

Thomas Hupfer

**HERSTELLUNG VON LATP FÜR DEN
EINSATZ ALS FESTKÖRPERELEKTROLYT
UND DESSEN EIGENSCHAFTEN**

SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS
FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

BAND 71



Scientific
Publishing

Thomas Hupfer

**Herstellung von LATP für den Einsatz als
Festkörperelektrolyt und dessen Eigenschaften**

**Schriftenreihe
des Instituts für Angewandte Materialien
*Band 71***

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Materialien (IAM)

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe erschienenen Bände
finden Sie am Ende des Buches.

Herstellung von LATP für den Einsatz als Festkörperelektrolyt und dessen Eigenschaften

von
Thomas Hupfer

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie
KIT-Fakultät für Maschinenbau

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 2017
Referenten: Prof. Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann
Prof. Dr. rer. nat. Helmut Ehrenberg

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark
of Karlsruhe Institute of Technology.
Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2018 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2192-9963
ISBN 978-3-7315-0702-4
DOI 10.5445/KSP/1000072347

Herstellung von LATP für den Einsatz als Festkörperelektrolyt und dessen Eigenschaften

Zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

der Fakultät für Maschinenbau des

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Thomas Hupfer

aus Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16.05.2017

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Helmut Ehrenberg

Kurzfassung

Festkörperbatterien gelten als eine der vielversprechendsten Möglichkeiten, um Energiedichte, Ladegeschwindigkeit und Sicherheit von Lithium-Ionen Batterien zu verbessern und dadurch weitere Anwendungsgebiete für diese Technologie zugänglich zu machen. Eine Schlüsselkomponente hierfür ist die Entwicklung eines ionenleitenden Festkörpermateriale.

In dieser Arbeit wird das oxidische Material $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) im Detail auf seine Eignung als Festkörperelektrolyt untersucht. Ausgehend von der Rohmaterialherstellung von LATP mittels Sol-Gel-Methoden über die Pulveraufbereitung bis zur Sinterung vollkeramischer Proben wird der vollständige Herstellungsprozess von LATP abgebildet und analysiert. Dabei werden die Struktur und die Phasenzusammensetzung über Röntgen- und Neutronenbeugung bestimmt, die Mikrostruktur wird über SEM, EDX und EBSD untersucht und die ionischen Transporteigenschaften werden über Impedanzspektroskopie ermittelt.

Insbesondere der Zusammenhang zwischen Herstellungsprozess und ionischer Leitfähigkeit wird ausführlich beleuchtet. Dabei zeigt sich, dass die ionische Leitfähigkeit durch Einflüsse der Mikrostruktur dominiert wird und dass es eine starke Korrelation zwischen Sinterprozess, Mikrostruktur, Mikrorissbildung und ionischer Leitfähigkeit gibt. Die Mikrostruktur kann durch die Kontrolle von entstehenden Zweitphasen sowie durch geeignete Sinterparameter so modifiziert werden, dass eine Gesamtleitfähigkeit von $1\text{E-}3$ S/cm erreicht wird.

Außerdem wird die elektrochemische Stabilität von LATP gegenüber metallischem Lithium untersucht. Insbesondere Titan wird bei Kontakt mit Lithium leicht reduziert. Die elektrochemische Stabilität kann durch Substitution von Titan durch Elemente wie Germanium oder Zirkonium erhöht werden. In diesem Zusammenhang wird auch der Einfluss dieser Substitutionen auf die Leitfähigkeit betrachtet.

Abstract

The solid state battery is considered to be one of the most promising concepts to increase energy density, rate capability and safety of lithium ion batteries, enabling the spreading of this technology to even more areas of application. One key component for such batteries is the development of ionically conductive solid state material.

In this thesis, the oxide material $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) is extensively investigated with the scope of using it as a solid state electrolyte. Starting with the synthesis of raw LATP material by sol-gel process, the whole production process of LATP is analyzed, including powder conditioning and sintering of ceramic samples. Structure and phase composition are determined using x-ray and neutron diffraction. SEM, EDX and EBSD are used for analyzing the microstructure while impedance spectroscopy is used for investigating ionic transport properties.

Especially the effect of production process on the ionic conductivity is studied in detail. It is found that ionic conductivity is dominated by influences originating from microstructure and that there is a strong correlation between sintering process, microstructure, microcracking and ionic conductivity. By controlling secondary phases and applying suitable sintering conditions, the microstructure can be modified in such way that a total conductivity of $1\text{E-}3\text{ S/cm}$ is obtained.

Besides ionic conductivity, the electrochemical stability of LATP vs. metallic lithium is examined. Titanium is easily reduced during contact with lithium. The electrochemical stability can be improved by substituting titanium with elements like germanium or zirconium. In this context, the influence of these substitutions on ionic conductivity is also investigated.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	3
3 Grundlagen	5
3.1 Die NZP Struktur	5
3.2 Kristallstrukturaufklärung	9
3.3 Elektrische Charakterisierung	13
4 Stand der Technik	21
4.1 Übersicht über die verschiedenen verfügbaren Elektrolytmaterialien	21
4.2 Die NZP-Struktur	24
4.3 Herstellung und Prozessierung von L ATP	24
4.4 Mikrostruktur von L ATP	25
4.5 Li-Interkalation in die NZP-Struktur	26
4.6 Zukünftige Einsatzmöglichkeit für NZP-Material	27
5 Experimentelle Durchführung	29
5.1 Materialsynthese	29
5.2 Pulveraufbereitung	30
5.3 Sintern	31
5.4 Kristallographische Strukturcharakterisierung	33
5.5 Elektrische Charakterisierung	34
5.6 Mikrostrukturcharakterisierung	36

6	Ergebnisse.....	39
6.1	LATP	39
6.1.1	Herstellung und Charakterisierung von LATP-Pulver	39
6.1.2	Sinterprozess von LATP	42
6.1.3	Röntgenographische Strukturaufklärung.....	44
6.1.4	Thermische Stabilität des LATP-Systems und temperaturabhängige Strukturaufklärung	46
6.1.5	Neutronenbeugungsexperimente an LATP.....	53
6.1.6	Ionische Leitfähigkeit von LATP	57
6.1.7	Mikrostrukturelle Charakterisierung von LATP.....	68
6.1.8	Elektrochemische Stabilität von LATP.....	72
6.2	Modifikation von LATP durch Zugabe von LiTiOPO_4	74
6.2.1	Charakterisierung von LiTiOPO_4	74
6.2.2	Herstellung und Charakterisierung der Pulvermischung....	77
6.2.3	Sinterverhalten der Pulvermischung	78
6.2.4	Röntgenographische Charakterisierung der Phasenzusammensetzung	80
6.2.5	Einfluss von LiTiOPO_4 auf die ionische Leitfähigkeit.....	82
6.2.6	Mikrostrukturelle Charakterisierung von Proben aus Mischungen von LATP und LiTiOPO_4	83
6.3	Modifikation von LATP durch Zugabe von SiO_2	90
6.3.1	Herstellung und Charakterisierung der Pulvermischung....	90
6.3.2	Sinterverhalten der Pulvermischung	90
6.3.3	Röntgenographische Charakterisierung der Phaseninteraktion	92
6.3.4	Mikrostrukturelle Charakterisierung von Proben aus Mischungen von LATP und SiO_2	93
6.3.5	Einfluss von SiO_2 auf die ionische Leitfähigkeit	94
6.4	Modifikation von LATP durch Dotierung mit Silizium.....	95
6.4.1	Charakterisierung von Pulver und Phasenstabilität	95
6.4.2	Einfluss von Silizium auf die Kristallstruktur	98
6.4.3	Einfluss von Silizium auf die Mikrostruktur.....	100
6.4.4	Einfluss von Silizium auf die ionische Leitfähigkeit	100

6.5	Modifizierung von LATP durch Dotierung mit Zirkonium.....	101
6.5.1	Einfluss von Zirkonium auf Phasenstabilität und Kristallstruktur.....	101
6.5.2	Einfluss von Zirkonium auf die ionische Leitfähigkeit.....	105
6.5.3	Einfluss von Zirkonium auf die elektrochemische Stabilität.....	106
6.6	Modifizierung von LATP durch Dotierung mit Germanium	109
6.6.1	Charakterisierung von Pulver und Phasenstabilität	109
6.6.2	Einfluss von Germanium auf die Kristallstruktur	109
6.6.3	Einfluss von Germanium auf die ionische Leitfähigkeit	111
6.6.4	Einfluss von Germanium auf die elektrochemische Stabilität	111
7	Diskussion.....	115
7.1	Stabilität der NZP-Struktur im LATP System.....	115
7.1.1	Bildung intrinsischer Zweitphasen	115
7.1.2	Substitution von Titan.....	117
7.1.3	Temperaturstabilität	120
7.2	Verhalten von Zweitphasen in LATP	121
7.3	Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Leitfähigkeit in LATP	124
8	Ausblick: Einsatzpotential von LATP in einer Li-Ionen-Festkörperbatterie	133
9	Zusammenfassung	137
	Danksagung	141
	Anhang.....	143
	Literaturverzeichnis	147
	Entstandene Publikationen	155

1 Einleitung

Die Verbreitung der Li-Ionen-Batterietechnik steigt stetig an. Grund dafür ist der Wunsch nach einem effizienten und leichten Energiespeichersystem, gerade im Hinblick auf mobile Endgeräte. Mit zunehmender Forcierung der Elektromobilität aus Umweltaspekten werden Forschung und Entwicklung von Li-Ionen-Batterien für leistungsstärkere Anwendungen vorangetrieben. Dabei sind neben der spezifischen und volumetrischen Kapazität auch Sicherheitsaspekte ausschlaggebend für eine erfolgreiche Implementierung.

Die Kapazität einer Batterie, d.h. die speicherbare Menge an Energie, wird durch die vorhandene Menge an Aktivmaterial sowie der erreichbaren Zellspannung bestimmt. Daher zielen viele Forschungsprojekte auf eine Verbesserung der Elektrodenmaterialien ab. Die höchste Energiespeicherdichte auf Anodenseite bietet metallisches Lithium. Da metallisches Lithium jedoch hochreaktiv ist, insbesondere in Verbindung mit Wasser, ergeben sich Probleme sowohl bei der Handhabung als auch im Betrieb. Durch die Lade- und Entladezyklisierung können sich außerdem Lithiumdendriten bilden, die den Elektrolyten durchdringen und so zu einem Kurzschluss und einer Entzündung des Lithiums führen können. Sichere Alternativen dazu sind Interkalationsmaterialien wie Graphit, die allerdings die spezifische Kapazität sowie die Zellspannung verringern. Auf Kathodenseite wird die Entwicklung sogenannter Hoch-Volt-Materialien vorangetrieben, um die Energiedichte zu erhöhen. Dadurch können Zellspannungen von etwa 5 Volt gegen Lithium erreicht werden. Die Verwendung dieser Materialien wird durch die elektrochemische Stabilität des Elektrolytmaterials begrenzt. Kommerziell verfügbare organische Flüssigelektrolyte sind bis ca. 4.5 Volt stabil, wodurch das volle Potential der Hoch-Volt-Kathoden noch nicht ausgeschöpft werden kann.

Eine enorm wichtige Rolle in einer Batterie spielt der Elektrolyt. Dieser gewährleistet den Li-Ionen-Transport zwischen den Elektroden. Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten ist limitierend für die Geschwindigkeit des

Ladungstransports, d.h. für die Lade- und Entladerate einer Batterie. Die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten limitiert die maximal mögliche Zellspannung. Zudem gibt die thermische Stabilität des verwendeten Elektrolyten die maximal mögliche Einsatztemperatur vor. Die Entwicklung von Elektrolytmaterialien mit Eigenschaften, die zu einer Verbesserung der aufgezählten Aspekte führen, würde den Einsatzbereich von Li-Ionen-Batterien wesentlich erweitern, insbesondere im Bereich der Hochleistungsbatterien für die Elektromobilität und für die stationäre Zwischenspeicherung von Energie aus diskontinuierlicher Stromerzeugung.

Besonders vorteilhaft wäre die Realisierung eines monolithischen Keramik-Elektrolyten. Zum einen ist durch die feste Struktur ein Auslaufen der Batterie ausgeschlossen, zum anderen kann das Elektrolytmaterial selbst auch nicht von Lithiumdendriten durchstoßen werden. Somit wäre der Einsatz von metallischem Lithium als Anode möglich. Des Weiteren nimmt die ionische Leitfähigkeit eines Festkörperelektrolyten mit der Temperatur zu, ohne dass dabei die Gefahr der thermischen Zersetzung für den Elektrolyten besteht, was eine aufwendige und energieintensive Batteriekühlung überflüssig macht. Dadurch können auch hohe Ladeströme realisiert werden ohne den Elektrolyten zu beschädigen.

2 Aufgabenstellung

Im Hinblick auf das Einsatzpotential von Festkörperelektrolyten mit NZP-Struktur sollen Derivate von $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) hergestellt und eingehend charakterisiert werden. Besonderes Augenmerk liegt auf der Untersuchung des Zusammenhangs aus Herstellbedingungen, ausgebildeter Kristall- sowie Mikrostruktur und der ionischen Leitfähigkeit.

Herausforderungen sind hierbei einerseits die Herstellung hochgradig kristallinen Materials mit hoher Phasenreinheit und andererseits die Verdichtung des Pulvers, weshalb geeignete Sinterparameter identifiziert werden müssen. Durch den Einsatz des Sol-Gel-Verfahrens zur Materialherstellung sollte eine bessere Kontrolle der Ausscheidungen und Korngrenzen im Vergleich zum üblichen Oxid-Schmelz-Verfahren möglich sein, da temperaturbedingte Löslichkeitsunterschiede umgangen werden. Da die Korngrenzen hinsichtlich der Beweglichkeit der Ionen normalerweise eine Barriere darstellen, soll ein besonderes Augenmerk auf dem Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Leitfähigkeit gelegt werden und herausgearbeitet werden, ob und wie über eine gezielte Modifikation der Mikrostruktur Einfluss auf die Leitfähigkeit genommen werden kann.

LATP-basierte Systeme bieten zusätzlich eine Vielzahl von Substitutionsmöglichkeiten, sowohl hinsichtlich der Kationen als auch der Anionen. Bei der Ionen-Substitution treten dabei mehrere Effekte auf. Zum einen kann die Größe der Leitungskanäle modifiziert werden, wobei deren Abstimmung auf den Durchmesser des Li-Ions ausschlaggebend ist. Zum anderen können durch eine Kationensubstitution weitere kritische Randbedingungen verbessert werden, wie z.B. die Erhöhung des Li-Gehalts in der Verbindung und die Verbesserung des Sinterverhaltens durch Al auf Ti Plätzen. Ein vielversprechender Ansatz ist die Substitution der Anionen. Eine teilweise Substitution des Phosphat-Gerüsts durch Silikate könnte den Ladungstransport weiter steigern und zugleich für eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit sorgen. So ist beispielsweise bekannt, dass der Einbau von Silizium in die

Grundstruktur, also der partielle Ersatz von PO_4^- durch SiO_4 -Tetraeder, die Gerüststabilität und die Li-Ionenleitfähigkeit erhöht.

Ein weiterer wichtiger Aspekt, insbesondere im Hinblick auf den Einsatz von LAMP-basierten Materialien in Batterien, ist die Charakterisierung der chemischen Stabilität gegenüber metallischem Lithium. Gerade durch die zahlreichen Substitutionsmöglichkeiten in LAMP-basierten Materialien, bieten sich hier viele Möglichkeiten, die Korrosionsstabilität zu modifizieren.

3 Grundlagen

3.1 Die NZP Struktur

Die Grundlagen zur Aufklärung der NZP Struktur wurden von Goodenough et al. [1] bei deren Untersuchung von Wirtsgitterstrukturen mit guten Transporteigenschaften für Na^+ gelegt. Insbesondere $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ zeigte dabei eine hohe ionische Leitfähigkeit. Von Subramanian et al. [2] wurde gezeigt, dass sich die Struktur über eine Substitution der Atome im Wirtsgitter auch so anpassen lässt, dass ein Li^+ -Transport möglich wird. Systematisch wurden zahlreiche Substitutionsmöglichkeiten von Aono et al. [3] untersucht, verstärkt auch im Bereich der Substitution von vierwertigen durch dreiwertige Atome. Ungeachtet der tatsächlichen chemischen Zusammensetzung ist der Begriff „NZP-Struktur“ erhalten geblieben und wird zur Beschreibung der kristallographischen Struktur verwendet. Es handelt sich hierbei um eine rhomboedrische Struktur mit Symmetrie R-3c, d.h. Raumgruppe 167.

Die kristallographische Struktur lässt sich durch eine Verkettung von Oktaedern und Tetraedern beschreiben. In der Mitte der Oktaeder sitzen vierwertige Kationen, z.B. Zr^{4+} oder Ti^{4+} , umgeben von sechs Sauerstoffatomen. Die Oktaeder werden durch Tetraeder verknüpft, in deren Zentrum ein fünfwertiges Kation wie z.B. P^{5+} sitzt, jeweils umgeben von vier Sauerstoffatomen. Die verschiedenen Polyeder sind über die Sauerstoffatome an den Ecken verbunden. Durch die Kombination von je zwei Oktaedern mit drei Tetraedern ergibt sich ein charakteristischer Aufbau in Laternenform. Eine Darstellung einer solchen Laterne ist in Abbildung 1 gezeigt, die kristallographischen Achsen sind dort ebenfalls mit angegeben. Die Summe aus positiv geladenen, vierwertigen Kationen (A^{4+}) und fünfwertigen Kationen (B^{5+}) sowie aus den negativ geladenen Sauerstoffionen (O^{2-}) ergibt ein negativ geladenes Wirtsgitter. Die negative Ladung dieser „Laterne“ wird durch ein positiv geladenes Alkalimetall-Ion (M^+) wie z.B. Li^+ oder Na^+ ausgeglichen, sodass sich eine neutrale Verbindung mit der Formel

$M^{+1}A^{+4}_2(B^{+5}O^{2-}_4)_3$ bildet. Das Metallion (M^+) ist nicht starr mit der Wirtsstruktur verbunden sondern befindet sich in Gitterlücken, die entlang der c-Achse über und unter jeder Laterne vorhanden sind.

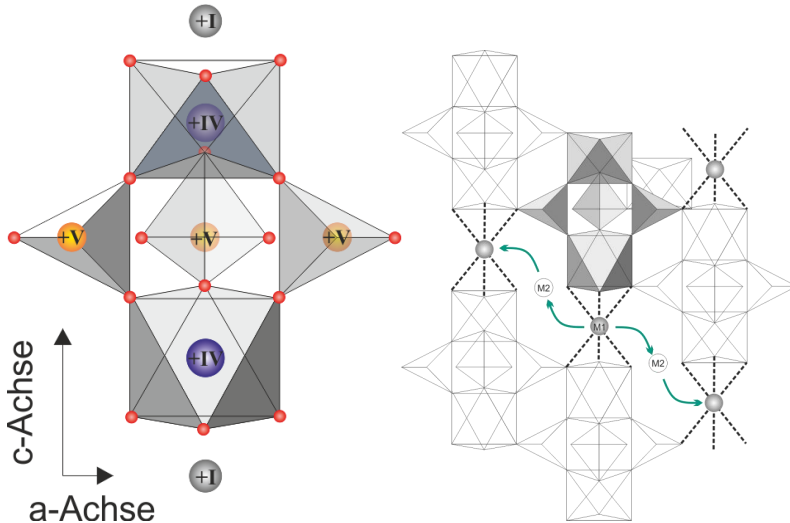


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der NZP-Kristallstruktur. Die römischen Zahlen geben die Wertigkeit der beteiligten Atome an. Die Sauerstoffatome sind durch rote Kugeln dargestellt. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden einzelne Sauerstoffatome weggelassen sowie die Wertigkeit aller Sauerstoffatome (-II). Eine Bewegung der Alkalimetall-Ionen ist durch eine Vernetzung von Gitterlücken möglich.

Durch die Verkettung von Laternen-Einheiten ergibt sich schließlich die komplette NZP-Struktur. Ein wesentlicher Aspekt ist hierbei die Verknüpfung der Gitterlücken, die von M^+ Ionen besetzt werden können, da dies maßgeblich für die Leitfähigkeit des Materials ist. Die oben beschriebene Position für M^+ Ionen ist der energetisch günstigste Aufenthaltsbereich und wird auch als $M1$ -Platz bezeichnet. Diese $M1$ -Plätze sind allerdings nicht direkt miteinander verknüpft, sondern durch eine weitere Gitterlücke, auch $M2$ genannt (Abbildung 1), untereinander verbunden. Dieser $M2$ Platz kann ebenfalls von M^+ besetzt werden, was allerdings energetisch ungünstiger im Vergleich zum $M1$ -Platz ist. Folglich ergibt sich hieraus eine Energiebarriere

für den Wechsel von M^+ zwischen zwei M1-Plätzen. Diese Energiebarriere hängt u.a. von der Sorte der beteiligten Ionen im Wirtsgitter sowie in der Gitterlücke, deren Ladung, den Gitterparametern und der lokalen Ladungsverteilung ab und wirkt sich direkt auf die Aktivierungsenergie der ionischen Leitfähigkeit aus. Eine sehr detaillierte Beschreibung der NZP-Struktur ist in [4] zu finden.

Neuere an LAMP durchgeführte Untersuchungen mittels Neutronenbeugung, wie z.B. von Arbi et al. [5], zeigen, dass Aufbau und Besetzung der Gitterlücken komplexer sind, als am obigen Model beschrieben. Durch externen Einfluss, wie z.B. Temperatur, kommt es zur Auslenkung der M^+ -Ionen vom Zentralplatz der jeweiligen Gitterlücke auf weitere Plätze im Zwischenbereich der beiden Gitterlücken M1 und M2. Diese Plätze werden als M12 bzw. M3 bezeichnet und deren Besetzung zeigt laut Literatur einen erheblichen Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit, wie in [6] dargestellt.

Neben der ionischen Leitfähigkeit beeinflusst die Besetzung der Gitterlücken auch die thermische Ausdehnung, wie von Woodcock und Lightfoot [7] beschrieben. Insbesondere für $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ wird mit steigender Temperatur eine zunehmende Umlagerung von Li^+ von M1-Plätzen auf M2-Plätze festgestellt. Die fehlende positive Ladung auf dem M1-Platz führt zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen den negativ geladenen Oktaedern und somit zu einer Ausdehnung in Richtung der c-Achse, während es durch die zusätzliche positive Ladung auf dem M2-Platz zu einer elektrostatischen Anziehung in Richtung der a-Achse kommt, die der thermischen Ausdehnung entgegenwirkt. Dieses Phänomen resultiert in einer entsprechend stark ausgeprägten Anisotropie der thermischen Ausdehnungskoeffizienten entlang der kristallographischen Achsen.

Ein hoher Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten entlang verschiedener kristallographischer Achsen geht mit hohen mechanischen Spannungen bei Temperaturänderungen einher, siehe [8]. Da Keramiken bei sehr hohen Temperaturen gesintert werden, kann es während des Abkühlprozesses zum Abbau dieser Spannungen durch Rissbildung kommen. Wie hoch die dabei auftretenden Spannungen sind, hängt stark von der Korngröße des Materials ab. Je größer die Körner, desto größer auch die absolute

Längenänderung eines Korns während der Temperaturänderung. Somit kann eine kritische mittlere Korngröße definiert werden, unterhalb derer die Festigkeit des Materials für die bei Temperaturänderung auftretenden Spannungen ausreicht und eine Rissbildung vermieden werden kann. Diese kritische Korngröße korreliert stark mit dem Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten entlang der Kristallachsen. Je größer der Unterschied, desto kleiner die kritische Korngröße. Der Längenänderung des Korns wirkt die Adhäsion an den Korngrenzen entgegen, insbesondere wenn es sich um eine Reduzierung der Temperatur und somit um negative Längenänderungen handelt. Werden die Spannungen zu groß, kommt es zum Spannungsabbau durch Rissbildung. Je nach Festigkeit von Korngrenze und Bulkmaterial kommt es zu inter- oder intragranularer Rissbildung.

Eine Möglichkeit zur Modifikation der NZP-Struktur zur Anpassung von elektrischen sowie chemischen Eigenschaften ist die Substitution von vierwertigen Atomen der Wirtsstruktur. Als Substituenten eignen sich sowohl Atome mit gleicher Wertigkeit als auch Atome mit dreifacher Wertigkeit. Diese erfordern zudem einen zusätzlichen Einbau von M^+ -Ionen, um die Ladungsneutralität der Verbindung zu gewährleisten. Dadurch ergibt sich eine erhöhte Ladungsträgerdichte. Der Einbau der zusätzlichen M^+ -Ionen muss auf den M2-Plätzen erfolgen. Die permanente Besetzung dieser metastabilen Plätze führt zu einer erhöhten Beweglichkeit der M^+ -Ionen im Kristallgitter, wie von Arbi et al. [9] am Beispiel von LATP gezeigt.

Die NZP-Struktur erlaubt zahlreiche Substitutionen der vierwertigen Wirtsgitteratome, ohne, dass es zu einem Wechsel der Kristallstruktur kommt, allerdings gibt es auch Grenzen. Besonders wenn sich die Ionenradien der Substitutionsatome zu stark von denen der Wirtsgitteratome unterscheiden, kann es zu keinem oder nur unvollständigem Einbau und somit zu Ausscheidungen kommen. Ein zu großer Größenunterschied von M^+ zu den Ionen des Wirtsgitters kann wiederum dazu führen, dass sich die NZP-Struktur nicht ausbildet oder nur bei hohen Temperaturen erreicht werden kann, wie z.B. bei der Verbindung $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Des Weiteren verursacht die Substitution in der Regel eine Änderung der Gitterparameter sowie der Gitterlücken, was unter Umständen eine andere Aktivierungs-

energie für den Platzwechsel der M⁺-Ionen und somit auch eine veränderte Beweglichkeit dieser Ionen nach sich ziehen kann.

Ein besonders prominentes Beispiel für die Substitution von Wirtsgitteratomen ist die partielle Substitution von Ti⁴⁺ durch Al³⁺ in der Verbindung Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃, mit x von 0 bis 0.5 [10,11]. Durch diese Substitution lässt sich die Leitfähigkeit der Verbindung um ca. drei Größenordnungen steigern, wobei die maximale Leitfähigkeit für x = 0.3 erreicht wird, weshalb in dieser Arbeit ausschließlich Material mit einem Aluminiumgehalt von 0.3 hergestellt und charakterisiert wird. Allerdings wird diese Steigerung der Leitfähigkeit nicht nur der Veränderung des Kristallgitters zugeschrieben, sondern auch einer Verbesserung der Sinterfähigkeit und der daraus resultierenden höheren Dichte. Als Grund dafür wird die AlPO₄-Zweitphase angenommen. Wie von Arbi et al. [9] gezeigt, kommt es ab x > 0.2 nicht mehr zu einem vollständigem Einbau von Al³⁺ in die NZP Gitterstruktur. Ein mit x steigender Anteil liegt daher als Zweitphase im System vor und soll für die beobachtete, verbesserte Verdichtung verantwortlich sein.

Obwohl bereits seit der Herstellung von Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ durch Aono et al. [3,12] die Korngrenzleitfähigkeit als limitierend für die Gesamtleitfähigkeit angesehen wird, gibt es zahlreiche weitere Publikationen zur Substitution von Atomen [13–16], aber nur wenige Veröffentlichungen zum Einfluss der Mikrostruktur auf die Leitfähigkeit, insbesondere in Anbetracht der Rissbildung durch thermische Spannungen, wie oben beschrieben [17].

3.2 Kristallstrukturaufklärung

Mittels Röntgen- oder Neutronenbeugung lässt sich ein eindeutiges Diffraktogramm von kristallinem Material erzeugen. In dieses Diffraktogramm fließen alle kristallographischen Eigenschaften des Materials ein. Genau genommen handelt es sich bei einem Diffraktogramm um die Fourier-Transformation des räumlichen Kristallgitters. Entsprechend lassen sich aus einem Diffraktogramm Rückschlüsse auf die Kristallstruktur treffen. Dies

erlaubt u. a. die Aufklärung von Kristallstrukturen und die Identifikation von kristallinen Phasen. Hierzu werden die gemessenen Diffraktogramme mit Referenzen aus einer Datenbank verglichen. Oft gehen die wissenschaftlichen Fragestellungen über eine reine Identifizierung hinaus und es besteht Bedarf an präziseren Informationen zu Atombesetzung, Gitterabständen, Gitterverzerrung etc. Um diese Informationen zu ermitteln, wird eine Strukturverfeinerung über das Rietveld-Verfahren durchgeführt [18]. Dabei wird das aus dem Model einer Kristallstruktur resultierende Diffraktogramm berechnet und mit einem gemessenen Diffraktogramm verglichen. Durch eine Anpassung des Kristallmodells wird das berechnete Diffraktogramm soweit verändert, bis es mit den Messdaten möglichst übereinstimmt. Die Anpassung wird durch numerische Berechnungen unterstützt.

Um das Rietveld-Verfahren anwenden zu können, muss die Kristallsymmetrie bekannt sein. Eine Strukturverfeinerung an gänzlich unbekanntem Material ist mit diesem Verfahren nicht möglich. Die Qualität der Verfeinerung ist zudem von der Qualität der Messdaten abhängig. Insbesondere muss berücksichtigt werden, dass auch das Messgerät stets einen Einfluss auf das Diffraktogramm hat und daher die Messqualität nicht beliebig durch längere Messzeiten gesteigert werden kann.

Zwei wichtige materialseitige Einflussfaktoren auf die Halbwertsbreite von Beugungsreflexen sind die Verspannung, die im Material vorherrscht, sowie die Partikelgröße. Hohe inhomogene Verspannungen des Kristallgitters sowie geringe Partikelgrößen führen zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreite β_{Gesamt} der Beugungsreflexe. Um diese beiden Faktoren trennen zu können, kann deren unterschiedliche Abhängigkeit vom Beugungswinkel θ genutzt werden. Dabei trägt die Kristallitgröße L mit

$$\beta_L = \frac{K \lambda}{L \cos\theta}$$

Formel 1: Verbreiterung der Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Kristallitgröße

zur Gesamthalbwertsbreite bei. Dabei steht λ für die Wellenlänge der Strahlung und K für den Formfaktor der Partikel, der etwa 0.9 für annähernd runde Partikel bis etwa 1 für würfelförmige Partikel [19] beträgt. Somit sinkt mit steigender Kristallitgröße der Beitrag zur Halbwertsbreite. Typischerweise kommt dieser Effekt nur zum Tragen für Kristallitgrößen deutlich kleiner $1 \mu\text{m}$.

Der Einfluss von Verspannungen auf die Halbwertsbreite lässt sich folgendermaßen formulieren:

$$\beta_{\epsilon} = 4 \epsilon \tan\theta$$

Formel 2: Änderung der Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Verspannung

Hierbei steht ϵ für die mittlere Verspannung des Gitterparameters.

Durch die Kombination der beiden Formeln, unter der Annahme, dass sich die Gesamthalbwertsbreite durch eine Summe der einzelnen Halbwertsbreiten darstellen lässt ($\beta_{\text{Gesamt}} = \beta_L + \beta_{\epsilon}$), ergibt sich nach entsprechender Umstellung die Gleichung:

$$\beta_{\text{Gesamt}} \cos\theta = 4 \epsilon \sin\theta + \frac{K \lambda}{L}$$

Formel 3: Kombinierte Halbwertsbreite in Abhängigkeit von Kristallitgröße und Verspannung

Trägt man nun das Produkt aus Halbwertsbreite und $\cos \theta$ gegen $\sin \theta$ auf, ergibt sich eine lineare Gerade, deren Steigung durch die Verspannung und deren Schnittpunkt mit der y-Achse durch die Partikelgröße bestimmt wird. Diese Auftragung bezeichnet man als Williamson-Hall-Plot [20].

Unter Einbeziehung der Bragg-Gleichung und für die Annahme von $K = 1$ kann die Formel weiter vereinfacht werden:

$$\beta^* = \frac{\beta_{Gesamt} \cos \theta}{\lambda} = 2 \epsilon d^* + \frac{1}{L}$$

Formel 4: Alternative Darstellung der Williamson-Hall-Beziehung, mit d^* = inverser Netzebenenabstand

Kommt es entlang verschiedener kristallographischer Achsen zu unterschiedlichen Verspannungen, so ist dies auch im Williamson-Hall-Plot zu sehen. Verbindet man die Datenpunkte äquivalenter kristallographischer Richtungen zu je einer Gerade pro Richtung, so bekommt man entsprechend Geraden mit unterschiedlicher Steigung, die Aufschluss über die Richtungsabhängigkeit der Verspannung im Material geben. Eine Skizze eines Williamson-Hall-Plots ist in Abbildung 2 zu sehen.

Die Williamson-Hall Methodik bedient sich einiger vereinfachender Annahmen und dient vor allem zur qualitativen Abschätzung von Spannungen und erlaubt somit Aussagen zur Spannungsentwicklung.

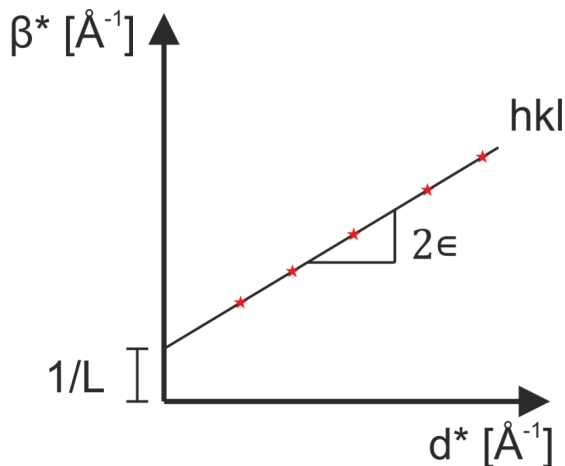


Abbildung 2: Skizze eines Williamson-Hall-Plots.

3.3 Elektrische Charakterisierung

Für den Einsatz eines Elektrolyten in einer Batterie ist die ionische Leitfähigkeit eine der maßgeblichen Eigenschaften. Dies gilt sowohl für flüssige als auch für feste Elektrolyten. Daher ist die Charakterisierung dieser Leitfähigkeit ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit.

Bei der Verwendung in einer Batterie wird dem Elektrolyten Gleichspannung und somit auch Gleichstrom aufgeprägt. Eine Charakterisierung mittels Gleichspannung wäre daher naheliegend. Da es sich bei Elektrolyten idealerweise um reine Ionenleiter handelt, ließe sich dies allerdings nur durchführen, wenn auf beiden Seiten der zu messenden Probe Elektroden vorliegen, die einen Austausch von Ladungsträgern, in Fall von Li-Ionen-Batterien entsprechend Li^+ -Ionen, zulassen.

Im Gegensatz dazu ist bei der Verwendung von blockierenden Elektroden kein Austausch dieser Ladungsträger möglich. Ein Anlegen von Gleichspannung führt in diesem Fall zu einer Verschiebung der Ladungsträger im Elektrolytmaterial und zur Ausbildung eines elektrischen Gegenfelds zum von außen angelegten Feld. Ein stetiger Fluss von ionischen Ladungsträgern kann hierbei nicht zustande kommen, aber aus der Dynamik des Feldaufbaus lassen sich Rückschlüsse auf die Ladungsträgertransporteigenschaften des Materials ziehen.

Gerade bei Li^+ -Ionen leitenden Festkörpern ist allerdings ein Messaufbau mit nicht-blockierenden Elektroden nicht praktikabel, da eine Elektrode aus metallischem Lithium sowohl zu Reaktionen mit Luft als auch mit dem Elektrolytmaterial neigt. Dies würde zur Ausbildung von undefinierten Grenzschichten mit unbekannter Leitfähigkeit führen und die Messdaten stark beeinflussen. Außerdem ist die Kontaktierung zweier Festkörper nie homogen flächig realisierbar, sondern geprägt von Punktkontakten, selbst im Fall von weichen Materialien wie metallischem Lithium. Daher ist die Kontaktfläche nicht bestimmbar, was zu weiteren Schwierigkeiten bei der Interpretation der Daten führen würde.

Um die oben beschriebenen Probleme zu umgehen, wird auf die Messung der ionischen Leitfähigkeit mittels Gleichspannung verzichtet und stattdessen ein auf Wechselspannung basierendes Verfahren angewandt, für welches blockierende Elektroden gut einsetzbar sind. Durch die ständige Umkehr der Spannung, und somit des elektrischen Feldes, kommt es zu einer lokalen Ionenbewegung, aber zu keiner stetigen Ionenmigration, weshalb der Einsatz von Lithium als Elektrode bei diesem Messverfahren nicht erforderlich ist. Gemessen werden dabei Dämpfung sowie Phasenverschiebung des aufgeprägten Feldes durch die Probe. Zusammengefasst werden diese beiden Informationen unter dem Begriff Impedanz (Z). Für eine vereinfachte Interpretation wird die Impedanz als komplexe Größe dargestellt. Der Realteil (Z') spiegelt dabei den ohmschen Widerstand wider, der Imaginärteil (Z'') beschreibt dagegen den kapazitiven Einfluss. Die Anteile von Real- und Imaginärteil an der Gesamtimpedanz ist über die Phasenverschiebung (ϕ) erkennbar. Somit ergeben sich folgende Zusammenhänge für eine bestimmte Frequenz (ω):

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= |Z(\omega)| \cdot e^{i\phi(\omega)} \\ \text{Realteil: } Z' &= |Z(\omega)| \cdot \cos(\phi) \\ \text{Imaginärteil: } Z'' &= |Z(\omega)| \cdot \sin(\phi) \end{aligned}$$

Formel 5: Berechnung von Realteil und Imaginärteil der Impedanz

Eine Visualisierung dieser Zusammenhänge ist in Abbildung 3 zu finden.

Wie oben bereits angedeutet, ist die Impedanz abhängig von der Messfrequenz. Dieser Effekt beruht auf der Tatsache, dass verschiedene Prozesse auch verschiedene Zeitkonstanten haben. So werden z.B. bei hohen Frequenzen Prozesse ausgeblendet, die vergleichsweise langsam ablaufen. Um ein möglichst vollständiges Bild von den im Material ablaufenden Prozessen zu bekommen, wird daher ein möglichst großer Frequenzbereich untersucht.

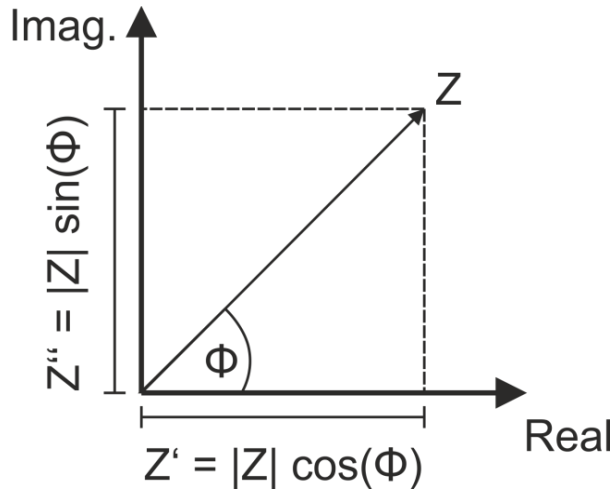


Abbildung 3: Visualisierung der komplexen Impedanz.

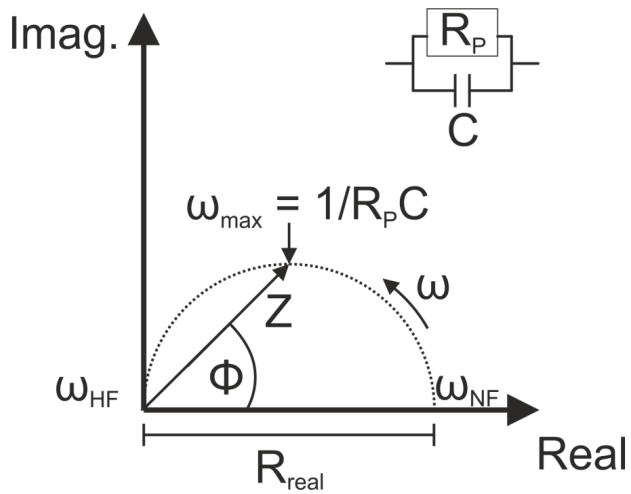


Abbildung 4: Nyquist-Plot eines idealen RC-Glieds.

Aus den gemessenen Daten lassen sich zahlreiche Informationen über das Material ableiten, die Interpretation dieser Daten ist allerdings nicht trivial. Um vernünftige Schlüsse aus den Daten ziehen zu können, ist es zielführend sich verschiedener Darstellungsformen zu bedienen. Die in dieser Arbeit verwendeten Darstellungsformen werden im Folgenden erläutert.

Wie bereits in Abbildung 3 gezeigt, lässt sich die Impedanz in der komplexen Ebene visualisieren als Zusammensetzung aus Realteil und Imaginärteil. Wenn man in dieses Diagramm nun die Impedanzen aller gemessenen Frequenzen einträgt, bekommt man das sogenannte Nyquist oder Cole-Cole Diagramm [21]. Anhand dieser Darstellung lassen sich resistive und kapazitive Komponenten sowie deren Zusammenspiel gut erkennen. Insbesondere im Vergleich mit dem frequenzabhängigen Verhalten von elektrischen Schaltungen lassen sich Rückschlüsse über parallele und serielle Verschaltung von Prozessen ziehen.

So lässt sich z.B. ein Halbkreis im Nyquist-Diagramm durch eine Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes mit einem Kondensator darstellen, siehe Abbildung 4. Bei niedrigen Frequenzen (ω_{NF}) ist durch den Kondensator kein Stromfluss möglich, der Widerstand ist bestimmend für das Gesamtsystem und es zeigt sich somit keine Frequenzabhängigkeit. Mit steigender Frequenz nimmt der Einfluss des Kondensators zu bis zu einem Maximalwert (ω_{max}), an dem die Messfrequenz der Resonanzfrequenz des Kondensators entspricht. Bei sehr hohen Frequenzen (ω_{HF}) dagegen ist die zurückgelegte Strecke der Ladungsträger so gering, dass es zu keiner Aufladung des Kondensators kommt. Daher verhält sich der Kondensator als wäre er widerstandlos leitfähig. Entsprechend sinkt die Impedanz des RC-Glieds mit steigender Frequenz in Richtung Ursprung des Koordinatensystems.

Aus dem Durchmesser des Halbkreises lässt sich direkt der Wert des Widerstandes ablesen, durch Kombination des Widerstandes mit der Resonanzfrequenz lässt sich die Kapazität berechnen. Werden diese Werte mit der Probengeometrie kombiniert, ergeben sich aus dem Widerstand die reale Leitfähigkeit σ und aus der Kapazität die relative Permittivität ϵ_r des Materials. Die zugehörigen Formeln werden weiter unten erläutert.

Oftmals schließt sich bei sehr geringen Frequenzen ein mit abnehmender Frequenz linear ansteigender Bereich an, der auf eine Diffusion zurückzuführen ist und als Warburg-Impedanz bezeichnet wird. Der Nachteil der Darstellung von Impedanzdaten im Nyquist-Diagramm ist das Fehlen von Informationen zur Frequenzabhängigkeit. Eine ausführliche Beschreibung der Auswertung von Nyquist-Diagrammen ist in [22] zu finden.

Eine weitere, weit verbreitete Darstellungsform der Impedanzdaten ist der sogenannte Bode-Plot (Abbildung 5). Hierbei wird die reale Leitfähigkeit σ' direkt über der Messfrequenz aufgetragen. Die reale Leitfähigkeit wird dabei über die Phase direkt aus den Impedanzdaten berechnet. Im idealen Fall sollte in dieser Auftragung ein Plateau sichtbar sein, in dem die Leitfähigkeit von der Frequenz unabhängig ist. Der Wert der Leitfähigkeit in diesem Plateau entspricht dann der Leitfähigkeit im Gleichstromfall und kann als Materialkennwert angenommen werden. Reale Messungen zeigen in der Regel allerdings auch im Plateau-Bereich eine gewisse Frequenzabhängigkeit, sodass das Ablesen der Leitfähigkeit fehleranfällig ist. Vorteilhaft ist jedoch, dass die Frequenzen, bei denen ein Wechsel des gemessenen Prozesses stattfindet sowie deren Verschiebung durch z.B. Temperatur, klar ersichtlich sind. Oft wird die Leitfähigkeit in Kombination mit der Phasenverschiebung gezeigt, um diese Frequenzen zu verdeutlichen.

