

Synthese und Charakterisierung von  
Lithium-ionenleitenden Materialien mit granatartiger  
Struktur im System  $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Nina Batz

aus Gelsenkirchen

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

11.03.2016

**Vorsitzender der Prüfungskommission:**

**Prof. Dr.-Ing. Babette Tonn**

**Hauptberichterstatter:**

**Prof. Dr.-Ing. Joachim Deubener**

**Mitberichterstatter:**

**Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann**

---

## Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Nichtmetallische Werkstoffe an der Technischen Universität Clausthal und der Schott AG in Mainz durchgeführt. Für die Hilfe während der Erstellung der vorliegenden Arbeit möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken:

Prof. Dr. Joachim Deubener für die wissenschaftliche Betreuung, vielen Anregungen und das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann für die Begutachtung und Zweitbetreuung meiner Arbeit.

Dr. Jörg Schuhmacher für die gute und intensive Betreuung. Danke für viele hilfreiche und wertvolle Anregungen sowie für die uneingeschränkte Hilfsbereitschaft, die aufgebrauchte Geduld und die vielen aufbauenden Worte.

Dr. Matthias Bockmeyer für die fachliche Unterstützung und die konstruktiven Anregungen, die entscheidend zur Entwicklung der Arbeit beitrugen.

Dr. Bernd Rüdinger für die fachliche und unermüdliche Unterstützung in allen mineralogischen Belangen. Außerdem für viele anregende Gespräche, sowohl fachlich als auch darüber hinaus.

Dr. Wolfgang Schmidbauer und dem gesamtem ICon-Team für viele Anregungen, Diskussionen und Hilfestellungen.

Sonja Lauer und Uwe Martens für die Durchführung der zahlreichen XRD-Messungen, dem geduldigen Programmieren der Öfen sowie für die fortdauernde Hilfsbereitschaft und die vielen netten Gespräche.

Andrea Baltès für die stets zeitnahe Durchführung der TG/DTAs, Bernd Valentin für

---

die REM-Aufnahmen und der Abteilung TSA für die chemischen Analysen.

Adelheid Lür für die Durchführung der He-Pyknometrie-Messungen.

Des Weiteren möchte ich allen Mitarbeitern der ehemaligen Abteilung RTM-5 sowie Dr. Eveline Rudigier-Voigt meinen Dank aussprechen, die mir alle in jeglicher Hinsicht weiterhalfen und mich moralisch unterstützten.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Glasgruppe am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe für die tolle Integration in die Arbeitsgruppe, die stets freundliche Aufnahme bei Besuchen sowie die tatkräftige Unterstützung.

Außerdem danke ich Annelie Gabriel, Jochen Herrmann, Miriam Kunze und Stephanie Mangold für viele wertvolle Anregungen, aufmunternde Worte und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Von ganzem Herzen danke ich aber meinem Mann Jochen, meinen Freunden und meiner Familie für die moralische Unterstützung, stets optimistischen Worte und die aufgebrachte Geduld.

---

## Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer neuen Sol-Gel-basierten Synthesemethode zur Herstellung von Lithium-ionenleitenden Materialien mit granatartiger Struktur im System  $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . Weiterhin sollen die gesamten stoffchemischen Veränderungen aufgeschlüsselt werden. Zur detaillierten Untersuchung der Änderungen werden alle entstandenen Zwischenprodukte - vom Sol über das amorphe Vorstufenpulver bis hin zum kristallinen Material, dem Lithium-Lanthan-Zirkonoxid (LLZO) - durch geeignete Untersuchungsmethoden charakterisiert.

Die neu entwickelte Synthese weist dabei einen einfachen und reproduzierbaren Herstellungsprozess auf, der sich ebenfalls zur Herstellung im industriellen Maßstab eignet, da während des Herstellungsprozesses keine giftigen oder gefährlichen Zersetzungsprodukte entstehen. Speziell wurde auf den Einsatz von Nitraten verzichtet, um die Bildung von  $\text{NO}_x$ -Zersetzungsprodukten zu vermeiden. Die entwickelte Syntheseroute basiert auf Acetaten und Alkoxiden als Prekursoren.

Insbesondere stand die Untersuchung der Phasenbildungsmechanismen in Abhängigkeit der Temperatur im Vordergrund. Dazu wurden neben Röntgenbeugungs-Experimenten ebenfalls infrarotspektroskopische- und Skelettdichtemessungen durchgeführt. Die generierten Ergebnisse ermöglichen, die vollständige Kristallisationssequenz für das aus der neu entwickelten Syntheseroute entstandene Material aufzuschlüsseln. Es konnte festgestellt werden, dass die Kristallisation des LLZO nicht direkt stattfindet, sondern dieser erst durch die thermische Zersetzung bestimmter Vorphasen entsteht, welche durch die eingesetzten Prekursoren bedingt sind. Daher werden vergleichend zu der neu entwickelten Syntheseroute mit organobasierten Ätherbindungen ebenfalls Synthesen durchgeführt, bei denen Nitrate und Chloride als Prekursoren eingesetzt werden. Dabei stellte sich heraus, dass der ausschlaggebende Faktor zur Bildung des gewünschten LLZO die Temperaturstabilität der Prekursoren bzw. die der gebildeten Zwischenprodukte ist.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>IX</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XII</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Hintergrund . . . . .	1
1.2. Motivation . . . . .	18
<b>2. Experimenteller Teil</b>	<b>20</b>
2.1. Verwendete Materialien . . . . .	20
2.2. Nasschemische Herstellung von kubischen LLZO . . . . .	20
2.2.1. Sol-Herstellung über die Acetatroute . . . . .	20
2.2.2. Sol-Herstellung über die Nitrat- und Chloridroute . . . . .	23
2.3. Trocknung . . . . .	24
2.4. Calcinierung . . . . .	24
2.5. Charakterisierungsmethoden und Messverfahren . . . . .	25
2.5.1. Chemische Analysen . . . . .	25
2.5.2. Helium-Pyknometrie . . . . .	26
2.5.3. Infrarot-Spektroskopie . . . . .	26
2.5.4. Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	26
2.5.5. Röntgendiffraktometrie . . . . .	27

2.5.6. Thermoanalyse . . . . .	28
<b>3. Ergebnisse</b>	<b>30</b>
3.1. Synthese und Charakterisierung von molekulardispersen LLZO-Solen . . .	30
3.2. Thermische Zersetzung und Verdichtung der LLZO-Vorstufenpulver . . .	38
3.3. Phasenbildungsmechanismen im System $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . . . . .	48
3.3.1. Acetat-Route . . . . .	48
3.3.2. Nitrat-Route . . . . .	69
3.3.3. Chlorid-Route . . . . .	78
<b>4. Diskussion</b>	<b>89</b>
4.1. Stabilität und Vernetzung von molekulardispersen LLZO-Solen . . . . .	89
4.1.1. Einfluss der Additive auf Stabilität und Lösungsverhalten der Pre- kursoren . . . . .	90
4.1.2. Einfluss der eingesetzten Lösungsvermittler auf die Eigenschaften des Gesamtsols . . . . .	92
4.2. Zersetzung und Verdichtung . . . . .	96
4.3. Phasenbildungsmechanismen im System $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . . . . .	100
4.3.1. Acetat-Route . . . . .	100
4.3.2. Nitrat-Route . . . . .	107
4.3.3. Chlorid-Route . . . . .	112
4.3.4. Einfluss der Prekursoren auf die Kristallisationssequenz . . . . .	115
<b>5. Schlussbetrachtung</b>	<b>120</b>
<b>A. Literaturverzeichnis</b>	<b>124</b>
<b>B. Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>133</b>
<b>C. Lebenslauf</b>	<b>135</b>

**D. Eidesstattliche Erklärung**

**137**



# Abbildungsverzeichnis

1.1. Aufbau einer Li-MnO <sub>2</sub> -Knopfzelle . . . . .	2
1.2. Schematische Abbildung einer Lithium-Ionen-Batterie . . . . .	3
1.3. Lade- und Entladediagramm von Lithium-Luft-Batterien . . . . .	4
1.4. Darstellung unterschiedlicher Architekturen von Li-Luft-Batterien . . . . .	5
1.5. Leitungsmechanismen im Festkörper . . . . .	7
1.6. Kristallstruktur von LLZO . . . . .	12
2.1. Schematische Darstellung des Herstellungsverfahrens . . . . .	21
2.2. Heizrampe für Abstopppversuche . . . . .	25
3.1. Schematische Darstellung der Synthese . . . . .	32
3.2. TG-Daten von komplexiertem La(OAc) <sub>3</sub> mit unterschiedlichen Lösungs- vermittlern . . . . .	35
3.3. DLS-Messungen der unterschiedlichen Sole . . . . .	36
3.4. Karl-Fischer-Titration der unterschiedlichen Sole . . . . .	37
3.5. Massenverlust der Vorstufenpulver mit MAH als Lösungsvermittler . . . . .	39
3.6. TG/DTA-Daten von LLZO-Vorstufenpulver unter Verwendung von MAH als Lösungsvermittler . . . . .	40
3.7. TGA-Daten der eingesetzten Prekursoren . . . . .	41
3.8. TGA-Daten der Vorstufenpulver mit unterschiedlichen Lösungsvermittlern	43
3.9. IR-Spektren der Vorstufenpulver mit MAH als Lösungsvermittler . . . . .	44

3.10. Kohlenstoffgehalt der Vorstufenpulver mit unterschiedlichen Lösungsvermittlern . . . . .	45
3.11. Skelettdichte der Vorstufenpulver mit unterschiedlichen Lösungsvermittlern	46
3.12. XRD-Diagramme Ac-Route 500 °C/1 Std. . . . .	47
3.13. HT-XRD Ac-Route im Bereich 600 - 1000 °C . . . . .	50
3.14. HT-XRD Ac-Route mit Haltezeit bei 1000 °C . . . . .	52
3.15. HT-XRD Ac-Route bei 1000 °C mit unterschiedlichen Haltezeiten . . . . .	52
3.16. Abstopppversuche Ac-Route im Bereich zwischen 600 - 1000 °C . . . . .	53
3.17. Kristallitgrößenbestimmung von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . . . . .	55
3.18. Röntgenbeugungsdaten der Abstopppversuche aus der Ac-Route bei 1000 °C mit unterschiedlichen Haltezeiten . . . . .	56
3.19. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung basierend auf den Daten der Abstopppversuche des Acetat-Sols bei 1000 °C . . . . .	57
3.20. Kristallitgrößenbestimmung LLZO und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . . . . .	58
3.21. Skelettdichte der nach HT-XRD Rampe calcinierten Proben aus der Acetat-Route . . . . .	59
3.22. IR-Spektren Acetat-Route . . . . .	61
3.23. Röntgendiffraktogramm nach Standard-Prozessierung . . . . .	63
3.24. REM-Aufnahmen des kubischen LLZO's . . . . .	64
3.25. Schematische Darstellung der Teilchenorientierung . . . . .	65
3.26. Röntgendiffraktogramm der Pulversynthese . . . . .	67
3.27. REM-Aufnahmen der nach der Pulversynthese hergestellten Probe . . . . .	67
3.28. Thermoanalytische Daten der $\text{NO}_3$ -haltigen-Vorstufenpulver . . . . .	70
3.29. HT-XRD Nitrat-Route im Bereich zwischen 30 und 400 °C . . . . .	71
3.30. HT-XRD Nitrat-Route im Bereich zwischen 500 und 1000 °C . . . . .	72
3.31. HT-XRD Nitrat-Route bei 1000 °C mit unterschiedlichen Haltezeiten . . . . .	73

