodenoberflächen haben. Dabei ist die Pufferschicht aus LiPON selbst als Ursache für einen hohen inneren Widerstand der Zelle auszuschließen, da der durch den Widerstand über die Pufferschicht verursachte Spannungsabfall lediglich einige mV beträgt. Vielmehr ist anzunehmen, daß es bedingt durch die relativ großen Spannungen während des Ladens zur teilweisen elektrolytischen Zersetzung des flüssigen Elektrolyten an der Grenzfläche zwischen der Anode und dem Elektrolyten bzw. der Pufferschicht und dem flüssigen Elektrolyten gekommen ist und sich dadurch schlecht leitende Anlaufschichten gebildet haben. Zudem weist  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  einen sehr geringen chemischen Diffusionskoeffizienten für Lithium auf. Da die Interkalation von Lithium weitgehend diffusionsbestimmt ist, kann sich zusätzlich ein Ladungsstau im Bereich der Grenzfläche zwischen Kathode und der Pufferschicht aufgebaut haben, welcher zu einer Konzentrationspolarisation und dem damit verbundenem Spannungsabfall geführt hat.

Die während des Entladevorganges beobachtete erheblich geringere spezifische Kapazität gegenüber der während des Ladens beobachteten dürfte ihre Ursache ebenfalls in der starken Polarisation in Verbindung mit dem schlechten Verhältnis der Masse des Elektrolyten zu der des Kathodenmaterials haben. Unter Annahme einer 1 mm starken Schicht aus flüssigem Elektrolyten beträgt das Verhältnis der Massen von  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  zu Elektrolyt  $M_{\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8} : M_{\text{El}} \approx 3 \cdot 10^{-6}$ . Damit ergibt sich für eine Änderung der Konzentration von  $\text{Li}^+$  im Elektrolyten von  $10^{-4} \%$  eine Änderung der Stöchiometrie in der Kathode von  $\Delta x$  in  $\text{Li}_{2-x}\text{CoMn}_3\text{O}_8 = 0.12$ , was wiederum einen Kapazitätsverlust von ca. 0.1 % bezogen auf die Zelle bedeutet.

## 7.2. Verwendbarkeit von $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ als Elektrolyt in Festkörperbatterien

Um die Verwendbarkeit von Lithiumfestkörperelektrolyten mit granatähnlicher Struktur als Elektrolyte in Lithiumfestkörperbatterien zu untersuchen, wurden Impedanzmessungen an Tabletten aus  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  unter Verwendung verschiedener Elektroden im Temperaturbereich von 40 bis 140 °C durchgeführt. Als erstes wurde der Elektrolyt in einer symmetrischen Zelle mit Elektroden aus Gold untersucht. In weiteren Experimenten wurde jeweils eine Goldelektrode gegen eine gesputterte dünne Schicht aus Lithiumkobaltoxid als typisches Kathodenmaterial bzw. Aluminium als für Lithiumfestkörperbatterien geeignetes Anodenmaterial ausgetauscht, um schließlich eine Zelle unter Verwendung von Lithiumcobaltoxid auf der Kathodenseite und Aluminium auf der Anodenseite aufzubauen.

Die an diesen Zellen gemessenen Nyquist-Diagramme (Abb. 39 –42) zeigen alle das aus der Literatur [64] erwartete Verhalten. Im höheren Frequenzbereich wird in den Nyquist-Diagrammen ein Halbkreis beobachtet, der im unteren Frequenzbereich in eine Gerade übergeht. Dieses Verhalten entspricht im Wesentlichen demjenigen, welches durch das als Debye-Kreis bezeichneten Ersatzschaltbild (Schaltb. 3) beschrieben wird. Dabei muß allerdings beachtet werden, daß es sich bei den verwendeten Elektroden um nicht ionenblockierende Elektroden handelt, so daß der ideale Kondensator in Schaltb. 3 zu einem Konstantphasenelement mit einem Phasenwinkel  $\alpha \neq -90^\circ$  übergeht. Die Nyquist-Diagramme der symmetrischen Zelle (Abb. 39) zeigen im Frequenzbereich des Konstantphasenelements eine konkav gekrümmte Gerade, also einen Abfall des Phasenwinkels  $\alpha$  hin zu  $-90^\circ$ . Dieses Verhalten läßt sich durch die Überlagerung verschiedener Konstantphasenelemente erklären. Bedingt durch den sehr geringen chemischen Diffusionskoeffizienten von Lithium in Gold, sollte Gold idealer Weise ein ionenblockierendes Verhalten gegenüber Lithiumionen zeigen.

Allerdings erhöhen bereit geringe Verunreinigungen z. B. durch Kohlenstoff, die sich bedingt durch die Präparation der verwendeten Goldelektroden durch Einbrennen nicht vermeiden lassen, den chemischen Diffusionskoeffizienten in Gold beträchtlich. Zudem handelt es sich um poröse Elektroden, so daß, zumal die Messungen unter Argonatmosphäre vorgenommen wurden, es zwischen den miteinander versinterten Goldpartikeln zu einer elektrochemischen Abscheidung von Spuren von Lithium gekommen sein kann.

Das Auftreten von nur einem Halbkreis in den Nyquist-Diagrammen von  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  (Abb. 39-42) ist ein aus der Literatur bekanntes Phänomen, das darauf beruht, das Lithiumfestkörperelektrolyte mit granatähnlicher Struktur einen sehr geringen Korngrenzenwiderstand aufweisen. Zudem kann weiterhin daraus geschlossen werden, daß zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten ein guter elektrischer Kontakt besteht.