Eine dritte Art der Darstellung bietet sich an, um Prozesse anhand ihrer Zeitkonstante separieren zu können. Jeder Prozess besitzt eine Zeitkonstante τ_0 , die invers zur Resonanzfrequenz ω_0 ist. Wie im Nyquist-Diagramm bereits ersichtlich, ist der Imaginärteil der Impedanz stark abhängig von der Frequenz. Diese Abhängigkeit kann genutzt werden, um die Zeitkonstanten von Prozessen zu identifizieren, indem man Z'' über der Frequenz aufträgt. Bei der Resonanzfrequenz bildet sich ein Peak aus, dessen Höhe genau der Hälfte des realen Widerstandes entspricht. Dies lässt sich aus Formel 5 für $\varphi = 45^\circ$ ableiten.

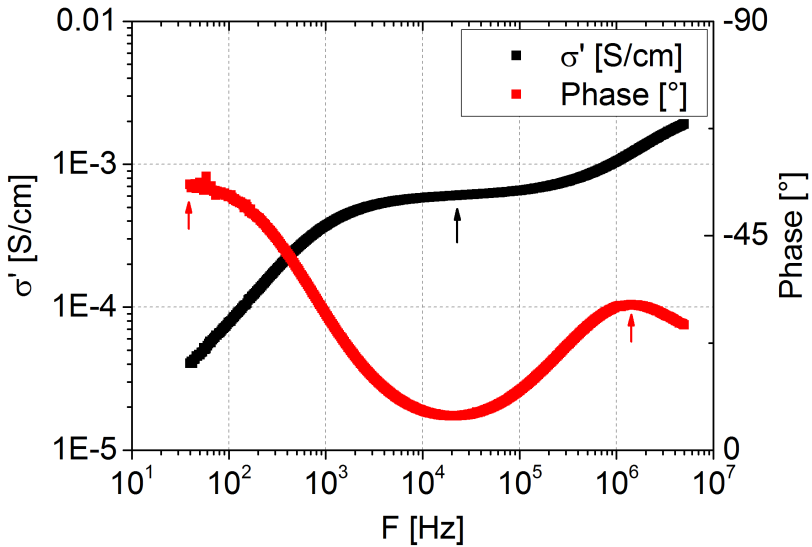


Abbildung 5: Exemplarischer Bode Plot. Der schwarze Pfeil kennzeichnet das Plateau, an dem die Gleichstromleitfähigkeit abgelesen werden kann. In diesem Bereich befindet sich ebenfalls das Minimum der Phasenverschiebung. Die beiden roten Pfeile kennzeichnen die Maxima der Phasenverschiebung. Hier wechselt jeweils der messbare Prozess und die Leitfähigkeit zeigt daher eine starke Frequenzabhängigkeit.

Neben Z'' lässt sich auf identische Weise der Imaginärteil des Modulus M'' über die Frequenz plotten. Der Unterschied zu Z'' liegt darin, dass M'' auf dem Inversen der Kapazität basiert und nicht auf dem Widerstand. Dadurch lassen sich Prozesse visualisieren, die sowohl kleine Widerstände als auch kleine Kapazitäten haben. Der mathematische Zusammenhang der Darstellung ist wie folgt:

$$Z'' = R_P \frac{\omega\tau_0}{[1 + (\omega\tau_0)^2]}$$

$$M'' = \left(\frac{C_0}{C}\right) \frac{\omega\tau_0}{[1 + (\omega\tau_0)^2]}$$

Formel 6: Berechnung von Z'' und M'' aus Widerstand bzw. Kapazität des Systems

Dabei stehen R_P und C für Widerstand und Kapazität eines RC-Glieds. Sind mehrere RC-Glieder vorhanden, addieren sich deren Z'' und M'' Terme zu einem Gesamtspektrum. Da sowohl R als auch C und τ_0 unbekannte Größen sind, müssen Z'' und M'' direkt aus den Impedanzdaten abgeleitet werden. Die Berechnung von Z'' ist bereits in Formel 5 beschrieben. M'' kann aus Z' abgeleitet werden gemäß der Formel:

$$M'' = \omega C_0 Z'$$

Formel 7: M'' abgeleitet aus Z'

Dabei steht C_0 für die Leerkapazität des Systems und beinhaltet die elektrische Feldkonstante ϵ_0 sowie die Geometrie des Messaufbaus und kann daher als Konstante behandelt werden. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methodik ist in [23] zu finden.

Die Auswertung der Impedanzspektroskopie gewährt Zugang zu zahlreichen wichtigen Materialkennwerten. Über die Geometrie der Probe lässt sich aus einem realen Widerstand die reale Leitfähigkeit des Materials berechnen über die Formel:

$$\sigma [S/cm] = \frac{1}{R[\Omega]} * \frac{Dicke [cm]}{Fläche [cm^2]}$$

Formel 8: Ionische Leitfähigkeit als Funktion des gemessenen Widerstands R und der Geometrie der Probe

Auch die Kapazität beinhaltet wichtige Informationen über das Material. Zum einem lässt sich am Wert der Kapazität in etwa Abschätzen, welcher Natur der beobachtete Prozess ist. So liegen z.B. die Kapazitäten von Korngrenzen etwa im Bereich 1 - 10 nF. Zum anderen lässt sich die Kapazität über die Geometrie der Probe, ähnlich wie die Leitfähigkeit, in einen Materialkennwert umrechnen. Unter der vereinfachenden Annahme, dass sich die Probe im Messaufbau wie ein Plattenkondensator verhält, lässt sich die relative Permittivität auf folgende Weise berechnen:

$$\epsilon_r [-] = \frac{C [F]}{\epsilon_0 [F/cm]} * \frac{Dicke [cm]}{Fläche [cm^2]}$$

Formel 9: Relative Permittivität als Funktion von Kapazität und Geometrie der Probe

Die Resonanzfrequenz ω bzw. die Zeitkonstante τ ermöglichen die Einordnung von Prozessen basierend auf deren Geschwindigkeit.

4 Stand der Technik

4.1 Übersicht über die verschiedenen verfügbaren Elektrolytmaterialien

Kommerzielle Batterien werden nach wie vor mit organischen Flüssig-elektrolyten betrieben, da diese eine Reihe von Vorteilen mit sich bringen. Die ionische Leitfähigkeit ist mit ca. $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ sehr hoch, während die elektronische Leitfähigkeit sehr gering ist. Der flüssige Aggregatzustand erlaubt zudem eine relativ einfache Befüllung von Batteriezellen und garantiert eine vollständige Kontaktierung der Elektrodenmaterialien. Üblicherweise wird ein Leitsalz, z.B. LiPF_6 , gelöst in organischen Lösemitteln, als Elektrolytmaterial verwendet [24]. Nachteil dieser Art von Elektrolyt ist vor allem die Gefahr, dass es im Falle einer Beschädigung der Zelle zum Auslaufen des Elektrolyts kommt. Da die organischen Lösemittel sowohl giftig als auch leicht entzündlich sind, ergibt sich hierdurch ein erhebliches Sicherheitsrisiko. Diese Problematik des Auslaufens kann durch den Einsatz von Polymerelektrolyten [25,26] vermieden werden; das Risiko der Brennbarkeit ist allerdings nach wie vor vorhanden. Neben den Sicherheitsaspekten gibt es noch einen weiteren, gravierenden Nachteil von organischen Elektrolyten. Um die Energiedichte von Batterien weiter erhöhen zu können sind höhere Zellspannungen notwendig. Die maximale Spannungsstabilität von organischen Elektrolyten liegt aktuell bei ca. 4.5 V und begrenzt dadurch den Einsatz von Kathodenmaterialien mit höheren Potentialen. Daher geht der Trend in der Entwicklung von Elektrolytmaterialien in Richtung einer höheren Spannungsstabilität. Als potentiell geeignete Kandidaten werden anorganische Elektrolyte angesehen.

Ein Vertreter der anorganischen Elektrolyte ist LiPON (Lithium Phosphor Oxynitrid) [27,28]. Dieses Material wurde bereits erfolgreich in Batteriezellen getestet. Die ionische Leitfähigkeit des Materials ist allerdings so gering ($3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ [28]), dass eine Abscheidung als dünner Film notwendig ist, um die Funktionsfähigkeit der Zelle zu gewährleisten. Die Abscheidung

erfolgt in einem Hochvakuum-Prozess und ist daher aus wirtschaftlichen Gründen für eine flächendeckende Kommerzialisierung nicht einsatzreif.

Neben LiPON gibt es eine Reihe von anorganischen, oxidischen Festkörperelektrolyten, die aus dem Bereich der Keramiken kommen und daher eher für den Einsatz als vergleichsweise dicke Schicht prädestiniert sind. Die Klassifizierung der keramischen Elektrolyte erfolgt üblicherweise über die Kristallstruktur. Die drei dominierenden Strukturtypen sind dabei die Granat-, die Perowskit- und die NZP-Struktur. Da ausführliche Gegenüberstellungen in [25,28–31] zu finden sind, wird an dieser Stelle nur kurz auf die einzelnen Systeme eingegangen.

Festkörperelektrolyte basierend auf der Granatstruktur mit der Verbindung $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ zeigen in Kontakt mit metallischem Lithium keine Reaktionen und werden daher als vielversprechend gehandelt [32,33]. Allerdings gibt es massive Stabilitätsprobleme bei der Synthese des Materials durch Kontakt des Materials mit Umgebungsatmosphäre, d.h. sowohl Wasser als auch CO_2 . Außerdem ist die Sinteraktivität sehr gering, so dass stets eine gewisse Restporosität bleibt, die bei entsprechender Perkolation die Durchdringung des Materials mit Li-Dendriten erlaubt. Eine Dotierung des Materials, z.B. mit Al, ist unerlässlich, um die Stabilität zu erhöhen.

Die Perowskit-Materialien zeichnen sich durch eine sehr robuste Herstellungsmethode aus. Die konventionelle Herstellungsmethode für Keramiken über das Mischoxidverfahren kann problemlos angewandt werden. Die Ionenleitung erfolgt in dieser Kristallstruktur über die Migration von Leerstellen. $(\text{Li}, \text{La})\text{TiO}_3$ ist das gängige Beispiel für ionenleitende Perowskite. Die Anzahl an Ladungsträgern kann über eine Modifikation des Lanthan-Gehalts variiert werden. Die Bulk-Leitfähigkeit des Materials ist mit ca. $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ausreichend hoch, die Gesamtleitfähigkeit wird jedoch durch die Leitfähigkeit der Korngrenzen je nach Mikrostruktur auf ca. $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ begrenzt. Durch die Anwesenheit von Titan ist dieses Material nicht stabil im Kontakt mit metallischem Lithium. Es kommt zur Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} und somit zu einer Korrosion des Elektrolytmaterials.

Materialien mit NZP-Struktur, insbesondere LTP, unterscheiden sich deutlich von den vorher genannten Materialien durch einen anderen Ionen-transportmechanismus. Dies liegt an der Kristallstruktur und bedingt eine besonders hohe ionische Leitfähigkeit des Bulk-Materials. Die Gesamtleitfähigkeit des Materials ist stark von der Herstellungsmethode abhängig und liegt im Bereich von 1×10^{-4} bis 1×10^{-3} S/cm. Da Titan eine der wesentlichen Komponenten des Systems ist, ist es in Kontakt mit metallischem Lithium [34], vergleichbar zu (Li, La)TiO₃, anfällig für Korrosion. Beide Systeme, LTP sowie (Li, La)TiO₃, sind jedoch an der Atmosphäre und in Kontakt mit Wasser langzeitstabil, was gravierende Vorteile für Handhabung und Verarbeitung der Materialien mit sich bringt [35].

Neben den oxidischen, anorganischen Elektrolyten gibt es auf Schwefel basierende Elektrolyte. Diese versprechen neben einer hohen ionischen Leitfähigkeit ebenfalls eine hohe Stabilität gegen metallisches Lithium [36], können allerdings nur unter Schutzatmosphäre hergestellt und verarbeitet werden, da sie hochempfindlich gegen Feuchtigkeit sind. Auch die chemische Stabilität gegen kathodisches Aktivmaterial ist gering. Eine Erhöhung der Stabilität kann durch eine Änderung der Stöchiometrie erreicht werden oder durch eine Beschichtung des Aktivmaterials. Beides ist ökonomisch von Nachteil. Vorteilhaft ist dagegen, dass die auf Schwefel basierenden Elektrolyte ein teilweise plastisches Verhalten zeigen. Dadurch können diese Materialien bereits bei Raumtemperatur durch Pressen verdichtet werden [37]. Ein Hochtemperatur-Sinterprozess, wie er für die Verdichtung der oxidischen Elektrolyte notwendig ist, ist hierfür nicht nötig.

Eine der vielversprechendsten Neuentwicklungen von Li⁺-leitendem Material ist ein Li₃ClO-Glas [38]. Dieses Glas zeigt sowohl hohe Leitfähigkeit als auch hohe chemische und elektrochemische Stabilität. Die Abwesenheit von Übergangsmetallen garantiert, dass es zu keinem Wertigkeitswechsel bei Kontakt mit metallischem oder ionischen Lithium kommen kann. Entsprechend wurde eine elektrochemische Stabilität gegen Lithium bis zu 8 V gezeigt. Das Material wird über einen hydrothermalen Prozess bei 220 °C bis 240 °C hergestellt und anschließend getrocknet. Allerdings muss das fertige Material aus Stabilitätsgründen weiterhin in trockener Atmosphäre

gehandhabt werden. Die chemische Stabilität bei Kontakt mit Aktivmaterial ist bisher noch nicht untersucht. Ebenfalls gibt es bisher noch keine detaillierten Informationen darüber, wie das Material für den Einsatz in Batteriezellen prozessierbar ist. Vermutlich wird die Verdichtung ähnlich wie bei den schwefelbasierten Elektrolyten realisiert werden können.

4.2 Die NZP-Struktur

Der Grund für die hohe Ionenleitfähigkeit von LAMP liegt in der Kristallstruktur. Diese Kristallstruktur wird als NZP-Struktur bezeichnet, abgeleitet vom ersten bekannten Material mit dieser Struktur, $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [39]. Eine ausführliche Beschreibung der Struktur ist in Kapitel 3.1 dargestellt und in [4] zu finden. Wichtig ist dabei, dass es sich um eine Wirtsstruktur handelt, in der sich eine Ionensorte nicht über Leerstellen in der Wirtsstruktur fortbewegt, sondern durch davon unabhängige Zwischenräume. Dies wurde bereits in [1] festgestellt. Viel Forschungsarbeit wird seitdem darauf verwendet diese Zwischenräume genauer zu charakterisieren und durch Substitutionen die Gitterparameter zu variieren [2,3,11,13–16,40–43]. Trotz intensiver Suche und tieferem Verständnis zur Gitterstruktur konnte kein gleichwertiger Ersatz für Ti gefunden werden. Lediglich für den Austausch von Ti durch Ge werden vergleichbare Leitfähigkeiten berichtet. Generell wird angenommen, dass die Gesamtleitfähigkeit stark durch Korngrenzleitfähigkeit, Fremdphasen und Dichte beeinflusst wird, wobei eine klare Trennung von Bulk- und Korngrenzleitfähigkeit oft nicht möglich ist.

4.3 Herstellung und Prozessierung von LAMP

Ein wichtiger Einflussfaktor auf die erzielbaren Eigenschaften verbirgt sich in der Herstellungsmethode. Diese wirkt sich stark auf Dichte, Mikrostruktur und Phasenreinheit aus und hat damit auch großen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Ursprünglich wird LAMP über eine Festphasenreaktion hergestellt, indem oxidische Ausgangsmaterialien wiederholt gemahlen und kalziniert werden [12]. Die hohe Anzahl an Iterationen ist notwendig, um eine ausreichend gute Durchmischung zu erzielen und dadurch die Menge an

sekundären Reaktionsprodukten zu reduzieren. Dies führt allerdings zu einem hohen Zeit- und Energiekonsum.

Eine weitere Methode zur Herstellung von LATP ist die Herstellung über die Glasroute [44,45]. Dabei werden die Ausgangsstoffe aufgeschmolzen und abgeschreckt. Dadurch ergibt sich eine homogene Verteilung der Bestandteile im amorphen Glas. Um eine hohe Leitfähigkeit zu erreichen, muss das Glas vollständig auskristallisiert werden. Übrig bleibende Bereiche amorpher Phasen tragen allenfalls marginal zur Leitfähigkeit bei [43,46–50].

Als dritte Methode hat sich die Herstellung über das Sol-Gel-Verfahren etabliert. Hierbei werden lösliche Verbindungen der Materialbestandteile in einem Medium gelöst, vermischt und geliert. Die Mischung gelöster Stoffe erfolgt quasi auf atomarer Ebene, wobei die homogene Verteilung auch während der Gelbildung, dem Trocknen und Kalzinieren erhalten bleibt. Dadurch entsteht ein Material mit sehr hoher Reinheit. Das Sol-Gel-Verfahren lässt sich durch die Wahl der Ausgangsstoffe, des Mediums und des Trocknungsverfahrens stark modifizieren, entsprechend sind in der Literatur viele verschiedene Syntheserouten zu finden [51–67].

Unabhängig vom Herstellungsverfahren des Rohmaterials gibt es verschiedene Methoden zur Verdichtung des Materials. Neben dem konventionellen Sintern gibt es viele Ansätze zur Verdichtung unter Druck, um möglichst hohe Dichten zu erreichen, sog. FAST oder SPS-Verfahren [51,54,62,68–70].

4.4 Mikrostruktur von LATP

Durch die Vielzahl an verschiedenen Herstellungs- und Verdichtungsverfahren für LATP gibt es starke Unterschiede in der Mikrostruktur der resultierenden Proben. Trotzdem sind in der Literatur nur vereinzelt Betrachtungen der Mikrostruktur auffindbar, welche aufgrund verschiedener Herstellungsverfahren nur bedingt vergleichbar sind. Des Weiteren ist die Analyse der Mikrostruktur, insbesondere im Hinblick auf die Korngröße, selten eindeutig, da Korngrenzen in der Regel kaum erkennbar sind. Beispiele für Publikationen zur Mikrostruktur von konventionell gesinterten

Proben sind in [57,58,62,67,71] zu finden. Zur Mikrostruktur in Proben, die über die Glas-Route hergestellt wurden, sind Informationen in [46,47] zu finden. Mit der Mikrostruktur von Proben, die über den FAST-Prozess hergestellt wurden, haben sich [51,54,68,70] beschäftigt.

Obwohl die Mikrostruktur als wichtiger Einflussfaktor betrachtet wird, gibt es wenige systematische Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Leitfähigkeit. So ist z.B. die Mikrorissbildung ein bekanntes Problem in der NZP-Familie [8] und in etlichen Publikationen zeigen sich Hinweise auf diese Problematik [43,44,54,62,71], aber nur vereinzelt wird auf den Zusammenhang zwischen Rissbildung und Korngröße sowie den Einfluss auf die Leitfähigkeit bei LTP eingegangen [17,51].

4.5 Li-Interkalation in die NZP-Struktur

Neben der Verwendung von LTP als Elektrolytmaterial gibt es auch Untersuchungen zur Eignung von LTP bzw. LTP als Elektrodenmaterial [72]. Grund dafür ist die relativ einfache Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} , was den Einbau von zusätzlichen Li^+ in die Struktur erlaubt. Insgesamt wird dabei für jedes Titan-Atom, das seine Wertigkeit ändert, ein Li^+ eingebaut, um die Ladungsneutralität zu gewährleisten. Somit ist eine maximale Stöchiometrie bis $Li_3Ti_2(PO_4)_3$ möglich [73]. Die genaue Position, auf der das zusätzliche Li^+ eingebaut wird, ist in [74,75] beschrieben. Gleichzeitig ist die einfache Reduktion von Ti^{4+} auch der Grund für die Instabilität des Materials bei direktem Kontakt mit metallischem Lithium. Hierbei findet ebenfalls die Reduktion des Ti^{4+} statt, allerdings als lokale Redox-Reaktion. Ein externer Stromfluss ist dabei nicht messbar. Infolge der Titan-Reduktion steigt auch die elektrische Leitfähigkeit, was für einen Elektrolyten unerwünscht ist. Eine ausführliche Beschreibung der Problematik ist in [31] zu finden.

4.6 Zukünftige Einsatzmöglichkeit für NZP-Material

Parallel zum klassischen Batteriekonzept gibt es Ansätze für neuartige Kathodenkonzepte, wie z.B. die Li-Luft-Batterie. Dabei sollen Lithium-Ionen an der Oberfläche des Elektrolyten mit Sauerstoff aus der Luft reagieren und sich als Oxid abscheiden. Dieses Konzept hat sehr hohes Potential sowohl hinsichtlich der gravimetrischen als auch der volumetrischen Energiedichte, benötigt aber noch sehr viel Forschungsarbeit. Ein wichtiger Punkt bei diesem Konzept ist das Elektrolytmaterial. Es muss auch als dünne Folie zuverlässig gasdicht sein, um die Anode gegen die Luft abzuschildern. Gleichzeitig muss das Material selbst stabil in Luftatmosphäre sein. Hier wird viel Hoffnung auf die oxidischen Festkörperelektrolyte, wie beispielsweise LATP, gesetzt [76–78].

5 Experimentelle Durchführung

5.1 Materialsynthese

Die Herstellung des Ausgangspulvers erfolgt über einen Sol-Gel-Prozess wie er bei Bucharsky et al. beschrieben wird [51]. Hergestellt wird $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, welches sich in der Literatur und in Vorversuchen als Zusammensetzung mit der höchsten ionischen Leitfähigkeit herausgestellt hat. Als Ausgangsstoffe werden Lithiumacetat ($\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99 %, Alfa Aesar), Aluminiumnitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99 %, Merck) und Titan-Isopropoxid ($[\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 98 %, Alfa Aesar) als Kationenquellen verwendet sowie Phosphorsäure (H_3PO_4 , 85 %, Merck) als Anionenquelle. Lithiumacetat und Aluminiumnitrat werden getrennt und unter ständigem Rühren auf einer Heizplatte in der minimal möglichen Menge Wasser in Lösung gebracht und anschließend vermischt. Zu dieser Vorlage wird Titan-Isopropoxid, weiterhin unter ständigem Rühren, tropfenweise hinzugegeben. Bei Kontakt mit Wasser reagiert Titan-Isopropoxid unverzüglich zu TiO_2 , welches als weißer Niederschlag ausfällt. Da der Prozess exotherm ist, wird die Beimischung von Titan-Isopropoxid im Wasserbad durchgeführt. Sobald das ausgefallene TiO_2 homogen verteilt ist, wird Phosphorsäure zugegeben und durch Rühren gleichmäßig verteilt. Es bildet sich ein homogenes, weißes Gel aus dem sich mit der Zeit weißer Niederschlag absetzt. Dieses Gel ruht anschließend bei Raumtemperatur für mindestens 72 Stunden, um den ablaufenden chemischen Reaktionen genug Zeit zur vollständigen Umsetzung zu gewähren. Hauptreaktionen in dieser Phase sind die vollständige Disproportionierung der Ausgangssalze sowie die Kondensationspolymerisation von Phosphaten und die Anlagerung von Kationen an diese Ketten. Dadurch wird eine homogene Durchmischung der Ausgangsstoffe auf atomarer Skala erreicht.

Nach der Ruhezeit folgt eine zweistufige Wärmebehandlung. Die erste Stufe bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ für 8 Stunden dient der Bildung des Precursor-Materials. Dabei kommt es zur Pyrolyse der organischen Bestandteile der Ausgangsstoffe

sowie zum Abdampfen von Wasser und anderen Kondensationsprodukten. Das Precursor-Pulver selbst bleibt amorph. Erst durch die zweite Wärmebehandlung bei 900 °C für ebenfalls 8 Stunden bildet sich eine kristalline Struktur aus. Zwischen den beiden Wärmebehandlungen wird das Pulver gemörsert, um harte Agglomerate, die ansonsten nach der zweiten Wärmebehandlung vorliegen, möglichst zu vermeiden.

Mittels optischer Emissionsspektroskopie (durchgeführt von Dr. Bergfeldt, Chemische Analytik, KIT-IAM-AWP) wird der Lithiumgehalt nach der Wärmebehandlung kontrolliert.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Kristallstruktur auf die Leitfähigkeit erfordern eine Substitution bestimmter Bestandteile. Hierfür kommt Zirkoniumchlorid (ZrCl_4 , 99.99 %, Sigma-Aldrich) als Zirkoniumquelle, Germaniumoxid (GeO_2 , 95 %, Acros Organics) als Germaniumquelle und Tetraethylorthosilikat ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, 99 %, Merck) als Siliziumquelle zum Einsatz. Der Herstellungsprozess wird auch bei unterschiedlichen Ausgangsstoffen unverändert übernommen.

Im Anhang sind die eingewogenen Precursormengen für alle in dieser Arbeit verwendeten Materialzusammensetzungen aufgelistet.

5.2 Pulveraufbereitung

Um harte Agglomerate aufzubrechen, die ein dichtes Sintern des Pulvers verhindern würden, wird das kristalline Pulver in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette, Fritsch) aufbereitet. Dabei kommen Si_3N_4 Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 1 mm sowie Mahlbecher aus Polyurethan zum Einsatz. Als Mahlmedium wird n-Heptan (C_7H_{16} , Merck) verwendet, da es stark unpolar ist und somit Agglomerationen vermieden werden. Um eine möglichst hohe Sinteraktivität durch eine geringe Partikelgröße zu erzielen, wird für eine Dauer von 16 h gemahlen. Anschließend wird das Pulver in einem Rotationsverdampfer vom Mahlmedium getrennt und für mindestens 12 h in einem Vakuumschrank bei 60 °C getrocknet. Um Trocknungsagglomerationen aufzubrechen wird das trockene Pulver in einem Rüttel-

sieb mit 180 μm Maschenweite gesiebt. Da durch den Mahlprozess auch stets Abrieb vom Mahlbecher in das Pulver eingetragen wird, wird das Pulver nochmals kalziniert bei 650 $^{\circ}\text{C}$ für 1 Stunde. Eine Temperatur von 650 $^{\circ}\text{C}$ ist ausreichend, um organische Reste zu pyrolysieren, führt aber noch zu keiner wesentlichen Vergrößerung der Partikel.

Erhaltene Partikelgrößen nach dem Mahlprozess werden durch BET-Messungen [79] charakterisiert, Lithiumverluste und Kugelabrieb durch optische Emissionsspektroskopie.

5.3 Sintern

Für alle drucklosen Sinterversuche werden die untersuchten Pulver unabhängig von ihrer Geometrie erst uniaxial mit 30 MPa und dann isostatisch mit 400 MPa zu Grünkörpern vorverdichtet. Die Sintereigenschaften werden über Dilatometrie bestimmt. Hierfür werden Zylinder mit 7 mm Durchmesser sowie 10 mm Höhe verwendet. Die geometrische Veränderung des Grünkörpers während einer konstanten Aufheizrate von 5 K/min bis 1200 $^{\circ}\text{C}$ wird aufgezeichnet und gibt Aufschluss darüber, bei welcher Temperatur der Sinterprozess stattfindet. Basierend auf den Ergebnissen der Dilatometrie werden tablettenförmige Grünkörper (Durchmesser: 20 mm; Höhe: 5 mm) im Kammerofen (Nabertherm) an Luft wärmebehandelt. Dabei beeinflussen Temperatur sowie Haltezeit maßgeblich die Eigenschaften der Probe.

Neben dem konventionellen Sintern im Kammerofen kann Pulver durch feldunterstütztes Sintern (Field Assisted Sintering Technology (FAST), FCT Systeme GmbH) verdichtet werden. Hierbei wird das Pulver in einer Graphitmatrize uniaxial mit einer Kraft von bis zu 250 kN beaufschlagt während die Matrize von Strom durchflossen und somit geheizt wird. Da Graphit bei hohen Temperaturen mit Sauerstoff reagiert, wird dies unter Argon-Niederdruck-Atmosphäre von ca. 7 mbar durchgeführt. Dieser Prozess erlaubt hohe Heizraten von bis zu 200 $^{\circ}\text{C}$ pro Minute sowie kontrollierte Abkühlraten gleicher Geschwindigkeit durch Wasserkühlung der Kontaktstempel. Typischer Weise wird LATP im FAST-Verfahren mit Temperaturen

zwischen 1000 °C und 1200 °C und einem mechanischen Pressdruck von 50 MPa beaufschlagt. Die Zieltemperatur wird mit 50 K/min angefahren und für 15 min gehalten. Nach der Haltezeit wird die Temperatur mit 50 K/min reduziert. Ein typischer Verlauf eines FAST-Versuchs ist in Abbildung 6 gezeigt.

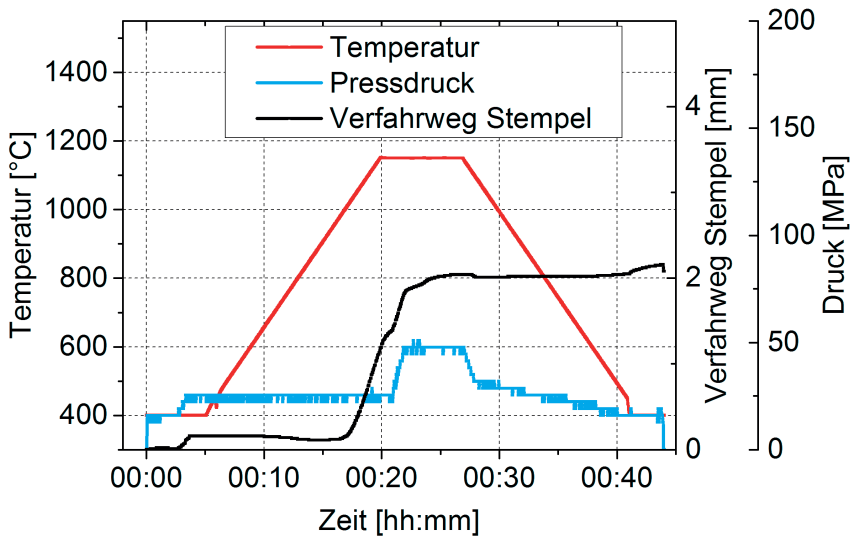


Abbildung 6: Typisches Temperatur- und Kraftprofil eines FAST-Versuchs. Der Verfahrweg des Pressstempels spiegelt die Höhenreduktion der Probe wider und dient als Indikator für die Probenverdichtung.

Die Kombination von Druck und Temperatur führt zu einer hohen Verdichtung des Pulvers ungeachtet der vorherigen Pulveraufbereitung. Ein Mahlprozess ist somit nicht erforderlich. Der unmittelbare Kontakt des Pulvers mit stromdurchflossenem Graphit führt in der Matrice zu einer reduzierenden Atmosphäre die zur chemischen Veränderung des Materials an der Oberfläche führt. Insbesondere wenn Titan vorhanden ist, wird dessen Oxidationsstufe leicht von +4 auf +3 reduziert, was sich durch eine Blau-

färbung bemerkbar macht. Daher muss die Oberfläche dieser Proben erst mechanisch abgetragen werden, bevor eine weitergehende Charakterisierung durchgeführt werden kann. Durch den Verzicht auf eine Pulveraufbereitung in Kombination mit dem hohen Druck ist der Einfluss des Prozesses auf die Mikrostruktur der Proben enorm und stark inhomogen. Daher werden Proben, die mittels FAST hergestellt werden, nicht zur Analyse der Mikrostruktur herangezogen. Der FAST-Prozess dient vor allem zur Herstellung von Probenreihen mit Stöchiometrieviationen, für die die prinzipielle Herstellbarkeit getestet wird und für die noch kein Verfahren zur Aufbereitung ausgearbeitet ist.

Um zu überprüfen, ob der Sinterprozess erfolgreich war, wird die Dichte nach Archimedes' Prinzip des Auftriebs gemessen.

5.4 Kristallographische Strukturcharakterisierung

Die Ausbildung der kristallinen Struktur wird mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Dabei kommt ein Gerät vom Typ D500 (Bruker) mit einer $\theta/2\theta$ Konfiguration nach Bragg-Brentano [80] und einem rotierenden Probenhalter zum Einsatz. Röntgenstrahlung wird mittels einer Kupferanode erzeugt und durch einen Monochromator auf die $\text{Cu-K}\alpha_1$ Wellenlänge von 1.540590 \AA beschränkt, bevor sie auf die Probe trifft. Die Intensität des gebeugten Strahls wird durch einen Szintillationszähler aufgezeichnet. Typischerweise wird ein 2θ Winkelbereich von 12° bis 75° mit einem Inkrement von 0.02° und einer Integrationszeit von 5 s abgefahren.

Die resultierenden Beugungsmuster werden mit Datensätzen aus der pdf-2-Datenbank [81] des ICDD (International Center for Diffraction Data) abgeglichen, um die vorhandenen Phasen zu identifizieren. Des Weiteren werden aus den Diffraktogrammen die wesentlichen Struktureigenschaften mittels Rietveld-Verfeinerung ermittelt, siehe auch Kapitel 3.2. Dabei kommt die Fullprof-Software zum Einsatz [82]. Für die Form der Beugungsreflexe wird die Form einer pseudo-Voigt-Funktion angenommen. Skalenfaktor, Gitterparameter, Atompositionen, z-Achsen-Fehler, Parameter der Form-Funktion

sowie Halbwertsbreite der Reflexe werden nacheinander verfeinert. Eine Verfeinerung der Besetzung von Atompositionen wird nicht durchgeführt, da die Elektronendichte von Lithium sehr gering ist und somit Lithium durch Röntgenbeugung nicht ausreichend erfasst werden kann. Entsprechend wird auch die Stöchiometrie der restlichen Verbindungsbestandteile fixiert. Eine Verfeinerung dieses Parameters würde zu massiven Fehlberechnungen der Stöchiometrie führen. Zweitphasen werden nur mitverfeinert, wenn sie stark ausgeprägt sind. Ansonsten werden die Bereiche mit Zweitphasenreflexen von der Verfeinerung ausgeschlossen, falls möglich. Die Standardabweichung für berechnete Gitterparameter liegt typischerweise bei ca. 0.001 \AA für die c-Achse und bei noch geringeren Werten für die a-Achse.

Temperaturabhängige Röntgendiffraktometrie wird an einem Gerät vom Typ D8 (Bruker), das mit einem Kammerofen im Probenraum modifiziert ist, durchgeführt. Durch entsprechende Aussparungen an beiden Seiten des Ofens können die Proben in situ in einem Temperaturbereich bis $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht werden. Dazu werden Messungen in definierten Temperaturschritten von z.B. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ oder $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Gleichzeitig kann durch die Verwendung eines Flächendetektors eine geringe Messzeit von ca. 30 min bei hoher Signalqualität erzielt werden.

An einigen ausgewählten Proben wurden Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt, um noch präzisere Einblicke in die Kristallstruktur von LATP zu bekommen. Die Messungen wurden am Forschungsreaktor Garching von Herrn Monchak durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Messaufbauten ist in [83] zu finden.

5.5 Elektrische Charakterisierung

Für die elektrische Charakterisierung werden tablettenförmige Proben mit einem Durchmesser von ca. 20 mm und einer Höhe von 0.5 mm bis maximal 3 mm hergestellt, was einem ausreichend großem Aspektverhältnis von Durchmesser zu Höhe entspricht, um Randeffekte vernachlässigen zu können. Die genauen Dimensionen jeder Probe werden nach der Oberflächen-

präparation vermessen. Die Tabletten werden nass mittels SiC-Schleifpapier planparallel geschliffen bis zu einer Körnung von P4000, was einer mittleren Korngröße der Abrasivpartikel von etwa $5\ \mu\text{m}$ entspricht, und mit Isopropanol gereinigt. Eine sorgfältige Oberflächenbehandlung ist entscheidend für die Qualität der Messergebnisse der Impedanzspektroskopie. Durch eine raue Oberfläche kommt es zu zusätzlichen, frequenzsensitiven Effekten, die das Messsignal der Probe überdecken und verfälschen können.

Auf beiden Stirnflächen der Tablette wird Gold mittels eines Sputter-Prozesses abgeschieden in einer Menge, die die homogene elektrische Kontaktierung der gesamten Fläche gewährleistet (ca. $10\ \mu\text{m}$). Die durch den Prozess unvermeidliche Goldbeschichtung der Seitenfläche wird vor der elektrischen Charakterisierung mechanisch mit einem trockenen Schleifpapier entfernt, um Kurzschlüsse zu vermeiden.

Die beiden beschichteten Seiten der Probe werden elektrisch kontaktiert und an einen Frequenzganganalysator (Typ 4294A von Agilent bzw. VersaSTAT 4 von Princeton Applied Research) angeschlossen. Dieser prägt der Probe eine Wechselspannung mit einer Amplitude von $10\ \text{mV}$ auf in einem Frequenzbereich von $40\ \text{Hz}$ bis $5\ \text{MHz}$, bzw. von $1\ \text{mHz}$ bis $1\ \text{MHz}$, je nach verwendetem Gerät. Die elektrische Reaktion der Probe wird in Form von Impedanz und Phasenverschiebung frequenzabhängig aufgezeichnet. Aus diesen Werten kann ein Ersatzschaltbild konstruiert werden, welches die Ermittlung verschiedener Probeneigenschaften erlaubt. Eine detailliertere Erläuterung ist in Kapitel 3.3 zu finden.

Des Weiteren stehen mehrere Temperiereinheiten zur Verfügung, welche die Kontrolle der Proben temperatur erlauben. Typischerweise wird im Temperaturbereich von $-40\ \text{°C}$ bis $100\ \text{°C}$ gemessen, was durch die Verwendung von Peltierelementen an den Probenkontakten realisiert wird. Für Messungen außerhalb dieses Temperaturbereichs steht eine Temperatorkammer zur Verfügung, die mit einem Anschluss für flüssigen Stickstoff sowie Heizdrähten ausgestattet ist und einen Temperaturbereich von $-150\ \text{°C}$ bis $250\ \text{°C}$ abdecken kann.

5.6 Mikrostrukturcharakterisierung

Die mikrostrukturelle Beschaffenheit der gesinterten Proben sowie die Morphologie der Pulver werden mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Von den gesinterten Proben werden hierfür Schriffe angefertigt. Dafür werden die entsprechenden Proben zersägt, um Material freizulegen das frei von Oberflächeneffekten ist, in Epoxidharz eingebettet, plan geschliffen und mittels Diamantsuspension und Tonerde sukzessive mit absteigender Partikelgröße bis $0.03\ \mu\text{m}$ poliert. Da sowohl Proben als auch Einbettmittel elektrisch nicht leitfähig sind, muss die Probenoberfläche mittels Kupferklebeband oder Leitsilber elektrisch kontaktiert werden, um die über den Elektronenstrahl eingebrachten Ladungen abführen zu können. Auf eine leitfähige Beschichtung der kompletten Oberfläche wird verzichtet, um Details der Mikrostruktur nicht zu überdecken.

Die Untersuchungen werden an einem REM vom Typ Nova NanoSEM450 der Firma FEI durchgeführt. Um Aufladungseffekte sowie Schädigungen der Probe durch die Energie des Elektronenstrahls zu vermeiden, wird bevorzugt mit möglichst geringen Spannungen und Strahlströmen (kleine Spotsize) gearbeitet. Um dennoch hochqualitative Bilder zu erhalten wird ein Ringdetektor verwendet, der sowohl Sekundär- als auch Rückstreuungselektronen detektieren und diese Signale kombinieren kann (Circular Backscatter Detector (CBS), FEI). Zusätzlich kann eine elektromagnetische Immersionslinse verwendet werden. Damit sind z.B. bei einer Spannung von 3 kV und Spotsize 3 (entspricht ca. 500 nA Strahlstrom) Vergrößerungen von 50.000x erreichbar.

Zusätzlich ist das REM mit Detektoren zur energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) sowie zur Analyse der Beugung von rückgestreuten Elektronen an der Probe (EBSD) ausgestattet (XFlash bzw. e-Flash Detektor, Bruker). Diese Detektoren erlauben die ortaufgelöste chemische sowie kristallographische Analytik der Probe auf mikroskopischer Skala.

Für die energiedispersive Röntgenspektroskopie ist zur Anregung der Elemente eine minimale Strahlbeschleunigung von 10 kV nötig. Für die Beugung von rückgestreuten Elektronen ist zusätzlich auch eine hohe

Spotsize nötig, um genügend Signalintensität für die Auswertung zu erzeugen. Da die Proben jedoch nicht elektrisch leitfähig sind, wie oben beschrieben, kommt es bei diesen Analysen zu starken Aufladungseffekten, was sich unter anderem durch ein starkes Wandern des Bildes bemerkbar macht und Probleme bereitet bei hohen Vergrößerungen oder längeren Messzeiten. Daher wird die Mikroanalytik im Niedrigvakuum-Modus des Geräts durchgeführt. Hierbei wird durch die Einleitung von geringen Mengen Wasser der Druck in der Vakuumkammer auf 0.1 mbar bis 2 mbar gesenkt. Die Wassermoleküle in der Atmosphäre kompensieren die durch den Elektronenstrahl eingebrachten Ladungen an der Probenoberfläche und verhindern dadurch Aufladungseffekte.

Davon nicht betroffen ist der Energieeintrag des Elektronenstrahls in die Probe. Dieser Energieeintrag kann zum einem durch die starke, lokale Erwärmung der Probe zu Rissen führen, zum anderen kann es zur Reaktion von Elektronen mit der Probe kommen. Insbesondere wenn der Elektronenstrahl für einige Sekunden an einer Stelle steht, kann es an dieser Stelle zum Wachstum von nicht identifizierten Kegeln aus der Probe heraus kommen. Da LAMP ein hervorragender Lithium-Ionen-Leiter ist, handelt es sich bei diesen Kegeln vermutlich um metallisches Lithium, das durch die Reaktion der Lithium-Ionen mit den Elektronen des Strahls entsteht. Eine Bestätigung dieser Vermutung durch chemische Analytik mittels EDX ist leider nicht möglich, da Lithium mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden kann. Beide Arten von Strahlschädigung mindern die Qualität der Mikroanalytik erheblich und schränken die Durchführbarkeit auf kurze Messzeiten und geringe Vergrößerungen ein. Ein Bereich kann auch nur einmal analysiert werden.

6 Ergebnisse

6.1 LATP

6.1.1 Herstellung und Charakterisierung von LATP-Pulver

Die Herstellung des LATP Pulvers erfolgt wie in den Kapiteln 5.1 und 5.2 dargestellt. Mittels Röntgenbeugung wird verifiziert, dass die nach dem Kalzinieren bei 900 °C entstandene Kristallstruktur der angestrebten Kristallstruktur entspricht und auch nach dem Mahlprozess noch vorhanden ist, siehe Abbildung 7. Eine ausführliche Charakterisierung der Kristallstruktur ist in Kapitel 6.1.3 zu finden.

Die Primärpartikelgröße des Pulvers wird während der Herstellung durch Messungen der spezifischen Oberfläche (BET) sowie REM Analysen überprüft, siehe Abbildung 8.

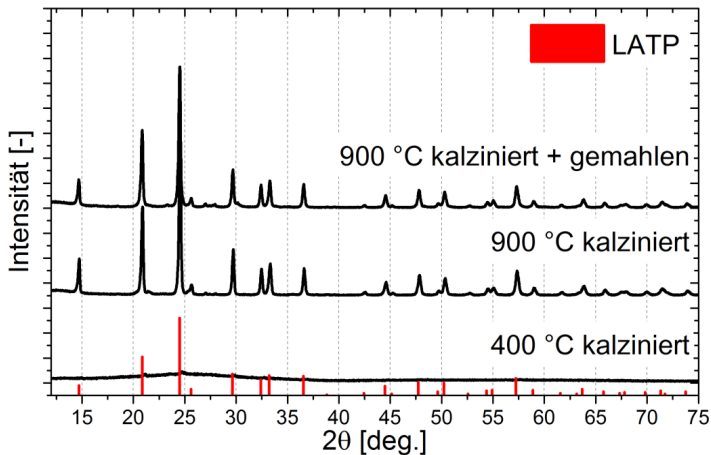
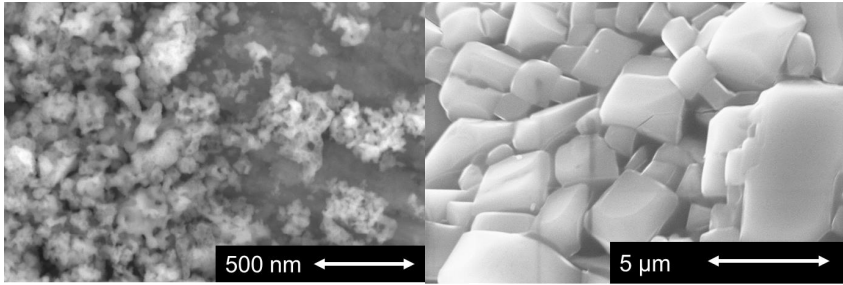
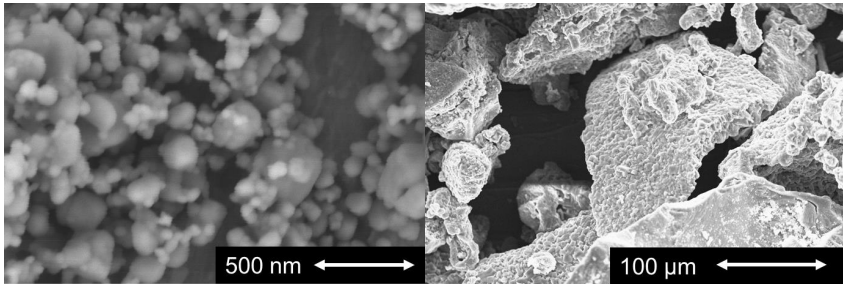


Abbildung 7: Röntgenbeugung an LATP Pulver. Die roten Referenzreflexe sind aus dem Eintrag 35-0754 der pdf-2 Datenbank entnommen.



a) 400 °C kalziniert,
Pulvergröße nach BET: 75 nm;

b) 900 °C kalziniert, vor dem Mahlprozess,
Pulvergröße nach BET: 2 μm;



c) 900 °C kalziniert, nach dem Mahlprozess,
Partikelgröße nach BET: 150 nm

d) 900 °C kalziniert, gleiche Stelle wie b) bei
niedrigerer Vergrößerung.