3.32. Röntgenbeugungsdaten der Abstopppversuche der nitrathaltigen Vorstufenpulver . . . . .	75
3.33. Skelettdichte NO <sub>3</sub> -Route . . . . .	76
3.34. IR-Spektren NO <sub>3</sub> -Route . . . . .	77
3.35. XRD-Daten LaCl <sub>3</sub> ·7 H <sub>2</sub> O . . . . .	79
3.36. TGA von LaCl <sub>3</sub> · 7 H <sub>2</sub> O . . . . .	79
3.37. Thermoanalytische Daten der Cl-haltigen-Vorstufenpulver . . . . .	80
3.38. HT-XRD Cl-Route im Bereich 30 - 1000 °C . . . . .	82
3.39. HT-XRD Cl-Route bei 1000 °C mit unterschiedlichen Haltezeiten . . . . .	84
3.40. Rietveld-Verfeinerungen der Cl-haltigen-Vorstufenpulver . . . . .	84
3.41. Skelettdichte Cl-Route . . . . .	86
3.42. IR-Spektren Cl-Route . . . . .	87
3.43. IR-Spektren chloridische Prekursoren . . . . .	87
4.1. Reaktionsschema von Zr(OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub> mit AcAcH . . . . .	90
4.2. Chemische Strukturformeln der verwendeten Alkoxyessigsäuren . . . . .	91
4.3. IR-Spektren der Prekursoren . . . . .	94
4.4. Relative Dichte der unterschiedlichen Vorstufenpulver . . . . .	98
4.5. Schematische Zusammenfassung des Zersetzungs-und Verdichtungsverhalten . . . . .	99
4.6. Phasenanteile von Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	102
4.7. Schematische Darstellung der Phasenbildungsmechanismen - Acetat-Route	102
4.8. Vergleich des LLZO-Gehaltes von HT-XRD und Abstopppversuchen . . . . .	105
4.9. Vergleich t- und c-LLZO . . . . .	110
4.10. Schematische Darstellung der Phasenbildungsmechanismen - Chlorid-Route	112
4.11. Vergleich XRD-Daten unterschiedlich thermisch vorbehandelter Vorstufenpulver - Acetat-Route . . . . .	117

# Tabellenverzeichnis

1.1. Tabellarische Auflistung der Kapazitäten einiger Aktivmaterialien . . . . .	1
1.2. Übersicht der am häufigsten untersuchten Festkörperionenleiter und deren Eigenschaften . . . . .	9
1.3. Li-Gehalte und die daraus resultierende LLZO-Modifikation . . . . .	13
1.4. Übersicht der in der Literatur veröffentlichten Syntheseverfahren für Al- dotierten LLZO . . . . .	16
2.1. Verwendete Chemikalien . . . . .	21
2.2. Standardrezeptur Acetat-Route . . . . .	22
2.3. Standardrezeptur Nitrat-Route . . . . .	23
2.4. Standardrezeptur Chlorid-Route . . . . .	24
2.5. Geräteeinstellungen LEO 1530 . . . . .	27
2.6. Geräteeinstellungen MPD Pro . . . . .	27
2.7. Geräteeinstellungen STA 409 Luxx . . . . .	29
3.1. Komplexierung von $Zr(O^iPr)_4$ mit variierten Gehalten an AcAcH . . . . .	33
3.2. Lösungsversuche von $La(OAc)_3$ mit variierten Gehalten an Komplexbildnern	34
3.3. Auswertung der gemessenen IR-Spektren der Proben mit MAH . . . . .	45
3.4. Ergebnisse der Rietveldverfeinerung im Temperaturbereich von 600 - 1000 °C. Angaben in Gew.-%. . . . .	51

3.5. Ergebnisse der Rietveldverfeinerung im Temperaturbereich von 600 - 1000 °C . . . . .	54
3.6. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung bei 1000 °C und unterschiedlicher Haltezeit. Angaben in Gew-%. . . . .	57
3.7. Vergleich der gemessenen Skelettdichte und der basierend auf den XRD-Daten errechneten Materialdichte . . . . .	60
3.8. Ergebnisse der Elementanalyse . . . . .	63
3.9. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der nach der Pulversynthese hergestellten Probe . . . . .	66
3.10. Unidentifizierte Reflexe der Röntgendiffraktogramme (Daten bei 800 °C) .	73
4.1. Vergleich der theoretischen und realen Wassergehalte . . . . .	93
4.2. Zusammenfassung der Zersetzungsstufen für LLZO-Vorstufenpulver . . . .	96
4.3. Rietveldanalyse der unterschiedlich prozessierten Pulver . . . . .	118
4.4. Al- und Li-Gehaltsbestimmung der unterschiedlich prozessierten Pulver .	119

# 1. Einleitung

## 1.1. Hintergrund

Elementares Lithium ist die Schlüsselsubstanz für leistungsfähige Batteriesysteme. Lithium-Batterien zeichnen sich im Vergleich zu anderen bekannten Batteriesystemen durch eine weitaus höhere spezifische Energie und Energiedichte aus (s. Tabelle 1.1). In seiner Eigenschaft als leichtestes Metall (Atommasse  $M = 6,941 \text{ g/mol}$ ; Dichte  $0,53 \text{ g/cm}$ ) und als Element ( $-3,04 \text{ V}$ ) am unterem Ende der elektrochemischen Spannungsreihe können hohe theoretische Kapazitäten von  $3860 \text{ Ah/kg}$  realisiert werden<sup>[1]</sup>. Durch Kombination mit verschiedensten Kathodenmaterialien können mit Lithium als Anodenmaterial sehr hohe Zellspannungen erzielt werden.

Tabelle 1.1.: Tabellarische Auflistung der Kapazitäten einiger Aktivmaterialien. <sup>a</sup> Daten beziehen sich auf das geladene Aktivmaterial. <sup>b</sup>  $F = \text{Faradaykonstante} \equiv 96485 \text{ As mol}^{-1}$  ( $\text{As} = \text{Amperesekunde}$ ). <sup>c</sup> im Gleichgewicht, unter Standardbedingungen, gegen die Normal- Wasserstoff-Elektrode. <sup>d</sup> Metallhydrid. [Daten aus *Müller & Winter 2005*<sup>[1]</sup>]

Aktivmaterial	Gewicht g/mol	Ladungs - äquivalent	Äquivalent - masse g/mol $F^{-1}$ <sup>b</sup>	Spezifische Ladung Ah/kg	Elektroden - potential V <sup>c</sup>	Batterie (Beispiel)
Pb	207,2 <sup>a</sup>	2	103,6	259	-0,13	Pb-PbO <sub>2</sub>
Cd	112,42 <sup>a</sup>	2	56,21	477	-0,40	Ni-Cd
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub> (MH <sup>d</sup> )	438,40 <sup>a</sup>	6	73,07	366,7	+/- 0,00	Ni-MH
Li	6,94 <sup>a</sup>	1	6,94	3862	-3,05	Li-MnO <sub>2</sub>
Na	22,94 <sup>a</sup>	1	22,99	1168	-2,71	Na-NiCl <sub>2</sub>
Zn	65,38 <sup>a</sup>	2	32,69	820	-0,76	Zn-MnO <sub>2</sub>

Je nach System können Lithiumbatterien sowohl Primär- als auch Sekundärzellen sein. Unter Primärzellen versteht man solche Batterien, die nur einmal entladen werden können und nicht wiederaufladbar sind. Einsatz finden diese Batterien bspw. in Herzschrittmachern, Uhren, Kameras und Taschenrechnern, aber auch in der Raumfahrt<sup>[1]</sup>. Als Anode wird meist metallisches Lithium, oft eingebettet in leitendem Graphit, verwendet. Da Lithium ein sehr starkes Reduktionsmittel ist, ergeben sich vielfältige Möglichkeiten für die Kathodenmaterialien. So können organische und anorganische Materialien eingesetzt werden, wie z.B. Schwefeldioxid, Thionylchlorid, Eisensulfid, Kupfersulfid, Mangandioxid oder Silberchlorid<sup>[1]</sup>. Dabei ist die Li-MnO<sub>2</sub>-Knopfzelle am weitesten verbreitet. Der schematische Aufbau dieser Knopfzelle ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

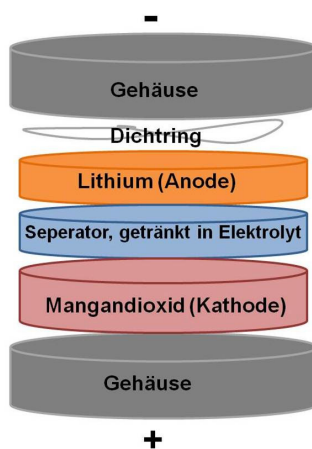


Abbildung 1.1.: Aufbau einer Li-MnO<sub>2</sub>-Knopfzelle mit Lithiummetall als Anode und MnO<sub>2</sub> als Kathodenmaterial [verändert nach *Lin et al. 2014* <sup>[2]</sup>]

Neben den Primärbatterien spielen heute, in Zeiten von portablen elektronischen Geräten wie Laptops, Mobilfunktelefonen, digitalen Kameras, Tablet PCs, etc., aber auch in Zeiten der Energiewende Sekundärbatterien, also wiederaufladbare Zellen/Systeme - Akkumulatoren -, eine große Rolle. Die dafür am meisten eingesetzten Batteriesysteme sind Lithium-Ionen-Batterien. Sie überzeugen vor allem durch ihre viel höheren Energiedichten (2-3 x höhere Speicherkapazität als konventionelle wiederaufladbare Batterien)<sup>[3]</sup>. Das Funktionsprinzip einer solchen Zelle ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

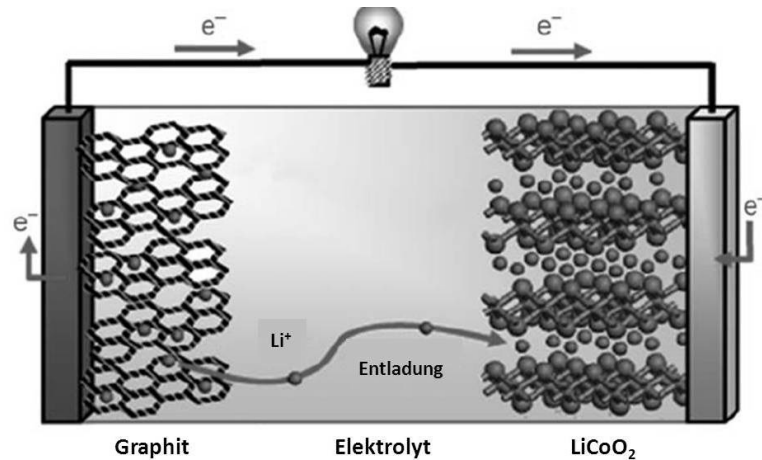


Abbildung 1.2.: Schematische Abbildung einer Lithium-Ionen-Batterie mit negativer Elektrode aus Graphit, positiver Elektrode aus  $\text{LiCoO}_2$  und einem nicht-wässrigen, flüssigen Elektrolyten [verändert nach *Bruce et al.*<sup>[3]</sup>]