Aus Abzissenabschnitten der Nyquist-Diagramme (Abb. 39-42) wurden die Gesamtwiderstände der Proben ermittelt und daraus die Leitfähigkeiten berechnet. Die Leitfähigkeiten wurden als Arrheniusdiagramm aufgetragen. Die Leitfähigkeiten für alle Proben liegen bei Raumtemperatur im Bereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  bei Raumtemperatur. Damit sind die gemessenen Werte geringfügig höher als die aus diejenigen, die in der Literatur angegebenen. Dieser Umstand dürfte in erster Linie auf den relativ großen Meßfehler bei der Messung der Temperatur mit Thermoelementen zurückzuführen sein. Aus den Steigungen der Arrheniusdiagramme (Abb. 43) wurden die Aktivierungsenergien berechnet ( Tab. 10). Dabei wurden für alle Zellen, bei denen die Elektroden durch Sputtern aufgetragen wurden, Aktivierungsenergien im Bereich von 5.9 eV ermittelt, für die Zelle mit zwei Goldelektroden, die durch Einbrennen aufgetragen wurden jedoch 0.66 eV. Diese Werte liegen höher als der in der Literatur angegebene Wert von 0.40 eV. Diese Ergebnisse können durch die bekannte Kohlendioxidempfindlichkeit von bariumhaltigen Oxiden erklärt werden. Es ist anzunehmen, daß während der Verbrennung des Binders der Einbrenngoldpaste Spuren von  $\text{CO}_2$  in die Probe eindiffundiert sind und sich dadurch Spuren von Carbonaten gebildet haben, die eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie als  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  selbst aufweisen. Insbesondere läßt sich mit dieser Überlegung die an der symmetrischen Zelle ( $\text{Au} | \text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12} | \text{Au}$ ) beobachtete höhere Aktivierungsenergie erklären.

An der Zellen  $\text{Au} | \text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12} | \text{LiCoO}_2 | \text{Pt}$  und  $\text{Al} | \text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12} | \text{Au}$  wurde durch Auftragung des Realteils bzw. des Imaginärteils der elektrischen Impedanz über den Kehrwert der Quadratwurzel der Kreisfrequenz aus dem Frequenzbereich, in dem in den jeweiligen Nyquist-Diagrammen ein Konstantphasenelement (Warburg-Impedanz) beobachtet wurde, der chemische Diffusionskoeffizient von Lithium in Lithiumkobaltoxid bzw. von Lithium in Aluminium im Temperaturbereich von 60 bis 140 °C bestimmt (Abb. 44 - 47). Dabei wurde davon ausgegangen, daß die Diffusion von Lithium in Gold, welches als Gegenelektrode diente vernachlässigt werden konnte. Dabei wurden für Lithium in Lithiumkobaltoxid chemische Diffusionskoeffizienten von  $2.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$  bei 60 °C  $3.7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$  bei 140 °C ermittelt (Tab.11). Durch frühere Messungen [2] wurden mit Hilfe der GITT-Methode chemische Diffusionskoeffizienten für dasselbe System allerdings unter Verwendung von flüssigen Elektrolyten im Bereich von  $10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{s}$  bei Raumtemperatur ermittelt. Beim Vergleich der Daten ist zu berücksichtigen, daß beide Methoden mit einem großen, in beiden Fällen nur schwer abzuschätzenden, Fehler behaftet sind.

Für Lithium in Aluminium wurde ein chemischer Diffusionskoeffizient im Bereich von  $8.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$  bei 60 °C bis  $4.3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$  bei 140 °C durch Messung der elektrischen Impedanz ermittelt. Diese Werte stimmen mit den in der Literatur [66] angegebenen Werten für  $\beta\text{-LiAl}$ , die mit derselben Methode, allerdings unter Verwendung eines flüssigen Elektrolyten, bestimmt wurden, überein.

An der Zelle Al |  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  |  $\text{LiCoO}_2$  | Pt wurden galvanostatische Messungen unter Argonatmosphäre bei 130 °C vorgenommen. In der Ladekurve (Abb. 47) ist ein Spannungsplateau im Bereich von 3.3 bis 4.3 V gegen Al | LiAl zu erkennen. Dieses Spannungsplateau kann auf die Oxidation von  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{4+}$  und der damit verbundenen Phasenänderung während des Ausbaus von Lithium aus Lithiumcobaltoxid zurückgeführt werden. Am Beginn des Spannungsplateaus ist eine Schulter zu erkennen. Diese konnte dem Zweiphasengebiet  $\alpha$ - $\beta$ -LiAl zugeordnet werden. Während des Entladens der Zelle wurde das gleiche Verhalten der Zellspannung beobachtet, allerdings bei deutlich geringerer Zellspannung. Der beobachtete starke Abfall der Zellspannung bei der Umkehrung der Stromrichtung ist dem hohen inneren Widerstand der Zelle von ca. 1000  $\Omega$ , sowie durch die geringen chemischen Diffusionskoeffizienten beider Elektroden bedingte Polarisationserscheinungen zuzuschreiben.

Aus der Lade bzw. Entladezeit wurde die spezifische Kapazität der Zelle berechnet. Damit ergibt sich für die Ladekurve eine spezifische Kapazität von 83.2 mAh / g im Spannungsbereich von 3.2 bis 4.0 V. Aus der Entladekurve wurde eine spezifische Kapazität von 50.6 mAh / g im Spannungsbereich von 1.3 bis 3.2 V. Die im Vergleich mit den Literaturwerten [2] deutlich geringere spezifische Kapazität während des Ladens der Zelle kann durch eine Abweichung von der idealen Stöchiometrie der gesputterten Lithiumkobaltoxidschicht erklärt werden. Unterschiedliche Ionen scheiden sich während des Sputterns mit unterschiedlichen Sputterraten ab. Zudem kommt es, bedingt durch die Aufladung, bei einem neuen Lithiumkobaltoxidtarget beim Sputtern zu einer Anreicherung der Lithiumionen auf der Oberfläche, so daß bei Verwendung eines neuen Sputtertargets lithiumreiche Schichten abgeschieden werden. Dadurch verarmt das Target bei längerer Verwendung aber an Lithium, so daß bei Verwendung eines älteren Targets umgekehrt lithiumarme Schichten abgeschieden werden.