Abbildung 8: REM-Bilder von LATP Pulver.

Zusätzlich wird während des Mahlprozesses die Verringerung der Agglomeratgröße mittels Laserdiffraktometrie nachverfolgt, siehe Abbildung 9. Ungemahlene Pulver besteht laut den gemessenen Werten zu ca. 90% aus Partikeln, die größer als 100 μm sind. Dabei handelt es sich größtenteils um Agglomerate, die durch den Kalzinierprozess entstehen, wie aus dem Vergleich der REM-Aufnahmen in Abbildung 8 b) und d) hervorgeht. Beide Aufnahmen wurden an derselben Stelle, aber mit unterschiedlicher

Vergrößerung durchgeführt. Die Größe der sichtbaren Primärpartikel in Abbildung 8 b) stimmt mit den Daten aus der BET-Messung überein, die Größe der Agglomerate in Abbildung 8 d) dagegen passt gut zu den Laserdiffraktogramdaten.

Bereits durch 10 Minuten mahlen wird die Partikelgröße deutlich verringert und ein d_{50} von ca. $3 \mu\text{m}$ wird erreicht. Dies entspricht in etwa der Primärpartikelgröße, wie sie durch die BET-Messung ermittelt wurde. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Verringerung der Partikelgröße hauptsächlich dem Aufbrechen der Agglomerate zuzuschreiben ist. Über die 10 Minuten Mahldauer hinaus ist eine weitere Zerkleinerung der Partikel deutlich zeitaufwendiger, da hierbei die Primärpartikel selbst aufgebrochen werden müssen. Eine Mahldauer von 16 h ist nötig, um einen d_{50} von $1 \mu\text{m}$ zu erreichen.

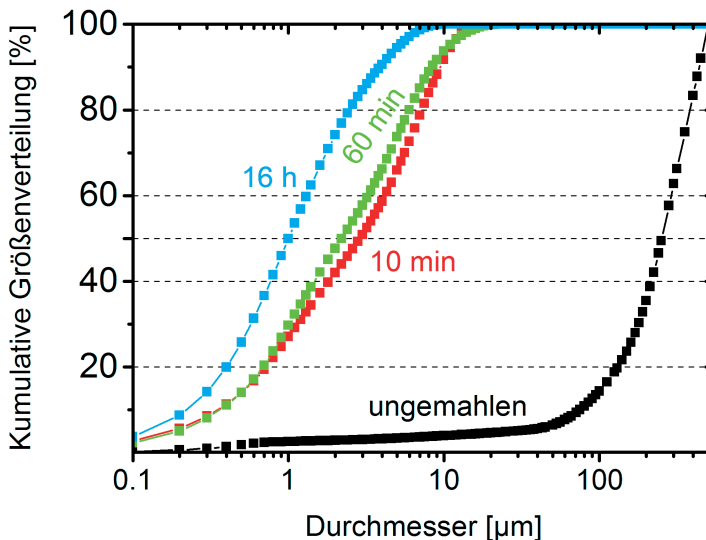


Abbildung 9: Partikelgrößenverteilung während des Mahlprozesses, gemessen mittels Laserbeugung.

6.1.2 Sinterprozess von LTP

Der Sinterprozess ist der ausschlaggebende Schritt vom Pulver zu einem keramischen Festkörper. Erst eine gesinterte Probe kann sinnvoll auf ihre Eigenschaften als Festkörperelektrolyt, insbesondere auf die ionische Leitfähigkeit, untersucht werden. Wichtig ist dabei, dass die Probe möglichst vollständig verdichtet und somit möglichst wenig Porosität besitzt. Ein Grund dafür liegt darin, dass Lithiumdendriten durch eine perkolierende Porosität hindurch wachsen und dadurch Kurzschlüsse verursachen können wie es z.B. bei den Granaten beobachtet wird [33,84].

Viel wesentlicher ist allerdings, dass durch den Sinterprozess der lose Kontakt zwischen den einzelnen Partikeln des Pulvers in großflächige Korngrenzen umgewandelt wird. Diese Korngrenzen bestimmen zum Großteil den Transport der Li-Ionen, wie in Kapitel 6.1.6 noch ausführlicher dargestellt wird. Die relative Dichte ist somit ein Maß dafür, wie gut der Kontakt zwischen den Körnern ausgebildet ist. Je höher die relative Dichte und somit je geringer die Porosität, desto mehr Leitfähigkeitspfade existieren zwischen den Körnern. Ab einem gewissen Grenzwert von ca. 85% der theoretischen Dichte ist allerdings nicht mehr die Anzahl der Leitfähigkeitspfade, sondern der Widerstand an den Korngrenzen limitierend für die Leitfähigkeit, sodass eine weitere Verdichtung keinen wesentlichen Einfluss mehr auf die Leitfähigkeit hat.

Die Verdichtung wird durch den Sinterprozess gesteuert, d.h. vor allem über die Temperatur. Die benötigte Temperatur wiederum wird vor allem von der Sinteraktivität des Pulvers bestimmt, welche sowohl von der Partikelgröße als auch von der Phasenzusammensetzung abhängt. Um die notwendige Sintertemperatur zu bestimmen, werden Dilatometerexperimente durchgeführt, wie in Kapitel 5.3 beschrieben.

Durch den bereits beschriebenen Mahlprozess wird die Partikelgröße deutlich verringert. Dadurch erhöht sich die Oberfläche und damit auch die Triebkraft zum Abbau freier Oberflächen, beispielsweise durch die Ausbildung von Korngrenzen. Des Weiteren führt eine kleinere Partikelgröße auch zu einer geringeren Größe von Hohlräumen, die durch Diffusion

geschlossen werden müssen. Somit kann eine höhere Enddichte erzielt werden.

Der Einfluss der Partikelgröße auf das Sinterverhalten ist in Abbildung 10 gezeigt. Dabei zeigen sich die beiden, oben genannten Effekte: Durch die Reduktion der Partikelgröße von 1 μm auf 100 nm und die dadurch erhöhte Triebkraft sinkt die Sintertemperatur deutlich von ca. 1120 $^{\circ}\text{C}$ auf etwa 1000 $^{\circ}\text{C}$. Erste Anzeichen einer Verdichtung können bei einer Partikelgröße von 100 nm sogar bereits ab 700 $^{\circ}\text{C}$ beobachtet werden. Die Verschiebung der Sintertemperatur korreliert deutlich mit der Partikelgröße. Gleichzeitig wird durch eine geringe Partikelgröße auch eine höhere Enddichte erreicht. Dabei zeigt sich kein großer Unterschied zwischen 500 nm und 100 nm Partikelgröße; in beiden Fällen wird eine sehr ähnliche Enddichte erreicht. Daraus lässt sich schließen, dass für die Erzielung einer hohen Enddichte

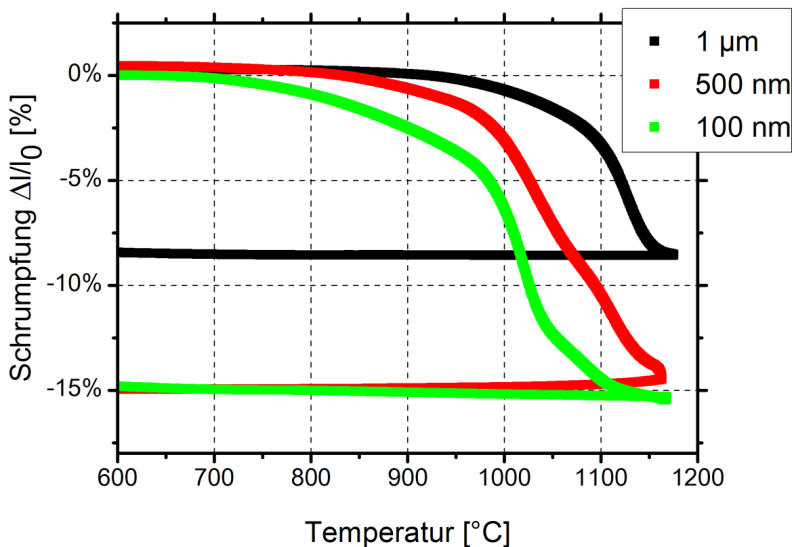


Abbildung 10: Sinterkurven von LATP in Abhängigkeit der Partikelgröße.

vor allem das Aufbrechen von Agglomeraten maßgeblich ist, welches bereits nach kurzer Mahldauer erreicht ist. Für eine Verringerung der Sinteremperatur ist dagegen eine Zerkleinerung der Primärpartikel notwendig.

6.1.3 Röntgenographische Strukturaufklärung

Die Röntgenbeugungsdiffraktogramme in Abbildung 11 zeigen, dass sowohl im Pulver, als auch in der gesinterten Probe fast ausschließlich kristallines Material mit der angestrebten NZP Struktur vorliegt. Die gemessenen Diffraktogramme stimmen mit den Vergleichsdiffraktogrammen aus der pdf-2 Datenbank überein. Des Weiteren wurde ein Strukturmodell anhand der gemessenen Beugungsdaten mittels Rietveld-Verfahren verfeinert. Diese Verfeinerung bestätigt die Kristallstruktur (R-3c) und erlaubt die Berechnung der Gitterparameter. Diese stimmen mit 8.50 \AA für die a-Achse und 20.80 \AA für die c-Achse sehr gut mit Daten aus der Literatur überein [5].

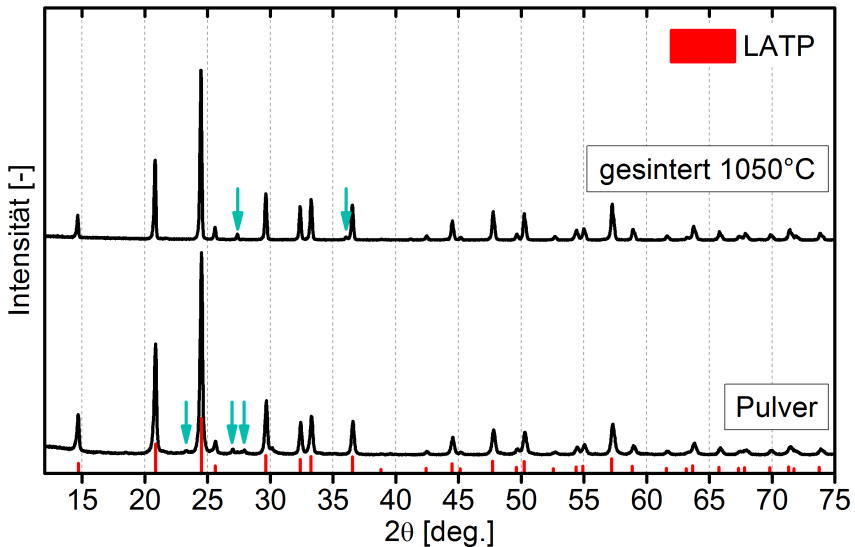


Abbildung 11: XRD Diffraktogramme von LATP Pulver und gesintertem Material. Die nicht zu LATP gehörenden Peaks sind durch Pfeile markiert.

Neben der L ATP Hauptphase mit NZP Struktur sind in der Regel auch Zweitphasen zu beobachten, die während des Herstellungsprozesses entstehen können. Zu den üblichen Zweitphasen gehören AlPO_4 , TiO_2 sowie LiTiOPO_4 . Die Zweitphasen entstehen meist nicht unabhängig voneinander, insbesondere AlPO_4 und LiTiOPO_4 beeinflussen sich gegenseitig. Eine genauere Untersuchung dieser Interaktion ist in Kapitel 6.2 zu finden.

Insbesondere leichte Schwankungen bei der Einwaage von Phosphor zeigen einen starken Einfluss auf die Bildung von LiTiOPO_4 (bei Phosphormangel) sowie auf die Bildung von TiP_2O_7 (bei Phosphorüberschuss). In Abbildung 12 ist gezeigt, wie sich ein definierter Phosphormangel bzw. Phosphorüberschuss von jeweils 5 Masse-% auf die Phasenzusammensetzung auswirkt.

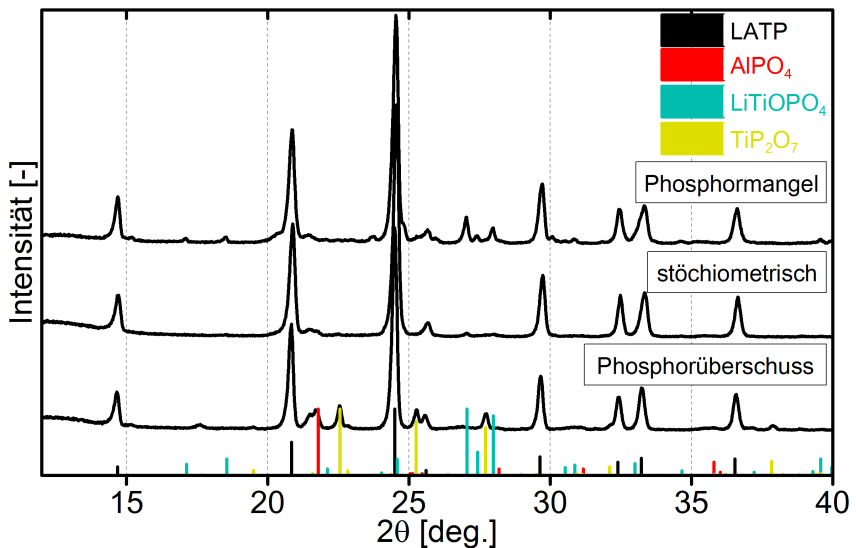


Abbildung 12: Einfluss der Phosphoreinwaage auf die Phasenzusammensetzung.

6.1.4 Thermische Stabilität des LAMP-Systems und temperaturabhängige Strukturaufklärung

Neben der Entstehung von verschiedenen Phasen bei der Pulverherstellung ist auch deren Temperaturstabilität relevant, insbesondere in Anbetracht des Sinterschritts. Hierfür wurden temperaturabhängige Röntgenexperimente an LAMP durchgeführt. Neben der Hauptphase liegen im getesteten Material auch geringe Mengen an AlPO_4 und LiTiOPO_4 als Zweitphasen vor, die Daten sind in Abbildung 13 dargestellt.

Dabei zeigt sich, dass die Kristallstruktur von LAMP den Versuch unverändert übersteht. Es können weder reversible Phasenübergänge noch ein Aufschmelzen des Materials beobachtet werden. Die kurzzeitige (<1 h) Temperaturbelastung mit 1200 °C führt zu keiner erkennbaren Materialzersetzung.

Im Gegensatz zur LAMP-Phase zeigen sich erhebliche Änderungen während des Versuchs bei den Zweitphasen. Die zu LiTiOPO_4 gehörigen Reflexe verschwinden während der Aufheizphase zwischen 1050 °C und 1100 °C irreversibel (Abbildung 13).

Sobald der Abkühlprozess einsetzt wird dafür ein Reflex bei ca. 27.5° sichtbar, der hier als TiO_2 indiziert ist. Diese Beobachtung könnte durch die thermische Zersetzung von LiTiOPO_4 erklärt werden, wie sie von [85] beschrieben wird.

Denkbar ist auch eine Umwandlung der Tieftemperaturphase von LiTiOPO_4 zur Hochtemperaturphase. Die Umwandlung sowie eine genauere Betrachtung des Einflusses von LiTiOPO_4 auf LAMP werden im Kapitel 6.2 ausführlich betrachtet.

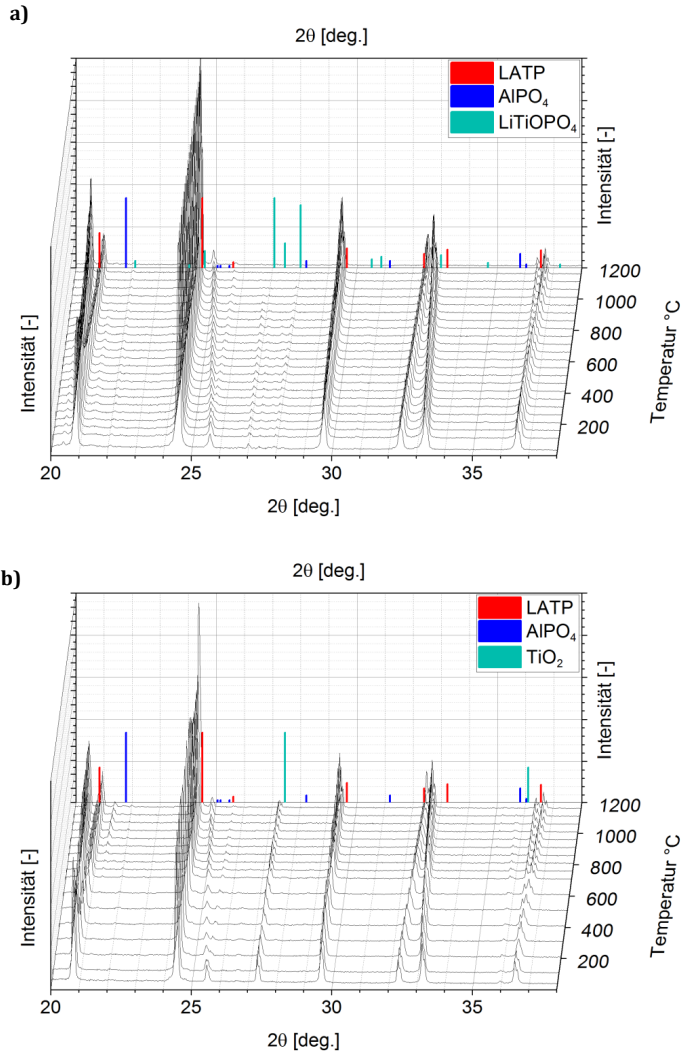
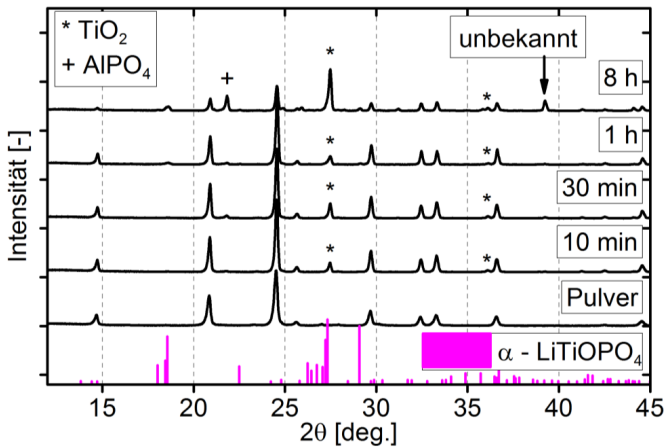


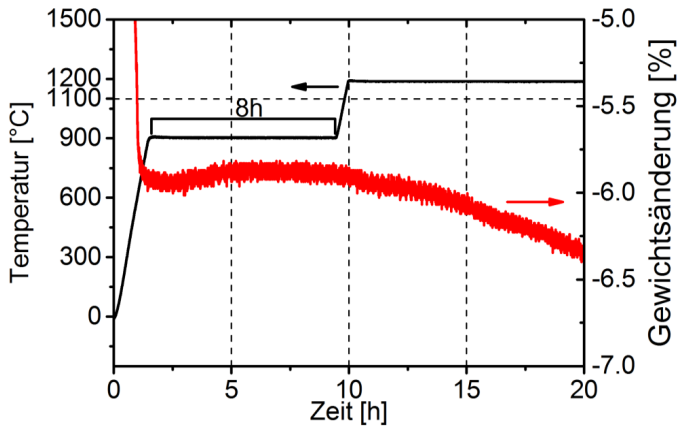
Abbildung 13: Veränderung der LATP-Struktur und Ausbildung der Zweitphasen LiTiOPO_4 , TiO_2 und AlPO_4 in LATP in Abhängigkeit der Temperatur, gemessen mittels Röntgenbeugung; a) Aufheizprozess von Raumtemperatur bis 1200 °C; b) Abkühlprozess von 1200 °C bis Raumtemperatur.

Um zu überprüfen, ob LATP auch bei längeren Haltezeiten bei hoher Temperatur stabil bleibt, wurden Proben für unterschiedliche Zeiten bei 1100 °C gesintert und röntgenographisch charakterisiert. Bei längeren Haltezeiten von mehreren Stunden bei dieser Temperatur kommt es durchaus zur teilweisen thermischen Zersetzung der NZP Struktur, wie in Abbildung 14 gezeigt. Dieser Effekt zeigt sich erst ab einer Haltezeit von mehreren Stunden. Bis zu einer Haltezeit von 1 Stunde ist noch keine Veränderung der NZP-Struktur erkennbar. Nach 8 Stunden Haltezeit ist nur noch ein geringer Anteil des Materials in der NZP-Phase verblieben. Diese Zersetzung geht mit einem Masseverlust einher der vermutlich durch nicht stöchiometrisches Abdampfen von Materialkomponenten verursacht wird. Sofern mit Sintertemperaturen unterhalb 1100 °C gearbeitet wird, kann davon ausgegangen werden, dass keinerlei Änderung der Stöchiometrie durch partielles Abdampfen einzelner Komponenten stattfindet.

Zusätzlich wurden aus diesen Versuchsdaten die Gitterparameter von LATP bei unterschiedlichen Temperaturen von Raumtemperatur bis 1200 °C bestimmt. Die Beugungsbilder der Hochtemperatur-XRD Messungen sind bereits in Abbildung 13 dargestellt. Die Gitterparameter wurden für jede Temperatur mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmt. Dabei zeigte sich, dass es bei hohen Temperaturen zu einer starken, temperaturabhängigen Nullpunktverschiebung der Diffraktogramme von bis zu 0.155° bei 1200 °C kommt. Diese kann z.B. durch eine Änderung der Probenhöhe durch thermische Dehnung sowie durch thermisch bedingte Höhenänderungen der Probenhalterung hervorgerufen werden. Diese Verschiebung erzeugt den Effekt, dass sich alle Reflexe mit steigender Temperatur zu höheren 2 θ -Winkeln verschieben, ohne dass dies mit einer Änderung der Gitterparameter zusammenhängt. Bei der Rietveld-Verfeinerung wird dieser Effekt berücksichtigt und korrigiert. Dies führt zu der scheinbaren Diskrepanz zwischen Abbildung 15 und Abbildung 16.



a) Beugungsdiagramme von L ATP nach verschiedenen Haltezeiten bei jeweils 1100 °C. Es zeigt sich eine starke Verringerung der Intensität der Hauptphase nach 8h Haltezeit.



b) Thermogravimetrie von L ATP. Ausgangspulver wurde bei 400 °C kalziniert, daher zeigt sich ein hoher Gewichtsverlust bis 900 °C durch Pyrolyse organischer Bestandteile. Während dem 8-stündigen Kalzinierschritt bei 900 °C ist kein Masseverlust feststellbar. Erst bei höheren Temperaturen kommt es zu einem Masseverlust.

Abbildung 14: Thermische Stabilität von L ATP.

Optisch zeigt sich, dass Peaks im Röntgendiffraktogramm mit steigender Temperatur auseinander laufen und sich mit sinkender Temperatur wieder vereinigen. Tatsächlich handelt es sich dabei allerdings um mehrere Peaks, die bei Raumtemperatur unter gleichem Winkel reflektieren, wie in Abbildung 15 exemplarisch gezeigt. Durch die Änderung der Gitterkonstanten und somit des Netzebenenabstandes mit der Temperatur verschiebt sich auch der Reflexionswinkel entsprechend. Offensichtlich ändern sich die Netzebenenabstände aber nicht in alle kristallographischen Richtungen gleich stark, was auf eine starke Anisotropie der thermischen Dehnung hinweist. Abbildung 16 zeigt die detaillierte Temperaturabhängigkeit der kristallographischen a- und c-Achse.

Während die c-Achse eine starke Temperaturabhängigkeit von etwa $31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zeigt, ist für die a-Achse so gut wie keine Temperaturabhängigkeit erkennbar. Daraus resultiert ein hoher Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten von etwa $30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Im Vergleich mit den Ergebnissen von Yamai et al. [8] ist dieser Unterschied der höchste in der Familie der NZP-Materialien. Dies ist durchaus plausibel, da der Unterschied stark von der Größe der kombinierten Kationen abhängt: Mit abnehmendem Durchmesser der interstitiellen Kationen steigt der Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten an [86].

In Abbildung 17 ist die Theorie zur Mikrorissbildung von Yamai et al. [8] graphisch dargestellt; eine genauere Beschreibung ist in Kapitel 3.1 zu finden. In diesem Graph wird die kritische Korngröße gegen den maximalen Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten für verschiedenen Vertreter der NZP-Familie aufgetragen. Der Graph lässt sich in zwei Bereiche teilen: oberhalb der durchgezogenen, schwarzen Linie ist die Korngröße des Materials größer als die kritische Korngröße und es muss mit der Bildung von Mikrorissen gerechnet werden. Unterhalb der Linie kann die Rissbildung vermieden werden, da die Korngröße des Materials unterhalb der kritischen Korngröße liegt.

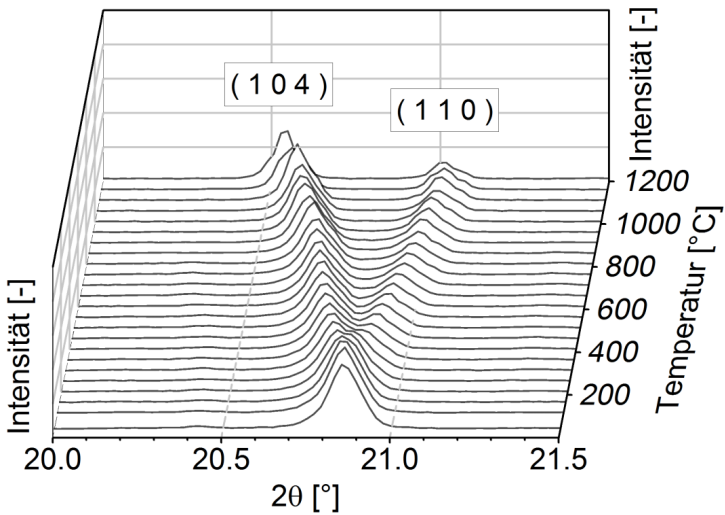


Abbildung 15: Peakverschiebung und Aufspaltung durch Temperaturvariation.

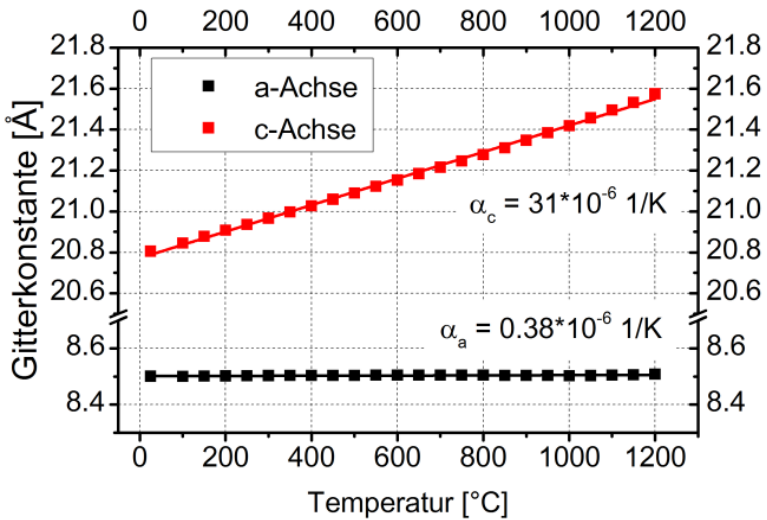


Abbildung 16: Ausdehnungskoeffizienten entlang verschiedener kristallographischer Achsen.

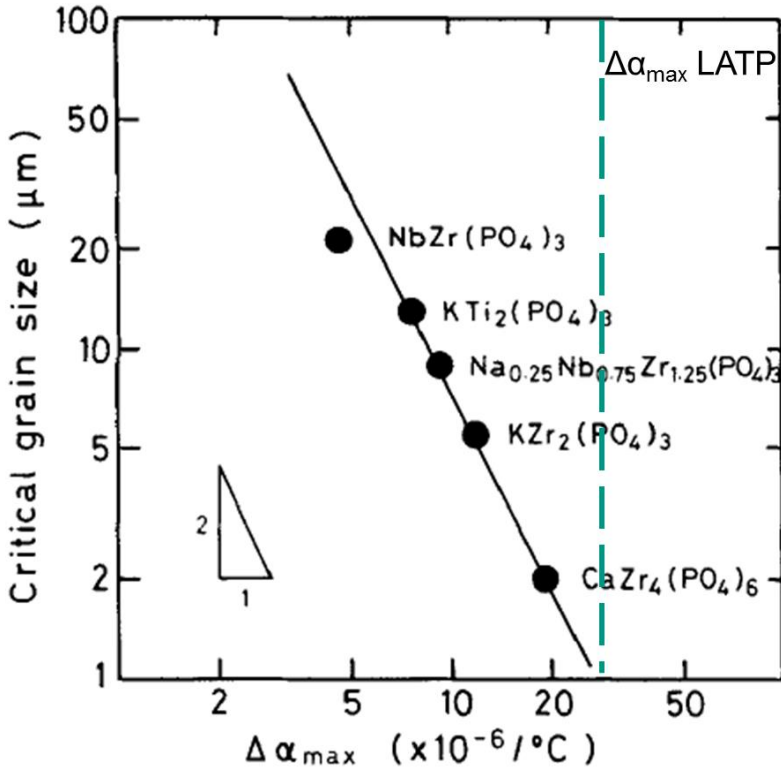


Abbildung 17: Abhängigkeit der maximalen Korngröße für rissfreies Gefüge vom Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten nach Yamai et al. [8]. Der gemessene Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von LAMP ist mit „ $\Delta\alpha_{\max}$ LAMP“ gekennzeichnet.

Wird LAMP anhand des gemessenen Unterschieds der thermischen Ausdehnungskoeffizienten in diesen Graphen eingeordnet, so liegt bei LAMP die kritische Korngröße, oberhalb derer es zur Rissbildung kommt, bei etwa 1 μm . Somit muss die Möglichkeit der Rissbildung in Betracht gezogen und es muss überprüft werden, wie sich Risse auf die Leitfähigkeit auswirken und wie durch die gezielte Einstellung der Korngröße dieser Rissbildung entgegengewirkt werden kann.

6.1.5 Neutronenbeugungsexperimente an LATP

Um genauer zu analysieren, wann Spannungen im Verlauf des Sinterprozesses auf- und abgebaut werden, wurde eine Probe in-situ mittels Neutronenbeugung untersucht. Dabei wurden vorrangig Daten während des Abkühlvorgangs nach dem Sintern aufgenommen, da die Entstehung der Mikrorisse während der Abkühlung des Materials vermutet wurde. Die resultierenden Diffraktogramme wurden mit Hilfe des Rietveld-Verfahrens verfeinert. Dabei wurde berücksichtigt, dass es sich um ein stark anisotropes Kristallsystem handelt. Für jedes aufgenommene Diffraktogramm ergibt sich dadurch ein Williamson-Hall-Plot wie in den Grundlagen (Kapitel 3.2) beschrieben. Abbildung 18 zeigt einen solchen Williamson-Hall-Plot. Es zeigt sich deutlich, dass die maximale bzw. die minimale Verspannung im System entlang der c-Achse (00l) bzw. in der a/b-Ebene (hk0) vorliegt.

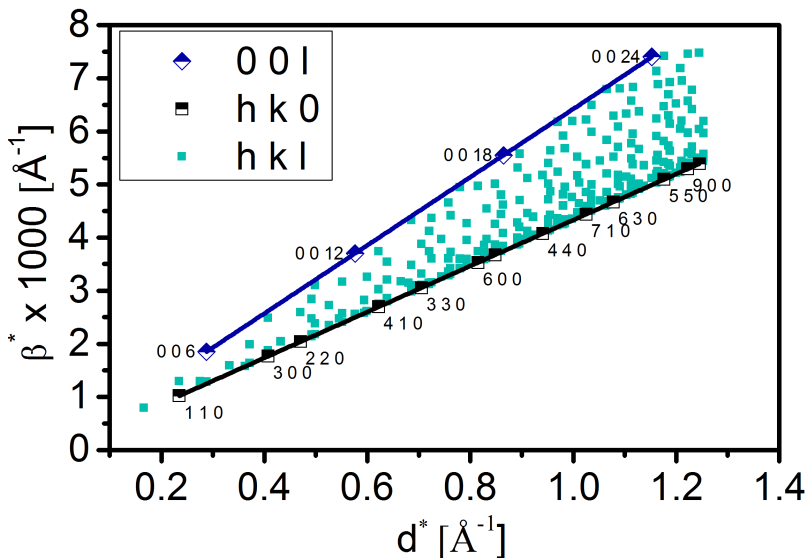


Abbildung 18: Williamson-Hall-Plot basierend auf Daten aus der Neutronenbeugung.

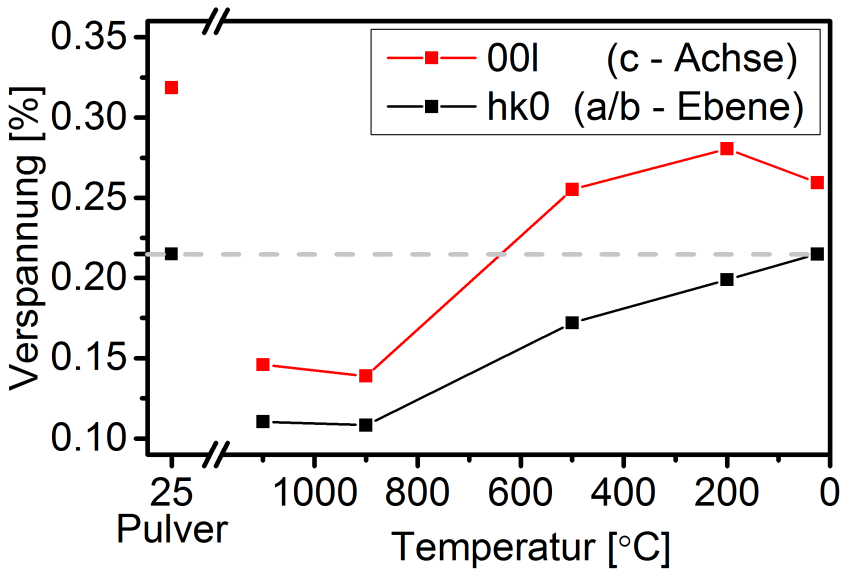


Abbildung 19: Verspannung verschiedener kristallographischer Richtungen während des Abkühlprozesses. Die durchgezogenen Linien dienen lediglich der besseren Visualisierung, die gestrichelte Linie zeigt die zu Beginn vorliegende Spannung in der a/b-Ebene.

Um den Abkühlprozess nach dem Sintern abzubilden wurden Diffraktogramme ausgehend von einem gepressten Grünkörper aufgenommen. Dieser wurde auf eine Sintertemperatur von 1100 °C gebracht. Da die Aufnahmezeit für ein Diffraktogramm bis zu 4 Stunden dauert, wurde die Aufnahme erst nach einer Sinterdauer von 1 Stunde gestartet. Dadurch ließ sich sicherstellen, dass sowohl die Verdichtung als auch ein signifikanter Teil des Kornwachstums bereits abgeschlossen sind und die Messdaten dadurch möglichst wenig verfälscht werden. Für die Effekte, die bei diesem Versuch beobachtet werden sollen, ist eine möglichst große Korngröße zudem sehr vorteilhaft.

Anschließend wurde die Probe schrittweise abgekühlt, wobei bei 900 °C, 500 °C, 200 °C sowie bei Raumtemperatur weitere Diffraktogramme aufge-

nommen wurden. In Abbildung 19 sind die mittleren Verspannungen entlang der c -Achse sowie in der a/b -Ebene während des Abkühlprozesses aufgetragen.

Dabei zeigt sich, dass bereits im Grünkörper starke Verspannungen vorhanden sind. Vor allem entlang der c -Achse ist die Verspannung deutlich ausgeprägt. Diese Verspannung lässt sich dadurch erklären, dass die Ausbildung der Kristallstruktur bei 900 °C während der Kalzinierung stattfindet. Dabei entsteht zunächst eine spannungsfreie Kristallstruktur. Durch den Abkühlprozess kommt es in Folge der Anisotropie der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zum Aufbau von Gitterverspannungen der einzelnen Kristallite. Während der Kalzinierung ist anzunehmen, dass die Größe der Kristallite noch unterhalb der kritischen Größe für Rissbildung liegt. Dadurch kommt es zu keinem Spannungsabbau durch Rissbildung und die Gitterspannungen bleiben auch bei Raumtemperatur bestehen.

Durch Aufheizen auf 1100 °C reduzieren sich sämtliche Verspannungen im Material erheblich. Der Abstand zur Herstellungstemperatur von 900 °C , bei dem das Material spannungsfrees vorliegt, ist relativ gering, dadurch sind auch die durch thermische Dehnung entstehenden Spannungen entsprechend gering. Zusätzlich ist durch die hohe Temperatur der Materialtransport vermutlich schnell genug damit Spannungen dadurch abgebaut werden können. Während des Abkühlvorgangs von 1100 °C auf 900 °C erreichen die Verspannungen ein Minimum, da hier exakt die Herstellungstemperatur und somit auch der spannungsärmste Zustand erreicht wird.

Bei weiterem Abkühlen kommt es dann zu einem starken Anstieg der Gitterverspannung. Die Verspannung in der a/b -Achse steigt stetig und linear an und erreicht ihren Maximalwert bei Raumtemperatur. Dieser Maximalwert entspricht zudem gleichzeitig dem Startwert im Pulver (gekennzeichnet durch die gestichelte Linie). Durch die Temperaturbehandlung kommt es somit zu keiner irreversiblen Änderung der Gitterverspannung in der a/b -Ebene.

Im Gegensatz dazu zeigen die Verspannungen in Richtung der c -Achse einen deutlich steileren Anstieg infolge der Abkühlung unterhalb 900 °C .

Dieses Verhalten passt zum deutlich höheren Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten entlang der c-Achse. Durch die stärkere thermische Dehnung kommt es zu höheren thermischen Spannungen und somit auch zu höheren Verspannungen des Gitters. Diese Verspannungen können nicht mehr durch Umlagerungen von Material ausgeglichen werden, da die Temperatur zu gering ist. Bei 200 °C zeigt sich ein Maximum der Verspannung gefolgt von einem entsprechenden Abfall bei Abkühlung auf Raumtemperatur. Dieser Abbau der Verspannungen könnte der Bildung von Rissen zugeschrieben werden, da die Korngröße infolge der langen Sinterzeit von mehreren Stunden über die kritische Korngröße gestiegen ist. Interessanterweise hat die Bildung von Rissen keinerlei Einfluss auf die Verspannung der a/b-Ebene.

Fraglich ist allerdings, ob der gemessene maximale Wert der Verspannung entlang der c-Achse auch dem tatsächlichen maximalen Wert entspricht. Für eine solche Aussage sind allerdings nicht genügend Datenpunkte vorhanden.

6.1.6 Ionische Leitfähigkeit von LATP

Der effektive Ionentransport und somit die Gesamtleitfähigkeit durch ein Material wird durch die beteiligten Teilschritte bestimmt, wie in Abbildung 20 gezeigt. Eine wichtige Komponente ist dabei die Leitfähigkeit des Kristallgitters selbst. Diese bestimmt die Ionenleitung im Inneren der einzelnen Körner und wird durch die Bulk-Leitfähigkeit beschrieben. Der Ionenübergang zwischen den Körnern ist die zweite wesentliche Komponente der Gesamtleitfähigkeit und wird durch die Korngrenzleitfähigkeit beschrieben. Geht man davon aus, dass die beiden Prozesse als in Reihe geschaltet betrachtet werden können, ist der langsamere der beiden Prozesse limitierend für den effektiven Ionentransport. Diese Annahme ist jedoch nur für den Fall korrekt, dass die ionische Leitfähigkeit in der Korngrenze deutlich gering ist als die Leitfähigkeit des Kristallgitters innerhalb des Kornes. Geht man hiervon aus, setzt sich die Gesamtleitfähigkeit nach der Formel $\frac{1}{\sigma_{gesamt}} = \frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2}$ zusammen.

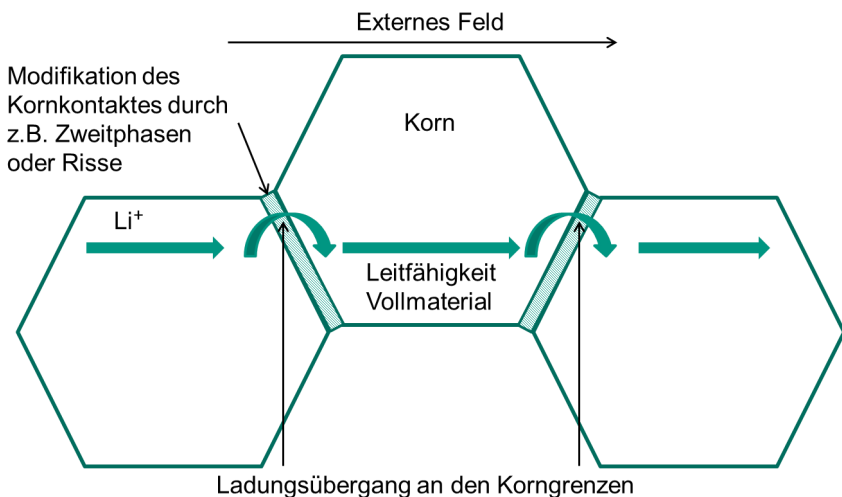


Abbildung 20: Skizze des Ladungsträgertransports im Polykristall.

Um die Effekte von Modifikationen des Systems eindeutig zuordnen zu können, müssen die ablaufenden Prozesse getrennt betrachtet werden. Die Separierung der Prozesse ist anhand ihrer Relaxationszeit τ möglich. Dabei ist τ über $\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f_{max}}$ mit der Resonanzfrequenz f_{max} verknüpft. Resonanzfrequenzen lassen sich mittels frequenzabhängiger Spektroskopie, wie es auch bei der Impedanzspektroskopie der Fall ist, ermitteln. In die Resonanzfrequenz gehen über $f_{max} = \frac{1}{RC}$ sowohl der Widerstand als auch die Kapazität eines Prozesses ein, so dass eine Änderung dieser Werte auch eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zur Folge hat. Dieser Effekt kann genutzt werden, um sich überlagernde Prozesse mit ähnlichen Relaxationszeiten zu trennen. Eine Widerstandsänderung kann auf verschiedene Arten herbeigeführt werden, wie z.B. durch Temperaturänderung, chemische Zusammensetzung oder Prozessführung bei der Herstellung.

Eine hilfreiche Darstellung für die Lokalisierung der Resonanzfrequenzen ist die Z''-M'' Darstellung wie sie auch in Kapitel 3.3 beschrieben wird. Abbildung 21 zeigt die Z''-M'' Darstellung einer LAMP Probe. Hier wird deutlich, dass zwei Prozesse in der gemessenen LAMP Probe vorliegen und auf sehr unterschiedliche Weisen zur Impedanz beitragen.

Einer der beiden Prozesse (primärer Prozess) tritt üblicherweise im Frequenzbereich von 10 kHz – 100 kHz bei tiefen Temperaturen (-30 °C) bis zu 1 MHz bei hohen Temperaturen (100 °C) auf und zeigt vor allem einen hohen Widerstand sowie eine relativ hohe Kapazität, so dass in der Z'' – M'' Auftragung ein deutlicher Peak bei Z'' zu sehen ist und ein geringer Peak bei M''. Dieser Prozess dominiert sämtliche impedanzspektroskopischen Messungen. Auch der Halbkreis in der Nyquist-Darstellung ist fast komplett auf diesen Prozess zurückzuführen, ebenso das ausgeprägte Plateau in der Bode-Darstellung.