Die Zelle besteht dabei aus einer Graphit-Anode (in das sich die Lithiumionen einlagern können) und einer Lithium-Metalloxid-Kathode. Als geeignete Kathodenmaterialien haben sich vorrangig Lithium-Metalloxide mit der allgemeinen Formel:  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$  durchgesetzt, aber auch nicht-oxidische Materialien sind bekannt. Da Lithium sehr reaktiv in Kontakt mit Wasser reagiert, müssen als Elektrolyt Leitsalzlösungen auf Basis wasserfreier, aprotischer Lösungsmittel eingesetzt werden. Große Anwendung finden dabei Propylencarbonat, Acetonitril und Dimethoxyethan. Als Leitsalze werden bspw.  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  und  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  eingesetzt. Um Kurzschlüsse in der Zelle zu vermeiden, werden die Elektroden durch einen Separator getrennt, der für Lithium-Ionen jedoch durchlässig ist. Dieser besteht meist aus einer mikroporösen Membran aus Polyolefinen wie Polyethylen oder Polypropylen. Aber auch keramisch gefüllte Polymerseparatoren sind bekannt. Durch den Zusatz von Additiven, z.B. Glaspulvern, kann die Leistung noch verbessert werden. Aufgrund der Variabilität von Kathodenmaterial, Elektrolyt und Separator ergeben sich viele verschiedene Zelltypen und weite Anwendungsfelder können abgedeckt werden.

Trotz intensiver Forschungen und Weiterentwicklungen der Lithium-Ionen Batterien rei-



chen die Energiedichten dieses Typs von Batterien nicht aus, um als Akkumulatoren in Elektrofahrzeugen mit hohen Reichweiten ( $> 500$  km) eingesetzt zu werden<sup>[4,5]</sup>. Um diese Anforderungen zu erfüllen, müssen daher andere Batteriesysteme - mit höheren Energiedichten - verwendet werden. Theoretische Berechnungen basierend auf den thermodynamischen Eigenschaften zeigen, dass durch die Verwendung von metallischem Lithium als Anode viel höhere Energiedichten erzielt werden können, die vergleichbar mit denen von Benzin sind<sup>[4]</sup>. Diese Steigerung ist dadurch begründet, dass sowohl in der Kathode als auch in der Anode mehr Lithium gespeichert werden kann (im Vergleich zu Li-Ionen-Batterien, in denen keine Li-Metall-Anode verwendet wird, sondern Interkalationsverbindungen von elementarem Lithium z.B. in Graphit)<sup>[5]</sup>. Besonders großes Potential haben vor allem Li-Luft-Batterien, da sie über eine viel höhere gravimetrische Energiespeicherdichte verfügen, verglichen mit allen bisher bekannten Batteriesystemen<sup>[4]</sup>. Der genaue Zellaufbau ist bisher noch nicht genau definiert, es liegen aber bereits einige Konzepte vor. Das grundlegende Funktionsprinzip (s. Abbildung 1.3) ist jedoch bei allen Ausführungsformen gleich.

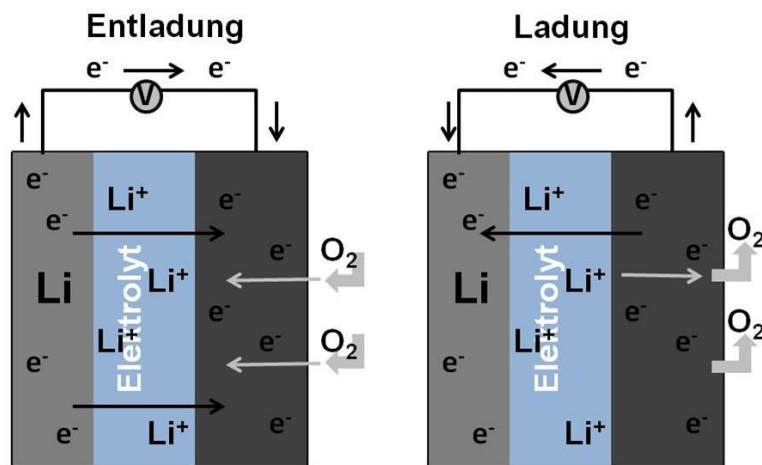


Abbildung 1.3.: Lade- und Entladediagramm von Lithium-Luft-Batterien [verändert nach Girishkumar et al. 2010<sup>[4]</sup>]

Bei der Entladung werden durch Oxidation der Lithium-Metall-Anode  $\text{Li}^+$ -Ionen an

den Elektrolyten abgeben. Durch die Reaktion mit Sauerstoff an der porösen Kathode wird elementares  $\text{Li}^0$  zu  $\text{Li}^+$  in Form von Lithiumoxid  $\text{Li}_2\text{O}$  oxidiert, welches sich durch weitere Reaktionen mit Sauerstoff zu Lithiumperoxid  $\text{Li}_2\text{O}_2$  umwandelt.

Die allgemeinen Zellreaktionen lauten<sup>[6]</sup>:



Je nach Ausführungsform weichen die genauen Reaktionsgleichungen jedoch etwas voneinander ab. Abbildung 1.4 zeigt vier verschiedene mögliche Architekturen für Li-Luft-Batterien. Der große Unterschied liegt dabei in den verwendeten Elektrolyten.

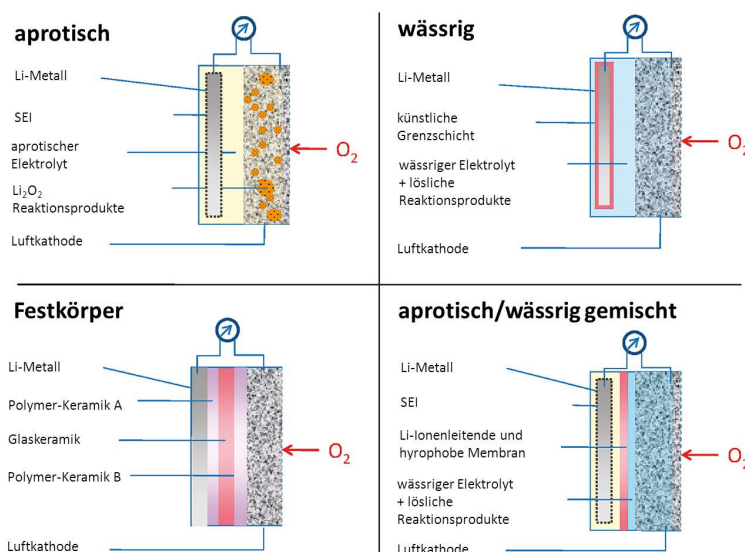


Abbildung 1.4.: Darstellung unterschiedlicher Architekturen von Li-Luft-Batterien [verändert nach *Girishkumar et al. 2010*<sup>[4]</sup>]

Möglich ist die Verwendung von aprotischen Elektrolyten (z.B. Propylencarbonat, Dimethylcarbonat, Tetrahydrofuran), wässrigen Elektrolyten, Mischungen von beiden und Festkörperelektrolyten<sup>[4]</sup>. Jedes System hat dabei spezifische Vorteile, birgt aber auch technische Probleme<sup>[4]</sup>. So ist es z.B. notwendig bei Verwendung von wässrigen oder ge-

mischten Elektrolyten geeignete Li-leitende Membranen zu entwickeln, die die Anode vor heftigen Reaktionen mit Wasser schützen. Bei Verwendung von aprotischen Elektrolyten kommt es durch Reaktionen der Anode mit dem Lösungsmittel zur Bildung einer dünnen, festen, Li-Ionen-leitenden Schicht (SEI= solid electrolyte interface) auf der Oberfläche. Diese Schicht verhindert weitere Reaktionen zwischen Lithium und dem Elektrolyten und schützt gleichzeitig die Anode vor sonstiger Korrosion<sup>[4]</sup>. Durch verschiedenste chemische Reaktionen ist diese Schicht jedoch chemisch sehr inhomogen, sie besteht aus einer Mischung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF}$ , Polyolefinen und Carbonaten<sup>[4]</sup>. Aus diesem Grund bildet sich auch morphologisch eine inhomogene, teilweise brüchige Struktur aus, die während der Zyklisierung zu erhöhtem Dendritenwachstum führen kann<sup>[4]</sup>. Wachsen diese dann durch den Elektrolyten zur Gegenelektrode, führt dies zu einem Kurzschluss in der Zelle. Zur Verbesserung der Stabilität der Lithium-Anode ist es notwendig, einen Schutz zu schaffen, der dieses Phänomen in seinem Ausmaß reduziert und so Kurzschlüsse unterbindet. Sowohl zum Schutz vor ungewollten Reaktionen mit dem Elektrolyten (bei Verwendung von wässrigen Lösungsmitteln) als auch zur Reduzierung des Dendritenwachstums können gleichermaßen polymere, ionenleitende Membranen und glasige oder keramische Festkörperelektrolyte (oder Membranen aus diesen) verwendet werden<sup>[4]</sup>. Der Vorteil von Festkörperelektrolyten gegenüber Polymermembranen liegt dabei vor allem in deren starken Barriereigenschaften gegenüber atmosphärischer Kontamination. Durch Einsatz eines keramischen Festkörperelektrolyten ist es sogar möglich, eine primäre Li-Meerwasser-Batterie in Betrieb zu nehmen<sup>[7]</sup>. Als weitere Entwicklung ist es, bei Verwendung von keramischen oder glasigen ionenleitenden Materialien, möglich vollständig auf flüssige Lösungsmittel zu verzichten und reine Festkörperbatterien (all-solid-state batteries) zu konzipieren.

