
Herstellung dünner Folien aus Lithium-Lanthan-Titanat zur Anwendung als Festkörperelektrolyt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Felix Schröckert, M.Sc.

aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung:

16. September 2019

Hauptreferent:

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

Korreferent:

Prof. Dr. rer. nat. Helmut Ehrenberg

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien – Keramische Werkstoffe und Technologien am Karlsruher Institut für Technologie (IAM-KWT, KIT). An dieser Stelle danke ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zu allererst danke ich Herrn Prof. Dr. M. J. Hoffmann für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu dürfen und das damit verbundene, entgegengebrachte Vertrauen. Dem Korreferenten Herrn Prof. Dr. H. Ehrenberg danke ich für die Bereitschaft meine Dissertation zu begutachten.

Frau Dr. E. C. Bucharsky und Herrn Dr.-Ing. G. Schell danke ich für die wertvolle Unterstützung, die vielen fruchtbaren Diskussionen und die kritische Durchsicht meiner Arbeit. Die ausgewogene Mischung aus wissenschaftlichem Freiraum und fachlicher Anleitung ermöglichte mir einen umfassenden und tiefen Einstieg in die keramische Technologie.

Herrn N. Schiffmann danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit während seiner Abschlussarbeit und später als Kollegen.

Ich danke allen Kollegen, die zum Gelingen meiner Forschungstätigkeit am Institut beigetragen haben, sei es durch Hilfestellungen bei Messungen, Diskussionen, technische Unterstützung oder eine reibungslose Administration.

Mein herzlicher Dank gilt Carolin und meiner Familie für ihre Unterstützung während Studium und Promotion. Carolin danke ich besonders für das Lektorat meiner Arbeit.

Kurzfassung

Lithium-Ionen-Batterien sind für viele technische Anwendungen von großer Bedeutung. Als Elektrolyt wird in kommerziellen Batterien eine Flüssigkeit verwendet, womit jedoch einige Probleme verbunden sind (Toxizität, Brennbarkeit). Als Alternative wird der Einsatz von Festkörperelektrolyten diskutiert, die diese ungewünschten Eigenschaften nicht aufweisen. Eine der Möglichkeiten ist die Verwendung von Lithium-Lanthan-Titanat (LLTO). Für die Funktion der Batterie ist es wichtig, den Elektrolyt in einer dünnen und dichten Schicht zu konsolidieren.

In dieser Arbeit wird gezeigt, wie durch Foliengießen dünne und dichte Schichten aus LLTO hergestellt werden können. Dazu wird LLTO zunächst synthetisiert und entsprechend aufbereitet. Es folgt eine systematische Schlickerentwicklung, die die Rolle der verschiedenen Schlickerbestandteile und der Prozessführung beleuchtet. Besonderes Augenmerk liegt auf der Viskosität des Schlickers. Die hergestellten Grünfolien werden charakterisiert und gesintert. Die Dicke, Dichte, Phasenreinheit, Mikrostruktur und die elektrische Leitfähigkeit der gesinterten Folien werden bestimmt. Bei geeigneten Herstellungsbedingungen weisen Folien vergleichbare Eigenschaften wie massive Proben auf.

Um die Funktionalität der LLTO-Folie als Festkörperelektrolyt nachzuweisen, wird der Elektrolyt mit einer eigens entwickelten Lithium-Titanat (LTO)-LLTO-Mischelektrode versintert. Der Entwicklungsprozess des Elektrodenmaterialgemischs (Einstellung von elektronischer und ionischer Leitfähigkeit in der Anode) wird dargelegt. Anhand der durchgeführten Untersuchungen kann gezeigt werden, dass die Elektrode sowohl elektronisch als auch ionisch leitfähig ist und es in der Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt zu Ionenleitung kommt. Damit ist die prinzipielle Eignung dieser Materialien für die Anwendung in einer Festkörperbatterie nachgewiesen.

Abstract

Lithium-Ion-Batteries are of great importance for numerous technical applications. In commercially available batteries a liquid electrolyte is being used, which is linked with several problems (toxicity, inflammability). The alternative use of solid electrolytes is being discussed. A possible solid electrolyte is Lithium-Lanthanum-Titanate (LLTO). For the function of the battery it is important to consolidate the electrolyte into a thin and dense layer.

In this thesis it is shown how thin and dense layers of LLTO can be formed by tape casting. Therefore LLTO has been synthesized and subsequently processed. This is followed by a ceramic slurry development; the role of the different slurry components and process parameters is described in detail. Special attention is paid to the viscosity of the slurry. The green tapes are characterized and subsequently sintered. Sintered tapes are characterized regarding their thickness, density, phase-purity, microstructure and electrical conductivity. From the presented results it can be concluded, that both tapes – given a suitable fabrication process – and massive reference samples exhibit comparable properties.

To prove the functionality of the LLTO-tape as a solid electrolyte, it is sintered onto an especially developed Lithium-Titanate (LTO) composite electrode. The development process (the establishment of electronic and ionic conductivity) is described. Studies show that the electrode is electronically as well as ionically conductive and that ionic conduction takes place in the interface between electrode and electrolyte. This proves the fundamental suitability of these materials for application in an all-solid-state battery.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	i
Kurzfassung.....	iii
Abstract.....	v
Inhaltsverzeichnis.....	vii
Abbildungsverzeichnis.....	xi
Tabellenverzeichnis.....	xvii
Abkürzungsverzeichnis.....	xix
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	5
2.1 Lithium-Ionen-Batterien.....	5
2.1.1 Funktionsprinzip.....	5
2.1.2 Aktuelle Herausforderungen.....	7
2.2 Der Festkörperelektrolyt Lithium-Lanthan-Titanat (LLTO).....	7
2.3 Das Anodenmaterial Lithium-Titanat (LTO).....	10
2.4 Formgebung durch Foliengießen.....	11
2.4.1 Bestandteile von Foliengießschlickern.....	11
2.4.1.1 Keramisches Pulver.....	12
2.4.1.2 Lösungsmittel.....	13
2.4.1.3 Dispergator.....	14
2.4.1.4 Binder.....	15
2.4.1.5 Weichmacher.....	16
2.4.2 Schlickerherstellung.....	16
2.4.3 Der Foliengießprozess.....	19
2.4.4 Viskosität des Gießschlickers.....	21
2.5 Sintern.....	23

2.6 Elektrische Charakterisierung von Lithium-Ionen-Leitern	24
3 Experimentelles	29
3.1 Pulverherstellung.....	29
3.1.1 Herstellung von LLTO.....	30
3.1.2 Herstellung von LTO	31
3.1.3 Herstellung von Materialgemischen.....	31
3.1.4 Herstellung tablettentförmiger Grünkörper.....	32
3.2 Schlicker	32
3.2.1 Herstellung des Schlickers	32
3.2.2 Verwendete Schlickerkomponenten	34
3.2.3 Methodik zur Entwicklung eines Schlicker Rezepts	35
3.3 Folienherstellung	36
3.3.1 Herstellung von Grünfolien.....	36
3.3.2 Sintern von Folien	37
3.4 Charakterisierungsverfahren	37
3.4.1 Bestimmung der Partikelgeometrie.....	37
3.4.1.1 Bestimmung der Partikeloberfläche.....	37
3.4.1.2 Bestimmung der Partikelgröße	38
3.4.2 Bestimmung der Dichte	38
3.4.2.1 Auftriebsverfahren nach Archimedes.....	38
3.4.2.2 Volumetrische Bestimmung.....	39
3.4.2.3 Helium-Pyknometrie	39
3.4.3 Bestimmung der Viskosität.....	40
3.4.4 Röntgendiffraktometrie (XRD).....	41
3.4.5 Bestimmung der elektrischen Eigenschaften	42
3.4.6 Mikrostrukturcharakterisierung.....	42
4 Ergebnisse	45
4.1 Pulversynthese und -charakterisierung	45
4.2 Sintern massiver Referenzproben.....	50
4.2.1 Sintern von LLTO.....	50
4.2.2 Sintern von LTO	52
4.3 Folienherstellung	54

4.3.1 Schlickerentwicklung	54
4.3.1.1 Stabilisierung der Suspension.....	54
4.3.1.2 Einfluss des Füllgrades.....	55
4.3.1.3 Einfluss des Binder-Weichmacher-Verhältnisses	56
4.3.1.4 Einfluss der Polymerbeladung auf die Viskosität des Schlickers	60
4.3.1.5 Einfluss der Art des Weichmachers	63
4.3.1.6 Einfluss der Bindersorte	63
4.3.2 Einfluss von Prozessführung und Schlickerbestandteilen auf die Homogenität.....	65
4.4 Dicke der Folien	69
4.5 Dichte der Folien	71
4.6 Röntgenografische Strukturanalyse	75
4.7 Mikrostruktur	76
4.8 Elektrische Eigenschaften	77
4.9 Verwendung von LTO als Anode	80
4.9.1 Elektronische Leitfähigkeit von LTO-Graphit- Materialgemischen	81
4.9.2 Ionische Leitfähigkeit von LTO-LLTO-Materialgemischen	82
4.9.3 Kombination elektronischer und ionischer Leitfähigkeit	84
4.9.4 Untersuchung der Grenzfläche zwischen Anode und Sperrschicht.....	87
5 Diskussion	89
5.1 Viskosität des Schlickers im Kontext seiner Zusammensetzung	89
5.2 Herstellung der Grünfolien	103
5.3 Sintern der Folien und LKL-Anoden	109
5.4 Elektrische Eigenschaften	111
6 Zusammenfassung.....	117
Literaturverzeichnis	121
Betreute studentische Arbeiten.....	137

Publikationen 139

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Batterie (nach Goodenough et al. [13]).....	6
Abbildung 2.2:	Eine Perowskitstruktur, gezeichnet nach [28,29]. Man beachte, dass LLTO i.A. keine kubische Einheitszelle besitzt.....	9
Abbildung 2.3:	Sterische Stabilisierung (nach Friedrich [72])	15
Abbildung 2.4:	Schematischer Ablaufplan eines Schlickerherstellungs- und Foliengießprozesses (nach Hellebrand [61]).....	17
Abbildung 2.5:	Prinzipskizze des Foliengießens (nach Hellebrand [61])	19
Abbildung 2.6:	Schematische Darstellung einer EIS-Messung: Nyquist-Diagramm (links) und Bode-Diagramm (rechts). Es können drei Bereiche unterschieden werden: I) Korn- bzw. „Bulk“-Leitfähigkeit, II) Korngrenz-Leitfähigkeit, III) Warburg-Impedanz	25
Abbildung 2.7:	Schematische Darstellung des Sprung-Relaxations-Modells: Das Teilchen springt von Platz A in ein benachbartes lokales Minimum B. Von dort aus bewegt es sich entweder zurück auf seine Ausgangsposition (gestrichelter Pfeil) oder die Umgebung um B relaxiert (Strich-Punkt-Pfeil). Abbildung nach Funke [11]	26
Abbildung 4.1:	Gemessenes Diffraktogramm des hergestellten LLTO-Pulvers, zum Vergleich: Referenz von $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,557}\text{TiO}_3$ (PDF 01-087-0935), Reflexlagen durch Stern gekennzeichnet.....	45

Abbildung 4.2:	Gemessenes Diffraktogramm des hergestellten LTO-Pulvers, zum Vergleich: Referenz von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (PDF 01-081-8676), Reflexlagen durch Stern gekennzeichnet.....	46
Abbildung 4.3:	Änderung der mittleren Partikelgröße von LLTO und LTO während des Mahlprozesses.....	47
Abbildung 4.4:	LLTO-Partikelgrößenverteilung nach vier bzw. sechs Stunden Mahlen im Attritor	48
Abbildung 4.5:	LTO-Partikelgrößenverteilung nach vier Stunden Mahlen im Attritor	48
Abbildung 4.6:	Dichte von LLTO-Tabletten in Abhängigkeit der Sintertemperatur, Haltezeit 1 h.....	50
Abbildung 4.7:	Gemessene Röntgendiffraktogramme von LLTO-Tabletten, Sintertemperaturen: 950-1100 °C; zum Vergleich: Referenz von $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,557}\text{TiO}_3$ (PDF 01-087-0935), Reflexlagen durch Stern gekennzeichnet.....	51
Abbildung 4.8:	Gemessene Röntgendiffraktogramme von LLTO-Tabletten, Sintertemperatur: 1050 °C; Sinteratmosphären: Luft und Argon	52
Abbildung 4.9:	Gemessene Röntgendiffraktogramme von LTO-Pulver und -Tabletten, Sintertemperaturen: 950-1100 °C; Umwandlung vom kubischen ins orthorhombische System; zum Vergleich: Referenzen von orthorhombischem $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (PDF 00-034-0393) und kubischem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (PDF 01-081-8676), Reflexlagen durch Stern bzw. Dreieck gekennzeichnet	53
Abbildung 4.10:	Viskosität der LLTO-Suspensionen bei Variation des Dispergatorgehalts [112]	54
Abbildung 4.11:	Einfluss des Füllgrades c_V auf die Viskosität der LLTO-Schlicker	56

Abbildung 4.12: Vergleich verschiedener Binder-Weichmacher-Verhältnisse, verwendete Weichmacher: PEG-400 und PalatinolN. Hinweis: Es sollten nur Viskositäten unterschiedlicher Binder-Weichmacher-Verhältnisse innerhalb eines Weichmachersystems verglichen werden.....	58
Abbildung 4.13: Einfluss der Polymerbeladung auf die Schlickerviskosität bei verschiedenen Füllgraden, Binder-Weichmacher-Verhältnis 2:1, Scherrate $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$	61
Abbildung 4.14: Einfluss von Füllgrad und Polymerbeladung auf die Schlickerviskosität bei verschiedenen Scherraten, Binder-Weichmacher-Verhältnis 2:1	62
Abbildung 4.15: Einfluss des Weichmachers auf die Schlickerviskosität, Weichmacher PalatinolN und PEG-400	63
Abbildung 4.16: Einfluss des Polymerisierungsgrades des Binders auf die Schlickerviskosität.....	64
Abbildung 4.17: Beobachtete Fehler in Grünfolien: a) ungleichmäßige Foliendicke (hier Lochbildung) b) Wellen bzw. Ablösen von der Gießunterlage c) Risse d) Inhomogenitäten, Klumpen	65
Abbildung 4.18: Identifizierung der Inhomogenitäten als kohlenstoffreiche Bereiche durch EDX (C-Mapping).....	67
Abbildung 4.19: Fehlerfreie Grünfolie: Weichmacher PalatinolN, Binder PVB-45, Trocknung mit Wärmezufuhr von unten, Füllgrad $c_v = 20 \%$	68
Abbildung 4.20: Gesinterte Folie und massive Referenzprobe aus LLTO, Sintertemperatur: $1100 \text{ °C} / 1 \text{ h}$	68
Abbildung 4.21: Einfluss der Polymerbeladung auf die Dicke von Folien mit verschiedenen Füllgraden, Weichmacher: PEG-400, Sintertemperatur: $1100 \text{ °C} / 1 \text{ h}$	69

Abbildung 4.22: Einfluss der Weichmachersorte auf die Dicke von Folien, Füllgrad $c_V = 20\%$, Weichmacher: PEG-400 und PalatinolN, Sintertemperatur: $1100\text{ °C} / 1\text{ h}$	70
Abbildung 4.23: Einfluss der Bindersorte auf die Dicke von Folien, Füllgrad $c_V = 20\%$, Binder: 12,5 Masse-%, Weichmacher: 6,25 Masse-% PalatinolN, Sintertemperatur: $1100\text{ °C} / 1\text{ h}$	71
Abbildung 4.24: REM-Aufnahme einer gesinterten Folie im Querschliff, Füllgrad $c_V = 20\%$, Binder: 12,5 Masse-% PVB-45 Weichmacher: 6,25 Masse-% PalatinolN, Sintertemperatur $1100\text{ °C} / 1\text{ h}$	72
Abbildung 4.25: Dichte von LLTO-Folien und LLTO-Tabletten in Abhängigkeit der Sintertemperatur, Haltezeit 1 h [112]	74
Abbildung 4.26: Röntgendiffraktogramme von LLTO-Pulver, -Tablette und -Folie, Sintertemperatur $1100\text{ °C} / 1\text{ h}$, zum Vergleich: Referenz von $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,557}\text{TiO}_3$ (PDF 01-087-0935), Reflexlagen durch Stern gekennzeichnet	75
Abbildung 4.27: EBSD-Messungen an einer LLTO-Tablette und -Folie, Sintertemperatur $1100\text{ °C} / 1\text{ h}$ [112].....	76
Abbildung 4.28: Leitfähigkeiten von LLTO-Tabletten, Sintertemperaturen: $950 - 1100\text{ °C} / 1\text{ h}$	77
Abbildung 4.29: Leitfähigkeiten von LLTO-Folien, Sintertemperaturen: $950 - 1100\text{ °C} / 1\text{ h}$	79
Abbildung 4.30: Vergleich der Leitfähigkeiten von LLTO-Tabletten und -Folien, Sintertemperaturen 1050 und $1100\text{ °C} / 1\text{ h}$ [112].....	80
Abbildung 4.31: Elektronische Leitfähigkeit von LTO-Graphit-Materialgemischen als Grünkörper in Abhängigkeit des Graphit-Anteils	81
Abbildung 4.32: Dichte und Porosität der LLTO-LTO-Mischungen, Sintertemperaturen: 1050 und $1100\text{ °C} / 1\text{ h}$	83

Abbildung 4.33: Ionische Leitfähigkeit von LTO-Anoden in Abhängigkeit des LLTO-Anteils, dargestellt ist die bei 1 MHz gemessene Leitfähigkeit („Bulk“-Leitfähigkeit, [7]), Sintertemperaturen: 1050 und 1100 °C / 1 h.....	84
Abbildung 4.34: Leitfähigkeit der LKL-Anode als Grünkörper, bei 1050 °C / 1 h gesintert, mit aufgesintertter LLTO-Sperrschicht, zum Vergleich: LLTO-Tablette bei 1050 °C / 1 h gesintert, an Luft und in Argon-Atmosphäre	85
Abbildung 4.35: Aufbau eines LKL-LLTO-Sandwichs zur Messung der ionischen Leitfähigkeit von LKL, die LLTO-Folien wirken als elektronenblockierende Sperrschicht	86
Abbildung 4.36: Mikrostruktur der LKL-Anode und Grenzschicht zwischen LKL-Anode und aufgesintertter LLTO-Sperrschicht, Sintertemperatur: 1050 °C / 1 h, Argon-Atmosphäre	88
Abbildung 5.1: Einfluss des Füllgrades auf die gemessene Scherspannung: Schlicker mit verschiedenen Füllgraden und zugehörige Schlicker-Matrizen.....	90
Abbildung 5.2: Ermittelte Scherspannung τ_0 bei verschiedenen Polymerbeladungen.....	92
Abbildung 5.3: Ermittelte Konsistenz K in Abhängigkeit der Polymerbeladung.....	93
Abbildung 5.4: Ermittelte Konsistenz K in Abhängigkeit des Füllgrades.....	94
Abbildung 5.5: Ermittelter Exponent n in Abhängigkeit der Polymerbeladung.....	95
Abbildung 5.6: Ermittelter Exponent n in Abhängigkeit des Füllgrades.....	96
Abbildung 5.7: Modellfunktion der Konsistenz K in Abhängigkeit der Polymerbeladung, zum Vergleich die experimentell ermittelten Werte	97

Abbildung 5.8: Vergleich der experimentellen (Punkte) mit den errechneten (Fläche) Werten für die Konsistenz K 99

Abbildung 5.9: Modellfunktion des Exponenten n in Abhängigkeit der Polymerbeladung, zum Vergleich die experimentell ermittelten Werte..... 100

Abbildung 5.10: Vergleich der experimentellen (Punkte) mit den errechneten (Fläche) Werten für den Exponenten n .. 101

Abbildung 5.11: Partikelan- und -umordnung in Schlicker und Grünfolie 102

Abbildung 5.12: Modellvorstellung zur Rissbildung und Verdickung bei Trocknung 105

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Rohstoffe und Einwaagen der LLTO-Herstellung.....	31
Tabelle 3.2:	Daten der verwendeten Binder [105]	34
Tabelle 3.3:	Verwendete Weichmacher	35
Tabelle 4.1:	Charakteristika der hergestellten Pulver	49
Tabelle 4.2:	Verdichtung von LTO bei den für eine Verdichtung von LLTO relevanten Temperaturen	52
Tabelle 4.3:	Zusammensetzungen der Schlicker zur Bestimmung des Einflusses des Binder-Weichmacher- Verhältnisses, Weichmacher: PEG-400	57
Tabelle 4.4:	Zusammensetzungen der Schlicker zur Bestimmung des Einflusses des Binder-Weichmacher- Verhältnisses, Weichmacher: PalatinolN	58
Tabelle 4.5:	Dichten gesinterter Folien, durch He-Pyknometrie und volumetrisch bestimmt, Sintertemperatur: 1100 °C / 1 h	73

Abkürzungsverzeichnis

BET	Verfahren um die spezifische Partikeloberfläche zu bestimmen, benannt nach Brunauer, Emmett und Teller
B:WM	Binder-Weichmacher-Verhältnis
EBS	Elektronenrückstreubeugung, engl.: electron backscatter diffraction
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
KS6L	Verwendeter Graphit der Firma TIMCAL Ltd. für die LKL-Herstellung
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LKL	Anodenmaterial aus LLTO, KS6L (Graphit) und LTO
LLTO	Lithium-Lanthan-Titanat
LTO	Lithium-Titanat
REM	Rasterelektronenmikroskop
XRD	Röntgendiffraktometrie, engl.: X-ray diffraction

1 Einleitung

Vor dem Hintergrund des wachsenden Bedarfs an Energiespeichermöglichkeiten für mobile und stationäre Anwendungen besteht ein großes Interesse an Lithium-Ionen-Batterien [1]. Diese finden heute Verwendung in verschiedensten Produkten wie beispielsweise elektrischen Geräten oder Fahrzeugen [2]. Die wachsende Bedeutung von batteriebetriebenen, tragbaren Elektrogeräten, seien es Mobiltelefone, Tablet-PCs oder „Smart-Watches“ ist unübersehbar. Der Anteil von Neuzulassungen von Personenkraftwagen mit Elektroantrieb – reine Elektroautos und Hybridfahrzeuge – an der Gesamtzahl der Neuzulassungen hat sich in Deutschland in den Jahren 2013 bis 2018 fast verfünffacht [3].

In den meisten verwendeten Batterien kommt ein flüssiger Elektrolyt zum Einsatz, der in der Regel brennbar und toxisch ist. Somit ist die Herstellung, der Betrieb und die Entsorgung von Lithium-Ionen-Batterien nicht unproblematisch. Als Alternative wird die Entwicklung einer Festkörperbatterie unter Verwendung eines Festkörperelektrolyts diskutiert, der diese ungewünschten Eigenschaften nicht aufweist. Festkörperbatterien böten somit ein höheres Maß an Sicherheit. Als dünne Schicht ließe ein Festkörperelektrolyt zudem eine Steigerung der Energiedichte zu [4]. Lithium-Lanthan-Titanat (LLTO) wird für eine solche Anwendung in Betracht gezogen [5,6]. LLTO gehört mit einer ionischen Leitfähigkeit von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm [7] zu den besten oxydischen Lithium-Ionen-Leitern [8].

Eine der zu bewältigenden technischen Herausforderungen besteht jedoch darin, aus dem Festkörperelektrolyt eine dichte, dünne und ebene Schicht zu fertigen. Separatoren in derzeit gängigen kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien mit flüssigem Elektrolyt haben eine Dicke von ca. 25 μm [9], die Dicke der herzustellenden Schicht aus Festkörperelektrolyt sollte demnach gleich oder geringer sein. In dieser Arbeit wird beschrieben, wie solche dünnen Schichten aus LLTO durch Foliengießen

hergestellt werden können. Im Mittelpunkt stehen dabei prozesstechnische Aspekte.

Es wird beschrieben, wie LLTO über eine Festphasenreaktion hergestellt werden kann. Die Aufbereitung des keramischen Pulvers sowie die Herstellung eines für das Foliengießen geeigneten Schlickers daraus wird ausführlich dargelegt, dabei wird insbesondere die Rolle der polymerischen Schlickerkomponente für die Schlickerviskosität und Grünfolienqualität beleuchtet. Um den Einfluss der Schlickerkomponenten auf die Schlickereigenschaften zu quantifizieren wird ein Modell entwickelt, das auf den Erkenntnissen von Herschel und Bulkley [10] aufbaut.

Es wird festgestellt, dass Foliengießen von LLTO-Folien nur innerhalb bestimmter Grenzen der Schlickerzusammensetzung und bei bestimmten Prozessbedingungen möglich ist. Für diese Beobachtung wird eine modellhafte Erklärung entwickelt, die sich auf Überlegungen hinsichtlich des bei der Trocknung des Schlickers ablaufenden Materialtransports stützt.

Es wird gezeigt, dass durch Foliengießen dünne LLTO-Folien hergestellt werden können, die ähnliche Eigenschaften wie massive LLTO-Proben aufweisen. Unterschiede können in den elektrischen Eigenschaften der LLTO-Folien und LLTO-Tabletten erkannt werden. Zur Begründung dieser Beobachtung wird eine Modellvorstellung gegeben, die den Herstellungsprozess berücksichtigt. Die Überlegungen zu Auswirkungen der diskutierten Ursachen auf die elektrischen Eigenschaften stützen sich auf das Sprung-Relaxations-Modell von Funke [11].

Des Weiteren wird ein Materialgemisch für eine kompatible Anode entwickelt. Dafür wird systematisch der notwendige Anteil der einzelnen Komponenten zur Gewährleistung einer elektronischen und ionischen Leitfähigkeit im Materialgemisch bestimmt. Es wird gezeigt, dass die entwickelte Mischelektrode unter geeigneten Bedingungen derart gesintert werden kann, dass diese sowohl elektronisch als auch ionisch leitfähig ist.

Durch die beschriebenen Versuche wird die prinzipielle Eignung der hergestellten LLTO-Folien für die Verwendung in einer Festkörperbatterie nachgewiesen.

2 Grundlagen

2.1 Lithium-Ionen-Batterien

Kommerzielle Lithium-Ionen-Batterien (LIB) wurden in den späten 1960er Jahren als mobile Versorgung mit elektrischer Energie auf dem Markt etabliert [12]. Besonders die wiederaufladbare Bauweise (Sekundärzelle) ist interessant für die Speicherung von elektrischer Energie, z.B. für die mobile Anwendung in tragbaren Elektrogeräten oder Fahrzeugen. Es existieren auch nicht-wiederaufladbare Konzepte für LIBen (sogenannte Primärzellen), jedoch spielen diese für die beschriebenen Anwendungen keine Rolle, weswegen im Folgenden mit „LIB“ stets die wiederaufladbare Variante bezeichnet wird.

2.1.1 Funktionsprinzip

Eine LIB fungiert als Speicher für elektrische Energie, speichert diese jedoch nicht direkt ab, wie z.B. ein Kondensator. Stattdessen wandelt sie die bei der Aufladung zugeführte elektrische Energie in chemische Energie um. Während der Entladung läuft dieser Prozess umgekehrt ab und die chemische Energie wird wieder in elektrische Energie zurückgewandelt. Man spricht deswegen auch von einer elektrochemischen Zelle. Diese soll im Folgenden grundlegend erläutert werden. Da sich im Auf- und Entladefall die Reaktionsrichtung und somit auch die Bezeichnungen umdrehen, wird im Folgenden der Einfachheit halber der Entladeprozess beschrieben.

Eine elektrochemische Zelle (Abbildung 2.1) besteht aus zwei Elektroden – einer negativen (Anode) und einer positiven (Kathode) – mit ihren jeweiligen Stromableitern und dem Elektrolyt [13]. Die Elektroden können Li^+ -Ionen je nach Betriebszustand reversibel einlagern bzw. abgeben. Der Elektrolyt ist leitfähig für Ionen, jedoch elektronisch isolie-

rend, d.h. undurchlässig für Elektronen. Durch ein Potentialgefälle zwischen den beiden Elektroden sind die Ionen bestrebt, sich von der Anode in die Kathode zu verlagern (Entladeprozess). Um die elektrische Neutralität zu wahren, müssen die zugehörigen Elektronen ebenfalls die Seiten wechseln. Der für Elektronen undurchlässige Elektrolyt hindert sie jedoch daran, den gleichen Weg wie die Ionen zu nehmen. Sie können deshalb nur über die an den Elektroden angeschlossenen Ableiter und somit über den elektrischen Verbraucher fließen. Wenn die Batterie wieder aufgeladen wird, laufen diese Prozesse umgekehrt ab.

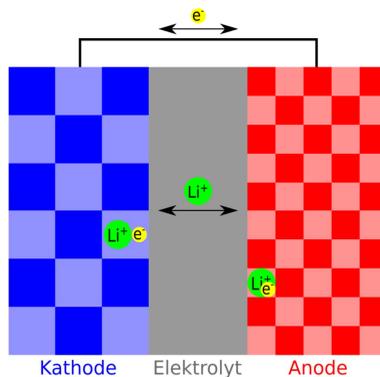


Abbildung 2.1: Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Batterie (nach Goodenough et al. [13])

Die Speicherung von Lithium-Ionen in den Elektroden geschieht über die Einlagerung in Wirtsgittern, die sogenannte Interkalation. Dazu fähige Materialien sind beispielsweise Lithium-Kobalt-Oxid ($LiCoO_2$) oder Lithium-Nickel-Oxid ($LiNiO_2$) an der Kathode und Graphit an der Anode [14,15]. Üblicherweise kommt ein flüssiger Elektrolyt zum Einsatz. Dieser besteht aus einem organischen Lösungsmittel (z.B. Ethylen-Carbonat, Propylen-Carbonat, Dimethyl-Carbonat, Ethyl-Methyl-Carbonat oder Diethyl-Carbonat) und einem Salz (z.B. $LiPF_6$), das die Lithium-Ionen bereitstellt [16]. Des Weiteren enthält die Flüssigkeit Zusatzstoffe, um Reaktionen an den Grenzflächen zwischen den Elektro-

den und dem Elektrolyt zu steuern und um Verunreinigungen im Elektrolyt (z.B. Wasser) einzufangen [14].

Damit sich die beiden Elektroden nicht berühren und somit kurzgeschlossen werden, wird ein Separator (z.B. eine poröse Polymerschicht) verbaut, der vom Flüssigelektrolyt durchdrungen wird.

2.1.2 Aktuelle Herausforderungen

Um die Kapazität von LIB weiter zu erhöhen und somit weitere Anwendungsfelder zu erschließen, muss ihre Energiedichte gesteigert werden. Außerdem ist es notwendig, die aktuell bestehenden Probleme hinsichtlich ihrer Betriebssicherheit zu beheben. Dendritenwachstum durch den flüssigen Elektrolyten hindurch kann zum Kurzschluss der Zelle führen. Hierfür ist es notwendig, eine Alternative zu den momentan weit verbreiteten organischen Flüssigelektrolyten zu finden, denn diese sind giftig und entflammbar. Somit ist nicht nur die Herstellung und Entsorgung, sondern auch der Betrieb einer LIB mit organischem Flüssigelektrolyt problematisch [15–17]. Auf tragische Unglücke der letzten Jahre, in denen Elektrofahrzeuge in Flammen aufgingen, sei hier exemplarisch verwiesen. Zudem sind flüssige Elektrolyte nur bis zu einer Zellspannung von etwa 4,5 V stabil [16,18,19], eine Erhöhung der Zellspannung ist jedoch ein möglicher Ansatz die Energiedichte von LIB zu erhöhen und sie somit geeigneter für den Einsatz in Fahrzeugen und mobilen Geräten zu machen.

2.2 Der Festkörperelektrolyt Lithium-Lanthan-Titanat (LLTO)

Um den in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Herausforderungen zu begegnen werden alternative Materialien erforscht, die diese ungewünschten Eigenschaften nicht aufweisen. In Betracht kamen bereits verschiedene Materialien mit hoher Ionenleitfähigkeit, z.B. silberleitende ternäre

Silberiodide, alkalimetalleitende β -Aluminiumoxide und anorganische Lithium-Ionen-Leiter [20]. Oxydische Festkörperelektrolyte sind nicht entflammbar und bieten eine intrinsische Sicherheit gegen Kurzschluss durch Dendriten [21].

In einem Festkörper muss ein mobiles Ion periodische Energiebarrieren (sogenannte „Bottlenecks“ bzw. „Flaschenhälse“) überwinden. Die Höhe der Energiebarriere beeinflusst die Mobilität des migrierenden Ions. Je niedriger die Barriere, desto höher die Ionenleitfähigkeit. Diese wird auch von Ladung und Größe des mobilen Kations bestimmt: Ein großes Kation ist beim Überwinden der Energiebarriere – also dem Durchtritt durch den „Flaschenhals“ – größeren Kräften ausgesetzt als ein kleineres und diffundiert somit auch langsamer [22–24]. Ein zu kleines Kation ist jedoch auch nicht zuträglich, da dieses dann energetisch günstigere Plätze belegen kann und höhere Aktivierungsenergien benötigt, um diese wieder zu verlassen.

Der Perowskit (ABO_3) Lithium-Lanthan-Titanat (LLTO) gehört zu den besten kristallinen anorganischen Lithium-Ionen leitenden Festkörperelektrolyten [25]. Bei Raumtemperatur besitzt LLTO eine tetragonale Einheitszelle [26] mit den Gitterkonstanten $a \approx 3,87 \text{ \AA}$ und $c \approx 2a$ [27].

In einer idealen Perowskitstruktur sitzen auf den A-Plätzen Alkalimetalle oder Seltene Erden und die B-Plätze sind mit Titan besetzt [28,29]. Die Sauerstoffatome befinden sich auf den Flächenmitten. Eine solche Perowskitstruktur ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Durch Ersetzen von A-Platz-Atomen durch anderswertige Atome lassen sich Lithium und Leerstellen in die Struktur einbringen. Auf den A-Plätzen wechseln sich also Lithium-Kationen, Lanthan-Kationen und Leerstellen ab.

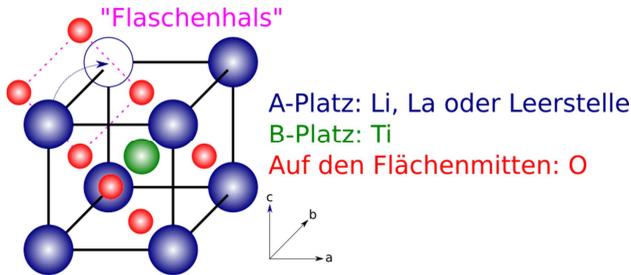


Abbildung 2.2: Eine Perowskitstruktur, gezeichnet nach [28,29]. Man beachte, dass LLTO i.A. keine kubische Einheitszelle besitzt.

Ein solcher Kristall hat die allgemeine Formel $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0,16$) [30,31]. Lithium-Ionen können sich dann in der ab -Ebene von einem Gitterplatz zu einer benachbarten Leerstelle bewegen. Dies geschieht durch den gedachten quadratischen Flaschenhals, der durch die Sauerstoffatome aufgespannt wird. Es existieren allerdings auch Theorien, die von einer Lithiummigration entlang der c -Achse ausgehen [22].

Der Perowskit $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ wurde von Brous et al. im Jahre 1953 entdeckt [32]. Die ersten Studien zu verschiedenen möglichen Stöchiometrien von LLTO wurden von Belous et al. durchgeführt [31,33,34]. Es wurde erkannt, dass die Lithium-Ionen die Ladungsträger sind, die zur elektrischen Leitfähigkeit führen und dass die La-Ionen durch ihren großen Ionenradius zur Stabilisierung der Perowskitstruktur beitragen [31,33].

Inaguma et al. quantifizierten die ionische Kornleitfähigkeit von LLTO mit $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ [7]. LLTO gilt seitdem als möglicher Festkörperelektrolyt für die Festkörperbatterie. Weitergehende Untersuchungen zeigten, dass ein Maximum der Leitfähigkeit bei $x \approx 0,1$ vorliegt [35]. Durch die Anpassung der Stöchiometrie wurde die Größe des Flaschenhalses erweitert und somit die Aktivierungsenergie für Lithiummigration verringert. Die ionische Leitfähigkeit von LLTO liegt bei Raumtemperatur nur etwa eine

Größenordnung unter der eines herkömmlichen organischen Elektrolyten [25]. Der Einfluss der Mikrostruktur ist jedoch groß, da die ionische Leitfähigkeit der Korngrenzen niedriger ist als die des Volumenkristalls [36]. LLTO ist geeignet für Zellkonzepte mit hoher Spannung. Unterhalb von 1,5 V gegen Lithium wird es jedoch reduziert, sodass es nicht mit Lithium- und Graphitanoden kompatibel ist.