Der zweite Prozess (sekundärer Prozess) zeigt sich nur ansatzweise bei sehr hohen Frequenzen und wird vor allem durch einen deutlichen, aber nicht vollständigen Peak bei M'' sichtbar. Folglich wird der Prozess vor allem durch eine kleine Kapazität dominiert. Ein Beitrag zum Widerstand ist bei Raumtemperatur nicht erkennbar. Zudem überlappen die kapazitäts-

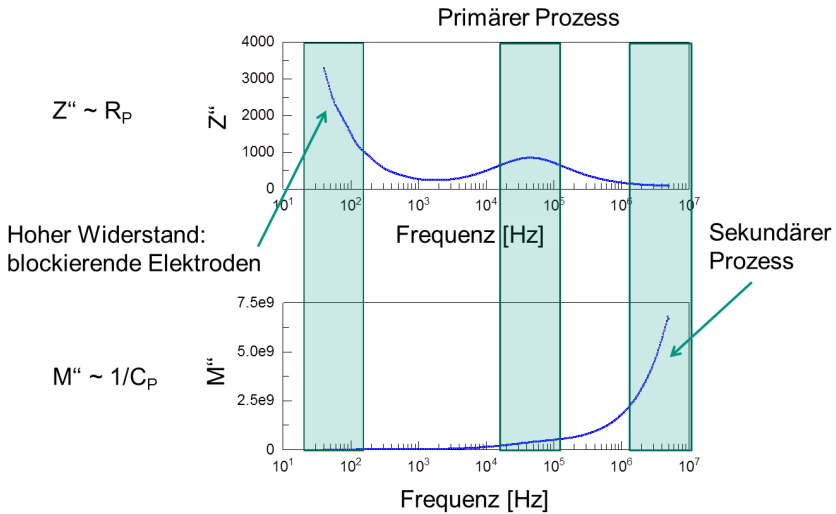


Abbildung 21: Identifizierung verschiedener Prozesse durch Z'' - M'' -Darstellung der Impedanzspektroskopie am Beispiel einer Messung an LATP bei -30°C .

bedingten M'' Peaks der beiden Prozesse bei Raumtemperatur teilweise. Entsprechend ist für den Prozess bei hohen Frequenzen (sekundärer Prozess) auch kein separater Halbkreis in der Nyquist-Darstellung sichtbar.

Somit werden die Leitfähigkeitsmessungen an LATP lediglich von einem der beiden sichtbaren Prozesse dominiert, der hier als primärer Prozess bezeichnet wird. Trotz eines eventuellen leichten Einflusses des sekundären Prozesses bei hohen Frequenzen ist der Fit eines einzelnen Halbkreises zur Auswertung des Widerstands gerechtfertigt. Ein weiterer Halbkreis ist bei Raumtemperatur nicht erkennbar.

Durch die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von Widerständen kommt es durch Temperaturänderung zu unterschiedlich starken Verschiebungen der Relaxationszeiten unterschiedlicher Prozesse. Dies erlaubt zum einem die Trennung von Prozessen, zum anderen wird, speziell durch die Messung bei tiefer Temperatur, auch erreicht, dass sich die Resonanz-

frequenzen aller Prozesse zu geringeren Frequenzen verschieben und somit auch schnell ablaufende Prozesse mit dem verfügbaren Messbereich charakterisiert werden können.

Daher wurden Impedanzmessungen in einer Temperaturkammer durchgeführt, die mittels flüssigen Stickstoffs auf bis zu -175 °C heruntergekühlt werden kann. Tatsächlich wurden an den verwendeten Proben nur Messungen bis ca. -80 °C durchgeführt, da bei geringeren Temperaturen keine Ionenbewegung mehr messbar war.

Mit abnehmender Temperatur zeigt sich eine deutliche Erhöhung des Widerstands und damit eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zu geringeren Frequenzen. Dies ist besonders gut sichtbar in der $Z'' - M''$ Darstellung (Abbildung 22). Dies führt auch dazu, dass der Prozess bei hohen Frequenzen, der bisher nur teilweise gemessen werden konnte, bei einer Temperatur von -70 °C vollständig messbar wird. Dementsprechend wird in der Nyquist-Darstellung ein separater Halbkreis sichtbar (Abbildung 23).

Die Trennung der beiden Prozesse bei tiefen Temperaturen erlaubt zudem eine getrennte Auswertung der Leitfähigkeiten, was bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur nicht mehr möglich ist. Abbildung 24 zeigt die ermittelten Leitfähigkeiten für beide Prozesse, wobei die Leitfähigkeitswerte des sekundären Prozesses bei 28 °C nicht sehr aussagekräftig sind, da hier bereits davon ausgegangen werden muss, dass die beiden Prozesse nicht mehr getrennt ausgewertet werden können. Dabei zeigt sich, dass beide Prozesse thermisch aktiviert werden und die thermische Abhängigkeit in beiden Fällen mit einer Arrhenius-Funktion beschrieben werden kann. Die Aktivierungsenergie unterscheidet sich jedoch für die beiden Prozesse: der primäre Prozess weist eine deutlich höhere Temperaturabhängigkeit auf als der sekundäre Prozess.

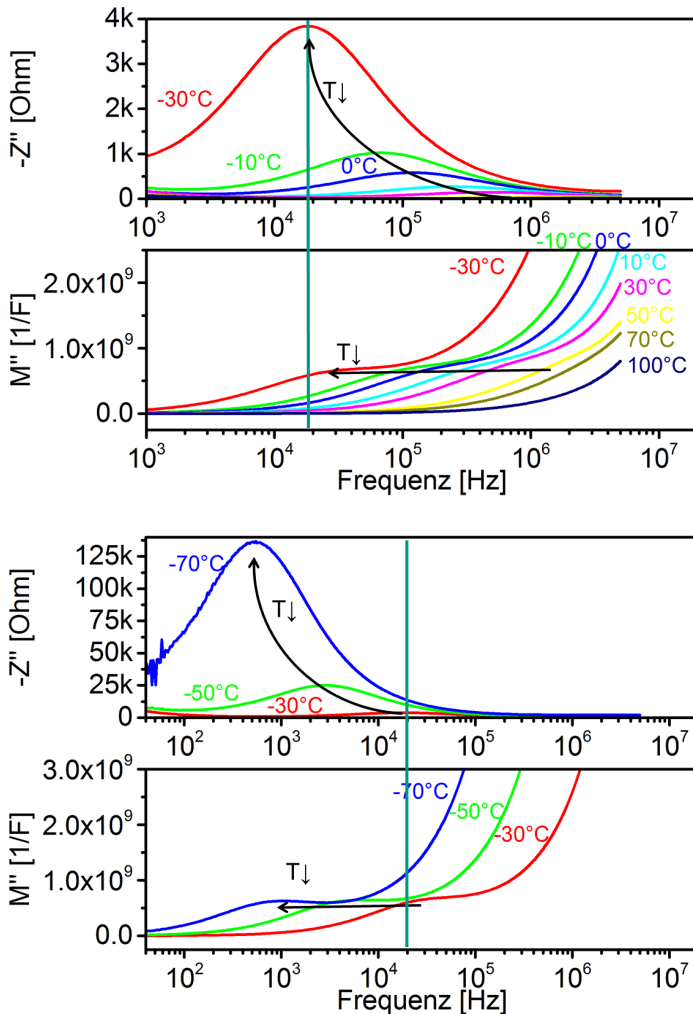


Abbildung 22: Die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Prozesse zeigt sich in der Z'' - M'' Darstellung besonders deutlich. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die Temperaturen von 100°C bis -30°C (oben) und die Temperaturen von -30°C bis -70°C (unten) in separaten Diagrammen dargestellt. Zur besseren Orientierung ist der Peak des primären Prozesses bei -30°C jeweils mit einem Strich gekennzeichnet. Die Pfeile verdeutlichen die Peakverschiebung mit abnehmender Temperatur.

Bei höheren Temperaturen bis 150 °C überlappen die Resonanzfrequenzen der beiden Prozesse zunehmend. Zusätzlich verschieben sich die Resonanzfrequenzen auch zu höheren Frequenzen bis schließlich der primäre Prozess aus dem messtechnisch verfügbaren Frequenzbereich heraus wandert, so dass in der Nyquist-Darstellung kein vollständiger Halbkreis mehr sichtbar ist.

Um nun dem die Leitfähigkeit dominierenden Prozess einen physikalischen Prozess zuordnen zu können, wurden zwei Proben bei gleicher Temperatur für unterschiedliche Zeit im Ofen gesintert und mittels Tieftemperatur-Impedanzspektroskopie untersucht. Durch die unterschiedliche Haltezeit kommt es zu einer wesentlichen Änderung der Mikrostruktur, wie die REM-Aufnahmen in Abbildung 25 zeigen.

Die Mikrostruktur der Probe nach 10 min Sinterzeit ist homogen und feinkörnig. Die Korngröße liegt unter 1 μm . Poren sind vorhanden, mit einer Größe kleiner 1 μm und gleichmäßig verteilt ohne eine offensichtliche Zusammenlagerung oder Perkolation auszubilden.

Nach 1 Stunde Sinterzeit ist ein deutlich inhomogeneres Gefüge entstanden. Neben feinkörnigen Bereichen mit Korngrößen kleiner 1 μm sind etliche facettierte Körner mit wesentlich größerem Durchmesser im Bereich von ca. 5 μm vorhanden. Insbesondere bei diesen Körnern scheint die Anhaftung an das umgebende Gefüge relativ gering zu sein, es sind etliche Stellen sichtbar, an denen es zum Kontaktverlust gekommen ist (markiert durch Pfeile).

Des Weiteren finden sich deutlich größere Poren bzw. Zusammenlagerungen von Poren. Eventuell kann es sich dabei auch um Ausbrüche handeln als Folge des beobachteten Kontaktverlustes.

Die gemessenen Daten zum Einfluss von Sinterzeit sind in Abbildung 26 als Bode-Plot dargestellt und in Tabelle 1 zusammengefasst. Durch die Messungen bei 20 °C und -70 °C können sowohl Primärprozess, als auch Sekundärprozess gut aufgelöst werden.

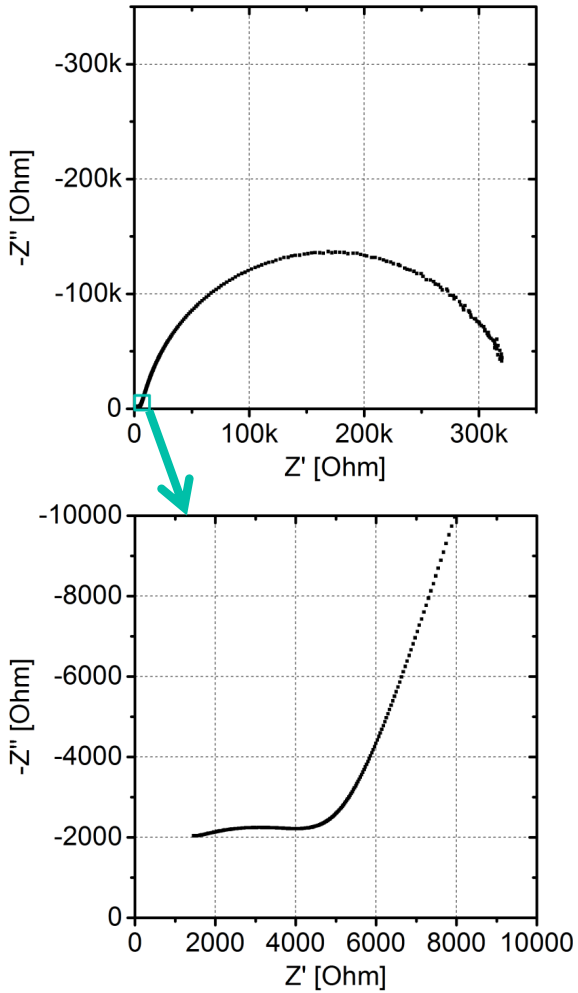


Abbildung 23: Nyquist-Darstellung einer Impedanzmessung bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der grün markierte Bereich bei hohen Frequenzen im oberen Teilbild wurde zur besseren Erkennbarkeit unten vergrößert dargestellt.

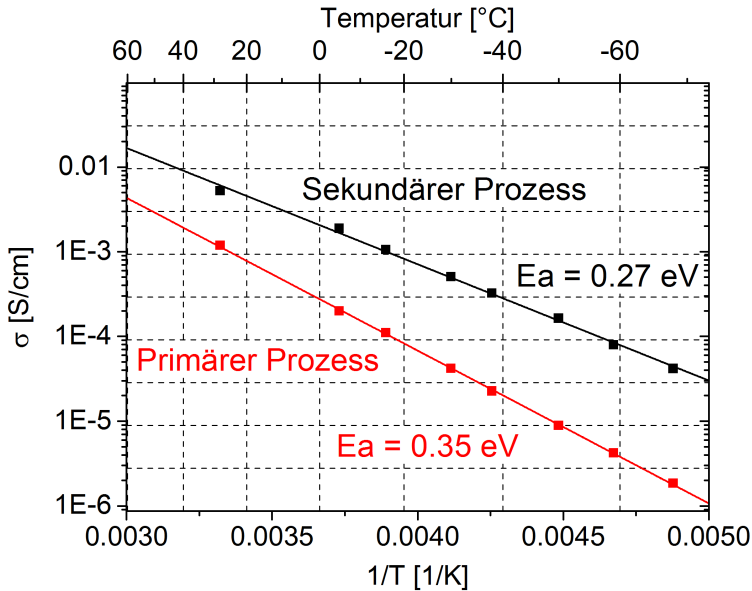


Abbildung 24: Getrennte Auswertung von Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie der beiden Prozesse.

Durch die längere Sinterzeit wird der Widerstand um ein vielfaches größer und entsprechend sinkt die Leitfähigkeit. Bei Raumtemperatur reduziert sich diese um fast eine Größenordnung von 3×10^{-4} S/cm auf 5×10^{-5} S/cm. Die Werte können in Abbildung 26 direkt den Plateaus, die als „Primärer Prozess“ gekennzeichnet sind, entnommen werden.

Die Proben mit unterschiedlicher Sinterzeit zeigen passend dazu deutliche Unterschiede im Primärprozess, wie in Abbildung 27 dargestellt. Der Maximalwert von Z'' steigt deutlich an, was nach Formel 6 direkt auf eine Erhöhung des realen Widerstands zurückgeführt werden kann. Die Resonanzfrequenz f_{\max} verschiebt sich mit längerer Sinterdauer deutlich zu kleineren Frequenzen.

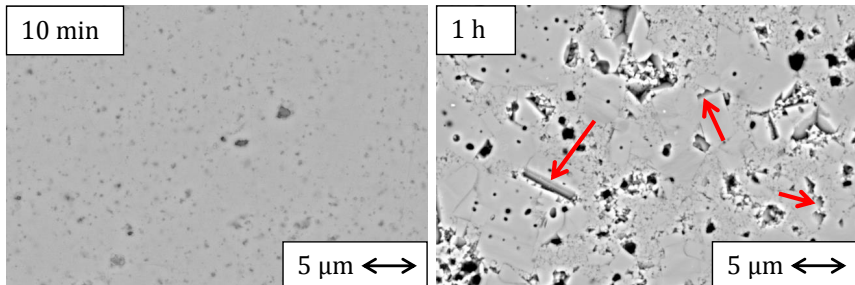


Abbildung 25: REM Aufnahmen zur Auswirkung der Sinterdauer auf die Mikrostruktur. Die Pfeile markieren Stellen, an denen Körner den Kontakt zum umgebenden Gefüge verloren haben.

Aus den Informationen zu Leitfähigkeit und Resonanzfrequenz lässt sich mit Hilfe von Formel 8 und Formel 9 sowie dem Zusammenhang $\omega R_p C = 1$ der Wert für ϵ_r errechnen. ϵ_r vergrößert sich mit längerer Sinterzeit von 1540 auf 2972.

Ein Einfluss der Sinterzeit auf den Sekundärprozess ist dagegen weder in Abbildung 26, noch in Abbildung 27 erkennbar. Daraus lässt sich ableiten, dass der Primärprozess durch mikrostrukturelle Effekte beeinflusst wird und somit der Korngrenzleitfähigkeit zuzuordnen ist. Der Sekundärprozess kann daher der Bulk-Leitfähigkeit zugeschrieben werden.

Um diesen Effekt genauer zu untersuchen wurden Proben mit unterschiedlicher Korngröße hergestellt indem gemahlenes Ausgangspulver mit einer

Tabelle 1: Materialkennwerte bei 20 °C für den Primärprozess in Abhängigkeit von der Sinterdauer

	10 min	1h
f_{\max} [Hz]	3.5×10^5	3×10^4
ω_{\max} [Hz]	2.2×10^6	1.9×10^5
σ [S/cm]	3×10^{-4}	5×10^{-5}
ϵ_r [-]	1540	2972

mittleren Partikelgröße von etwa 100 nm bei verschiedenen Temperaturen (1000 °C, 1050 °C und 1100 °C) und verschiedenen Haltezeiten gesintert wurde. Die geringste Haltezeit beträgt dabei 10 min, die längste 8 Stunden.

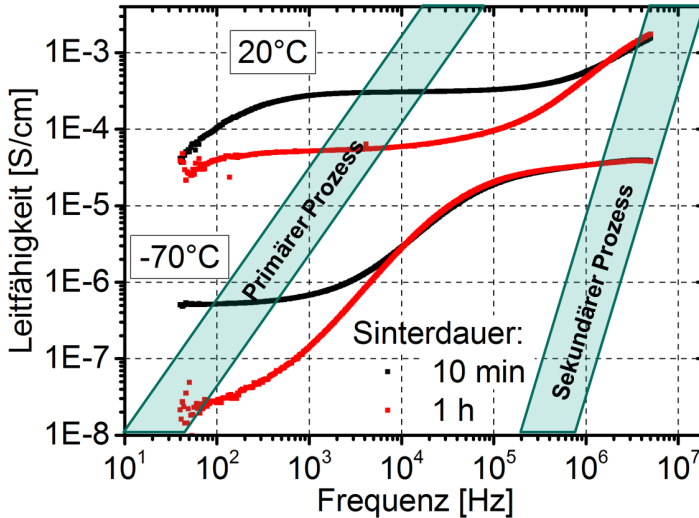


Abbildung 26: Bode-Plot zum Einfluss der Sinterzeit auf die Leitfähigkeit.

Bei Temperaturen von 1050 °C und 1100 °C sind die Proben bereits nach 10 Minuten Haltezeit dicht, so dass es bei längeren Haltezeiten nur noch zu Kornwachstum kommt. Daher korreliert die Korngröße direkt mit der Haltezeit. Dabei zeigt sich, dass mit längerer Haltezeit die Leitfähigkeit abnimmt (Abbildung 28). Bei 1100 °C sinkt die Leitfähigkeit dabei wesentlich schneller und deutlicher als bei 1050 °C. Selbst bei 1000 °C kommt es zu einem Abfall der Leitfähigkeit, obwohl die Probe nach 10 Minuten erst bei 85 % der theoretischen Dichte ist und mit längerer Haltezeit bis 90 % weiter verdichtet.

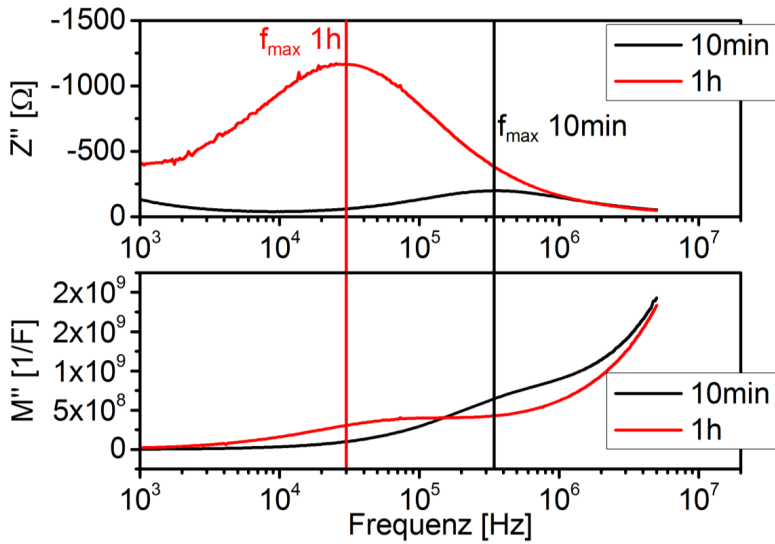


Abbildung 27: Einfluss der Sinterzeit auf Z'' und M'' , gemessen bei 20 °C. Die Resonanzfrequenz des primären Prozesses der Proben ist jeweils mit einem Strich markiert.

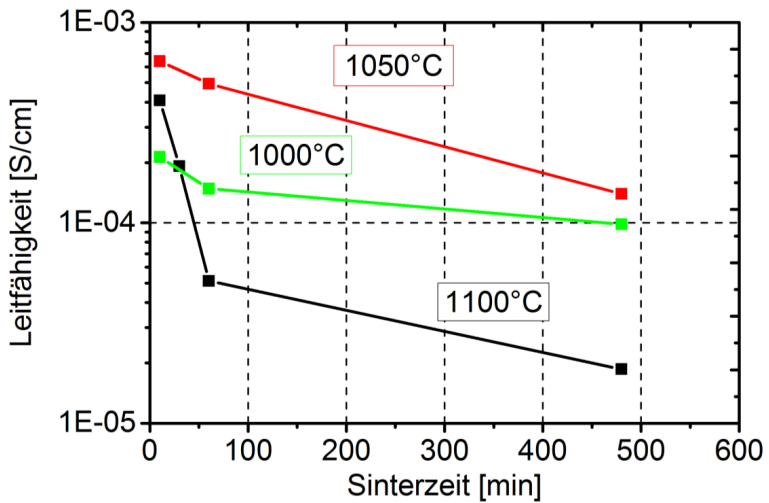


Abbildung 28: Änderung der Leitfähigkeit mit der Sinterdauer.

6.1.7 Mikrostrukturelle Charakterisierung von L ATP

Die REM-Bilder von L ATP Proben mit unterschiedlicher Sinterdauer bei zwei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 29 (1050 °C) und Abbildung 30 (1100 °C) dargestellt. Bereits nach 10 Minuten ist in beiden Fällen die Korngröße nahe der theoretisch vorhergesagten kritischen Korngröße (vgl. Kapitel 6.1.4). Mit längerer Haltezeit kommt es verstärkt zur Entstehung von Rissen im Gefüge, was gut mit den steigenden Spannungen durch ein Wachstum der Körner korreliert. Insbesondere bei 1100 °C (Abbildung 30) kommt es zu abnormalem Kornwachstum, also zum massiven Wachstum einzelner Körnern. Diese Körner sind ausnahmslos mit mehreren parallel verlaufenden Rissen in ihrem Inneren versehen, was auf hohe Spannungen hindeutet, die abgebaut wurden.

Dass es sich dabei tatsächlich um einzelne Körner handelt, die gerissen sind, lässt sich mittels EBSD zeigen. Abbildung 31 zeigt, dass die kristallographische Orientierung auf beiden Seiten der Risse identisch ist und es sich somit um ein einzelnes Korn handelt. Dabei zeigt sich des Weiteren, dass es bei vielen großen Körnern zu einer Orientierungsänderung kommt, die nicht mit der Rissbildung korreliert. Die Orientierungsänderung besteht stets aus einer Drehung des Kristalls um die c-Achse um exakt 60°.

Um zu überprüfen, ob Zweitphasen einen relevanten Einfluss auf die Leitfähigkeit von L ATP haben, wurde die Mikrostruktur ebenfalls mittels EDX auf Art und Menge von Ausscheidungen untersucht. Sowohl TiO₂ als auch AlPO₄ können mittels EDX einwandfrei lokalisiert werden und liegen als feine, kugelförmige Ausscheidungen vor, zum Teil an Korngrenzen und Tripelpunkten, zum Teil liegen sie im Korninneren vor, siehe Abbildung 32. Eine Benetzung von Korngrenzen kann im REM nicht beobachtet werden, kann aber auch nicht ausgeschlossen werden. Für LiTiOPO₄ sowohl in der Tief- als auch in der Hochtemperaturmodifikation ist keine Lokalisierung über EDX möglich, da diese Verbindung stöchiometrisch sehr ähnlich zur Hauptphase (L ATP) ist und somit kein ausreichender Kontrast vorhanden ist, um diese Phasen zu identifizieren. Kapitel 6.2 behandelt ausführlich die LiTiOPO₄-Phase und ihren Einfluss auf das Gesamtsystem.

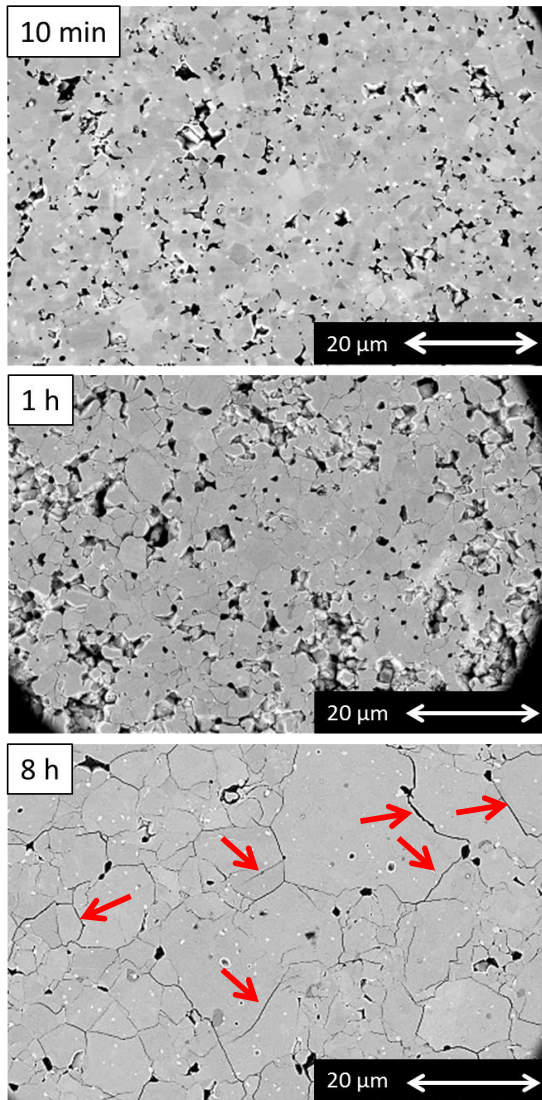


Abbildung 29: REM Aufnahmen zur Charakterisierung der Mikrostrukturentwicklung von bei 1050 °C gesintertem LATP nach unterschiedlichen Haltezeiten. Einige Risse sind zur Verdeutlichung mit Pfeilen markiert.

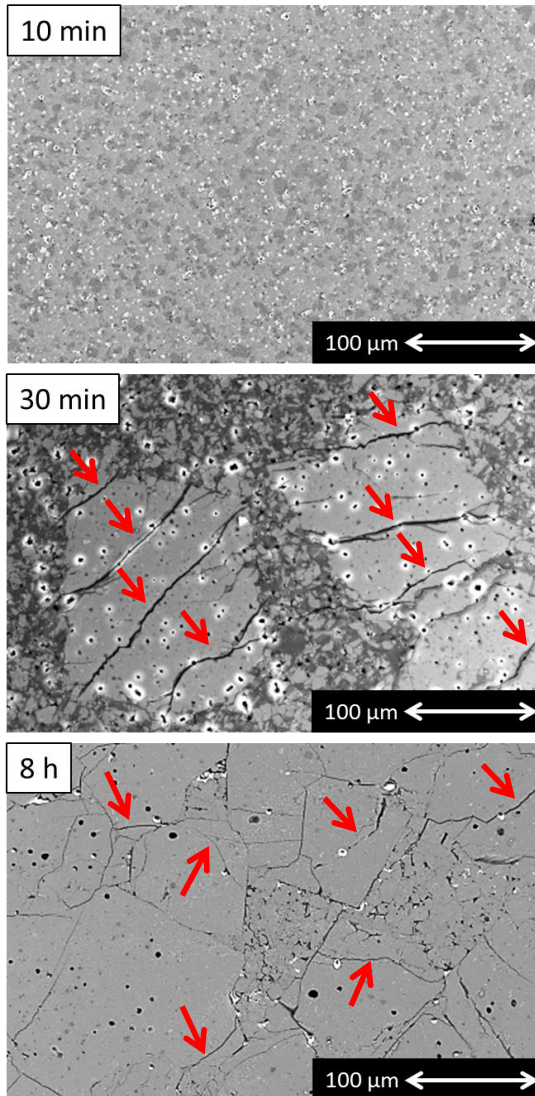


Abbildung 30: REM Bilder zur mikrostrukturellen Änderung von LTP nach unterschiedlicher Sinterdauer bei 1100 °C. Einige Risse sind zur Verdeutlichung mit Pfeilen markiert.

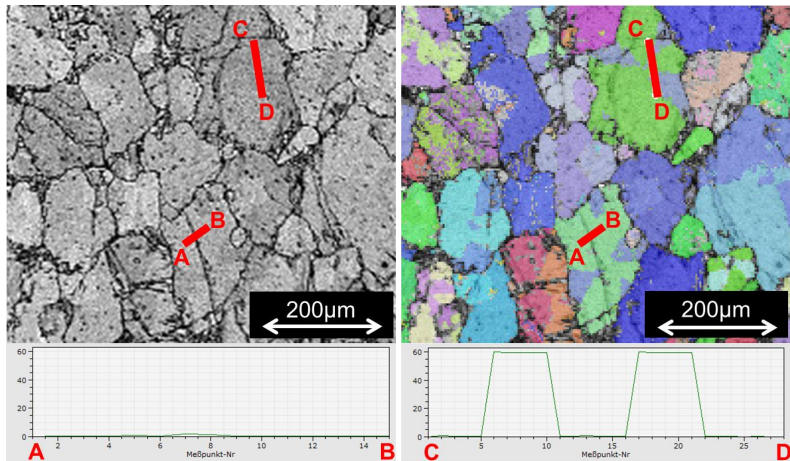


Abbildung 31: EBSD Untersuchungen. *Bild links:* EBSD Qualitätsmap. Diese Aufnahme ist vergleichbar mit der Aufnahme durch einen konventionellen SE-Detektor. *Bild rechts:* Überlagerung der Qualitätsmap mit der Orientierungsmessung bzgl. der kristallographischen a-Achse. *Unten:* Orientierungsprofile an verschiedenen, repräsentativen Stellen. Auf der y-Achse der Scans ist der Orientierungsunterschied im Vergleich zum ersten gemessenen Punkt in Grad aufgetragen. Zwischen den Punkten A und B befindet sich ein Riss. Zwischen den Punkten C und D ist eine Änderung der Orientierung innerhalb eines Korn zu erkennen.

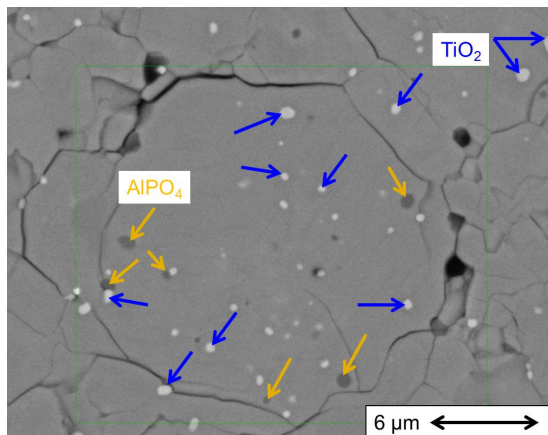


Abbildung 32: EDX von LATP mit Lokalisierung von AlPO_4 (dunkle Bereiche, mit gelben Pfeilen markiert) und TiO_2 (helle Bereiche, mit blauen Pfeilen markiert).

6.1.8 Elektrochemische Stabilität von L ATP

Ein bekanntes Problem von NZP-Materialien, die auf Titan basieren, ist die mangelnde Stabilität gegenüber metallischem Lithium. Entsprechend wird mit der Substitution von Titan durch andere Elemente mit höherer elektrochemischer Stabilität auf eine Verbesserung dieser Anfälligkeit gegenüber Korrosion abgezielt. Um die Auswirkung einer solchen Substitution quantifizieren zu können, ist eine bloße Kontaktierung von Probenmaterial mit Lithium nicht zielführend, da es hier lediglich zu lokalen Redoxreaktionen kommt, ohne dass ein externer Stromfluss messbar ist. Daher wurden die zu untersuchenden Materialien in Kombination mit Kohlenstoff und organischem Binder zu Folien gegossen und in einem konventionellen Halbzellen-aufbau mit flüssigem Elektrolyt gegen metallisches Lithium zyklisiert.

Das Ergebnis zur zyklischen Voltammetrie, Abbildung 33, zeigt bei L ATP den Redox-Prozess von Titan in Form zweier deutlicher, punktsymmetrischer Peaks bei ca. 3.1 V während des Ladungsvorgangs sowie bei 2 V während

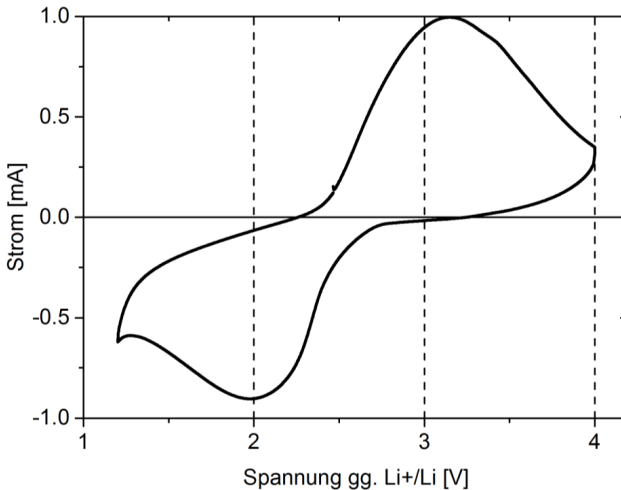


Abbildung 33: Zyklische Voltammetrie von L ATP. Gezeigt ist der zweite Zyklus der zyklischen Voltammetrie.

des Entladungsvorgangs. Der Startpunkt beider Peaks liegt mit 2.5 V beim identischen Wert, was auf den Ablauf des identischen Prozesses schließen lässt. Beide Peaks umschließen etwa die gleiche Fläche, was charakteristisch für einen reversiblen Prozess ist.

Während des Entladevorgangs wird Lithium in die LATP-Struktur eingebaut in Kombination mit der Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} gemäß der Formel $Li^0 + Ti^{4+} \rightleftharpoons Li^+ + Ti^{3+}$. Dieses Lithium wird während der Lade- und Entladevorgänge komplett eingebaut und das Titan entsprechend wieder oxidiert. Darüber hinaus ist kein weiterer Ausbau von Lithium möglich. Aus den Lade- und Entladekurven, siehe Abbildung 34, lässt sich über das coulombsche Gesetz $Q = n z F$ berechnen, dass sich bis zu 0.9 mol Lithium in 1 mol LATP einbauen lassen. Dieser Einbau resultiert in der Zusammensetzung $Li_{2.2}Al_{0.3}Ti^{3+}_{0.9}Ti^{4+}_{0.8}(PO_4)_3$. Die Tatsache, dass nicht alles Ti^{4+} in reduzierter Form vorliegt, lässt sich dadurch erklären, dass in der Regel nicht alles Aktivmaterial einer Folie auch tatsächlich für die Reaktion zur Verfügung steht, z.B. durch mangelnde elektrische Kontaktierung an den Stromableiter.

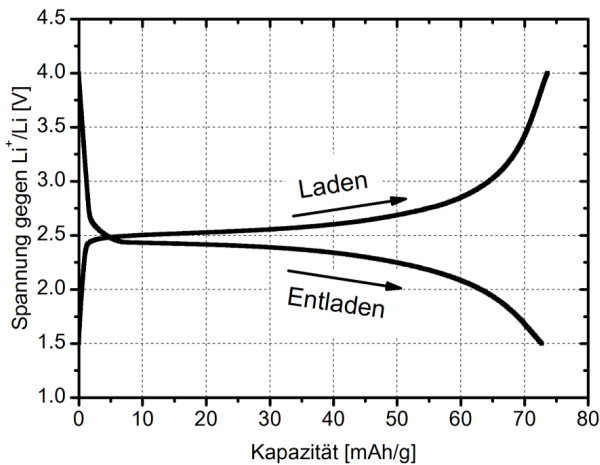


Abbildung 34: Lade und Entladekurve einer Halbzelle mit LATP als Kathodenmaterial. Die spezifische Kapazität ist auf die Masse an Aktivmaterial bezogen. Lade- und Entladerate für LATP beträgt 1C.

6.2 Modifikation von LAMP durch Zugabe von LiTiOPO_4

Wie in Kapitel 6.1.1 bereits angedeutet, kann es bei der Herstellung von LAMP zur Bildung von Zweitphasen kommen. Eine der häufiger auftretenden Zweitphasen ist LiTiOPO_4 , weshalb deren Auswirkung auf LAMP näher untersucht wird. Einige der in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse sind im Rahmen einer betreuten Bachelorarbeit entstanden [113].

6.2.1 Charakterisierung von LiTiOPO_4

LiTiOPO_4 kann als Reinstoff über denselben Sol-Gel-Prozess synthetisiert werden, der auch für LAMP verwendet wird, lediglich die Stöchiometrie muss entsprechend geändert werden. Ein Diffraktogramm dieses Materials ist in Abbildung 35 gezeigt.

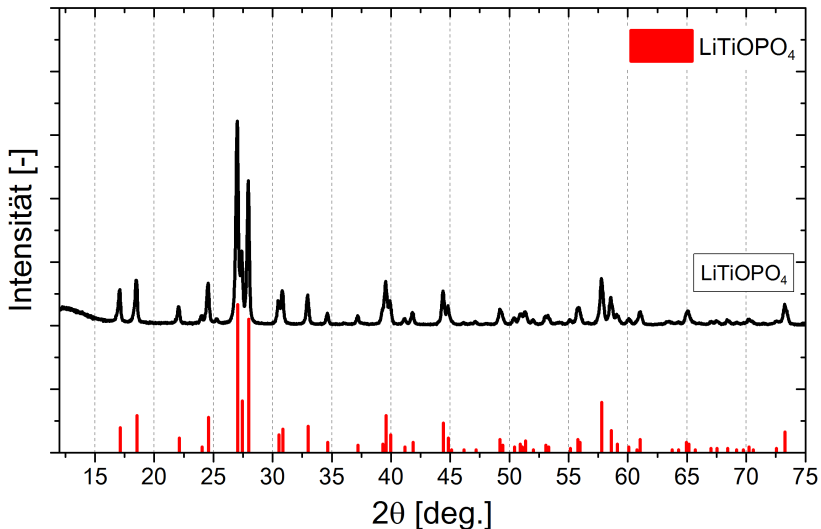


Abbildung 35: Röntgendiffraktogramm von purem LiTiOPO_4 . Die roten Referenzreflexe sind aus dem Eintrag 44-0083 der pdf-2 Datenbank entnommen.

Um das thermische Verhalten von LiTiOPO₄ zu charakterisieren, wurden Differenzialthermoanalysen (DTA) sowie Abschreckversuche an reinem LiTiOPO₄ durchgeführt. Dabei zeigt sich in der DTA deutlich ein irreversibler Prozess ab ca. 1050 °C, noch bevor es zum Aufschmelzen der Probe bei 1150 °C kommt, siehe Abbildung 36.

Die Röntgendaten zeigen, dass sich nach Durchlaufen dieses irreversiblen Prozesses die Hochtemperaturphase α -LiTiOPO₄ [87] gebildet hat, siehe Abbildung 37. Der Hauptreflex dieser Phase liegt bei etwa 27.5° und fällt somit mit dem Hauptreflex von TiO₂ zusammen.

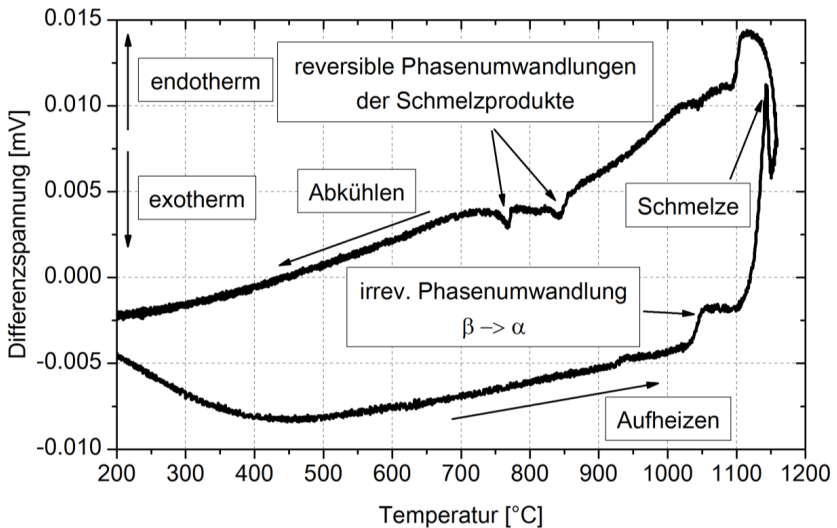


Abbildung 36: Erster Zyklus der DTA von LiTiOPO₄.

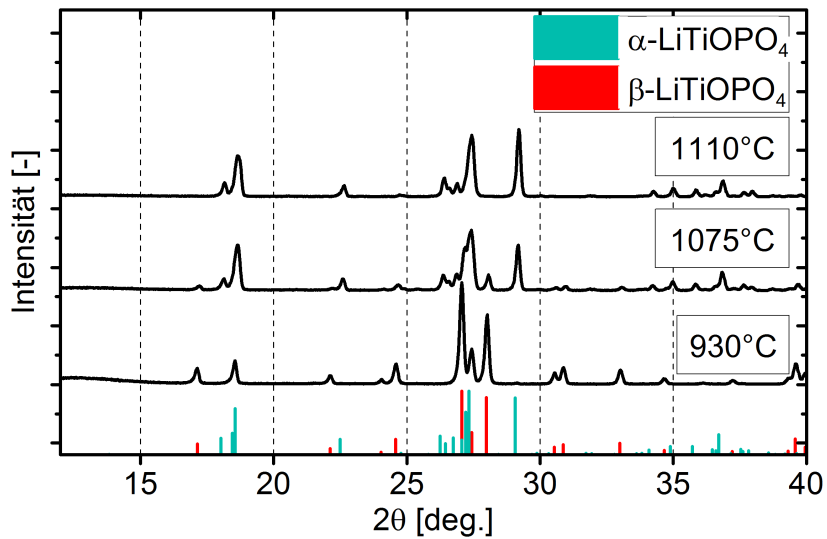


Abbildung 37: XRD-Analysen zur Untersuchung der Temperaturstabilität von LiTiOPO_4 .

6.2.2 Herstellung und Charakterisierung der Pulvermischung

Zur Untersuchung des Einflusses von LiTiOPO₄ auf LAMP wurden gezielt Mischungen der beiden Pulver mit variablem Anteil an LiTiOPO₄ hergestellt. Beide Reinstoffe wurden getrennt auf 100 nm bis 150 nm Partikelgröße gemahlen. Die Mischung der beiden Reinstoffe erfolgte trocken in einem Tumbler. Mittels Röntgendiffraktometrie kann gezeigt werden, dass beide Stoffe nebeneinander vorliegen und es durch den Mischprozess zu keiner Reaktion kommt, siehe Abbildung 38. Es wurden Mischungen von LAMP mit 5% und 10% LiTiOPO₄ hergestellt.

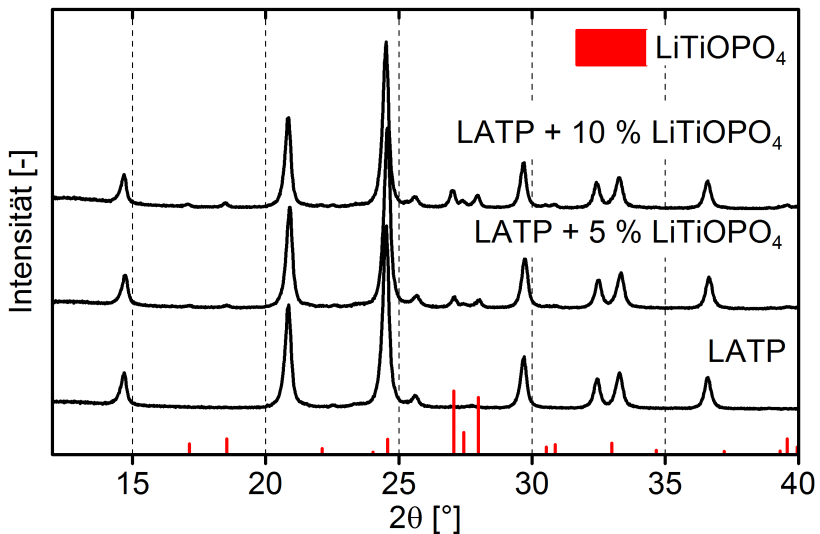


Abbildung 38: Röntgendiffraktogramme von Mischungen aus LAMP und LiTiOPO₄. Charakteristische Reflexlagen von LiTiOPO₄ sind in rot dargestellt.