Der große Kapazitätsverlust der Zelle während des Entladens kann zum einen auf das unausgeglichene Verhältnis der Stoffmengen von Elektrolyt und Elektroden zurückgeführt werden (Kap. 7.1), zum anderen ist anzunehmen, daß bedingt durch die Volumenänderung der Anode während der Interkalation und anschließenden Deinterkalation von Lithium der Kontakt dieser zum Elektrolyten teilweise zerstört wurde. Zudem zeigt das Spannungsplateau der Entladekurve einen deutlich steileren Abfall der Spannung als das der Ladekurve. Dieser Umstand deutet auf eine Veränderung der chemischen Diffusion des Lithiums durch die Zelle hin. Dabei kann sich entweder durch die Änderung der Stöchiometrie und der damit verbundenen Entstehung neuer Phasen der chemische Diffusionskoeffizient einer oder beider Elektroden signifikant verkleinert haben, oder die Diffusionswege können sich bedingt durch die Volumenänderung vergrößert haben.

Um den Kontakt zwischen  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  und Kathodenmaterialien mit Spinellstruktur zu untersuchen, wurde eine Tablette aus  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  einseitig mit dem ILGAR-Verfahren mit  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  beschichtet. Auf der anderen Seite der Tablette wurde eine Goldelektrode durch Einbrennen aufgetragen. An der Zelle wurde die elektrische Impedanz im Temperaturbereich von 40 bis 140 °C jeweils im Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz gemessen. Die Nyquistdiagramme dieser Zelle (Abb. 49) zeigen im höheren Frequenzbereich wie erwartet einen Halbkreis. Im Übergang zu niedrigeren Frequenzen zeigt sich jedoch zunächst nur ein schwacher Anstieg des Imaginärteils der elektrischen Impedanz, der dann aber in eine Gerade übergeht. Dieser Habitus der Nyquist-Diagramme deutet auf das Vorhandensein mindestens eines weiteren Halbkreises zwischen dem Frequenzbereich eines Konstantphasenelements und dem des Elektrolytwiderstand hin. Dieses Impedanzverhalten entspricht demjenigen, das durch das Ersatzschaltbild „Randles-Kreis“ (Schaltb. 5, Abb. 14) beschrieben wird. Zusätzlich zum Elektrolytwiderstand ist in diesem Ersatzschaltbild eine Doppelschichtkapazität vorhanden, die ein Durchtrittswiderstand parallel geschaltet ist.

Allgemein deutet dieses Verhalten auf einen schlechteren Kontakt zwischen dem Elektrolyten und den Elektroden, als dieser bei den gesputterten Elektroden beobachtet wurde, hin. Dieser Sachverhalt kann folgende Ursachen haben: Zum einen ist die chemische und elektrochemische Stabilität von  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  im Kontakt mit  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  nicht vollständig bekannt, so daß sich vor allem während des Nachtempers Zwischenschichten aus anderen Verbindungen von weinigen Atomlagen zwischen den Materialien gebildet haben können. Zum Anderen kann es während des ILGAR-Prozesses bedingt durch die Verwendung der lithiumhydroxidhaltigen Spüllösung zur Abscheidung einer sehr dünnen, schlecht leitenden, Lithiumoxidschicht auf dem Elektrolyten gekommen sein. Eine dritte Erklärung stellt das partielle Herauslösen von Lithium oder Barium aus der Oberfläche des Elektrolyten durch die Precursorlösung während des ILGAR-Prozesses dar. Da der Halbkreis in diesem Bereich nicht vollständig aufgelöst dargestellt werden konnte, könnten eventuell mehrere Vorgänge zu dieser Beobachtung beigetragen haben.

Aus den Abzissenabschnitten der Nyquist-Diagramme (Abb. 49) wurden die Gesamtwiderstände der Proben ermittelt und daraus die Leitfähigkeiten berechnet. Dabei wurde nur der vollständig sichtbare Halbkreis im oberen Frequenzbereich berücksichtigt. Die Leitfähigkeiten wurden als Arrheniusdiagramm (Abb. 50) aufgetragen.

Durch Extrapolation auf der Arrheniusgeraden wurde die Leitfähigkeit der Probe bei Raumtemperatur bestimmt. Die so bestimmte Leitfähigkeit beträgt  $3 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dieser Wert entspricht unter Berücksichtigung des Meßfehlers dem in der Literatur [64] angegebenen Wert. Aus diesem Sachverhalt ist zu schließen, daß die in den Nyquist-Diagrammen beobachteten Halbkreise im oberen Frequenzbereich einzig dem Elektrolytwiderstand zuzuordnen sind. Aus der Steigung der Arrheniusgeraden wurde die Aktivierungsenergie der Ionenleitung im Elektrolyten berechnet. Die berechnete Aktivierungsenergie beträgt  $0.59 \text{ eV}$ . Dieses Ergebnis entspricht demjenigen, das unter Verwendung von gesputterten Elektroden ermittelt wurde.

Um den chemischen Diffusionskoeffizienten von Lithium in  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  im Temperaturbereich von  $60$  bis  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  zu bestimmen, wurde der Realteil bzw. des Imaginärteil der elektrischen Impedanz über den Kehrwert der Quadratwurzel der Kreisfrequenz aus dem Frequenzbereich, in dem in den jeweiligen Nyquist-Diagrammen ein Konstantphasenelement (Warburg-Impedanz) beobachtet wurde, aufgetragen. Dabei wurden für Lithium in  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  chemische Diffusionskoeffizienten von  $5.4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s}$  bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$   $5.1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{s}$  bei  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  ermittelt (Tab.13). Diese Werte stimmen mit denen, die mit der GITT-Methode im Rahmen einer anderen Arbeit [2] für durch Aufdampfen hergestellte  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ -Dünnschichten bestimmt wurden, überein. Allerdings müssen die Werte insofern sehr vorsichtig betrachtet werden, da der Meßfehler als sehr hoch angenommen werden muß. Insbesondere ist es schwierig, in den Nyquist-Diagrammen den Bereich des Konstantphasenelements von dem des nicht vollständig aufgelösten zweiten Halbkreises voneinander zu unterscheiden.