2.3 Das Anodenmaterial Lithium-Titanat (LTO)

Der Spinell $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) ist als Anodenmaterial interessant, da er eine hohe volumetrische Kapazität mit einer hohen Langzeitzyklierbarkeit kombiniert [37]. Beim Ein- und Ausbau der Lithium-Ionen ändert sich das Volumen des LTO kaum (0,2 %), es wird daher auch als „zero strain“ Material bezeichnet [37–39]. Durch sein Spannungsniveau von ca. 1,5 V vs. Li/Li^+ kann LTO in einem Spannungsfenster über 1 V betrieben werden, wodurch die Bildung einer Grenzschicht zum Elektrolyten verhindert wird [37,40]. LTO hat eine spezifische Kapazität von 175 mAh/g [41,42].

In $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sind die Oktaederplätze statistisch verteilt von Titan- und Lithium-Ionen besetzt, die Tetraederplätze sind von Lithium-Ionen besetzt [43]. Der kubische Gitterparameter von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ wird mit $a = 8,357 \text{ \AA}$ [44] bis $a = 8,365 \text{ \AA}$ [39] bzw. $a = 8,367 \text{ \AA}$ [45] angegeben.

Allerdings weist LTO nur eine geringe elektronische Leitfähigkeit von ca. 10^{-9} S/cm [46,47] und einen Li^+ Diffusionskoeffizient von etwa $1,88\text{--}4,31 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ auf [41]. Verschiedene Studien widmeten sich bereits der Verbesserung der elektronischen Leitfähigkeit, z.B. durch Beeinflussung der Mikrostruktur, die gezielte Einbringung von Kohlenstoff oder durch Dotierung [46,48,49].

Oberhalb von 940 °C zerfällt $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ unter teilweiser Bildung von $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [50]. $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ besitzt eine orthorhombische Einheitszelle und

eine Ramsdellit-Struktur [51]. Diese Struktur ist aus verzerrten MO_6 -Oktaedern aufgebaut, die so angeordnet sind, dass sich Tetraeder-Plätze formen, die wiederum zu Kanälen angeordnet sind, sodass sich ein „offener“ Aufbau bildet [52,53]. In $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ besetzen die Lithium-Ionen die Tetraeder- und die Oktaeder-Plätze [52]. Die Gitterparameter von $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ werden mit $a = 5,011 \text{ \AA}$, $b = 9,549 \text{ \AA}$ und $c = 2,948 \text{ \AA}$ [51] bzw. mit $a = 5,0136 \text{ \AA}$, $b = 9,5423 \text{ \AA}$ und $c = 2,9438 \text{ \AA}$ [54] angegeben. Auch $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ wird als potentielles Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien erforscht [52,55]. Es können Lithium-Ionen ohne strukturelle Veränderung interkaliert werden, dabei wird die Valenz des Titans von +4 auf +3 reduziert [54]. Die theoretische Kapazität von $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ liegt bei 198 mAh/g. Experimentell kann allerdings nur eine spezifische Kapazität von 135 mAh/g ermittelt werden, da die Plätze, die von Lithium potentiell belegt werden könnten, zu nahe beieinander liegen, als dass sie gleichzeitig besetzt werden [55]. Der Diffusionskoeffizient von $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ liegt bei ca. $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

2.4 Formgebung durch Foliengießen

Das Foliengießen ist ein Formgebungsverfahren, um kostengünstig dünne keramische Schichten in großen Mengen herzustellen [56,57]. Eine dünne Schicht eines Schlickers wird gleichmäßig auf eine sogenannte Gießunterlage aufgetragen und trocknet dort. Die getrocknete Folie ist der Grünkörper für die nachfolgende Sinterung und weist für die Weiterverarbeitung günstige Eigenschaften, wie strukturellen Zusammenhalt und eine gewisse Verformbarkeit, auf.

2.4.1 Bestandteile von Foliengießschlickern

Der Schlicker beinhaltet das keramische Pulver, ein Lösungsmittel, einen Dispergator, Binder und Weichmacher [56]. Das fein gemahlene keramische Pulver wird mit dem Lösungsmittel zu einer Suspension verarbeitet. Um die Verteilung der Partikel in der Suspension zu verbessern,

Sedimentation zu verlangsamen und eine hohe Gründichte zu erreichen [58,59], wird dem Lösungsmittel ein Dispergator zugesetzt. Eine weitere Komponente eines Schlickerrezeptes ist ein Binder, welcher der Folie (und somit dem Grünkörper) den notwendigen Zusammenhalt und die Verformbarkeit verleiht. Zumeist werden die Eigenschaften des Binders, der die mechanischen Eigenschaften der Grünfolie in erheblichem Maße beeinflusst, noch durch einen Weichmacher modifiziert. Die Zusammensetzung des Schlickers beeinflusst dessen Viskosität, welche wiederum Auswirkungen auf die Verarbeitbarkeit im Foliengießprozess hat. Der Schlicker spielt also eine wesentliche Rolle für die Qualität der daraus hergestellten Grünfolien. Für diese können folgende Anforderungen gestellt werden [60]; zu ihrer Erfüllung muss ggf. der Schlicker angepasst werden.

- I. Defektfreie Trocknung
- II. Ausreichender Zusammenhalt, um eine Handhabung als Grünkörper zu ermöglichen
- III. Mikrostrukturelle Homogenität
- IV. Laminierbarkeit
- V. Einfacher Binderausbrand
- VI. Hohe mechanische Festigkeit im gesinterten Zustand

Die Schlickerbestandteile interagieren miteinander, sodass die Rezeptur eines Schlickers experimentell bestimmt werden muss. Im Folgenden werden die einzelnen Schlickerbestandteile und ihre Aufgaben näher erläutert.

2.4.1.1 Keramisches Pulver

Das keramische Pulver stellt den Ausgangswerkstoff für die gesinterte Folie dar. Die restlichen Schlickerbestandteile sind zumeist temporärer Natur, da sie im Sinterprozess zersetzt werden [61]. Das Pulver wird durch den späteren Einsatzzweck der Folie bestimmt und sollte bereits in der benötigten Modifikation vorliegen (z.B. chemisch rein und vollständig kalziniert), damit im Folien-Herstellungsprozess das Pulver nur

noch zu einem flachen Festkörper verarbeitet werden muss. Über die Partikelgröße kann die Sintertemperatur in gewissen Grenzen eingestellt werden [62]. Sie beeinflusst neben der Partikelform die Viskosität des Schlickers, die wiederum die Eigenschaften der daraus erzeugten Folien bestimmt [63].

2.4.1.2 Lösungsmittel

Die Aufgabe des Lösungsmittels ist es, die organischen Bestandteile des Schlickers (d.h. Dispergator, Binder und Weichmacher) zu lösen. Gegenüber dem keramischen Pulver sollte das Lösungsmittel jedoch nicht reaktiv sein [64]. Durch seine lösende und dispergierende Eigenschaft ermöglicht es die gewünschten Fließeigenschaften, d.h. eine geeignete Viskosität des Schlickers [61]. Eine große Bedeutung fällt auch den lösungsmittelspezifischen Verdunstungseigenschaften zu. Durch sie wird die Trocknungsgeschwindigkeit der gegossenen Grünfolie bestimmt, die wiederum entscheidenden Einfluss auf die Prozessführung hat. Grünfolien auf Basis von Lösungsmitteln mit niedrigem Siedepunkt benötigen weniger Zeit und weniger Wärmezufuhr zum Trocknen [64]. Andererseits ist eine zu schnelle Trocknung ebenfalls nicht erwünscht, da sich in diesem Fall schon beim Gießprozess eine Trocknungshaut bilden kann, die wiederum die Oberflächenqualität, Struktur und Homogenität der Grünfolie negativ beeinflussen kann.

Häufig werden organische Lösungsmittel verwendet, es kann jedoch auch Wasser genutzt werden. Durch den Einsatz verschiedener organischer Lösungsmittel bzw. deren Gemische lassen sich vorteilhafte Schlickereigenschaften hinsichtlich Trocknungsgeschwindigkeit und Viskosität erreichen. Allerdings erfordern sie durch ihre teilweise ausgeprägte Verdunstungsneigung in Verbindung mit Entflammbarkeit und Toxizität auch spezielle Vorsichtsmaßnahmen bei ihrer Verarbeitung [60,64]. Aus diesen, aber auch aus Kostengründen werden wasserbasierte Schlickersysteme erforscht, die jedoch wieder eigene Herausforderungen, wie z.B. lange Trocknungszeiten oder Schaumbildung, mit sich bringen [60,65,66].

2.4.1.3 Dispergator

Um die Pulverpartikel in der Suspension homogen und fein verteilt zu halten, wird ein Dispergator benötigt. Pulverpartikel können durch elektrostatische oder Van-der-Waals-Kräfte agglomerieren, d.h. aneinander haften [67]. Bei der Suspensionsherstellung werden diese Agglomerate durch die zugeführte Energie (Mahlen bzw. Rühren) aufgebrochen und die Partikel gleichmäßig im Lösungsmittel verteilt. Nach Ende der Energiezufuhr werden diese Partikel jedoch relativ schnell wieder agglomerieren und somit durch Reduzierung der Flüssig-Fest-Grenzfläche die freie Energie der Suspension verringern [67]. Diese Agglomerate sedimentieren schnell, was wiederum zu einer inhomogenen Partikelverteilung im Grünkörper führt [61]. Dies wird verhindert durch die Zugabe eines Dispergators zur Suspension, man bezeichnet dies auch als Stabilisierung. Die Dispergierwirkung kann auf verschiedene Weisen erreicht werden: Durch elektrostatische Abstoßung oder durch sterische Hinderung [67–69]. Die Stabilisierung über elektrostatische Abstoßung (elektrostatische Stabilisierung) kommt vor allem in stark polaren Lösungsmitteln zum Einsatz, wohingegen in unpolaren Lösungsmitteln eher über sterische Kräfte eine Stabilisierungswirkung erreicht wird [61]. Da in dieser Arbeit eine sterische Stabilisierung verwendet wurde, wird nur diese im Folgenden beschrieben.

Sterische Stabilisierung (Abbildung 2.3) wird durch Anlagerung von Polymerketten erreicht: Die Polymere lösen sich im Lösungsmittel, entfalten sich dabei und lagern ein Ende der Kette an die Partikeloberfläche an. Durch Ausbreitung und Streckung in den Raum zwischen den Partikeln hinein halten sie die nächstgelegenen Partikel auf Abstand [64]. Beide Bedingungen – Anlagerung und Auflösung bzw. Streckung – müssen gleichzeitig erfüllt sein. Für den Erfolg der Stabilisierung sind der Grad der Bedeckung der Partikeloberfläche, die Struktur der bedeckenden Polymere und die Dicke der Schicht entscheidend [64,70]. Der notwendige Dispergatorgehalt muss experimentell ermittelt werden. Wird zu wenig hinzugegeben, kann die erneute Agglomeration nicht verhindert werden, eine zu großzügige Dosierung ist jedoch auch nicht

wünschenswert, da dann die Partikelzwischenräume mit zu viel polymerischem Dispergator gefüllt sind. Die passende Dispergatorkonzentration lässt sich ermitteln, indem man die Viskosität einer Suspension misst: Bei optimaler Dispergatorkonzentration ist die Viskosität minimal, da die Partikelmobilität durch die erzeugte Fluid-Zwischenschicht erhöht ist [71].

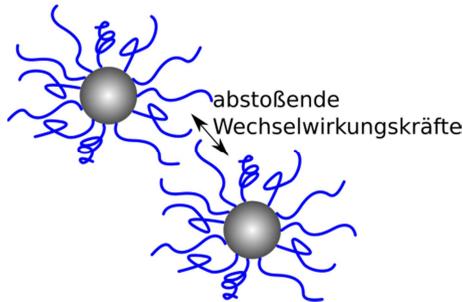


Abbildung 2.3: Sterische Stabilisierung (nach Friedrich [72])

2.4.1.4 Binder

Der Binder wird dem Schlicker zugegeben, um die Festigkeit der Grünfolie zu erhöhen, nachdem das Lösungsmittel verdunstet ist [58,73]. Die Bedeutung des Binders für die Eigenschaften der Grünfolie ist enorm, da durch ihn erst eine Handhabung der Grünfolie ermöglicht wird [74]. Um diese Bedeutung zu unterstreichen, bezeichnet Mistler die Grünfolie als mit keramischen Partikeln „beladene Polymerfolie“ [67]. Häufig kommt Polyvinylbutyral (PVB) als Binder zum Einsatz [59].

Daneben erfüllt der Binder auch verschiedene Zwecke im noch flüssigen Zustand des Schlickers, die Moreno wie folgt beschreibt: Verbesserung der Benetzung, Verlangsamung der Sedimentation und Erhöhung der Viskosität [74]. Um all diese Aufgaben zu erfüllen, muss der Binder, neben der erforderlichen Kompatibilität mit den anderen Schlickerkomponenten, einigen weiteren Randbedingungen genügen [58]:

- Hohes Molekulargewicht, um ausreichende Stabilität der Grünfolie zu ermöglichen
- Niedrige Glasübergangstemperatur
- Rückstandsfreie Zersetzung in flüchtige Bestandteile im Ausbrennprozess
- Zügige, aber nicht plötzlich einsetzende Verbrennung (Gefahr der Rissbildung im Grünkörper durch große abzuführende Gasmenngen in kurzer Zeit).

2.4.1.5 Weichmacher

Weichmacher werden benötigt, um die Flexibilität der Grünfolie zu erhöhen und damit die Verarbeitbarkeit zu verbessern. Die meisten eingesetzten Binder würden im getrockneten Zustand zu einer steifen und spröden Grünfolie führen [58,67,74]. Durch Einsatz eines Weichmachers wird die Mobilität der Bindermoleküle erhöht. Dies kann auf zwei verschiedene Weisen geschehen, daher werden Weichmacher vom Typ I und Typ II unterschieden. Weichmacher vom Typ I reduzieren die Glasübergangstemperatur T_g des Binders, wohingegen Weichmacher des Typs II die Reibung zwischen den Polymerketten des Binders verringern. Die Reduktion von T_g kann auf zwei Wegen geschehen: Durch Verkürzung der Moleküle oder durch teilweise Lösung [67]. Es lässt sich anhand des bloßen Verformungsverhaltens einer Grünfolie jedoch nicht ohne weiteres feststellen, welches Wirkprinzip dem verwendeten Weichmacher zugrunde liegt [67]. Da der Weichmacher mit dem Binder interagiert, beeinflusst er nicht nur die Eigenschaften der Grünfolie, sondern auch die Viskosität des Schlickes [58].

2.4.2 Schlickerherstellung

Ziel der Schlickerherstellung ist es, die Komponenten – mit Ausnahme des keramischen Pulvers – zu lösen und homogen miteinander zu vermischen. Die Lösungs- und Mischungsprozesse sind auch zeitabhängig, daher werden meist lange Mahldauern gewählt, um ausreichende Ergebnisse zu erzielen. Oft geschieht dies in einem mehrstufigen Prozess,

in dem die einzelnen Komponenten zu unterschiedlichen Zeitpunkten dem Schlicker zugegeben werden. Dabei spielt die Reihenfolge eine wesentliche Rolle [67,75]. Häufig wird zum Mischen eine Kugelmühle verwendet [67]. Ein schematischer Ablaufplan eines Schlickeraufbereitungs- und Foliengießprozesses ist in Abbildung 2.4 gegeben [61].

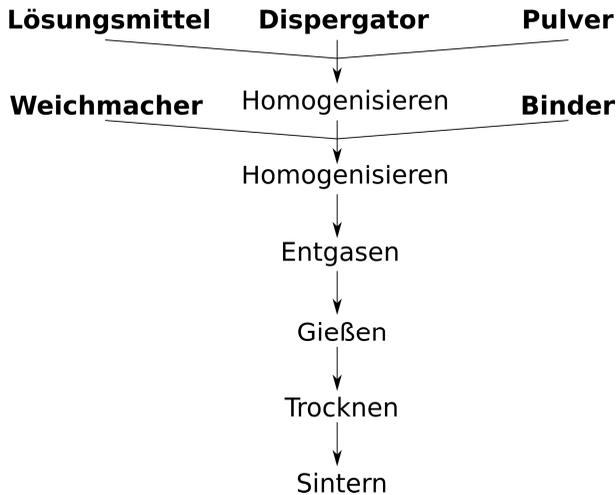


Abbildung 2.4: Schematischer Ablaufplan eines Schlickerherstellungs- und Foliengießprozesses (nach Hellebrand [61])

Für die Schlickerentwicklung ist es wichtig, zunächst für eine feine Verteilung des Pulvers im flüssigen Medium zu sorgen. Um eine gute sogenannte Dispergierung des Pulvers im flüssigen Medium zu erreichen, muss zum einen Energie aufgebracht werden, um die Agglomerate aufzubrechen und zum anderen muss die Partikeloberfläche mit Dispergator beschichtet werden, um eine erneute Agglomeration zu unterbinden. Werden vorhandene Agglomerate nicht aufgebrochen, ist eine inhomogene Pulverpackung im Grünkörper fast unausweichlich [56,67], die wiederum Fehler (z.B. Risse und Unebenheiten) in der gesinterten Folie nach sich ziehen kann. Deshalb wird üblicherweise zunächst der Dispergator im Lösungsmittel gelöst. Dann wird das Pulver hinzugege-

ben und mit der Flüssigkeit vermischt. Nach Mistler et al. werden dabei drei Aufgaben erfüllt [67]:

- Aufbrechen der Pulver-Agglomerate
- Beschichten der Pulverpartikel-Oberflächen mit dem Dispergator
- Vereinzelung der Partikel durch verschiedene Stabilisationsmechanismen.

Eine Reduktion der Partikelgröße ist jedoch nach Mistlers Definition nicht Ziel des Prozesses. Sind die genannten Aufgaben erfüllt, werden der Weichmacher und der Binder hinzugegeben. Danach wird der Homogenisierungsprozess wieder gestartet. Sind alle Bestandteile homogen miteinander vermennt, kann der Schlicker im Foliengießprozess weiter verarbeitet werden.

Die Zusammensetzung eines Schlickers muss experimentell bestimmt werden, da die Komponenten miteinander interagieren. Ebenso müssen sowohl der Schlicker, als auch die Grünfolie den gewünschten Anforderungen entsprechen. Dabei spielt die Beladung des Schlickers mit Pulver – ausgedrückt durch den sogenannten Füllgrad c_V – eine wichtige Rolle. Dieser entspricht dem Verhältnis des Pulvervolumens V_{Pulver} zum Gesamtvolumen der Suspension, welches sich aus dem Pulvervolumen und dem Volumen des flüssigen Mediums $V_{\text{Flüssig}}$ zusammensetzt.

$$c_V = \frac{V_{\text{Pulver}}}{V_{\text{Pulver}} + V_{\text{Flüssig}}} \cdot 100 \% \quad (2.1)$$

Unter dem Gesichtspunkt einer hohen Grünfoliendichte mögen eine hohe Partikelbeladung und eine niedrige Polymerbeladung zwar vorteilhaft erscheinen, jedoch würde eine solche Schlickerzusammensetzung nicht die besten Gieß Eigenschaften aufweisen. Es muss also ein Kompromiss gefunden werden, um sowohl eine gute Verarbeitbarkeit als auch ein möglichst gutes Arbeitsergebnis zu erlangen.

2.4.3 Der Foliengießprozess

Im Foliengießprozess wird ein homogener keramischer Schlicker zu einer Folie weiter verarbeitet. Der Prozess wurde in den 1940er Jahren entwickelt, um dünne keramische Schichten als Ersatzstoff für Glimmer in elektrischen Anwendungen herzustellen [76]. Foliengießen wird seither großtechnisch zur Herstellung dünner keramischer Bauteile angewendet, hauptsächlich für die Herstellung von mikroelektronischen Komponenten [56,71,77–80].

Nach dem Homogenisieren wird der Schlicker unter Vakuum entgast, da eingeschlossene Luftblasen zu Defekten in den Folien führen können. Zur Folienherstellung wird der Schlicker in einen Gießschuh gegeben, unter dem ein Substrat, eine sogenannte Gießunterlage, eine gleichmäßige Relativbewegung mit der Geschwindigkeit v vollzieht (Abbildung 2.5). Bei Laborgeräten wird der Gießschuh über das Substrat bewegt, in industriellen Anlagen bewegt sich die Gießunterlage unter dem Gießschuh, um einen kontinuierlichen Prozess zu ermöglichen.

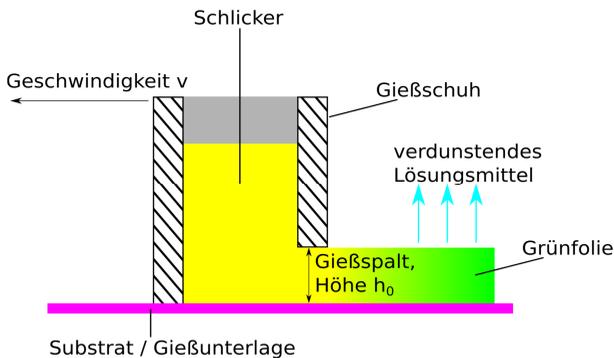


Abbildung 2.5: Prinzipskizze des Foliengießens (nach Hellebrand [61])

Der Gießschuh besitzt auf einer Seite einen Gießspalt der Höhe h_0 , durch den die Gießunterlage einen dünnen Schlickerfilm mitzieht [56]. Die Kante, die den Gießspalt begrenzt, wird auch als Doctor Blade bezeichnet.

net. Der Film trocknet auf der Gießunterlage, d.h. das enthaltene Lösungsmittel verdunstet. Dies kann bei Umgebungstemperatur erfolgen, in industriellen Anwendungen wird der Trocknungsprozess jedoch mit zusätzlicher Wärmezufuhr beschleunigt. Beim Trocknen verringert sich die Dicke der Folie. Durch ihre Haftung auf der Gießunterlage findet in Breitenrichtung kaum Schwindung statt [72]. Während der Trocknung gewinnt der Schlicker an Viskosität, sodass schließlich nach vollständiger Verdunstung des Lösungsmittels eine Grünfolie entsteht, die einen ausreichenden Zusammenhalt aufweist, um von der Gießunterlage abgelöst zu werden und zudem für weitere Prozessschritte handhabbar ist. Als Gießunterlagen können Metall- oder Kunststofffolien dienen, häufig sind diese speziell beschichtet, um das Ablösen der Folie zu erleichtern.

Zwei wichtige Einflussgrößen im Foliengießprozess sind die Scherrate $\dot{\gamma}$ und die Viskosität η . Die Viskosität ist im Allgemeinen abhängig von der Scherrate (Abschnitt 2.4.4). Da die Fließeigenschaften des Schlickers, d.h. seine Viskosität von großer Bedeutung für den Prozess sind, ist es wichtig, das Spektrum der möglichen Scherraten zu kennen. Nur dann lassen sich Prozessparameter und Schlickereigenschaften optimal aufeinander abstimmen. Zur Berechnung der Scherrate wird die Geschwindigkeit v – die Relativgeschwindigkeit zwischen Gießschuh und Substrat – auf die Gießspalthöhe h_0 bezogen:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h_0} \quad (2.2)$$

Wird die Höhe des Gießspaltes (Abbildung 2.5) verändert, z.B. um eine dickere oder dünnere Folie herzustellen, so ändert sich auch die Scherrate. Damit besitzt der Schlicker beim Durchfluss durch den Gießspalt eine andere Viskosität. Zudem ändern sich die fluidmechanischen Verhältnisse, was wiederum die Gießbarkeit beeinflussen kann [81]. Es wurde festgestellt, dass eine Veränderung der Viskosität durch ein verändertes Schlickerrezept das Schrumpfungsverhalten einer Grünfolie beim Sintern nach sich zieht. Auch die Beschaffenheit des Pulvers (z.B. Partikel-

größe und -form) spielt eine Rolle [82]. Die Füllhöhe des Schlickers im Gießschuh bestimmt den hydrostatischen Druck, der auf den Schlicker im Gießspalt wirkt. Dieser Druck beeinflusst ebenfalls den Gießprozess. In größeren Foliengießanlagen durchläuft der Schlicker zwei Gießspalte hintereinander, sodass der hydrostatische Druck des Schlickers vor dem finalen Gießspalt über den gesamten Foliengießprozess konstant bleibt [83].

Die Wechselwirkungen der einzelnen Stellgrößen sind oftmals komplex und der Einfluss der Fluidmechanik groß [80,84]. Auch die Geometrie der Kante des Gießspaltes beeinflusst die Qualität der Folie [81,83]. Aufgrund ihrer großen Komplexität werden Foliengießprozesse zunehmend simuliert [85].

2.4.4 Viskosität des Gießschlickers

Für den Foliengießprozess ist die Viskosität eine wichtige Einflussgröße. Das Grundlagenwerk von T. G. Mezger [86], an das die folgenden Erklärungen angelehnt sind, bietet eine übersichtliche Einführung in die Thematik: Befindet sich ein Fluid in einem (Gieß-) Spalt mit der Höhe h_0 zwischen zwei Flächen, von denen eine mit der Geschwindigkeit v bewegt wird und die andere ortsfest bleibt und haftet das Fluid an beiden Flächen, so wird es gemäß Gleichung (2.2) mit der Scherrate $\dot{\gamma}$ geschert. Aus der Kraft, die notwendig ist, um die Fläche zu bewegen, kann die Scherspannung τ errechnet werden. Das Verhältnis aus Scherspannung und Scherrate bildet die Viskosität (Gleichung (2.3)). Das bedeutet: Ein hochviskoses Fluid wirkt mit einer höheren Scherspannung auf die Flächen, ein niedrigviskoses mit einer geringeren.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.3)$$

In Experimenten zur Bestimmung der Viskosität werden üblicherweise die Scherspannungen bei verschiedenen Scherraten gemessen und in sogenannten Fließkurven aufgetragen [86]. Ist der Zusammenhang

zwischen Scherrate und gemessener Scherspannung linear, so spricht man von einem Newtonschen Fluid [61]. Sinkt die Kurvensteigung bei steigender Scherrate, so spricht man von scherverdünnendem oder strukturviskosem Verhalten, der umgekehrte Fall wird scherverdickendes oder dilatantes Verhalten genannt [86]. Um solche Fließkurven zu beschreiben, gibt es verschiedene Modelle; das in dieser Arbeit verwendete ist das Modell von Herschel und Bulkley [10], welches drei Parameter enthält:

1. Die Fließgrenze τ_0
2. Die Konsistenz K
3. Der Fließindex n

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (2.4)$$

Die Fließgrenze τ_0 gibt diejenige Scherspannung an, unterhalb derer kein Fließen stattfindet. Der Fließindex gibt die Abhängigkeit der Scherspannung von der Scherrate $\dot{\gamma}$ an: Für $n = 1$ liegt Newtonsches Verhalten vor, für $n > 1$ dilatantes (scherverdickendes) und für $n < 1$ strukturviskoses (scherverdünnendes). Die Konsistenz K entspricht im Falle eines Newtonschen Fluides ($n = 1$) der Viskosität η . Je nach spezifischem Verhalten ist es also möglich, im Gießschlicker während des Gießens Strukturen auf- bzw. abzubauen.

Typische Viskositäten von Foliengießschlickern liegen im Bereich von ca. 1 bis 20 Pas [56]. Ist der Schlicker viskoser, ist der Durchfluss durch den Gießspalt behindert. Bei niedrigerer Viskosität neigt der Schlicker dazu auf der Gießunterlage zu verlaufen und es kann zusätzlich zu Entmischungen kommen [56].

2.5 Sintern

Sintern ist seit Jahrtausenden als Fertigungstechnik bekannt; vor ca. 30.000 Jahren wurden bereits bestimmte Erden geformt und gebrannt [62]. Heute ist Sintern ein essentieller Bestandteil in der Herstellung keramischer und pulvermetallurgischer Produkte. Es existiert eine große Anzahl an Veröffentlichungen, die der Beschreibung und Erforschung dieses Phänomens gewidmet sind. Die folgende Einführung in die Thematik ist an die Erklärungen von Salmang und Scholze [62] angelehnt.

Nach Salmang und Scholze [62] ist Sintern eine Wärmebehandlung, bei der ein aus Pulverpartikeln bestehender Grünkörper verdichtet. Triebkraft des Sinterns ist die Verringerung der Freien Enthalpie. Bei hinreichend hoher Temperatur werden Materialtransportmechanismen aktiviert, sodass Sintern ein freiwillig ablaufender Prozess ist.

Sintern kann in mehrere Stadien eingeteilt werden: In das Anfangs- (bis zu einer Schwindung von 5 %), Zwischen- und Endstadium (ab 90-95 % Dichte). Die größte Schwindung entfällt auf das Zwischenstadium [62]. Ein Sinterprozess ist typischerweise in eine Aufheizphase, eine Haltezeit und eine Abkühlphase eingeteilt. Dabei wird auf eine Temperatur von etwa $0,7$ bis $0,8 \cdot T_s$ [K] erhitzt, die genaue Sintertertemperatur muss jedoch experimentell bestimmt werden, da sie von den Material- und Pulvereigenschaften abhängig ist.

Das Sintern von Folien unterscheidet sich vom Sintern von herkömmlichen Pulverpresslingen, die fast ausschließlich aus gepresstem Pulver bestehen. In Grünfolien machen organische Anteile 30 bis 60 % des Volumens aus, die vor dem Sintern ausgebrannt werden müssen [87]. Die zersetzten organischen Bestandteile verlassen die Folie in gasförmigem Zustand und hinterlassen im keramischen Körper ein Defektvolumen [88–90]. Der Volumenanteil des Binders beeinflusst die Art und die Höhe der sich beim Binderausbrand einstellenden Porosität, die wiederum das Ausgasungsverhalten beeinflusst [90]. Die Zersetzungs- und Ausgasungsvorgänge sind komplex und wurden schon verschiedentlich

modelliert [91,92]. Durch diese Vorgänge kann es zu unterschiedlichen Fehlern in der gesinterten Folie kommen, z.B. zu Rissbildung, Wölbung, Blasenbildung, anisotroper Schrumpfung oder Delamination bei mehrlagigen Bauteilen. Zersetzungsprodukte der organischen Bestandteile können die zu sinternde Keramik auch chemisch verändern bzw. das Kornwachstum beeinflussen [93]. Des Weiteren steht der oftmals langwierige Binausbrand dem Bestreben nach einer möglichst kurzen Prozesszeit entgegen [90]. Generell ist jedoch ein langsamer Binausbrand und somit eine geringe, gleichmäßige Gasentwicklung vorteilhaft, um defektfreie Folien zu erhalten.

Somit ist die Herstellung eines gesinterten Körpers durch Foliengießen komplex: Die Zusammensetzung des Schlickers beeinflusst die Form und Packungsdichte des Grünkörpers. Gleichzeitig beeinflusst der Ausbrand der im Schlicker verwendeten Polymere aber auch den Sinterprozess.

2.6 Elektrische Charakterisierung von Lithium-Ionen-Leitern

Die Aufgabe eines Elektrolyten in einer Lithium-Ionen-Batterie ist der Transport von Ionen. Gleichzeitig soll der Elektrolyt für Elektronen undurchlässig sein. Um die Eignung der hergestellten Elektrolyte für die Anwendung zu evaluieren ist es notwendig, deren elektrische Eigenschaften zu bestimmen.

Die Bestimmung erfolgt in dieser Arbeit mit Hilfe der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS). Dabei wird der zu untersuchenden Probe ein Signal (eine Spannung oder ein Strom) aufgeprägt und die Systemantwort (der resultierende Strom oder die Spannung) gemessen [94]. Daraus wird die Impedanz berechnet. Die Impedanz ist ein komplexwertiger, frequenzabhängiger Wechselstromwiderstand.

Der komplexe Widerstand wird mit $Z(\omega)$ bezeichnet und kann in seinen Realteil Z' und seinen Imaginärteil Z'' zerlegt werden. Die Messfrequenz

ist ω . Der komplexe Widerstand ist um die wiederum frequenzabhängige Phasenverschiebung θ zu der Realteilachse verschoben.

$$\begin{aligned}
 Z(\omega) &= Z' + iZ'' \\
 &= \operatorname{Re}(Z) + i \cdot \operatorname{Im}(Z) \\
 &= |Z|(\cos(\theta) + i \cdot \sin(\theta)) \\
 &= |Z| \cdot e^{i\theta(\omega)}
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$

Die gemessenen Werte können mit der Probenfläche A und der Proben-
dicke d in spezifische Widerstände umgerechnet werden [95].

$$Z_S = Z \cdot \frac{A}{d}
 \tag{2.6}$$

Z_S ist die spezifische Impedanz, die wiederum in ihren Real- (Z'_S) und Imaginärteil (Z''_S) zerlegt werden kann. Die spezifische, reale Leitfähigkeit σ' erhält man aus dem Realteil der spezifischen Impedanz bezogen auf die Summe der Quadrate von Real- und Imaginärteil.

$$\sigma' = \frac{Z'_S}{Z'^2_S + Z''^2_S}
 \tag{2.7}$$

Im Nyquist-Diagramm wird der Imaginärteil der Impedanz über ihren Realteil, parametrisiert durch die Frequenz, aufgetragen (Abbildung 2.6, links). Die ermittelte reale Leitfähigkeit kann in einem sogenannten Bode-Diagramm gegen die Messfrequenz aufgetragen werden (Abbildung 2.6, rechts).

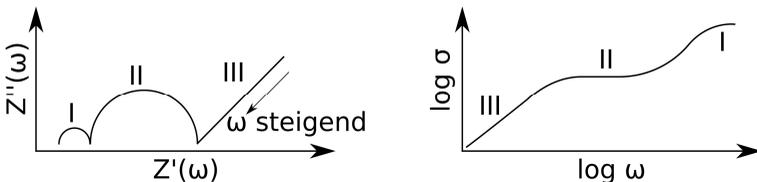


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer EIS-Messung: Nyquist-Diagramm (links) und Bode-Diagramm (rechts). Es können drei Bereiche unterschieden werden: I) Korn- bzw. „Bulk“-Leitfähigkeit, II) Korngrenz-Leitfähigkeit, III) Warburg-Impedanz

Das Nyquist- bzw. Bode-Diagramm lässt sich jeweils in drei Bereiche unterteilen, in denen unterschiedliche Leitungsphänomene auftreten [94,96,97]:

- I) Korn- bzw. „Bulk“-Leitfähigkeit
- II) Korngrenz-Leitfähigkeit
- III) Warburg-Impedanz: Durch Diffusionseffekte auftretender Widerstand, der besonders bei niedrigen Frequenzen gemessen werden kann

Aus den Messungen lässt sich auf die im Material stattfindenden Transportmechanismen zurückschließen [95,98]. Zu deren Beschreibung ist das Sprung-Relaxations-Modell von Funke hilfreich [11,98,99]. Dazu betrachtet man die für die einzelnen Transportarten zu Verfügung stehende Zeit als das Inverse der Messfrequenz. Das Modell beschreibt ein geladenes Teilchen, das sich in einem globalen Energieminimum A befindet (Abbildung 2.7). Durch äußere Einwirkung springt es in ein nahegelegenes lokales Minimum B über eine Energiebarriere Δ . Da das Minimum B nur lokal und nicht global ist, befindet sich das Teilchen nun in einer ungünstigeren Lage als zuvor. Das Teilchen kann nun zurückspringen (erfolgloser Sprung) oder seine neue Lage verwandelt sich durch Relaxation der Umgebung in ein neues globales Minimum (erfolgreicher Sprung).