6.2.3 Sinterverhalten der Pulvermischung

Abbildung 39 zeigt, dass ein LiTiOPO_4 Anteil von 5% nur zu einer geringfügigen Verringerung der Sintertemperatur führt, während sich die Sintertemperatur der Mischung mit 10% LiTiOPO_4 deutlich der Sintertemperatur des reinen LiTiOPO_4 annähert. Dadurch erhöht sich die Sintertemperatur um etwa 100 °C von 800 °C auf 900 °C.

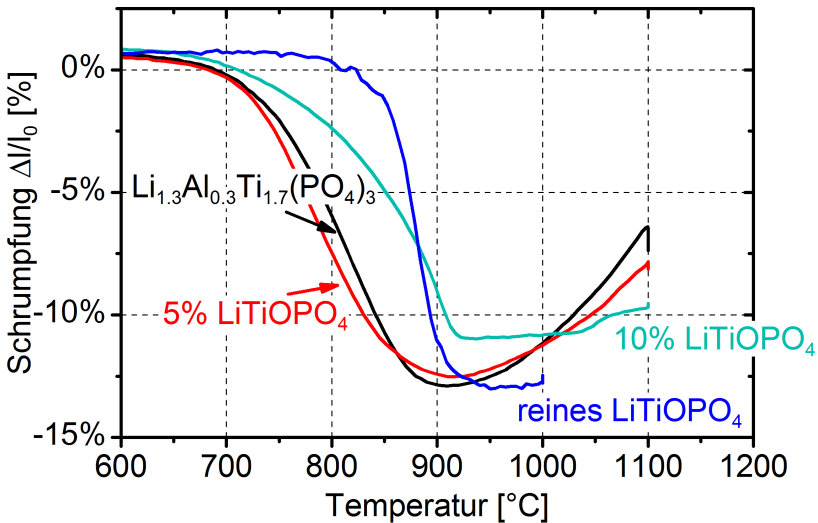


Abbildung 39: Sinterkurve von LATP als Reinphase sowie gemischt mit LiTiOPO_4 .

Auffällig ist zudem, dass sich reines LATP nach dem Sinterprozess mit steigender Temperatur nochmals stark ausdehnt, wesentlich stärker, als es bei regulärer thermischer Dehnung zu erwarten wäre. Außerdem gibt es zu dieser Dehnung keine entsprechende Kontraktion während des Abkühlens, wie es bei thermischen Dehnungen beobachtet wird. Durch die Zugabe von

LiTiOPO_4 wird dieses Verhalten wesentlich reduziert, gleichzeitig sinkt auch die maximal erreichbare Verdichtung. Der Grund für die starke Ausdehnung nach dem Sinterprozess ist noch nicht geklärt. Ein Zusammenhang mit der Mikrorissbildung als Folge der starken Anisotropie der thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist unwahrscheinlich, da die für die Risse verantwortlichen Spannungen erst während des Abkühlprozesses auftreten, wie durch Neutronenbeugung gezeigt wurde (vgl. Kapitel 6.1.5).

Wahrscheinlicher ist, dass die Ausdehnung durch eine Zweitphase wie z.B. AlPO_4 verursacht wird, welche mit LiTiOPO_4 reagieren kann. Dies würde die Reduzierung der Ausdehnung durch die Zugabe von LiTiOPO_4 erklären sowie die geringere erreichbare Enddichte, wie in den folgenden Kapiteln dargelegt wird. Da die Proben in den folgenden Versuchen allerdings nur bis zur maximalen Verdichtung gesintert werden und danach nicht weiter aufgeheizt werden, kann eine Beeinflussung der Materialeigenschaften durch das ungeklärte Ausdehnungsverhalten vermieden werden.

Der Vergleich mit Versuchen an vorherigen LAMP-Chargen bestätigt den starken Einfluss von Zweitphasen auf das Sinterverhalten. Anhand von Abbildung 10 sowie Abbildung 11 lässt sich zeigen, dass LiTiOPO_4 sogar zu einer deutlich stärkeren Erhöhung der Sintertemperatur führen kann als es in diesem Kapitel beobachtet wird. Der Unterschied liegt vermutlich in der Art der Einbringung von LiTiOPO_4 . Die Entstehung von LiTiOPO_4 im Sol-Gel-Prozess lässt eine deutlich feinere Verteilung vermuten als die trockene Vermischung der Reinstoffe im Tumbler, was zu einer Verstärkung des Effekts führen könnte. Das würde erklären, warum teilweise Sintertemperaturen von 1050 °C nötig sind, um eine ausreichende Verdichtung zu erreichen, wie z.B. in Kapitel 6.1.2.

6.2.4 Röntgenographische Charakterisierung der Phasenzusammensetzung

Die Röntgendiffraktogramme von gesinterten Proben der Pulvermischungen sind in Abbildung 40 a) gezeigt. Bei reinem L ATP ist nur ein Zweitphasenpeak sichtbar, der typischerweise AlPO_4 zugeordnet wird. Mit Zugabe von 5 Masse-% LiTiOPO_4 verringert sich der zu AlPO_4 gehörende Peak deutlich, und obwohl LiTiOPO_4 im Pulvergemisch röntgenographisch nachgewiesen werden konnte, ist in der gesinterten Probe nichts mehr davon zu sehen. Eine weitere Zugabe von LiTiOPO_4 führt zum vollständigen Verschwinden des AlPO_4 -Peaks und zum Auftreten von Peaks, die LiTiOPO_4 zugeordnet werden können.

Noch stärker ausgeprägt ist dieser Effekt, wenn die Sintertemperatur deutlich erhöht wird, wie in Abbildung 40 b) gezeigt. Bei sehr hoher Temperatur kommt es bei L ATP zu einer zusätzlichen Ausscheidung von AlPO_4 , wie auch in Abbildung 13 am Peak bei 21.5° schon erkennbar. Falls dagegen LiTiOPO_4 im System vorliegt, wie es bei der Mischung von L ATP mit 10 Masse-% der Fall ist, kommt es zur deutlichen Ausbildung von weiteren Zweitphasen. Vermutlich liegt hier eine Mischung aus LiTiOPO_4 und TiO_2 vor. Eine genaue Identifikation der Zweitphasen war allerdings nicht möglich; die Bildung von $\alpha\text{-LiTiOPO}_4$ kann jedoch ausgeschlossen werden. Für den Fall, dass 5 Masse-% LiTiOPO_4 beigemischt werden, ist auch bei hohen Temperaturen kein nennenswerter Anteil an Zweitphase vorhanden.

Es zeigt sich, dass bei gleichzeitigem Vorhandensein von LiTiOPO_4 und AlPO_4 beide Phasen im Verlauf des Sinterns miteinander reagieren und sich zu Gunsten von L ATP auflösen. Ist allerdings eine der beiden Phasen im Überschuss vorhanden, so bleibt diese auch nach dem Abkühlen bestehen.

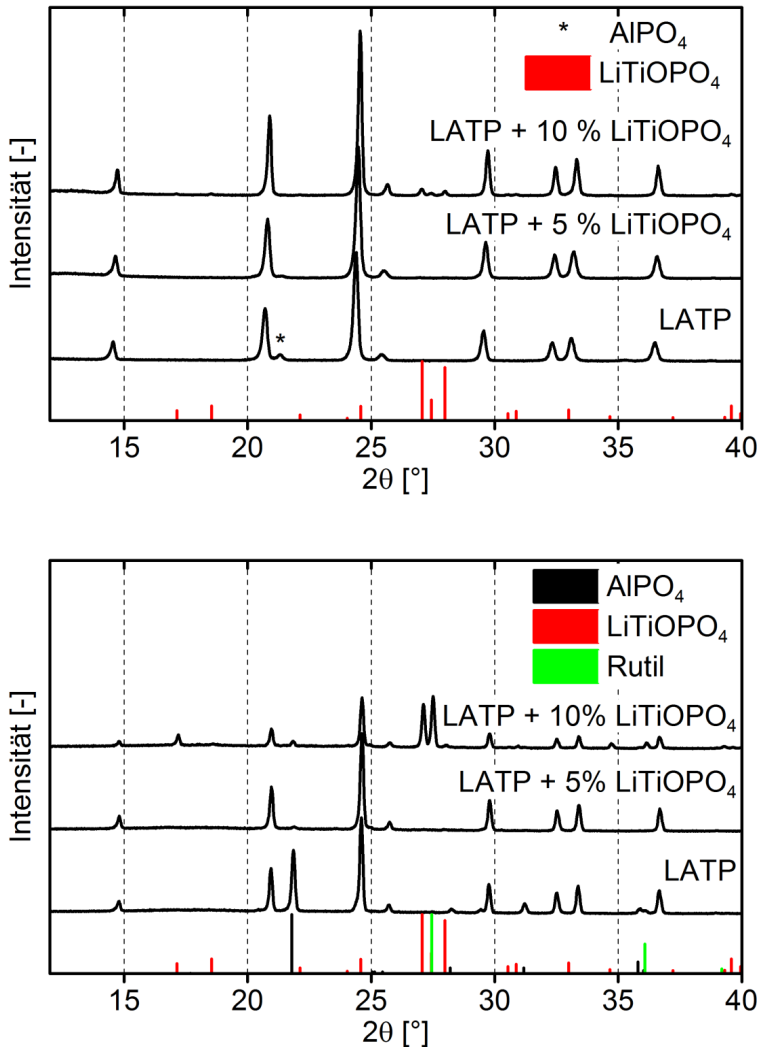


Abbildung 40: Interaktion der Zweitphasen AlPO_4 und LiTiOPO_4 in LATP. *Oben:* Gesinterte Proben bei 870 °C (LATP und LATP mit 5% LiTiOPO_4) und 900 °C (LATP mit 10% LiTiOPO_4) für 10 min. *Unten:* Proben nach einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C für 10 min.

6.2.5 Einfluss von LiTiOPO_4 auf die ionische Leitfähigkeit

Bis auf die NZP-Hauptphase, zeigen alle vorliegenden Phasen keine relevante Ionenleitfähigkeit und werden daher in der Literatur als nachteilig für die ionische Leitfähigkeit angesehen [43,46,48,50,55,58,67,88], da sie Leitfähigkeitspfade blockieren können. Ausschlaggebend für diesen Effekt ist jedoch die Verteilung dieser Ausscheidungen in der Mikrostruktur. Der Einfluss würde besonders hoch sein, wenn isolierende Phasen als benetzende Schicht entlang von Korngrenzen auftreten würden.

Tatsächlich werden an Proben, bei denen eine der Sekundärphasen im Überschuss vorliegt, geringere Leitfähigkeiten gemessen als an Proben in denen vor dem Sintern sowohl AlPO_4 als auch LiTiOPO_4 vorhanden sind.

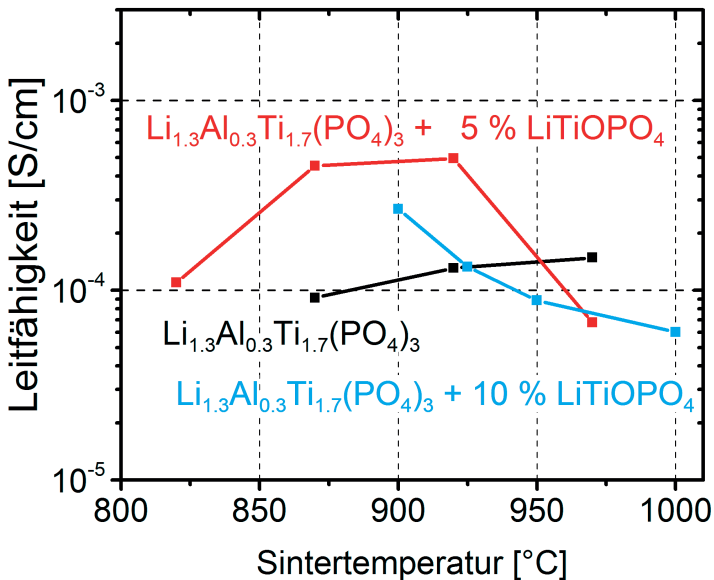


Abbildung 41: Leitfähigkeit von LATP mit unterschiedlichem LiTiOPO_4 Gehalt.

Die Daten hierzu sind in Abbildung 41 in Abhängigkeit der Sintertemperatur gezeigt. Bei der LAMP Probe mit 10 % LiTiOPO_4 zeigt sich ein kontinuierlicher Abwärtstrend der Leitfähigkeit mit zunehmender Sintertemperatur. Gleichzeitig ist eine minimale Sintertemperatur von 900 °C nötig, um eine ausreichende Verdichtung zu erreichen. Für reines LAMP steigt die Leitfähigkeit leicht mit zunehmender Sintertemperatur an, allerdings sind die absoluten Leitfähigkeitswerte in dieser Versuchsreihe relativ gering. Die geringe Leitfähigkeit dieser LAMP-Proben könnte auf den bereits beschriebenen AlPO_4 -Gehalt zurückzuführen sein. Durch die Kombination der Zweitphasen in der LAMP Probe mit 5% LiTiOPO_4 ergibt sich allerdings eine deutliche Steigerung der Leitfähigkeit, etwa um eine halbe Größenordnung.

6.2.6 Mikrostrukturelle Charakterisierung von Proben aus Mischungen von LAMP und LiTiOPO_4

Da die Mikrostruktur einen sehr hohen Einfluss auf die Leitfähigkeit hat, ist es notwendig den Einfluss von AlPO_4 und LiTiOPO_4 auf die Mikrostruktur zu analysieren, insbesondere im Hinblick auf die Ausbildung von Korngrenzen und Kornwachstum. Wichtig ist dabei auch die Lokalisierung der Zweitphasen in der Mikrostruktur des Materials. Dies erlaubt eventuell Rückschlüsse auf den Einfluss der Zweitphasen auf das Sinterverhalten von LAMP. Als Grundlage zu diesen Untersuchungen dienen Aufnahmen der Mikrostruktur von Proben aus LAMP, LAMP + 5% LiTiOPO_4 und LAMP + 10% LiTiOPO_4 , die bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden (Abbildung 42 - Abbildung 44). Die zugehörigen Leitfähigkeiten wurden bereits in Kapitel 6.2.5 dargestellt.

In der Literatur wird postuliert, dass AlPO_4 Ausscheidungen notwendig sind, um eine Verdichtung von LAMP zu erreichen. Gleichzeitig ist bekannt, dass AlPO_4 auch in anderen anorganischen Systemen als Binder eingesetzt wird [89].

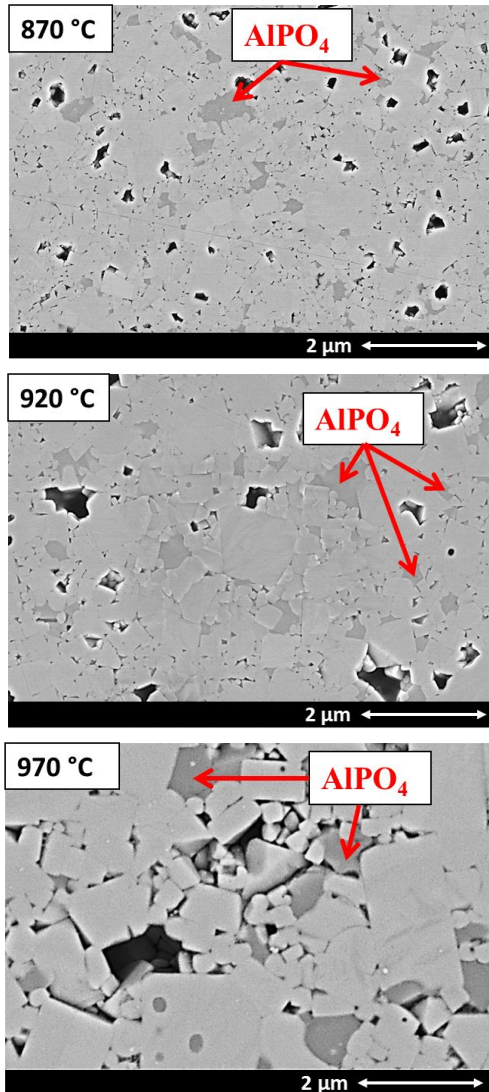


Abbildung 42: REM-Aufnahmen der LATP-Proben ohne LiTiPO₄ als Referenz zur Versuchsreihe LATP + x% LiTiPO₄. Alle Proben wurden für 10 min bei der angegebenen Temperatur gesintert. Einige AlPO₄-haltige Bereiche wurden exemplarisch markiert.

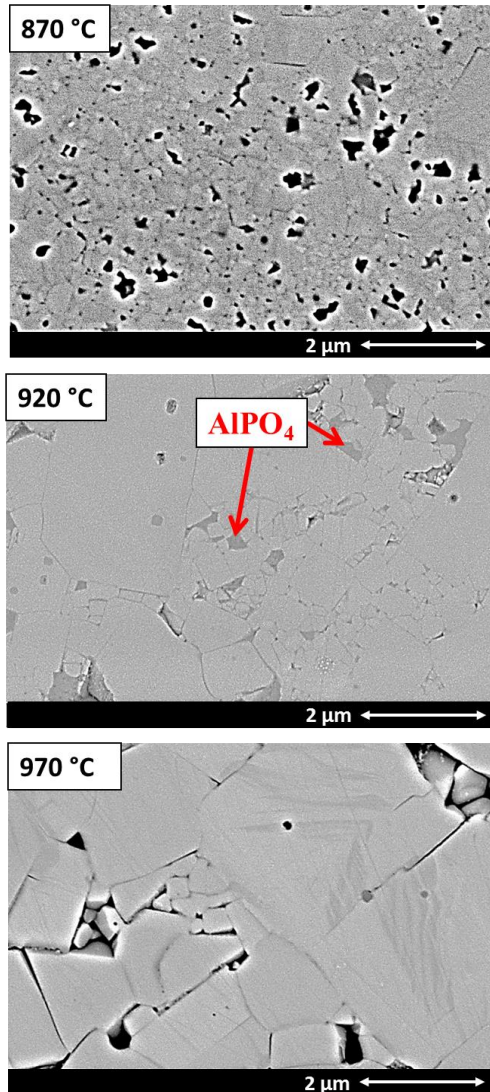


Abbildung 43: REM-Aufnahmen der Versuchsreihe LATP + 5% LiTiOPO_4 . Alle Proben wurden für 10 min bei der angegebenen Temperatur gesintert.

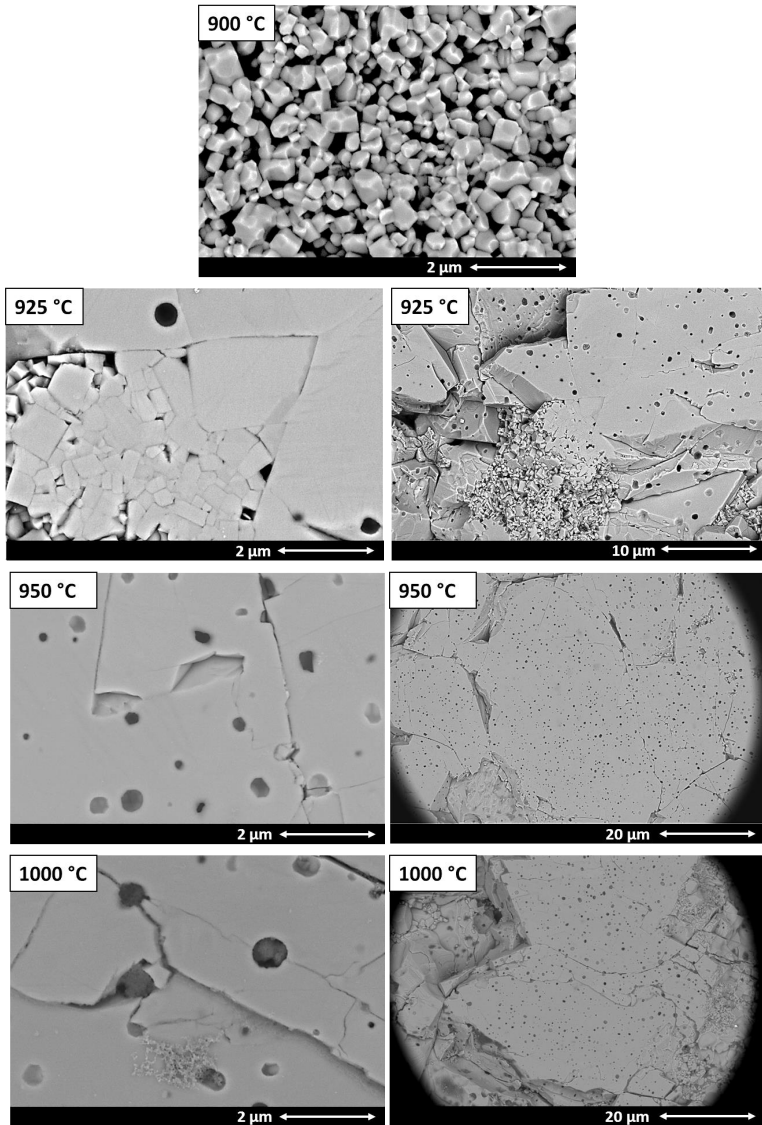


Abbildung 44: REM-Aufnahmen der Versuchsreihe L ATP + 10% LiTiOPO₄ . Alle Proben wurden für 10 min bei der angegebenen Temperatur gesintert.

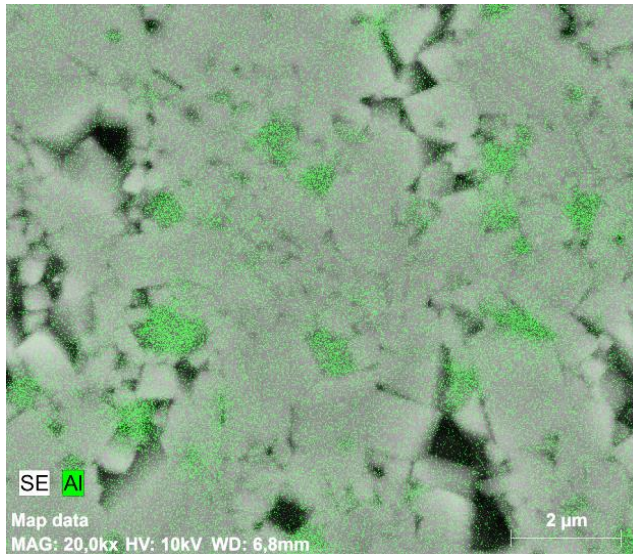


Abbildung 45: EDX-Messung an einer AlPO₄-haltigen Probe.

Neben der Röntgenbeugung bestätigen auch EDX-Messungen, dass AlPO₄ in den LAMP Proben vorliegt, siehe Abbildung 45. Eine Benetzung der Korngrenzen durch AlPO₄ konnte mit der verfügbaren Messmethodik dabei weder bestätigt, noch ausgeschlossen werden. Auffällig ist eine Anreicherung von AlPO₄ in den Tripelpunkten. Es ist anzunehmen, dass AlPO₄ während des Sintervorgangs erweicht oder sogar aufschmilzt. Dadurch wird die Umlagerung von Teilchen begünstigt, was zu einer beschleunigten Verdichtung führt. Bereits bei 870 °C ist die Verdichtung von AlPO₄-haltigem LAMP abgeschlossen (Abbildung 42) und es liegen Korngrößen im Bereich von 100 nm bis 500 nm vor. Diese sind zudem stark facettiert, was für grenzflächenkontrolliertes Kornwachstum spricht, wie es auch bei Flüssigphasensintern zu beobachten ist.

Zudem kommt es in Anwesenheit von AlPO₄ offensichtlich zu keinem massiven Kornwachstum, welches zu verstärkter Rissbildung führen würde. Durch eine Erhöhung der Sintertemperatur um 100 °C auf 970 °C steigt die Korngröße lediglich auf 300 nm bis 2 µm an.

Wird nun zusätzlich LiTiOPO_4 eingebracht, kommt es zu einer Rekombination von AlPO_4 mit LiTiOPO_4 zu L ATP, wie bereits in Kapitel 6.2.4 gezeigt. Diese Reaktion läuft im gleichen Temperaturbereich ab wie der Sinterprozess. Entsprechend steigt mit der Menge an LiTiOPO_4 auch die notwendige Sintertemperatur an und in den REM-Aufnahmen, Abbildung 43 und Abbildung 44, ist eine steigende Porosität zu sehen. EDX-Messungen bestätigen ebenfalls den Rückgang an Al-haltigen Bereichen und somit das Verschwinden von AlPO_4 .

Gleichzeitig kommt es zu einer starken Beschleunigung des Kornwachstums einzelner Körner. Grund hierfür könnte sein, dass sich die Eigenschaften von Korngrenzen grundlegend ändern, an denen bereits eine Reaktion zwischen AlPO_4 und LiTiOPO_4 stattgefunden hat und an denen somit keine Flüssigphase mehr vorliegt. Eine andere Erklärung könnte sein, dass LiTiOPO_4 Korngrenzen benetzt und dadurch deren Mobilität signifikant erhöht. Dies würde erklären, warum gerade in Proben, in denen ein Überschuss an LiTiOPO_4 vorliegt, das abnormale Kornwachstum so stark ausgeprägt ist. Während Proben mit 10% LiTiOPO_4 (Abbildung 44) bei 900 °C eine Mikrostruktur ähnlich einem angesintertem Grünkörper aufweisen, sind bei 925 °C bereits abnormal gewachsene Körner sichtbar, zwischen denen nur noch kleine Bereiche mit Körnern mit etwa 500 nm bis 1 μm vorliegen. Bei 950 °C sind diese Bereiche weiter reduziert und es liegen fast ausschließlich Körner mit etwa 50 μm Durchmesser vor. Damit sind, bei vergleichbarer Sintertemperatur von etwa 950 °C bis 970 °C, die Körner in den Proben von L ATP mit 10% LiTiOPO_4 um bis zu zwei Größenordnungen größer als in AlPO_4 -haltigem L ATP. Gleichzeitig ist ein starker Anstieg von intragranularer Porosität erkennbar, der auf sehr schnelles Kornwachstum hinweist, und es kommt zu massiven Ausbrüchen als Folge von Rissbildung in Körnern mit Korngrößen oberhalb der kritischen Korngröße, wie sie in Kapitel 6.1.4 beschrieben wird.

Abbildung 46 veranschaulicht qualitativ den Einfluss von LiTiOPO_4 auf das Kornwachstum in L ATP. Hierfür werden pro Probe jeweils der kleinste und der größte auffindbare Korndurchmesser in Abhängigkeit von der Sintertemperatur aufgetragen. Eine statistische Korngrößenbewertung ist nicht

möglich, da insbesondere bei Proben mit großen Körnern, die Identifizierung von Korngrenzen nur bedingt möglich ist. Dies liegt vor allem daran, dass große Körner zur Rissbildung neigen, wie in Kapitel 6.1 beschrieben. Diese Risse können nicht immer klar von Korngrenzen unterschieden werden. Außerdem wird durch diese Art der Auftragung der Einfluss von LiTiOPO₄ auf das abnormale Kornwachstum hervorgehoben.

Während bei AlPO₄-haltigem L ATP die Erhöhung der Sinter Temperatur zu einer gleichmäßigen Vergrößerung aller Körner führt, verursacht die Zugabe von LiTiOPO₄ das abnormale Wachstum von Körnern. Der Durchmesser der kleinsten auffindbaren Partikel bleibt dagegen relativ unbeeinflusst vom Anteil an LiTiOPO₄ im System.

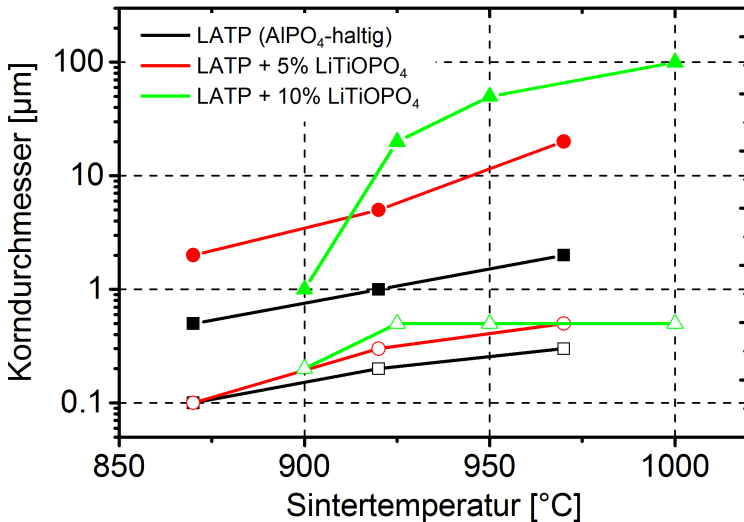


Abbildung 46: Korndurchmesser in Abhängigkeit der Sintertemperatur für L ATP mit unterschiedlichem Anteil an LiTiOPO₄. Die vollen Symbole stehen hierbei für den maximalen Korndurchmesser, die leeren Symbole für den minimalen Korndurchmesser der jeweiligen Probe. Die Verbindungen zwischen den Punkten dienen lediglich der besseren Übersichtlichkeit.

6.3 Modifikation von LAMP durch Zugabe von SiO₂

Um die Mikrostruktur von LAMP zu modifizieren, können Additive zum Pulver zugegeben werden, die sich an den Korngrenzen anlagern und dadurch Kornwachstum sowie Korngrenzleitfähigkeit beeinflussen sollen. In diesem Fall wird der Einfluss von SiO₂ als Additiv untersucht.

6.3.1 Herstellung und Charakterisierung der Pulvermischung

Durch die Zugabe von SiO₂ kommt es zu keiner Reaktion mit dem Ausgangsmaterial, wie die XRD-Daten in Abbildung 47 zeigen. Unterhalb von 1000 °C zeigen die Röntgenbeugungsexperimente keinen Hinweis auf SiO₂, da als Ausgangsstoff nanoskaliges ($d_{50} = 50$ nm), amorphes Pulver zum Einsatz kommt, das sehr fein im Material verteilt ist. Erst ab Temperaturen größer 1000 °C kommt es zu einem ausgeprägten Peak bei ca. 22 °. Die Reflexlage ist charakteristisch für amorphes SiO₂, verursacht durch die tetraedrische Anordnung von SiO₂. Allerdings spricht die Reflexschärfe eher für eine Kristallisation des SiO₂ in Folge der erhöhten Temperatur. Die große Halbwertsbreite des SiO₂-Reflexes lässt sich durch eine geringe Kristallitgröße von wenigen Nanometern erklären. In diesem Stadium ist eine Identifikation des SiO₂-Kristallsystems noch nicht möglich, da neben dem Hauptreflex keine weiteren Peaks erkennbar sind und dieser Hauptreflex zudem deckungsgleich ist mit dem Hauptreflex von AlPO₄.

6.3.2 Sinterverhalten der Pulvermischung

Durch die Beimischung von SiO₂ erhöht sich die Sintertemperatur deutlich um mehr als 200 °C, wie Abbildung 48 zeigt. Somit sind Sintertemperaturen bis zu 1200 °C notwendig, um eine Verdichtung zu erreichen. Damit besteht allerdings die Gefahr, dass sich die LAMP Verbindung thermisch zersetzt, noch bevor es zu einem Sinterprozess kommen kann. Bei hohen SiO₂ Gehalten kann es sogar erforderlich sein, externen Druck anzulegen, um eine ausreichende Verdichtung zu erreichen.

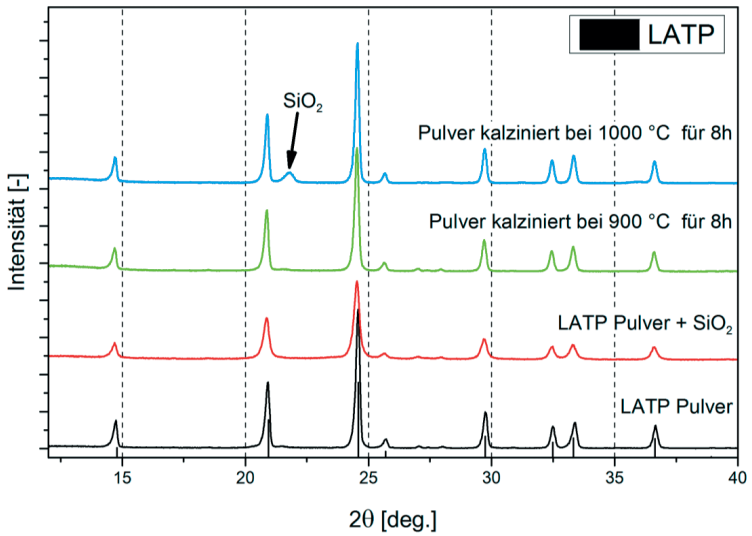


Abbildung 47: Röntgenbeugung an Pulvern mit 10 Masse-% SiO_2 .

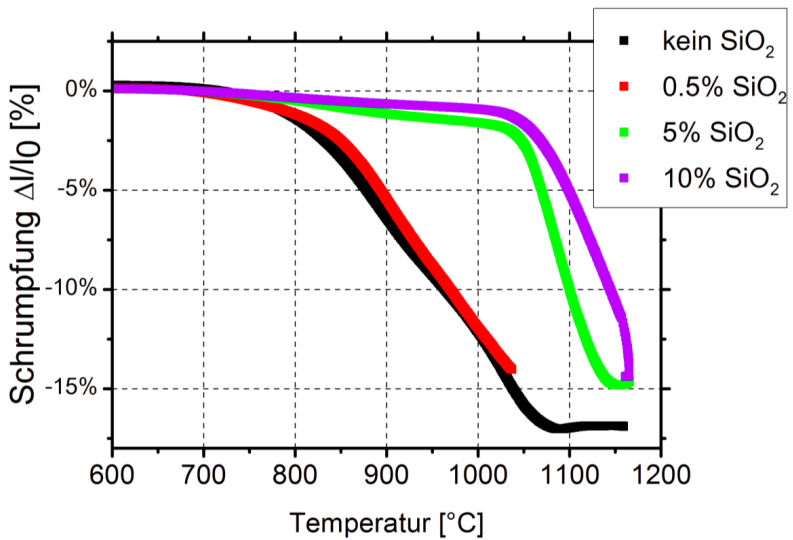


Abbildung 48: Einfluss von SiO_2 auf das Sinterverhalten von LATP.

6.3.3 Röntgenographische Charakterisierung der Phaseninteraktion

Selbst bei hohen Temperaturen ist keine Veränderung der NZP-Struktur zu erkennen, die auf eine Reaktion mit SiO_2 zurückzuführen wäre, siehe Abbildung 49. Durch die hohe Temperatur von 1200°C sind allerdings bereits erste Zersetzungserscheinungen der NZP-Struktur zu sehen, erkennbar an einigen wenigen zusätzlichen Peaks, die bisher nicht identifiziert werden konnten. Abgesehen davon ist in der gesinterten Probe nun ein deutlich ausgeprägter Doppelpeak bei ca. 22° vorhanden, welcher sowohl SiO_2 als auch AlPO_4 zugeordnet werden kann. Die geringe Halbwertsbreite des SiO_2 -Reflexes lässt darauf schließen, dass die Kristallite deutlich größer sind als im kalzinierten Pulver aus Abbildung 47. Die erkennbaren Reflexe stimmen mit den Literaturdaten zu α -Cristobalit überein, obwohl für die Bildung von Cristobalit laut Literatur [90] eigentlich eine Temperatur von 1470°C nötig ist.

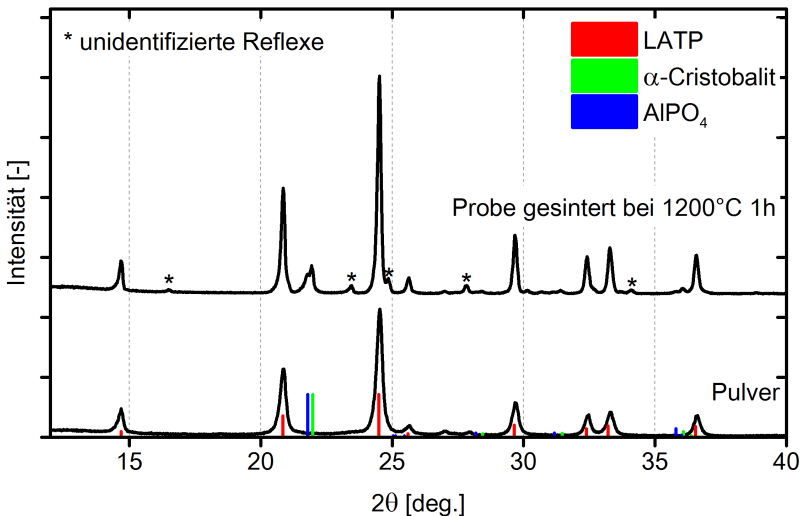


Abbildung 49: Röntgendiffraktogramm von LATP mit 10 Masse-% SiO_2 .

6.3.4 Mikrostrukturelle Charakterisierung von Proben aus Mischungen von L ATP und SiO₂

EDX-Messungen bestätigen, dass SiO₂ als separate Phase ausschließlich an den Korngrenzen vorliegt, siehe Abbildung 50. Es kommt weder zu einem Einbau von Si in die Kristallstruktur des Ausgangsmaterials, noch zu einem Überwachsen der SiO₂-Phase durch Kornwachstum. Gleichzeitig kann in der SiO₂ Phase auch kein Ti, Al oder P nachgewiesen werden.

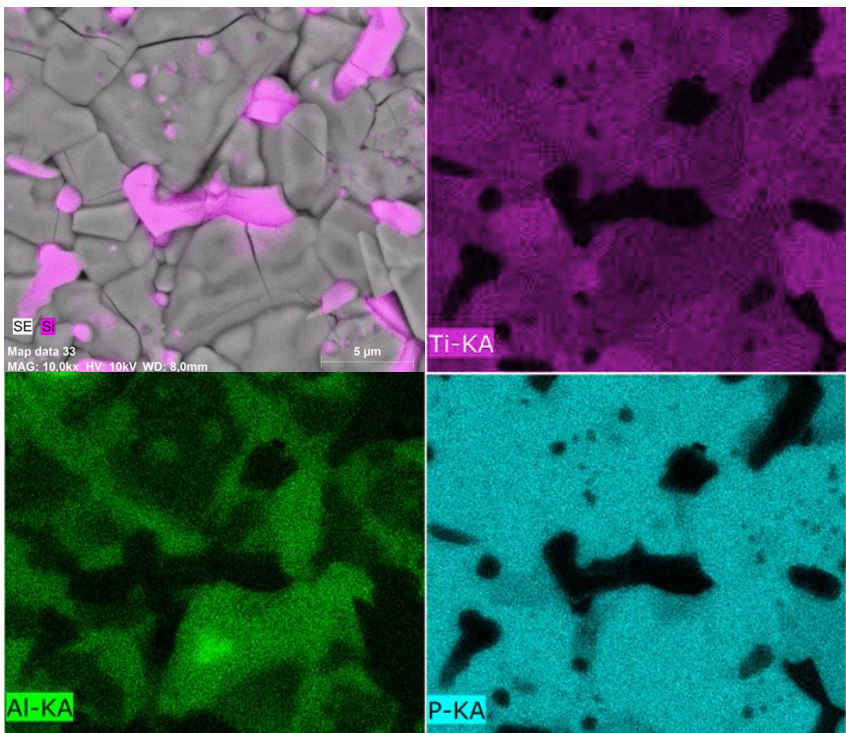


Abbildung 50: EDX an einer SiO₂ haltigen Probe, die bei 1200 °C für 8h gesintert wurde. Ein Großteil der Risse ist in diesem Fall durch die thermische Belastung der Probe während der Messung entstanden.

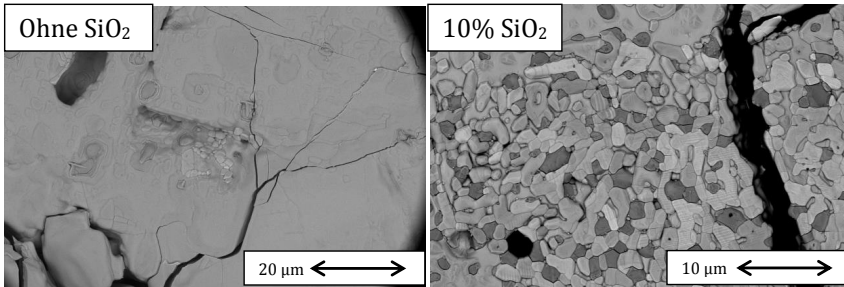


Abbildung 51: REM-Aufnahmen von LAMP mit und ohne Beimengungen von SiO_2 , beide gesintert bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h.

Zusätzlich kommt es in Anwesenheit von SiO_2 zu keinem massiven Kornwachstum wie es in Proben ohne SiO_2 beobachtet wird, Abbildung 51. Trotz der hohen Temperatur von $1200\text{ }^\circ\text{C}$, die für eine vollständige Verdichtung der Probe notwendig ist und der relativ langen Haltezeit von 1 h werden die Körner nicht wesentlich größer als ca. $3\text{ }\mu\text{m}$. In Proben ohne SiO_2 sind dagegen Körner bis mehrere $100\text{ }\mu\text{m}$ Korngröße zu beobachten.

6.3.5 Einfluss von SiO_2 auf die ionische Leitfähigkeit

Da SiO_2 , wie oben in Abbildung 48 gezeigt, das Sinterverhalten von LAMP stark verändert, ist ein Vergleich von Proben mit unterschiedlichem SiO_2 -Gehalt, aber identischen Sinterparametern, nicht aussagekräftig. Bei Proben mit geringem SiO_2 -Gehalt (bis ca. 1 Masse-%) ist die Sinterfähigkeit des Pulvers nicht beeinträchtigt. Hier können Proben bereits bei vergleichsweise geringen Temperaturen von z.B. $900\text{ }^\circ\text{C}$ dicht gesintert werden, die Leitfähigkeiten von bis zu $1\text{E-}3\text{ S/cm}$ aufweisen. Ein höherer Gehalt an SiO_2 erfordert eine höhere Sintertemperatur und/oder externen mechanischen Druck, um eine vergleichbare Dichte zu erreichen. Bei entsprechender Dichte sind ähnliche Leitfähigkeiten erreichbar. So kann ein LAMP Pulver mit 10 gew.-% SiO_2 durch Sintern bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ unter 3MPa Druck auf 92% t.D. verdichtet werden. Dadurch wird eine Leitfähigkeit von $4\text{E-}4\text{ S/cm}$ erreicht.

6.4 Modifikation von LAMP durch Dotierung mit Silizium

Besonders bei der Herstellung von LAMP über die Glasschmelzroute wird häufig ein Teil des Phosphors durch Silizium ersetzt, wie z.B. bei Fu et al. [44,45]. Dies ist durchaus naheliegend, da sowohl Phosphor als auch Silizium in Verbindung mit Sauerstoff bevorzugt Tetraeder ausbilden, wie sie auch in der NZP-Struktur vorliegen. Um diese Substitution zu forcieren, wird direkt im Sol-Gel-Prozess Silizium anstelle von Phosphor ins System eingebracht (vgl. Kapitel 5.1). Die Berechnung der Einwaage erfolgt mit Hinblick auf die angestrebte Strukturformel $\text{Li}_{1.3+y}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ mit $y = 0.1 - 0.7$. Vierfach koordiniertes Si^{4+} (0.4 Å) ist laut Shannon [91] größer als vierfach koordiniertes P^{5+} (0.31 Å).

Neben dem Einbau von Silizium auf den Phosphorplatz wäre auch ein Einbau auf den Titanplatz denkbar. Laut Shannon [91] ist der Radius von 6-fach koordiniertem Si^{4+} (0.54 Å) etwas kleiner als der Radius von 6-fach koordiniertem Al^{3+} (0.67 Å), welches sich in die Struktur einbauen lässt. Entsprechend wird folgende Strukturformel angestrebt: $\text{Li}_{1.3-z}\text{Al}_{0.3-z}\text{Si}_z\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ mit $z = 0.1 - 0.3$. Allerdings sind nur wenige Systeme bekannt, in denen Silizium sechsfach koordiniert vorliegt.

6.4.1 Charakterisierung von Pulver und Phasenstabilität

Zuerst soll hier der Fall betrachtet werden, dass Silizium anstelle von Phosphor ins System eingebracht wird. Die Röntgen-Daten in Abbildung 52 zeigen, dass sich neben der NZP-Phase auch zu einem erheblichen Anteil LiTiOPO_4 in der β -Modifikation bildet, so wie es auch bei Phosphormangel der Fall ist, siehe Abbildung 12. Mit steigendem Siliziumanteil verschwindet die NZP-Phase fast vollständig zugunsten der LiTiOPO_4 Phase.