Aufgrund dieser positiven Eigenschaften ist das Interesse an Festkörperionenleitern in den letzten Jahren enorm gestiegen. Als ideale Festkörperelektrolyte gelten solche Materialien die einen schnellen Transport der Ionen gewährleisten, chemisch sehr stabil sind

(auch in Kontakt mit metallischem Lithium) und eine geringe elektronische Leitfähigkeit besitzen. Die Leitfähigkeit  $\sigma$  eines Materials wird durch die Ladungsträgerdichte  $n$  der zur Verfügung stehenden Ladungsträger, deren Ladung  $q$  und deren Mobilität  $\mu$  bestimmt<sup>[8]</sup>. Dabei gilt der allgemeine Zusammenhang:

$$\sigma = \sum_i n_i \cdot q_i \cdot \mu_i \quad (1.3)$$

In Festkörpern steht nur eine begrenzte Zahl an mobilen Ionen als Ladungsträger für die Ionenleitung zur Verfügung, deren Bewegung zudem durch die hohe Bindungsstärke eingeschränkt ist<sup>[8]</sup>. Die Bewegung der Ionen erfolgt über einen thermisch aktivierten Diffusionsprozess. Um eine schnelle Diffusion von Teilchen durch einen Festkörper zu ermöglichen, müssen ausreichend Defekte in der Kristallstruktur vorhanden sein. Der Transport der Teilchen läuft dabei über einen wechselseitigen Platzaustausch von Teilchen und Defekten. Man unterscheidet dabei zwei Mechanismen: zum Einen den Leerstellenmechanismus (Schottky-Defekt) und zum Anderen den Zwischengittermechanismus (Frenkel-Defekt).

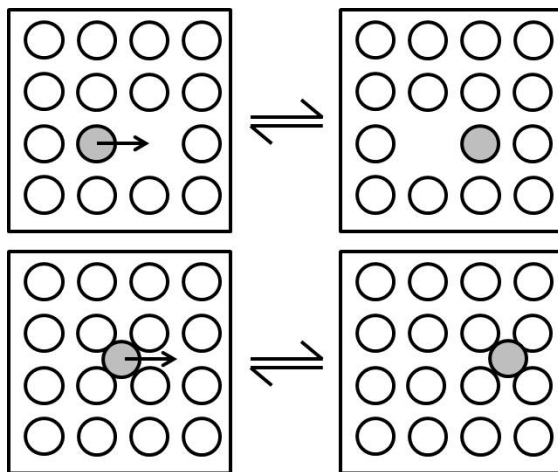


Abbildung 1.5.: Leitungsmechanismen im Festkörper: Schottky-Defekt (oben) und Frenkel-Defekt (unten)

Beim Schottky-Defekt fehlt ein Atom/Ion im Gitter und erzeugt so eine Leerstelle. An-

dere Ionen können durch Platzwechsel mit der Leerstelle durch das Gitter migrieren (s. Abbildung 1.5 oben). Erfolgt der Transport der Ionen über Zwischengitterplätze, die im Normalfall nicht besetzt sind, spricht man vom Frenkel-Defekt (dargestellt in Abbildung 1.5 unten). Um also eine schnelle Diffusion durch ein Kristallgitter zu ermöglichen, müssen ausreichend dieser Punktdefekte im Kristall vorhanden und die Aktivierungsenergien für die Migration dürfen nicht zu hoch sein. Damit ein Festkörper als effizienter Ionenleiter fungieren kann, sollte er folgende Eigenschaften mitbringen<sup>[9]</sup>:

- hohe Anzahl an mobilen Ionen und eine hohe Anzahl an Leerstellen
- geringe Aktivierungsenergie
- geringe Ladung des migrierenden Ions ( $1^+/1^-$  sind mobiler als bspw.  $2^+/2^-$ )
- polarisierbare Ionen
- offenes Kristallgerüst, durch welches sich die Ionen bewegen können.

Zudem kann auch das Einbringen von Fremdatomen zur Bildung von beweglichen ionischen Ladungsträgern und Leerstellen führen<sup>[8]</sup>.

Um als Festkörperelektrolyt in Li-Batterien eingesetzt zu werden, muss nicht nur eine optimale Li-Ionen-Diffusion, sondern auch eine elektrochemische und thermische Stabilität und eine geringe elektronische Leitfähigkeit gewährleistet sein. Eine große Anzahl von kristallinen Metalloxiden, Sulfiden und Haliden, die die Fähigkeit zur Li-Ionenleitung besitzen, wurden in den letzten Jahren identifiziert und auf Kompatibilität in sekundären Li-Batterien untersucht. Tabelle 1.2 zeigt eine Übersicht der am häufigsten untersuchten Festkörperionenleiter und deren Eigenschaften.

Tabelle 1.2.: Übersicht der am häufigsten untersuchten Festkörperionenleiter und deren Eigenschaften. Erweitert nach *Thangadurai et al.*<sup>[10]</sup>

<b>Festkörperelektrolyt</b>	<b>Eigenschaften</b>	<b>Referenz</b>
LISICON (Li <sub>14</sub> ZnGe <sub>4</sub> O <sub>16</sub> )	Leitfähigkeit: 10 <sup>-6</sup> S/cm <sup>-1</sup> (RT) Stabilität gegen Li <sup>0</sup> : sehr reaktiv in Kontakt mit CO <sub>2</sub>	[11] [12]
LATP Li <sub>1,3</sub> Al <sub>0,3</sub> Ti <sub>1,7</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Leitfähigkeit: 3 x 10 <sup>-3</sup> S/cm <sup>-1</sup> (RT) Stabilität gegen Li <sup>0</sup> : Reduktion von Ti <sup>4+</sup> zu Ti <sup>3+</sup>	[13] [14]
LAGP Li <sub>1,5</sub> Al <sub>0,5</sub> Ge <sub>1,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Leitfähigkeit: 5 x 10 <sup>-3</sup> S/cm <sup>-1</sup> (RT) Stabilität gegen Li <sup>0</sup> : Interfaciewiderstand steigt stark an durch Kontakt	[15] [16]
LLT (Li,La)TiO <sub>3</sub>	Leitfähigkeit: 1 x 10 <sup>-3</sup> S/cm <sup>-1</sup> (RT) Stabilität gegen Li <sup>0</sup> : Reduktion Ti <sup>4+</sup> zu Ti <sup>3+</sup> (führt zu hoher elektronischer Leitfähigkeit)	[17] [18]
LIPON Li <sub>3</sub> (PN)O <sub>4</sub>	Leitfähigkeit: 10 <sup>-6</sup> S/cm <sup>-1</sup> (RT) Stabilität gegen Li <sup>0</sup> : im Bereich zwischen 0-5 V	[19] [20]
Li <sub>4-x</sub> Ge <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub> S <sub>4</sub>	Leitfähigkeit 2,2 x 10 <sup>-3</sup> S/cm <sup>-1</sup> (RT) Stabilität gegen Li <sup>0</sup> : stabil extrem hygroskopisch und in Kontakt mit H <sub>2</sub> O Bildung von H <sub>2</sub> S	[21]
Li <sub>10</sub> GeP <sub>2</sub> S <sub>12</sub>	Leitfähigkeit: 1,2 x 10 <sup>-2</sup> S/cm <sup>-1</sup> (RT) Stabilität gegen Li <sup>0</sup> : im Bereich zwischen 0-5 V extrem hygroskopisch und in Kontakt mit H <sub>2</sub> O Bildung von H <sub>2</sub> S	[22]
Li <sub>2</sub> S-P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	Leitfähigkeit: 3,2 x 10 <sup>-2</sup> S/cm <sup>-1</sup> (RT) Stabilität gegen Li <sup>0</sup> : im Bereich zwischen 0-5 V extrem hygroskopisch und in Kontakt mit H <sub>2</sub> O Bildung von H <sub>2</sub> S	[23]
Li- Argyrodite (Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> X; X= Cl, Br)	Leitfähigkeit: 7 x 10 <sup>-4</sup> S/cm <sup>-1</sup> (RT) Stabilität gegen Li <sup>0</sup> : im Bereich zwischen 0-5 V extrem hygroskopisch und in Kontakt mit H <sub>2</sub> O Bildung von H <sub>2</sub> S	[24] [25]

Wie Tabelle 1.2 zeigt, gibt es eine große Vielfalt an Materialien mit guten bis sehr guten Ionenleitfähigkeiten. Vor allem die sulfidischen Systeme überzeugen durch hohe Ionenleitung und  $\text{Li}^0$ -Stabilität. Durch ihre starke Reaktivität in Kontakt mit Wasser und der daraus folgenden Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  sind sie allerdings zum Einen nur in Schutzgasatmosphäre handhabbar, zum Anderen gestaltet sich der Prozess zu ihrer Herstellung sehr aufwendig. Die oxidischen Systeme sind in Bezug auf ihre Handhabbarkeit dagegen meist unkomplizierter, besitzen aber eine geringere Leitfähigkeit (mindestens eine Größenordnung schlechter). Die besten oxidischen Leiter wie LLT oder LATP enthalten darüber hinaus Titan. Durch Reduktionsreaktionen ( $\text{Ti}^{4+}$  zu  $\text{Ti}^{3+}$ ) im direktem Kontakt mit metallischem Lithium und die dadurch erhöhte elektronische Leitfähigkeit sind sie für den Einsatz als Festkörper-Lithiumionenleiter daher nur bedingt geeignet<sup>[26]</sup>.

Eine neue Familie von Lithiumionenleitern mit granatartiger Struktur und der allgemeinen Formel  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$ ) wurde 2003 von Thangadurai und Weppner vorgestellt<sup>[27]</sup>. Aufgrund ihrer moderaten Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur ( $10^{-6}$   $\text{S}/\text{cm}^{-1}$ ), geringer Aktivierungsenergien (0,43–0,56 eV für Nb- und Ta-dotiert) und der Stabilität gegen elementares Lithium der Ta-dotierten Phase<sup>[10]</sup> ist das Interesse an Li-haltigen Granaten stark gestiegen und eine stetige Weiterentwicklung, vor allem in Bezug auf eine höhere Leitfähigkeit, zu beobachten. Angesichts der flexiblen Struktur der Granate sind durch chemische Substitutionen und strukturelle Modifikationen viele unterschiedliche Zusammensetzungen herstellbar<sup>[28]</sup>. Hierdurch lassen sich bestimmte Eigenschaften der Materialien gezielt einstellen. 2007 veröffentlichten *Murugan et al.*<sup>[28]</sup> eine vielversprechende Li-Granat-Zusammensetzung. Durch die Interkalation von Zirkonium anstelle von Tantal oder Niob gelang es ihnen, ein thermisch und chemisch stabiles, umweltverträgliches und kostengünstigeres (im Vergleich zu Ta und Nb) Material mit verbesserter Ionenleitfähigkeit herzustellen. Die stöchiometrische Zusammensetzung des Zr-haltigen Li-Granats lautet:  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO). Mit einer Gesamtleitfähigkeit von  $3 \times 10^{-4}$   $\text{S}/\text{cm}^{-1}$  war LLZO zu diesem Zeitpunkt der beste bekannte oxidische

Ionenleiter. Die Herstellung der hoch leitenden LLZO-Phase gestaltete sich jedoch kompliziert<sup>[29]</sup>. Im Gegensatz zu anderen Granaten, z.B. YIG/YAG, silikat- oder anderen Li-haltigen, die kubisch kristallisieren und die Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$  besitzen<sup>[30]</sup>, kann sich LLZO in zwei unterschiedlichen Modifikationen ausbilden. *Awaka et al.* zeigten, dass neben der kubischen Hochtemperaturphase (c-LLZO) auch eine bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile, tetragonale Modifikation (t-LLZO) mit der Raumgruppe  $I41\backslash acd$  existiert, die eine um etwa zwei Größenordnungen geringere Lithiumionenleitfähigkeit besitzt. Es handelt sich dabei um eine reversible Umwandlung bei  $T = 100\text{--}150^\circ\text{C}$  (t-LLZO  $\leftrightarrow$  c-LLZO)<sup>[30]</sup>.