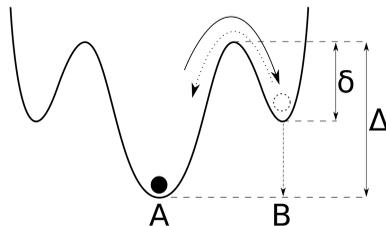


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Sprung-Relaxations-Modells: Das Teilchen springt von Platz A in ein benachbartes lokales Minimum B. Von dort aus bewegt es sich entweder zurück auf seine Ausgangsposition (gestrichelter Pfeil) oder die Umgebung um B relaxiert (Strich-Punkt-Pfeil). Abbildung nach Funke [11]

Die genannten Transportmechanismen können nun den genannten Bereichen des Bode-Diagramms zugeordnet werden [95,98]:

Im Hochfrequenzbereich werden alle detektierten Sprünge der Leitfähigkeit zugeordnet. Dies ist unabhängig davon, ob sie sich später als erfolgreich oder erfolglos herausstellen. Die zur Verfügung stehende Zeit, um diese beiden Fälle zu differenzieren, ist in diesem Frequenzbereich zu kurz.

Wird die Frequenz reduziert, steigt das Zeitfenster, in dem die Teilchen wieder zurück in ihre Ausgangslage fallen können. Folglich sinkt die Leitfähigkeit mit sinkender Messfrequenz. Bei noch niedrigeren Frequenzen schließt sich daran ein Plateaubereich an, in dem nur noch die erfolgreichen Sprünge gezählt werden. Da jeder Sprung eindeutig erfolgreich oder erfolglos ist, ist dieser Bereich frequenzunabhängig.

Im noch tieferen Frequenzbereich haben mobilere bzw. stärker geladene Teilchen im Messintervall genügend Zeit sich auf Plätze zu bewegen, von denen aus sie weniger mobile bzw. schwächer geladene Teilchen vom elektrischen Feld abschirmen. Somit ist die Diffusion der vorherrschende Leitungsmechanismus [94].

3 Experimentelles

3.1 Pulverherstellung

Die Herstellung der keramischen Pulver erfolgt über die Misch-Oxid-Route, wie sie bei Schell et al. beschrieben ist [100]. Nach dem Einwiegen werden die Ausgangsmaterialien homogenisiert. Dazu wird das Pulver vier Stunden in einem Attritor in einem Polyamid-Becher mit Zirkonoxid-Kugeln (Durchmesser 2 mm) und Isopropanol bei 1000 U/min gemahlen. Nach dem Ende des Mahlprozesses erfolgt eine Trennung des Pulvers und des Isopropanols von den Mahlkugeln. Dies geschieht indem der gesamte Inhalt des Mahlbeckers in ein Sieb gegeben wird, in welchem nur die Kugeln zurückbleiben. Um möglichst wenig Pulver durch Anhaftung an den Mahlkugeln zu verlieren, werden diese mit weiterem Isopropanol abgespült. Anschließend wird das Isopropanol in einem Rotationsverdampfer (Laborota 4003, Heidolph Instruments GmbH & CO. KG, Schwabach und Rotavapor R-114, Büchi Labortechnik GmbH, Essen) abgeführt und das Pulver in einem Vakuumtrockenschrank für mindestens zwölf Stunden getrocknet. Da die Pulverpartikel nach dem Trocknen agglomeriert sind, wird das Pulver in einem Rüttelsieb der Maschenweite 180 μm unter Zugabe von Zirkonoxid-Kugeln (Durchmesser 10 mm) gesiebt. Nun kann das Pulver kalziniert werden, sodass sich die gewünschte Gitterstruktur ausbildet. Dazu wird das homogenisierte Pulver in Aluminiumoxid-Tiegel gefüllt, mit Aluminiumoxid-Platten abgedeckt und in einem Muffelofen (P330, Nabertherm GmbH) kalziniert. Nach der Kalzination wird das Pulver abermals auf gleiche Art und Weise gesiebt, um Agglomerate, die sich bei der Kalzination ggf. gebildet haben, aufzubrechen. Anschließend erfolgt bei allen hergestellten Pulvern eine Charakterisierung hinsichtlich Phasenreinheit, Partikelgröße und spezifischer Oberfläche (Kapitel 3.4). Wenn auch die spezifische Oberfläche die eigentlich ausschlaggebende Einflussgröße für die Sinter-

aktivität ist, wurde aus messtechnischen Erwägungen die Partikelgröße als Hilfsgröße herangezogen. Üblicherweise entspricht die spezifische Partikeloberfläche nach der Kalzination noch nicht der für das Sintern gewünschten. Aus diesem Grund wird an die Kalzination noch ein weiterer Mahlschritt, dessen Dauer in einem Mahlversuch bestimmt wird, angeschlossen. Trocknen und Sieben erfolgt danach auf gleichem Wege wie oben beschrieben. Danach werden alle Pulver abermals charakterisiert.

Zur Bestimmung der Dauer des letzten Mahlschrittes werden Mahlversuche durchgeführt. Dabei wird die Änderung der Partikelgrößenverteilung über die Mahldauer mittels Laserbeugung (Kapitel 3.4.1.2) untersucht. Der Mahlversuch wird im Attritor unter gleichen Bedingungen wie bei der Pulverherstellung durchgeführt. In definierten Abständen wird dem Mahlbehälter eine geringe Menge an Suspension entzogen und diese in das Partikelgrößenmessgerät gegeben. Als Ausgangspartikelgröße wird die nach fünf Minuten gemessene Partikelgröße definiert, da sich während der Kalzination Agglomerate bilden. Diese können bereits durch den geringen Energieeintrag durch wenige Minuten Mahlen aufgebrochen werden.

Eine materialspezifische Beschreibung des Herstellungsprozesses findet sich in den Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2.

3.1.1 Herstellung von LLTO

Zur Herstellung von Lithium-Lanthan-Titanat ($\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,557}\text{TiO}_3$) wird der stöchiometrischen Einwaage ein La_2O_3 -Überschuss von 2,5 % hinzugegeben. Dies ist notwendig, da La_2O_3 hygroskopisch ist und somit bei scheinbar stöchiometrischer Einwaage zu wenig La_2O_3 vorhanden wäre [100–102]. Durch die Mehreinwaage wird dieser Fehler korrigiert. Eine Übersicht der verwendeten Rohstoffe ist in Tabelle 3.1 gegeben.

Tabelle 3.1: Rohstoffe und Einwaagen der LLTO-Herstellung

Rohstoff	Hersteller	Reinheit	Einwaage
Li_2CO_3	Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe	99 %	Stöchiometrisch
La_2O_3	Merck KGaA, Darmstadt	99,5 %	+2,5 % Überschuss
TiO_2	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim	99,9 %	Stöchiometrisch

Das Pulver wird nach der in Kapitel 3.1 beschriebenen Herstellungsvorschrift synthetisiert. Die Kalzination erfolgt bei 950 °C für acht Stunden, die Heizrate beträgt 10 K/min. Danach ist ein erneutes Mahlen im Attritor für eine Dauer von sechs Stunden notwendig, um eine Partikelgröße von $d_{50} \approx 0,2 \mu\text{m}$ zu erreichen.

3.1.2 Herstellung von LTO

Für die Synthese von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ werden die in Tabelle 3.1 aufgeführten Rohstoffe Li_2CO_3 und TiO_2 verwendet und nach der Vorschrift aus Kapitel 3.1 verarbeitet. Die Kalzination erfolgt in zwei Schritten:

1. Kalzination bei 400 °C, Haltezeit 8 h, Heizrate 10 K/min
2. Kalzination bei 800 °C, Haltezeit 12 h, Heizrate 10 K/min

Nach den jeweiligen Kalzinationen wird das Pulver gesiebt. Nach der zweiten Kalzination wird das Pulver erneut vier Stunden lang im Attritor gemahlen.

3.1.3 Herstellung von Materialgemischen

Zur Herstellung von Anodenmaterialien wird LTO, Graphit (KS6L, TIMCAL Ltd.) und LLTO miteinander vermischt. Dazu wird das Material im gewünschten Verhältnis abgewogen und dann für zwei Stunden in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette, Fritsch GmbH) gemahlen. Es

werden LTO-LLTO-Materialgemische, LTO-Graphit-Materialgemische und ein LLTO-Graphit-LTO-Materialgemisch erforscht, die verwendeten Mengenverhältnisse sind in Kapitel 4.9 aufgeführt. Die Mahlung erfolgt in Polyamid-Tiegeln mit Zirkonoxid-Mahlkugeln (Durchmesser 10 mm) und Isopropanol. Nach Ende des Mahlvorgangs wird das Mahlgut von den Kugeln mit Hilfe eines Siebs abgetrennt und auf gleiche Art und Weise wie die restlichen Pulver (s.o.) getrocknet und gesiebt.

3.1.4 Herstellung tablettenförmiger Grünkörper

Zur Qualitätskontrolle der angefertigten Pulverchargen, aber auch zur Herstellung von Materialverbunden werden tablettenförmige Grünkörper hergestellt. Dazu wird kalziniertes, gesiebt Pulver in eine metallische Pressmatrize (Durchmesser 10 bzw. 20 mm) gegeben und mit 50 MPa in einer hydraulischen Presse (PW 40, Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden) uniaxial verdichtet. Um eine homogenere Dichteverteilung zu erreichen wird eine zweite, isostatische Verdichtung in einer Kaltisostatpresse (KIP 100 E, Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden) bei 400 MPa durchgeführt. Dafür werden die Presslinge nach der axialen Vorverdichtung in Kunststofffolien eingeschweißt, da die Kaltisostatpresse den Druck über ein Fluid (Glykol) aufbringt.

3.2 Schlicker

3.2.1 Herstellung des Schlickers

Die Schlickerherstellung erfolgt in zwei Schritten in Kunststoffbehältern (Volumen 100 ml) auf einem Kugeltopfmühlenaggregat (PERFEKT II A/S H.Welte Ing. GmbH & Co, Hürth-Hermülheim, im Folgenden auch „Rollenbank“ genannt) nach dem Prinzip einer Trommelmühle. Der Prozess lehnt sich, mit einer Modifikation, an den in Abbildung 2.4 gezeigten an. Zunächst wird der Dispergator unter gelegentlichem Rühren in Ethanol aufgelöst. Sobald sich eine klare Flüssigkeit gebildet hat, werden Zirko-

noxid-Mahlkugeln (Durchmesser 10 mm) und das keramische Pulver hinzugegeben. Die Menge des zugegebenen Pulvers wird durch den Füllgrad c_v (Gleichung (2.1)) ausgedrückt. Dieser setzt das Volumen des Pulvers ins Verhältnis zum Gesamtvolumen aus Pulvervolumen und Volumen der flüssigen Bestandteile. In den durchgeführten Experimenten wird näherungsweise das Lösungsmittelvolumen als das Volumen der flüssigen Bestandteile betrachtet, da sich alle zugegebenen organischen Stoffe im Lösungsmittel lösen.

Der Kunststoffbehälter wird verschlossen und auf die Rollenbank gelegt, wo er ca. 24 Stunden rotiert. Nach Ablauf der Zeit wird der Behälter wieder geöffnet und eine Sichtkontrolle der Suspension durchgeführt. Dazu wird ein Metallspatel in die Suspension getaucht und die daran anhaftende Suspension hinsichtlich Agglomerate beurteilt. Fällt die Kontrolle positiv aus, so wird der Weichmacher in die Suspension gegeben und durch Rühren bzw. Schwenken darin verteilt. Zum Schluss wird der Binder hinzugegeben, der Behälter wieder fest verschlossen und abermals für ca. 24 Stunden auf der Rollenbank rotiert. In Abwandlung vom in Abbildung 2.4 gezeigten Ablaufschema wird der Schlicker nach dem zweiten Homogenisierungsschritt zur weiteren Homogenisierung und Entgasung in einer dualen asymmetrischen Zentrifuge (SpeedMixer DAC 700.2 VAC-P, Hauschild Engineering) prozessiert. Hierzu verbleibt der Schlicker im selben Kunststoffbehälter, jedoch wird der Behälterdeckel gegen einen Deckel mit einer Druckausgleichsöffnung ausgetauscht. Der Schlicker wird bei 1500 U/min und Umgebungsdruck für zwei Minuten homogenisiert und anschließend bei 800 U/min und einem Druck von 300 mbar für weitere zwei Minuten entgast. Durch dieses Verfahren können hohe Scherkräfte in den Schlicker eingebracht und somit ein sehr homogener Schlicker erzielt werden. Nach Ende des Homogenisierungsprozesses wird der Schlicker abermals einer Sichtkontrolle unterzogen und der weiteren Charakterisierung (Kapitel 3.4.3) bzw. der Grünfolienherstellung (Kapitel 3.3.1) zugeführt. Hinweis: Die bei der Angabe einer Schlicker- oder Suspensionszusammensetzung verwendeten prozentualen Angaben beziehen sich stets auf die Masse

des im Schlicker enthaltenen keramischen Pulvers und sind mit „Masse-%“ gekennzeichnet.

3.2.2 Verwendete Schlickerkomponenten

Wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, bestehen keramische Foliengießschlicker aus einem keramischen Pulver, das mit Hilfe eines Dispergators in einem Lösungsmittel dispergiert ist. Um den Zusammenhalt der Grünfolie zu gewährleisten, wird dem Schlicker ein Binder hinzugegeben, dessen Wirkung mit einem Weichmacher modifiziert werden kann. In dieser Arbeit wird durchgehend mit Ethanol als Lösungsmittel (EMSURE Ethanol 96 %, Merck KGaA) gearbeitet. Als Dispergator kommt das Acrylharz KM3014 von Zschimmer & Schwarz Chemische Fabriken zum Einsatz [103,104]. Als Binder werden verschiedene Polyvinylprodukte von Kuraray Europe GmbH verwendet (Tabelle 3.2). Die verwendeten Weichmacher sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Tabelle 3.2: Daten der verwendeten Binder [105]

Binder	Polyvinylbutyral		
Hersteller	Kuraray Europe GmbH		
Produktname	Mowital B 30 H	Mowital B 45 H	Mowital B 60 H
Abkürzung	PVB-30	PVB-45	PVB-60
Viskosität (10 %ige Lösung in Ethanol) [mPas]	35-60	60-90	160-260
Dichte [g/cm³]	0,32	0,24	0,25
Glasübergangstemperatur [°C]	68	69	72

Tabelle 3.3: Verwendete Weichmacher

Weichmacher	Hersteller	Produktname	Abkürzung
Polyethylenglycol	Merck KGaA	Polyethylenglycol 400	PEG-400
Diisononylphthalat	BASF AG	Palatinol N	PalatinolN

3.2.3 Methodik zur Entwicklung eines Schlickerrezepts

Die Mengenanteile der einzelnen Bestandteile werden experimentell entwickelt. Die Menge des Dispergators wird durch Messung der Suspensionsviskosität ermittelt (Kapitel 3.4.3 und 2.4.1.3). Es werden Suspensionen mit einem Füllgrad von $c_v = 20\%$ und verschiedenen Dispergatorkonzentrationen gemessen (Kapitel 4.3.1.1). Die Suspensionen werden dafür nach dem oben beschriebenen Verfahren homogenisiert.

Die Bestimmung der geeigneten Anteile an Binder und Weichmacher erfolgt durch Untersuchung verschiedener Schlicker mit systematisch veränderter Rezeptur. So werden Schlicker mit variablem Füllgrad, unterschiedlichem Binder-Weichmacher-Verhältnis und verschiedener Gesamtmenge aus Binder und Weichmacher charakterisiert. Zudem wird auch der Einfluss verschiedener Sorten von Bindern und Weichmachern untersucht. Die Schlicker werden anhand ihrer Viskosität charakterisiert.

Aus den Schlickern werden Grünfolien gegossen, die wiederum hinsichtlich Rissfreiheit, Ebenheit und Homogenität beurteilt werden. Dies erfolgt im Allgemeinen makroskopisch durch Sichtkontrolle, ggf. auch unter Zuhilfenahme von Mikroskopie. Ist das Gießergebnis nicht zufriedenstellend, wird das zugehörige Schlickerrezept verworfen.

3.3 Folienherstellung

3.3.1 Herstellung von Grünfolien

Die Grünfolienherstellung erfolgt diskontinuierlich mit Hilfe eines Filmaufziehgerätes (AB3000, TQC Sheen B.V.) auf einem Substratmaterial, der sogenannten Gießunterlage (CERAPEEL Q1 (S), TORAY ADVANCED FILM Co., Ltd.). Der Schlicker wird in einen Gießschuh gegeben, der einseitig mit einem Gießspalt in definierter Höhe versehen ist. Durch die Höhe des Gießspaltes wird die Stärke des aufgetragenen Schlickerfilms gesteuert und somit die Dicke der Grünfolie definiert. Der verwendete Gießspalt beträgt 200 μm . Der Gießschuh verfährt mit einer einstellbaren, konstanten Geschwindigkeit. Bei den Versuchen wird eine Verfahrensgeschwindigkeit von 5 mm/s eingestellt.

Die Trocknung erfolgt bei drei verschiedenen Trocknungsgeschwindigkeiten. Eine niedrige Trocknungsgeschwindigkeit wird durch Trocknung in lösungsmittelreicher Atmosphäre erreicht. Dazu wird die frisch gegossene Bahn mit einer flachen Haube abgedeckt. Dadurch reichert sich das eingeschlossene Volumen mit Lösungsmittel an und die Trocknung wird in ihrem weiteren Verlauf gehindert und deutlich verlangsamt. Eine mittlere Trocknungsgeschwindigkeit wird durch Trocknung an Luft unter Umgebungsbedingungen erreicht. Zur beschleunigten Trocknung wird die Gießbahn zusammen mit der Gießunterlage sofort nach Fertigstellung auf eine auf 70 °C temperierte Kupferplatte gelegt. Somit wird dem zur Folie gegossenen Schlicker von unten Wärme zugeführt.

Die getrockneten Folien werden hinsichtlich ihrer Dicke und Dichte charakterisiert und gesintert. Falls nicht die gesamte hergestellte Grünfolie sofort weiterverarbeitet wird, wird der Rest in einer Aufbewahrungsmappe gelagert, um Verschmutzungen zu vermeiden.

3.3.2 Sintern von Folien

Zum Sintern der Grünfolien wird nach Möglichkeit der gleiche Muffelofen wie bei der Kalzination (Kapitel 3.1) verwendet. Aus Kapazitäts- oder geometrischen Gründen wird ebenfalls ein Kammerofen (HT 16/17, Nabertherm GmbH) verwendet. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, werden die Öfen vorab bei den verwendeten Temperaturen vermessen (Thermoelement Typ S) und um eine etwaige Abweichung korrigiert programmiert. Die Sinterung erfolgt, soweit nicht anders beschrieben, an Luft und auf einer Aluminiumoxid-Unterlage. Als Aufheizrate wird 3 K/min gewählt, um dem Binderausbrand ausreichend Zeit zu gewähren. Nach der Sinterung erfolgt eine Charakterisierung der Folien.

3.4 Charakterisierungsverfahren

3.4.1 Bestimmung der Partikelgeometrie

3.4.1.1 Bestimmung der Partikeloberfläche

Die spezifische Oberfläche des hergestellten Pulvers wird mit dem Gas-Adsorptionsverfahren nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) bestimmt. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens ist in der zugehörigen Norm gegeben [106]. Der Methode liegt die Annahme zugrunde, dass sich ein Gas an der Oberfläche eines Festkörpers anlagert (adsorbiert) und sich über die Messung des Adsorptionsverhaltens die Oberfläche des Festkörpers bestimmen lässt. Dabei wird ein Messgas auf ein trockenes Pulver geleitet und die Gasmenge bestimmt, die notwendig ist, um eine Adsorbatmonoschicht an der Oberfläche zu bilden. Die Methode liefert für keramische Pulver oft gute Ergebnisse, ist jedoch zeitintensiv und gibt zudem keine Hinweise auf die Geometrie der Partikel. Aus diesen Gründen ist es meist praktikabel und ausreichend, eine Partikelgrößenmessung durchzuführen.

3.4.1.2 Bestimmung der Partikelgröße

Die Partikelgrößenmessungen werden durch Laserbeugung in einem Partikelgrößenmessgerät (1064, CILAS) durchgeführt. Dabei wird in einem Messmedium (deionisiertes Wasser) so lange Pulver hinzugegeben und dispergiert, bis das Messmedium einen definierten Trübungsgrad erreicht hat. Das fein im Messmedium verteilte Pulver wird anschließend durch ein Messfenster gepumpt, durch das ein Laserstrahl auf eine Messeinrichtung fällt. Der Laserstrahl wird an den Partikeln gebeugt und erzeugt in der Messeinrichtung ein Beugungsmuster. Unterschiedlich große Partikel erzeugen unterschiedliche Beugungsmuster, sodass mit Hilfe des gemessenen Beugungsmusters auf die Größenverteilung der Partikel zurückgerechnet werden kann. Die Ergebnisse der Messung werden üblicherweise in Größenklassen eingeteilt und als Häufigkeit über der logarithmischen Partikelgröße aufgetragen.

3.4.2 Bestimmung der Dichte

3.4.2.1 Auftriebsverfahren nach Archimedes

Um die Dichte zu bestimmen wird das Archimedische Auftriebsverfahren in Wasser angewendet. Dazu wird die Masse der Probe im trockenen Zustand m_1 ermittelt und anschließend mit Wasser infiltriert. Ihre Masse wird sowohl in Wasser (m_2), als auch im feuchten Zustand (m_3) unter atmosphärischen Bedingungen bestimmt. Die Temperatur des verwendeten Wassers, in das die Probe eingetaucht wird, wird gemessen um seine Dichte ρ_L anhand einer Tabelle in der Norm EN 623:1993 zu bestimmen. Aus diesen Daten lässt sich sowohl die Rohdichte ρ_b als auch die scheinbare Porosität Π_a bestimmen [107].

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_L \quad (3.1)$$

$$\Pi_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \quad (3.2)$$

3.4.2.2 Volumetrische Bestimmung

Die volumetrische Dichtebestimmung wird für Proben eingesetzt, die sich nicht nach dem Archimedischen Prinzip vermessen lassen, da sie entweder mechanisch zu instabil sind oder sensibel gegenüber Wasser reagieren. Ersteres ist teilweise bei den gesinterten Folien gegeben, letzteres bei den Grünkörpern. In den Pulverpresslingen würde eindringendes Wasser zu Veränderung der zwischen den Partikeln wirkenden Haftkräfte führen; in den Grünfolien würde das Wasser den wasserlöslichen Weichmacher ausschwemmen, wodurch die Folien verspröden. Das Volumen der Pulverpresslinge wird durch Messen des Durchmessers und der Höhe mit einem Messschieber und der Annahme einer ideal zylindrischen Geometrie errechnet. Zur Bestimmung des Volumens der Folien werden drei Stücke an unterschiedlichen Stellen der gesamten gegossenen Bahn ausgeschnitten und ihre Höhe mit einem Messtaster an jeweils zehn Stellen vor bzw. nach dem Sintern gemessen. Aus diesen zehn Werten wird ein Mittelwert berechnet. Die Grundfläche wird mit Hilfe eines digitalen optischen Mikroskops (VHX-6000, Keyence) bestimmt. Bei unebenen oder rissigen Folien ist diese Bestimmung der Fläche mit einem Fehler behaftet. Aus der jeweiligen Grundfläche, der gemittelten Höhe und der Masse wird für jedes der drei Teilstücke eine Dichte errechnet. Aus den drei Werten der Dichte errechnen sich dann erneut ein Mittelwert und eine Standardabweichung.

3.4.2.3 Helium-Pyknometrie

Die Helium-Pyknometrie (AccuPyc 1330, Micromeritics GmbH) wird verwendet, um die Dichte der gesinterten Folien zu bestimmen. Bei dieser Methode wird das Volumen einer Probe errechnet, indem ihre

Gasverdrängung gemessen wird. Diese wird dann in Relation zur Probenmasse gesetzt. Fünf Einzelmessungen werden zu einem Wert gemittelt.

3.4.3 Bestimmung der Viskosität

Die Bestimmung der Viskosität erfolgt in einem Rheometer der Firma Thermo Scientific (HAAKE MARS). Es wird eine Platte-Kegel-Messgeometrie eingesetzt (C35 2°/Ti), bei der eine auf 20 °C temperierte kreisförmige Platte ortsfest bleibt und sich der Kegel im Mittelpunkt der Platte um seine Spitze dreht. Zwischen Kegel und Platte wird der zu messende Schlicker aufgetragen. Um den Verlust von Lösungsmittel im Schlicker zu begrenzen, ist die Messeinrichtung mit einer Glashaube abgedeckt. Während der Messung wird der Schlicker geschert und das durch die Scherung hervorgerufene Drehmoment durch eine Messeinrichtung am Kegel gemessen. Durch den in Gleichung (2.3) gegebenen Zusammenhang lässt sich aus der über das Drehmoment berechneten Scherspannung und vorgegebener Scherrate die Viskosität des Schlickers errechnen. Durch unterschiedliche Drehzahlen des Kegels lassen sich unterschiedliche Scherraten zwischen Kegel und Platte realisieren und somit kann die Viskosität des Schlickers in Abhängigkeit der Scherrate ermittelt werden. Zu Beginn der Messung wird der Schlicker für 10 s bei 10 s^{-1} geschert, um ihn gleichmäßig auf der Messgeometrie zu verteilen. Danach wird er 30 s ohne aufgeprägte Scherung in der Anlage ruhen gelassen, sodass er seine Temperatur der der Bodenplatte angleichen kann. Anschließend erfolgt die eigentliche Messung. Der für das Folien gießen interessante Bereich umfasst die Scherraten von 10 bis 100 s^{-1} ; daher werden zwei Rampen abefahren: Von 1 bis 100 s^{-1} in 180 s und in der gleichen Zeit wieder zurück bis 1 s^{-1} . Für die untersuchten Suspensionen wird aufgrund ihrer Dünnpflüssigkeit eine koaxiale Zylinder-Messgeometrie nach DIN 53019/ISO 3219 verwendet.

3.4.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Strukturaufklärung der hergestellten Pulver und Proben wird ein Röntgendiffraktometer (D8 Advance, Bruker) mit monochromatischer Cu-K α -Strahlung eingesetzt. Pulverförmige Proben werden in einen Probenhalter gefüllt und mit einer Glasscheibe glatt gezogen. Feste Proben werden durch eine Knetmasse im Probenhalter fixiert; durch Verformung der Knetmasse wird ihre Oberfläche so ausgerichtet, dass sie in der Ebene des Probenhalters liegt. Die einfallende Röntgenstrahlung wird in den Proben entsprechend des Bragg'schen Gesetzes gebeugt [108].

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.3)$$

Die Wellenlänge wird mit λ bezeichnet, der Netzebenenabstand mit d , θ beschreibt den Winkel unter dem die Strahlung in das Material einfällt und reflektiert wird. Die Ordnung der Beugung wird durch n beschrieben. Durch einen Detektor wird die gebeugte Strahlung gemessen. Die an zwei unterschiedlichen Netzebenen gebeugten Röntgenstrahlen weisen aufgrund des Abstands der beiden Netzebenen einen Gangunterschied, d.h. eine zeitliche Verschiebung zueinander auf. Dadurch kommt es zu positiver bzw. negativer Interferenz. Durch den Einsatz monochromatischer Strahlung und Kenntnis ihrer Wellenlänge ist es möglich, aus dem Interferenzverhalten auf den Abstand der Netzebenen rückzuschließen. Die Proben werden in einem kontinuierlich abgefahrenen Winkelbereich von 15 bis 95° bestrahlt. So entsteht ein Diffraktogramm, in dem die Intensität des gebeugten Strahls über dem Winkel aufgetragen wird. Diese Diffraktogramme werden mit einer Datenbank für Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten an Pulvern (PDF-2 2016, International centre for diffraction data) abgeglichen, um die vorliegende Struktur zu identifizieren.

3.4.5 Bestimmung der elektrischen Eigenschaften

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt bei Raumtemperatur durch einen Frequenzganganalysator (VersaSTAT4, Princeton Applied Research) im Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 1 mHz bzw. 1 Hz. Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird dem zu messenden System eine Wechselspannung vorgegeben und dessen Antwort gemessen. Aus dem gemessenen Signal kann der frequenzabhängige Real- und Imaginärteil des Widerstandes sowie eine Phasenverschiebung berechnet werden [109,110].

Die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften wird an tablettenförmigen Proben und an Folien vorgenommen. Die Tabletten werden dazu angeschliffen, sodass ebene, parallele Oberflächen entstehen. Anschließend werden sie in einer Besputterungsanlage (Q150 ES, Quorum Technologies Ltd, Laughton, Großbritannien) mit einer dünnen Goldschicht beschichtet. Nachdem die Mantelfläche durch Schleifen wieder von Gold befreit wurde, werden die Proben vermessen, sodass die geometriespezifischen Werte errechnet werden können. Gesinterte Folien werden in größeren Stücken besputtert und erst unmittelbar vor der Messung auf die jeweilige Messgeometrie gebrochen. Ein Abschleifen der Seitenflächen entfällt somit. Die Grundfläche der Proben wird mit einem Mikroskop vermessen (Kapitel 3.4.2.2). Da die Proben zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften verhältnismäßig klein sind, ist die Vermessung ihrer Dicken fehlerbehaftet. Aus diesem Grund wird die zur Errechnung des spezifischen Widerstands notwendige Probendicke (Gleichung (2.6)) aus den Dickenmessungen für die entsprechenden Folientypen übernommen (Kapitel 4.4), da in diesen Messungen mehrere Stellen vermessen werden und die Messdaten somit höherwertiger sind.

3.4.6 Mikrostrukturcharakterisierung

Zur Untersuchung der Mikrostruktur der Proben kommt ein Rasterelektronenmikroskop (REM, Nova NanoSEM450, FEI) zum Einsatz. Typi-

scherweise wird im sogenannten Niedrigvakuum-Modus gearbeitet, bei dem eine wasserhaltige Atmosphäre in der Probenkammer eingestellt wird. Dabei kommt der Gaseous Analytical solid-state, backscattered electron Detector (GAD, FEI) zum Einsatz. Der Strahl wird meist auf eine Spannung von 10 kV bei einem Spot von 4,5 eingestellt. Zur lokalen Analyse von elementaren Bestandteilen kommt die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, XFlash, Bruker) zum Einsatz. Um die Gefügestruktur und die Korngröße zu untersuchen, wird ein Rückstreuелеktronen-Detektor (EBSD, eFlash, Bruker) verwendet.

Die Proben werden vor der Untersuchung in eine Polymermatrix eingebettet und anschließend angeschliffen und poliert. Die Schleif- und Polierschritte werden auf Poliermaschinen (Saphir 350 E und Saphir 550, ATM GmbH, Mammelzen) durchgeführt. Es werden Diamantsuspensionen in den Abstufungen 15 – 9 – 6 – 3 – 1 – 0,25 µm verwendet (MetaDi Supreme, Buehler, Lake Bluff, IL, USA).

4 Ergebnisse

4.1 Pulversynthese und -charakterisierung

Die Herstellung von LLTO und LTO erfolgte nach der in Kapitel 3.1 beschriebenen Misch-Oxid-Route. Untersuchungen im Röntgendiffraktometer zeigen, dass die Materialherstellung erfolgreich war (Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2). Das LLTO entspricht dem Referenzmuster des tetragonalen $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,557}\text{TiO}_3$ (PDF 01-087-0935), das synthetisierte LTO der Referenz des kubischen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (PDF 01-081-8676). Der Reflex bei ca. $2\theta \approx 27,5^\circ$ in Abbildung 4.2 kann Titandioxid zugeordnet werden, das nicht vollständig reagiert ist.

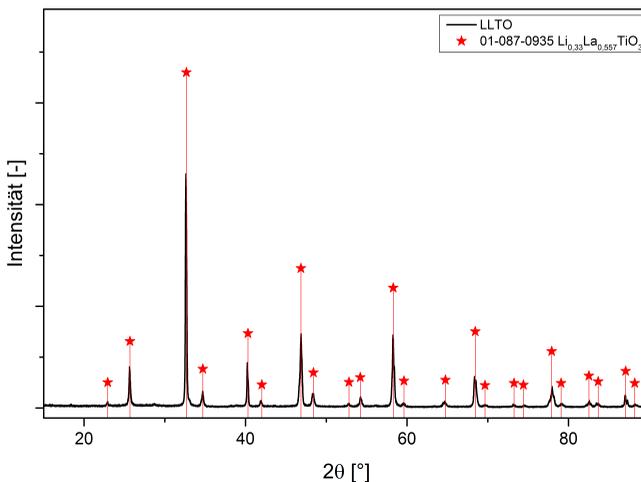


Abbildung 4.1: Gemessenes Diffraktogramm des hergestellten LLTO-Pulvers, zum Vergleich: Referenz von $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,557}\text{TiO}_3$ (PDF 01-087-0935), Reflexlagen durch Stern gekennzeichnet

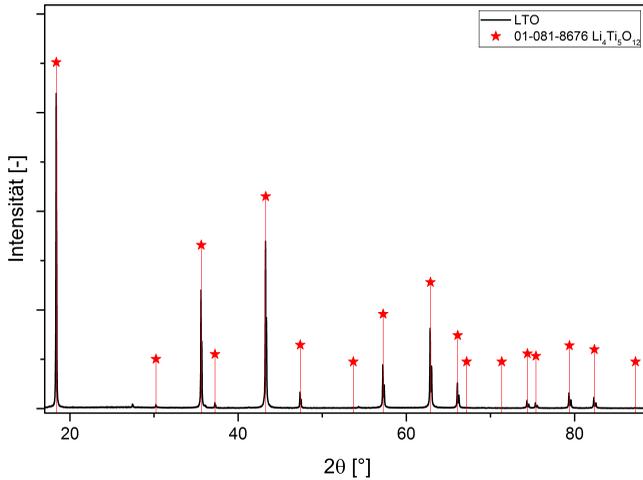


Abbildung 4.2: Gemessenes Diffraktogramm des hergestellten LTO-Pulvers, zum Vergleich: Referenz von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (PDF 01-081-8676), Reflexlagen durch Stern gekennzeichnet

Sowohl mit LLTO als auch mit LTO wurden Mahlversuche durchgeführt. Der Verlauf der mittleren Partikelgröße eines LLTO- und LTO-Pulvers über der Mahldauer ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

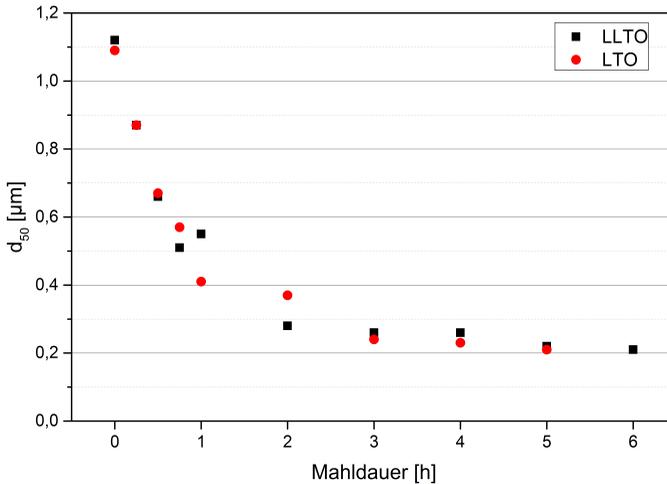


Abbildung 4.3: Änderung der mittleren Partikelgröße von LLTO und LTO während des Mahlprozesses

Es ist ersichtlich, dass das LLTO-Pulver nach etwa vier Stunden eine mittlere Partikelgröße von ca. $d_{50} = 0,26 \mu\text{m}$ aufweist. Eine weitere, wesentliche Abnahme der Partikelgröße bei Mahldauern von mehr als sechs Stunden ist nicht zu erwarten, da die Änderung der Partikelgröße zwischen den vorhergehenden Messungen bereits sehr gering ist. Daher wurden sechs Stunden Mahldauer als Standard für das LLTO festgelegt, da im Vergleich zum Mahlergebnis nach vier Stunden der Feinanteil deutlicher ausgeprägt war (Abbildung 4.4) und somit eine größere Sinteraktivität erwartet wird.

Für das LTO wurde eine Mahldauer von vier Stunden festgelegt, da bereits nach dieser Zeit eine monomodale Partikelgrößenverteilung vorliegt. Die mittlere Partikelgröße liegt bei ca. $d_{50} = 0,44 \mu\text{m}$ (Abbildung 4.5).