Bei höherer Temperatur (Abbildung 53) wandelt sich β - LiTiOPO_4 in α - LiTiOPO_4 um und es bildet sich ein Reflex bei 22° , der sowohl AlPO_4 als auch SiO_2 zugeordnet werden kann.

Der Versuch, Silizium auf einem Titan-Platz einzubauen resultiert in folgenden Ergebnissen: Die XRD-Daten (Abbildung 54) zeigen, dass beim Versuch, Aluminium schrittweise gegen Silizium auszutauschen, die NZP Struktur erhalten bleibt, aber auch, dass ein Peak bei 22° entsteht. Dieser Peak passt gut zu SiO_2 wie bereits beschrieben. Des Weiteren lässt sich TiP_2O_7 identifizieren, was ein Hinweis auf ein nicht stöchiometrisches Verhältnis der Edukte ist, wie es auch bei Phosphorüberschuss beobachtet wird.

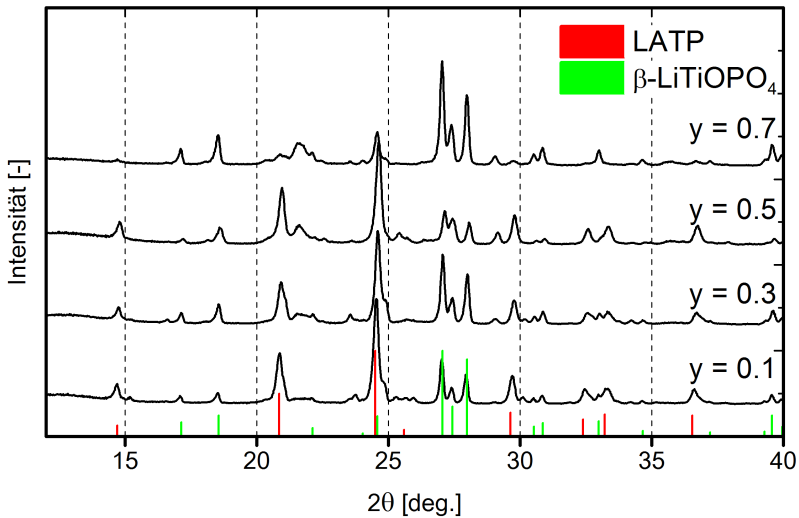


Abbildung 52: Röntgenbeugung an Pulvern mit einer Teilsubstitution von Phosphor durch Silizium.

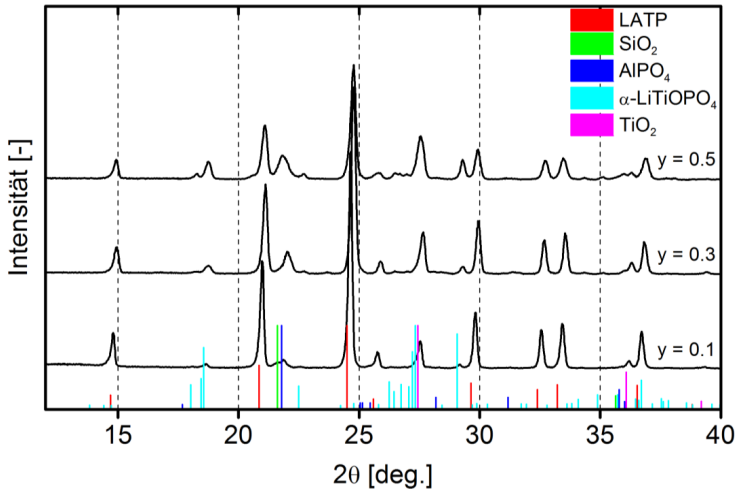


Abbildung 53: Röntgenbeugung an FAST-Proben mit steigendem Siliziumgehalt zur Teilsubstitution von Phosphor. Die Sintertemperatur betrug 1000 °C.

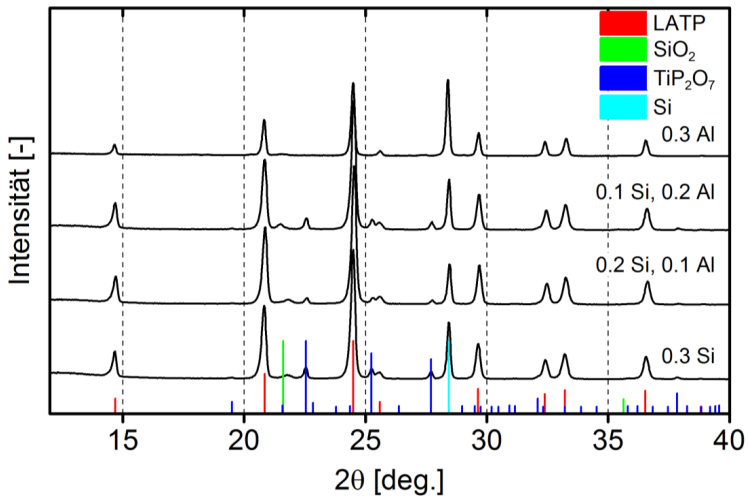


Abbildung 54: Pulver-XRD des Versuchs, Silizium auf Titanplätzen einzubauen. Der Peak bei 28.4 ° ist der Verwendung von elementarem Silizium als internem Standard für die XRD-Messungen zuzuschreiben und ist daher völlig unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Probe.

6.4.2 Einfluss von Silizium auf die Kristallstruktur

Beim Versuch Silizium auf Phosphorplätzen einzubauen kommt es zu einer geringfügigen Änderung der Gitterkonstanten von ca. 0.1 \AA entlang der c-Achse in der NZP-Phase, die allerdings keinem klaren Trend folgt. Die a-Achse zeigt hingegen keinerlei Änderung (Abbildung 55). Ausgehend von den oben genannten Ionenradien sollte die Teilsubstitution von Phosphor durch Silizium zu einer Vergrößerung der Gitterparameter führen. Stattdessen ist teilweise eine Verringerung der Gitterparameter zu beobachten. Eventuell führt der Einbau von zusätzlichen Lithiumionen zu diesem Effekt.

Angesichts der Bildung von großen Mengen Zweitphase und der Unabhängigkeit der Gitterparameter von der Menge an eingebrachtem Silizium, konnte der in der Literatur postulierte Einbau von Silizium in das LAMP-System mit den durchgeführten Versuchen nicht gezeigt werden. Daher

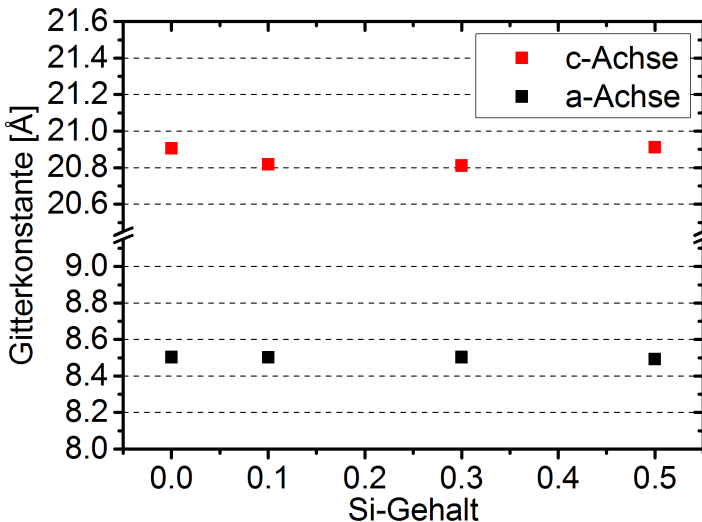


Abbildung 55: Änderung der Gitterparameter beim Versuch, Silizium anstelle von Phosphor in die NZP-Struktur einzubauen.

muss davon ausgegangen werden, dass kein Einbau von Silizium auf dem Phosphorplatz erfolgt, auch nicht bei erhöhter Temperatur

Bei der Substitution von Aluminium durch Silizium auf einem Titanplatz ändern sich die Gitterparameter ebenfalls geringfügig, allerdings nicht zu kleineren Werten, wie es die Ionenradien erwarten ließen, sondern eher zu größeren Werten (Abbildung 56). Dies kann durch einen geringeren Aluminium-Gehalt erklärt werden unter der Annahme, dass sich kein Silizium in die NZP-Struktur einbaut. Die Abweichung von der NZP-Stöchiometrie wird durch die Bildung von Zweitphasen kompensiert, wie bereits oben beschrieben (Abbildung 53).

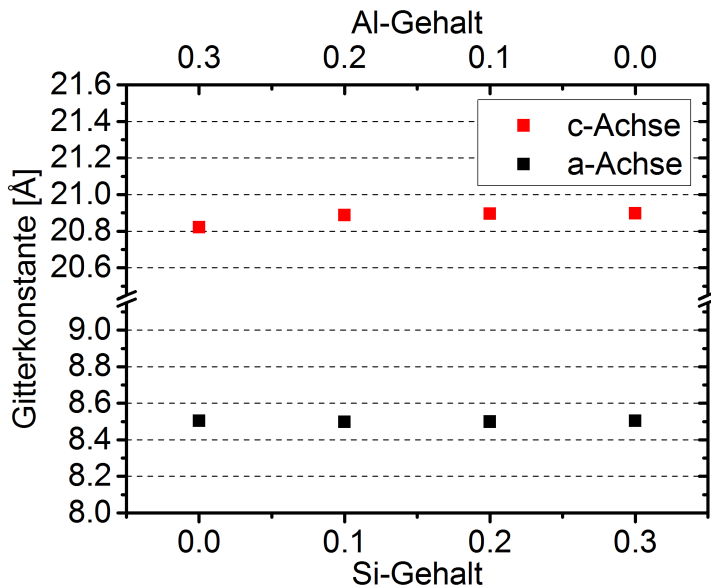


Abbildung 56: Änderung der Gitterkonstanten durch Zugabe von Silizium für den Einbau auf Titan-Plätzen.

6.4.3 Einfluss von Silizium auf die Mikrostruktur

EDX-Aufnahmen in Abbildung 57 bestätigen für die Versuchsreihe, in der Silizium auf einen Titanplatz eingebaut werden sollte, dass Silizium nur als Ausscheidung im Material vorliegt. Im Vollmaterial selbst ist dagegen kein Silizium detektierbar. Bereits im Pulver ist die Separation von Silizium von den restlichen Elementen der Verbindung deutlich erkennbar und auch die Probenherstellung bei erhöhter Temperatur führt nicht zu einer homogenen Verteilung von Silizium. Dies unterstützt die Vermutung, dass es zu keinem Einbau von Silizium in die NZP-Struktur kommt.

6.4.4 Einfluss von Silizium auf die ionische Leitfähigkeit

In beiden Fällen muss davon ausgegangen werden, dass sich in die NZP-Struktur kein Silizium einbaut, weder auf einen Phosphor-Platz noch auf einen Titan-Platz. Im Gegensatz zu den Versuchen, in denen SiO_2 als Additiv zu bereits vollständig ausgebildetem LAMP zugegeben wurde, liegen in diesem Fall die restlichen Ausgangsstoffe in einem nicht-stöchiometrischen Verhältnis vor, so dass es zur Bildung von weiteren Phasen neben der NZP-Phase und SiO_2 kommen muss. Diese Phasen limitieren die Leitfähigkeit der Proben, für keine der Proben mit Siliziumsubstitution konnte eine Leitfähigkeit $>1\text{E-}4\text{ S/cm}$ gemessen werden.

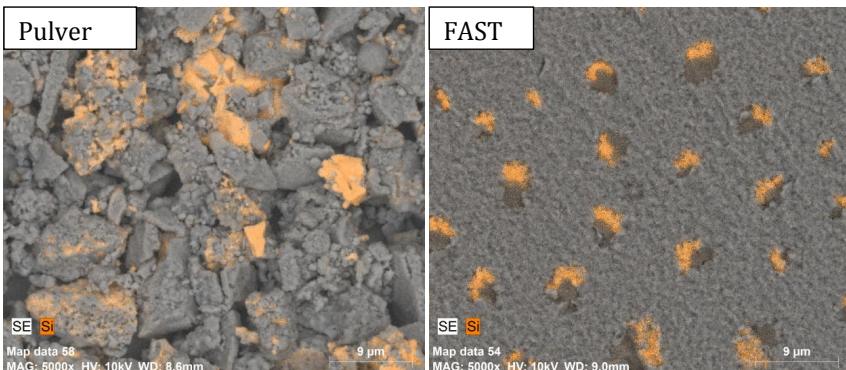


Abbildung 57: EDX an siliziumhaltigem Material zum Einbau auf Titanplätzen.

6.5 Modifizierung von LTP durch Dotierung mit Zirkonium

Durch den Einbau von Zirkonium ist eine Vergrößerung der Gitterparameter angestrebt, da sechsfach koordiniertes Zr^{4+} mit 0.86 \AA größer ist als Ti^{4+} in identischer Koordination. Zudem ist keine weitere Oxidationsstufe des Zirkoniums zwischen Zr^0 und Zr^{4+} für oxidische Materialien bekannt. Eine direkte Reduktion von Zr^{4+} auf Zr^0 wäre, zusätzlich zur Reduktion selbst, mit einer kompletten Zersetzung der Gitterstruktur verbunden und daher unter energetischen Gesichtspunkten sehr unwahrscheinlich. Daher sollte sich durch die Zugabe von Zirkonium die Korrosionsresistenz des Materials gegenüber metallischem Lithium erhöhen.

6.5.1 Einfluss von Zirkonium auf Phasenstabilität und Kristallstruktur

Von der Verbindung $NaZr_2(PO_4)_3$ ist bekannt, dass sie in der NZP-Struktur vorliegt [1]. Wird allerdings Natrium durch Lithium ersetzt, stellt sich die NZP-Struktur nur unter bestimmten Bedingungen ein [92–94]. Nach dem üblichen Kalzinierprozess bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt $LiZr_2(PO_4)_3$ als monokline Phase vor (β -LZP). Erst durch einen weiteren Kalzinierschritt bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ kann $LiZr_2(PO_4)_3$ in die stabile Hochtemperaturphase α -LZP überführt werden.

Dieses α -LZP wiederum liegt bei Raumtemperatur in trikliner Symmetrie vor und durchläuft eine reversible Phasenumwandlung zu rhomboedrisch bei einer Temperatur von ca. $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Diese reversible Phasenumwandlung wird begründet durch eine Verzerrung des Gitters, die durch erhöhte Temperatur abgebaut wird. Eine schematische Übersicht dieser Phasenumwandlungen ist in Abbildung 58 dargestellt.

Die Abbildungen der Kristallstrukturen sind dabei von Monchak et al. übernommen und basieren auf Bond-Valence-Berechnungen wie sie in [83] beschrieben sind. Die eingefärbten Bereiche zeigen hierbei die Leitfähigkeitspfade von Li^+ an. Eine gute dreidimensionale Perkolation wird lediglich bei der rhomboedrischen Kristallstruktur erreicht. Entsprechend ist nur die

rhomboedrische Phase leitfähig für Li-Ionen. Daher kann reines $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ bei Temperaturen unter $40\text{ }^\circ\text{C}$ nicht als Ionenleiter eingesetzt werden.

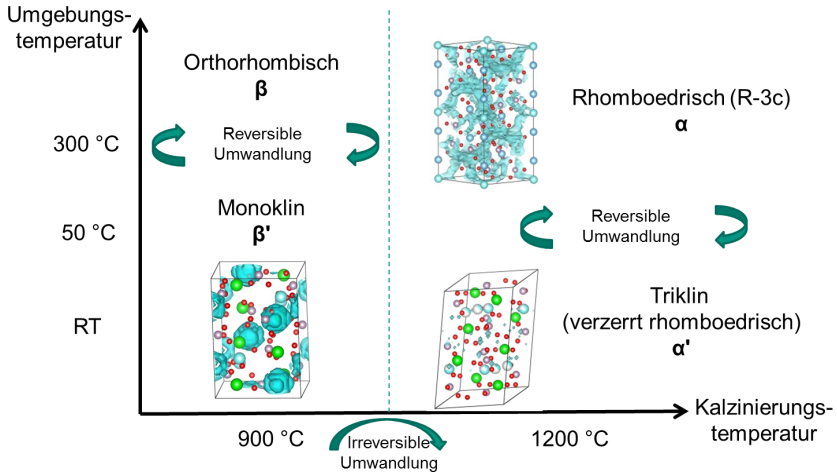


Abbildung 58: Temperaturabhängige Phasenumwandlungen im LZO-System. Lediglich die rhomboedrische Kristallstruktur zeigt eine ionische Leitfähigkeit. Bond-Valence-Simulationen übernommen von Monchak et al. [83].

Durch den Einbau von Titan lässt sich die rhomboedrische Struktur bis auf Raumtemperatur stabilisieren. Bereits geringe Mengen Titan, wie in $\text{LiTi}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, reichen aus, um diesen Effekt zu erzielen. Die Substitution von Zirkonium durch Aluminium zeigt jedoch nicht diesen Effekt, obwohl Aluminium ebenfalls kleiner ist als Zirkonium. $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ist größtenteils triklin bei Raumtemperatur, mit einigen Zweitphasen, darunter AlPO_4 sowie vermutlich geringen Resten von monokliner β' -Phase. Entsprechende Beugungsdiagramme sind in Abbildung 59 gezeigt.

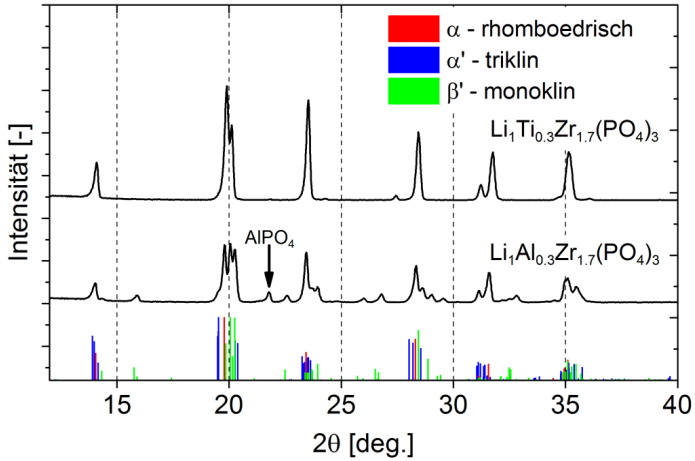


Abbildung 59: Änderung der Kristallstruktur durch die Substitution von Zirkonium durch Aluminium bzw. Titan. Beide Pulver wurden bei 1200 °C kalziniert.

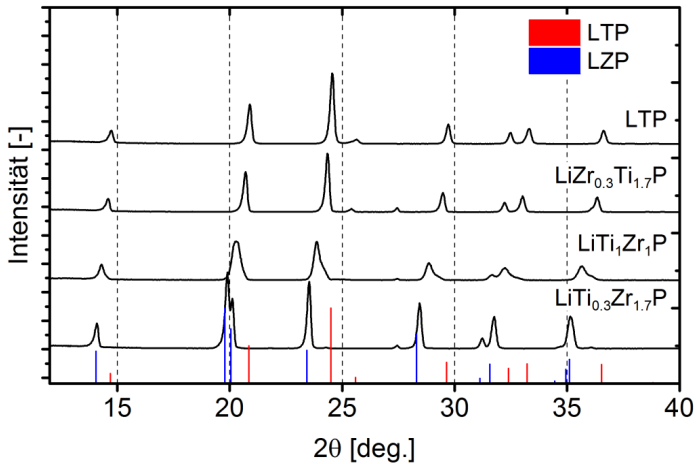


Abbildung 60: XRD Aufnahmen der Substitutionsreihe Zirkonium gegen Titan. Es zeigt sich eine zunehmende Peakverschiebung, die mit dem Substitutionsgrad korreliert und auf eine lückenlose Mischungsreihe schließen lässt.

Der Einbau von Zirkonium auf Titanplätzen kann in einer lückenlosen Substitutionsreihe bis zu einem Zr-Gehalt von mindestens 1.7 durchgeführt werden, wie in Abbildung 60 gezeigt. Die Gitterparameter zeigen entsprechend eine kontinuierliche Verschiebung, siehe Abbildung 61.

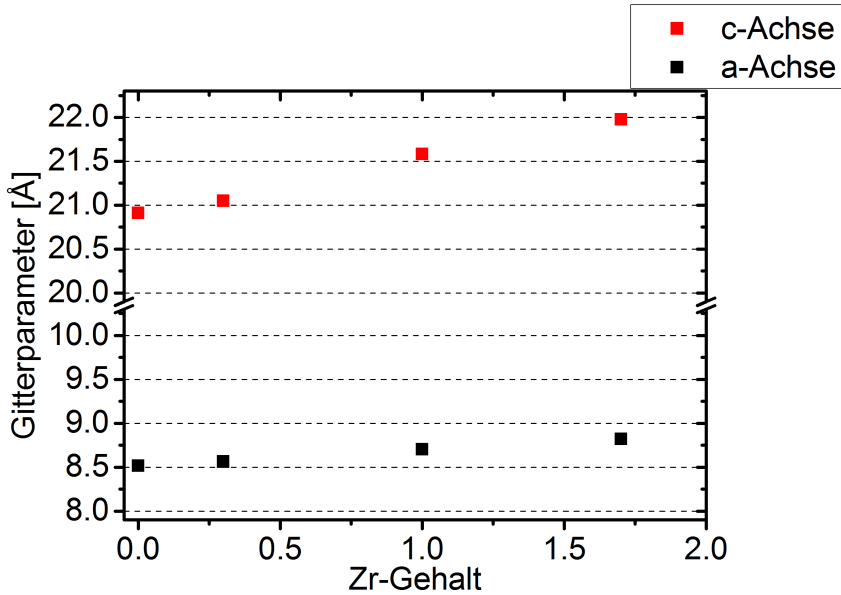


Abbildung 61: Änderung der Gitterparameter durch die Substitution von Titan durch Zirkonium.

6.5.2 Einfluss von Zirkonium auf die ionische Leitfähigkeit

Da die Kristallstruktur hinsichtlich der ionischen Leitfähigkeit eine Schlüsselrolle einnimmt, zeigt sich entsprechend eine starke Temperaturabhängigkeit bei $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, siehe Abbildung 62.

Oberhalb 40 °C, d.h. oberhalb der Phasenübergangstemperatur und somit im rhomboedrischen Bereich, unterscheidet sich die Leitfähigkeit von $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ nicht wesentlich von den mit Titan teilsubstituierten Proben. In diesem Bereich ist bei allen Proben die Korngrenzleitfähigkeit limitierend. Unterhalb dieser Temperatur verringert sich die Leitfähigkeit von $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ mit fallender Temperatur massiv bis schließlich unterhalb von 0 °C keine auswertbaren Daten mehr aufgezeichnet werden können. Grund dafür ist die oben erwähnte Verzerrung des Gitters zu einer

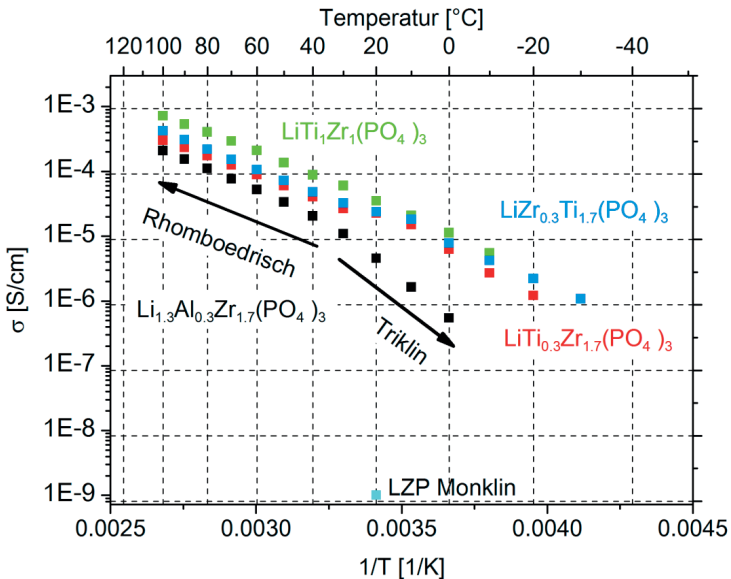


Abbildung 62: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Proben mit unterschiedlichem Zirkonium und Titangehalt.

triklinen Symmetrie und die damit verbundene starke Verringerung der Leitfähigkeit der Kristallstruktur.

Die mit Titan teilsubstituierten Proben zeigen dagegen keine entsprechende Umwandlung und liegen auch bei Temperaturen $< 40\text{ °C}$ in rhomboedrischer Struktur vor.

Neben dieser Umwandlung der Kristallstruktur zeigt der Einbau von Zirkonium auch einen deutlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit der NZP-Struktur. Während für reines $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ sowie für $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ die Bulk-Leitfähigkeit erst bei sehr tiefen Temperaturen von -70 °C in der Impedanzspektroskopie messbar wird, ist bei Zirkonium-haltigen Materialien die Bulk-Leitfähigkeit schon bei Temperaturen von 0 °C bis -10 °C messbar. Dabei zeigt sich auch ein Beitrag zum Widerstand, so dass ein zweiter Halbkreis in der Nyquist-Darstellung sichtbar wird, siehe Abbildung 63.

Folglich führt auch die Modifikation der NZP-Struktur durch Zirkonium zu einer reduzierten Leitfähigkeit, auch für den Fall, dass die Kristallstruktur erhalten bleibt. Dies lässt sich anhand der Änderung der Gitterparameter sowie der Änderung des lokalen Ladungsumfelds der Lithium-Plätze begründen. Es ist denkbar, dass durch den Einbau von Zirkonium der Aufenthalt von Lithium auf den M2-Plätzen energetisch ungünstiger wird und somit der Übergang von einem M1-Platz zum nächsten erschwert wird.

6.5.3 Einfluss von Zirkonium auf die elektrochemische Stabilität

Mit zunehmendem Anteil an Zirkonium und somit abnehmendem Anteil an Titan wird im Zelltest auch der zugehörige Redox-Peak deutlich kleiner, wie in Abbildung 64 ersichtlich. Während bei $\text{LiTi}_1\text{Zr}_1(\text{PO}_4)_3$ noch ein geringer Peak sichtbar ist, ist für LAZP kein reversibler Prozess mehr erkennbar, somit steigt die Stabilität des Materials gegenüber Lithium. Entsprechend sinkt mit zunehmendem Zirkoniumgehalt auch die Kapazität des Materials deutlich, Abbildung 65.

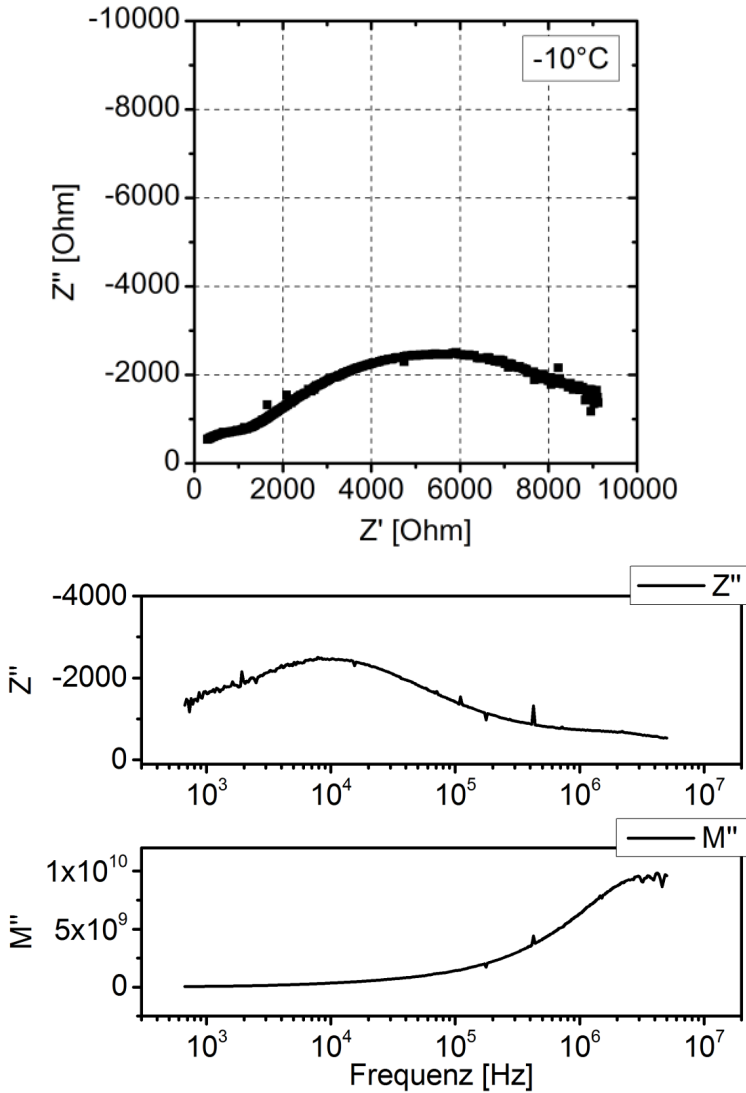


Abbildung 63: Impedanzdaten einer Probe mit Zusammensetzung $\text{LiZr}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ gemessen bei -10°C .

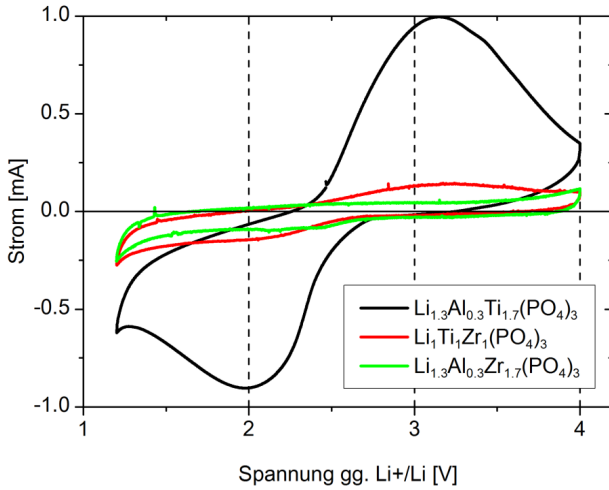


Abbildung 64: Änderung der Korrosionsanfälligkeit durch den Austausch von Titan durch Zirkonium. Gezeigt ist jeweils der zweite Zyklus der zyklischen Voltametrie.

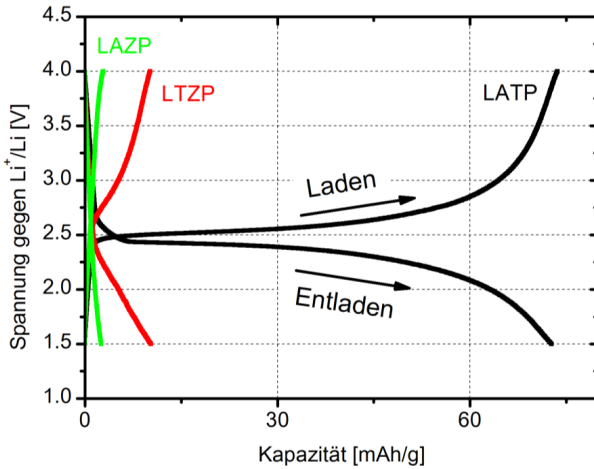


Abbildung 65: Lade und Entladekurve je einer Halbzelle mit LATP, LTZP und LAZP als Kathodenmaterial. Die spezifische Kapazität ist auf die Masse an Aktivmaterial bezogen. Lade- und Entladerate für LATP beträgt 1C.

6.6 Modifizierung von LTP durch Dotierung mit Germanium

Mit 0.675 \AA ist der Ionenradius von sechsfach koordiniertem Ge^{4+} fast identisch mit dem Ionenradius von Al^{3+} [91]. Somit eignet sich Germanium ebenfalls für den Einbau auf Titan-Plätzen. Ähnlich wie Aluminium sollte der Einbau von Germanium zu einer Verkleinerung der Gitterparameter führen. Da für Germanium kein dreiwertiger Oxidationszustand bekannt ist, kann zwar durch den Einbau von Germanium keine Erhöhung von Ladungsträgern erreicht werden, allerdings wird dadurch auch eine höhere Stabilität gegen die Reduktion durch Lithium erwartet.

6.6.1 Charakterisierung von Pulver und Phasenstabilität

Das Diffraktogramm von $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ stimmt gut mit dem aus der Literatur bekannten Diffraktogramm für $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ überein [86] und ist ebenfalls rhomboedrisch. Es konnten keinerlei Zweitphasen beobachtet werden. Somit scheint im System $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_x\text{Ti}_{1.7-x}(\text{PO}_4)_3$ eine vollständige Substitution von Titan durch Germanium für $0 < x < 1.7$ unter Erhalt der NZP-Struktur möglich zu sein.

6.6.2 Einfluss von Germanium auf die Kristallstruktur

Das Beugungsdiagramm, Abbildung 66, zeigt deutlich, wie sich die Peaks durch die Substitution von Titan durch Germanium verschieben, entsprechend ändern sich die Gitterparameter zu kleineren Werten (Abbildung 67).

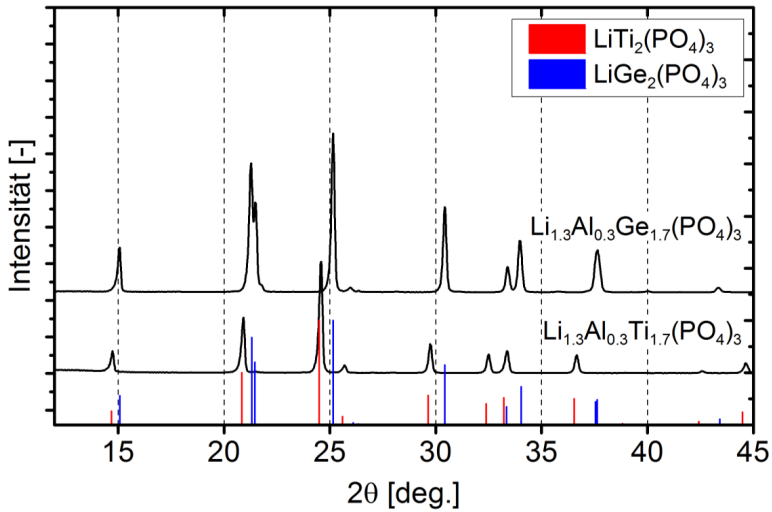


Abbildung 66: XRD-Messung von LAGP Pulver. Eine XRD-Messung von LATP ist als Referenz mit dargestellt.

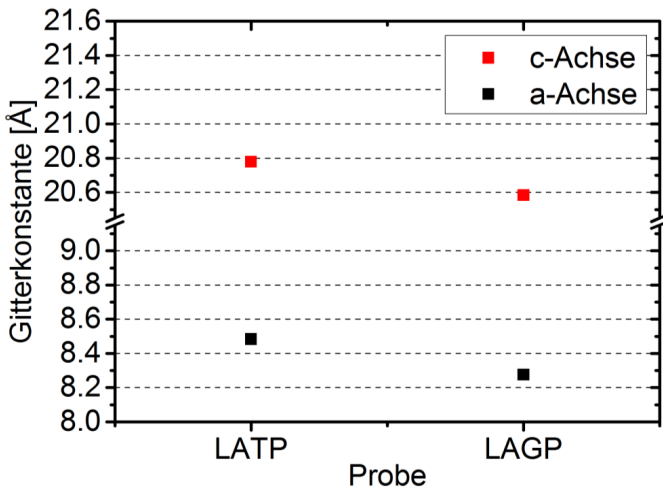


Abbildung 67: Änderung der Gitterparameter durch vollständige Substitution von Titan in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ durch Germanium zu $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$.

6.6.3 Einfluss von Germanium auf die ionische Leitfähigkeit

Die Daten der Impedanzspektroskopie zeigen, dass die Substitution von Titan durch Germanium starken Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit hat. Der bei LAMP nur ansatzweise erkennbare sekundäre Prozess ist durch den Einbau von Germanium nun vollständig sichtbar, hat eine deutlich geringere Zeitkonstante und trägt wesentlich zum Gesamtwiderstand bei, sogar stärker als der primäre Prozess. Im Nyquist-Plot ist dadurch ein zweiter Halbkreis sichtbar, wie in Abbildung 68 gezeigt. Da der sekundäre Prozess dem Kristall zugeschrieben wird, würde dieses Verhalten auf eine Reduzierung der Li-Ionenleitfähigkeit im Kristallgitter hindeuten. Dies kann entweder durch eine geringere Ladungsträgerdichte oder durch eine verringerte Beweglichkeit der Ionen aufgrund eines erhöhten Potentials zwischen den Lithiumplätzen verursacht werden. Da dieser deutlich ausgeprägte zweite Halbkreis auch in der Verbindung $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ beobachtet wird, in welcher die Ladungsträgerdichte mit $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ identisch ist, liegt der Hauptgrund für die verringerte Leitfähigkeit des Bulk-Materials vermutlich in der eingeschränkten Beweglichkeit der Ladungsträger im Kristallgitter. Diese wird vor allem durch die Gitterabstände bestimmt. Durch geringere Gitterabstände kommt es zu einem geringen Abstand zwischen Lithium und den übrigen, positiv geladenen Kationen. Dieser Effekt führt zu stärker ausgeprägten repulsiven Kräften und somit auch zu höheren Potentialbarrieren zwischen den Lithium-Plätzen. Entsprechend gering ist die Leitfähigkeit im Gitter. Die Aktivierungsenergien von Bulk- und Korngrenzleitfähigkeit liegen beide im Bereich von 0.35 eV, siehe Abbildung 69.

6.6.4 Einfluss von Germanium auf die elektrochemische Stabilität

Für LAGP ist in der zyklischen Voltametrie, Abbildung 70, keine Reaktion erkennbar. Daher zeigt dieses Material elektrochemische Stabilität, obwohl thermodynamische Betrachtungen das gegenteilige Verhalten erwarten lassen [34].

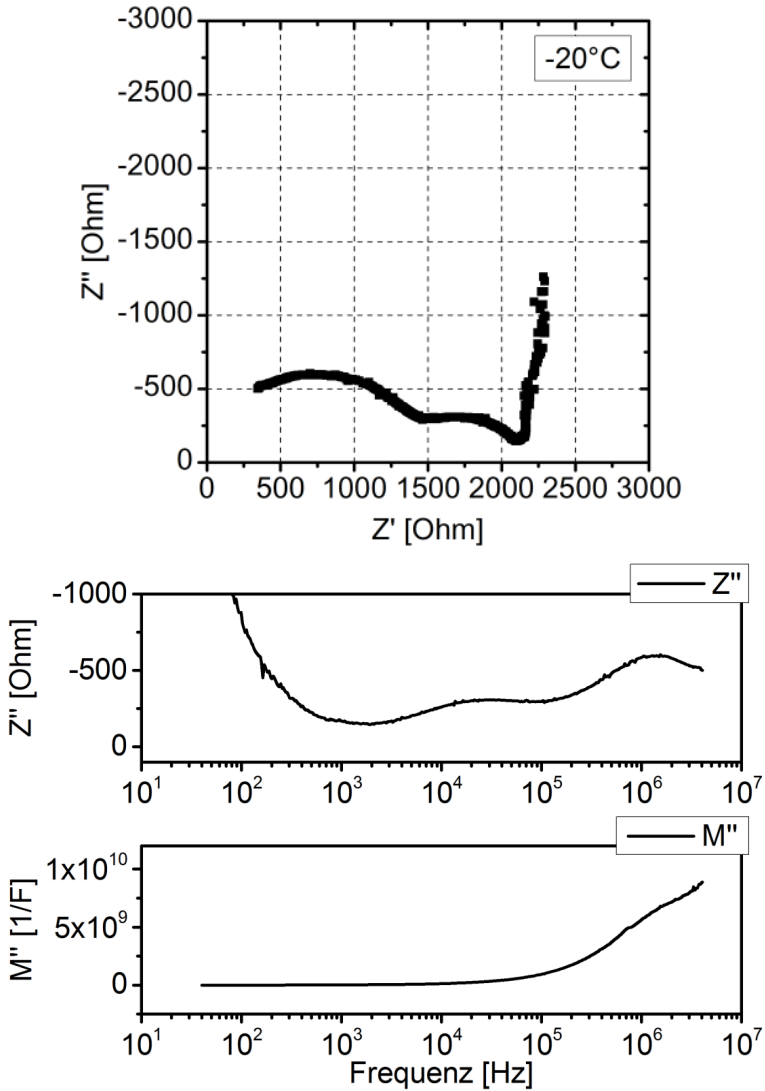


Abbildung 68: Impedanzspektroskopie an einer Probe aus $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, gemessen bei -20°C .

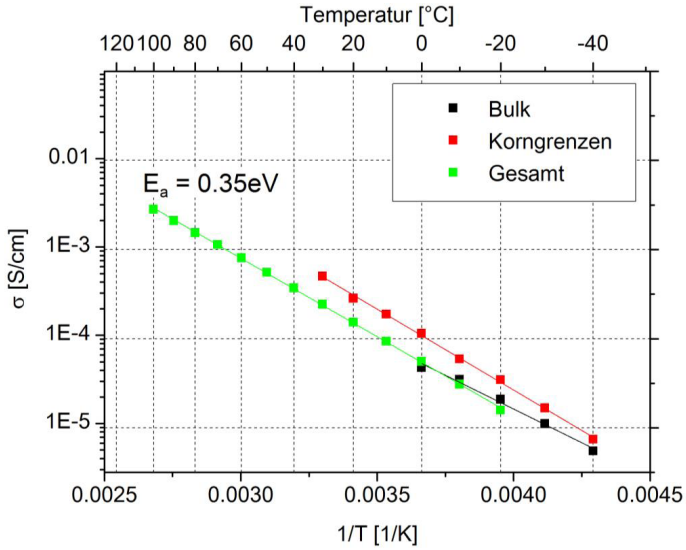


Abbildung 69: Aktivierungsenergie von LAMP, getrennt nach dem zugrundeliegenden Prozess.

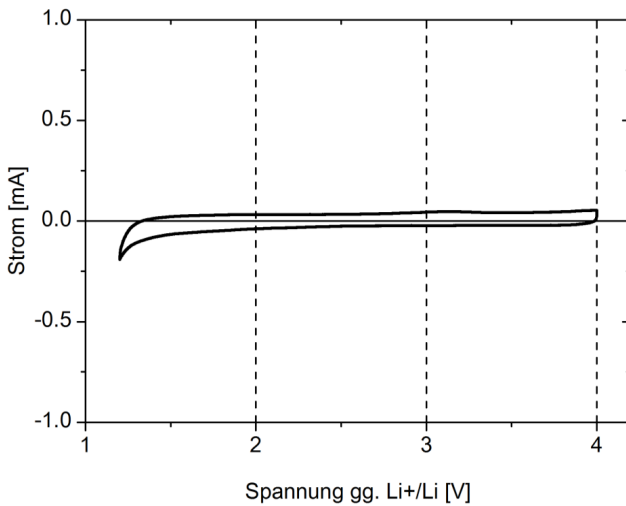


Abbildung 70: Zyklische Voltametrie an LAMP.

7 Diskussion

Um den Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Eigenschaften von LATP zu verstehen, ist es wichtig das komplette Materialsystem Li-Ti-P + Al zu betrachten, inklusive möglicher Substitutionen. Von Interesse sind dabei Fragen zur Struktur- und Phasenentwicklung, zum Einfluss auf das Verdichtungsverhalten und auf das entstehende Gefüge sowie zur Stabilität und Leitfähigkeit.

7.1 Stabilität der NZP-Struktur im LATP System

7.1.1 Bildung intrinsischer Zweitphasen

Als Ausgangspunkt für die Betrachtung der Phasenstabilität wird $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ verwendet, das Analogon zu LATP ohne Aluminiumgehalt. Diese Zusammensetzung aus Lithium, Titan, Phosphor und Sauerstoff lässt sich in einem quasi-ternären Phasendiagramm darstellen, wie es in Abbildung 71 gezeigt ist. Hier wird ersichtlich, dass neben der ionisch leitfähigen $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -Phase mit NZP Struktur eine weitere Phase mit ähnlicher Stöchiometrie vorliegt, LiTiOPO_4 . Diese LiTiOPO_4 -Phase zeigt keine relevante ionische Leitfähigkeit und hat mit 1085 °C einen wesentlich geringeren Schmelzpunkt als $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, das bei 1385 °C schmilzt.