### 7.3. Versuche zur Herstellung dünner Schichten aus $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$

Im ersten Versuch wurde versucht, Schichten aus  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  mit dem ILGAR-Verfahren herzustellen. Hierbei zeigte sich zunächst die schlechte Löslichkeit von Tantalverbindungen, insbesondere, da sich das favorisierte  $\text{TaCl}_5$  noch als sehr instabil gegenüber Feuchtigkeit erweist, als Hindernis. Eine leichter zu handhabende Alternative zu  $\text{TaCl}_5$  stellte die Komplexverbindung  $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}_2$  dar. Mit dieser Verbindung war es möglich eine stabile Precursorlösung herzustellen. Auch bei der Zugabe anderer, wasserhaltiger Salze zeigte sich keine Reaktion. Allerdings wurde bei Verwendung dieser Precursorlösung keine Abscheidung beobachtet. Diese Beobachtung läßt sich anhand folgender Überlegungen diskutieren: Damit durch den ILGAR-Prozeß erfolgreich Schichten abgeschieden werden können, muß das Produkt in der Precursorlösung weitgehend unlöslich sein. Bedingt durch die große Stabilität von  $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}_2$  ist es aber möglich, daß sich die relativ geringen Mengen an bereits gebildetem  $\text{Li}_y\text{Ba}_w\text{La}_x\text{Ta}_y\text{O}_z$  beim nächsten Prozeßzyklus wieder in der Precursorlösung lösen, zumal angenommen werden muß, daß der Mechanismus der Bildung von Oxiden im ILGAR-Prozeß über leichter lösliche Hydroxidzwischenstufen verläuft. Außerdem erwies sich die Verbindung  $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}_2$  als äußerst stabil gegen über Wasser, welches im Reaktionsmechanismus des ILGAR-Verfahrens eine entscheidende Rolle als Sauerstoffdonator spielt.

Des Weiteren wurde beobachtet, daß Tantaloxide als dünne Schichten bereits bei relativ geringen Temperaturen dazu neigen zu sublimieren.

Unter Verwendung eines Sputtertargets aus  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  konnten farblose dünne Schichten hergestellt werden, die ein röntgenamorphes Verhalten zeigten. Die Dichte dieser Schichten betrug  $6.97 \text{ g / cm}^3$ . Dieser Wert entspricht im Rahmen des Meßfehlers denjenigen, der für keramische Formkörper aus  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  bestimmt wurde. An den Schichten wurden Messungen der Elektrischen Impedanz im Temperaturbereich von 50 bis 100 °C jeweils bei Frequenzen von 5 Hz bis 13 MHz vorgenommen. Die gemessenen Nyquist-Diagramme (Abb. 57) zeigen bei niedrigen Temperaturen den Beginn eines sehr großen Halbkreises, der im betrachteten Frequenzbereich nicht vollständig aufgelöst werden konnte. Bei Temperaturen über 100 °C wird schließlich ein Halbkreis beobachtet, oberhalb von 120 °C wird im unteren Frequenzbereich der Beginn eines zweiten Halbkreises beobachtet. Dieser könnte seine Ursache allerdings darin haben, daß in diesem Temperaturbereich das Ablösen der Kontakte an der Schicht beobachtet wurde. Durch Anfitten mit einem Halbkreis wurde aus den Nyquist-Diagrammen die Leitfähigkeit der Probe bestimmt und als Arrheniusdiagramm aufgetragen (Abb. 58). Die beobachteten Leitfähigkeiten sind mit einer Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$  bei 25 °C deutlich geringer als bei den keramischen Proben. Aus der Steigung der Arrheniusgeraden wurde die Aktivierungsenergie berechnet. Die Aktivierungsenergie beträgt 0.85 eV und ist damit fast doppelt so groß, wie für  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  erwartet. Diese Beobachtungen können einerseits auf die röntgenamorphe Struktur der Probe zurückzuführen sein, zum anderen kann es während des Sputterprozesses zu teilweisen Reduktionen der Elemente gekommen sein. Aus diesem Grunde und da die Abscheidungsraten der Elemente nebeneinander unter den angewendeten Prozeßbedingungen weitgehend unbekannt sind, ist die Stöchiometrie der Schichten nahezu unbekannt. Ausserdem ist die Reaktion der Schicht nach dem Ausschleusen aus der Sputterkammer mit Bestandteilen der Luft, vornehmlich  $\text{CO}_2$  nicht auszuschließen.

Versuche, das Kristallwachstum in den Proben durch Tempern anzuregen, scheiterten bislang an der Neigung der Schichten, schon bei geringen Temperaturen teilweise oder ganz zu sublimieren.

Zudem konnte, bedingt durch die schlechte Löslichkeit des Materials, bislang noch keine chemische Analyse der Schichten durchgeführt werden.

### 8. Zusammenfassung

Mit Lithiumfestkörperelektrolyten ist es möglich, Batteriesysteme herzustellen, die neben einer großen Energiedichte eine hohe Lebensdauer aufweisen. Außerdem weisen Lithiumfestkörperbatterien, da keine brennbaren oder leichtflüchtigen Komponenten verwendet werden müssen, einen hohen Sicherheitsstandard auf.