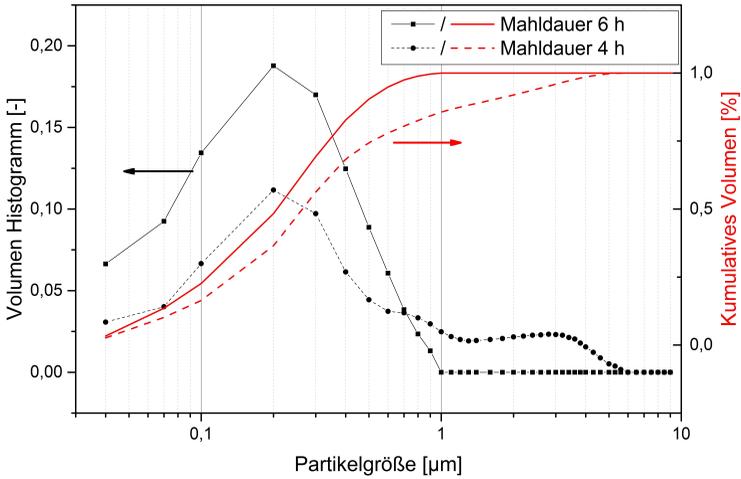


Abbildung 4.4: LLTO-Partikelgrößenverteilung nach vier bzw. sechs Stunden Mahlen im Attritor

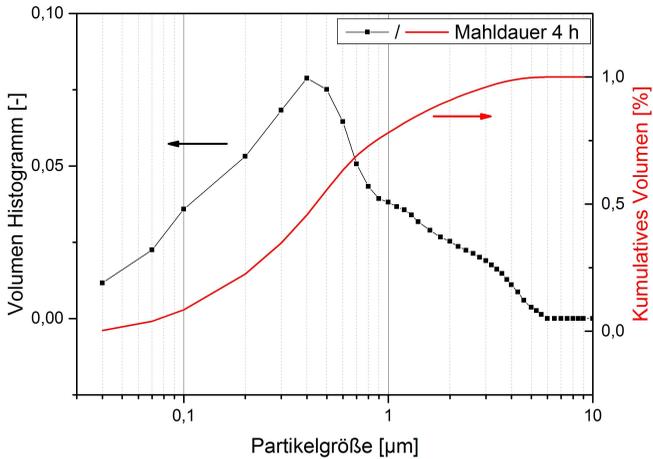


Abbildung 4.5: LTO-Partikelgrößenverteilung nach vier Stunden Mahlen im Attritor

Neben der Messung der Partikelgröße wird das LLTO-Pulver zusätzlich durch BET-Messungen charakterisiert.

Eine Übersicht der hier beschriebenen Ergebnisse ist in Tabelle 4.1 gegeben.

Tabelle 4.1: Charakteristika der hergestellten Pulver

Pulver	d₅₀ [µm]	Spez. Oberfläche [m²/g]
LLTO, 6 h Attritor	0,21	14,7
LTO, 4 h Attritor	0,44	10,1

4.2 Sintern massiver Referenzproben

Zu Vergleichszwecken werden aus den verwendeten Materialien tablettenförmige Referenzproben gefertigt. Diese werden durch axiales und kalisostatisches Pressen von Pulvern hergestellt (Kapitel 3.1.4).

4.2.1 Sintern von LLTO

LLTO wird bei verschiedenen Temperaturen für jeweils eine Stunde drucklos gesintert, um dessen Verdichtungsverhalten zu charakterisieren. Die Ergebnisse der Dichtemessung sind in Abbildung 4.6 zu sehen. LLTO mit einer mittleren Partikelgröße von $d_{50} = 0,21 \mu\text{m}$ verdichtet ab einer Sintertemperatur von $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ nahezu vollständig.

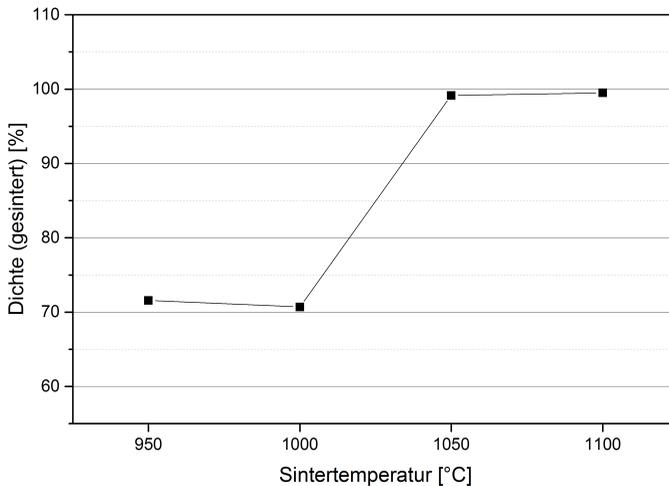


Abbildung 4.6: Dichte von LLTO-Tabletten in Abhängigkeit der Sintertemperatur, Haltezeit 1 h

Um die Phasenstabilität des LLTO bei unterschiedlichen Sinterbedingungen zu verifizieren, werden die bei verschiedenen Temperaturen gesinterten LLTO-Tabletten durch XRD analysiert. In Abbildung 4.7 ist zu sehen, dass LLTO bei allen Sintertemperaturen sehr ähnliche Diffraktogramme aufweist. Alle Reflexe sind im Vergleich zur Referenz an der richtigen Position.

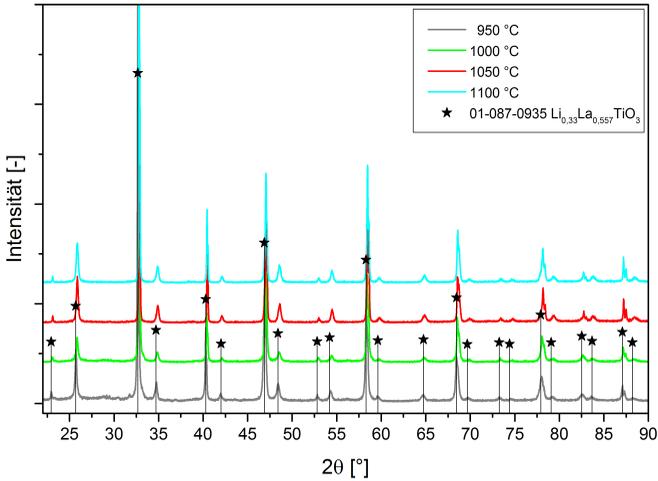


Abbildung 4.7: Gemessene Röntgendiffraktogramme von LLTO-Tabletten, Sintertemperaturen: 950-1100 °C; zum Vergleich: Referenz von $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ (PDF 01-087-0935), Reflexlagen durch Stern gekennzeichnet

In Abbildung 4.8 ist zu sehen, dass LLTO nach dem Sintern an Luft und unter Argon-Atmosphäre die gleichen Reflexe aufweist.

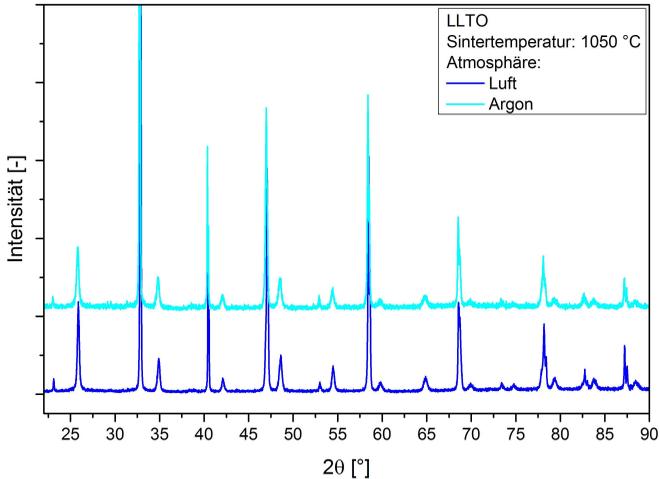


Abbildung 4.8: Gemessene Röntgendiffraktogramme von LLTO-Tabletten, Sintertemperatur: 1050 °C; Sinteratmosphären: Luft und Argon

4.2.2 Sintern von LTO

Das hergestellte LTO mit einer mittleren Partikelgröße von $d_{50} = 0,44 \mu\text{m}$ kann bei 1050 und 1100 °C durch druckloses Sintern im Muffelofen vollständig verdichtet werden.

Tabelle 4.2: Verdichtung von LTO bei den für eine Verdichtung von LLTO relevanten Temperaturen

Sintertemperatur [°C]	Rel. Dichte [%]	Scheinb. Porosität [%]
1050	99,4	0,1
1100	100	0

Wie in Abbildung 4.9 zu sehen, liegt das kalzinierte LTO-Pulver in kubischer Struktur vor. Der Reflex bei ca. $2\theta \approx 27,5^\circ$ kann Titandioxid zugeordnet werden, welches nicht vollständig reagiert ist. Bei höheren Temperaturen verschwindet dieser Reflex.

Bei der Verdichtung des LTO findet eine chemische Reaktion statt. Insbesondere bei den für eine Verdichtung von LLTO relevanten Temperaturen ($T \geq 1050^\circ\text{C}$) ist diese klar ausgeprägt. Die gemessenen Reflexe können dem orthorhombischen $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (PDF-Nr.: 00-034-0393) zugeordnet werden [111].

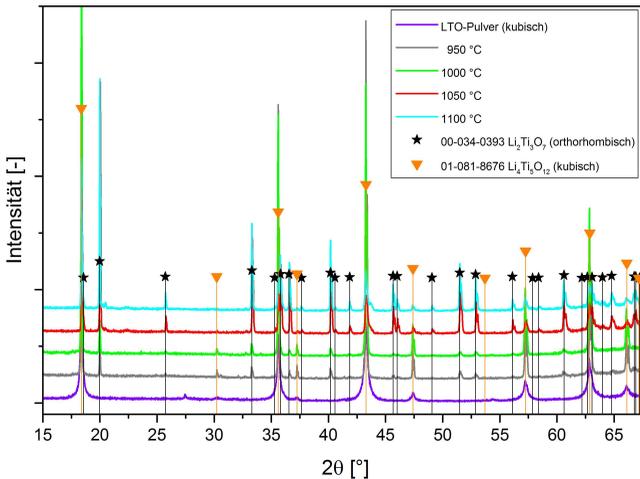


Abbildung 4.9: Gemessene Röntgendiffraktogramme von LTO-Pulver und -Tabletten, Sintertemperaturen: 950-1100 °C; Umwandlung vom kubischen ins orthorhombische System; zum Vergleich: Referenzen von orthorhombischem $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (PDF 00-034-0393) und kubischem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (PDF 01-081-8676), Reflexlagen durch Stern bzw. Dreieck gekennzeichnet

4.3 Folienherstellung

Nach erfolgreicher Pulversynthese und -charakterisierung von LLTO werden Schlicker für den Foliengießprozess hergestellt. Zunächst werden Suspensionen aus LLTO-Pulver, Lösungsmittel und Dispergator hinsichtlich ihrer Stabilität untersucht. Die Viskositäten der auf Basis dieser Suspensionen abgeleiteten Schlicker werden untersucht, ihre Gießbarkeit beurteilt und die Eigenschaften der daraus gegossenen Grünfolien ermittelt.

4.3.1 Schlickerentwicklung

4.3.1.1 Stabilisierung der Suspension

Zur Bestimmung des optimalen Dispergatorgehaltes werden die Viskositäten von Suspensionen mit 1, 2 und 3 Masse-% KM3014 gemessen. Der Füllgrad beträgt $c_V = 20\%$.

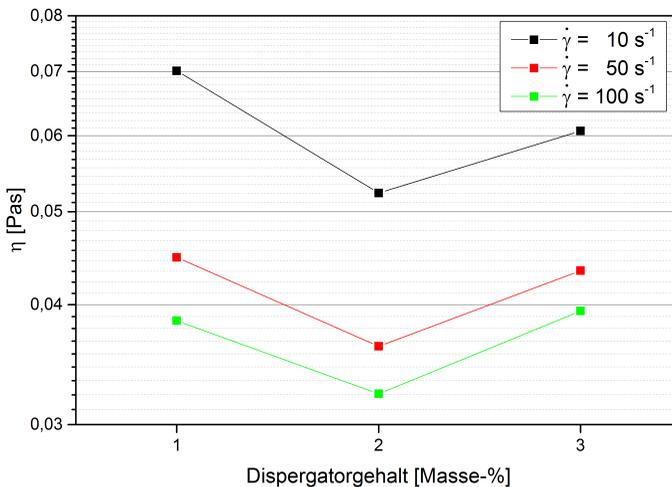


Abbildung 4.10: Viskosität der LLTO-Suspensionen bei Variation des Dispergatorgehalts [112]

Wie in Abbildung 4.10 ersichtlich, wird die niedrigste Viskosität der Suspension bei einem Dispergatorgehalt von 2 Masse-% erreicht [112]. Zur Abdeckung des gesamten interessierenden Scherratenbereichs werden aus den Messwerten jeweils die Viskositätswerte für 10, 50 und 100 s⁻¹ extrahiert und aufgetragen. Es ist eine grundsätzliche Tendenz zu höheren Viskositäten bei niedrigeren Scherraten erkennbar, jedoch sind die absoluten Unterschiede so gering, dass sie für den Foliengießprozess nicht relevant sein dürften. Wie in Abschnitt 2.4.1.3 beschrieben, ist bei guter Stabilisierung einer Suspension ein Minimum der Viskosität zu erwarten. Aufgrund der Ergebnisse der durchgeführten Messungen wird der Dispergatorgehalt für alle Foliengießschlicker auf 2 Masse-% festgelegt.

4.3.1.2 Einfluss des Füllgrades

Für die Untersuchung des Einflusses des Füllgrades auf die Viskosität des Schlickers werden drei Ansätze mit $c_v = 17,5 \%$, 20% und $22,5 \%$ hergestellt. Die mittlere Partikelgröße des verwendeten LLTO-Pulvers beträgt $d_{50} = 0,21 \mu\text{m}$. Das Binder-Weichmacher-Verhältnis ist für alle Ansätze 2:1 (10 Masse-% PVB-45, 5 Masse-% PEG-400). Es zeigt sich, dass mit zunehmendem Füllgrad die Viskosität bei allen Scherraten steigt (Abbildung 4.11).

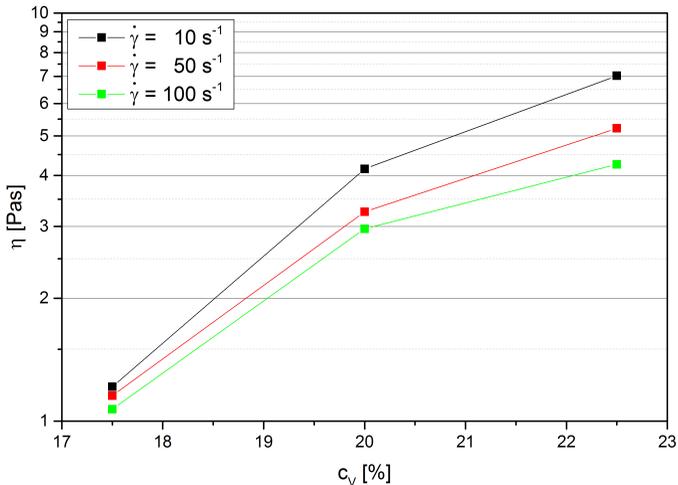


Abbildung 4.11: Einfluss des Füllgrades c_v auf die Viskosität der LLTO-Schlicker

Mit zunehmendem Füllgrad nimmt auch die Spreizung der Viskositäts-werte zu. So liegt der niedrigste Wert für $c_v = 17,5 \%$ bei $1,07 \text{ Pas}$ ($\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$) und der höchste bei $1,21 \text{ Pas}$ ($\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$). Bei $c_v = 22,5 \%$ ist die Differenz sowohl absolut als auch relativ größer, hier liegen die Werte bei $4,26 \text{ Pas}$ ($\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$) und $7,02 \text{ Pas}$ ($\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$). Die gemessenen Werte liegen alle im üblichen Bereich für Foliengießschlicker [56], jedoch zeigte sich, dass die Schlicker mit einem Füllgrad von $c_v = 17,5 \%$ beim Gießen zur Rissbildung neigen und die mit $c_v = 22,5 \%$ bei der Homogenisierung leicht verklumpen. Da die Schlicker mit $c_v = 20 \%$ insgesamt die besten Eigenschaften zur Verarbeitung zeigen, wird die Schlickerentwicklung mit dem Füllgrad $c_v = 20 \%$ fortgesetzt.

4.3.1.3 Einfluss des Binder-Weichmacher-Verhältnisses

Nach Festlegung des Füllgrades werden weitere Einflussgrößen hinsichtlich des Binder-Weichmacher-Verhältnisses (B:WM) erforscht. Die in Abschnitt 4.3.1.2 ermittelte Zusammensetzung wird durch Zugabe von

zusätzlichem Binder bzw. zusätzlichem Weichmacher verändert, der Anteil der jeweils anderen Komponente bleibt unverändert (Tabelle 4.3). Durch dieses Vorgehen ist die Gesamtmasse der dem Schlicker zugegebenen Polymere nicht konstant. Da diese Stoffe sich jedoch in Ethanol lösen, wird näherungsweise angenommen, dass die dadurch bedingte Änderung des flüssigen Gesamtvolumens $V_{\text{Flüssig}}$ in Gleichung (2.1) vernachlässigbar ist und der Füllgrad c_v konstant bleibt. Allerdings ändert sich dadurch die Polymerbeladung der Schlicker, wodurch eine Änderung der Viskosität zu erwarten ist. Eine detaillierte Untersuchung dieses Zusammenhangs findet in Kapitel 4.3.1.4 statt, die hier dargelegten Ergebnisse sollen vielmehr die prinzipielle Wechselwirkung zwischen Binder und Weichmacher verdeutlichen. Es werden Schlicker mit den Weichmachern PEG-400 und PalatinolN untersucht, die gemessenen Viskositäten sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Das Augenmerk liegt hierbei auf dem Vergleich der Viskositäten unterschiedlicher Binder-Weichmacher-Verhältnisse innerhalb eines Weichmachersystems. Ein direkter Vergleich der beiden Weichmachersysteme wird in Kapitel 4.3.1.4 und Abbildung 4.15 gegeben.

Tabelle 4.3: Zusammensetzungen der Schlicker zur Bestimmung des Einflusses des Binder-Weichmacher-Verhältnisses, Weichmacher: PEG-400

B:WM	Füllgrad c_v [%]	Binder PVB-45 [Masse-%]	Weichmacher PEG-400 [Masse-%]
1:1	20	10	10
2:1	20	10	5
3:1	20	15	5

Tabelle 4.4: Zusammensetzungen der Schlicker zur Bestimmung des Einflusses des Binder-Weichmacher-Verhältnisses, Weichmacher: PalatinolN

B:WM	Füllgrad c_v [%]	Binder PVB-45 [Masse-%]	Weichmacher PalatinolN [Masse-%]
2:3	20	12,5	18,75
1:1	20	12,5	12,5
2:1	20	12,5	6,25

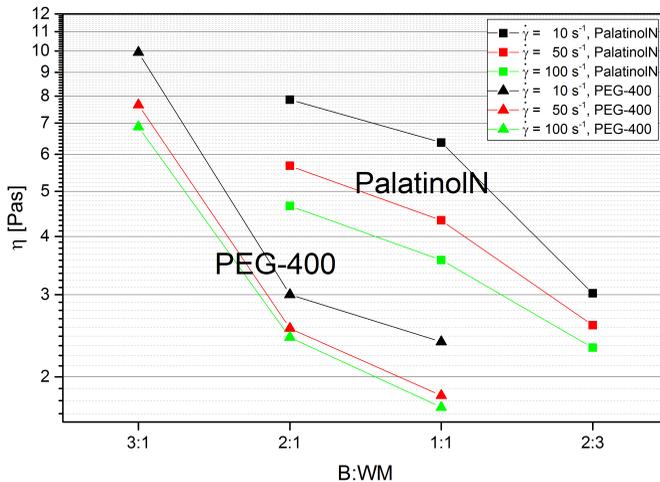


Abbildung 4.12: Vergleich verschiedener Binder-Weichmacher-Verhältnisse, verwendete Weichmacher: PEG-400 und PalatinolN. Hinweis: Es sollten nur Viskositäten unterschiedlicher Binder-Weichmacher-Verhältnisse innerhalb eines Weichmachersystems verglichen werden.

Durch Senkung des Binder-Weichmacher-Verhältnisses sinkt die Viskosität deutlich. Von B:WM = 3:1 nach B:WM = 2:1 reduziert sich die Viskosität auf ca. ein Drittel. Bei weiterer Senkung des Binder-Weichmacher-Verhältnisses sinkt die Viskosität weiter, jedoch nicht mehr so stark. Das Binder-Weichmacher-Verhältnis von 3:1 liegt zwar hinsichtlich der

Schlickerviskosität noch im zulässigen Intervall [56], jedoch weist dieser Schlicker keine zufriedenstellenden Verarbeitungseigenschaften auf, da er beim Gießen zur Klumpenbildung neigt. Deshalb wird dieses Binder-Weichmacher-Verhältnis verworfen. Der bereits zuvor festgestellte Sachverhalt, dass niedrigere Scherraten zu höheren Viskositäten führen, kann auch hier wieder beobachtet werden, wobei die bei den Scherraten $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ und 50 s^{-1} gemessenen Viskositäten sehr nah beieinander liegen.

Neben PEG-400 wird auch der Weichmacher PalatinolN von BASF (Abschnitt 3.2.2 und Tabelle 3.3) verwendet. Dadurch kann eine bessere Homogenität der Grünfolien erreicht werden (Abschnitt 4.3.2). Da sich ein Binder-Weichmacher-Verhältnis von 3:1 als nicht zielführend erwiesen hat, wird das untersuchte Intervall auf der weichmacherreichen Seite erweitert (Tabelle 4.4). Es wird allerdings darauf geachtet, den Weichmacheranteil nicht über das Doppelte des Binderanteils zu steigern, da dann eine hohe Porosität in der Grünfolie und eine starke Schrumpfung während der Trocknung zu erwarten sind [113]. In Abbildung 4.12 ist erkennbar, dass auch Schlicker mit PalatinolN eine niedrigere Viskosität zeigen, je mehr Weichmacher enthalten ist.

Die Viskositäten zwischen den Verhältnissen 2:1 und 1:1 ändern sich bei beiden Weichmachern etwa in gleichem Maße. Außerhalb dieses Intervalls ist die Abhängigkeit der Viskosität vom Binder-Weichmacher-Verhältnis stärker. Von der binderreichen Seite (B:WM = 3:1) kommend fällt die Viskosität zu B:WM = 2:1 hin deutlich ab. Rechts von B:WM = 1:1 ist der Viskositätsabfall bei mehr zugegebenem Weichmacher ebenfalls größer als im erwähnten mittleren Intervall. Man beachte allerdings, dass alle Binder-Weichmacher-Verhältnisse im Diagramm zwar äquidistant aufgetragen sind, zwischen 1:1 und 2:3 der Abstand jedoch de facto geringer ist. Beim direkten Vergleich der Absolutwerte der Viskositäten sollte bedacht werden, dass die Schlicker mit PalatinolN insgesamt mehr Binder und Weichmacher enthalten (Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4).

4.3.1.4 Einfluss der Polymerbeladung auf die Viskosität des Schlickers

Wie in Abschnitt 4.3.1.3 dargelegt, spielt das Verhältnis von Binder zu Weichmacher eine entscheidende Rolle für die Viskosität der Schlicker. Bislang wurde noch nicht die Gesamtmenge an Binder und Weichmacher, die dem Schlicker zugegeben wird, betrachtet. In Abbildung 4.13 sind die Ergebnisse einer solchen Studie dargestellt, in welcher der Einfluss der Menge an Binder und Weichmacher auf die Viskosität untersucht wird. Die Summe aus Binder und Weichmacher wird als Polymerbeladung bezeichnet. Als repräsentative Größe wird die bei der Scherrate $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ gemessene Viskosität herangezogen. Die Polymerbeladung wird im Intervall von 5-12,5 Masse-% PVB-45 respektive 2,5-6,25 Masse-% PEG-400 vierfach äquidistant variiert, sodass vier Rezepturen entstehen. Dabei wird das Binder-Weichmacher-Verhältnis konstant bei 2:1 belassen. Diese Untersuchungen erfolgen für die Füllgrade 17,5 %, 20 % und 22,5 %. In Abbildung 4.13 ist erkennbar, dass mit zunehmender Polymerbeladung die Viskosität steigt [112]. Dabei ist zu beachten, dass sich der augenscheinlich „lineare“ Verlauf der Viskosität auf einer logarithmischen Achse vollzieht. Mit zunehmendem Füllgrad ist zusätzlich eine Steigerung der Viskosität zu beobachten. Es ist zu erkennen, dass die Schlickerviskosität steigt, je mehr Beladung – Pulver oder Polymer – im Schlicker enthalten ist.

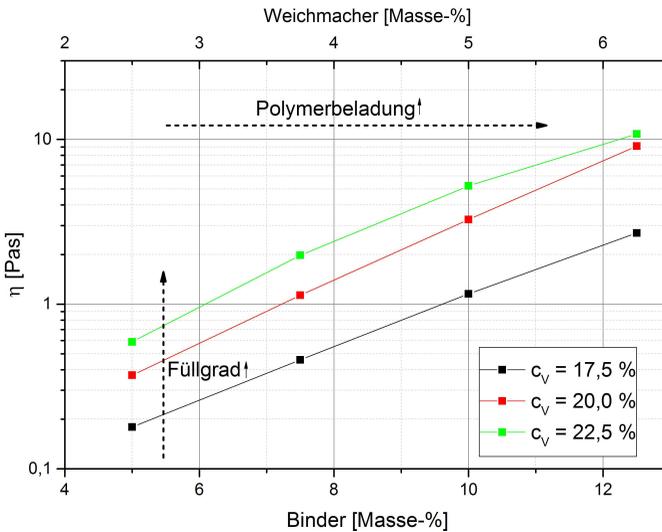


Abbildung 4.13: Einfluss der Polymerbeladung auf die Schlickerviskosität bei verschiedenen Füllgraden, Binder-Weichmacher-Verhältnis 2:1, Scherrate $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$

Bislang wurde nur die bei der Scherrate $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ gemessene Viskosität betrachtet, daher wird in Abbildung 4.14 der gesamte gemessene Scherratenbereich beleuchtet. Dargestellt sind die Schlickerviskositäten, die bei den Scherraten $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ und $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ gemessen wurden. Diese beiden Werte repräsentieren die jeweils höchste und niedrigste gemessene Viskosität. Es ist zu erkennen, dass bei niedrigerer Scherrate prinzipiell eine höhere Viskosität gemessen wird. Die Spreizung der Viskositätswerte, d.h. der Unterschied zwischen den Viskositäten bei hoher und niedriger Scherrate, nimmt mit höherer Polymerbeladung tendenziell zu. Weiterhin ist festzustellen, dass sich bei höheren Füllgraden die Aufspreizung der Messwerte bereits bei niedrigeren Polymerbeladungen vollzieht. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate scheint bei erhöhter Beladung – durch Pulver oder Polymer – stärker ausgeprägt zu sein.

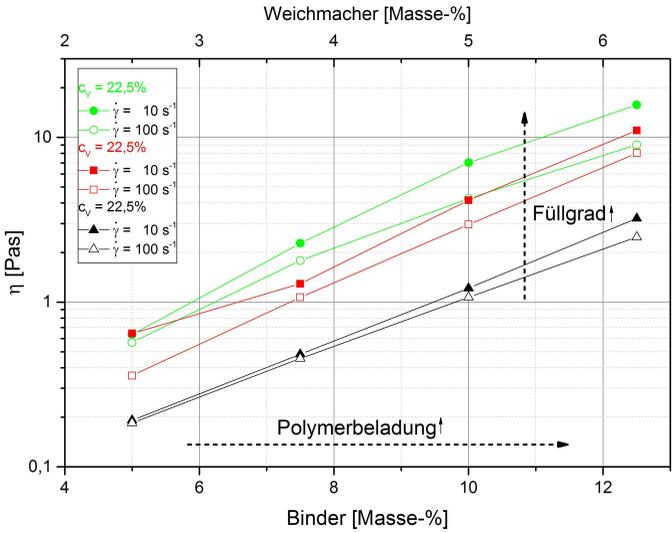


Abbildung 4.14: Einfluss von Füllgrad und Polymerbeladung auf die Schlickerviskosität bei verschiedenen Scherraten, Binder-Weichmacher-Verhältnis 2:1

4.3.1.5 Einfluss der Art des Weichmachers

In Abbildung 4.15 ist der Einfluss der Art des Weichmachers auf die Viskosität des Schlickers gezeigt. Der Füllgrad der gemessenen Schlicker liegt bei $c_v = 20\%$. Es ist zu sehen, dass bei identischer Schlickerformulierung durch den Weichmacher eine eindeutige Veränderung der Viskosität möglich ist: Schlicker mit PalatinolN zeigen durchweg eine etwas niedrigere Viskosität als jene mit PEG-400.

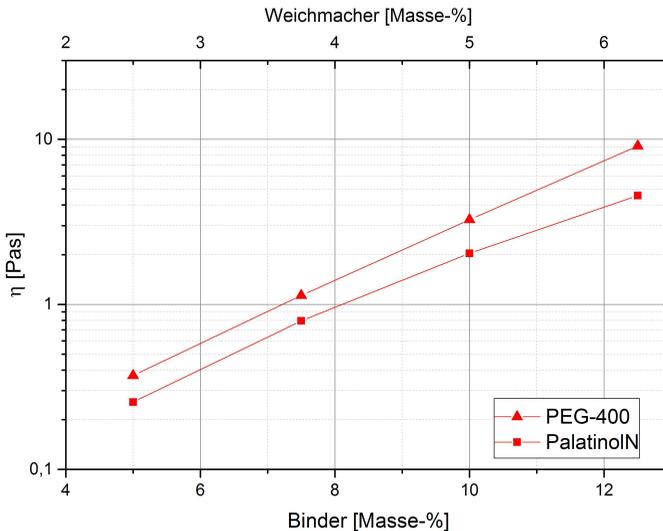


Abbildung 4.15: Einfluss des Weichmachers auf die Schlickerviskosität, Weichmacher PalatinolN und PEG-400

4.3.1.6 Einfluss der Bindersorte

In Abbildung 4.16 sind die Viskositäten von Schlickern mit unterschiedlichen Bindern gezeigt. Die weitere Rezeptur ist immer identisch: Der Binderanteil beträgt 12,5 Masse-%, der des Weichmachers (PalatinolN) 6,25 Masse-%, der Füllgrad liegt bei $c_v = 20\%$. Die verschiedenen Binder – PVB-30, PVB-45 und PVB-60 – unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Glasübergangstemperatur (Tabelle 3.2). Nach Aussage des Herstellers

weisen die Bezeichnungen auf den Polymerisierungsgrad der Bindermoleküle hin [114], je größer der Index, desto länger die Moleküle. Es ist in Abbildung 4.16 ersichtlich, dass die verwendete Bindersorte einen deutlichen Einfluss auf die Viskosität des Schlickers hat. So liegt zwischen den Messungen des am niedrigsten und des am höchsten indizierten Binders fast eine Größenordnung. Auch hier zeigt sich das schon zuvor beobachtete scherverdünnende Verhalten, wobei dies bei dem kurzkettingen Binder nicht so stark ausgeprägt ist. Aus Gießversuchen zeigte sich, dass die Grünfolienqualität hinsichtlich klumpenförmiger Inhomogenitäten mit dem Binder PVB-45 deutlich über der der anderen Binder liegt. Aus diesem Grund wird PVB-45 als Standardbinder ausgewählt. Dieses Phänomen wird in Kapitel 5.2 diskutiert.

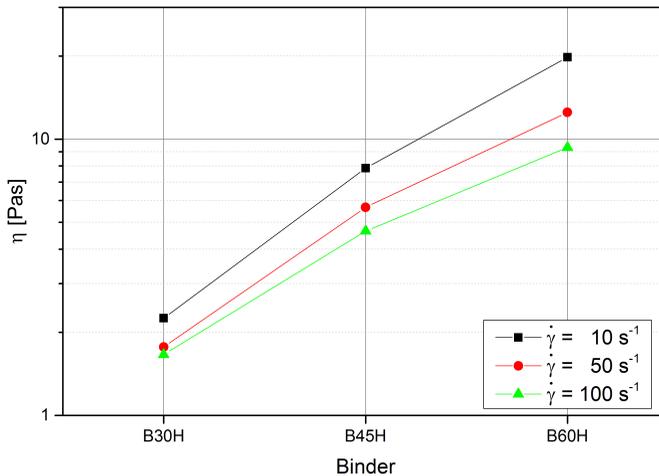


Abbildung 4.16: Einfluss des Polymerisierungsgrades des Binders auf die Schlickerviskosität

4.3.2 Einfluss von Prozessführung und Schlickerbestandteilen auf die Homogenität

Die hergestellten Schlicker werden mit einem Gießspalt von $200\ \mu\text{m}$ zu Folien gegossen. Dabei können verschiedene Fehler beobachtet werden (Abbildung 4.17).

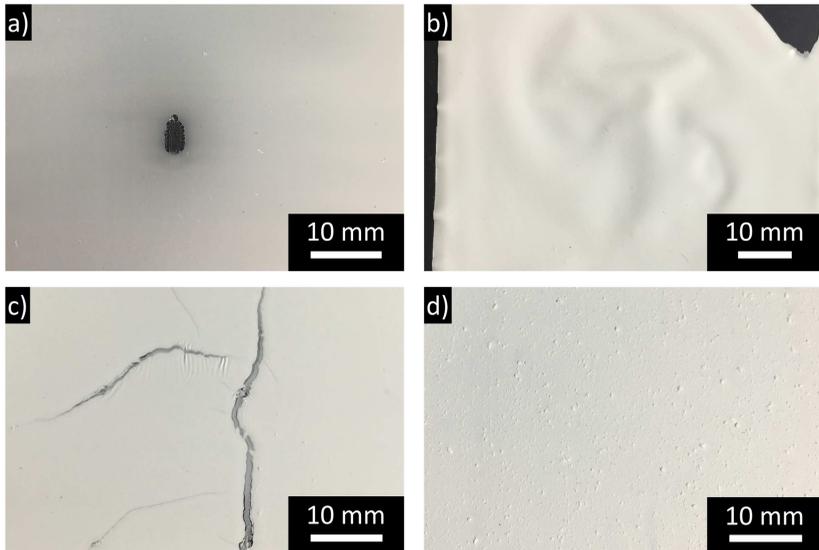


Abbildung 4.17: Beobachtete Fehler in Grünfolien:

- a) ungleichmäßige Foliendicke (hier Lochbildung)
- b) Wellen bzw. Ablösen von der Gießunterlage
- c) Risse
- d) Inhomogenitäten, Klumpen

Die in Abbildung 4.17 a) dargestellte Lochbildung kann auf eine ungleichmäßige Gießspalthöhe zurückgeführt werden. Diese kann durch eine uneben aufliegende Gießunterlage entstehen. Bei dem verwendeten, sehr schmalen Gießspalt führen bereits kleinste Unebenheiten der Gießunterlage zu einer verhältnismäßig großen Veränderung der Gieß-

spaltweite, wodurch die Grünfoliendicke ebenso variiert. Im Extremfall bildet sich an der verengten Stelle beim Trocknen ein Loch.

Wellige Folien (Abbildung 4.17 b)) können bei niedrigen und mittleren Trocknungsraten beobachtet werden. Diese Wellen sind teilweise auch nach der Sinterung noch vorhanden. Bei hohen Trocknungsgeschwindigkeiten treten sie nicht auf. Die auf diese Weise erzeugten Folien sind auch im gesinterten Zustand eben. Aus diesem Grund wird die Trocknung unter Wärmezufuhr von unten als Standardprozess festgelegt. Außerdem sind Folien mit hoher Polymerbeladung tendenziell anfälliger für Wellenbildung.

Rissbildung kann vornehmlich an Folien mit geringer Pulver- bzw. Polymerbeladung beobachtet werden (Abbildung 4.17 c)). Die Risse bilden sich beim Trocknen aus. In der gegossenen, noch nassen Schlickerbahn können keine Inhomogenitäten erkannt werden, die Rissbildung setzt plötzlich bei der Trocknung ein. Es kann ebenfalls beobachtet werden, dass sich beim Trocknen Furchen, jedoch keine vollständigen Risse, in den Grünfolien ausbilden. Diese führen teilweise erst beim Sintern der Folien zu Rissen.