Durch den zunächst nicht beabsichtigten Einbau von  $\text{Al}^{3+}$  durch Kontamination infolge von Diffusion aus dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel bei längeren Calcinerungszeiten bei hohen Temperaturen, war es dennoch möglich, die kubische Phase bei RT zu stabilisieren<sup>[30]</sup>. ICP-MS und Mikrosonden-Untersuchungen an den von *Geiger et al.*<sup>[30]</sup> hergestellten Proben wiesen Al-Gehalte von 1–2 Mass.-% auf. Es ist davon auszugehen, dass es durch den Einbau von Aluminium in LLZO zur heterovalenten Substitution von Aluminium gegen Lithium-Ionen ( $3 \text{Li}^+ \leftrightarrow 1 \text{Al}^{3+}$ ) kommt<sup>[30]</sup>. Durch die Substitution werden der Li-Gehalt in der Elementarzelle verringert und zusätzliche Leerstellen geschaffen<sup>[29]</sup>. In der allgemeinen Granatstruktur mit der Summenformel  $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_2\text{O}_{12}$  sind die drei Kationen A tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert. Jede Einheitszelle verfügt zudem über drei dodekaedrisch koordinierte Kationen B und zwei oktaedrisch koordinierte Kationen C<sup>[31–34]</sup>. Bei den Lanthan- und zirkoniumhaltigen Lithiumgranaten werden die Dodekaederplätze durch Lanthanionen und die Oktaederplätze durch Zirkoniumionen besetzt<sup>[30,32,34]</sup>. Abbildung 1.6 zeigt die Kristallstruktur des LLZOs.

Lanthan-, Zirkonium- und Sauerstoffionen bilden ein  $\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Wirtsgitter, in dessen freien Tetraeder- und Oktaederplätzen Lithiumionen eingelagert sind<sup>[31,32]</sup>. Sie bilden dabei ein dreidimensionales Lithium-Subnetzwerk aus. Tetraederplätze sind isoliert vonein-



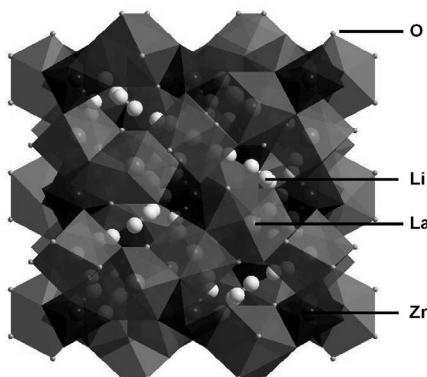


Abbildung 1.6.: Kristallstruktur von LLZO bei Raumtemperatur. Die schwarzen Oktaeder stellen die Koordinationspolyeder von Zirkonium dar und die grauen Dodekaeder von Lanthan. Sauerstoffionen sind als graue Kugeln, Lithiumionen als weiße Kugeln dargestellt. (Abbildung erstellt mit *Diamond 3.0*)

ander, wohingegen die Oktaederplätze jeweils mit vier weiteren Oktaederplätzen eckenverknüpft sowie mit zwei Tetraederplätzen flächenverknüpft sind<sup>[32]</sup>. Die Verteilung der Li-Ionen auf den verfügbaren Plätzen ist abhängig von der vorliegenden Symmetrie des LLZO. Bei tetragonalem LLZO sind alle verfügbaren Oktaederplätze und  $\frac{1}{3}$  der Tetraederplätze besetzt<sup>[32]</sup>. In kubischen Zellen sind die Li-Kationen dagegen aufgrund elektrostatischer Abstoßungen<sup>[34]</sup> statistisch verteilt<sup>[32]</sup>. Durch die Umordnung der Lithiumionen und die durch Substitution geringeren Li-Gehalte im kubischen LLZO werden mehr Leerstellen auf unterschiedlichen Plätzen erzeugt. NMR-Experimente zeigen, dass die Platzbesetzung essenziell für die Ionenleitung in den Li-Granaten ist<sup>[35,36]</sup>. Oktaedrisch-kordinierte Li-Kationen sind sehr mobil, wohingegen Tetraederplätze aufgrund der starken Bindungen wie Fallen für Li-Kationen wirken<sup>[35,36]</sup>. Beim tetragonalen LLZO sind zwar weniger Tetraederplätze besetzt, aber angesichts der fehlenden Leerstellen auf den Oktaederplätzen resultiert daraus dennoch eine verringerte Li-Ionenleitfähigkeit im Vergleich zu der ungeordneten, kubischen Modifikation. Es ist daher davon auszugehen, dass die höhere Leitfähigkeit der kubischen Phase nicht nur auf der Struktur beruht, sondern auch auf Differenzen in den Leerstellen<sup>[37]</sup>. Ist die Konzentration des Dotanden zu gering, wird nicht genügend Lithium substituiert und somit werden

zu wenige Leerstellen erzeugt. Es bildet sich weiterhin der „gestopfte“, tetragonale LLZO aus. *Rangasamy et al. (2012)*<sup>[37]</sup> lieferten detaillierte Studien bzgl. des Li-Gehaltes. Die Ergebnisse zeigen, dass es sowohl eine Untergrenze als auch eine Obergrenze für Li-Ionen pro Einheitszelle gibt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1.3 dargestellt:

Tabelle 1.3.: Ermittelte Li-Gehalte und die daraus resultierende LLZO-Modifikation (Daten aus *Rangasamy et al. (2012)*<sup>[37]</sup>)

Mol <sub>(Li)</sub>	tetragonal	kubisch
5,63		x (+ La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )
6,24		x
7,32	x	

Durch Li-Überschuss (Grenze liegt zwischen 6 und 7 mol) kommt es trotz ausreichender Dotierung zur Transformation von kubischen zu tetragonalem LLZO. Dies ist in der Besetzung spezifischer Leerstellen begründet, die zur Erniedrigung der Symmetrie führen, um das überschüssige Lithium aufzunehmen<sup>[37]</sup>. Ferner haben *Rangasamy et al.* den Dotand-Gehalt (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bei konstanter Li-Konzentration variiert, um den Einfluss auf die Bildung von kubischen LLZO zu untersuchen. Ist  $c_{(Al)} < 0,204$  mol, liegt die Leerstellenkonzentration unter einem kritischen Wert und es bildet sich tetragonaler LLZO aus. Ist  $c_{(Al)} > 0,389$  mol, bildet sich neben dem kubischen LLZO eine Al-haltige Nebenphase (LaAlO<sub>3</sub>) aus. Dazwischen wird reinphasiger kubischer LLZO erhalten. Neben Al konnten auch weitere Dotierstoffe, wie z.B. Si, Ga, CO<sub>2</sub><sup>[38–41]</sup>, identifiziert werden, was die Annahme von *Geiger et al.*<sup>[30]</sup> zur Substitution weiter stützt. Es hat sich ebenfalls herausgestellt, dass durch die teilweise Substitution von Zirkonium gegen Tantal<sup>[31,32,38]</sup>, Niob<sup>[42,43]</sup>, Tellur<sup>[44]</sup> oder Yttrium<sup>[45]</sup> eine Stabilisierung möglich ist. Auch hier ist die Leerstellenkonzentration der entscheidende Mechanismus.

Die Herstellung von LLZO kann über unterschiedliche Syntheseverfahren erfolgen. Meist erfolgt die Herstellung über konventionelle Festkörperreaktionen<sup>[28–30,37,42,46–48]</sup>. Dabei werden die Edukte (meist Oxide, Hydroxide oder Carbonate) aufwendig gemahlen, um

eine homogene Verteilung der entsprechenden Komponenten in der Pulvermischung zu erlangen. Anschließend werden sie für mehrere Stunden bei hohen Temperaturen (1150–1230 °C) gesintert. Die Dauer der finalen Calcinierung ist davon abhängig, ob die Dotierstoffe direkt eingebracht werden oder durch Reaktionen mit dem Tiegelmaterial, wie z.B. beim Einbau von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , erschlossen werden. Üblicherweise werden die Pulver nach Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen (800–950 °C) nochmals aufgemahlen und zu Tabletten gepresst. In dieser Form wird das Material schließlich auf Endtemperatur erhitzt. Die Präparation von Presslingen ermöglicht einen besseren Kontakt der Körner untereinander und somit schnellere Reaktionen miteinander.

Neben den konventionellen Festphasenreaktionen wurden auch einige Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von LLZO veröffentlicht. Der Vorteil in diesem Fall ist, dass die Ausgangsstoffe auf molekularer Ebene im Sol gelöst vorliegen und damit darin homogen verteilt sind. Dadurch entfallen aufwendige Homogenisierungsschritte. Als weiterer Vorteil, vor allem in Bezug auf Temperaturverringerung und Reaktionsdauer, erweist sich die deutlich höhere Reaktivität der eingesetzten Ausgangsstoffe, die als Prekursoren bezeichnet werden, gegenüber den bei den Festkörperverfahren verwendeten Edukten. Hier werden in der klassischen Sol-Gel-Chemie vor allem Alkoxide eingesetzt. Aber auch Metall-Salze wie Acetate, Chloride oder Nitrate finden häufig Anwendung. Da diese Prekursoren ein hohes energetisches Startniveau, im Gegensatz zu bspw. Oxiden, haben, kann die Sintertemperatur in den meisten Fällen um 100–200 °C gesenkt und auch die Haltezeit deutlich verringert werden. Zur Herstellung von Multikomponentensystemen über die Sol-Gel-Route ist die Pechini-Synthese besonders vorteilhaft. Dabei werden Metallsalze oder Alkoxide in eine Lösung aus Citronensäure und Ethylenglykol gegeben. Durch die Bildung von Metall-Citrat-Komplexen kommt es zur homogenen Verteilung der Ionen in der Lösung wodurch eine mögliche Separation im weiteren Syntheseverlauf verhindert wird. Durch Temperatureinwirkung ( $> 100$  °C) kommt es zur Polykondensation zwischen Ethylenglykol und Citronensäure, was zur Bildung einer Polymermatrix

aus Metallverbindungen und organischen Reaktanten führt<sup>[49]</sup>. Durch oxidative Pyrolyse (= Calcinierung) werden die organischen Komponenten ausgebrannt und die gewünschten Metalloxide entstehen. Auch zur Herstellung von LLZO wurden unterschiedliche modifizierte Pechini-Verfahren entwickelt<sup>[45,50,51]</sup>. Aber auch verschiedene andere Sol-Gel-Verfahren, wie z.B. Co-Prezipitations-Methoden<sup>[38,52]</sup>, wurden in der Literatur vorgestellt<sup>[31,53]</sup>. Tabelle 1.4 gibt einen Überblick der in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Al-dotierten LLZO.