Diese entscheidenden Vorteile ergeben sich aus der hohen elektrochemischen Stabilität einiger anorganischer Festkörperelektrolyten. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit - im Gegensatz zu Batteriesystemen auf der Basis organischer Elektrolyten - Kathodenmaterialien wie  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  einzusetzen, die im geladenen Zustand äußerst geringe Lithiumaktivitäten aufweisen und somit große Zellspannungen ermöglichen. Allerdings zeigen Festkörperelektrolyte im Allgemeinen bei Raumtemperatur eine deutlich geringere Leitfähigkeit ( $10^{-6}$ -  $10^{-3}$  S / cm) als organische flüssige oder Polymerelektrolyte ( $> 10^{-2}$  S / cm). Um diesen Nachteil zu kompensieren, müssen die Festkörperelektrolyte als möglichst dünne Schichten eingesetzt werden.

Da die Hochspannungselektrodenmaterialien meist kleine chemische Diffusionskoeffizienten für Lithium aufweisen und chemische Diffusionsvorgänge eine entscheidende Rolle für die Kinetik der Elektrodenreaktionen und somit für die Belastbarkeit spielen, ist es von Vorteil die Elektrodenmaterialien ebenfalls als dünne Schichten einzusetzen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Herstellung von Dünnschichtkathoden aus  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  mit dem ILGAR-Verfahren durchgeführt. In weiteren Experimenten wurde die Verwendbarkeit des granatähnlich strukturierten Festkörperelektrolyten  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  als Elektrolyt für Lithiumfestkörperbatterien untersucht.

Da die meisten konventionellen Dünnschichtverfahren, wie z. B. das Sputterverfahren oder Elektronenstrahlverdampfen, apparativ äußerst aufwendig und somit kostenintensiv sind, wurden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen zur Herstellung von dünnen Schichten für Lithiumfestkörperbatterien mit dem ILGAR-Verfahren durchgeführt. Das ILGAR-Verfahren stellt ein preiswertes Dip-Coatingverfahren zur Herstellung von oxidischen und sulphidischen Dünnschichten dar. Neben dem relativ geringen apparativen Aufwand sind als weitere Vorteile eine hohe Aufwachsrate der Schichten sowie eine hohe experimentelle Reproduzierbarkeit zu sehen.

Mit dem ILGAR-Verfahren wurden Schichten aus  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  auf Substraten sowohl aus Aluminiumoxid als auch aus Fensterglas abgeschieden. Dabei wurden Aufwachsraten von bis zu 12.5 nm / Zykl. beobachtet. Direkt nach der Präparation zeigten die Schichten ein röntgenamorphes Verhalten. Nachdem die Schichten für 2 h an Luft bei 700 °C getempert worden waren, wurde eine gute Übereinstimmung der Röntgendiffraktogramme mit der erwarteten kubischen Spinellstruktur beobachtet.

Im Rasterelektronenmikroskop zeigten die Schichten direkt nach der Präparation eine schwammartige mikroporöse Morphologie, wohingegen nach dem Tempersschritt eine dichte, kristalline Schicht beobachtet werden konnte.

Aus der Elementaranalyse (ICP/AAS) der Schichten wurde ein Verhältnis von Li : Co : Mn von 1.3 : 1 : 2, aus der Oberflächenanalyse mit XPS bei den Schichten vor dem Nachtempern von 28 : 1.3 : 1 und nach dem Tempersschritt von 57 : 1 : 3.4 berechnet.

Unter Verwendung eines kommerziellen flüssigen Batterieelektrolyten wurden die elektrochemischen Eigenschaften von ILGAR- $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  gegenüber Lithium als Anode untersucht. Dazu mußte, um eine elektrochemisch stabile Grenzfläche zwischen dem flüssigen Elektrolyten und dem Kathodenmaterial herzustellen, auf das  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  eine

dünne Pufferschicht aus LiPON<sup>®</sup> aufgesputtert werden. Beim galvanostatischen Laden der Zelle zeigten sich in der Ladekurve zwei Spannungsplateaus, deren erstes bei einer Zellspannung von 3.8 bis 4.1 V gegen Lithium beobachtet wurde. Dieses Spannungsplateau wurde der Oxidation von Mn<sup>3+</sup> zu Mn<sup>4+</sup> zugeordnet. Das zweite Spannungsplateau wurde bei einer Spannung von 4.8 bis 5.0 V gegenüber Lithium beobachtet. Dieses Plateau wurde der Oxidation von Co<sup>3+</sup> zu Co<sup>4+</sup> zugeordnet. Aus der Länge der Plateaus in der Ladekurve wurden die spezifischen Kapazitäten der Zelle bezogen auf die Masse des Kathodenmaterials berechnet. Für das erste Spannungsplateau wurde eine spezifische Kapazität von 73.2 mAh / g, für das zweite eine spezifische Kapazität von 37.6 mAh / g. Damit ergibt sich eine spezifische Gesamtkapazität für den Ladevorgang von 110.8 mAh / g. Beim Entladen der Zelle wurden ebenfalls zwei Spannungsplateaus, allerdings bei deutlich geringeren Zellspannungen beobachtet. Außerdem sind beide Plateaus wesentlich kürzer, so beträgt die spezifische Kapazität für das obere (Co<sup>4+</sup> → Co<sup>3+</sup>) Plateau 22.2 mAh / g, die für das untere (Mn<sup>4+</sup> → Mn<sup>3+</sup>) Plateau 51.1 mAh / g. Damit ergibt sich eine spezifische Gesamtkapazität für den Entladevorgang von 73.3 mAh / g. Aus dem Verhältnis der Kapazitäten kann das Verhältnis von Co : Mn in der Probe abgeschätzt werden. Für den Ladevorgang ergibt sich dabei ein Verhältnis von Co : Mn von 1 : 1.97, für den Entladevorgang beträgt demnach das Verhältnis von Co : Mn 1 : 2.3.