In einigen Folien können klumpenförmige Inhomogenitäten beobachtet werden (Abbildung 4.17 d)). Mittels EDX kann nachgewiesen werden, dass die Klumpen kohlenstoffreich sind (Abbildung 4.18). Die Klumpen sind nach der Sinterung nicht mehr vorhanden, jedoch lassen sich u.U. an deren Stelle kleine Löcher und weißliche Verfärbungen in den gesinterten Folien feststellen.

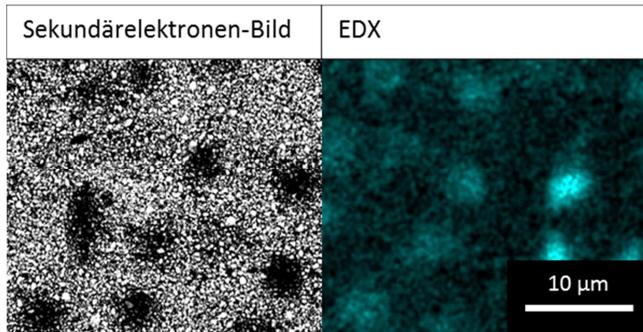


Abbildung 4.18: Identifizierung der Inhomogenitäten als kohlenstoffreiche Bereiche durch EDX (C-Mapping)

Dies legt nahe, dass es sich bei den Klumpen um unvollständig gelösten Binder handelt. Anhand eines Versuchs, in dem Binder in Ethanol aufgelöst wird, kann nachgewiesen werden, dass der Binder rückstandsfrei in Ethanol löslich ist. Versuche mit den Bindern PVB-30, PVB-45 und PVB-60 zeigen, dass die Schlicker mit PVB-45 die wenigsten Klumpen aufweisen. Es ist also keine lineare Abhängigkeit der Grünfolienqualität von der mittleren Moleküllänge des Binders zu beobachten. Tendenziell begünstigt eine hohe Pulver- bzw. Polymerbeladung die Klumpenbildung etwas. Schlicker mit PalatinolN als Weichmacher weisen deutlich weniger Klumpen auf als jene mit PEG-400. Eine deutliche Verbesserung der Homogenität ist nach dem in Abschnitt 3.2.1 erwähnten Prozessschritt in der dualen asymmetrischen Zentrifuge zu verzeichnen. Eine Verlängerung der zweiten Homogenisierung in der Trommelmühle oder eine nachgelagerte Homogenisierung durch Rühren bei 40 °C führen hingegen zu keiner nennenswerten Verbesserung der Homogenität.

Die beschriebenen Fehler treten im geringsten Maße bei der Schlickerrezeptur $c_v = 20 \%$, 12,5 Masse-% PVB-45, 6,25 Masse-% PalatinolN, einer nachgelagerten Homogenisierung in einer dualen asymmetrischen Zentrifuge und einer Trocknung unter Wärmezufuhr von unten auf. Wo nicht anders beschrieben, wird PalatinolN als Weichmacher verwendet.

Eine so hergestellte fehlerfreie Grünfolie ist in Abbildung 4.19 abgebildet.

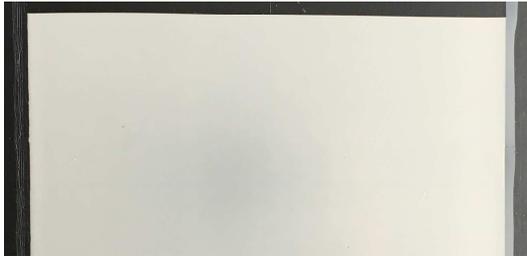


Abbildung 4.19: Fehlerfreie Grünfolie: Weichmacher PalatinolN, Binder PVB-45, Trocknung mit Wärmezufuhr von unten, Füllgrad $c_v = 20\%$

Folien, die auf diese Art und Weise hergestellt werden, sind auch nach dem Sintern eben und frei von Rissen. Die Größe der Folie wird durch die Abmessungen der Grünfolie und der Größe des Sinterofens beschränkt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Folien bis zu einer Größe von 45×70 mm hergestellt. In Abbildung 4.20 ist eine gesinterte Folie im Vergleich mit einer massiven Referenzprobe abgebildet.

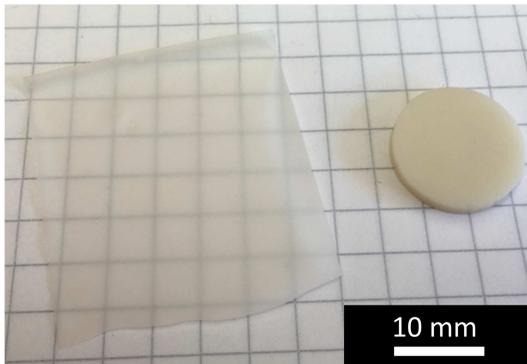


Abbildung 4.20: Gesinterte Folie und massive Referenzprobe aus LLTO, Sinter Temperatur: $1100\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{ h}$

4.4 Dicke der Folien

In Abbildung 4.21 ist der Einfluss der Polymerbeladung und des Füllgrades auf die Dicke von Grünfolien und gesinterten Folien dargestellt. Die untersuchten Füllgrade sind $c_v = 17,5 \%$, 20% und $22,5 \%$. Die Folien werden bei $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde gesintert. Die Dicke der gesinterten Folien liegt stets unter der der Grünfolien. Es ist zu erkennen, dass die Kurven der Grünfoliendicke eine leichte Wannenförmigkeit beschreiben. Es kann kein klarer Einfluss des Füllgrades erkannt werden.

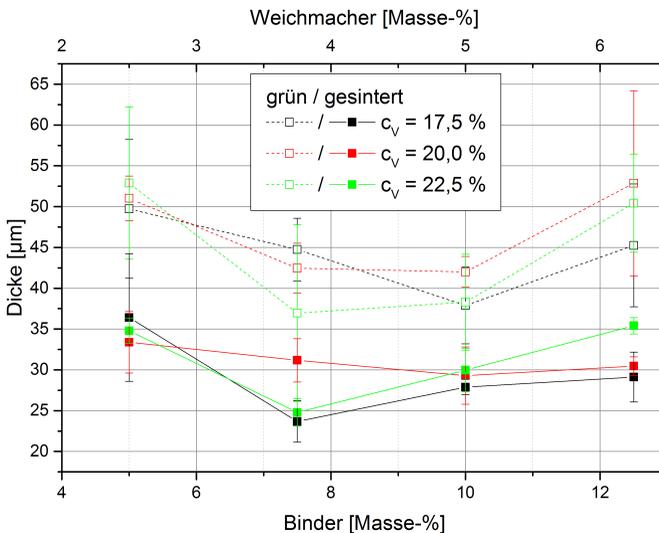


Abbildung 4.21: Einfluss der Polymerbeladung auf die Dicke von Folien mit verschiedenen Füllgraden, Weichmacher: PEG-400, Sintertemperatur: $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ / 1 h

In Abbildung 4.22 ist der Einfluss der Weichmachersorte auf die Dicke der Grünfolien und gesinterten Folien dargestellt. Der Füllgrad beträgt $c_v = 20 \%$. Die Folien werden bei $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde gesintert. Die verwendeten Weichmacher sind PEG-400 und PalatinolN. Die bereits beschriebene Wannenförmigkeit im Verlauf der Grünfoliendicke über der Polymerbeladung kann, unabhängig vom Typ des Weichmachers, beo-

bachtet werden. Die Dicke der Grünfolien mit PalatinolN als Weichmacher liegt ca. 5 bis 10 μm unterhalb jener mit PEG-400. Im gesinterten Zustand ist kein Unterschied zwischen den beiden Varianten zu erkennen. Eine Wannenform im Dickenverlauf der gesinterten Folien kann nicht mehr erkannt werden.

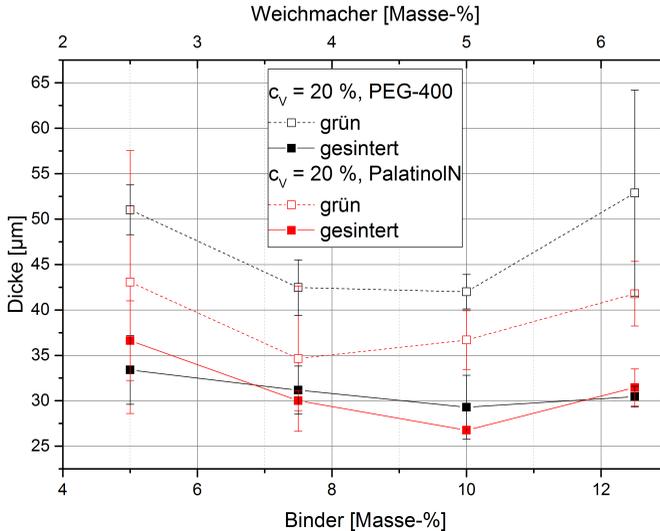


Abbildung 4.22: Einfluss der Weichmachersorte auf die Dicke von Folien, Füllgrad $c_v = 20\%$, Weichmacher: PEG-400 und PalatinolN, Sintertemperatur: $1100\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{ h}$

In Abbildung 4.23 ist der Einfluss der Bindersorte auf die Dicke der Grünfolien und gesinterten Folien dargestellt. Die Folien werden bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde gesintert. Der Füllgrad beträgt $c_v = 20\%$. Die verwendeten Binder sind PVB-30, PVB-45 und PVB-60. Es wird jeweils $12,5\text{ Masse-\%}$ Binder und $6,25\text{ Masse-\%}$ PalatinolN zum Schlicker hinzu gegeben. Mit steigender Indizierung des Binders, d.h. steigender Kettenlänge, steigt die gemessene Foliendicke. Im Grünzustand ist dies nicht ganz so deutlich wie im gesinterten Zustand. Die Dicke der gesinterten Folien liegt ca. $4\text{--}8\text{ }\mu\text{m}$ unter der der Grünfolien.

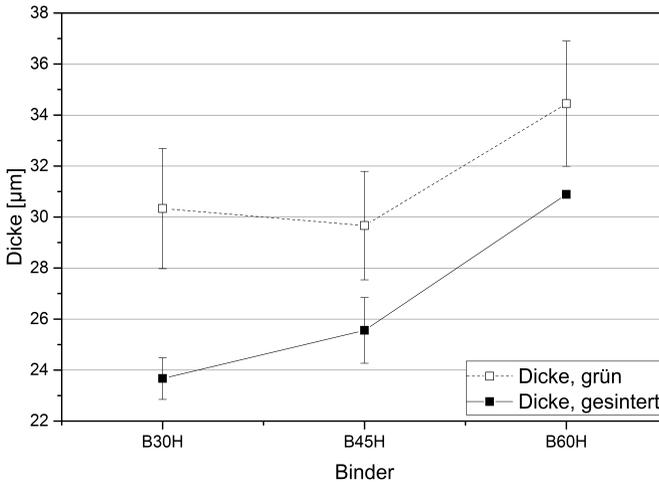


Abbildung 4.23: Einfluss der Bindersorte auf die Dicke von Folien, Füllgrad $c_v = 20\%$, Binder: 12,5 Masse-%, Weichmacher: 6,25 Masse-% PalatinolN, Sinter-temperatur: 1100 °C / 1 h

4.5 Dichte der Folien

Die Ergebnisse der Dichtemessungen der Grünfolien liegen zwischen 54 und 64 % relativer Dichte, bezogen auf die theoretische Dichte des LLTO. Es kann keine bedeutsame Abhängigkeit von der Schlickerformulierung erkannt werden.

Wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, sind viele der erprobten Schlickerformulierungen nicht zielführend. Die Folien wellen sich beim Sintern oder bilden Risse aus und zerbrechen. Dies erschwert die korrekte Bestimmung der Fläche der Folie und somit eine fehlerfreie volumetrische Dichteberechnung erheblich. Aus diesem Grund wird die Dichte im gesinterten Zustand nur für die Erfolg versprechenden Rezepturen bestimmt. Diese sind:

- $c_v = 20 \%$; 10 Masse-% PVB-45; 5 Masse-% PEG-400
- $c_v = 20 \%$; 12,5 Masse-% PVB-45; 6,25 Masse-% PalatinolN
- $c_v = 22,5 \%$; 12,5 Masse-% PVB-45; 6,25 Masse-% PEG-400

Für diese Folien wird die volumetrische Dichte errechnet. Zusätzlich wird die Dichte durch He-Pyknometrie verifiziert. Um sicher zu gehen, dass die Ergebnisse der pyknometrischen Messungen valide sind, wird die Existenz geschlossener Porosität durch Betrachtung der Mikrostruktur im REM ausgeschlossen. In Abbildung 4.24 ist ein Querschnitt einer bei 1100 °C für eine Stunde gesinterten Folie zu sehen. Der Füllgrad liegt bei 20 %, der Bindergehalt bei 12,5 % PVB-45 und der Weichmachergehalt bei 6,25 % PalatinolN. Es lassen sich nur sehr wenige geschlossene Poren erkennen.

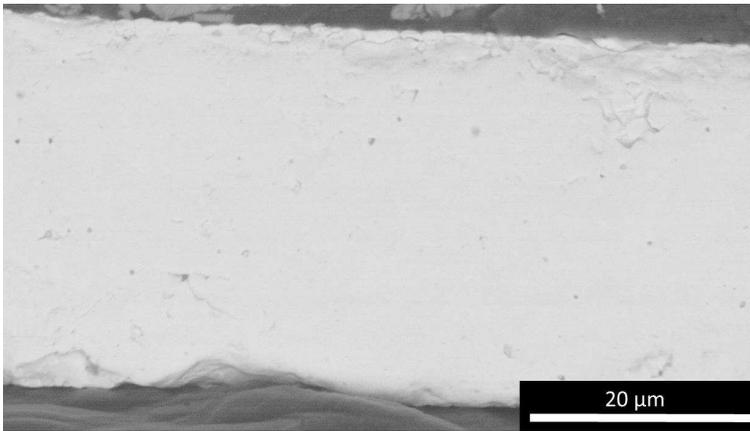


Abbildung 4.24: REM-Aufnahme einer gesinterten Folie im Querschliff, Füllgrad $c_v = 20 \%$, Binder: 12,5 Masse-% PVB-45 Weichmacher: 6,25 Masse-% PalatinolN, Sintertemperatur 1100 °C / 1 h

In Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse der Dichtemessungen zusammengefasst. Die ermittelten Dichtewerte zeigen alle eine hohe Verdichtung der Folien. Die durch He-Pyknometrie ermittelten Werte liegen sehr dicht beieinander und zeigen eine nahezu vollständige Verdichtung. Teilweise

zeigen die volumetrischen Messungen eine unrealistisch hohe Dichte. Dies ist auf die bereits erwähnten Schwierigkeiten bei der Flächenbestimmung von unebenen Proben zurückzuführen.

Aus der Rezeptur $c_V = 20\%$; 12,5 Masse-% PVB-45; 6,25 Masse-% PalatinolN lassen sich die gleichmäßigsten und ebensten Folien fertigen. Ihre volumetrisch ermittelte Dichte liegt sehr nahe bei der pyknometrischen.

Tabelle 4.5: Dichten gesinteter Folien, durch He-Pyknometrie und volumetrisch bestimmt, Sintertemperatur: 1100 °C / 1 h

Schlicker-Rezeptur	Rel. Dichte (Standardabw.) [%], He-Pyknometrie	Rel. Dichte [%], Volumetrisch
$c_V = 20\%$; 10 Masse-% PVB-45; 5 Masse-% PEG-400	98,3 (0,4)	112,8
$c_V = 20\%$; 12,5 Masse-% PVB-45; 6,25 Masse-% PalatinolN	99,8 (0,5)	99,2
$c_V = 22,5\%$; 12,5 Masse-% PVB-45; 6,25 Masse-% PEG-400	99,6 (0,8)	100,3

Folien mit der Rezeptur $c_V = 20\%$; 12,5 Masse-% PVB-45; 6,25 Masse-% PalatinolN werden bei verschiedenen Temperaturen gesintert. Die Haltezeit beträgt jeweils eine Stunde. In Abbildung 4.25 ist zu sehen, dass ab einer Sintertemperatur von 1050 °C eine Verdichtung von über 95 % erreicht wird. Bei niedrigeren Temperaturen sintern die Folien nicht. Für Temperaturen von 1050 °C und darüber stimmen die Dichtewerte mit denen der vergleichsweise angefertigten Tabletten aus dem gleichen Material überein, bei niedrigeren Temperaturen ist die Dichte der Folien deutlich geringer als die der Tabletten. Dieser Sachverhalt wird in Abschnitt 5.3 diskutiert.

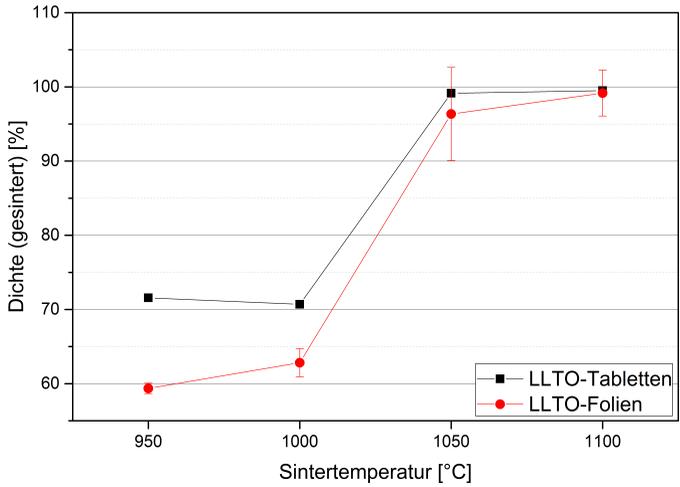


Abbildung 4.25: Dichte von LLTO-Folien und LLTO-Tabletten in Abhängigkeit der Sinter-temperatur, Haltezeit 1 h [112]

4.6 Röntgenografische Strukturanalyse

Um eine strukturelle Veränderung der LLTO-Folien auszuschließen, werden die gesinterten Folien mittels Röntgendiffraktometrie untersucht, deren Ergebnis in Abbildung 4.26 dargestellt ist. Sowohl die Folien, als auch die vergleichsweise untersuchten Tabletten weisen dieselben Reflexe wie das kalzierte Pulver und die Referenz auf. Die Intensität der Reflexe der Folie ist im Vergleich zur Tablette etwas geringer, ihre Positionen stimmen jedoch gut mit der Referenz überein.

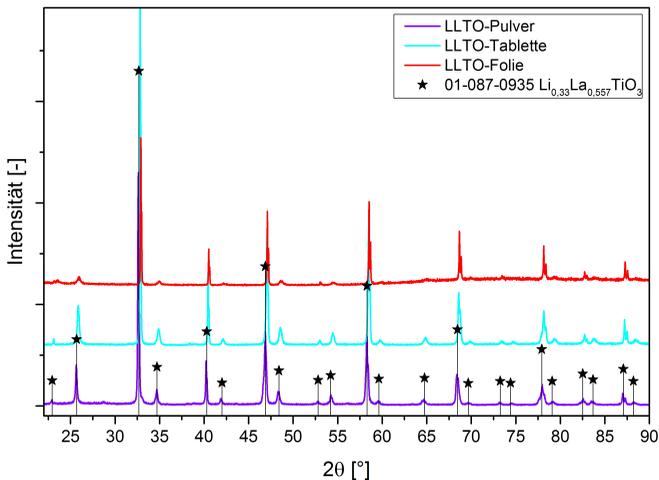


Abbildung 4.26: Röntgendiffraktogramme von LLTO-Pulver, -Tablette und -Folie, Sinter-temperatur 1100 °C / 1 h, zum Vergleich: Referenz von $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,557}\text{TiO}_3$ (PDF 01-087-0935), Reflexlagen durch Stern gekennzeichnet

4.7 Mikrostruktur

Zur Untersuchung der Mikrostruktur werden EBSD-Messungen an bei 1100 °C gesinterten Proben durchgeführt (Abbildung 4.27). Es ist zu sehen, dass die Mikrostruktur der Folien mit der der massiven Referenzproben vergleichbar ist. Die Aufnahme der Folie zeigt einige schwarze Flecken, welche auf Unebenheiten der betrachteten Fläche und daraus folgender Strahlabschattung zurückzuführen sind. Da die Folien sehr dünn und somit fragil sind, ist es sehr schwierig sie über die herkömmliche Präparationsroute – Einbetten und Polieren – für den EBSD-Prozess zu präparieren. Bei der Präparation brechen so viele Stücke aus, dass keine ebene Fläche herstellbar ist. Aus diesem Grund wird die Oberfläche einer gesinterten Folie betrachtet. Die Aufnahme der Mikrostruktur der Tablette zeigt hingegen einen polierten Querschnitt der Probenmitte. Ungeachtet dieser Unterschiede lässt sich jedoch erkennen, dass sich die Mikrostrukturen von dicht gesinterten Folien und Tabletten prinzipiell ähneln [112]. Jedoch sei nochmals darauf verwiesen, dass hier ein präparierter Schliff einer Aufnahme einer unebenen Oberfläche gegenübergestellt wird und daher die Messergebnisse nicht direkt miteinander vergleichbar sind.

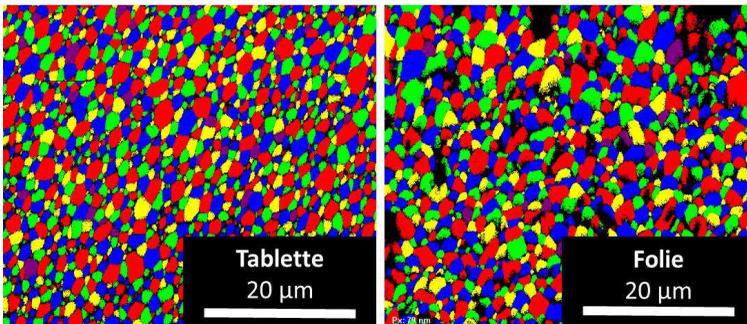


Abbildung 4.27: EBSD-Messungen an einer LLTO-Tablette und -Folie, Sintertemperatur 1100 °C / 1 h [112]

4.8 Elektrische Eigenschaften

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit von LLTO werden Messungen, wie in Abschnitt 3.4.5 beschrieben, durchgeführt. In Abbildung 4.28 sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an bei 950 °C bis 1100 °C gesinterten LLTO-Tabletten dargestellt.

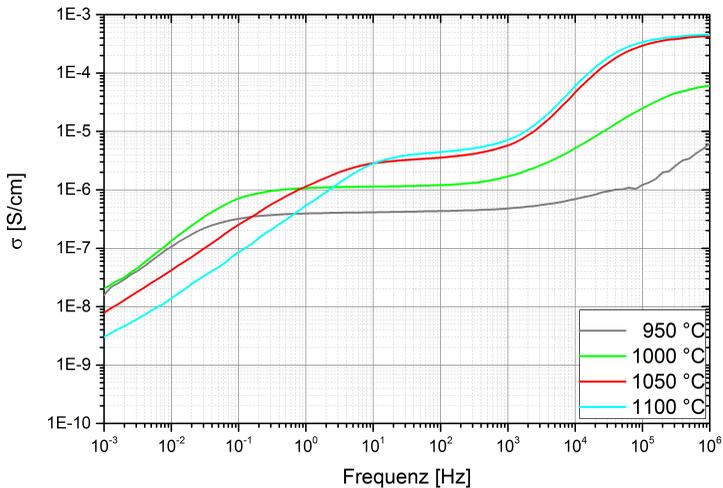


Abbildung 4.28: Leitfähigkeiten von LLTO-Tabletten, Sintertemperaturen: 950 - 1100 °C / 1 h

Es ist zu sehen, dass die Leitfähigkeit bei Sintertemperaturen unterhalb von 1050 °C viel geringer ist als darüber, während eine Erhöhung der Sintertemperatur auf 1100 °C keine wesentliche Veränderung der Leitfähigkeit mehr bewirkt. Bei hohen Frequenzen wird die Leitfähigkeit des Korns („Bulk“-Leitfähigkeit [7]) gemessen (Abbildung 2.6). Proben, die bei 1050 °C und 1100 °C gesintert wurden, weisen die höchste Kornleitfähigkeit auf, sie liegt bei ca. $4,5 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Dies entspricht der bekannten Leitfähigkeit für dieses Material [7,8]. Bei niedrigeren Temperaturen gesinterte Proben weisen eine erheblich niedrigere Leitfähigkeit auf,

allerdings sollte hierbei bedacht werden, dass diese Proben kaum verdichtet sind (Abbildung 4.6). Sie weisen im Frequenzbereich von $3 \cdot 10^{-1}$ bis ca. 10^2 Hz ein ausgeprägtes Plateau der Leitfähigkeit auf. Dies ist der Bereich der Korngrenzleitfähigkeit [7]. Bei Proben mit höherer Sinter-temperatur ist dieses Plateau auch vorhanden, jedoch liegt es bei einer um fast eine Größenordnung höheren Korngrenzleitfähigkeit (ca. $4 \cdot 10^{-6}$ S/cm) und erstreckt sich über ein viel schmaleres Frequenzband. Dies kann mit der besseren Verdichtung des LLTO bei höheren Temperaturen und somit einer besser ausgebildeten Korngrenze korreliert werden und wird in Kapitel 5.4 diskutiert.

Die Messung der Leitfähigkeit wird, wie bereits für die LLTO-Tabletten beschrieben, auch an den LLTO-Folien durchgeführt (Abbildung 4.29). Die Ergebnisse sind im Wesentlichen vergleichbar. Die Kornleitfähigkeiten der bei 1050 °C und 1100 °C gesinterten Proben liegen mit $6,4 \cdot 10^{-4}$ S/cm bzw. $7,7 \cdot 10^{-4}$ S/cm sogar noch etwas über der der korrespondierenden Tabletten und entsprechen dem von Harada et al. für eine sehr ähnliche Stöchiometrie publizierten Wert von $6,9 \cdot 10^{-4}$ S/cm [8]. Bei Sintertemperaturen unterhalb von 1050 °C ist die Leitfähigkeit deutlich geringer als bei höheren Temperaturen. Analog zu den Messungen an LLTO-Tabletten tritt auch hier ein ausgeprägtes Tableau der Korngrenzleitfähigkeit bei Proben mit niedriger Sintertemperatur auf. Bei Proben mit hoher Sintertemperatur ist dieses wiederum nur schwach ausgeprägt und liegt bei erheblich höheren Leitfähigkeiten. Allerdings erstreckt sich dieses Tableau über einen kleineren Frequenzbereich als bei den Tabletten (Abbildung 4.30). Auch bei den LLTO-Folien wird ab 1050 °C bei weiterer Sintertemperaturerhöhung keine weitere Verbesserung der Leitfähigkeit mehr beobachtet. Da in LLTO eine möglichst hohe Leitfähigkeit erwünscht ist, ist eine Sintertemperatur von mindestens 1050 °C erforderlich.

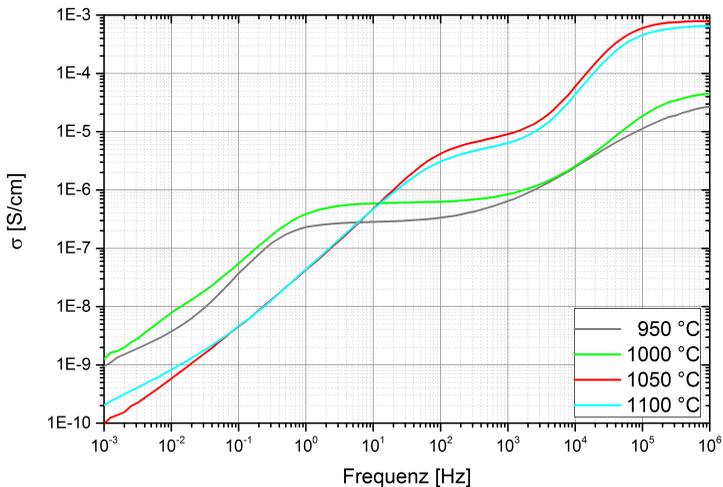


Abbildung 4.29: Leitfähigkeiten von LLTO-Folien, Sintertemperaturen: 950 - 1100 °C / 1 h

In Abbildung 4.30 sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an Folien den Leitfähigkeiten der Tabletten gegenüber gestellt. Es ist zu erkennen, dass sie sich im Frequenzbereich oberhalb von 100 Hz nur geringfügig unterscheiden. Unterhalb dieser Frequenz ist allerdings zu beobachten, dass die Folien eine geringere Leitfähigkeit als die Tabletten aufweisen. Dieser Unterschied von ca. einer Größenordnung bildet sich im Frequenzbereich zwischen 10 Hz und 100 Hz aus und bleibt frequenzunabhängig bis zur niedrigsten gemessenen Frequenz bestehen. Dieses Phänomen wird in Kapitel 5.4 diskutiert.

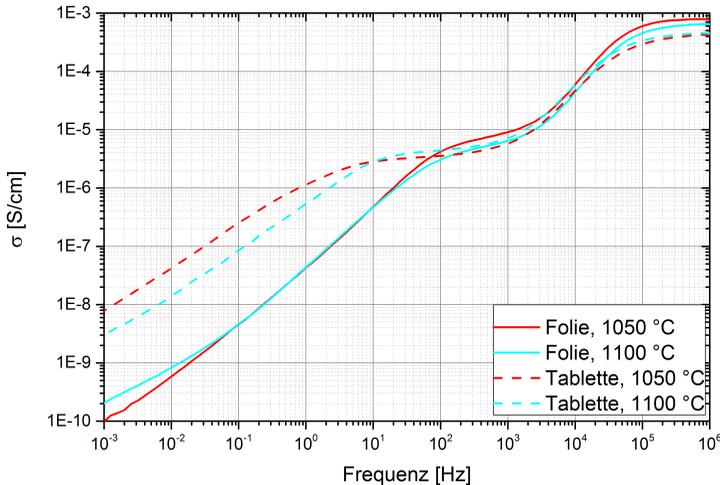


Abbildung 4.30: Vergleich der Leitfähigkeiten von LLTO-Tabletten und -Folien, Sintertemperaturen 1050 und 1100 °C / 1 h [112]

4.9 Verwendung von LTO als Anode

LTO bietet sich als Anoden-Aktivmaterial für den gemeinsamen Gebrauch mit LLTO als Elektrolyt an. Sowohl die elektronische, als auch die ionische Leitfähigkeit des LTO ist allerdings für diesen Zweck nicht ausreichend. Deshalb werden Möglichkeiten untersucht, um durch Beimengung von leitfähigen Materialien sowohl eine elektronische, als auch eine ionische Leitfähigkeit zu erreichen. Zur Erlangung der elektronischen Leitfähigkeit wird dem LTO Graphit (KS6L) beigemischt, zur Erlangung der ionischen Leitfähigkeit erfolgt eine Beimengung von LLTO. Die Homogenisierung der Materialien geschieht nach dem in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Prinzip. Anschließend werden die Pulver zu tablettenförmigen Proben gepresst und entweder als Grünkörper oder im gesinterten Zustand charakterisiert. Die Sinterung erfolgt im

Gegensatz zu den anderen Untersuchungen unter Argon-Atmosphäre in einem Rohrofen (F 70-500/13, Carbolite Gero GmbH & Co. KG).

4.9.1 Elektronische Leitfähigkeit von LTO-Graphit-Materialgemischen

Um die elektronische Leitfähigkeit zu gewährleisten, werden dem LTO unterschiedlich hohe Anteile an Graphit (KS6L) beigemischt. Die Leitfähigkeit wird durch Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) bei einer Frequenz von 1 Hz bestimmt (Abbildung 4.31). Es ist festzustellen, dass mit steigendem Graphit-Gehalt die elektronische Leitfähigkeit der Tabletten zunimmt. Ab einem Anteil von ca. 50 Vol.-% KS6L erreicht die Leitfähigkeit einen Plateauwert von etwa 0,4 S/cm, was der Leitfähigkeit von KS6L entspricht. Allerdings ist bereits bei Anteilen um 20 Vol.-% KS6L eine Leitfähigkeit von ca. 0,2 S/cm zu messen.

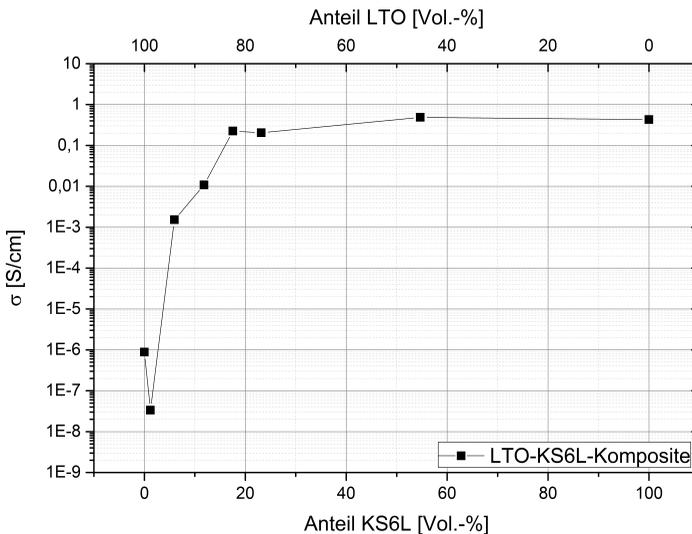


Abbildung 4.31: Elektronische Leitfähigkeit von LTO-Graphit-Materialgemischen als Grünkörper in Abhängigkeit des Graphit-Anteils

4.9.2 Ionische Leitfähigkeit von LTO-LLTO-Materialgemischen

Um die ionische Leitfähigkeit von LTO-LLTO-Materialgemischen zu untersuchen, werden Gemische mit unterschiedlichen Zusammensetzungen betrachtet. LTO und LLTO werden nach der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Methode homogenisiert und das entstandene Pulver zu tablettenförmigen Proben gepresst. Die Proben aus Mischmaterial werden sowohl bei 1050 °C, als auch bei 1100 °C für eine Stunde gesintert. In Abbildung 4.32 sind die Ergebnisse der Dichtemessung an diesen Proben gezeigt. Die relative Dichte ist dabei jeweils auf die theoretische Dichte des Mischungsverhältnisses normiert. Es ist zu erkennen, dass die reinen Materialien bei 1050 °C und 1100 °C jeweils vollständig verdichten. Bei einer Sintertemperatur von 1050 °C verdichten die Mischungen aus LTO und LLTO deutlich schlechter als die reinen Materialien. Das Minimum liegt bei ca. 82 % relativer Dichte für eine Mischung aus 60 % LTO und 40 % LLTO. Eine Erhöhung der Sintertemperatur auf 1100 °C bewirkt auf der LLTO-reichen Seite eine Verbesserung der Verdichtung, die Mischung mit 20 % LTO und 80 % LLTO verdichtet sogar vollständig. Auf der LTO-reichen Seite ist jedoch nur eine geringe Veränderung der Dichte zu verzeichnen. Die Lage des Minimums bleibt unverändert.

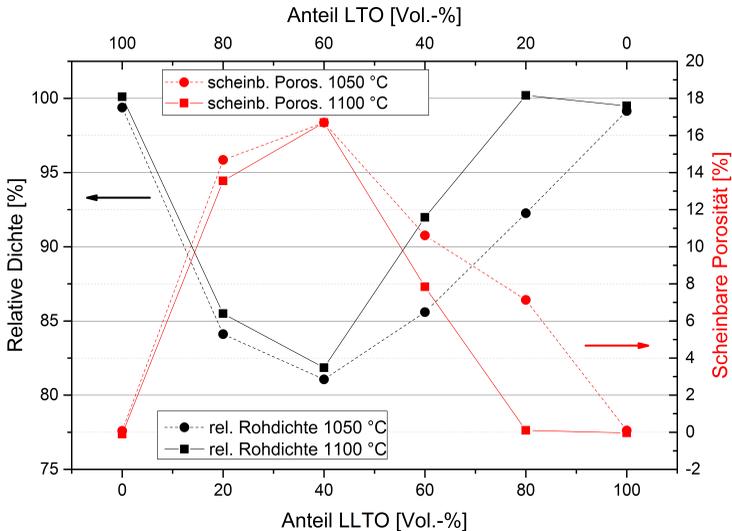


Abbildung 4.32: Dichte und Porosität der LLTO-LTO-Mischungen, Sintertemperaturen: 1050 und 1100 °C / 1 h

Die oben beschriebenen Mischungen werden durch EIS charakterisiert, die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung sind in Abbildung 4.33 zu sehen. Die gezeigten Punkte repräsentieren den bei 1 MHz gemessenen Wert. Diese Frequenz wurde gewählt, da in diesem Diagramm die ionische Kornleitfähigkeit („Bulk“-Leitfähigkeit, [7]) dargestellt werden soll, andere Leitungsmechanismen werden hier nicht berücksichtigt. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Beimengung von LLTO zu LTO die ionische Leitfähigkeit zunimmt. Ab einem Anteil von 60 Vol.-% LLTO bleibt die Leitfähigkeit für die bei 1100 °C gesinterten Proben in etwa konstant. Mit einer Sintertemperatur von 1050 °C wird dieser Wert erst bei 80 Vol.-% LLTO erreicht. Es sei darauf verwiesen, dass bei der hier ermittelten minimalen Sintertemperatur von 1050 °C das Anodenmaterial LTO eine Phasenumwandlung durchläuft und orthorhombisch vorliegt (Kapitel 4.2.2, Abbildung 4.9).