Tabelle 1.4.: Übersicht der in der Literatur veröffentlichten Syntheseverfahren für Al-dotierten LLZO

Synthesemethode	Typ	Prekursoren	Temperatur	Zeit	Referenz
Festphasenreaktion	konventionell	LiOH La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1230 °C	30 Std.	[29]
Festphasenreaktion	konventionell	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub>	900-1100 °C	„über Nacht“	[30]
Festphasenreaktion	konventionell	LiOH La(OH) <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900 - 1200 °C	36 Std.	[48]
Festphasenreaktion	konventionell	LiOH La(OH) <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1230 °C	36 Std.	[28]
Festphasenreaktion	mechano	Li <sub>2</sub> O La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600 °C	6 Std.	[47]
Festphasenreaktion	HIP	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> La(OH) <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000 °C	4 Std.	[37]
Sol-Gel	Pechini	LiNO <sub>3</sub> La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O ZrO(NO <sub>3</sub> ) · H <sub>2</sub> O	1180 °C	36 Std.	[51]
Sol-Gel	Pechini	LiNO <sub>3</sub> La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O ZrOCl <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	1200 °C	6 Std.	[54]
Sol-Gel		LiNO <sub>3</sub> La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O ZrC <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>	1125 °C	6 Std.	[31]
Sol-Gel		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	1150 °C	1 Std.	[55]
Sol-Gel		LiNO <sub>3</sub> La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O ZrC <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> AlO <sub>3</sub>	700 °C	5 Std.	[56]

Die bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren gestalten sich alle hinsichtlich ihrer Herstellung als recht aufwendig. Sie sind mit vielen unterschiedlichen Prozessschritten verbunden und auch nur im Labormaßstab durchführbar. Daher wurde in der nachfolgenden Arbeit ein neues Sol-Gel-Verfahren entwickelt, durch welches schnell, sicher und reproduzierbar LLZO hergestellt werden kann.

## 1.2. Motivation

Die Entwicklung neuer, hochleistungsstarker Batteriesysteme, wie z.B. Li-Luft und Li-S, macht die Entwicklung von lithiumionenleitenden Festkörperelektrolyten unerlässlich. In den letzten Jahren wurden viele geeignete Materialien identifiziert und erfolgreich hergestellt. Im Gegensatz zu den glasigen und glaskeramischen Materialien, die durch etablierte Schmelzprozesse dargestellt werden können, stellt sich die Herstellung der reinen keramischen Materialien, wie z.B. dem LLZO, im industriellen Maßstab als komplizierter dar. Die bisherigen Veröffentlichungen zur Synthese von LLZO, sowohl Festkörpersynthesen als auch nasschemische Verfahren, zeigen wohl die reinphasige Darstellung des Li-Granates, jedoch gestalten sich die beschriebenen Verfahren als recht aufwendig und nur im Labormaßstab durchführbar. Neben den vielen unterschiedlichen und aufwendigen Prozessschritten, die mit der Herstellung verbunden sind, resultiert als Produkt stets ein gesinterter Pressling und kein weiterverarbeitbares Pulver.

Daher sollte im Rahmen dieser Arbeit ein neues nasschemisches Verfahren zur Darstellung von LLZO entwickelt werden, wobei das Material schließlich in Pulverform vorliegen sollte. Dabei lag ein Hauptaugenmerk u.a. auf der Möglichkeit zur Herstellung in größeren Chargen. Durch die Wahl der Prekursoren sollte dabei vor allem die Entstehung von gefährlichen und gesundheitsschädigenden Ausgasungsprodukten (z.B.  $\text{NO}_x$ -Zersetzungsprodukten) während der Temperaturbehandlung vermieden werden. Ferner sollte das Herstellungsverfahren gut reproduzierbar und kostengünstig sein.

Als Hauptaufgabe dieser Arbeit sollten die gesamten stoffchemischen Veränderungen im System  $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  aufgeschlüsselt werden. Um die stoffchemischen Änderungen in diesem komplexen System detailliert zu untersuchen, wurden alle entstandenen Zwischenprodukte - vom Sol über das amorphe Vorstufenpulver bis hin zum kristallinen LLZO - durch geeignete Untersuchungsmethoden charakterisiert.

Um Veränderungen und Stabilität der hergestellten Sole zu untersuchen, wurden Viskositäts-

und Partikelgrößen-Messungen durchgeführt. Zusätzlich sollte die Bestimmung des Wassergehaltes weitere Hinweise bezüglich der Veränderungen im Sol liefern.

Die nach Trocknung erhaltenen Vorstufenpulver wurden durch thermoanalytische- und IR-spektroskopische Messungen in Bezug auf ihr Zersetzungsverhalten untersucht. Die Verdichtung des Materials wurde anhand der Skelettdichte nachverfolgt.

Insbesondere stand die Untersuchung der Phasenbildungsmechanismen in Abhängigkeit der Temperatur im Vordergrund. Dazu wurden neben XRD-Experimenten ebenfalls IR- und Skelettdichtemessungen durchgeführt. Um ein besseres Verständnis bezüglich des Einflusses der Prekursoren auf die Kristallisationssequenz zu erlangen, wurden in dieser Arbeit vergleichbare Synthesen mit metallorganischen Verbindungen, Nitraten und Chloriden als Vorstufen durchgeführt und in Hinblick auf die Phasenbildungsmechanismen vergleichend untersucht.



## **2. Experimenteller Teil**

Das folgende Kapitel beschreibt die experimentellen Arbeiten, die zur Erstellung dieser Dissertation durchgeführt wurden. Zum Einen werden die unterschiedlichen Syntheseverfahren dargestellt, zum Anderen die verwendeten Analysemethoden zur Charakterisierung der Proben.

### **2.1. Verwendete Materialien**

Die verwendeten Chemikalien sind in 2.1 tabellarisch dargestellt. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Vorbehandlung, wie z.B. Trocknung, verwendet.

### **2.2. Nasschemische Herstellung von kubischen LLZO**

Im Folgenden werden die unterschiedlich durchgeführten Synthesemethoden mit variierten Prekursoren beschrieben.

#### **2.2.1. Sol-Herstellung über die Acetatroute**

Die Herstellung des kubischen LLZO über eine Acetatroute, vom Sol bis zum kristallinen LLZO, ist in Abbildung 2.1 übersichtlich dargestellt.

Tabelle 2.1.: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Reinheit	CAS-Nr.
Acetylaceton	Merck	99,00	123-54-6
Aluminiumchlorid Hexahydrat	Sigma Aldrich	99,00	7784-13-6
Aluminiumnitrat Nonahydrat	Merck	98,5	7784-27-2
Ethanol	Mundo OHG	98,00	64-17-5
Lanthanacetat Sesquihydrat	Alfa Aesar	99,90	25721-92-0
Lanthanchlorid Heptahydrat	Alfa Aesar	99,90	1312-81-8
Lanthannitrat Hexahydrat	Fluka	99,00	10277-43-7
Lithiumacetat Dihydrat	Appli Chem	99,00	6108-17-4
Lithiumchlorid	Alfa Aesar	98,00	7447-41-8
Lithiumnitrat	Riedel-de-Häen	99,00	7790-69-4
Methoxyessigsäure	Alfa Aesar	97,00	625-45-6
Methoxyethoxyessigsäure	Aldrich	techn.	16024-56-9
Methoxyethoxyethoxyessigsäure	Aldrich	techn.	16024-58-1
Zirkonylnitrat Monohydrat	Aldrich	99,00	14985-18-3
Zirkoniumdichloridoxideoctahydrat	Alfa Aesar	99,00	13520-92-8
Zirkonium-n-propoxid, 70% in n-propanol	Alfa Aesar	–	23519-77-9

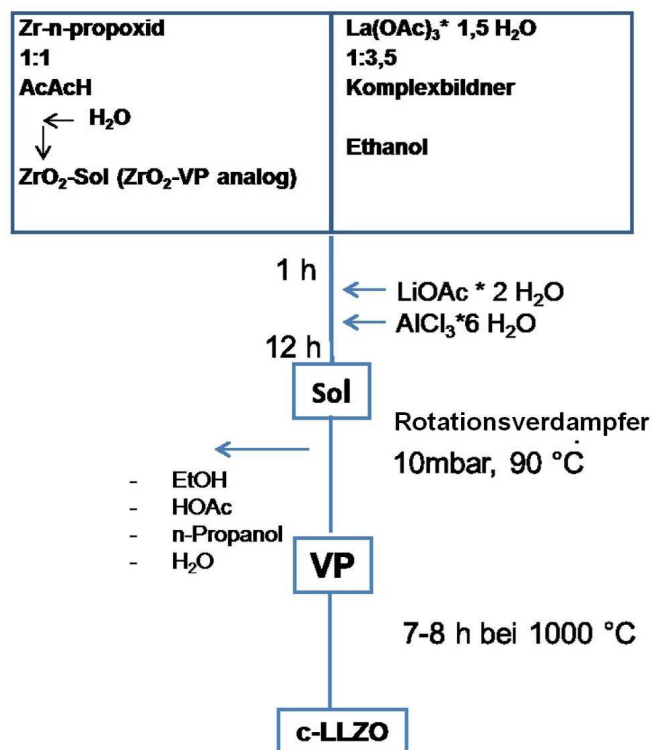


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung des Herstellungsverfahrens

In Tabelle 2.2 ist eine Standardrezeptur zur Herstellung von 20 g LLZO (unter Verwendung von Methoxyethoxyessigsäure als Komplexbildner für Lanthanacetat im Verhältnis von 1/3,5) dargestellt. Die Gesamtmenge des Zirkoniumpropylats variiert je nach Oxidgehalt der verwendeten Lösung und wurde so bei der Berechnung mit einbezogen. Im Regelfall lag dieser zwischen 70 und 80 %.

Tabelle 2.2.: Standardrezeptur Acetat-Route

Chemikalie	MG [g/mol]	Menge [g]	Stoffmenge [mol]	Gesamtmenge [g]
Zr(OPr) <sub>4</sub>	327,57	15,37	0,047	19,50
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	100,12	4,70	0,0469	4,7
H <sub>2</sub> O	18	2,53	0,1407	12,69
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	100,00	2,1706	100,00
La(OAc) <sub>3</sub> · 1,5 H <sub>2</sub> O	342,9	24,13	0,0704	24,13
MEAH	134,13	33,04	0,2463	33,04
LiOAc	102,02	18,43	0,1806	18,43
AlCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	241,43	1,36	0,0056	1,36

Eine detaillierte Beschreibung zur Herstellung und Besonderheiten des Sols sind in Kapitel 3.1 beschrieben. Eine schematische Darstellung des Herstellungsverfahrens ist in 2.1 abgebildet.