Durch Messung der elektrischen Impedanz der Zelle Pt | Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> | Li<sub>2</sub>CoMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> | Pt im Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz wurden chemische Diffusionskoeffizienten im Bereich von  $5.4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s}$  bei 60 °C und  $5.1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{s}$  bei 140 °C für Lithium in Li<sub>2</sub>CoMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> bestimmt.

Um die Verwendbarkeit des granatähnlich strukturierten Festkörperelektrolyten Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> als Elektrolyt für Lithiumfestkörperbatterien zu untersuchen, wurden Tabletten aus Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> hergestellt und mit LiCoO<sub>2</sub> als Kathodenmaterial und Al als Anodenmaterial durch Sputtern beschichtet. Der elektrische Kontakt wurde durch Messung der elektrischen Impedanz untersucht. Dabei wurde das aus der Literatur bekannte Impedanz-Verhalten für Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> nachvollzogen. Da kein Durchtrittswiderstand beobachtet wurde, ist anzunehmen, daß ein guter elektrischer Kontakt zwischen den Materialien besteht und die Materialien miteinander keine Seitenreaktionen eingehen. Aus der Impedanzmessungen wurde eine Aktivierungsenergie für Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> im Temperaturbereich von 40 bis 140 °C im Bereich von 0.6 eV ermittelt. Die aus den Impedanzmessungen berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten liegen im Bereich von  $2.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$  bei 60 °C und  $3.7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$  bei 140 °C für Lithium in LiCoO<sub>2</sub> und  $8.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$  bei 60 °C und  $4.3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$  bei 140 °C für Lithium in Li<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>.

Beim Laden der Zelle Al | Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> | LiCoO<sub>2</sub> | Pt zeigt sich in der Ladekurve ein ausgeprägtes Spannungsplateau im Bereich von 3.3 bis 4.3 V gegen Al | LiAl. Dieses Spannungsplateau wurde der Oxidation von Co<sup>3+</sup> zu Co<sup>4+</sup> und der damit verbundenen Phasenänderung während des Ausbaus von Lithium aus Lithiumcobaltoxid zugeordnet. Aus der Länge des Plateaus wurde eine spezifische Kapazität der Zelle, bezogen auf das Kathodenmaterial von 83.2 mAh / g im Spannungsbereich von 3.2 bis 4.0 V berechnet. Während des Entladens der Zelle wurde das gleiche Verhalten der Zellspannung beobachtet, allerdings bei deutlich geringerer Zellspannung. Aus der Entladekurve wurde eine spezifische Kapazität von 50.6 mAh / g im Spannungsbereich von 1.3 bis 3.2 V ermittelt.

In weiteren Experimenten wurden Möglichkeiten zur Herstellung von dünnen Schichten aus Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> untersucht. Bei Versuchen mit dem ILGAR-Verfahren wurde eine Lösung aus 40 mmol / l Ta(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, 40 mmol / l LaCl<sub>3</sub>, 250 mmol / l LiCl und 20 mmol / l BaCl<sub>2</sub> verwendet. Da mit dem ILGAR-Verfahren keine Schichtabscheidung beobachtet werden konnte, wurden weitere Versuche mit dem HF-Magnetron-Sputterverfahren durchgeführt.

Die abgeschiedenen farblosen Schichten zeigten röntgenamorphes Verhalten. Aus Impedanzmessungen an den Schichten wurde eine Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und eine Aktivierungsenergie von  $0.85 \text{ eV}$  im Temperaturbereich von  $50$  bis  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  ermittelt.

## 9. Ausblick

Nachdem im Rahmen dieser Arbeit die Möglichkeit zur Herstellung dünner Schichten aus  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  mit dem ILGAR-Verfahren gezeigt wurde, sollten in weiteren Arbeiten Dünnschichtelektroden aus anderen Materialien mit dem ILGAR-Verfahren hergestellt werden.  $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$  zum Beispiel zeigt in Hinblick auf die Verwendbarkeit als Kathodenmaterial für Lithiumfestkörperbatterien ähnlich gute Eigenschaften wie  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ , weist darüber hinaus aber den Vorteil auf, deutlich preiswerter und weniger toxisch als die Kobaltverbindung zu sein.  $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$  weist allerdings ebenso wie  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  einen relativ geringen chemischen Diffusionskoeffizienten für Lithium auf. Um höher belastbare Zellen bauen zu können, sollten deshalb auch weitere Kathodenmaterialien in Hinblick auf die Verwendung in Lithiumfestkörperbatterien untersucht werden.

Um in Zukunft für die Produktion von Batterien das ILGAR-Verfahren optimal nutzen zu können, müssen sowohl ein geeigneter Festkörperelektrolyt als auch ein geeignetes, mit dem ILGAR-Verfahren zugängliches Anodenmaterial gefunden werden.

Aluminium als Anodenmaterial für Festkörperbatterien zeigt zwar eine geringe Spannung gegen Lithium, jedoch verbleibt beim Entladen der Batterie immer ein Teil des interkalierten Lithiums in der Anode, woraus ein Kapazitätsverlust resultiert. Daneben erfahren Anoden aus Aluminium während der Interkalation und anschließenden Deinterkalation von Lithium relativ starke Volumenänderungen. Dadurch löst sich oft nach einigen Zyklen die Anode vom Elektrolyten ab, wodurch die Zelle dann zerstört wird.

Nicht zuletzt ist es, namentlich aus Kostengründen, vorteilhaft, alle Materialien in einem Multischichtsystem mit einem Verfahren oder zumindest mit ähnlichen Verfahren präparieren zu können. Aus diesen Gründen ist die Untersuchung alternativer Anodenmaterialien von Interesse, die zum einen bereits bei der Präparation Lithiumionen enthalten, zum anderen mit dem ILGAR-Verfahren präpariert werden können, da es sich um Sulfide oder Oxide handelt.