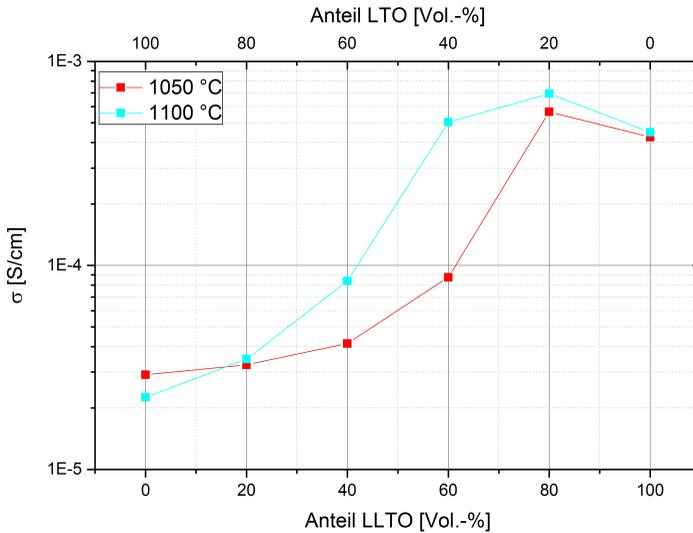


Abbildung 4.33: Ionische Leitfähigkeit von LTO-Anoden in Abhängigkeit des LLTO-Anteils, dargestellt ist die bei 1 MHz gemessene Leitfähigkeit („Bulk“-Leitfähigkeit, [7]), Sintertemperaturen: 1050 und 1100 °C / 1 h

4.9.3 Kombination elektronischer und ionischer Leitfähigkeit

Aus den in den Abschnitten 4.9.1 und 4.9.2 beschriebenen Untersuchungen kann erkannt werden, dass zur Ermöglichung der elektronischen Leitfähigkeit ein Graphit-Anteil von mindestens 20 Vol.-% notwendig ist. Da bei niedrigeren Anteilen die Leitfähigkeit rapide sinkt, wird sicherheitshalber ein Graphit-Anteil von 23,5 Vol.-% für das Anoden-Material gewählt. Neben der elektronischen Leitfähigkeit bedarf es in einer Anode aber, wie bereits erwähnt, auch der ionischen Leitfähigkeit. Dazu wird ein LLTO-Anteil von 60 Vol.-% gewählt. So ergibt sich eine Mischung von 60 Vol.-% LLTO, 23,5 Vol.-% KS6L und 16,5 Vol.-% LTO. Aus den Anfangsbuchstaben der Bestandteile wird die Bezeichnung dieser Mischung abgeleitet: „LKL“. Die Mischung wird konservativ konzipiert, indem die Additiv-Anteile der beiden Messreihen addiert werden und somit zu

Lasten des Anteils an Aktivmaterial LTO gehen. Es soll sichergestellt werden, dass beide Eigenschaften auch in Kombination noch vorhanden sind.

Das Materialgemisch LKL wird nach dem üblichen Verfahren (Abschnitt 3.1.3) homogenisiert, zu Grünkörpern verpresst und bei 1050 °C für eine Stunde gesintert. Die Sinterung wird unter Argon-Atmosphäre durchgeführt, damit der enthaltene Kohlenstoff nicht mit dem Sauerstoff in der Luft reagiert. Anschließend werden die Proben mit Gold besputtert und die Leitfähigkeit von Grünkörper und gesintertem Tablette gemessen (Abbildung 4.34).

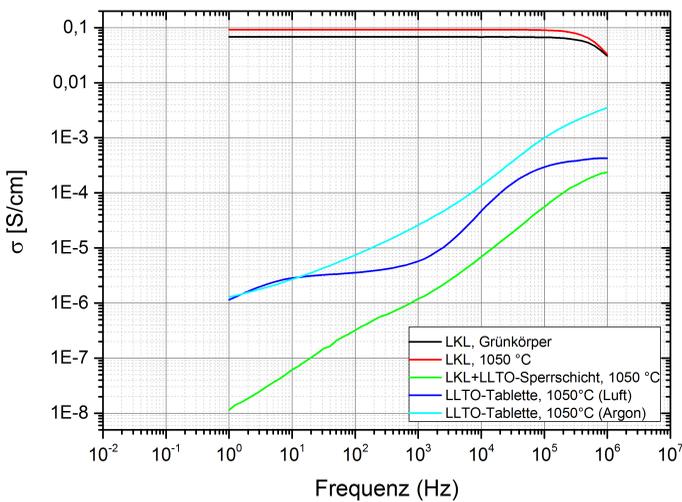


Abbildung 4.34: Leitfähigkeit der LKL-Anode als Grünkörper, bei 1050 °C / 1 h gesintert, mit aufgesintertem LLTO-Sperrschicht, zum Vergleich: LLTO-Tablette bei 1050 °C / 1 h gesintert, an Luft und in Argon-Atmosphäre

Beide Messungen (rote und schwarze Kurve) zeigen eine nahezu gleich hohe Leitfähigkeit, die jedoch deutlich unter der Leitfähigkeit von reinem

KS6L liegt (0,4 S/cm bei 1 Hz). Da davon ausgegangen werden kann, dass in diesen Messungen hauptsächlich die elektronische Leitfähigkeit gemessen wird, erfolgt eine weitere Untersuchung, um die elektronische von der ionischen Leitfähigkeit zu separieren. Dazu wird auf beiden Seiten der LKL-Tablette eine elektronenblockierende Sperrschicht aufgebracht. Diese Sperrschicht besteht aus jeweils drei LLTO-Folien, die sowohl miteinander als auch mit der LKL-Anode versintert sind (Abbildung 4.35).

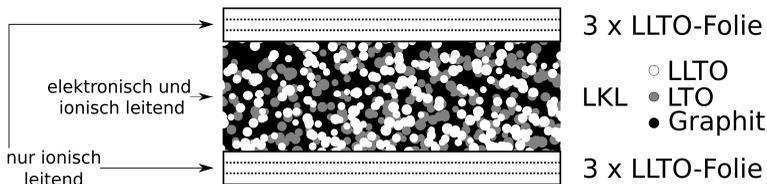


Abbildung 4.35: Aufbau eines LKL-LLTO-Sandwichs zur Messung der ionischen Leitfähigkeit von LKL, die LLTO-Folien wirken als elektronenblockierende Sperrschicht

Dazu werden drei kreisförmig ausgeschnittene LLTO-Grünfolien übereinander in die Pressmatrize gelegt und mit LKL-Pulver bedeckt. Auf das LKL-Pulver werden wiederum drei kreisförmige LLTO-Grünfolien gelegt. Der schichtförmige Aufbau wird zu einem Verbund verpresst und wie bereits zuvor in Argon-Atmosphäre bei 1050 °C für eine Stunde gesintert. Durch das Sintern sollen LLTO-Pulverpartikel der LKL-Anode sowohl miteinander als auch mit den LLTO-Sperrschichten versintern. Auf diese Weise kann nur ionische Leitung auftreten. Durch die fehlende elektronische Leitfähigkeit des LLTO ist eine Elektronenleitung durch die Sperrschicht ausgeschlossen.

Es ist in Abbildung 4.34 ersichtlich, dass die Leitfähigkeit der LKL-Probe mit LLTO-Sperrschicht deutlich unterhalb der Probe ohne Sperrschicht liegt. Im Vergleich zu reinem LLTO ist festzustellen, dass die Abweichung der Leitfähigkeit frequenzabhängig ist: Bei hohen Frequenzen liegt die LKL-Probe mit dem LLTO fast gleichauf, bei niedrigen Frequenzen unter-

scheiden sich die beiden Proben um fast zwei Größenordnungen. Ein ausgeprägter sattelförmiger Verlauf wie bei reinem LLTO lässt sich jedoch nicht erkennen.

Vergleichsweise wird unter Argon-Atmosphäre gesintertes LLTO untersucht. Die Leitfähigkeit weist einen veränderten Verlauf auf: Bei niedrigen Frequenzen liegt die unter Argon gesinterte Probe gleichauf mit der an Luft gesinterten. Mit steigender Frequenz zeigt die unter Argon-Atmosphäre gesinterte Tablette jedoch eine höhere Leitfähigkeit. Zudem ist die Leitfähigkeit im untersuchten Frequenzbereich immer abhängig von der Frequenz. Die Ursache hierfür wird in einem durch die Argon-Atmosphäre verursachten veränderten Leitungsmechanismus vermutet; dies wird in Kapitel 5.4 diskutiert.

4.9.4 Untersuchung der Grenzfläche zwischen Anode und Sperrschicht

Zusätzlich zur Messung der Leitfähigkeit wird die Grenzschicht zwischen LKL und LLTO-Sperrschicht im REM untersucht (Abbildung 4.36). Es ist zu sehen, dass in der Grenzschicht Kontakte zwischen der LLTO-Sperrschicht und LLTO-Partikeln im LKL ausgebildet werden. Im LKL selbst ist ein zusammenhängendes Netzwerk an LLTO-Partikeln zu erkennen, die Voraussetzung für das Bestehen ionischer Leitpfade ist somit erfüllt. Die hellgrauen Bereiche bestehen aus LTO und sind ebenfalls an das LLTO angebunden. In den dunklen Bereichen befindet bzw. befand sich der Kohlenstoff, welcher ebenfalls ein zusammenhängendes Netzwerk ausbildet. Hierbei ist anzumerken, dass die Präparation des LKL für die Charakterisierung im REM mit Schwierigkeiten behaftet war: Der Kohlenstoff sintert nicht und zeigt somit keinen strukturellen Zusammenhalt. Aus diesem Grund bricht er beim Polieren der Probe leicht aus der umgebenden Matrix aus gesintertem LLTO und LTO heraus. Die nadelförmige Mikrostruktur in der LLTO-Schicht konnte nicht aufgeklärt werden. Sie trat nur bei den unter Argon gesinterten LKL-Proben auf, nicht jedoch bei unter gleichen Bedingungen gesinterten LLTO-

Tabletten. Da die Messergebnisse der Leitfähigkeit jedoch plausibel sind, wurde diesem Phänomen keine weitere Beachtung geschenkt.

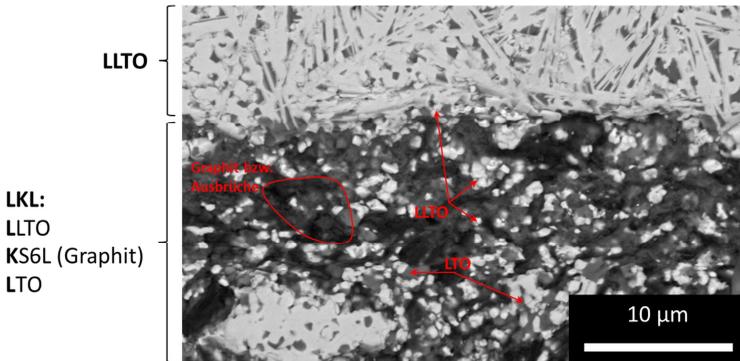


Abbildung 4.36: Mikrostruktur der LKL-Anode und Grenzschicht zwischen LKL-Anode und aufgesinterter LLTO-Sperrschicht, Sintertemperatur: 1050 °C / 1 h, Argon-Atmosphäre

5 Diskussion

In Kapitel 4 wird gezeigt, dass sich LLTO und LTO mit den beschriebenen Methoden phasenrein herstellen und zu dichten, tablettenförmigen Proben sintern lassen. Aus dem LLTO-Pulver werden dünne Folien gegossen und gesintert. Es zeigt sich, dass die Eigenschaften von Folien und Tabletten hinsichtlich Dichte, Mikrostruktur und Leitfähigkeit ähnlich sind. Es werden elektronisch und ionisch leitfähige LKL-Anoden hergestellt, anhand derer demonstriert wird, dass die LLTO-Folien mit selbigen versinterbar sind. Es wird gezeigt, dass Ionen zwischen den beiden Komponenten ausgetauscht werden können und die LLTO-Schicht somit ihre Aufgabe als Festkörperelektrolyt erfüllt. Im Folgenden sollen nun ausgewählte Aspekte des Herstellungsprozesses und der Charakterisierung diskutiert werden.

5.1 Viskosität des Schlickers im Kontext seiner Zusammensetzung

Am Anfang einer erfolgreichen Schlickerentwicklung steht stets die Stabilisierung des keramischen Pulvers im Dispersionsmedium. Messungen von Suspensionen mit verschiedenen Dispergatorkonzentrationen zeigen, dass für eine Konzentration von 2 Masse-% KM3014 die Suspension eine minimale Viskosität aufweist. Diese Dispergatorkonzentration niedrigster Viskosität entspricht laut Greenwood et al. [70] der Menge an Dispergator, die notwendig ist, um die Pulverpartikel mit einer Monolage aus Dispergatormolekülen zu bedecken. In Kapitel 4.3.1 wird gezeigt, dass auch die weitere Zusammensetzung des Schlickers einen großen Einfluss auf seine Viskosität hat, welche sich wiederum auf das Ergebnis des Gießprozesses auswirkt. Der Einfluss kann exemplarisch an der Veränderung der gemessenen Scherspannung bei Variation des Füllgrades c_V gezeigt werden. In Abbildung 5.1 sind sechs Scherspannungsver-

läufe gezeigt, die bei drei unterschiedlichen Füllgraden c_v gemessen wurden.

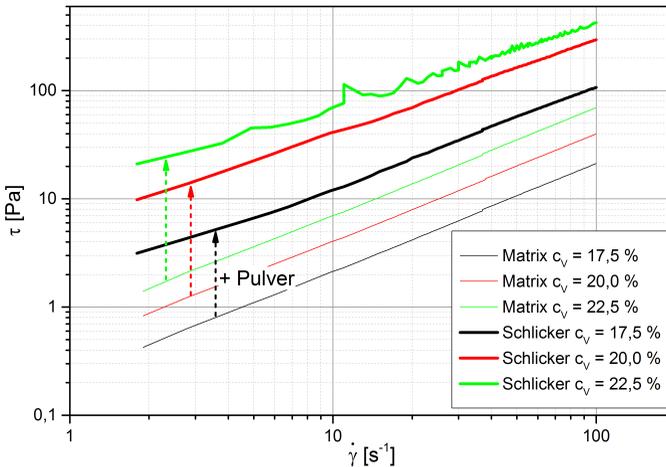


Abbildung 5.1: Einfluss des Füllgrades auf die gemessene Scherspannung: Schlicker mit verschiedenen Füllgraden und zugehörige Schlicker-Matrizen

Es wurden jeweils die fertigen Gießschlicker vermessen und ebenso die „Schlicker-Matrix“, also das Medium bestehend aus Lösungsmittel, Dispergator, Weichmacher und Binder, in dem das Pulver dispergiert ist. Der prozentuale Dispergator-, Weichmacher- und Binderanteil ist für alle in Abbildung 5.1 dargestellten Kurven konstant (10 Masse-% PVB-45, 5 Masse-% PEG-400). Da die Schlickerbestandteile jedoch stets auf die Pulvermasse referenziert angegeben werden, enthalten die Schlicker mit verändertem Füllgrad auch unterschiedliche Mengen an Zuschlagsstoffen. Dies erklärt den Verlauf der Matrix-Kurven: Mit steigendem Anteil an gelösten Schlickerbestandteilen steigt auch die Viskosität der Matrix. Wird jetzt noch Pulver hinzugefügt, erhöht sich die gemessene Scherspannung über der Scherrate um ca. eine Größenordnung. Auch hier führt eine größere Menge an zugegebener Pulvermasse zu einer weite-

ren Erhöhung der Schlickerviskosität. Es lässt sich also festhalten, dass eine Zugabe von löslichen Stoffen oder Pulver zu einer Erhöhung der Schlickerviskosität führt. In den bisherigen Beobachtungen blieb der prozentuale Anteil an Weichmacher und Binder konstant. Wie sich in Kapitel 4.3.1.4 zeigt, hat dieser jedoch wesentlichen Einfluss auf die Qualität der Grünfolien. Daraus erwächst der Wunsch, die Schlickerzusammensetzung in einen allgemeingültigen, quantitativen Zusammenhang mit der Viskosität des Schlickers setzen zu können.

Um diesem Bedürfnis gerecht zu werden, erfolgt eine Analyse der Messergebnisse, um sie an das Modell von Herschel und Bulkley [10,115,116] anzupassen. Wie in Kapitel 2.4.4 erläutert, beschreibt dieses Modell die Viskosität durch eine Potenzfunktion von der Scherrate mit dem Exponent n und dem Faktor K , der Konsistenz genannt wird (Gleichung (2.4)). Der konstante Summand τ_0 beschreibt die Fließgrenze, d.h. die Spannung unterhalb derer kein Fließen stattfindet. Mit Hilfe dieses Modells soll aus den Messergebnissen eine globale Aussage über den Zusammenhang zwischen der Scherrate und der gemessenen Scherspannung bei verschiedenen Binder- und Weichmachergehalten sowie bei unterschiedlichen Füllgraden abgeleitet werden.

Im Folgenden wird – wie bereits in Kapitel 4.3.1 beschrieben – der Binder- und Weichmachergehalt vereinfacht als „Polymerbeladung“ des Schlickers bezeichnet. Dies impliziert zwar eine begriffliche Unschärfe, da der Dispergator – ebenfalls ein Polymer – nicht variiert wird. Es ist jedoch aus Abschnitt 4.3.1.1 ersichtlich, dass eine geringfügige Variation des Dispergatorgehalts bei reiner Superposition der Viskositäten keinen nennenswerten Beitrag zur Schlickerviskosität liefert. Daher können Binder und Weichmacher durchaus als die für die Schlickerviskositäten verantwortlichen Polymere klassifiziert werden. Eine weitere Vereinfachung wird – wo erforderlich – durch alleinige Nennung des Binderanteils anstelle des Binder- und Weichmacheranteils getroffen. Binder und Weichmacher verhalten sich, wo nicht anders erwähnt, in einem Verhältnis von 2:1.

In Abbildung 5.2, Abbildung 5.3 und Abbildung 5.5 sind die Ergebnisse der Anpassungen der Parameter des Herschel-Bulkley-Modells auf die Messdaten gegeben. Die Daten für das Matrix-Fluid sind jeweils in vollen, dünnen Linien dargestellt, die für die vollständigen Schlicker (Matrix-Fluid und Pulver) in unterbrochenen Linien.

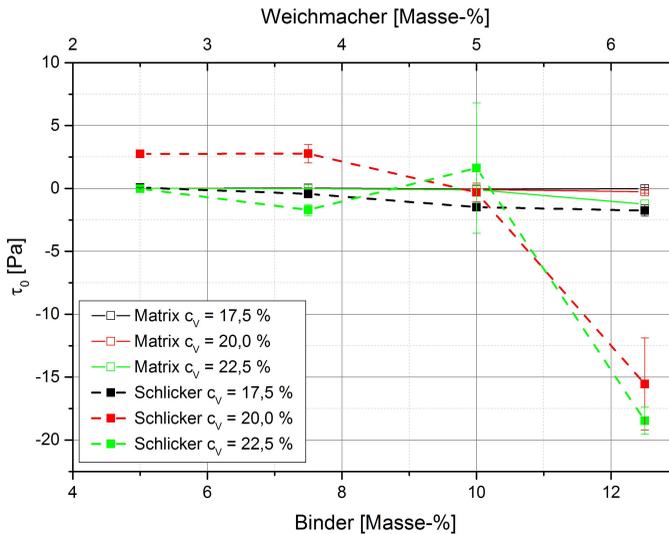


Abbildung 5.2: Ermittelte Scherspannung τ_0 bei verschiedenen Polymerbeladungen

In Abbildung 5.2 ist die Scherspannung τ_0 bei verschiedenen Polymerbeladungen dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Matrixviskositäten alle bei null liegen, d.h. es existiert keine Fließgrenze. Die Werte für die pulverbeladenen Schlicker weichen teilweise von null ab. Es ist allerdings zu bemerken, dass die gemessenen Werte für die Scherspannung deutlich höher sind: So liegt beispielsweise der maximale Messwert für den Schlicker mit Füllgrad $c_v = 22,5\%$ und einem Bindergehalt von 12,5 Masse-% bei über 900 Pa, der ermittelte Wert für τ_0 bei etwa 18 Pa. Somit kann argumentiert werden, dass erstens die Scherspannung τ_0 vernachlässigbar klein gegenüber den real auftretenden Messwerten ist und zweitens eine negative Scherspannung τ_0 physikalisch nicht plausi-

bel ist. Die Kombination dieser beiden Aspekte lässt die Schlussfolgerung zu, dass τ_0 für die hier angestellten Betrachtungen von nachrangiger Bedeutung ist.

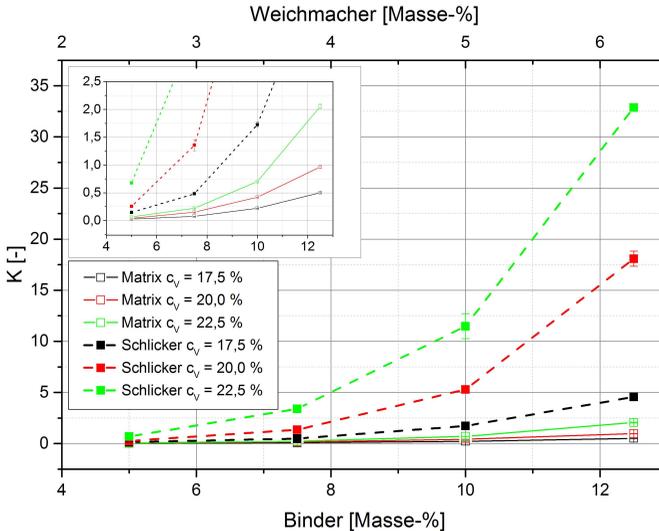


Abbildung 5.3: Ermittelte Konsistenz K in Abhängigkeit der Polymerbeladung

In Abbildung 5.3 sind die ermittelten Werte für die Konsistenz K des Herschel-Bulkley-Modells dargestellt. Die Konsistenz ist der Faktor, mit dem das Potenzgesetz skaliert (Gleichung (2.4)). Wie in Abbildung 5.3 zu sehen, erhöht sich die Konsistenz K mit steigender Polymerbeladung des Schlickers. Die Konsistenz der Matrixfluide liegt etwa eine Größenordnung unter der der Schlicker. Mit steigendem Füllgrad c_v erhöht sich auch die Konsistenz. Der Einfluss des Pulveranteils ist sehr ausgeprägt: Eine Erhöhung des Füllgrades um fünf Prozentpunkte führt fast zu einer Versiebenfachung der Konsistenz. Es sei an dieser Stelle erneut auf die Konzipierung der Schlickerrezepitur hingewiesen: Alle Zuschlagstoffe des Schlickers werden in Masseprozent bezüglich des zugegebenen Pulvers angegeben. Ein Schlicker mit höherem Füllgrad beinhaltet also automatisch eine höhere Masse an Binder und Weichmacher. Dies allein erhöht

natürlich auch die gemessene Scherspannung (Abbildung 5.1). Dieser Sachverhalt führt zu einer Erhöhung der Konsistenz (Abbildung 5.3): Die Konsistenzen der Matrixfluide erhöhen sich auch für steigende Füllgrade, obwohl real gar kein Pulver darin vorhanden ist. So ist die Konsistenz des Matrixfluids für $c_v = 22,5\%$ ca. viermal so hoch wie für $c_v = 17,5\%$. Jedoch kann im Vergleich mit den pulverbelaenen Pendants der Matrixfluide festgestellt werden, dass der Einfluss des Pulvers sehr deutlich ist. Diese Beobachtung deckt sich mit den Erkenntnissen von Voigt et al. [117]. Der explizite Einfluss des Füllgrades auf die Konsistenz K ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Es ist zu sehen, dass K mit steigendem Füllgrad ebenfalls steigt und diese Steigerung bei höherer Polymerbeladung größer wird.

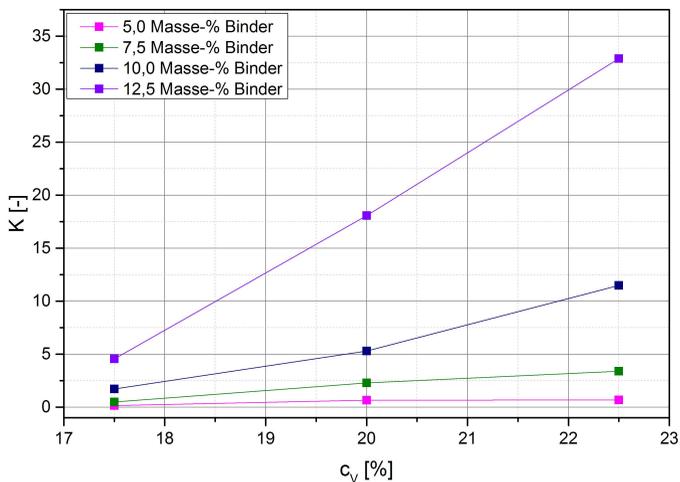


Abbildung 5.4: Ermittelte Konsistenz K in Abhängigkeit des Füllgrades

Der Scherraten-Exponent n indiziert eine Scherraten-Abhängigkeit der Scherspannung im Herschel-Bulkley-Modell (Gleichung (2.4)), er gibt an, ob sich ein Fluid Newtonsch, strukturviskos oder dilatant verhält. Der Scherraten-Exponent liegt für alle gemessenen Matrix-Fluide bei $n \approx 1$,

d.h. es liegt Newtonsches Verhalten vor (Abbildung 5.5). Die Polymerbelastung des Fluids spielt hier keine Rolle. Für die Schlicker zeichnet sich ein anderes Bild. Diese zeigen eine deutliche Tendenz zu Werten $n < 1$ für steigende Polymerbelastungen. Dies bedeutet, dass sich der Schlicker zunehmend strukturviskos verhält, je mehr Polymer ihm zugesetzt wird. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch von Voigt et al. beschrieben [117]. Wie schon bei der Konsistenz K lässt sich auch für den Exponenten n feststellen, dass eine Erhöhung des Pulveranteils im Schlicker die beschriebenen Phänomene verstärkt (Abbildung 5.6).

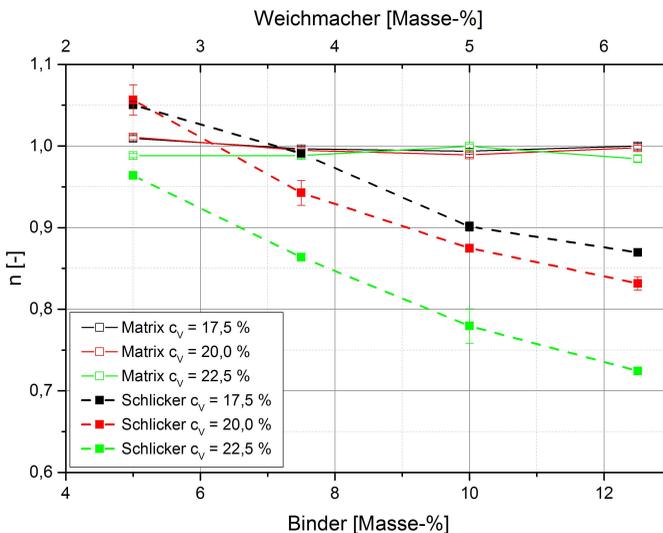


Abbildung 5.5: Ermittelter Exponent n in Abhängigkeit der Polymerbelastung

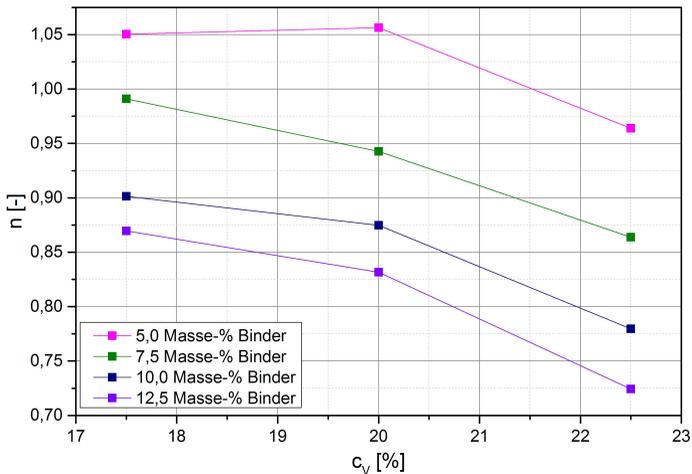


Abbildung 5.6: Ermittelter Exponent n in Abhängigkeit des Füllgrades

In Abbildung 5.6 kann erkannt werden, dass eine Erhöhung des Füllgrades sich ähnlich auswirkt wie eine Erhöhung der Polymerbeladung: Der Exponent n wird geringer. Die Abhängigkeit, mit der sich der Exponent n bei Pulverzugabe verringert, kann als annähernd linear beschrieben werden. Im Gegensatz zur Konsistenz K wird die Änderung aber allein durch das Pulver verursacht und ist nicht teilweise auf die an die Pulvermasse gekoppelten Mengen von Binder und Weichmacher zurückzuführen. Dies lässt sich gut in Abbildung 5.5 erkennen: Die Matrix-Fluide weisen ausnahmslos Newtonsches Verhalten auf, obwohl sie unterschiedlich viel Polymer enthalten.

In den bisher präsentierten Analysen wurde die Schlickerviskosität in Abhängigkeit der Polymerbeladung oder des Füllgrades betrachtet – eine gekoppelte Betrachtung ist jedoch notwendig, um die Schlickerviskosität eines Rezeptes vorherzusagen. Im Folgenden soll nun ein solcher globaler Zusammenhang hergeleitet werden. Dazu ist es notwendig, die ermittelten Parameter des Herschel-Bulkley-Modells (K und n) in einen ma-

thematischen Zusammenhang mit den Variablen (Füllgrad c_v und Binder- bzw. Weichmacheranteil) zu setzen. Dafür werden zunächst separate Näherungsfunktionen für die Abhängigkeit eines Parameters von nur einer Variable ermittelt. In einem zweiten Schritt werden dann die beiden Approximationen zusammen in ein komplexes Modell überführt.

Die Abhängigkeit der Konsistenz K lässt sich näherungsweise mit einer Exponentialfunktion beschreiben (Gleichung (5.1) und Abbildung 5.7):

$$K' \cdot e^{\frac{c_{\text{Binder}}}{t}} \quad (5.1)$$

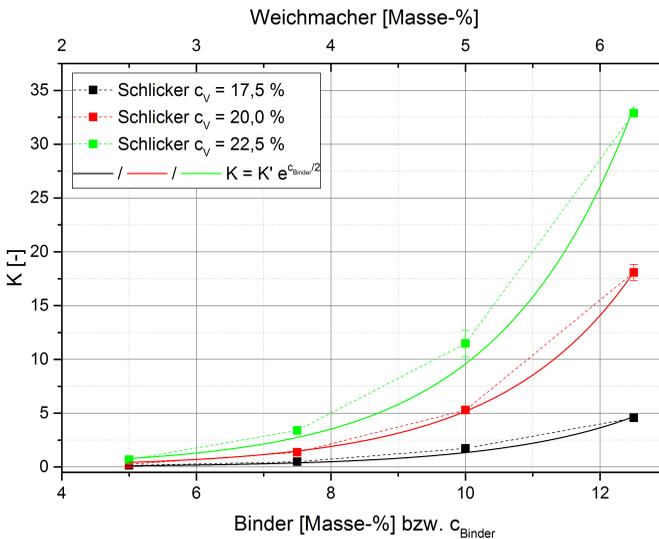


Abbildung 5.7: Modellfunktion der Konsistenz K in Abhängigkeit der Polymerbelastung, zum Vergleich die experimentell ermittelten Werte

Es zeigte sich, dass die Konstante t in Gleichung (5.1) für alle Füllgrade mit hinreichender Genauigkeit und ohne Beschränkung der Allgemeinheit mit dem Wert 2 approximiert werden kann. Somit hat die konstitu-

tive Gleichung für die Konsistenz K lediglich die Polymerbeladung als Variable, vereinfachend kann hierfür stellvertretend der Bindergehalt c_{Binder} herangezogen werden. Die Konsistenz K ist damit lediglich durch den präexponentiellen Faktor K' parametrisiert. Für diesen wurde wiederum in guter Näherung eine lineare Abhängigkeit vom Füllgrad gefunden (Gleichung (5.2)). An dieser Stelle sei nochmals auf das in Abbildung 4.14 festgestellte Verhalten verwiesen. Es wurde beobachtet, dass bei steigendem Füllgrad und steigender Polymerbeladung der Unterschied zwischen den Viskositäten bei niedrigen und hohen Scherraten steigt. Im Model von Herschel und Bulkley ist dafür der Faktor K verantwortlich. Im ermittelten Zusammenhang sind beide Einflussgrößen – Füllgrad und Polymerbeladung – entsprechend abgebildet.

$$K' = 0,01046 \cdot c_V - 0,17409 \quad (5.2)$$

Diese beiden Erkenntnisse können nun zu einer generellen Gleichung für den Parameter K in Abhängigkeit von Füllgrad und Bindergehalt in Prozent der Pulvermasse kombiniert werden (Gleichung (5.3)):

$$K = (0,01046 \cdot c_V - 0,17409) \cdot e^{\frac{c_{\text{Binder}}}{2}} \quad (5.3)$$

Diese Gleichung spannt eine Fläche auf, die sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten für K übereinstimmt (Abbildung 5.8). Aufgrund der guten Übereinstimmung mit den Messpunkten kann davon ausgegangen werden, dass die gefundene Gleichung auch die dazwischenliegenden, nicht gemessenen Werte mit guter Genauigkeit vorhersagt.