Bei der Verwendung von einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Wasser bei der Synthese wird als Zirkoniumquelle selbst hergestelltes Zirkoniumvorstufenpulver verwendet. Die Herstellung erfolgt nach *Bockmeyer et al.*<sup>[57]</sup>. Dabei wird Zirkoniumpropoxid mit einer äquimolaren Menge Acetylaceton unter Rühren auf einem Magnetprüher komplexiert. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird eine definierte Menge dest. H<sub>2</sub>O zum Starten der Hydrolyse hinzugegeben. Anschließend wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfers das Lösungsmittel entzogen. Das erhaltene Pulver wird danach zunächst bei 125 °C für 4 Std. im Trockenschrank gelagert, um verbleibende Lösungsmittel Rückstände zu entfernen. Zur Bestimmung des Oxidgehaltes wird das Pulver bei 900 °C für mehrere Stunden calciniert. Die Berechnung des Oxidgehaltes erfolgt durch folgende Formel:

$$\text{Oxidgehalt} = \frac{M_{\text{Pulverrückstand}}}{M_{\text{Pulvereinwaage}}} \cdot 100 \% \quad (2.1)$$

Als Erweiterung der Acetatroute wurde eine Pulversynthese auf Basis der oben beschriebenen Acetatroute durchgeführt. Dabei wurden die Prekursoren in trockener Form in einer Kugelmühle vermengt und anschließend getempert. Als Zirkoniumquelle wurde hier, analog der Synthese mit Ethanol/Wasser, das selbst hergestellte Zirkoniumvorstufenpulver verwendet. Ansonsten wurden dieselben Prekursoren verwendet und lediglich auf Lösungsmittel und weitere Zusätze, wie z.B. Lösungsvermittler, verzichtet.

### 2.2.2. Sol-Herstellung über die Nitrat- und Chloridroute

Um den Einfluss der eingesetzten Prekursoren auf die Phasenbildungsmechanismen zu untersuchen, wurden neben der neu entwickelten Acetatroute eine reine Nitrat- und eine reine Chloridsynthese durchgeführt. Dabei wurden die nitrat- bzw. chloridhaltigen Prekursoren im stöchiometrischen Verhältnis einzeln in Ethanol gelöst, anschließend zusammen gegeben und für 12 Stunden kontinuierlich bei RT gerührt. Die Standardrezeptur für das Nitratsol ist in Tabelle 2.3 und für das Sol mit ausschließlich chloridischen Prekursoren in Tabelle 2.4 dargestellt.

Tabelle 2.3.: Standardrezeptur Nitrat-Route

Chemikalie	MG [g/mol]	Menge [g]	Stoffmenge [mol]
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O	249,23	11,69	0,047
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	145,00	3,1474
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	433,02	30,47	0,0704
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	200,00	4,3412
LiNO <sub>3</sub>	68,95	12,45	0,1806
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	375,13	2,11	0,0056

Tabelle 2.4.: Standardrezeptur Chlorid-Route

Chemikalie	MG [g/mol]	Menge [g]	Stoffmenge [mol]
ZrOCl <sub>3</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	322,25	15,24	0,047
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	375,00	4,0699
LaCl <sub>3</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	371,37	26,35	0,0710
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	360,00	3,9071
LiCl	42,39	7,72	0,1821
AlCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	375,13	2,11	0,0056

### 2.3. Trocknung

Nach Herstellung der Sole werden diese, nach 12 Stunden Reaktionszeit, unter kontinuierlicher Druckabnahme mit Hilfe eines Rotationsverdampfers der Firma Heidolph bei einer Wasserbadtemperatur von 90 °C eingengt. Je nach eingesetzten Prekursoren resultieren pulvrige Xerogele oder harzartiges Gele daraus. Die nach der Trocknung erhaltenen Produkte werden im weiteren als LLZO-Vorstufenpulver bezeichnet.

### 2.4. Calcinierung

Zur Erhaltung des kristallinen LLZOs wurden die erhaltenen Vorstufenpulver standardmäßig auf 1000 °C mit einer Aufheizrate von 10 K/min in einem Strahlungs-ofen unter Luft erhitzt und für 7-8 Stunden auf Zieltemperatur gehalten. Als Tiegelmaterial wurden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel verwendet. Für spezielle Messmethoden oder Untersuchungen, wie z.B. HT-XRD, wurden die Pulver jedoch bei 500 °C (1 Stunde Haltezeit mit einer Aufheizrate von 10 K/min) thermisch vorbehandelt, um ein großteils organikfreies Pulver zu erhalten.

Die für die Abstopppversuche verwendeten Pulver wurden analog der HT-XRD-Rampe (s. Abbildung 2.4) in 80 ml Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegeln (jeweils 8 g) calciniert und bei den gewünschten Temperaturen heiß entnommen und im Exsikkator bei Raumtemperatur abgekühlt. Die

12 Minuten Haltezeit alle 100 °C entsprechen dabei der Messzeit bei der HT-XRD.

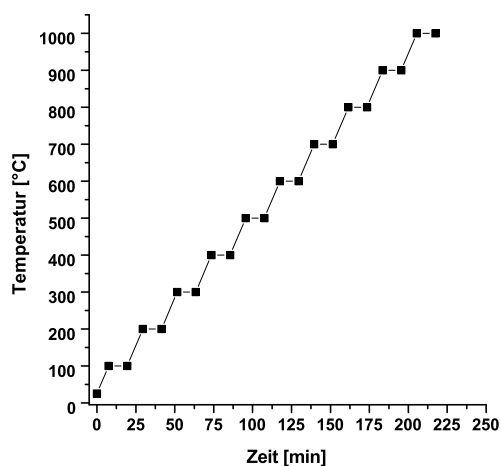


Abbildung 2.2.: Verwendete Heizrampe für Abstopppversuche analog zu HT-XRD-Rampe (inkl. Messzeit von 12 Minuten)

Anschließend wurden die Pulver mit Mörser und Pistill gründlich homogenisiert.

## 2.5. Charakterisierungsmethoden und Messverfahren

### 2.5.1. Chemische Analysen

Elementanalysen des Pulvers wurden für La, Zr und Al per Röntgenfluoreszenzanalyse (MagiX Pro, Panalytical, Almelo, Niederlande) durchgeführt.

Der Lithiumgehalt wurde auf nasschemischen Wege oder alternativ per Atomabsorptionsspektroskopie ermittelt .

Der Kohlenstoffgehalt der Pulver wurde mittels Verbrennungsanalyse bestimmt.

Alle chemischen Analysen wurden von der Abteilung TSA bei der Schott AG durchgeführt.

### **2.5.2. Helium-Pyknometrie**

Alle Skelettdichtemessungen wurden mit einem Heliumpyknometer *Pycnomatic ATC* der Firma Porotec (Hofheim am Taunus, Deutschland) bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Skelettdichtemessungen wurden am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der Universität Clausthal durchgeführt.

### **2.5.3. Infrarot-Spektroskopie**

Für IR-spektroskopische Untersuchungen stand ein IR-Spektrometer *Nexus* mit Smart ATR Einheit mit Diamant der Firma Thermo Fischer Scientific (Waltham, Massachusetts, USA) zur Verfügung. Zur Messung der Proben wurde das Pulver auf den Diamantträger gegeben und Punktmessungen daran durchgeführt.

Die Messungen erfolgten in der Abteilung TSA der Schott AG.

### **2.5.4. Rasterelektronenmikroskopie**

Die REM-Bilder wurden mit einem LEO 1530 Rasterelektronenmikroskop der Firma Carl Zeiss (Jena, Deutschland) aufgenommen. Zur Verhinderung von Aufladungen während der Messung wurden die Proben mit Kohlenstoff besputtert.

REM-Aufnahmen wurden von der Abteilung TSA der Schott AG durchgeführt.

Die verwendeten Parameter sind in 2.5 dargestellt.

Tabelle 2.5.: Geräteeinstellungen LEO 1530

Parameter	Werte
Kathode	Feldemissionskathode
Detektor	energiedispersiv
Bilderzeugung	SE und BSE
Beschleunigungsspannung	0,1-30 kV
Abstand Strahl-Probe	1-20 mm

### 2.5.5. Röntgendiffraktometrie

Für die röntgenographischen Messungen stand ein Pulverdiffraktometer MPD Pro-Diffraktometer (Panalytical, Almelo, Niederlande) mit Bragg-Brentano-Geometrie ( $\theta/2\theta$ ) zur Verfügung. Die Messung der entsprechenden Diffraktogramme erfolgte unter Verwendung der in 2.6 aufgelisteten Parameter.

Tabelle 2.6.: Geräteeinstellungen MPD Pro

Parameter	Werte
Messbereich [ $2\theta$ ]	5-140
Stepsize [ $2\theta$ ]	0,0130
Zählzeit [s]	49,4700
Scanmodus	kontinuierlich
Goniometerradius [mm]	240,0
Spannung [kV]	45
Stromstärke [mA]	40
Blenden	fixiert
Strahlung	CuK $\alpha$
Wellenlänge CuK $\alpha$ 1 [Å]	1,540598

Die Zuordnung der Reflexe in den Diffraktogrammen erfolgte mit Hilfe der ICDD- und COD-Datenbank unter Verwendung des Softwarepakets X'Pert HighScore Plus der Firma PANalytical. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate (Least-Squares-Verfahren) und Rietveld-Verfeinerungen wurden ebenfalls mit der HighScore Plus-Software durchgeführt. Dabei wurde im semi-automatischen Modus unter Freigabe der folgenden Parameter gearbeitet:



- Skalierungsfaktor
- Untergrund
- Gitterkonstanten der Elementarzelle
- Nullpunktverschiebung
- Profilparameter W und V
- Profilparameter Reflexform

Die Bestimmung der Kristallitgröße erfolgte ebenfalls über die Rietveld-Analyse unter Verwendung eines  $\text{LaB}_6$ -Standards (NIST SRM 660a).

Für die Hochtemperaturrentgenaufnahmen (HT-XRD) wurde eine Heizkammer mittels PC-Schnittstelle über einen Eurotherm-Regler mit dem Diffraktometer verbunden und betrieben. Die Proben wurden für die Messung auf einem Aluminiumoxidträger mit 0,8 mm Tiefe präpariert, mit einer konstanten Aufheizrate von 10 K/min auf 1000 °C aufgeheizt und in 100 °C Schritten im Bereich zwischen 10 und 100  $2\Theta$  gemessen. Die Schrittweite betrug 0,026  $2\Theta$  und die Messzeit 50 s pro Schritt. Womit sich eine Messzeit pro Stufe von etwa 12 Minuten ergibt.

Präparation und Messung der Proben wurden von der Abteilung RDP-M der Schott AG durchgeführt.

### **2.5.6. Thermoanalyse**

Die Analysen wurden mit dem Thermoanalyzesystem STA 409 Luxx (Netzsch, Selb, Deutschland) durchgeführt. Als Tiegelmaterial wurden Aluminiumoxid-Tiegel verwendet. Die Messungen wurden unter den in Tabelle 2.7 dargestellten Parametern durchge-

führt.

Tabelle 2.7.: Geräteeinstellungen STA 409 Luxx

Parameter	Werte
Anfangstemperatur [°C]	25
Endtemperatur [°C]	1000-1200
Aufheizrate [K·min <sup>-1</sup> ]	10
Referenzmaterial	leer
Schutzgas	synthetische Luft

Thermoanalytische Untersuchungen wurden in der Abteilung TSA der Schott AG durchgeführt.