Da es sich bei $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ um eine Verbindung mit stöchiometrischer Zusammensetzung handelt, muss es bei einem Unter- oder Überschuss eines der beteiligten Stoffe zwangsläufig zur Bildung von Zweitphasen kommen. So wird ein Mangel an Phosphor vor allem durch die Bildung von LiTiOPO_4 und TiO_2 kompensiert. Bei Titanüberschuss kann ebenfalls TiO_2 entstehen. Daher ist eine genaue stöchiometrische Einwaage sehr wichtig. Gerade bei kleinen Pulveransätzen kann der geringe absolute Fehler beim Abwiegen der Ausgangsstoffe schnell relevant werden.

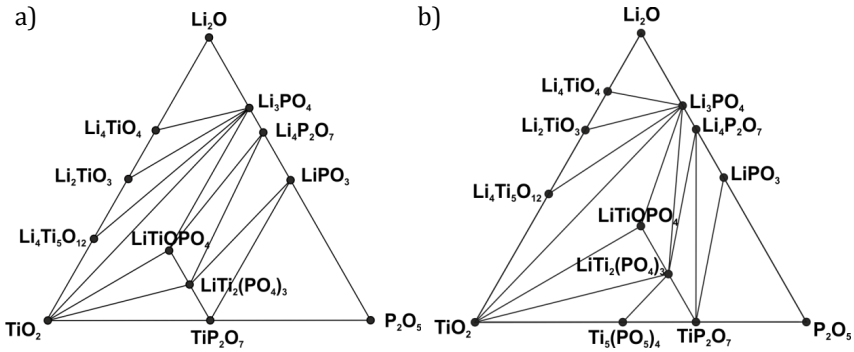


Abbildung 71: Phasendiagramme des Li-Ti-P Systems.

a) Experimentell bestimmtes Phasendiagramm von Robertson et al. [85].

b) Mittels DFT-Rechnungen berechnetes Phasendiagramm. Berechnung durchgeführt vom Materials Project [95]. Grundlagen zur Berechnung sind zu finden in [96,97].

Sobald jedoch Al in das System eingebracht wird, kann das Phasendiagramm nur noch bedingt verwendet werden und müsste eigentlich in die dritte Dimension erweitert werden. Es ist jedoch weiterhin hilfreich, um Tendenzen bei der Ausbildung der verschiedenen Phasen nachzuvollziehen. Der Zusatz von Al ist wichtig, um die Gitterstruktur des LATP so anzupassen, dass sich Li-Ionen mit möglichst geringer Aktivierungsenergie durch das Material bewegen können. Allerdings wurden von Arbi et al. [9] gezeigt, dass sich Al nur für kleine Substitutionsmengen ($x < 0.2$) tatsächlich komplett in das Kristallgitter einbaut. Gemäß Arbi et al. wird bereits bei $x = 0.3$ nur noch etwa 90 % des Al in die LATP-Struktur eingebaut. Das übrige Al liegt als Zweitphase, wie z.B. AlPO_4 , im System vor. Der Anteil von eingebautem Al verringert sich zunehmend mit steigendem x . Dabei ist der reduzierte Einbau nicht auf eine Sättigung der LATP-Struktur zurückzuführen; bei einem nominellen $x = 0.5$ werden etwa 80 % des Al eingebaut, was einem tatsächlichen $x = 0.4$ in der Kristallstruktur entspricht.

Daher ist die Bildung von AlPO_4 als Konkurrenzreaktion zur Bildung der NZP-Hauptphase zu betrachten. Dies kann zu einem Mangel an Phosphor sowie einem Überschuss von Li im Li-Ti-P-System führen, so dass in

Kombination mit AlPO_4 meist auch LiTiOPO_4 entsteht. Um die Bildung von LiTiOPO_4 komplett zu vermeiden, kann der Phosphorverlust durch AlPO_4 -Bildung bereits bei der Einwaage kompensiert werden. Dabei ist allerdings ungewiss, ob die zusätzliche Zugabe von Phosphor nicht auch zu einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichts hin zur AlPO_4 -Bildung führt, was zu einem zusätzlich reduzierten Einbau von Al in die LAMP-Struktur führen könnte. Eine übermäßige Erhöhung der Phosphoreinwaage führt zur Bildung von TiP_2O_7 , wie in Abbildung 12 gezeigt wurde. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm. Zusätzlich müsste sich laut Phasendiagramm ebenfalls eine geringe Menge $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ bilden, welche allerdings experimentell nicht beobachtet wurde, vermutlich weil die entstandene Menge unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

Dabei zeigt sich, dass auch bei nicht stöchiometrischer Einwaage die NZP Struktur als Hauptphase entsteht und mangelnde bzw. überschüssige Elemente durch Bildung von Zweitphasen ausgeglichen werden. Liegt Aluminium im System vor, kann es zu einer Konkurrenzreaktion mit dem Phosphor kommen und somit auch zu einer Zweitphasenbildung trotz stöchiometrischer Einwaage.

7.1.2 Substitution von Titan

Die sich ausbildende Kristallstruktur ist stark vom Verhältnis der Radien der beteiligten Ionen abhängig. Daher kann eine Substitution von Titan durch Ionen mit unterschiedlichen Radien durchaus zu einer Veränderung der Kristallstruktur führen. Ausschlaggebend für die sich ausbildende Koordinationszahl ist das Verhältnis des Kationenradius zum Anionenradius. Je größer der Quotient $r_{\text{Kat}} / r_{\text{An}}$ desto höher die Koordinationszahl. Die Koordinationszahl „6“ (Oktaeder) stellt sich typischerweise für Quotienten im Bereich von 0.41 bis 0.73 ein [98]. Für Titan (0.745 \AA), das von Sauerstoff (1.2 \AA) umgeben ist, ergibt sich ein Quotient von 0.62, was die oktaedrische Koordination von Titan, wie sie in LAMP vorliegt, bestätigt. Aluminium (0.67 \AA) und Germanium (0.675 \AA) liegen mit Quotienten von 0.558 bzw. 0.562 ebenfalls im Bereich der sechsfachen Koordination und lassen sich daher auf den Titanplatz in LAMP einbauen.

Silizium (0.54 \AA) hingegen ist kleiner und erreicht nur einen Quotienten von 0.45, was knapp oberhalb der unteren Grenze des oktaedrischen Bereichs liegt. Gleichzeitig sind aber nur sehr wenige natürliche Verbindungen bekannt, in denen Silizium 6-fach koordiniert vorliegt; sämtliche dieser Verbindungen sind nur unter hohem Druck zu synthetisieren. Typischerweise liegt Silizium vierfach koordiniert vor (z.B. in SiO_2). Daher wäre ein Einbau von Silizium auf den vierfach koordinierten Phosphor-Plätzen nahelegend gewesen. Ein entsprechender Einbau konnte jedoch experimentell nicht bestätigt werden.

Bei der Substitution von Titan ($r = 0.745 \text{ \AA}$) in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ durch Germanium ($r = 0.675 \text{ \AA}$) zeigt sich eine entsprechende Änderung der Gitterparameter; die Symmetrie und somit die Kristallstruktur bleiben jedoch bestehen. Somit ist auch bei vollständigem Ersatz von Titan durch Germanium noch immer die NZP Phase vorhanden. Wie oben beschrieben, liegt auch Germanium sechsfach koordiniert vor und bildet somit die gleiche lokale Struktur wie Titan. Daher kommt es auch zu keiner Änderung der gesamten Kristallstruktur.

Im Gegensatz hierzu ist eine Substitution von Titan durch Zirkonium ($r = 0.86 \text{ \AA}$) nur bis zu einem gewissen Anteil möglich, ohne die Struktur zu verändern. Sinkt der Anteil an Titan unterhalb 15 mol-%, so ändert sich die Kristallstruktur von rhomboedrisch zu triklin. Als Grundlage für die Interpretation dieses Ergebnisses dienen die Untersuchungen von Catti et al. [94]. Die Ursache für die temperaturabhängige, reversible Änderung der Kristallstruktur in $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ wurde hierbei auf einen Ordnungsprozess zurückgeführt, der bei Unterschreiten der Übergangstemperatur eine Verkleinerung der M1 Plätze zur Folge hat und dadurch eine stabilere Koordination von Li^+ ermöglicht. Dabei ändert sich die Koordination für Zirkonium nicht, auch in der triklinen Kristallstruktur liegt Zirkonium 6-fach koordiniert vor. Die Stabilisierung der NZP-Struktur durch Titan liegt daher vermutlich in der Reduzierung der Gitterparameter, wie in Abbildung 61 gezeigt. Dadurch verkleinert sich auch der M1-Platz, wodurch ebenfalls die Triebkraft für eine weitere Reduzierung des M1-Platzes sinkt.

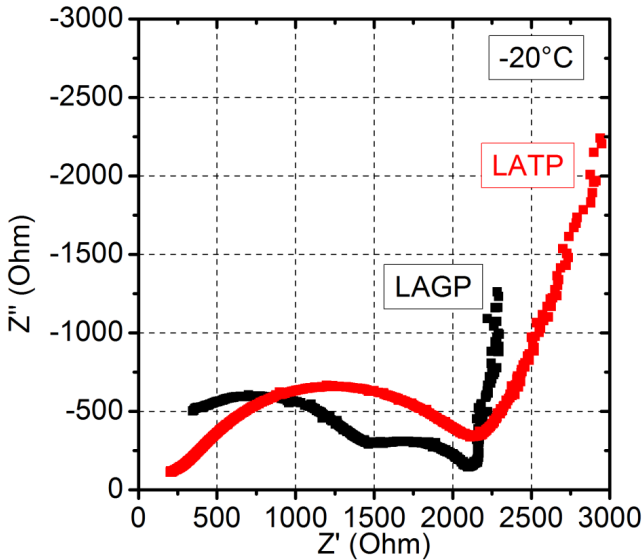


Abbildung 72: LATP vs. LAGeP, gemessen bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zur besseren Darstellung wurden Proben mit ähnlichem Widerstand gewählt, die Geometrien der Proben sind verschieden.

Dadurch ist bereits für $\text{LiTi}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ im untersuchten Temperaturbereich bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine Änderung der Kristallstruktur nachweisbar.

Die durchgeführten Substitutionsversuche zeigen, dass sich sowohl Germanium als auch Zirkonium auf Titanplätzen in die Struktur einbauen lassen. Während für Germanium eine vollständige Substitution unter Beibehaltung der Kristallstruktur möglich ist, lässt sich Zirkonium nur bis zu einem bestimmten Anteil einbauen ohne das Gitter zu verändern. Für beide Fälle zeigt sich ein starker Einfluss der Substitution auf die Leitfähigkeit des Kristallgitters. Sowohl eine Verringerung als auch eine Vergrößerung der Gitterparameter wirken sich negativ auf die Leitfähigkeit des Kristallgitters aus, teilweise sogar so stark, dass die Leitfähigkeit des Kristallgitters limitierend für die Gesamtleitfähigkeit wird, siehe z.B. Abbildung 72. Daran zeigt sich deutlich, dass sowohl die Kristallstruktur als auch deren Gitter-

parameter die Grundlage für die ionische Leitfähigkeit ist, und dass es bereits durch geringe Änderungen bei den Gitterparametern zu einem starken Einfluss auf die Leitfähigkeit kommen kann.

7.1.3 Temperaturstabilität

Gerade bei Materialien, die im Herstellungsprozess einen Sinterschritt bei hohen Temperaturen durchlaufen, ist die Temperaturstabilität ein wichtiger Aspekt. In der Literatur [48,55] wird oftmals eine Verringerung der ionischen Leitfähigkeit durch erhöhte Sintertemperaturen und lange Haltezeiten beobachtet. Diese Beobachtung wird üblicherweise auf ein Abdampfen von Lithium zurückgeführt. Ein Verlust von ausschließlich Lithium-Ionen bei ansonsten stabiler Wirtsstruktur kann allerdings aus chemischer Sicht nur auftreten, wenn es zu einer Kompensation der verlorenen Ladung durch eine entsprechende Oxidation in der verbleibenden Verbindung kommt. Bei L ATP ist eine weitere Oxidation der einzelnen Ionen jedoch chemisch nicht möglich. Daher muss ein Lithium-Verlust mit der chemischen Zersetzung der L ATP-Verbindung einhergehen.

Eine Zersetzung ist gravimetrisch sowie röntgenographisch sichtbar und konnte in Kapitel 6.1.4 experimentell nachgewiesen werden. Dabei zeigt sich, dass die Struktur bis 1200 °C kurzzeitig temperaturstabil ist und selbst bei 1100 °C sind noch Sinterzeiten von bis zu 1 h ohne signifikante Materialzersetzung möglich. Bei längeren Haltezeiten und höherer Temperatur kann zudem beobachtet werden, dass der Masseverlust mit der strukturellen Zersetzung von L ATP einhergeht, wie sie auch in den Röntgendaten sichtbar wird. Zusätzlich können bei erhöhten Sintertemperaturen auf dem Probenträger ringförmige Abscheidungen um die Proben herum beobachtet werden, die ebenfalls darauf hindeuten, dass es zum Abdampfen von Material von der Probe kommt. Die Menge an Abscheidungen ist allerdings so gering, dass keine weitere Analyse davon möglich war.

Im Gegensatz zur Lithium-Abdampfung, die chemisch nicht alleine erfolgen kann, ist es allerdings möglich, dass es zur Abdampfung von Sauerstoff und somit der Bildung von Sauerstoffleerstellen kommt [99]. Hierfür ist eine

Reduktion unter den übrigen Materialkomponenten nötig, z.B. kann Titan von +4 auf +3 reduziert werden. Diese Reduktion resultiert in einer Blaufärbung der Probe und kann beobachtet werden, wenn LATP in Atmosphären gesintert wird, in denen ein niedriger Sauerstoffpartialdruck herrscht, z.B. in Vakuum oder Argon. Durch Auslagerung in Sauerstoffatmosphäre kann dieser Vorgang rückgängig gemacht werden.

In Summe zeigt sich, dass die Kontrolle der NZP Struktur einer der Schlüsselpunkte für die Herstellung von Proben mit hoher Leitfähigkeit ist. Die NZP-Struktur hat sich als sehr robust erwiesen. Eine nicht stöchiometrische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe resultiert in der Ausscheidung von Zweitphasen, es kommt jedoch nach wie vor zur Bildung der NZP-Struktur. Ebenso kann eine gewisse Substitution toleriert werden, ohne dass die Struktur kollabiert. Des Weiteren ist es möglich LATP bei hohen Sintertemperaturen zu verdichten ohne sofortige Zersetzung der Struktur. Erst durch die Kombination aus hoher Temperatur (1100 °C - 1200 °C) und langer Haltezeit (> 1h) kommt es zur Zersetzung von LATP.

7.2 Verhalten von Zweitphasen in LATP

Neben dem Einbau in das Kristallgitter hat sich die Zugabe von Al auch als vorteilhaft für den Sinterprozess herausgestellt. Wie bereits oben beschrieben, kommt es selbst bei stöchiometrischer Zusammensetzung zur Bildung von AlPO_4 . Diese Verbindung wird als Grund für eine starke Herabsetzung der Sintertemperatur bei Al-Zugabe angesehen, was durchaus naheliegend ist, da AlPO_4 auch als Binder in verschiedenen anderen Materialsystemen zur Anwendung kommt [89]. AlPO_4 ermöglicht die Umlagerung von Pulverpartikeln, evtl. kommt es sogar zu Flüssigphasensintern, wodurch sich die zum Sintern notwendige Temperatur verringert. Nach dem Sintern sind lokale AlPO_4 Anhäufungen vorzufinden. Ob es ebenfalls zu einer Benetzung von Korngrenzen kommt, lässt sich mangels TEM-Untersuchungen nicht klären. Der Einfluss von AlPO_4 auf die Mikrostruktur wird in Kapitel 7.3 diskutiert.

In Kombination mit AlPO_4 entsteht auch LiTiOPO_4 . LiTiOPO_4 zeigt ebenfalls einen Einfluss auf das Sinterverhalten. Sobald es in Kombination mit AlPO_4 vorliegt, rekombinieren die beiden Phasen im Verlauf des Sinterprozesses zu LAMP. Diese Rekombination erfolgt im gleichen Temperaturbereich wie die Umlagerung der Partikel. Ein Überschuss an LiTiOPO_4 führt somit zu einer vorzeitigen und kompletten Abreaktion von AlPO_4 und behindert dadurch die Umlagerung der Partikel, was zu einer Erhöhung der Sinter-temperatur führt. Ist LiTiOPO_4 dagegen im richtigen Verhältnis zu AlPO_4 vorhanden, wird die Sintertemperatur nicht maßgeblich beeinflusst, aber es kommt nach wie vor zu einer Rekombination der Zweitphasen zu LAMP und das Material ist im Anschluss an den Sinterprozess phasenrein.

Neben Zweitphasen, die aus dem System selbst hervorgehen, können auch Zweitphasen wie z.B. SiO_2 gezielt eingebracht werden, um die Materialeigenschaften zu modifizieren. In diesem Fall wird die Stabilität der NZP Struktur nicht beeinflusst. So konnte keine Interaktion zwischen SiO_2 und LAMP festgestellt werden. Der Grund für die ausgeprägte Stabilität liegt zum einen sicherlich in der hohen thermodynamischen Stabilität von SiO_2 . Zum anderen konnte der Einbau von Silizium in die Struktur, wie er in Publikationen postuliert wird, die auf der Herstellung des Materials über die Schmelzroute basieren, mittels Sol-Gel-Verfahren nicht bestätigt werden. Ein solcher Einbau von Silizium auf verschiedene Kationenplätze der NZP Struktur wurde explizit getestet, siehe Kapitel 6.4. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich Silizium nicht im LAMP-Gitter löst bzw. eingebaut wird, auch nicht bei Sinter-temperatur. Dass sich Silizium nicht auf die 6-fach koordinierten Plätze des Titans einbauen lässt, kann auf die geringe Größe des Siliziums zurückgeführt werden, wie in Kapitel 7.1.2 erläutert.

Wird SiO_2 in das System eingebracht, erhöht sich die Sintertemperatur deutlich. Dies lässt auf einen erschwerten Materialtransport zwischen den LAMP Partikeln schließen. Für SiO_2 ist bekannt, dass es zahlreiche Verbindung mit Lithium und Aluminium eingeht [100]. Im $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ System sind Verbindungen mit einer Schmelztemperatur von etwa $1000\text{ }^\circ\text{C}$ zu finden. Dagegen wird durch die Kombination von SiO_2 mit Aluminium oder AlPO_4 keine Verringerung der Schmelztemperatur auf unterhalb $1400\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht [101].

Eine Phosphordotierung kann eine deutliche Verringerung der Schmelztemperatur von SiO_2 auf ca. $900\text{ }^\circ\text{C}$ bewirken [102]. In den Dilatometer-Experimenten (Abbildung 48) ist eine leichte Schrumpfung ab ca. $750\text{ }^\circ\text{C}$ – $800\text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten. Dies deutet auf ein zunehmendes Erweichen und Aufschmelzen einer Phase hin, die zu einer Umlagerung der Partikel führt. Daher kann angenommen werden, dass SiO_2 als Glasphase bzw. Flüssigphase vorliegt. Obwohl der Flüssigphase eine gute Löslichkeit für die meisten der umgebenden Elemente zugeschrieben werden kann, kommt es zu einer Erhöhung der Sintertemperatur. Dies kann dadurch erklärt werden, dass vor dem Materialtransport durch die Flüssigphase erst eine Auflösung des Materials notwendig ist. Im Fall von LATP scheint der Kontakt mit flüssigem SiO_2 nur zu einer geringfügigen Lösung von mindestens einem der in LATP vorliegenden Elemente zu führen. Erst bei hohen Temperaturen im Bereich von $1200\text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zu einer stärkeren Lösung, wodurch der Sinterprozess beschleunigt wird. In den REM-Bildern ist zudem zu erkennen, dass sich Körner mit runden Formen bilden. Dies lässt auf diffusionskontrolliertes Kornwachstum schließen, was gut zu einem geringen Gehalt von Li, Al, Ti und/oder P in der flüssigen SiO_2 Phase passt. Da es laut EDX nach dem Sintern in der festen SiO_2 Phase keinerlei Anzeichen der Elemente Al, Ti oder P gibt, muss es mit sinkender Temperatur zu einer kompletten Wiederausscheidung dieser Elemente kommen. Ob diese komplette Wiederausscheidung auch für Lithium gilt, konnte nicht geklärt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Art und Anteil an Zweitphasen einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften von LATP haben. Insbesondere bei gegenseitiger Wechselwirkung von Zweitphasen kommt es in Abhängigkeit der Zweitphasenanteile zu einer starken Beeinflussung der Sinteraktivität. Ebenso kann die Sinteraktivität durch inert vorliegende Zweitphasen modifiziert werden. Neben deren Einfluss auf die Sinteraktivität haben sie auch einen starken Einfluss auf das Kornwachstum. All diese Punkte wiederum beeinflussen die ionische Leitfähigkeit von LATP und werden im folgenden Kapitel diskutiert.

7.3 Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Leitfähigkeit in LTP

Neben der Kristallstruktur von LTP, sowie den im System vorliegenden Zweitphasen, spielt die Mikrostruktur bei der Betrachtung der Leitfähigkeit eine wichtige Rolle. Eine gezielte Modifikation der Mikrostruktur ist nur möglich, wenn bekannt ist, auf welche Art und Weise sich die Herstellungsparameter von LTP auf die Mikrostruktur auswirken. Da die Mikrostruktur stark abhängig ist von der thermischen Behandlung, kann eine Modifikation unter anderem über eine Änderung der Sinterparameter realisiert werden. Um jedoch die gezielte Veränderung der Mikrostruktur zur Einstellung bestimmter Eigenschaften nutzen zu können, ist ein grundlegendes Verständnis zum Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Leitfähigkeit in LTP notwendig.

In Kapitel 6.1.6 wurde untersucht, wodurch die Gesamtleitfähigkeit von LTP limitiert wird. Dabei wurde gezeigt, dass der limitierende Prozess für die Leitfähigkeit auf mikrostrukturelle Effekte zurückzuführen ist. Gleichzeitig ist dies der einzige Prozess, der bei relevanten Temperaturen hinsichtlich der Leitfähigkeit ausgewertet werden kann. Die Bulk-Leitfähigkeit liegt bei diesen Temperaturen außerhalb des zugänglichen Messbereichs und zeigt zudem äußerst geringe Widerstandswerte, so dass sie in keinem Fall limitierend für das Gesamtsystem ist. Dies bestätigt gleichzeitig die Annahme, die in Kapitel 6.1.6 getroffen wurde, dass die Korngrenzleitfähigkeit deutlich geringer ist als die Leitfähigkeit der Kristallstruktur im Korn, sodass die Betrachtung der Gesamtleitfähigkeit als Reihenschaltung von Bulk- und Korngrenzleitfähigkeit legitim ist.

Da die Mikrostruktur als limitierende Größe identifiziert wurde, wäre zu erwarten, dass das Gefüge die entscheidende Rolle spielt und somit eine größere Korngröße –damit einhergehend eine Verringerung der Anzahl an Korngrenzen– die Gesamtleitfähigkeit steigert. Mit höherer Temperatur und steigender Haltezeit entwickelt sich das Gefüge so, dass primär große Körner vorliegen und sich nur noch in kleinen Zwischenbereichen kleine Körner befinden. Gleichzeitig kommt es, insbesondere bei großen Körnern,

zur Bildung von Zwillingen, sowie Rissen durch das Korninnere. Entsprechend verringert sich die Leitfähigkeit erheblich. Daher ist bei L ATP, entgegen der Erwartung, eine feinkörnige Mikrostruktur für die Gesamtleitfähigkeit vorteilhaft, da es zu keiner Rissbildung kommt, trotz der Tatsache, dass die Korngrenzleitfähigkeit limitierend für den Ladungsträgertransport ist. Theoretisch sollte allerdings ein Maximum der Leitfähigkeit bei der maximal möglichen Korngröße, bei der noch keine Risse auftreten, zu beobachten sein. Experimentell ist dieser Bereich jedoch nicht zugänglich, da während des Sinterns bereits Kornwachstum auftritt und daher keine dichte Probe herstellbar ist, die eine so geringe Korngröße aufweist, dass es dadurch zu einer signifikanten Verringerung der Leitfähigkeit kommen würde.

Es ist anzunehmen, dass Körner aufgrund von Rissen, sei es entlang der Korngrenzen oder durchs Material selbst, nicht mehr oder nur zu einem geringen Teil zur Leitfähigkeit des Gesamtmaterials beitragen. Da die Körner eines Polykristalls zum Teil als parallel geschaltet betrachtet werden können, erhöht der Ausfall einzelner Körner die Stromdichte durch die übrig gebliebenen Körner sowie den Gesamtwiderstand.

Die Auswertung der thermischen Dehnung zeigt eine starke Richtungsabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten entlang der verschiedenen kristallographischen Achsen. Diese stark ausgeprägte Anisotropie resultiert in ebenfalls anisotropen Spannungen, die nur bis zu einem gewissen Maß im Material gespeichert werden können. Werden die Spannungen zu groß, kommt es zum Spannungsabbau durch Risse oder Zwillinge. Über die Williamson-Hall-Methode konnten diese anisotropen Spannungen sowie deren Abbau mittels Neutronenbeugung nachgewiesen werden. Da die Spannungen mit der Korngröße steigen, ist entsprechend bei grobkörnigen Proben eine hohe Anfälligkeit für die Bildung von Rissen und Zwillingen sichtbar.

Anhand von EBSD-Messungen ist erkennbar, dass Risse auch durch Zwillinge hindurch gehen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Zwillingsbildung der Rissbildung vorgelagert ist. Vermutlich ist auch die Zwillingsbildung ein Effekt des Spannungsabbaus und wird daher durch die hohen Spannungen im Material verursacht. Die in L ATP vorkommenden Zwillinge

zeichnen sich alle durch eine Drehung von 60° um die c-Achse aus. Dies ist identisch mit einer Spiegelung der Einheitszelle an der Basalebene. Eine Simulation dieser Zwillingsgrenze wurde von B. Ziebarth und B. Lang [6] mittels DFT durchgeführt, Abbildung 73.

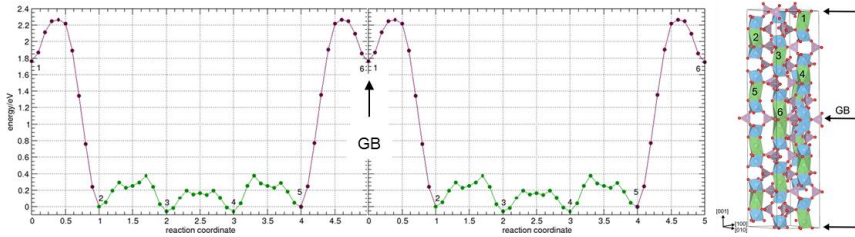


Abbildung 73: Simulation der lokalen Energie von Li^+ in Abhängigkeit der lokalen Lage. Die Zwillingskorngrenze ist mit GB gekennzeichnet. Grafik übernommen mit Erlaubnis von B. Ziebarth.

Es zeigt sich, dass die Aktivierungsenergie für Lithium zur Überwindung dieser Grenze ausgesprochen hoch ist, da es zu starken elektrostatischen Abstoßungen entlang der Grenze kommt. Somit wirken diese Zwillingsgrenzen ebenfalls einer hohen ionischen Leitfähigkeit entgegen.

Die Auswertungen zur Leitfähigkeit von LAMP-Proben mit LiTiOPO_4 deckten sich gut mit der Analyse der Mikrostruktur und greifen die Erkenntnisse der beiden vorherigen Kapitel 7.1 sowie Kapitel 7.2 auf. Die Zweitphasen sind prinzipiell nicht förderlich für die ionische Leitfähigkeit. Reines LAMP mit lediglich AlPO_4 als Zweitphase zeigt eine ähnlich geringe Leitfähigkeit wie LAMP mit 10 Masse-% LiTiOPO_4 . Konsequenterweise zeigt die LAMP-Probe mit 5 Masse-% LiTiOPO_4 mit $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ die höchste Leitfähigkeit dieser Versuchsreihe, siehe Abbildung 74. Es ist anzunehmen, dass die nebeneinander vorliegenden Zweitphasen im Verlauf des Sinterprozesses zu LAMP reagieren und somit keine Einschränkung mehr darstellen für die ionische Leitfähigkeit.

Mit zunehmender Temperatur kommt es allgemein zum Kornwachstum, wobei insbesondere die großen Körner anfällig für Rissbildung sind, wodurch die Leitfähigkeit zunehmend verringert wird. Zusätzlich beschleunigt sich das Kornwachstum mit zunehmendem LiTiOPO_4 -Gehalt und entsprechend schnell sinkt die Leitfähigkeit mit steigender Korngröße. Dabei ist nicht festzustellen, ob die Reduzierung der Korngrenzleitfähigkeit ausschließlich auf die Rissbildung zurückzuführen ist, oder ob auch eine Benetzung der Korngrenzen durch LiTiOPO_4 eine Rolle spielt. Eine Lokalisierung von LiTiOPO_4 konnte messtechnisch nicht erreicht werden; daher kann über eine Korngrenzbenetzung bislang nur spekuliert werden.

Somit scheinen die Effekte der beiden Zweitphasen stark unterschiedlich zu sein. Während AlPO_4 vor allem die Verdichtung der Probe begünstigt, scheint gleichzeitig damit eine Reduzierung des Kornwachstums

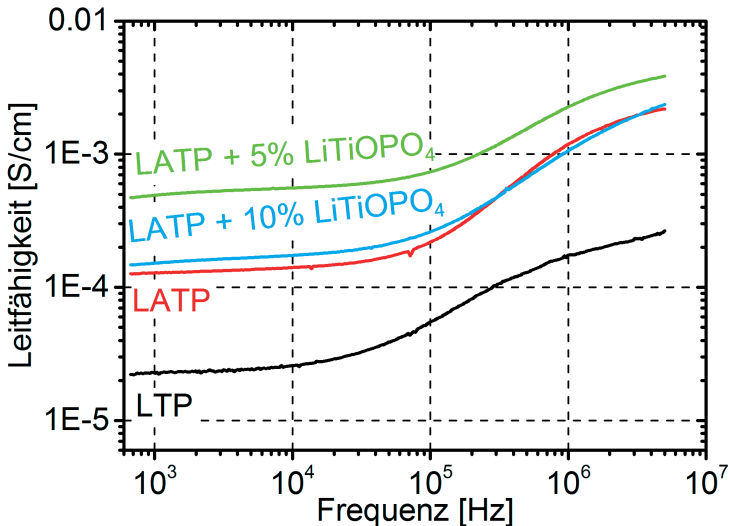


Abbildung 74: Bode-Plot zur Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Zweitphasenanteil bei LAMP. Die Sintertemperatur für die gezeigten LAMP-Proben liegt bei 920 °C. Zum Vergleich ist reines LTP gezeigt, gesintert bei 1100 °C.

einherzugehen. Zudem konnten keine abnormal gewachsenen Körner detektiert werden.

LiTiOPO_4 zeigt das gegensätzliche Verhalten. In LAMP führt es zu keiner zusätzlichen Verdichtung, es behindert diese sogar durch die Reaktion mit AlPO_4 , was zu einer Erhöhung der Sintertemperatur führt. Gleichzeitig führt es aber zu einem enormen Kornwachstum, was die gezielte Einstellung einer definierten Mikrostruktur erschwert. Ob das abnormale Kornwachstum nun durch eine Korngrenzmodifikation durch die lokale Reaktion von AlPO_4 mit LiTiOPO_4 , durch eine nur noch lokal vorhandene Korngrenzbenetzung mit AlPO_4 oder durch eine Korngrenzbenetzung durch LiTiOPO_4 verursacht wird, ist bisher ungeklärt und bietet sich als Thema für Folgearbeiten an. Mit steigendem LiTiOPO_4 -Gehalt schrumpft das Temperaturfenster für die Einstellung einer möglichst rissfreien Mikrostruktur auf wenige Grad. An einer Probe mit 10% LiTiOPO_4 wurde in Kapitel 6.2.6 gezeigt, dass eine Erhöhung der Sintertemperatur von lediglich 25 °C sowohl zur Verdichtung der Probe führt, als auch zum Wachstum etlicher Körner um etwa eine Größenordnung auf 10 μm bis 20 μm . Dagegen hat eine Erhöhung der Sintertemperatur um 100 °C in AlPO_4 -haltigem LAMP nur eine relative geringe Vergrößerung der Körner um etwa Faktor 2 bewirkt.

Zusammen mit einer eventuellen Benetzung von Korngrenzen kann LiTiOPO_4 somit auf mehrere Weisen zu einer Reduzierung der Leitfähigkeit führen.

Dennoch können geringe Mengen an LiTiOPO_4 der Leitfähigkeit zuträglich sein, wie die Daten in Kapitel 6.2.5 zeigen. Der Grund dafür liegt vermutlich in der Reaktion von LiTiOPO_4 mit AlPO_4 . Es ist anzunehmen, dass die beiden Verbindungen während des Sinterprozesses zu LAMP reagieren, und somit aus zwei Verbindungen mit eher geringer ionischer Leitfähigkeit eine Verbindung mit hoher ionischer Leitfähigkeit entsteht. Da AlPO_4 hauptsächlich zwischen Körner nachgewiesen wurde, liegt zudem nahe, dass durch die Reaktion zusätzliche Leitfähigkeitspfade zwischen Körner geschaffen werden und somit die Leitfähigkeit an den Korngrenzen erhöht wird. Die Erhöhung der Leitfähigkeit kann aber vermutlich nur stattfinden, wenn sowohl LiTiOPO_4 als auch AlPO_4 in einem angemessenen Verhältnis vorliegen damit

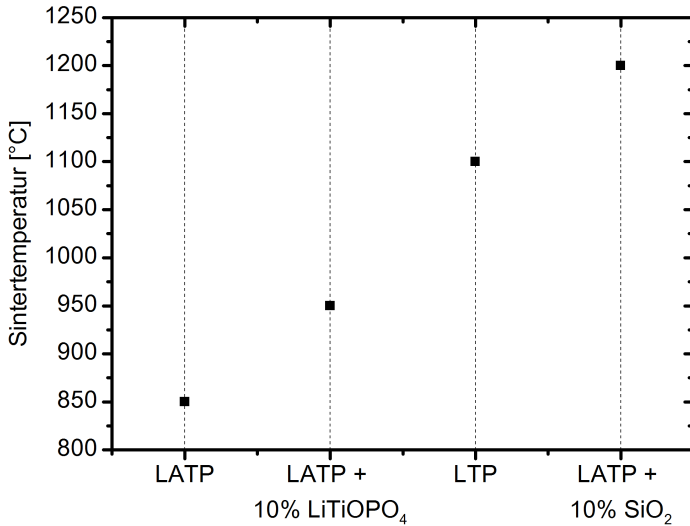


Abbildung 75: Niedrigste notwendige Sintertemperatur zur Erzielung maximaler Dichte in Abhängigkeit der Zusammensetzung bei einer Haltezeit von 10 min.

beide Verbindungen möglichst vollständig umgesetzt werden. Der genaue Reaktionsweg ist allerdings noch unklar und bedarf weiterer Forschung.

Bereits bei der Pulverherstellung lässt sich der Zweitphasengehalt durch leichte Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung stark beeinflussen. Der Zweitphasengehalt wiederum hat großen Einfluss auf das Sinterverhalten, was Verdichtung und Kornwachstum einschließt. Dabei ist es ausschlaggebend, ob und welche Zweitphasen in welchem Verhältnis zueinander vorliegen. Über eine gezielte Wahl der Zusammensetzung und damit des Zweitphasengehalts lässt sich die Sintertemperatur von LATP im Temperaturbereich von ca. 800 °C bis 1200 °C variieren, siehe Abbildung 75. Dabei wurde die Funktion von AlPO_4 als Binder und Hilfsmittel zur besseren Verdichtung, wie sie aus der Literatur bekannt ist, bestätigt.

Neu ist allerdings die Erkenntnis, dass AlPO_4 ebenfalls dem Kornwachstum entgegenwirkt und in Kombination mit LiTiOPO_4 zu LAMP rekombinieren kann. Gänzlich ohne AlPO_4 kommt es in LAMP verstärkt zu abnormalem Kornwachstum.

Das Kornwachstum lässt sich ebenfalls durch die Zugabe von SiO_2 reduzieren, allerdings auf Kosten einer wesentlich höheren Sintertertemperatur und einer Zweitphasenanlagerung an den Korngrenzen.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen einen engen Zusammenhang zwischen Herstellung, Zweitphasenanteil, Sinterverhalten, Mikrostruktur und Leitfähigkeit von LAMP. Keiner dieser Teilbereiche kann getrennt von den anderen betrachtet werden.

Diese Erkenntnis ist elementar für die Prozessführung zur Probenherstellung. Insbesondere müssen beim Sinterprozess die Haupteinflussfaktoren auf die Geschwindigkeit des Kornwachstums, d.h. Temperatur und Zweitphase, berücksichtigt werden. Je schneller das Kornwachstum abläuft, desto kürzer ist das verfügbare Zeitfenster für die Herstellung von Proben mit rissfreier Mikrostruktur. Der schematische Zusammenhang ist in Abbildung 76 gezeigt.

Gleichzeitig wirken sich Temperatur und Zweitphase stark auf die Verdichtungseigenschaften aus. Durch AlPO_4 als Zweitphase lässt sich die minimal nötige Sintertertemperatur zwar herabsetzen sowie das Kornwachstum (insb. das abnormale) verringern, allerdings besteht die Gefahr, dass die Leitfähigkeit der Probe durch die geringe Ionenleitfähigkeit von AlPO_4 abnimmt.

Somit ergeben sich mit Sintertertemperatur und -zeit sowie Zweitphasengehalt drei Parameter bei der Herstellung von LAMP, mittels derer sich die Mikrostruktur und damit auch die Leitfähigkeit justieren lassen. Eine gezielte Einstellung der Mikrostruktur ist wichtig, um Rissbildung zu vermeiden.

Ein zweiter Ansatz, um der Rissproblematik zu begegnen, wäre statt die tatsächliche Korngröße auf Werte unterhalb der kritischen Korngröße zu reduzieren, den Wert der kritischen Korngröße zu erhöhen und dadurch größere Körner zu ermöglichen, ohne Risse zu erzeugen. Dazu wäre die

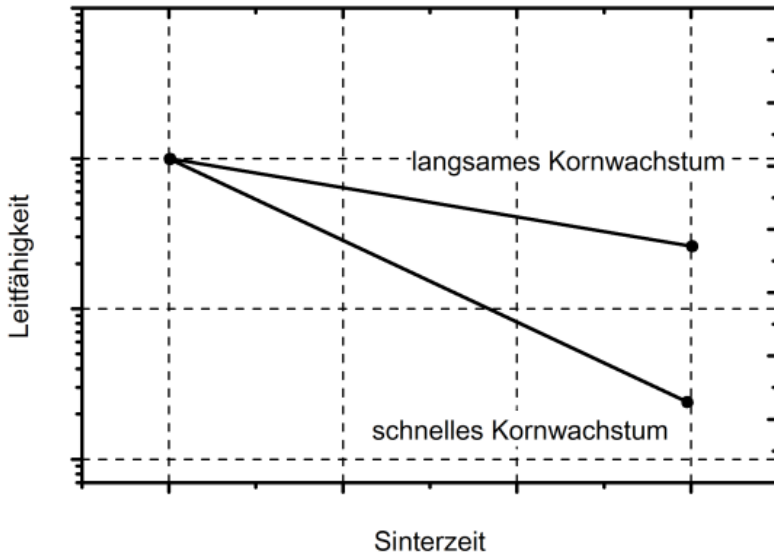


Abbildung 76: Schematische Darstellung des Einflusses des Kornwachstums auf die Leitfähigkeit.

Modifikation der thermischen Ausdehnungskoeffizienten entlang der Kristallachsen nötig, was sich ggf. durch eine gezielte Substitution der Verbindungselemente realisieren lassen könnte.

Während ein Austausch von Li^+ als Ladungsträger gegen eine anderen Atomsorte [103,104] zwar eine wesentliche Verringerung der thermischen Dehnung sowie deren Anisotropie mit sich bringen würde, wäre dieser Austausch für den Einsatz des Materials in einer Li-Ionen-Batterie nicht zielführend.

Daher bietet sich eher eine Substitution von Titan, z.B. durch Germanium, an. Wie in [86] gezeigt, würde sich dadurch die maximale Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca. $30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf ca. $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ reduzieren lassen, was nach Yamai [8] einer Verdopplung

der kritischen Korngröße von ca. $1\ \mu\text{m}$ auf $2\ \mu\text{m}$ entspricht. Entsprechend zeigen die für diese Arbeit hergestellten $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ Proben einen deutlich geringeren Beitrag der Mikrostruktur zur Gesamtimpedanz. Dieser Effekt könnte auf geringere Spannungen und somit eine geringere Notwendigkeit zum Spannungsabbau durch Rissbildung zurückgeführt werden. Allerdings zeigt sich gleichzeitig eine wesentlich geringere Bulk-Leitfähigkeit, die durch die Veränderung der von Li^+ besetzten, sowie der für den Ladungstransport benötigten Zwischengitterplätze, verursacht sein könnte.

8 Ausblick: Einsatzpotential von LAMP in einer Li-Ionen-Festkörperbatterie

Um Festkörperelektrolyte wie LAMP in einer Festkörperbatterie einsetzen zu können, müssen neben der ionischen Leitfähigkeit weitere Materialeigenschaften gegeben sein. Neben der Beeinflussung der Eigenschaften von LAMP wurden daher auch Versuche unternommen, die Zusammensetzung der Verbindung zu ändern und bestimmte Elemente zu substituieren. Dies zielt zum einen auf eine Veränderung der Leitfähigkeitspfade ab, was die Leitfähigkeit des Bulk-Materials modifiziert, zum anderen auf den Austausch des leicht reduzierbaren Titans durch ein Element, das stabil im Kontakt mit metallischem Lithium ist. Genau diese Instabilität des Titans eröffnet jedoch auch die Möglichkeit, LAMP als Elektrodenmaterial, z.B. auf Anodenseite, einzusetzen.

Die durchgeführten Versuche zur elektrochemischen Stabilität von LAMP zeigen deutlich, dass LAMP anfällig für die Reaktion mit Lithium ist. Maßgeblich dafür ist Ti^{4+} , welches sich relativ leicht zu Ti^{3+} reduzieren lässt. Gleichzeitig bietet die NZP-Struktur viel Platz für die Einlagerung von Li^+ auf den M2-Plätzen. Diese Kombination erlaubt eine Verwendung von LAMP als Elektrodenmaterial [72] und führt zu einer theoretischen Kapazität von ca. 120 mAh/g für $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ als Ausgangsverbindung.

Experimentell konnten Kapazitäten im Bereich 60 - 80 mAh/g gemessen werden, siehe Abbildung 34. Durch den Verzicht auf Al in der Verbindung ließe sich die theoretische Kapazität auf 140 mAh/g erhöhen. Damit läge sie etwas unterhalb der theoretischen Kapazität von $LiFePO_4$ (170 mAh/g [105]). Die Einlagerung von Li^+ in LAMP findet bei Spannungen kleiner 2.5 V gegen Li^+/Li statt, der Ausbau entsprechend bei Spannungen größer 2.5 V gegen Li^+/Li . Diese Spannungslage erschwert den Einsatz von LAMP sowohl als Elektrolyt als auch als Elektrode. Für eine Batterie mit hoher Energie-

dichte ist eine möglichst hohe Zellspannung nötig. Um eine solche Batterie mit LATP als Anodenmaterial erzeugen zu können, muss eine Kathode mit entsprechend hoher Spannungslage gefunden werden. Wenn LATP als Elektrolyt eingesetzt werden soll, muss gewährleistet werden, dass die Spannung der Batterie nie unterhalb von 2.5 V gegen Li^+/Li fällt, was technisch durchaus realisierbar wäre, aber gleichzeitig die Kapazität der Batterie verringern könnte. Zusätzlich muss sichergestellt werden, dass es bei direktem Kontakt von LATP mit der Anode zu keiner Reaktion kommt. Gegebenenfalls müsste die Kontaktfläche zusätzlich elektrisch isoliert werden.

Ein interessanter Ansatz wäre die Verwendung von LATP als Hybrid aus Elektrode und Elektrolyt. Mit zunehmender Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} steigt die elektrische Leitfähigkeit des Materials an, so dass die elektrische Kontaktierung mit zunehmender Beladung des Materials mit Li^+ vom Stromableiter ausgehend in den Elektrolyten hineinwandert. Die Diffusion von Li^+ zu einer elektrisch kontaktierten Stelle wäre durch die hohe ionische Leitfähigkeit des Materials gegeben. Ein experimenteller Ansatz zu diesem Konzept ist in [106] zu finden.