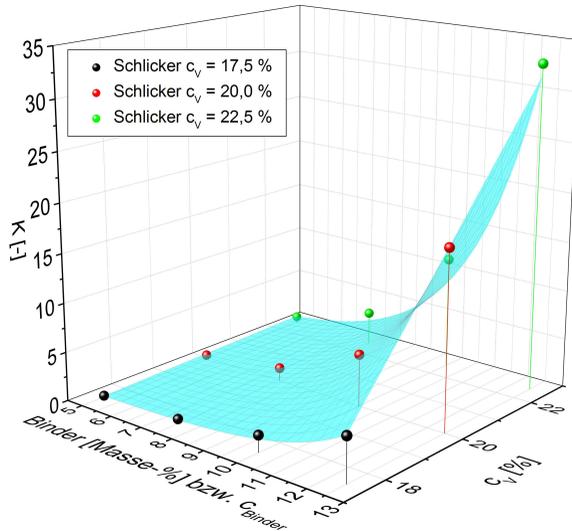


Abbildung 5.8: Vergleich der experimentellen (Punkte) mit den errechneten (Fläche) Werten für die Konsistenz K

Methodisch analog zur Beschreibung der Konsistenz K kann der Exponent n mit einer Potenzfunktion mit dem Bindergehalt c_{Binder} als Argument beschrieben werden (Gleichung (5.4) und Abbildung 5.9):

$$n = a \cdot c_{\text{Binder}}^{n^*} \tag{5.4}$$

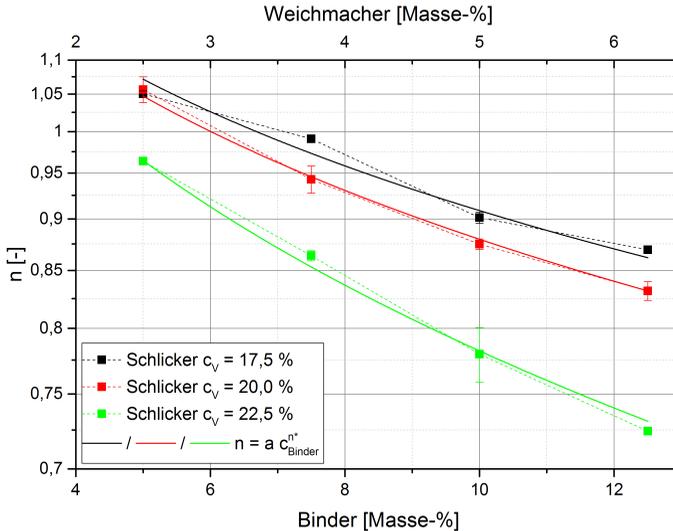


Abbildung 5.9: Modellfunktion des Exponenten n in Abhängigkeit der Polymerbeladung, zum Vergleich die experimentell ermittelten Werte

Es stellt sich heraus, dass eine generalisierende Approximation des Vorfaktors a in Gleichung (5.4) mit dem Wert 1,57 mit hinreichender Genauigkeit möglich ist. Dies geschieht auf Basis der erhobenen Messdaten und ohne Beschränkung der Allgemeinheit. Somit ist die Berechnungsvorschrift für den Exponenten n des Herschel-Bulkley-Modells nur noch vom Exponenten n* abhängig. Dieser wiederum kann mit einer linearen Gleichung beschrieben werden (Gleichung (5.5)).

$$n^* = -0,01304 \cdot c_V - 0,00301 \tag{5.5}$$

Kombiniert man die gewonnenen Erkenntnisse, erhält man eine Gleichung für den Exponenten n in Abhängigkeit von Füllgrad und Binder-gehalt (Gleichung (5.6)). Diese Gleichung spannt eine Fläche auf, die mit

den gemessenen Daten in guter Übereinstimmung steht (Abbildung 5.10).

$$n = 1,57 \cdot c_{\text{Binder}}^{-0,01304} \cdot c_V^{-0,00301} \quad (5.6)$$

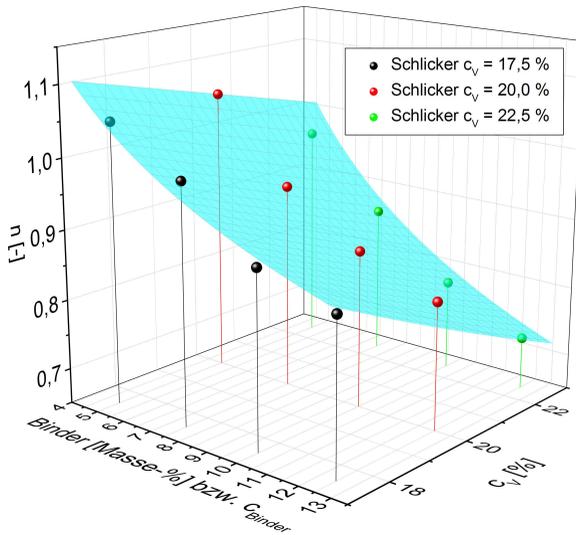


Abbildung 5.10: Vergleich der experimentellen (Punkte) mit den errechneten (Fläche) Werten für den Exponenten n

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich die Messdaten mit dem Herschel-Bulkley-Modell beschreiben lassen. Seine beiden Parameter K und n lassen sich jeweils mit linearen Gleichungen in Abhängigkeit von Füllgrad und Bindergehalt berechnen. Die daraus abgeleitete Modellvorstellung stimmt gut mit den Messdaten überein.

Die Konsistenz wird mit steigender Schlickerbeladung größer. Mit Schlickerbeladung sind in diesem Fall alle Bestandteile des Schlickers außer dem Lösungsmittel gemeint. Es ist in den Kurven für das Matrix-Fluid zu erkennen, dass sich die Konsistenz auch in Abwesenheit des Pulvers mit

steigender Polymerbeladung erhöht. Mit Pulver im Schlicker vollzieht sich dieses Phänomen verstärkt.

Das Verhalten des Exponenten n unterscheidet sich jedoch in den pulverbeladenen und pulverlosen Zuständen: Ohne Pulver liegt rein Newtonsches Verhalten vor, Schlicker werden jedoch immer strukturviskoser, je mehr Schlickerbeladung ihnen zugefügt wird. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Pulverpartikel über das Matrix-Fluid hinweg miteinander interagieren und sich dadurch Strukturen ausbilden. Für den Foliengießprozess ergeben sich daraus folgende Erkenntnisse: Der Schlicker bildet eine netzwerkartige Struktur aus, durch sein strukturviskoses Verhalten kann diese durch das Aufprägen einer Scherung aufgebrochen werden (Abbildung 5.11).

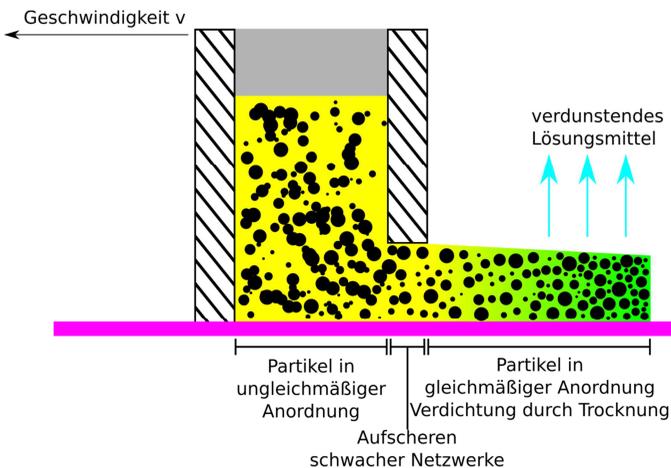


Abbildung 5.11: Partikelan- und -umordnung in Schlicker und Grünfolie

Im Gießschuh wird der Schlicker nur wenig bewegt, sodass sich durchaus Netzwerke aus nahgeordneten Partikeln ausbilden können, welche insgesamt jedoch ungleichmäßig angeordnet sind. Dies ist nicht schädlich für den Prozess, da der Schlicker dort erstens nicht trocknet und die Strukturen somit nicht fixiert werden. Zweitens können diese Strukturen

durch Scheren des Schlickers im Gießspalt wieder zerstört werden. Dies ist am festgestellten scherverdünnenden Verhalten des Schlickers erkennbar. Im nachfolgenden Trocknungsprozess ist eine erneute Umordnung des Schlickers zu erwarten, da dort keine Scherung mehr herrscht. Dies wird allerdings durch den beschleunigten Trocknungsprozess unterbunden. Durch die Wärmezufuhr wird dem Schlicker schnell Lösungsmittel entzogen. Dadurch wird seine Viskosität erhöht und die Mobilität der Schlickerbestandteile damit soweit herabgesetzt, dass eine erneute Umordnung nicht mehr bzw. nicht vollständig möglich ist. Durch Trocknungsexperimente wurde ermittelt, dass die langsam getrockneten Folien eine geringere Ebenheit aufweisen als die schnell getrockneten. In den langsam getrockneten Folien konnte demzufolge der Umordnungsprozess weiter ablaufen. Daraus leitet sich ab, dass nicht bzw. nur schwach durch Partikel-Partikel-Wechselwirkung ausgebildete Netzwerke eine höhere Grünfolienqualität bewirken als stark ausgebildete.

5.2 Herstellung der Grünfolien

Eine wichtige Eigenschaft der gegossenen Folien ist deren Dicke. In Abbildung 4.21, Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23 ist der Dickenverlauf bei unterschiedlichen Füllgraden, Polymerbeladungen, Weichmachern und Bindern gezeigt. Es ist jeweils ein wannenförmiger Verlauf zu erkennen. Um diesen zu erklären ist es hilfreich, die Kurve in zwei Abschnitte links und rechts des Minimums zu unterteilen. Im rechten Teil steigt die Grünfoliendicke mit steigender Polymerbeladung des Schlickers an. Dies ist aus zwei Gründen nachvollziehbar: Zum einen enthält ein Schlicker mit höherer Polymerbeladung ein größeres Volumen an Anteilen, die nach Verdampfen des Lösungsmittels in fester Form vorliegen. Sofern nach dem Abgießen ein verstärktes Fließen eines solchen Schlickers senkrecht zur Bewegungsrichtung des Gießschuhs – und somit eine Verteilung in die Breite – ausgeschlossen werden kann, ist eine größere Dicke nur konsequent. Eine solche Verteilung durch Fließen kann insofern ausgeschlossen werden, da sie erstens makroskopisch

nicht beobachtet werden konnte und zweitens bei steigender Viskosität durch steigende Polymerbeladung auch nicht plausibel wäre. Dies liefert auch die zweite Erklärung für die ansteigende Dicke bei großen Polymerbeladungen: Betrachtet man die noch flüssige, frisch gegossene Folie im Querschnitt, so liegt durch die Gewichtskraft des Schlickers ein gewisser Drang vor, auf der Gießunterlage in die Breite zu verlaufen. Aufgrund der geringen Dichte des Binders (Tabelle 3.2) kann die Änderung der Gewichtskraft bei verschiedenen Polymerbeladungen und somit die Scherspannung, die ein Fließen in die Breite ermöglichen würde, als gering angenommen werden. Zudem ist bei höherer Viskosität des Schlickers – wie sie ja bei höheren Polymerbeladungen vorliegt – eine solche Verformung schwieriger als bei geringerer Viskosität (Gleichung (2.3)).

Der linke Abschnitt der Kurve muss auf andere Weise erklärt werden. Die oben angeführte Erklärung greift hier offensichtlich nicht, denn hiernach wären in diesem Bereich dünnere statt dickere Folien zu erwarten. Es wurde festgestellt, dass die Folien aus dem linken Bereich stellenweise zu ausgeprägter Rissbildung neigen. Dieser Sachverhalt kann zur Erklärung der größeren Grünfoliendicken herangezogen werden: Ein homogener Schlicker, der überall gleichmäßig trocknet, sollte eine gleichmäßige Grünfoliendicke erzeugen. In Abbildung 5.12 ist zu sehen, dass dies aber nicht der Fall ist.

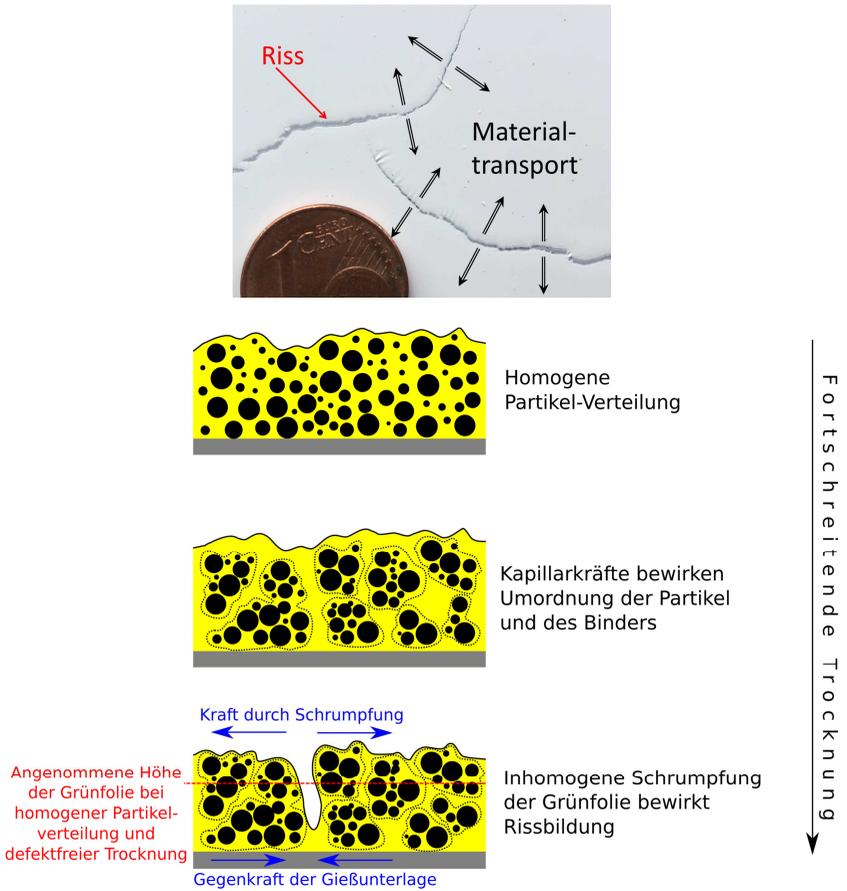


Abbildung 5.12: Modellvorstellung zur Rissbildung und Verdickung bei Trocknung

Die Rissbildung legt eine inhomogene Verteilung der Schlickerbestandteile nahe. Es wird angenommen, dass der Schlicker beim Durchgang durch den Gießspalt aufgrund der hohen Scherrate noch homogen ist. Diese Annahme ist durchaus begründet: Würde die Trennung der Schlickerkomponenten so schnell ablaufen, dass der Schlicker im Gießspalt schon nicht mehr homogen ist, müsste eine deutliche und schnelle Sedimentation des Schlickers nach Beendigung der Homogenisierung zu beobachten sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es wird in Kapitel 5.1 diskutiert, dass sich im Schlicker durchaus netzwerkartige Strukturen ausbilden, diese werden jedoch durch die im Gießspalt aufgeprägte Scherung wieder zerstört. Unter der Annahme, dass der Schlicker homogen auf die Gießunterlage aufgebracht wurde, kann die Ausbildung der Inhomogenitäten nur während der Trocknung geschehen sein. Wie bereits erwähnt, neigen die Schlicker bei verschwindender Scherung zum Strukturaufbau. Im frühen Stadium des Trocknungsprozesses spielen Kapillarkräfte eine große Rolle [87,118–120]. Dabei werden die flüssigen Bestandteile des Schlickers in die Räume zwischen den Partikeln transportiert, die Partikel selbst werden zueinander hin gezogen und somit die Binderverteilung verändert [87]. Der Volumenverlust durch die Verdampfung des Lösungsmittels bewirkt eine Schrumpfung der Grünfolie [119]. Außerdem wird durch die Neuordnung des Binders der mittlere Partikelabstand verringert [87]. Die betreffenden Schlicker weisen eine niedrige Viskosität auf, eine Neigung zur Entmischung in niedrigviskosen Schlickern ist bekannt [56]. Kombiniert man diese Erkenntnisse aus der Literatur und wendet sie auf das vorliegende Problem an, so ist zu erkennen, dass zu Beginn des Trocknungsprozesses der Lösungsmittelanteil im Schlicker sehr hoch ist, der Anteil an gelöstem Polymer allerdings verhältnismäßig gering. Daraus ergibt sich, dass die Binderneuordnung sehr leicht vonstattengeht, zumal die Viskosität des Schlickers in diesem Stadium noch gering ist. Zudem ist der Dampfdruckgradient des Lösungsmittels zwischen Schlicker und Umgebung hoch [119] und damit auch die Trocknungsgeschwindigkeit. Es verdampft also in relativ kurzer Zeit ein relativ großes Volumen an Lösungsmittel und das darin gelöste Polymer migriert in andere Bereiche

der Folie. Dies geschieht unter der Prämisse, dass die Folie bzw. der Schlicker auf der Gießunterlage haftet und dadurch an dieser Grenzfläche eine Verschiebungsrandbedingung vorliegt [118,119]. Somit muss ein Materialtransport in lateraler Richtung erfolgen (Abbildung 5.12), der eine Erklärung für die größere Dicke der Grünfolien in ihren rissfreien Regionen liefert. Da bei der Trocknung immer Schrumpfung auftritt, können sich in dieser Konstellation Risse ausbilden, die an solchen Stellen entstehen, an denen durch die bereits abgelaufenen Umordnungsprozesse ohnehin wenige Partikel vorhanden sind (Abbildung 5.12). Im weiteren Trocknungsprozess erhöht sich die Viskosität des Schlickers, da nun weniger Lösungsmittel enthalten ist; d.h. die eben beschriebenen Abläufe vollziehen sich zu einem frühen Zeitpunkt und die dann geschaffenen Inhomogenitäten können nicht mehr ausgeglichen werden. Bei fortgeschrittener Trocknung ist das Verhältnis aus Polymer zu Pulver größer, was von Streicher et al. als vorteilhaft für die Rissvermeidung erkannt wurde [113]. Somit kommt die Rissbildung zum Erliegen.

Durch Verwendung des Weichmachers PalatinolN können homogenere Grünfolien hergestellt werden als mit PEG-400. Mit PEG-400 werden die hinsichtlich Homogenität besten Grünfolien mit der Rezeptur 10 Masse-% PVB-45, 5 Masse-% PEG-400 erzielt. Mit PalatinolN wird für ein gleichwertiges bzw. besseres Ergebnis eine höhere Polymerbeladung benötigt: 12,5 Masse-% PVB-45, 6,25 Masse-% PalatinolN. In Abbildung 4.15 ist zu sehen, dass die Viskositäten der beiden genannten Rezepte etwa gleich sind, obwohl das letztgenannte deutlich mehr Polymer enthält. Abbildung 4.22 zeigt, dass die gegossenen Folien auch eine ähnliche Dicke aufweisen. Allerdings weisen die Folien mit PalatinolN, wie bereits in Kapitel 4.3.2 erwähnt, eine größere Homogenität auf. Aus der niedrigeren Viskosität lässt sich schlussfolgern, dass der Binder PalatinolN die Glasübergangstemperatur des Binders PVB-45 stärker herabsetzt als PEG-400. Daraus ergibt sich, dass die beim Trocknen erzeugten Spannungen geringer sind [118,120]. Gleichzeitig kann aber bei gleicher Viskosität und somit ähnlichen Bedingungen beim Homoge-

nisieren mehr Polymer in den Schlicker eingebracht werden, was sich wiederum positiv auf die zu erwartende Rissbildung auswirkt [113]. Diese Beobachtung wird auch gestützt von den Versuchen mit den Bindersorten PVB-30 und PVB-60: Die Wahl des Binders beeinflusst erwiesenermaßen die Viskosität und somit auch die Homogenisierung und die Vorgänge beim Trocknen. Die erzielte Grünfolienhomogenität unterscheidet sich deutlich von der, die mit PVB-45 erreicht wurde. Es scheinen also relativ enge Grenzen für das Schlickerrezept zu existieren, innerhalb derer eine gleichmäßige Grünfolie erzeugt werden kann.

Beim Trocknen von Folien mit erhöhter Polymerbeladung unter Umgebungsbedingungen verziehen und wellen sich diese häufig. Bei niedrigen Polymerbeladungen tritt dieses Problem nicht auf, jedoch können diese aus anderen Gründen nicht verwendet werden (Risse, mangelhafte Homogenität). Es kann jedoch festgestellt werden, dass die Trocknungsgeschwindigkeit einen signifikanten Einfluss auf die Ausprägung dieser Problematik hat, da bei schneller Trocknung dieses Problem nicht auftritt. Die Trocknung der Folie erfolgt nur an ihrer Oberseite. Die Trocknungsgeschwindigkeit kann von zwei Faktoren limitiert werden: Der Verdampfungsgeschwindigkeit und der Diffusion des Lösungsmittels aus tieferen Schichten der Folie hin zur Oberfläche, wobei die Diffusion üblicherweise das begrenzende Element ist [121,122]. Wenn sich die Verdampfung des Lösungsmittels an der Oberfläche also schneller vollzieht als Lösungsmittel aus tieferen Schichten durch Diffusion zur Oberfläche transportiert wird, bildet sich eine Trocknungshaut [87], die eine Inhomogenität darstellt. Wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, kann diese Problematik durch Heizen der Gießunterlage von unten behoben werden. Dadurch erhöht sich die Diffusivität des Lösungsmittels in den tieferliegenden Schichten. Natürlich sollte sich schlussendlich auch die Verdampfungsrate an der Oberfläche erhöhen, jedoch muss die Wärme durch Wärmeleitung dorthin transportiert werden, wodurch nachvollziehbar ist, dass dieser Effekt erst mit einer gewissen Verzögerung auftritt. Zunächst erhöht sich nur die Diffusivität. Durch diese Maßnahme und die damit verbundene Erhöhung der Diffusivität im trocknenden

Schlacker wird der Trocknungsprozess insgesamt beschleunigt. Durch die kürzere Zeitspanne, die vom flüssigen bis zum Erreichen des festen Zustandes vergeht, werden auch die erwähnten Migrationsmöglichkeiten des Binders stark eingeschränkt [87]. Durch die ergriffenen Maßnahmen verschwindet die Problematik des Wellens.

5.3 Sintern der Folien und LKL-Anoden

Die Grünfolien können erfolgreich gesintert werden. Es zeigt sich, dass Grünfolien mit guter Homogenität auch nach dem Sintern weitgehend defektfrei sind. Sind in den Grünfolien jedoch bereits Defekte und Inhomogenitäten vorhanden, so liegen diese nach der Sinterung in verstärkter Weise vor. In Abbildung 4.25 ist zu sehen, dass ab Temperaturen von 1050 °C Dichten von 95 % und höher erreicht werden. In Abbildung 4.24 wird deutlich, dass die Restporosität – wie bei solch hohen Verdichtungen zu erwarten – geschlossen ist. Diese niedrige Restporosität wird auch von He-Pyknometrie-Messungen bestätigt.

In Abbildung 4.25 ist zu erkennen, dass unterhalb von 1050 °C eine deutlich geringere Dichte als bei höheren Temperaturen erreicht wird. Die Dichte der gesinterten Folien liegt dazu deutlich unterhalb derer der massiven Referenzproben bei gleicher Sintertemperatur. Dies könnte durch eine Behinderung des Sintervorganges („Constrained Sintering“) in einer oder mehreren Raumrichtungen erklärt werden, die beim Sintern von Folien auftreten kann [123,124]. Entlang der Breite der Folien tritt eine relativ große Schwindung auf; diese könnte durch die verwendete Sinterunterlage behindert werden. Eine näherliegende Erklärung für die beobachteten Dichteunterschiede zwischen Folien und Tabletten liefert jedoch eine Betrachtung der Zusammensetzung und der Dichte der jeweiligen Grünkörper. Die volumetrisch ermittelte Gründichte der Folien und der Referenzproben ist ähnlich. In den Grünfolien sind jedoch noch Polymere vorhanden, die beim Aufheizen ausbrennen [89] – in den Grünkörpern der massiven Referenzproben jedoch nicht. Wenn im

Grünzustand für die Folien und für die Tabletten eine ähnliche Gründichte ermittelt wird, dann muss folglich berücksichtigt werden, dass die Masse der Grünfolie die Summe aus Pulver- und Polymermasse ist. Dies liefert eine zu hohe Masse zur Bestimmung der Gründichte – eigentlich sollte hierfür nur die Pulvermasse herangezogen werden. Während des Aufheizens brennen die Polymere aus und hinterlassen ein Defektvolumen. Somit kann also davon ausgegangen werden, dass nach Ausbrand der Polymere, jedoch vor Beginn der Sinterung in den Folien eine defektreichere Grünkörperpackung vorliegt als in den massiven Referenzproben [112]. Insofern ist es auch nur konsequent, dass die Folien bei gleicher Temperatur schlechter sintern und weniger verdichten als massive Tabletten, die diese Defekte nicht aufweisen.

In den EBSD-Aufnahmen in Abbildung 4.27 kann eine leicht unterschiedliche Mikrostruktur von LLTO-Folien und Tabletten vermutet werden. Aufgrund der erwähnten stark unterschiedlichen Aufnahmebedingungen kann hierzu keine abschließende Aussage getroffen werden. Es ist bekannt, dass die Korngröße von LLTO einen Einfluss auf dessen Korngrenzleitfähigkeit haben kann [125]. Da die Höhe der tatsächlich gemessenen Korngrenzleitfähigkeit (Abbildung 4.30) jedoch für Tabletten und Folien gleich ist, kann schlussgefolgert werden, dass die Unterschiede in der Korngröße – so sie existieren – keinen großen Einfluß auf die Leitfähigkeit der Probe haben.

In Abbildung 4.36 ist zu sehen, dass LLTO-Partikel der LKL-Anode mit der LLTO-Elektrolytschicht versintern. Damit ist eine wichtige Voraussetzung für den erfolgreichen Betrieb des entwickelten Anodenmaterials mit dem Festkörperelektrolyt LLTO gegeben. Die Verbindungen zur Elektrolytschicht sind regelmäßig. Zudem ist zu erkennen, dass die Partikel der verschiedenen Spezies LLTO, LTO und Graphit gleichmäßig im LKL verteilt sind. Somit ist die Voraussetzung geschaffen, dass sich Leitpfade ausbilden können und die drei Materialien bestimmungsgemäß in Kombination funktionieren. Bei diesem Co-Sinterprozess könnte eine Beschränkung des Sinterns der LLTO-Folie durch die darunter befindliche LKL-Anode stattfinden (Constrained Sintering): Die LLTO-

Partikel der Folie versintern offensichtlich mit denen des LKL, das LKL verdichtet beim Sintern aber aufgrund seines hohen Graphitanteils nicht so stark wie die LLTO-Schicht. Durch diese Anhaftung und die unterschiedlich starke Verdichtung entsteht beim Sintern in der LLTO-Schicht eine Zugspannung, die dort zu Rissen führen könnte. Der Verbund aus LKL und LLTO-Folien wird durch Mikroskopie auf Defekte untersucht. Es werden jedoch keine Defekte gefunden, die auf ein lokales Aufbrechen der LLTO-Sperrschicht hindeuten. Die Messungen der elektrischen Eigenschaften (Abbildung 4.34) bestätigen dies. Wäre die LLTO-Sperrschicht tatsächlich beim Sintern aufgebrochen, so hätte durch diesen Defekt eine Kontaktierung des LKL mit dem für die Impedanzmessung aufgesputterten Gold stattgefunden. Im Falle eines solchen Kontakts wäre jedoch eine höhere elektronische Leitfähigkeit, als die gemessene Leitfähigkeit, zu erwarten.

5.4 Elektrische Eigenschaften

Die Leitfähigkeitsmessungen an LLTO-Tabletten und LLTO-Folien zeigen, dass ab Sintertemperaturen von 1050 °C spezifische Leitfähigkeiten größer $4 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei 10^6 Hz erreicht werden. Dies ist die „Bulk“-bzw. Kornleitfähigkeit [7]. In den Folien können sogar mindestens $6 \cdot 10^{-4}$ S/cm gemessen werden. Insgesamt sind die Verläufe der Leitfähigkeiten jedoch vergleichbar; sie fallen zu niedrigeren Frequenzen hin ab. Das ausgebildete Plateau bei ca. 10^2 Hz stellt die Korngrenzleitfähigkeit dar [7,11,95,98].

Die gemessenen Kornleitfähigkeiten der bei niedrigeren Temperaturen gesinterten Proben bleiben hinter denen der bei höheren Temperaturen gesinterten zurück. Dies ist insofern nachvollziehbar, als dass die Proben bei niedrigeren Temperaturen auch schlechter verdichten als bei höheren (Abbildung 4.25). Durch ein weniger verdichtetes Material können die Ladungsträger weniger gut transportiert werden [126]. Im Bereich der Korngrenzleitung erreicht die gemessene Leitfähigkeit einen

Plateauwert. Bei Proben mit geringer Dichte erstreckt sich dieses Plateau über einen breiteren Frequenzbereich als bei Proben mit hoher Dichte (Abbildung 4.28 und Abbildung 4.29). Dies kann durch eine bei geringer Verdichtung schlechter ausgebildete – und somit weniger leitfähige – Korngrenze erklärt werden. In den dichten Proben ist es viel einfacher, von der Seite der hohen Frequenzen kommend, alle aktivierbaren Ladungsträger durch die gut ausgeprägten Korngrenzen zu leiten. Bei weiterem Abfall der vorgegebenen Frequenz wechselt der Ladungstransport schon bei ca. 10^2 Hz in den Bereich der Warburg-Diffusion. In den Proben mit geringerer Dichte dauert dieser Prozess länger, da der Durchfluss durch die Korngrenzen schlechter ist und der erfolgreiche Transport aller Ladungsträger somit mehr Zeit in Anspruch nimmt [95]. Daher wechselt der Transportmechanismus erst bei niedrigerer, vorgegebener Frequenz (ca. 1 Hz). Im Anschluss an den Bereich der Korngrenzleitfähigkeit fallen alle Kurven mit etwa der gleichen Steigung. Dies ist der Bereich der Warburg-Diffusion, in dem die zur Verfügung stehende Zeit so lang ist, dass hauptsächlich Diffusion als Transportmechanismus gemessen wird [94].

Stellt man die Messungen an Folien denen an Tabletten gegenüber (Abbildung 4.30), so kann festgestellt werden, dass Folien generell ein geringer ausgeprägtes Plateau im Bereich der Korngrenzleitfähigkeit haben und bereits bei höheren Frequenzen in den Bereich der Warburg-Diffusion übergehen. Als Grund für dieses Phänomen kann zum einen die in Folien durch den zunächst erfolgenden Binderausbrand verzögerte und behinderte Ausbildung einer Korngrenze benannt werden [112]. Wie in Kapitel 5.3 diskutiert, verursacht das ausbrennende Polymer der Grünfolien einen defektbehafteten, weniger dichten Grünkörper im Vergleich zu den Tabletten (Abbildung 4.25). Diese Defekte führen konsequenterweise zu einer verzögerten Verdichtung und späteren Ausbildung der aneinander geschmiegtten Korngrenzen in den Folien im Vergleich zu den Tabletten. Dies könnte dazu führen, dass einige Korngrenzen in den Folien zwar gut ausgebildet werden und eine gleichwertige Leitfähigkeit wie die Korngrenzen der Tabletten

aufweisen, es insgesamt jedoch eine geringere Anzahl dieser gut leitfähigen Korngrenzen gibt. Somit ergäbe sich eine geringere Kontaktfläche und -anzahl, die für die Korngrenzleitung zur Verfügung steht. Diese geringere Anzahl gut leitender Korngrenzen würde dann dazu führen, dass der Effekt der Korngrenzleitung in den Folien früher erschöpft ist als in den Tabletten. Im Sprung-Relaxations-Modell von Funke [11] hieße dies, dass bei langen Wartezeiten, also niedrigen Frequenzen, keine Sprünge von Ladungsträgern aus den Korngrenzen mehr gezählt werden können, da bereits alle zurückspringenden Ladungsträger ihren Sprung vollzogen haben. Somit würde dann der nächstmögliche Leitungsmechanismus, die Warburg-Diffusion, aktiviert werden.

Zum anderen könnte aber auch die geringe Dicke der Folien zum verkürzten Plateau der Korngrenzleitfähigkeit der Folien beitragen: In einer so dünnen Probe ist die Zahl der Ladungsträger in den Korngrenzen viel geringer als in den verhältnismäßig dicken Tabletten. Die Korngrenzleitung könnte also abermals aufgrund einer zu geringen Anzahl von Ladungsträgern zum Erliegen kommen. Zudem können durch die geringe Dicke der Folie mehr Ladungsträger – bezogen auf das Volumen der Probe – in die aufgedampften Elektroden gelangen. Diese werden dann dem Diffusionseffekt zugerechnet.

In letzter Konsequenz stützen sich beide diskutierten Erklärungen für das verkürzte Plateau der Korngrenzleitfähigkeit der Folien auf eine ähnliche Argumentation: Die Anzahl der messbaren Ladungsträger aus den Korngrenzen ist in den Folien früher erschöpft als in den Tabletten. Entweder ist ihre Anzahl in der gemessenen Probe per se geringer oder es werden relativ viele Ladungsträger durch die flache Probengeometrie in der Gold-Elektrode „gefangen“.

In Abschnitt 4.8 wird dargelegt, wie ein Anodenmaterial aus LTO, LLTO und Graphit entwickelt wird. Das Aktivmaterial LTO ist selbst nur schlecht elektronisch und ionisch leitfähig. Aus diesem Grund wird ein Materialgemisch hergestellt, das einen Anteil LLTO enthält, um die

Ionenleitung zu ermöglichen. Ebenso enthält es Graphit, um es elektronisch leitfähig zu machen. Dafür wird zunächst die elektronische Leitfähigkeit von Mischungen aus Graphit und LTO untersucht (Abbildung 4.31) und ein minimaler Graphitanteil von 20 Vol.-% KS6L ermittelt. Dies ist insofern plausibel, als dass in einer idealen Kugelpackung 26 % des Volumens nicht ausgefüllt werden. Bedenkt man zusätzlich, dass es zur Herstellung von durchgehenden Leitungspfaden nicht notwendig ist das gesamte Volumen mit Graphit zu füllen, so ist 20 Vol.-% ein gut begründeter Wert.

Analog dazu wird ermittelt, dass durch Beimischung von 20 Vol.-% LLTO zu LTO eine Perkolation des LLTO stattfindet; bei einer Sinter Temperatur von 1100 °C kann die ionische Leitfähigkeit bereits verdoppelt werden (Abbildung 4.33). Mindestens 60 Vol.-% LLTO sind jedoch notwendig, um eine Ionenleitung auf dem Niveau des reinen LLTO zu ermöglichen. Dieser hohe Wert kann damit erklärt werden, dass LLTO-LTO-Mischungen bei ca. 40 Vol.-% LLTO ein Minimum der relativen Dichte aufweisen (Abbildung 4.32). In einem porösen Material existieren generell weniger Pfade, auf denen Ladungsträger transportiert werden können. Bei LLTO-Gehalten von über 40 Vol.-% nimmt die Porosität wieder ab – gleichzeitig findet ein starker Anstieg der ionischen Leitfähigkeit des LLTO-LTO-Gemischs statt.

Aus der Kombination der Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen wird ein Anodenmaterial abgeleitet, das sowohl elektronisch als auch ionisch leitfähig ist (Abbildung 4.34).

Die Leitfähigkeit des Materialgemischs bei niedrigen Frequenzen liegt deutlich unter der Leitfähigkeit des Graphits (ca. 0,4 S/cm bei 1 Hz in Abbildung 4.31). Dies ist nachvollziehbar, da der Graphit-Anteil in der LKL-Anode nur 23,5 Vol.-% beträgt. Es ist davon auszugehen, dass dieses Ergebnis im Wesentlichen die elektronische Leitfähigkeit darstellt, da ohne blockierende Elektroden gemessen wird.

Um die ionische Leitfähigkeit zu charakterisieren, werden Messungen mit elektronenblockierenden LLTO-Sperrschichten durchgeführt (Abbildung 4.35). Es ist zu erkennen, dass die gemessene ionische Leitfähigkeit unterhalb jener einer gesinterten Referenztablette liegt. Allerdings skaliert die Leitfähigkeit nicht mit dem LLTO-Anteil, was damit begründet werden kann, dass der Ionentransport im Materialgemisch deutlich erschwert ist. Reicht im Falle des Graphits die Kontaktbildung zwischen den einzelnen Graphit-Partikeln durch bloßes Verpressen des Materialgemisches aus, um ein leitfähiges Netzwerk herzustellen, muss das LLTO gesintert werden. Das Sintern eines Materialgemisches aus LTO, Graphit und LLTO kann also aus Perspektive des LLTOs wie ein Sinterprozess mit schlechter Grünkörperdichte betrachtet werden, bei dem nur wenige und dazu schwache Partikel-Partikel-Brücken ausgebildet werden. Zudem wird die Leitfähigkeit noch von der Grenzfläche zwischen der LKL-Anode und den verwendeten LLTO-Sperrelektroden negativ beeinflusst: Wie in Abbildung 4.36 zu sehen ist, gibt es zwar durchaus LLTO-LLTO-Kontakte zwischen Anode und Sperrelektrode, jedoch ist es andererseits offensichtlich, dass dies einen Engpass für den Ionentransport darstellt. Der Verlauf der Leitfähigkeit des LKLs (Abbildung 4.34) zeigt keine Plateaus wie der des an Luft gesinterten LLTOs. Dies kann durch den Einfluss der Sinteratmosphäre auf die Leitfähigkeit des in der LKL-Anode enthaltenen LLTO erklärt werden. Unter Argon gesintertes LLTO zeigt einen ähnlichen Verlauf, der naturgemäß über dem des LKL liegt.