Bislang ist es noch nicht gelungen, dünne Schichten aus einem geeigneten Festkörperelektrolyten mit dem ILGAR-Verfahren herstellen zu können. Insbesondere, Lithiumfestkörperelektrolyte mit granatähnlicher Struktur, insbesondere  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ , zeigen günstige Eigenschaften für die Verwendung als Elektrolyt für Batteriezellen. Da das bisherige Scheitern der Präparation dünner Schichten aus  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  weitgehend auf die ungünstigen Eigenschaften von  $\text{Ta}^{5+}$ -Verbindungen zurückgeführt werden kann, muß eine verwandte Verbindung gefunden werden, die ein anderes pentavalentes Ion anstelle des  $\text{Ta}^{5+}$  enthält.

Zur weiteren Optimierung von Lithiumfestkörperbatterien müssen exaktere Kenntnisse über die Vorgänge an den Grenzflächen erarbeitet werden. Viele der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Betrachtungen über die Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt beruhen auf Modellen, die für die Grenzfläche zwischen einem flüssigen Elektrolyten und einer Elektrode aufgestellt wurden. Festkörperelektrolyte weisen aber im Gegensatz zu Flüssigen Elektrolyten wesentlich höhere Ladungsträgerdichten ganz andere Ionenbeweglichkeiten auf. Dagegen spielt die Solvathülle, die einen wesentlichen Aspekt bei der theoretischen Behandlung von Ionen in Flüssigkeiten darstellt, für die Betrachtung von Festkörpern keine Rolle.

## 10. Literaturverzeichnis

- [1] J. Schwenzel, *Dissertation*, Universität Kiel, **2003**.
- [2] T. B. Reddy, S. Hossain in *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, New York
- [3] A. Netz, *Dissertation*, Universität Kiel, **2001**.
- [4] C. Julien, B. Ybka, J. P. Guesdon, *Ionics*, 1, **1995**, p. 316.
- [5] M. Balkanski, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62, **2000**, p. 21.
- [6] C. R. Schlaigier, C. C. Liang; *J. Electrochem. Soc.*, 118, **1971**, p. 1447.
- [7] C. C. Liang, P. Bro, *J. Electrochem. Soc.*, 116, **1969**, p. 1322.
- [8] C. C. Liang, J. Epstein, *J. Electrochem. Soc.*, 116, **1969**, p. 1452.
- [9] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, T. Kudo, *Solid State Ionics*, 9 / 10, **1983**, p. 1445.
- [10] H. Ohtsuka, S. Okada, J. Yamaki, *Solid State Ionics*, 40 / 41, **1990**, p. 964.
- [11] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson, *J. Power Sources*, 43 / 44, **1993**, p. 103.
- [12] S. D. Jones, J. R. Akridge, *Solid State Ionics*, 69, **1994**, p. 357.
- [13] B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr, J. D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (10) **1996**, p. 3203.
- [14] N. J. Dudney, J. B. Bates, R. A. Zuhr, S. Young, J. D. Robertson, H. P. Yun, S. A. Hackney, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (7) **1999**, p. 2455.
- [15] Y.-S. Park, S.-H. Lee, B. I. Lee, S.-K. Joo, *Electrochem. and Sol. State Lett.*, 2 (2), **1999**, p. 58.
- [16] T. Brousse, D. M. Schleich, P. Fragnaud, R. Marchand, O. Bohnke, K. West, *J. Power Sources*, 68, **1997**, p. 412.
- [17] B. J. Neudecker, N. J. Dudney, J. B. Bates, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (7) **2000**, p. 517.
- [18] W. Weppner, J. Schwenzel, *Ionics*, 9, **2003**, p. 348.
- [19] Y. Seino, K. Takada, B.-C. Kim, L. Zhang, N. Ohta, H. Wada, M. Osada, T. Sasaki, *Solid State Ionics*, 176, **2005**, p. 2389.
- [20] Y. Kobayashi, H. Miyashiro, T. Takeuchi, H. Shigemura, N. Balakrishnan, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Iwahori, *Solid State Ionics*, 152 / 153, **2002**, p. 137.

- [21] N. Machida, H. Maeda, H. Peng, T. Shigematsu, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (6), **2002**, p. A 688.
- [22] S.-H. Lee, P. Liu, C. E. Tracy, D. K. Benson, *Electrochem. and Sol. State Lett.*, 2 (9), **1999**, p. 425.
- [23] W.-F. Chu, V. Thangadurai, W. Weppner, *Ionics*, 12, **2006**, p. 1.
- [24] W. Weppner, *Ionics*, 7, **2001**, 404.
- [25] P. Birke, *Dissertation*, Universität Kiel, **1997**.
- [26] V. Thangadurai, W. Weppner, *Ionics*, 12, **2006**, p. 81.
- [27] A. D. Robertson, A. R. West, A.G. Ritchie, *Solid State Ionics*, 104, **1997**, p. 1.
- [28] Y. W. Hu, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (8), **1977**, p. 1240.
- [29] B. J. Neudecker, W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (7), **1996**, p. 2198.
- [30] N. Aotani, K. Iwamoto, K. Takada, S. Kondo, *Solid State Ionics*, 68, **1994**, p. 35.
- [31] C. J. Wen, B. A. Boukamp, R. A. Huggins, W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (12), **1980**, p. 2258.
- [32] C.-H. Fischer, J. Möller, R. Krönkamp, M. Lux-Steiner, S. Siebentritt, *German Patent DE198 31:214*, Hahn-Meitner-Institut, Berlin, **1999**.
- [33] H. J. Muffler, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, **2001**.
- [34] J. Möller, C.-H. Fischer, R. Krönkamp, I. Kaiser, C. Kelch, M. Lux-Steiner, *Thin Solid Films*, 361 / 362, **2000**, p. 113.
- [35] C.-H. Fischer, H. J. Muffler, M. Lux-Steiner, *German Patent DE199 16:403*, Hahn-Meitner-Institut, Berlin, **1999**.
- [36] M. Bär, H. J. Muffler, C.-H. Fischer, M. Lux-Steiner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 67, **2001**, p. 113.
- [37] C. Ho, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (2), **1980**, p. 343.
- [38] R. Koksang, J. Barker, H. Shi, M. Y. Saïdi, *Solid State Ionics*, 84, **1996**, p. 1.
- [39] P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Solid State Ionics*, 3 / 4, **1981**, p. 171.
- [40] J. N. Reimers, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (8), **1992**, p. 2091.
- [41] M. Antaya, J. R. Dahn, J. S. Preston, E. Rassen, J. N. Reimers, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (3), **1993**, p. 575
- [42] K. Mizushima, P. C. Jones, P.J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 15, 783.