Eine andere Möglichkeit zur Verwendung von NZP-Material als Festkörperelektrolyt ist der Austausch von Ti^{4+} gegen stabilere Elemente. Sowohl Zr^{4+} als auch Ge^{4+} zeigen keine Anzeichen für Korrosion im untersuchten Spannungsbereich von 1.2 V bis 4 V. Laut thermodynamischen Berechnungen [34] dürfte eigentlich keines der beiden Metalloxide stabil im Kontakt mit Lithium sein. Dies spricht für eine kinetische Stabilisierung der Verbindung. Diese Verbesserung der Korrosionseigenschaften geht allerdings sehr zu Lasten der ionischen Leitfähigkeit, wie in Abbildung 77 für die Substitution von Titan durch Zirkonium gezeigt. Die verringerte Leitfähigkeit könnte allerdings auch bewirken, dass eine Korrosion des Materials nur an der Partikeloberfläche stattfinden kann, während das Partikelinnere nicht davon betroffen ist. Eine solche Passivierung könnte ebenfalls den Anschein der elektrochemischen Stabilität erzeugen.

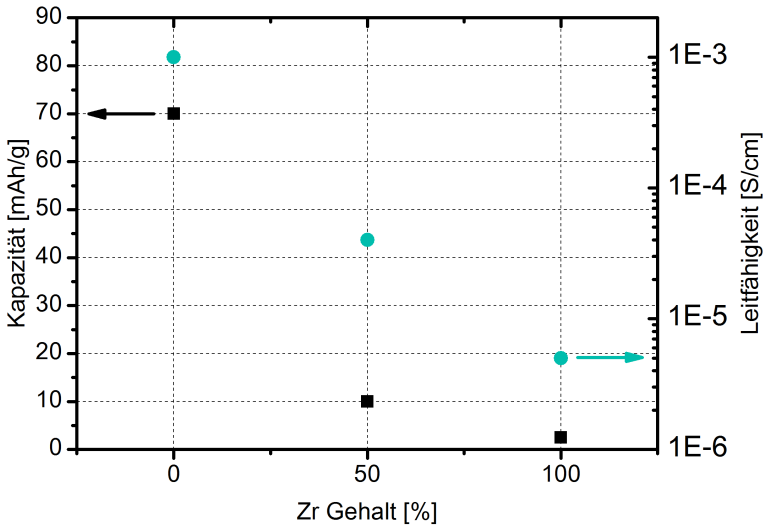


Abbildung 77: Abhängigkeit der Kapazität und der Leitfähigkeit vom Titangehalt bzw. vom Zirkoniumgehalt.

Zusammenfassend würde sich der Einsatz von LAMP als Elektrolyt eher in Batterien anbieten, die nicht auf hohe Energiedichte ausgelegt werden, sondern auf lange Lebensdauer, schnelle Laderaten sowie hohe Zyklenstabilität, wie es z.B. für stationäre Pufferspeicher für Stromnetze erforderlich ist. Durch die Wahl von oxidischen Elektrodenmaterialien, wie z.B. LTO auf Anodenseite, sowie klassischem LiCoO_2 oder verwandten Verbindungen auf Kathodenseite, könnte sich eine monolithische, keramische, volloxidische Festkörperbatterie realisieren lassen. Dieses Konzept bietet den Vorteil, dass unter Umständen komplett auf eine gasdichte Einhausung verzichtet werden könnte, da zum einem keine giftigen oder flüchtigen Stoffe eingesetzt werden und zum anderen die verwendeten Materialien unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit sind.

Des Weiteren bietet die hohe Leitfähigkeit von LATP die Grundlage für hohe Lade- und Entladeraten, sofern ein entsprechend guter Ladungstransport über die Grenzflächen zum Aktivmaterial gewährleistet wird. Die Kontaktierung eines keramischen Elektrolyten mit ebenfalls keramischen Aktivmaterialien stellt derzeit die größte Hürde auf dem Weg zur vollkeramischen Festkörperbatterie dar.

9 Zusammenfassung

Für die Weiterentwicklung der Batterietechnologie sind wesentliche Verbesserungen im Bereich des Elektrolytmaterials erforderlich. Ein vielversprechendes Konzept ist dabei die Verwendung von Festkörperelektrolyten, um höhere Zellspannungen und höhere Lade- und Entladeraten realisieren zu können. In dieser Arbeit wurde LTP als Vertreter der oxidischen Festkörperionenleiter untersucht. Dabei wurde die gesamte Prozesskette von der Pulversynthese über die Herstellung gesinterter Keramikproben bis hin zur elektrochemischen und mikrostrukturellen Charakterisierung abgebildet.

Die Herstellung des Materials erfolgte über einen Sol-Gel-Prozess und wurde anschließend mittels Röntgenbeugung charakterisiert. Durch den Sol-Gel-Prozess konnte durchgehend Material von hoher Reinheit erzielt werden. Durch gezielte Variationen in der Einwaage entstehen dabei Zweitphasen, die einen starken Einfluss auf das Sinterverhalten von LTP haben. Als einflussreiche Zweitphase wurde dabei LiTiOPO_4 identifiziert, dessen Stöchiometrie sehr ähnlich zur Stöchiometrie von LTP ist. LiTiOPO_4 verändert seine Kristallstruktur bei entsprechender Temperaturbehandlung. Diese Umwandlung konnte mittels Röntgenbeugung sowohl für das reine LiTiOPO_4 als auch für LiTiOPO_4 als Zweitphase in LTP beobachtet werden und erklärt Reflexe im Beugungsbild, die in jeglicher ausgewerteter Literatur über LTP als „unbekannte Phase“ bezeichnet werden.

Als weitere wichtige Zweitphase in LTP wurde AlPO_4 untersucht. Diese Zweitphase entsteht durch den unvollständigen Einbau von Al in die Kristallstruktur, meist in Kombination mit der Entstehung von LiTiOPO_4 . Die Bildung von LiTiOPO_4 resultiert aus Phosphormangel als Folge der AlPO_4 -Bildung. Dabei ist AlPO_4 selbst zwar nicht leitfähig, dient allerdings als Binder und erlaubt geringere Sintertemperaturen. Durch die gezielte Kombination der Zweitphasen AlPO_4 und LiTiOPO_4 in LTP kommt es zur Rekombination beider Phasen während des Sinterschritts zu LTP.

Um eine zielführende Modifikation des Materials vornehmen zu können, wurde der limitierende Faktor bei der Gesamtleitfähigkeit des Materials ermittelt. Mittels Impedanzspektroskopie bei tiefen Temperaturen an Proben mit unterschiedlicher Prozessführung zeigte sich, dass die ionische Leitfähigkeit des Kristallgitters enorm hoch ist und die Gesamtleitfähigkeit fast vollständig von der Mikrostruktur dominiert wird.

Bei der Betrachtung der Mikrostruktur von LATP zeigte sich massives Kornwachstum beim Sintern, gepaart mit stark ausgeprägter Rissbildung in größeren Körnern. Ursache für die Rissbildung ist die starke Anisotropie der thermischen Dehnung, die zu hohen Spannungen führt. Über Neutronenbeugungsexperimente konnte bestätigt werden, dass es während des Abkühlvorgangs zu einer enormen Verspannung des Gitters in Richtung der c-Achse kommt. Da die Spannung abhängig von der Korngröße ist, konnte durch eine Anpassung der Sinterzeit die Korngröße reduziert und dadurch die ionische Gesamtleitfähigkeit auf bis zu 1×10^{-3} S/cm gesteigert werden.

Neben der Sinterzeit konnte auch ein erheblicher Einfluss der Zweitphasen auf das Kornwachstum beobachtet werden. Während AlPO_4 das Kornwachstum verringert und abnormales Kornwachstum unterbindet, kommt es durch LiTiOPO_4 zu einer signifikanten Beschleunigung des abnormalen Kornwachstums. Folglich ist das Temperaturfenster für die Einstellung einer Mikrostruktur mit definierter Korngröße in AlPO_4 -haltigem LATP wesentlich größer als bei Anwesenheit von LiTiOPO_4 . Durch Zugabe von SiO_2 als Fremdphase kommt es ebenfalls zu verringertem Kornwachstum, allerdings auch zu einer deutlichen Erhöhung der Sintertemperatur. SiO_2 wird dabei ausschließlich an den Korngrenzen angelagert.

Um die Eignung von LATP für den Einsatz in einer Festkörperbatterie zu überprüfen, wurde die elektrochemische Stabilität des Materials in einer Batteriezelle getestet. Dabei konnte die Reduktion des Titans in der LATP-Struktur gemessen werden. Durch diese Reaktion konnte reversibel bis zu 0.9 mol Li^+ in je 1 mol LATP eingelagert werden.

Da die Reaktion von LATP mit Lithium für die Entwicklung für Hoch-Volt-Batterien basierend auf Li-Metall-Anode nachteilig wäre, wurden Versuche

zur Substitution von Titan durch andere Elemente mit höherer Stabilität gegen Reduktion durchgeführt. Ein Einbau von Silizium in die Struktur ist nicht gelungen, aber sowohl Zirkonium als auch Germanium konnten erfolgreich in die NZP-Struktur eingebracht werden. Während eine vollständige Substitution von Titan durch Germanium möglich ist, kann Titan jedoch nicht vollständig durch Zirkonium ausgetauscht werden, ohne dass eine strukturelle Änderung auftritt.

Die auf Germanium basierenden, Titan-freien Proben zeigten keine Reaktionen im elektrochemischen Zelltest. Die Gesamtleitfähigkeit der LAGP Proben wird durch eine relativ geringe Bulkleitfähigkeit limitiert, während die Korngrenzleitfähigkeit deutlich höher ist. In Summe liegen die Gesamtleitfähigkeiten der hergestellten LAGP-Proben etwa eine Größenordnung unter der Leitfähigkeit von LATP.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass es sich bei Materialien aus der NZP-Familie um hochkomplexe Systeme handelt, die jedoch herausragende Eigenschaften bieten. Prinzipiell ist ein Einsatz von NZP-Materialien als Festkörperelektrolyt möglich, für den tatsächlichen Bau einer solchen Batterie ist allerdings noch weiterführende Forschung erforderlich, insbesondere im Bereich der Kontaktflächen zu den Elektroden. Systematische Fügeversuche mit verschiedenen Kombinationen aus Elektrolyt- und Elektrodenmaterialien bieten sich als Fortführung der Arbeit an, da die Ausprägung der Grenzflächen von entscheidender Bedeutung für die Entwicklung vollständiger Festkörperbatterien ist.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zu allererst gilt mein Dank Prof. Hoffmann, der mir den Quereinstieg in die Keramik zutraute und es mir ermöglichte spannende, interessante und lehrreiche drei Jahre am KWT zu verbringen.

Mein größter Dank gilt auch Claudia Bucharsky und Günter Schell, die bei fachlichen, aber auch nicht-fachlichen Themen und Fragestellungen stets ein offenes Ohr für mich hatten und die mir mit ihren Tipps und Ratschlägen mehr als einmal die richtige Richtung gewiesen haben. Ich danke euch für die zahlreichen Stunden intensiver Diskussion und dafür, dass ihr mich stets motiviert habt, auch wenn die Ergebnisse mal wieder ganz anders waren als erwartet.

Ein besonderer Dank geht an:

- Elisabeth und Fabian, die mich von Anfang an mit hilfreichen Ratschlägen zum Doktoranden-Dasein unterstützt haben und auch immer für eine fachliche Diskussion verfügbar waren
- Tobias und Paul, die durch ihre Tätigkeit als HiWi und durch ihre Bachelor- bzw. Masterarbeiten maßgeblich dazu beigetragen haben, dass diese Arbeit in diesem zeitlichen Rahmen fertig gestellt werden konnte
- Dominic für die technische und espresso-technische Unterstützung
- Andres und Matthias für die unkomplizierte Zusammenarbeit zwischen Campus Süd und Campus Nord
- Misha für die Neutronenbeugung und die Auswertungen
- Die HLM-Stiftung, die mir diese Arbeit finanziell ermöglicht hat und mich darüber hinaus mit neuen Freunden in Kontakt gebracht hat

Ich bedanke mich auch bei all meinen übrigen Kollegen, die durch ihr Fachwissen und ihre Hilfsbereitschaft zu dieser Arbeit beigetragen haben und

die der Grund für die ausgesprochen angenehme Arbeitsatmosphäre am KWT sind.

Ein besonderer Dank geht an Renate sowie meine Familie, die mich immer unterstützt haben und dadurch einen großen Beitrag zum Gelingen der Arbeit geleistet haben.

Anhang

Die verwendeten Pulverstöchiometrien und die jeweils entsprechende Precursoreneinwaage sind in den folgenden Tabellen zu finden. Alle angegebenen Einwaagen sind auf 20g Pulverertrag normiert. Alle Werte, auch die der Flüssigkeiten, sind in Gramm angegeben und auf eine Nachkommastelle gerundet.

Tabelle 2: LATP + LiTiOPO₄

Precursor/ Strukturformel	Li(C ₂ H ₃ O)·2H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	H ₃ PO ₄
LiTi ₂ (PO ₄) ₃	5.3	-	30.2	17.8
Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	7.0	6.0	26.0	18.0
LiTiOPO ₄	12.4	-	35.3	13.9

Tabelle 3: Si-haltige LATP-Modifikationen

Precursor/ Strukturformel	Li(C ₂ H ₃ O)·2H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	H ₃ PO ₄
Li _{1.4} Al _{0.3} Ti _{1.7} P _{2.9} Si _{0.1} O ₁₂	7.5	6.0	25.9	1.1	17.4
Li _{1.6} Al _{0.3} Ti _{1.7} P _{2.7} Si _{0.3} O ₁₂	8.6	5.9	25.9	3.3	16.2
Li _{1.8} Al _{0.3} Ti _{1.7} P _{2.5} Si _{0.5} O ₁₂	9.6	5.9	25.8	5.4	14.9
Li ₂ Al _{0.3} Ti _{1.7} P _{2.3} Si _{0.7} O ₁₂	10.7	5.9	25.8	7.5	13.7
Li _{1.2} Al _{0.2} Si _{0.1} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	6.5	4.0	26.0	1.1	18.1
Li _{1.1} Al _{0.1} Si _{0.2} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	5.9	2.0	26.0	2.2	18.1
Li ₁ Si _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	5.4	-	26.1	3.4	18.1

Tabelle 4: Zr-haltige LAMP-Modifikationen

Precursor/ Strukturformel	Li(C ₂ H ₃ O) ₂ ·2H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	ZrCl ₄	H ₃ PO ₄
Li _{1.3} Al _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃	5.9	5	-	24.5	15.1
Li ₁ Ti _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃	4.5	-	3.8	24.2	15.0
Li ₁ Ti ₁ Zr ₁ (PO ₄) ₃	4.8	-	13.6	15.3	16.0
Li ₁ Ti _{1.7} Zr _{0.3} (PO ₄) ₃	5.1	-	24.9	4.9	17.3

Tabelle 5: Ge-haltige LAMP-Modifikationen

Precursor/ Strukturformel	Li(C ₂ H ₃ O) ₂ ·2H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	GeO ₂	H ₃ PO ₄
Li _{1.3} Al _{0.3} Ge _{1.7} (PO ₄) ₃	6.3	5.4	-	8.4	16.3
Li ₁ Ge _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	5.2	-	25.2	1.6	17.5

Literaturverzeichnis

- [1] J.B. Goodenough, H.-P. Hong, J.A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 203–220.
- [2] M.A. Subramanian, R. Subramanian, A. Clearfield, *Solid State Ionics* 18–19 (1986) 562–569.
- [3] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, *Chem. Lett.* 19 (1990) 1825–1828.
- [4] J. Alamo, *Solid State Ionics* 63–65 (1993) 547–561.
- [5] K. Arbi, M. Hoelzel, A. Kuhn, F. García-Alvarado, J. Sanz, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 9290–9296.
- [6] B. Lang, B. Ziebarth, C. Elsässer, *Chem. Mater.* 27 (2015) 5040–5048.
- [7] D.A. Woodcock, P. Lightfoot, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2907–2911.
- [8] I. Yamai, T. Ota, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 487–491.
- [9] K. Arbi, S. Mandal, J.M. Rojo, J. Sanz, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1091–1097.
- [10] H. Aono, N. Imanaka, G. Adachi, *Acc. Chem. Res.* 27 (1994) 265–270.
- [11] K. Arbi, W. Bucheli, R. Jiménez, J. Sanz, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1477–1484.
- [12] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1023–1027.
- [13] M. Pérez-Estébanez, J. Isasi-Marín, C. Díaz-Guerra, A. Rivera-Calzada, C. León, J. Santamaría, *Solid State Ionics* 241 (2013) 36–45.
- [14] V. Venckutė, J. Banytė, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, T. Šalkus, A. Kežionis, E. Kazakevičius, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A.F. Orliukas, *Lith. J. Phys.* 50 (2010) 435–443.
- [15] P. Zhang, H. Wang, Q. Si, M. Matsui, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *Solid State Ionics* 272 (2015) 101–106.
- [16] P. Zhang, M. Matsui, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *Solid State Ionics* 263 (2014) 27–32.

- [17] S.D. Jackman, R.A. Cutler, J. Power Sources 218 (2012) 65–72.
- [18] H.M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65–71.
- [19] R. Allmann, Röntgen-Pulverdiffraktometrie, 2nd ed., Springer Berlin / Heidelberg, 2003.
- [20] G.K. Williamson, W.H. Hall, Acta Metall. 1 (1953) 22–31.
- [21] K.S. Cole, R.H. Cole, J. Chem. Phys. 9 (1941) 341.
- [22] R.A. Huggins, Ionics (Kiel). 8 (2002) 300–313.
- [23] I.M. Hodge, M.D. Ingram, a. R. West, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 74 (1976) 125–143.
- [24] H.J. Gores, J. Barthel, S. Zugmann, D. Moosbauer, M. Amereller, R. Hartl, A. Maurer, in: Handb. Batter. Mater., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011, pp. 525–626.
- [25] J.W. Fergus, J. Power Sources 195 (2010) 4554–4569.
- [26] F. Gray, M. Armand, Handb. Batter. Mater. (2011) 989.
- [27] J. Bates, Solid State Ionics 53–56 (1992) 647–654.
- [28] P. Knauth, Solid State Ionics 180 (2009) 911–916.
- [29] B.G. Adachi, N. Imanaka, H. Aono, Ceramics (1996) 127–135.
- [30] P. Birke, W. Weppner, in: Handb. Batter. Mater., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011.
- [31] J.B. Goodenough, Y. Kim, Chem. Mater. 22 (2010) 587–603.
- [32] V. Thangadurai, W. Weppner, Ionics (Kiel). 12 (2006) 81–92.
- [33] R. Sudo, Y. Nakata, K. Ishiguro, M. Matsui, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, Solid State Ionics 262 (2014) 151–154.
- [34] P. Hartmann, T. Leichtweiss, M.R. Busche, M. Schneider, M. Reich, J. Sann, P. Adelhelm, J. Janek, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 21064–21074.
- [35] S.D. Jackman, R.A. Cutler, J. Power Sources 230 (2013) 251–260.
- [36] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, Nat. Mater. 10 (2011) 682–686.
- [37] A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Sci. Rep. 3 (2013) 2–6.

- [38] M.H. Braga, J. a. Ferreira, V. Stockhausen, J.E. Oliveira, A. El-Azab, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 5470.
- [39] L.-O. Hagman, P. Kierkegaard, P. Karvonen, A.I. Virtanen, J. Paasivirta, Acta Chem. Scand. 22 (1968) 1822–1832.
- [40] K. Arbi, J.M. Rojo, J. Sanz, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 4215–4218.
- [41] A.S. Best, P.J. Newman, D.R. MacFarlane, K.M. Nairn, S. Wong, M. Forsyth, Solid State Ionics 126 (1999) 191–196.
- [42] C.R. Mariappan, M. Gellert, C. Yada, F. Rosciano, B. Roling, L. Al, P.O. Ge, Electrochem. Commun. 14 (2012) 25–28.
- [43] J.S. Thokchom, N. Gupta, B. Kumar, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) A915–A920.
- [44] J. Fu, Solid State Ionics 96 (1997) 195–200.
- [45] J. Fu, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 1901–1903.
- [46] P. Johnson, N. Sammes, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, Solid State Ionics 192 (2011) 326–329.
- [47] J.L. Narváez-Semanate, A.C.M. Rodrigues, Solid State Ionics 181 (2010) 1197–1204.
- [48] S. Soman, Y. Iwai, J. Kawamura, A. Kulkarni, J. Solid State Electrochem. 16 (2012) 1761–1766.
- [49] J.S. Thokchom, B. Kumar, Solid State Ionics 177 (2006) 727–732.
- [50] J.S. Thokchom, B. Kumar, J. Power Sources 195 (2010) 2870–2876.
- [51] E.C. Bucharsky, K.G. Schell, A. Hintennach, M.J. Hoffmann, Solid State Ionics 274 (2015) 77–82.
- [52] M. Cretin, P. Fabry, L. Abello, J. Eur. Ceram. Soc. 15 (1995) 1149–1156.
- [53] M. Cretin, P. Fabry, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 2931–2940.
- [54] S. Duluard, A. Paillassa, L. Puech, P. Vinatier, V. Turq, P. Rozier, P. Lenormand, P.-L. Taberna, P. Simon, F. Ansart, J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013) 1145–1153.
- [55] L. Huang, Z. Wen, M. Wu, X. Wu, Y. Liu, X. Wang, J. Power Sources 196 (2011) 6943–6946.
- [56] B. Key, D.J. Schroeder, B.J. Ingram, J.T. Vaughey, Chem. Mater. 24 (2012) 287–293.

- [57] M. Kotobuki, M. Koishi, *Ceram. Int.* 39 (2013) 4645–4649.
- [58] M. Kotobuki, M. Koishi, Y. Kato, *Ionics* (Kiel). 19 (2013) 1945–1948.
- [59] G.B. Kunshina, V. V Efremov, E.P. Lokshin, *Russ. J. Electrochem.* 49 (2013) 725–731.
- [60] M. Schroeder, S. Glatthaar, J.R. Binder, L. Ti, A. Po, *Solid State Ionics* 201 (2011) 49–53.
- [61] E. Traversa, H. Aono, Y. Sadaoka, L. Montanaro, *Sensors Actuators B Chem.* 65 (2000) 204–208.
- [62] Z. Wen, X. Xu, J. Li, *J. Electroceramics* 22 (2009) 342–345.
- [63] X.M. Wu, X.H. Li, S.W. Wang, Z. Wang, Y.H. Zhang, M.F. Xu, Z.Q. He, *Thin Solid Films* 425 (2003) 103–107.
- [64] X. Wu, R. Li, S. Chen, Z. He, M. Ma, *Rare Met.* 29 (2010) 515–518.
- [65] X. Xu, Z. Wen, Z. Gu, X. Xu, Z. Lin, *Chem. Lett.* 34 (2005) 512–513.
- [66] X. Xu, Z. Wen, J. Wu, X. Yang, *Solid State Ionics* 178 (2007) 29–34.
- [67] Y. Yoon, J. Kim, C. Park, D. Shin, *J. Ceram. Process. Res.* 14 (2013) 563–566.
- [68] C.-M. Chang, Y. Il Lee, S.-H. Hong, H. Park, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1803–1807.
- [69] A.I. Orlova, A.K. Koryttseva, A.E. Kanunov, V.N. Chuvil'deev, A. V Moskvicheva, N. V Sakharov, M.S. Boldin, A. V Nokhrin, *Inorg. Mater.* 48 (2012) 313–317.
- [70] X. Xu, Z. Wen, X. Yang, L. Chen, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 2334–2341.
- [71] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, *Solid State Ionics* 47 (1991) 257–264.
- [72] C. Delmas, A. Nadiri, J.L. Soubeyroux, *Solid State Ionics* 28–30 (1988) 419–423.
- [73] A. Aatiq, M. Menetrier, L. Croguennec, E. Suard, C. Delmas, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2971–2978.
- [74] K. Arbi, A. Kuhn, J. Sanz, F. García-Alvarado, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A654–A659.
- [75] K. Arbi, M. Hoelzel, A. Kuhn, F. García Alvarado, J. Sanz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2014) 18397–18405.

- [76] Y. Sun, *Nano Energy* 2 (2013) 801–816.
- [77] Y. Shimonishi, T. Zhang, P. Johnson, N. Imanishi, a. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Sammes, *J. Power Sources* 195 (2010) 6187–6191.
- [78] N. Imanishi, S. Hasegawa, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *J. Power Sources* 185 (2008) 1392–1397.
- [79] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [80] J. Brentano, *Proc. Phys. Soc. London* 37 (1924) 184–193.
- [81] ICDD, Pdf-2 Database, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, USA, 2010.
- [82] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF Version 2.05, 2011.
- [83] M. Monchak, T. Hupfer, A. Senyshyn, H. Boysen, D. Chernyshov, T. Hansen, K.G. Schell, E.C. Bucharisky, M.J. Hoffmann, H. Ehrenberg, *Inorg. Chem.* 7 (2016) 2941–2945.
- [84] Y. Ren, Y. Shen, Y. Lin, C.-W. Nan, *Electrochem. Commun.* 57 (2015) 27–30.
- [85] A. Robertson, J.G. Fletcher, J.M.S. Skakle, A.R. West, *J. Solid State Chem.* 109 (1994) 53–59.
- [86] M. Alami, R. Brochu, J.L. Soubeyroux, P. Gravereau, G. Le Flem, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* 90 (1991) 185–193.
- [87] I. Geifman, N. Furmanova, P. Nagorny, L. Yun, M. Rotenfeld, *Kristallografiya* 38 (1993) 88–94.
- [88] A.S. Best, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 339–344.
- [89] D.D.L. Chung, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2785–2791.
- [90] D.R. Askeland, *Materialwissenschaften, Spektrum, Akad. Verl.*, 1996.
- [91] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751–767.
- [92] F. Sudreau, D. Petit, J.P. Boilot, *J. Solid State Chem.* 83 (1989) 78–90.
- [93] M. Catti, S. Stramare, R. Ibberson, *Solid State Ionics* 123 (1999) 173–180.
- [94] M. Catti, S. Stramare, *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 489–494.

- [95] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K. a. Persson, *APL Mater.* 1 (2013).
- [96] S.S.P. Ong, S.S.P. Ong, L. Wang, L. Wang, B. Kang, B. Kang, G. Ceder, Ceder, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1798–1807.
- [97] A. Jain, G. Hautier, S.P. Ong, C.J. Moore, C.C. Fischer, K. a. Persson, G. Ceder, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84 (2011) 1–10.
- [98] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [99] J.-Y. Luo, L.-J. Chen, Y.-J. Zhao, P. He, Y.-Y. Xia, *J. Power Sources* 194 (2009) 1075–1080.
- [100] F.A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.* 34 (1951) 235–239.
- [101] W.F. Horn, F.A. Hummel, *Cent. Glas. Ceram. Res. Inst. Bull.* 26 (1979) 47–49.
- [102] R. Boigelot, Y. Graz, C. Bourgel, F. Defoort, J. Poirier, *Ceram. Int.* 41 (2015) 2353–2360.
- [103] C.-Y. Huang, D.K. Agrawal, H.A. McKinstry, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 3509–3514.
- [104] P. Lightfoot, D.A. Woodcock, J.D. Jorgensen, S. Short, *Int. J. Inorg. Mater.* 1 (1999) 53–60.
- [105] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A224.
- [106] K. Yamamoto, R. Yoshida, T. Sato, H. Matsumoto, H. Kurobe, T. Hamanaka, T. Kato, Y. Iriyama, T. Hirayama, *J. Power Sources* 266 (2014) 414–421.
- [107] T. Hupfer, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, A. Senyshyn, M. Monchak, M.J. Hoffmann, H. Ehrenberg, *Solid State Ionics* 288 (2016) 235–239.
- [108] E.C. Bucharsky, K.G. Schell, T. Hupfer, M.J. Hoffmann, M. Rohde, H.J. Seifert, *Ionics (Kiel)*. 22 (2016) 1043–1049.
- [109] T. Hupfer, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M.J. Hoffmann, *Solid State Ionics* 302 (2017) 49–53.

Betreute studentische Arbeiten

- [110] J. Maier; Co-Betreuer: Bucharsky, Schell, Hupfer; Betreuer: Rohde: *Herstellung von $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ mit der Field Assisted Sintering Technology und Charakterisierung der Eigenschaften*, KIT-IAM-AWP, Bachelorarbeit, 2012
- [111] C. Gielisch; Co-Betreuer: Bucharsky, Schell, Hupfer; Betreuer: Hoffmann: *Charakterisierung lithiumionenleitender Festkörperelektrolyte mittels Impedanzspektroskopie und Li-NMR im Einsatz in einem Festkörperakkumulator*, KIT-IAM-KWT, Masterarbeit, 2015
- [112] P. Zielonka; Co-Betreuer: Bucharsky, Schell, Hupfer; Betreuer: Hoffmann: *Herstellung keramischer Festkörperelektrolyte für den Einsatz in Festkörperakkumulatoren*, KIT-IAM-KWT, Masterarbeit, 2015
- [113] T. Schneider; Co-Betreuer: Bucharsky, Schell, Hupfer; Betreuer: Hoffmann: *Einfluss der Zweitphase LiTiOPO_4 auf die Eigenschaften von $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0; 0.3$)*, KIT-IAM-KWT, Bachelorarbeit, 2015

Entstandene Publikationen

Folgende Publikationen sind im Verlauf der Promotion entstanden:

- [83] M. Monchak, T. Hupfer, A. Senyshyn, H. Boysen, D. Chernyshov, T. Hansen, K.G. Schell, E.C. Bucharsky, M.J. Hoffmann, H. Ehrenberg, *Inorg. Chem.* 7 (2016) 2941–2945:

Lithium Diffusion Pathway in $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP) Superionic Conductor

- [107] T. Hupfer, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, A. Senyshyn, M. Monchak, M.J. Hoffmann, H. Ehrenberg, *Solid State Ionics* 288 (2016) 235–239:

Evolution of microstructure and its relation to ionic conductivity in $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$

- [108] E.C. Bucharsky, K.G. Schell, T. Hupfer, M.J. Hoffmann, M. Rohde, H.J. Seifert, *Ionics* (Kiel). 22 (2016) 1043–1049:

Thermal properties and ionic conductivity of $Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO_4)_3$ solid electrolytes sintered by field-assisted sintering

- [109] T. Hupfer, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M.J. Hoffmann, *Solid State Ionics* 302 (2017) 49–53:

Influence of the secondary phase $LiTiOPO_4$ on the properties of $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x=0; 0.3$)

Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien

ISSN 2192-9963

- Band 1 Prachai Norajitra
Divertor Development for a Future Fusion Power Plant. 2011
ISBN 978-3-86644-738-7
- Band 2 Jürgen Prokop
Entwicklung von Spritzgießsonderv Verfahren zur Herstellung von Mikrobauteilen durch galvanische Replikation. 2011
ISBN 978-3-86644-755-4
- Band 3 Theo Fett
New contributions to R-curves and bridging stresses – Applications of weight functions. 2012
ISBN 978-3-86644-836-0
- Band 4 Jérôme Acker
Einfluss des Alkali/Niob-Verhältnisses und der Kupferdotierung auf das Sinterverhalten, die Strukturbildung und die Mikrostruktur von bleifreier Piezokeramik ($K_{0,5}Na_{0,5}$)NbO₃. 2012
ISBN 978-3-86644-867-4
- Band 5 Holger Schwaab
Nichtlineare Modellierung von Ferroelektrika unter Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit. 2012
ISBN 978-3-86644-869-8
- Band 6 Christian Dethloff
Modeling of Helium Bubble Nucleation and Growth in Neutron Irradiated RAFM Steels. 2012
ISBN 978-3-86644-901-5
- Band 7 Jens Reiser
Duktilisierung von Wolfram. Synthese, Analyse und Charakterisierung von Wolframlaminaten aus Wolframfolie. 2012
ISBN 978-3-86644-902-2
- Band 8 Andreas Sedlmayr
Experimental Investigations of Deformation Pathways in Nanowires. 2012
ISBN 978-3-86644-905-3

- Band 9 Matthias Friedrich Funk
Microstructural stability of nanostructured fcc metals during cyclic deformation and fatigue. 2012
ISBN 978-3-86644-918-3
- Band 10 Maximilian Schwenk
Entwicklung und Validierung eines numerischen Simulationsmodells zur Beschreibung der induktiven Ein- und Zweifrequenzrandschichthärtung am Beispiel von vergütetem 42CrMo4. 2012
ISBN 978-3-86644-929-9
- Band 11 Matthias Merzkirch
Verformungs- und Schädigungsverhalten der verbundstrang-gepressten, federstahldrahtverstärkten Aluminiumlegierung EN AW-6082. 2012
ISBN 978-3-86644-933-6
- Band 12 Thilo Hammers
Wärmebehandlung und Recken von verbundstrang-gepressten Luftfahrtprofilen. 2013
ISBN 978-3-86644-947-3
- Band 13 Jochen Lohmiller
Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction. 2013
ISBN 978-3-86644-962-6
- Band 14 Simone Schreijäg
Microstructure and Mechanical Behavior of Deep Drawing DC04 Steel at Different Length Scales. 2013
ISBN 978-3-86644-967-1
- Band 15 Zhiming Chen
Modelling the plastic deformation of iron. 2013
ISBN 978-3-86644-968-8
- Band 16 Abdullah Fatih Çetinel
Oberflächendefektausheilung und Festigkeitssteigerung von niederdruckspritzgegossenen Mikrobiengebalken aus Zirkoniumdioxid. 2013
ISBN 978-3-86644-976-3
- Band 17 Thomas Weber
Entwicklung und Optimierung von gradierten Wolfram/EUROFER97-Verbindungen für Divertorkomponenten. 2013
ISBN 978-3-86644-993-0

- Band 18 Melanie Senn
Optimale Prozessführung mit merkmalsbasierter Zustandsverfolgung. 2013
ISBN 978-3-7315-0004-9
- Band 19 Christian Mennerich
Phase-field modeling of multi-domain evolution in ferromagnetic shape memory alloys and of polycrystalline thin film growth. 2013
ISBN 978-3-7315-0009-4
- Band 20 Spyridon Korres
On-Line Topographic Measurements of Lubricated Metallic Sliding Surfaces. 2013
ISBN 978-3-7315-0017-9
- Band 21 Abhik Narayan Choudhury
Quantitative phase-field model for phase transformations in multi-component alloys. 2013
ISBN 978-3-7315-0020-9
- Band 22 Oliver Ulrich
Isothermes und thermisch-mechanisches Ermüdungsverhalten von Verbundwerkstoffen mit Durchdringungsgefüge (Preform-MMCs). 2013
ISBN 978-3-7315-0024-7
- Band 23 Sofie Burger
High Cycle Fatigue of Al and Cu Thin Films by a Novel High-Throughput Method. 2013
ISBN 978-3-7315-0025-4
- Band 24 Michael Teutsch
Entwicklung von elektrochemisch abgeschiedenem LIGA-Ni-Al für Hochtemperatur-MEMS-Anwendungen. 2013
ISBN 978-3-7315-0026-1
- Band 25 Wolfgang Rheinheimer
Zur Grenzflächenanisotropie von SrTiO₃. 2013
ISBN 978-3-7315-0027-8
- Band 26 Ying Chen
Deformation Behavior of Thin Metallic Wires under Tensile and Torsional Loadings. 2013
ISBN 978-3-7315-0049-0

- Band 27 Sascha Haller
Gestaltfindung: Untersuchungen zur Kraftkegelmethode. 2013
ISBN 978-3-7315-0050-6
- Band 28 Nicht erschienen
- Band 29 Gunnar Picht
Einfluss der Korngröße auf ferroelektrische Eigenschaften dotierter $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Materialien. 2013
ISBN 978-3-7315-0106-0
- Band 30 Esther Held
Eigenspannungsanalyse an Schichtverbunden mittels inkrementeller Bohrlochmethode. 2013
ISBN 978-3-7315-0127-5
- Band 31 Pei He
On the structure-property correlation and the evolution of Nanofeatures in 12-13.5% Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels. 2014
ISBN 978-3-7315-0141-1
- Band 32 Jan Hoffmann
Ferritische ODS-Stähle – Herstellung, Umformung und Strukturanalyse. 2014
ISBN 978-3-7315-0157-2
- Band 33 Wiebke Sittel
Entwicklung und Optimierung des Diffusionsschweißens von ODS Legierungen. 2014
ISBN 978-3-7315-0182-4
- Band 34 Osama Khalil
Isothermes Kurzzeitermüdungsverhalten der hoch-warmfesten Aluminium-Knetlegierung 2618A (AlCu2Mg1,5Ni). 2014
ISBN 978-3-7315-0208-1
- Band 35 Magalie Huttin
Phase-field modeling of the influence of mechanical stresses on charging and discharging processes in lithium ion batteries. 2014
ISBN 978-3-7315-0213-5
- Band 36 Christoph Hage
Grundlegende Aspekte des 2K-Metallpulverspritzgießens. 2014
ISBN 978-3-7315-0217-3

- Band 37 Bartłomiej Albiński
Instrumentierte Eindringprüfung bei Hochtemperatur für die Charakterisierung bestrahlter Materialien. 2014
ISBN 978-3-7315-0221-0
- Band 38 Tim Feser
Untersuchungen zum Einlaufverhalten binärer alpha-Messinglegierungen unter Ölschmierung in Abhängigkeit des Zinkgehaltes. 2014
ISBN 978-3-7315-0224-1
- Band 39 Jörg Ettrich
Fluid Flow and Heat Transfer in Cellular Solids. 2014
ISBN 978-3-7315-0241-8
- Band 40 Melanie Syha
Microstructure evolution in strontium titanate Investigated by means of grain growth simulations and x-ray diffraction contrast tomography experiments. 2014
ISBN 978-3-7315-0242-5
- Band 41 Thomas Haas
Mechanische Zuverlässigkeit von gedruckten und gasförmig abgeschiedenen Schichten auf flexiblem Substrat. 2014
ISBN 978-3-7315-0250-0
- Band 42 Aron Kneer
Numerische Untersuchung des Wärmeübertragungsverhaltens in unterschiedlichen porösen Medien. 2014
ISBN 978-3-7315-0252-4
- Band 43 Manuel Feuchter
Investigations on Joule heating applications by multiphysical continuum simulations in nanoscale systems. 2014
ISBN 978-3-7315-0261-6
- Band 44 Alexander Vondrous
Grain growth behavior and efficient large scale simulations of recrystallization with the phase-field method. 2014
ISBN 978-3-7315-0280-7
- Band 45 Tobias Kennerknecht
Fatigue of Micro Molded Materials – Aluminum Bronze and Yttria Stabilized Zirconia. 2014
ISBN 978-3-7315-0293-7

- Band 46 Christopher Scherr
Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur. 2015
ISBN 978-3-7315-0296-8
- Band 47 Konstantin Frölich
Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen. 2015
ISBN 978-3-7315-0334-7
- Band 48 Benedikt Haspel
Werkstoffanalytische Betrachtung der Eigenschaften von mittels neuartiger RTM-Fertigungsprozesse hergestellten glasfaserverstärkten Polymerverbunden. 2015
ISBN 978-3-7315-0337-8
- Band 49 Marco Berghoff
Skalenübergreifende Modellierung und Optimierung vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell bis zur mesoskopischen Phasenfeldmethode. 2015
ISBN 978-3-7315-0416-0
- Band 50 Michael Selzer
Mechanische und Strömungsmechanische Topologieoptimierung mit der Phasenfeldmethode. 2016
ISBN 978-3-7315-0431-3
- Band 51 Michael Mahler
Entwicklung einer Auswertemethode für bruchmechanische Versuche an kleinen Proben auf der Basis eines Kohäsivzonenmodells. 2016
ISBN 978-3-7315-0441-2
- Band 52 Christoph Bohnert
Numerische Untersuchung des Verformungs- und Bruchverhaltens von einkristallinem Wolfram auf mikroskopischer Ebene. 2016
ISBN 978-3-7315-0444-3
- Band 53 Stefan Guth
Schädigung und Lebensdauer von Nickelbasislegierungen unter thermisch-mechanischer Ermüdungsbeanspruchung bei verschiedenen Phasenlagen. 2016
ISBN 978-3-7315-0445-0

- Band 54 Markus Klinsmann
The Effects of Internal Stress and Lithium Transport on Fracture in Storage Materials in Lithium-Ion Batteries. 2016
ISBN 978-3-7315-0455-9
- Band 55 Thomas Straub
Experimental Investigation of Crack Initiation in Face-Centered Cubic Materials in the High and Very High Cycle Fatigue Regime. 2016
ISBN 978-3-7315-0471-9
- Band 56 Maren Lepple
Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: Thermodynamische und Elektrochemische Untersuchungen. 2016
ISBN 978-3-7315-0482-5
- Band 57 Stefan Andreas Slaby
Charakterisierung und Bewertung der Zug- und Ermüdungseigenschaften von Mikrobauanteilen aus 17-4PH Edelstahl. Ein Vergleich von mikropulverspritzgegossenem und konventionell hergestelltem Material. 2017
ISBN 978-3-7315-0484-9
- Band 58 Kumar Ankit
Phase-field modeling of microstructural pattern formation in alloys and geological veins. 2016
ISBN 978-3-7315-0491-7
- Band 59 Kuo Zhang
Characterization and Modeling of the Ratcheting Behavior of the Ferritic-Martensitic Steel P91. 2017
ISBN 978-3-7315-0503-7
- Band 60 Jens Bauer
Mechanische Metamaterialien – Hohe Festigkeit und niedrige Dichte durch Mikroarchitektur und Materialdesign. 2017
ISBN 978-3-7315-0506-8
- Band 61 Fabian Lemke
Untersuchung des Sinterverhaltens von SrTiO₃ unter Berücksichtigung der Defektchemie. 2016
ISBN 978-3-7315-0510-5

- Band 62 Johannes Kümmel
Detaillierte Analyse der Aufbauschneidenbildung bei der Trockenerspannung von Stahl C45E mit Berücksichtigung des Werkzeugverschleißes. 2016
ISBN 978-3-7315-0518-1
- Band 63 László Hagymási
Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruck-carbonitrieren mit Ammoniak und Acetylen. 2016
ISBN 978-3-7315-0568-6
- Band 64 Reza Eslami
A novel micro-mechanical model for prediction of multiaxial high cycle fatigue at small scales. 2017
ISBN 978-3-7315-0583-9
- Band 65 Sebastian Schulz
Phase-field simulations of multi-component solidification and coarsening based on thermodynamic datasets. 2017
ISBN 978-3-7315-0618-8
- Band 66 Markus Stricker
Die Übertragung von mikrostrukturellen Eigenschaften aus der diskreten Versetzungsdynamik in Kontinuumsbeschreibungen. 2017
ISBN 978-3-7315-0658-4
- Band 67 Luis Straßberger
Untersuchung und Modellierung des viskoplastischen Verformungsverhaltens oxidpartikelverstärkter Stähle. 2017
ISBN 978-3-7315-0674-4
- Band 68 Mark Wobrock
Microplasticity of idealized single crystalline Ag cantilevers characterized with methods of high resolution. 2017
ISBN 978-3-7315-0682-9
- Band 69 Amritesh Kumar
Micromechanical study on the deformation behaviour of directionally solidified NiAl-Cr eutectic composites. 2017
ISBN 978-3-7315-0694-2
- Band 70 Johannes Hötzer
Massiv-parallele und großskalige Phasenfeldsimulationen zur Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung. 2017
ISBN 978-3-7315-0693-5

Band 71 Thomas Hupfer
**Herstellung von LATP für den Einsatz als Festkörper-
elektrolyt und dessen Eigenschaften. 2017**
ISBN 978-3-7315-0702-4

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)
SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

In dieser Arbeit wird das oxidische Material $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) auf seine Eignung als Festkörperelektrolyt untersucht. Ausgehend von der Rohmaterialherstellung von LATP mittels Sol-Gel-Methoden über die Pulveraufbereitung bis zur Sinterung vollkeramischer Proben wird der vollständige Herstellungsprozess von LATP abgebildet und analysiert.

Insbesondere der Zusammenhang zwischen Herstellungsprozess und ionischer Leitfähigkeit wird ausführlich beleuchtet. Dabei zeigt sich, dass die ionische Leitfähigkeit durch Einflüsse der Mikrostruktur dominiert wird und dass es eine starke Korrelation zwischen Sinterprozess, Mikrostruktur, Mikrorissbildung und ionischer Leitfähigkeit gibt. Die Mikrostruktur kann durch die Kontrolle von entstehenden Zweitphasen sowie durch geeignete Sinterparameter so modifiziert werden, dass eine Gesamtleitfähigkeit von $1\text{E}3\text{ S/cm}$ erreicht wird.

Außerdem wird der Einfluss einer Substitution von Titan durch Elemente wie Germanium oder Zirkonium auf elektrochemische Stabilität und Leitfähigkeit untersucht.

ISSN 2192-9963
ISBN 978-3-7315-0702-4