Eine strukturelle Umwandlung des LLTO kann als Ursache für seine veränderte Leitfähigkeit nach dem Sintern unter Argon ausgeschlossen werden, da die Diffraktogramme von an Luft und an Argon gesintertem LLTO sehr ähnlich sind (Abbildung 4.8). Eine wahrscheinlichere Begründung ist eine Veränderung des Leitungsmechanismus im LLTO durch das Sintern in Argon-Atmosphäre. Unter Argon verdichtet LLTO unter Sauerstoffmangel, sodass es zur Bildung von Sauerstoffleerstellen kommen könnte, welche wiederum eine Elektronen-Leitung zur Folge haben können [127,128]. Somit läge eine Misch-Leitung vor, die die Summe aus

ionischer und elektronischer Leitung ist. Der Anteil der elektronischen Leitfähigkeit an der Gesamtleitfähigkeit ist jedoch als gering einzuschätzen. Dies wird aus der Tatsache geschlossen, dass bei niedrigen Frequenzen die Leitfähigkeit unabhängig von der Sinteratmosphäre ist. Wäre der Anteil der elektronischen Leitfähigkeit groß, so müsste in diesem Bereich eine hohe Leitfähigkeit – ähnlich derer in den LKL-Anoden ohne Sperrschicht – zu beobachten sein.

Nichtsdestotrotz ist eine elektronische Leitung im Elektrolyt nicht wünschenswert. Um dieses Hindernis zu überwinden müsste der Einfluss der Sinteratmosphäre genauer erforscht werden: Hierbei gälte es einen Kompromiss im Spannungsfeld zwischen Oxidation des Graphits und Schaffung von Sauerstoffleerstellen im LLTO zu finden. Eine weitere Möglichkeit ist die Schaffung einer elektronischen Leitfähigkeit im LTO durch Dotierung [129], welche den Einsatz von Graphit obsolet machen würde und somit an Luft gesintert werden könnte. Dies hätte den weiteren Vorteil, dass dann sowohl LLTO, als auch LTO mittels Folien gießen hergestellt und durch Co-Sintern verbunden werden könnte, wie es von Schiffmann et al. bereits demonstriert wurde [111,130].

6 Zusammenfassung

Momentan verwendete Lithium-Ionen-Batterien enthalten einen flüssigen Elektrolyt, der aufgrund seiner Toxizität und Brennbarkeit ein Risiko darstellt. Eine mögliche Alternative ist die Verwendung eines Festkörperelektrolyts. Für diesen Zweck ist $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.567}\text{TiO}_3$ geeignet, welches eine ionische Leitfähigkeit von ca. $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ aufweist und somit zu den am besten leitenden oxydischen Elektrolyten zählt [7,8,131]. Diese ist jedoch immer noch niedriger als die Leitfähigkeit der etablierten Flüssigelektrolyte. Für die Entwicklung einer konkurrenzfähigen Festkörperbatterie sind daher dünne Elektrolytschichten erstrebenswert, um die Energiedichte der Batterie zu erhöhen und die Ladezeit zu verkürzen. Dazu wird in der vorliegenden Arbeit der Foliengießprozess auf das Elektrolytmaterial Lithium-Lanthan-Titanat angepasst, sodass dünne und dichte Schichten herstellbar sind.

Dabei wird von der Synthese der keramischen Pulver bis zur Charakterisierung der gesinterten Proben der komplette Herstellungsprozess abgedeckt. Beginnend mit der Synthetisierung des LLTO über eine Festphasenreaktion wird für das Pulver eine geeignete Schlicker Rezeptur entwickelt. Als am besten geeignet wird ein Schlicker mit einem Füllgrad von $c_v = 20 \%$ auf Ethanol-Basis identifiziert, der sich aus den folgenden Bestandteilen zusammensetzt: LLTO-Pulver mit $d_{50} = 200 \text{ nm}$, 2 Masse-% Dispergator Zschimmer & Schwarz KM3014, 12,5 Masse-% Binder Kuraray Mowital B 45 H, 6,25 Masse-% Weichmacher BASF Palationol N. Zur Homogenisierung wird ein Kugeltopf-mühlenaggregat und eine duale asymmetrische Zentrifuge verwendet.

Die hergestellten Folien werden hinsichtlich Dicke, Dichte und Homogenität charakterisiert. Folien mit einer Porosität von unter 5 % sind ab einer Sintertemperatur von $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Haltezeit von 1 h

herstellbar. Bei 1100 °C und 1 h Haltezeit kann durch He-Pyknometrie eine vollständige Verdichtung nachgewiesen werden. An den massiven Referenzproben kann bei gleichen Sinterparametern eine Restporosität von weit unter 1 % gemessen werden. Es können dichte, defektfreie Folien mit einer Dicke von weniger als 30 µm hergestellt werden.

Die Einflüsse der verschiedenen Schlickerbestandteile auf die Viskosität des Schlickers werden systematisch untersucht. Es wird ein Modell entwickelt, das es ermöglicht, die am Schlicker gemessene Scherspannung aus der Schlickerzusammensetzung zu berechnen. Die Basis dafür bietet das Modell von Herschel und Bulkeley [10].

Besonderes Augenmerk liegt ferner auf der Prozesstechnik des Foliengießens, wobei auch der Trocknungsprozess des zu Folien gegossenen Schlickers evaluiert wird. Es wird festgestellt, dass beim Foliengießen von LLTO bestimmte Randbedingungen hinsichtlich Schlickerrezepitur und Prozessführung eingehalten werden müssen. Für die Gründe dieser Beschränkungen wird ein Modell diskutiert, das die getätigten Beobachtungen mit dem bei der Trocknung ablaufenden Materialtransport erklärt.

Ferner werden die elektrischen Eigenschaften der Folien untersucht und mit denen massiver Referenzproben verglichen. In den Folien wird ein verkürztes Plateau im Bereich der Korngrenzleitfähigkeit im Vergleich zu den massiven Referenzproben festgestellt. Hierfür wird ein Einfluss einer defektbehafteten Mikrostruktur sowie ein genereller Effekt der Probengeometrie auf Basis des Sprung-Relaxationsmodells von Funke [11] diskutiert.

Die Entwicklung einer Anode aus LLTO, LTO und Graphit zeigt, dass aus den drei Materialien ein Mischwerkstoff hergestellt werden kann, der sowohl elektronisch als auch ionisch leitfähig ist. Dies wird durch elektrochemische Impedanzspektroskopie mit Hilfe eines speziellen Messaufbaus nachgewiesen. Die Zusammensetzung des Materialgemisches wird durch entsprechende, isolierte

Voruntersuchungen hinsichtlich der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Bestandteile gezielt eingestellt.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Herstellung einer dünnen, dichten, defektfreien LLTO-Schicht durch Foliengießen möglich ist und dass diese zur Anwendung als Festkörperelektrolyt in einer Festkörperbatterie geeignet ist.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Korthauer, Hrsg., Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, SpringerVieweg, Berlin, Heidelberg, 2013. doi:10.1007/978-3-642-30653-2.
- [2] W. Bauer, J.R. Binder, M. Müller, M.J. Hoffmann, Material- und Elektrodenentwicklung für Lithium-Ionen-Batterien, Jahresmagazin Werkstofftechnik. (2018) 114–120.
- [3] Kraftfahrt-Bundesamt (KBA), Fahrzeugzulassungen (FZ) Neuzulassungen von Kraftfahrzeugen nach Umwelt-Merkmalen, Flensburg, 2018.
https://www.kba.de/SharedDocs/Publikationen/DE/Statistik/Fahrzeuge/FZ/2018/fz14_2018.pdf.pdf;jsessionid=A9A3990EBF6B095E115D2ED3E3F8E046.live21303?__blob=publicationFile&v=4 (19.09.2019).
- [4] C. Ma, M. Chi, Novel Solid Electrolytes for Li-Ion Batteries: A Perspective from Electron Microscopy Studies, *Front. Energy Res.* 4 (2016) 1–6. doi:10.3389/fenrg.2016.00023.
- [5] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M.O. Lai, L. Lu, Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 389 (2018) 198–213.
doi:10.1016/j.jpowsour.2018.04.022.
- [6] C.H. Chen, J. Du, Lithium ion diffusion mechanism in lithium lanthanum titanate solid-state electrolytes from atomistic simulations, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2014) 534–542.
doi:10.1111/jace.13307.
- [7] Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, *Solid State Commun.* 86 (1993) 689–693. doi:10.1016/0038-1098(93)90841-A.

- [8] Y. Harada, T. Ishigaki, H. Kawai, J. Kuwano, Lithium ion conductivity of polycrystalline perovskite $\text{La}_{0.672-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ with ordered and disordered arrangements of the A-site ions, *Solid State Ionics*. 108 (1998) 407–413. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00070-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00070-8).
- [9] Z. Wang, R. Pan, C. Ruan, K. Edström, M. Strømme, L. Nyholm, Redox-Active Separators for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Sci.* 5 (2018). doi:10.1002/advs.201700663.
- [10] W.H. Herschel, R. Bulkley, Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen, *Kolloid-Zeitschrift*. 39 (1926) 291–300. doi:10.1007/BF01432034.
- [11] K. Funke, Jump relaxation in solid electrolytes, *Prog. Solid State Chem.* 22 (1993) 111–195. doi:[https://doi.org/10.1016/0079-6786\(93\)90002-9](https://doi.org/10.1016/0079-6786(93)90002-9).
- [12] K. Brandt, Historical development of secondary lithium batteries, *Solid State Ionics*. 69 (1994) 173–183. doi:10.1016/0167-2738(94)90408-1.
- [13] J.B. Goodenough, K.S. Park, The Li-ion rechargeable battery: A perspective, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 1167–1176. doi:10.1021/ja3091438.
- [14] A. Jossen, W. Weydanz, Lithiumbatterien, in: *Mod. Akkumulatoren Richt. einsetzen*, Inge Reichardt Verlag, Untermeitingen, 2006: S. 101–151.
- [15] A. Kwade, J. Diekmann, *Recycling of Lithium-Ion Batteries: the LithoRec Way*, Springer International Publishing AG, Cham, Switzerland, 2018. doi:10.1007/978-3-319-70572-9.
- [16] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4417. doi:10.1021/cr030203g.
- [17] C. Daniel, J.O. Besenhard, *Handbook of battery materials*, 2. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2011. doi:<http://dx.doi.org/10.1002/9783527637188>.

- [18] J.M. Tarascon, D. Guyomard, New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon Li-ion cells, *Solid State Ionics*. 69 (1994) 293–305. doi:10.1016/0167-2738(94)90418-9.
- [19] E. Plichta, S. Slane, M. Uchiyama, M. Salomon, D. Chua, W.B. Ebner, H.W. Lin, An Improved Li/ Li_xCoO_2 Rechargeable Cell, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1865–1869. doi:10.1149/1.2097063.
- [20] Y. Iriyama, Z. Ogumi, Solid Electrode – Inorganic Solid Electrolyte Interface for Advanced All-Solid-State, *Handb. solid state Batter.* (2015) 337–364. doi:10.1142/9789814651905_0010.
- [21] Y. Ren, K. Chen, R. Chen, T. Liu, Y. Zhang, C.W. Nan, Oxide Electrolytes for Lithium Batteries, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 3603–3623. doi:10.1111/jace.13844.
- [22] J.C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.H. Chang, N. Pour, S.F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, Y. Shao-Horn, Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 140–162. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00563.
- [23] J.T. Kummer, Beta-Alumina Electrolytes, *Prog. Solid State Chem.* (1972) 141–175.
- [24] M. Yashima, M. Itoh, Y. Inaguma, Y. Morii, Crystal structure and diffusion path in the fast lithium-ion conductor $\text{La}_{0.62}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 3491–3495. doi:10.1021/ja0449224.
- [25] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.* 10 (2011) 682–686. doi:10.1038/nmat3066.
- [26] Y. Harada, Y. Hirakoso, H. Kawai, J. Kuwano, Order – disorder of the A-site ions and lithium ion conductivity in the perovskite solid solution $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ($x=0.11$), *Solid State Ionics*. 121 (1999) 245–251. doi:10.1016/S0167-2738(99)00043-0.
- [27] J.L. Fourquet, H. Duroy, M.P. Crosnier-Lopez, Structural and Microstructural Studies of the Series $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, *J. Solid State Chem.* 127 (1996) 283–294. doi:10.1006/jssc.1996.0385.

- [28] C. Ma, K. Chen, C. Liang, C.W. Nan, R. Ishikawa, K. More, M. Chi, Atomic-scale origin of the large grain-boundary resistance in perovskite Li-ion-conducting solid electrolytes, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1638–1642. doi:10.1039/c4ee00382a.
- [29] V. Thangadurai, A.K. Shukla, J. Gopalakrishnan, $\text{LiSr}_{1.65}\square_{0.35}\text{B}_{1.3}\text{B}'_{1.7}\text{O}_9$ (B = Ti, Zr; B' = Nb, Ta): New Lithium Ion Conductors Based on the Perovskite Structure, *Chem. Mater.* 11 (1999) 835–839. doi:10.1021/cm9810382.
- [30] J. Cho, J.P. Chang, A. Prieto, N. Dudney, Thin Film Lithium Electrolytes, in: N.J. Dudney (Hrsg.), *Handb. solid state Batter.*, World Scientific, New Jersey ; Hong Kong, 2015: S. 307–336. doi:10.1142/9789814651905_0009.
- [31] S. Stramare, V. Thangadurai, W. Weppner, Lithium Lanthanum Titanates: A Review, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3974–3990. doi:10.1021/cm0300516.
- [32] J. Brous, I. Fankuchen, E. Banks, Rare earth titanates with a perovskite structure, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 67–70. doi:10.1107/S0365110X53000156.
- [33] A.G. Belous, G.N. Novitskaya, S. V. Polyanetskaya, Y.I. Gornikov, Study of complex oxides with the composition $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, *Inorg. Mater.* 23 (1987) 412–415.
- [34] A.G. Belous, G.N. Novitskaya, S. V. Polyanetskaya, Y.I. Gornikov, Crystal-chemical and electric-physical characteristics of $\text{Ln}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$ complex oxides, *Zhurnal Neorg. Khimii.* 32 (1987) 283–286.
- [35] H. Kawai, J. Kuwano, Lithium Ion Conductivity of A-Site Deficient Perovskite Solid Solution $\text{La}_{(0.67-x)}\text{Li}_3\text{TiO}_3$, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 78–79.
- [36] H. Moriwake, X. Gao, A. Kuwabara, C.A.J. Fisher, T. Kimura, Y.H. Ikuhara, K. Kohama, T. Tojigamori, Y. Ikuhara, Domain boundaries and their influence on Li migration in solid-state electrolyte $(\text{La,Li})\text{TiO}_3$, *J. Power Sources.* 276 (2015) 203–207. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.11.139.

- [37] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: Present and future, *Mater. Today*. 18 (2015) 252–264. doi:10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [38] M. Wagemaker, D.R. Simon, E.M. Kelder, J. Schoonman, C. Ringpfeil, U. Haake, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, F.M. Mulder, A Kinetic Two-Phase and Equilibrium Solid Solution in Spinel $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, *Adv. Mater.* 18 (2006) 3169–3173. doi:10.1002/adma.200601636.
- [39] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4]$ for Rechargeable Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1431–1435. doi:10.1149/1.2048592.
- [40] A.S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices, *Nat. Mater.* 4 (2005) 366. doi:10.1038/nmat1368.
- [41] M. Krajewski, B. Hamankiewicz, M. Michalska, M. Andrzejczuk, L. Lipinska, A. Czerwinski, Electrochemical properties of lithium-titanium oxide, modified with Ag-Cu particles, as a negative electrode for lithium-ion batteries, *RSC Adv.* 7 (2017) 52151–52164. doi:10.1039/c7ra10608d.
- [42] C. Chen, R. Agrawal, C. Wang, High Performance $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Si}$ Composite Anodes for Li-Ion Batteries, *Nanomaterials*. 5 (2015) 1469–1480. doi:10.3390/nano5031469.
- [43] S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann, Cation Distribution in Ordered Spinels of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ System, *J. Solid State Chem.* 134 (1997) 170–181. doi:10.1006/jssc.1997.7572.
- [44] D.C. Johnston, Superconducting and normal state properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spinel compounds. I. Preparation, crystallography, superconducting properties, electrical resistivity, dielectric behavior, and magnetic susceptibility, *J. Low Temp. Phys.* 25 (1976) 145–175. doi:10.1007/BF00654827.
- [45] K.M. Colbow, J.R. Dahn, R.R. Haering, Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, *J. Power Sources*. 26 (1989) 397–402. doi:https://doi.org/10.1016/0378-7753(89)80152-1.

- [46] B. Li, C. Han, Y.B. He, C. Yang, H. Du, Q.H. Yang, F. Kang, Facile synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite with super rate performance, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9595–9602. doi:10.1039/c2ee22591c.
- [47] J. Wolfenstine, J.L. Allen, Electrical conductivity and charge compensation in Ta doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, *J. Power Sources.* 180 (2008) 582–585. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.02.019.
- [48] Y. Tang, L. Liu, H. Zhao, D. Jia, W. Liu, Porous $\text{CNT}@\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coaxial nanocables as ultra high power and long life anode materials for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 2089–2095. doi:10.1039/C5TA07964K.
- [49] T. Yuan, Z. Tan, C. Ma, J. Yang, Z.-F. Ma, S. Zheng, Challenges of Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for Lithium-Ion Battery Industrial Applications, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1601625. doi:10.1002/aenm.201601625.
- [50] J.C. Mikkelsen, Pseudobinary Phase Relations of $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, *J. Am. Ceram. Soc.* 4 (1980) 331–335.
- [51] M. Lundberg, S. Andersson, X-Ray Studies on Some Alkali Titanates, $\text{Li}_x\text{Ti}_{4-x/4}\text{O}_8$, Rb_xTiO_2 and Cs_xTiO_2 , *Acta Chem. Scand.* 18 (1964) 817.
- [52] R.K.B. Gover, Investigation of Ramsdellite Titanates as Possible New Negative Electrode Materials for Li Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4348. doi:10.1149/1.1392641.
- [53] I. Abrahams, P.G. Bruce, W.I.F. David, A.R. West, Refinement of the Lithium Distribution in $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Using High-Resolution Powder Neutron Diffraction, *J. Solid State Chem.* 78 (1989) 170–177. doi:10.1016/0022-4596(89)90141-2.
- [54] S. Garnier, C. Bohnke, O. Bohnke, J.L. Fourquet, Electrochemical intercalation of lithium into the ramsdellite-type structure of $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, *Solid State Ionics.* 83 (1996) 323–332. doi:10.1016/0167-2738(96)00002-1.

- [55] C. Villevieille, M. Van Thournout, J. Scoyer, C. Tessier, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, L. Monconduit, Carbon modified $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ramsdellite electrode for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 7080–7084.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.052>.
- [56] A. Roosen, Foliengießen: Verfahren zur Herstellung planarer und dreidimensionaler keramischer Strukturen, in: *Das Keramiker-jahrb. eine Publ. von Ceram. Forum Int., Bauverlag, Wiesbaden ; Berlin, 1998: S. 42–53.*
- [57] W. Schafbauer, F. Schulze-Küppers, S. Baumann, W.A. Meulenberg, N.H. Menzler, H.P. Buchkremer, D. Stöver, Tape Casting as a Multi Purpose Shaping Technology for Different Applications in Energy Issues, *Mater. Sci. Forum.* 706–709 (2012) 1035–1040.
doi:[10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.1035](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.1035).
- [58] J. Böhnlein-Mauß, W. Sigmund, G. Wegner, W.H. Meyer, F. Heßel, K. Seitz, A. Roosen, The function of polymers in the tape casting of alumina, *Adv. Mater.* 4 (1992) 73–81.
doi:[10.1002/adma.19920040203](https://doi.org/10.1002/adma.19920040203).
- [59] R.K. Nishihora, P.L. Rachadel, M.G.N. Quadri, D. Hotza, Manufacturing porous ceramic materials by tape casting - A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 988–1001.
doi:[10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.047](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.047).
- [60] D. Hotza, P. Greil, Review: Aqueous Tape Casting of Ceramic Powders, *Mater. Sci. Eng. a-Structural Mater. Prop. Microstruct. Process.* 202 (1995) 206–217. doi:[Doi 10.1016/0921-5093\(95\)09785-6](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09785-6).
- [61] H. Hellebrand, Tape Casting, in: R.J. Brook (Hrsg.), *Process. Ceram., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 1996: S. 190–265.*
- [62] H. Salmang, H. Scholze, R. Telle, Hrsg., *Keramik, 7. Auflage, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007.*
- [63] A. Heunisch, A. Dellert, A. Roosen, Effect of powder, binder and process parameters on anisotropic shrinkage in tape cast ceramic products, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 3397–3406.
doi:[10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.012](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.012).

- [64] R. Moreno, The Role of Slip Additives in Tape-Casting Technology: Part I-Solvents and Dispersants, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71 (1992) 1521–1531.
- [65] C. Goulart, D. de Souza, Critical analysis of aqueous tape casting, sintering, and characterization of planar Ytria-Stabilized Zirconia electrolytes for SOFC, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* (2017) 1–11. doi:10.1111/ijac.12638.
- [66] L. Wang, G. Tang, Z.K. Xu, Comparison of water-based and solvent-based tape casting for preparing multilayer ZnO varistors, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3742–3745. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02677.x.
- [67] R.E. Mistler, E.R. Twiname, *Tape Casting: Theory and Practice*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, USA, 2000.
- [68] N.H. Menzler, M. Zahid, H.P. Buchkremer, Foliengießen von Substraten für anodengestützte oxidkeramische Brennstoffzellen (SOFC), in: *Tech. Keramische Werkstoffe*, Deutscher Wirtschaftsdienst, Köln, 2004.
- [69] J.A. Lewis, Colloidal processing of ceramics and composites, *Adv. Appl. Ceram.* 111 (2012) 246–253. doi:10.1179/1743676111Y.0000000075.
- [70] R. Greenwood, L. Bergström, Electroacoustic and rheological properties of aqueous Ce-ZrO₂ (Ce-TZP) suspensions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997) 537–548. doi:10.1016/S0955-2219(96)00097-0.
- [71] R.E. Mistler, Tape casting: Past, present, potential, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 77 (1998) 82–86.
- [72] H. Friedrich, Wässriges Foliengießen von BaTiO₃ - Untersuchungen zur Entwicklung von Schlickerzusammensetzungen, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2004. urn:nbn:de:bvb:20-opus-10764.
- [73] F. Aldinger, H. Kalz, The Importance of Chemistry in the Development of High-Performance Ceramics, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 26 (2018) 371–381. doi:10.1002/anie.198703713.

- [74] R. Moreno, The Role of Slip Additives in Tape-Casting Technology: Part II-Binders and Plasticizers, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71 (1992) 1647–1657.
- [75] A. Roosen, Lamination keramischer Grünfolien: Grenzen und Möglichkeiten der verschiedenen Verfahren, in: J. Kriegesmann (Hrsg.), *Tech. Keramische Werkstoffe*, Dt. Wirtschaftsdienst, Köln, 2001.
- [76] N.G. Howatt, R.G. Breckenridge, J.M. Brownlow, Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors, *J. Am. Ceram. Soc.* 30 (1947) 237–242. doi:10.1111/j.1151-2916.1947.tb18889.x.
- [77] D.J. Shanefield, R.E. Mistler, Fine Grained Alumina Substrates: I, the Manufacturing Process, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 53 (1974) 416–420.
- [78] J.I. Steinberg, S.J. Horowitz, R.J. Bacher, Low Temperature Cofired Tape Dielectric Material Systems For Multilayer Interconnections, *Solid State Technol.* 29 (1986) 97–101.
- [79] S. Schwarzer, A. Roosen, Tape casting of piezo ceramic/polymer composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1007–1010. doi:https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00363-X.
- [80] M. Jabbari, R. Bulatova, A.I.Y. Tok, C.R.H. Bahl, E. Mitsoulis, J.H. Hattel, Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 212 (2016) 39–61. doi:10.1016/j.mseb.2016.07.011.
- [81] M. Svec, A. Roosen, M. Schmidt, H. Münstedt, T. Betz, F. Koppe, The influence of different blade geometries on the local flow behavior of ceramic slurries in the tape casting unit, *CFI-Ceramic Forum Int.* 79 (2002) E39–E43.
- [82] G. Besendörfer, A. Roosen, Particle shape and size effects on anisotropic shrinkage in tape-cast ceramic layers, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2514–2520. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02510.x.

- [83] P. Polfer, Z. Fu, T. Breinlinger, A. Roosen, T. Kraft, Influence of the Doctor Blade Shape on Tape Casting - Comparison Between Analytical, Numerical, and Experimental Results, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 3233–3240. doi:10.1111/jace.14343.
- [84] M. Schmidt, H. Mu, M. Svec, A. Roosen, T. Betz, F. Koppe, Local Flow Behavior of Ceramic Slurries in Tape Casting, as Investigated by Laser – Doppler Velocimetry, *J. Am. Ceram. Soc.* 20 (2002) 314–320. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00090.x.
- [85] A. Wonisch, P. Polfer, T. Kraft, A. Dellert, A. Heunisch, A. Roosen, A comprehensive simulation scheme for tape casting: From flow behavior to anisotropy development, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 2053–2060. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.04358.x.
- [86] T. Mezger, *Das Rheologie-Handbuch: für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 3. Auflage, Vincentz Network, Hannover, 2010.
- [87] Z. Fu, A. Roosen, Shrinkage of tape cast products during binder burnout, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 20–29. doi:10.1111/jace.13270.
- [88] S.L. Levine, A quantitative determination of binder and lubricant in ceramic materials by TGA, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 48 (1969) 230–231.
- [89] M.J. Cima, J.A. Lewis, A.D. Devoe, Binder Distribution in Ceramic Greenware During Thermolysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1192–1199. doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb09707.x.
- [90] J.A. Lewis, Binder Removal From Ceramics, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 27 (1997) 147–73. doi:10.1146/annurev.matsci.27.1.147.
- [91] D. -S Tsai, Pressure buildup and internal stresses during binder burnout: Numerical analysis, *AIChE J.* 37 (1991) 547–554. doi:10.1002/aic.690370408.
- [92] S. Strijbos, Burning-out of a carbonaceous residue from a porous body, *Chem. Eng. Sci.* 28 (1973) 205–213. doi:https://doi.org/10.1016/0009-2509(73)85101-2.

- [93] H. Yan, W.R. Cannon, D.J. Shanefield, Evolution of Carbon during Burnout and Sintering of Tape-Cast Aluminum Nitride, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 166–172. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb03702.x.
- [94] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications, Third edit, Wiley, Hoboken, NJ, 2018. doi:10.1002/chem.201000501.
- [95] K. Funke, Impedanzspektroskopie, Praktikumsskript, Institut für Physikalische Chemie Münster, 2002. https://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physikalische_chemie/app_impedanz.pdf (19.09.2019).
- [96] Gamry Instruments Inc., Application Note: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Anwenderhinweise, Warminster, PA, USA, 2010. <https://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Basics-of-EIS.pdf> (19.09.2019).
- [97] M.E. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical impedance spectroscopy, in: 2., Wiley, Hoboken, New Jersey, 2017. doi:10.1002/9781119363682.
- [98] M. Leitl, Strukturchemische und impedanzspektroskopische Untersuchungen an silberionenleitenden Substanzen, Münzmetallthiophosphaten und Kupferargyroditen, Dissertation, Universität Regensburg, 2007. urn:nbn:de:bvb:355-opus-8654.
- [99] K. Funke, Mechanisms of Ionic Conduction in Solid Electrolytes, in: *Diffus. Mater. DIMAT 1996*, Trans Tech Publications, 1997: S. 1243–1258. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.143-147.1243.
- [100] K.G. Schell, F. Lemke, E.C. Bucharsky, A. Hintennach, M.J. Hoffmann, Microstructure and mechanical properties of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.567}\text{TiO}_3$, *J. Mater. Sci.* 659 (2016) 279–287. doi:10.1016/j.matlet.2008.11.044.
- [101] A.R. Gonzalez-Elipe, J.P. Espinos, A. Fernandez, G. Munuera, XPS study of the surface carbonation/hydroxylation state of metal oxides, *Appl. Surf. Sci.* 45 (1990) 103–108. doi:10.1016/0169-4332(90)90060-D.

- [102] Y. Zhao, Design of higher-k and more stable rare earth oxides as gate dielectrics for advanced CMOS devices, *Materials* (Basel). 5 (2012) 1413–1438. doi:10.3390/ma5081413.
- [103] Persönliche Kommunikation: Zschimmer & Schwarz Chemische Fabriken GmbH, Sicherheitsdatenblatt KM3014, Lahnstein/Rhein, 2016.
- [104] Persönliche Kommunikation: Zschimmer & Schwarz Chemische Fabriken GmbH, Produktinformation KM3014, Lahnstein/Rhein, 2017.
- [105] Kuraray Europe GmbH, Mowital: Technical Data Sheet, Hattersheim, 2016.
https://www.kuraray.eu/fileadmin/Downloads/pyvb/160812_TD_S_Mowital_B_EN.pdf (25.09.2019).
- [106] Deutsches Institut für Normung, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption - BET-Verfahren (ISO 9277:2010), (2014) 1–19.
- [107] Europäisches Komitee für Normung, Monolithische Keramik Allgemeine und strukturelle Eigenschaften (EN 623-2:1993), (1993).
- [108] G. Gottstein, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik : Physikalische Grundlagen*, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2014. doi:10.1007/978-3-642-36603-1 ISBN.
- [109] J.P. Schmidt, *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2013. doi:10.5445/KSP/1000036622.
- [110] J. V. Rushworth, N.A. Hirst, J.A. Goode, D.J. Pike, A. Ahmed, P.A. Millner, *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2017. doi:10.1115/1.860243_ch3.
- [111] N. Schiffmann, F. Schröckert, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M.J. Hoffmann, *Development and characterization of half-cells based on thin solid state ionic conductors for Li-ion batteries*, *Solid State Ionics*. 333 (2019) 66–71. doi:10.1016/j.ssi.2019.01.020.

- [112] F. Schröckert, N. Schiffmann, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M.J. Hoffmann, Tape casted thin films of solid electrolyte Lithium-Lanthanum-Titanate, *Solid State Ionics*. 328 (2018) 25–29. doi:10.1016/j.ssi.2018.10.028.
- [113] E. Streicher, T. Chartier, P. Boch, Study of cracking and microstructural evolution during drying of tape-cast aluminium nitride sheets, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 1659–1665. doi:10.1007/BF00544679.
- [114] Kuraray Europe GmbH, Mowital, Produktbroschüre, Hattersheim am Main, 2016. https://www.kuraray.eu/fileadmin/Downloads/k_2016/Mowital/mowital_broschuere_8_seiten_05102016_WEB.pdf (25.09.2019).
- [115] S. Mueller, E.W. Llewellyn, H.M. Mader, The rheology of suspensions of solid particles, *Proc. R. Soc. A-Mathematical Phys. Eng. Sci.* 466 (2010) 1201–1228. doi:10.1098/rspa.2009.0445.
- [116] R. Bulatova, M. Jabbari, A. Kaiser, M. Della Negra, K.B. Andersen, J. Gorauskis, C.R.H. Bahl, Thickness control and interface quality as functions of slurry formulation and casting speed in side-by-side tape casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 4285–4295. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.07.013.
- [117] C. Voigt, C.G. Aneziris, J. Hubálková, Rheological characterization of slurries for the preparation of alumina foams via replica technique, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1460–1463. doi:10.1111/jace.13522.
- [118] C.J. Martinez, J.A. Lewis, Rheological, Structural, and Stress Evolution of Aqueous Al₂O₃: Latex Tape-Cast Layers, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 2409–2416.
- [119] J.A. Lewis, K.A. Blackman, A.L. Ogden, J.A. Payne, L.F. Francis, Rheological Property and Stress Development during Drying of Tape-Cast Ceramic Layers, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 3225–3234. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08099.x.
- [120] C. Bauer, M. Cima, A. Dellert, A. Roosen, Stress development during drying of aqueous zirconia based tape casting slurries measured by transparent substrate deflection method, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1178–1185. doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03000.x.

- [121] M. Jabbari, J. Hattel, Modeling coupled heat and mass transfer during drying in tape casting with a simple ceramics–water system, *Dry. Technol.* 34 (2016) 244–253. doi:10.1080/07373937.2015.1045602.
- [122] G.W. Scherer, Theory of Drying, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 3–14. doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb05082.x.
- [123] A. Mohanram, S.H. Lee, G.L. Messing, D.J. Green, A novel use of constrained sintering to determine the viscous Poisson's ratio of densifying materials, *Acta Mater.* 53 (2005) 2413–2418. doi:10.1016/j.actamat.2005.02.003.
- [124] D.J. Green, O. Guillon, J. Rödel, Constrained sintering: A delicate balance of scales, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1451–1466. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.012.
- [125] F. Lemke, K.G. Schell, E.C. Bucharsky, M.J. Hoffmann, A. Hintennach, Conference-Poster: Of microstructure and properties in $\text{Li}_0.33\text{La}_0.567\text{TiO}_3$, in: *Gordon Res. Conf. Solid State Stud. Ceram.*, 2016.
- [126] E.C. Bucharsky, K.G. Schell, A. Hintennach, M.J. Hoffmann, Preparation and characterization of sol-gel derived high lithium ion conductive NZP-type ceramics $\text{Li}_1 + x\text{Al}_x\text{Ti}_2 - \text{X}(\text{PO}_4)_3$, *Solid State Ionics.* 274 (2015) 77–82. doi:10.1016/j.ssi.2015.03.009.
- [127] X. Guo, Y.Q. Sun, K. Cui, Darkening of zirconia: A problem arising from oxygen sensors in practice, *Sensors Actuators, B Chem.* 31 (1996) 139–145. doi:10.1016/0925-4005(96)80058-X.
- [128] J. Öijerholm, Ionic Transport in Metal Oxides Studied in situ by Impedance Spectroscopy and Cyclic Voltammetry Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology Stockholm, 2007.
- [129] X. Sun, P. V. Radovanovic, B. Cui, Advances in spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries, *New J. Chem.* 39 (2015) 38–63. doi:10.1039/c4nj01390e.
- [130] N. Schiffmann, Masterarbeit: „Entwicklung und Charakterisierung von Halbzellen basierend auf dünnen Festkörperionenleitern für Lithium-Ionen-Batterien“, Institut für Angewandte Materialien - Keramische Werkstoffe und Technologien, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.

- [131] Y. Meesala, A. Jena, H. Chang, R.S. Liu, Recent Advancements in Li-Ion Conductors for All-Solid-State Li-Ion Batteries, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 2734–2751. doi:10.1021/acsenergylett.7b00849.

Betreute studentische Arbeiten

[130] N. Schiffmann, Masterarbeit, 2017;

Titel:

„Entwicklung und Charakterisierung von Halbzellen basierend auf dünnen Festkörperionenleitern für Lithium-Ionen-Batterien“;

Betreuer:

Prof. Dr. M.J. Hoffmann,

Co-Betreuer:

Dr.rer.nat E. C. Bucharsky, Dr.-Ing. K. G. Schell, F. Schröckert

Publikationen

Folgende Publikationen sind im Verlauf der Promotion entstanden:

- [112] F. Schröckert, N. Schiffmann, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M.J. Hoffmann,
Tape casted thin films of solid electrolyte Lithium-Lanthanum-Titanate,
Solid State Ionics. 328 (2018) 25–29.
doi:10.1016/j.ssi.2018.10.028.
- [111] N. Schiffmann, F. Schröckert, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M.J. Hoffmann,
Development and characterization of half-cells based on thin solid state ionic conductors for Li-ion batteries,
Solid State Ionics. 333 (2019) 66–71.
doi:10.1016/j.ssi.2019.01.020.

Weitere Publikationen:

N. Mantzel, F. Schröckert, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M.J. Hoffmann, M. Scheffler,
Reduction of the Sintering Temperature for the Manufacturing of Carbon-Rich Dense SiOC Bulk Ceramics,
Adv. Eng. Mater. 20 (2018) 1800369.
doi:10.1002/adem.201800369.

D. Linsler, F. Schröckert, M. Scherge,
Influence of subsurface plastic deformation on the running-in behavior of a hypoeutectic AlSi alloy,
Tribol. Int. 100 (2016) 224–230.
doi:10.1016/j.triboint.2016.01.033.