- [43] G. T.-K. Fey, W. Li, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (9), **1994**, p. 2279.
- [44] T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (3), **1990**, p. 769.
- [45] C. Sigala, D. Guyomart, A. Verbaere, Y. Piffart, M. Tounoux, *Solid State Ionics*, 81, **1995**, p. 167.
- [46] K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita, *J. Power Sources*, 68, **1997**, p. 604.
- [47] Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1), **1997**, p. 205.
- [48] H. Kawai, M. Nagata, H. Tukamoto, A. West, *J. Mater. Chem.*, 8 (4), **1998**, p. 837.
- [49] Y. Ein-Eli, W. F. Howard Jr., S. H. Lu, S. Mukerjee, J. McBreen, J. T. Vaughey, M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (4), **1998**, p. 1238.
- [50] H. Kawai, M. Nagata, H. Tukamoto, A. West, *J. Power Sources*, 81 / 82, **1999**, p.67.
- [51] X. M. Wu, X. H. Li, M. F. Xu, Y. H. Zhang, Z. Q. He, Z. Wang, *Mater. Res. Bull.*, 37, **2002**, p. 2345.
- [52] J. Jiang, T. Burmester, K. W. Eberman, L. J. Krause, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (1), **2005**, p. A19.
- [53] J. Molenda, D. Palubiak, J. Marzek, *J. Power Sources*, 144, **2005**, p.176.
- [54] J. Li, X. He, M. Fan, R. Zhao, C. Jiang, C. Wan, *Ionics*, 12, **2006**, p. 77.
- [55] N. Amdouni, K. Zaghbi, F. Gendron, A. Mauger, C. M. Julien, *Ionics*, 12, **2006**, p. 117.
- [56] X. He, W. Pu, Y. Cai, *Ionics*, 12, **2006**, p. 73.
- [57] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart, **1992**.
- [58] W. C. Maskell, J. R. Owen, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (7), **1985**, p. 1602.
- [59] V. Thangadurai, H. Kaack, W. Weppner, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (13), **2003**, p. 437.
- [60] F. Abbatista, X. Vallino, D. Mazza, *Mater. Res. Bull.*, 22, **1987**, p. 1019.
- [61] H. Hyooma, K. Hayashi, *Mater. Res. Bull.*, 23, **1988**, p. 1399.
- [62] E. J. Cussen, *Chem. Commun.*, **2006**, p. 412.
- [63] M. P. O'Callaghan, D. R. Lynham, E. J. Cussen, G. Z. Chen, *Chem. Mater.*, 18, **2006**, p. 4681.
- [64] V. Thangadurai, W. Weppner, *Adv. Funct. Mater.*, 15 (1), **2005**, p. 107.

[65] Y. Bai, *Master Thesis*, FU. Berlin, **2006**.

[66] N. Kumagai, Y. Kikuchi, K. Tanno, *J. Appl. Electrochem.*, 22 (8), **1992**, p. 728.

## Lebenslauf

- Geboren am 23. 06.1976 in Hamburg.
- 1982-1986 Besuch der Grundschule Ifflandstraße in Hamburg.
- 1986-1995 Besuch des Matthias-Claudius-Gymnasiums Wandsbek zu Hamburg.
- 1995-1996 Wehrdienst als Sanitäter zunächst in List (Sylt) danach in Kiel.
- Von WS 1996/97 an Studium der Biologie (Dipl.) an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- Von SS 1998 an Studium der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- 1998 Vordiplom in Biologie
- 2000 Vordiplom in Chemie
- 2003 Diplom in Chemie, Thema der Diplomarbeit: „Präparation und Charakterisierung von Oxiden mit Scheelitstruktur“.
- Seit 2003 Doktorand am Lehrstuhl für Sensorik und Festkörperionik an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

## Veröffentlichungen

### Präsentation:

*Preparation and Characterisation of Thin Films for All-Solid-State Battery Applications by ILGAR Technique*

“109<sup>th</sup> International Summer Course” der BASF AG, Ludwigshafen, 17. - 30. Juli 2005.

### Vortrag:

*Lithiumfestkörperbatterien auf der Basis von anorganischen Festkörperelektrolyten mit Granatstruktur*

„Hemdärmelkolloquium der Festkörperchemie“ Kiel, 16. - 18. März 2006

### Publikation:

*Metathetic room temperature preparation and characterization of scheelite-type  $ABO_4$  ( $A = Ca, Sr, Ba, Pb; B = Mo, W$ ) powders.*

V. Thangadurai, W. Weppner, C. Knittlmayer, *Materials Science and Engineering*, B 106, **2004**, p. 228.

### Publikation:

*Investigation of electrochromic tungsten trioxide thin films prepared by the ILGAR method.*

H.-J. Muffler, Ch.-H. Fischer, W. Weppner, C. Knittlmayer, *Ionics*, 12 (2), **2006**, p. 127.