## 3. Ergebnisse

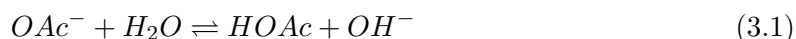
### 3.1. Synthese und Charakterisierung von molekulardispersen LLZO-Solen

Die Synthese von LLZO über Sol-Gel-Routen wurde schon mehrfach in der Literatur beschrieben<sup>[31,50,51,54]</sup>. Zur Herstellung von Multi-Komponenten-Systemen wird bevorzugt der Pechini-Prozess verwendet. Dieser ist zwar universell einsetzbar, zeichnet sich jedoch durch seine aufwendige Präparation mit mehreren Prozessschritten aus. Durch die Verwendung von bspw. Citronensäure und Ethylenglykol muss die Synthese unter Temperatureinwirkung ( $> 100\text{ °C}$ ) stattfinden, um die gewünschte Veresterung hervorzurufen. Darüber hinaus eignet sich die häufig beschriebene Verwendung von Nitraten als Prekursoren aufgrund des erhöhtem Austrags an  $\text{NO}_x$ -Zersetzungsprodukten nicht für eine industrielle Nutzung. Neben dem Pechini-Prozess wird auch das klassische Sol-Gel-Verfahren unter Verwendung von Alkoxiden angewandt. Aufgrund der hohen Herstellungskosten der Alkoxide und ihrer starken Hydrolyseanfälligkeit ist ein Einsatz im großtechnischen Maßstab jedoch nur schwer realisierbar.

Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine alternative Herstellroute entwickelt, die sowohl weniger präparativen Aufwand erfordert, als auch die Entstehung von gefährlichen Stickoxide während der Temperaturbehandlung vermeidet und dazu relativ kostengünstig ist. Der Einsatz dieser Herstellroute im großtechnischen Maßstab erscheint

damit im Prinzip denkbar.

Neben den vorrangig eingesetzten Nitraten und Alkoxiden sind Acetate ebenfalls gängige Prekursoren in der Sol-Gel-Chemie. Nach Lösung der Acetate in Alkoholen und der Zugabe von Wasser beginnt die Hydrolyse. Durch ihren stark ausgeprägten salzartigen Charakter dissoziieren die Acetate deutlich einfacher als Alkoxide. Während des Lösens dissoziieren sie in Metallkationen und Acetationen, wobei die Acetationen anschließend mit dem in der Lösung vorhandenen Wasser eine Säure-Base-Reaktion eingehen:



Durch die anschließende Kondensation kommt es dann zur Bildung von oligomeren- und polymeren Strukturen<sup>[58]</sup>. Im Allgemeinen beschränkt die Löslichkeit der Ausgangsstoffe in den gewünschten Lösungsmitteln deren Einsatz als Prekursoren. Denn nur durch die auf molekularer Ebene gelösten Stoffe wird eine homogene Verteilung gewährleistet und Zwischenmahlungen, wie bei Festphasenreaktionen üblich, können vermieden und Bildungstemperaturen gesenkt werden. Vor allem die verfügbaren Lanthanidsalze sind nur schwer bis gar nicht in Alkoholen löslich. Durch Zusatz eines Komplexbildners ist es jedoch möglich diesen Nachteil zu überwinden. Durch die Koordination des Komplexbildners an das Metallion kann dieser als Lösungsvermittler (LV) fungieren<sup>[59]</sup>.

Da auf eine prozesstechnisch einfache und günstige Synthese abgezielt wurde, wurde ein Herstellungsverfahren entwickelt, in dem unterschiedliche Arten von Prekursoren zum Einsatz kommen. Als Lithium- und Lanthanquelle wurden Acetate verwendet und als Zirkoniumlieferant das für ein Metallalkoxid vergleichsweise kostengünstige, Zirkoniumpropoxid. Zur Stabilisierung der kubischen Phase durch Aluminium wurde Aluminiumchloridhexahydrat als Ausgangsverbindung verwendet.

In Abbildung 3.1 ist die Synthese schematisch dargestellt.

Um unter Verwendung von Zirkoniumpropoxid eine stabile Lösung zu erhalten, ist es

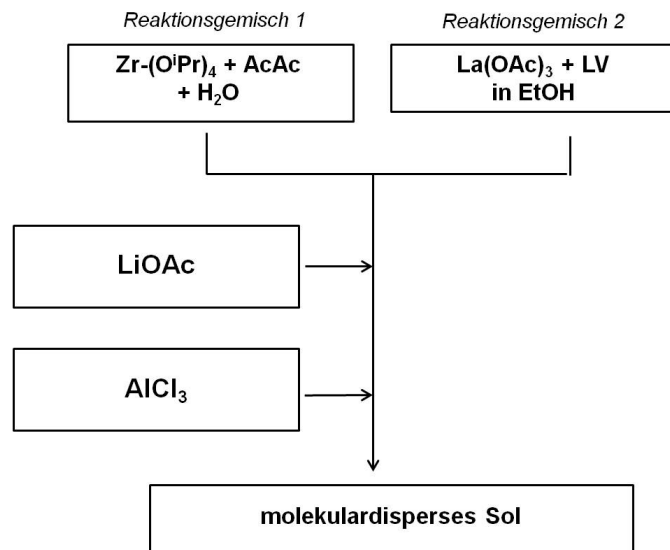


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der neuentwickelten Syntheseroute

notwendig, eine Komplexierung des hydrolyseanfälligen Prekursors durchzuführen. So ist es zum Beispiel möglich, durch die Zugabe von  $\beta$ -Diketonen hydrolysestabile Komplexe zu erzeugen<sup>[60]</sup>. Als komplexierende und chelatisierende Verbindungen werden neben den Diketonen auch Glykoether, Dirole, Ethanolamine oder Alkohole eingesetzt<sup>[57]</sup>. Für Zr- und Ti-Alkohalte werden aufgrund ihrer guten komplexierenden Eigenschaften bevorzugt Diketone eingesetzt<sup>[60]</sup>. Daher wurde für die Synthese Acetylaceton (AcAcH) ausgewählt. Um die geeignete Menge an Komplexbildner zur Stabilisierung des Zirkoniumpropoxids zu identifizieren, wurden dazu Versuchsreihen durchgeführt. Dabei wurde das molare Verhältnis von Zirkoniumpropylat ( $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ) zu AcAcH variiert. Die Ergebnisse sind Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Das Verhältnis von  $\text{H}_2\text{O}$  zu Zirkoniumpropoxid wurde auf 3:1 festgelegt, welches nach Literaturangaben als gängiges Verhältnis zum Starten der Hydrolyse gilt<sup>[61]</sup>.

Nach der Zugabe des Wassers wurden die Sole mit einem Verhältnis  $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{AcAcH}$  von kleiner 1:1 sofort trüb und vergelten. Dagegen wiesen die Sole mit einem äquimolaren Verhältnis über den gesamten Reaktionszeitpunkt eine klare Lösung auf. Wurde

Tabelle 3.1.: Komplexierung von  $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  mit variierten Gehalten an AcAcH (bezogen auf 1 mol  $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ )

$x = n_{\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4} : n_{\text{AcAcH}}$	Nach 1 Std. Reaktionszeit	Nach Zugabe von 3 mol $\text{H}_2\text{O}$
1:0,5	klare Lösung	geliert
1:0,75	klare Lösung	teilweise geliert
1:1	klare Lösung	klar
1:1,25	trübe Lösung	klar
1:1,5	trübe Lösung	klar
1:1,75	trübe Lösung	trüb
1:2	trübe Lösung	trüb

jedoch ein Verhältnis von 1:1,25 überschritten trübte das Sol während der einstündigen Reaktionszeit vollständig ein. Nach Wasserzugabe resultierten dennoch bis zu einem Verhältnis von 1:1,75 klare Lösungen daraus. Bei höheren Konzentrationen ( $> 1:1,75$ ) blieben die Sole dagegen, auch nach Zugabe von Wasser, weiterhin trüb.

Für die weiteren Synthesen wurde daher ein Verhältnis von  $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{AcAcH}$  von 1:1 gewählt.

Das zweite Reaktionsgemisch enthält das in Ethanol vollständig gelöste Lanthanacetat. Da Lanthanacetat nicht löslich in Alkoholen ist, muss hier eine Modifizierung der Acetatgruppen erfolgen. Durch die teilweise oder gänzliche Komplexierung des Metallanionen mit einem geeigneten Chelatliganden ist es möglich, das Salz in Lösung zu bringen und es somit als Lanthan-Prekursor zu verwenden. Als geeignete Gegenionen bzw. Chelatliganden zur Umsetzung von bspw. Chloriden, Acetaten und Acetylacetonaten werden in der Literatur verschiedene organische Säuren, insbesondere langkettige Carbon- und Polyethercarbonsäuren, beschrieben<sup>[62]</sup>. Durch den teilweisen Ersatz der Acetatreste ist es so möglich, einen in Ethanol löslichen Chelatkomplex herzustellen. Dabei werden die Acetatgruppen abgespalten und durch Säuregruppen ersetzt<sup>[59]</sup>. Da sich nach Literaturangaben<sup>[62]</sup> Polyethercarbonsäuren besonders gut als Chelatliganden eignen, wurden für die Synthese drei Alkoxyessigsäuren verschiedener Kettenlänge ausgewählt. Um die be-

nötigten Konzentrationen zur Bildung des löslichen Lanthan-Komplexes zu identifizieren, wurden Löslichkeitsversuche unter Variation der Menge an Chelatligand durchgeführt. Die Ergebnisse der Lösungsversuche sind Tabelle 3.2 zu entnehmen.

Tabelle 3.2.: Lösungsversuche von  $\text{La}(\text{OAc})_3$  mit variierten Gehalten an Komplexbildnern bzw. Lösungsvermittlern

Alkoxyessigsäure	$X = n_{\text{Säure}} : n_{\text{La}(\text{OAc})_3}$	Ergebnis
Methoxyessigsäure	1 : 1	nicht gelöst
	2 : 1	nicht gelöst
	3 : 1	nicht gelöst
	3,5 : 1	gelöst
Methoxyethoxyessigsäure	1 : 1	nicht gelöst
	2 : 1	gelöst
	3 : 1	gelöst
Methoxyethoxyethoxyessigsäure	1 : 1	nicht gelöst
	2 : 1	gelöst
	3 : 1	gelöst

Die Ergebnisse zeigen, dass für jede der drei Säuren jeweils eine Mindestkonzentration überschritten werden muss, damit sie als Lösungsvermittler wirken kann. Bei Verwendung der kurzkettigen Methoxyessigsäure wird eine Mindestkonzentration von 3,5 mol (bezogen auf 1 mol Lanthanacetat) benötigt, wohingegen bei den längerkettigen Alkoxyessigsäuren 2 mol für eine vollständige Lösung ausreichend sind.

Um für weitere Untersuchungen vergleichbare Ergebnisse generieren zu können, wurde ein  $\text{La}(\text{OAc})_3$ /Alkoxyessigsäure-Verhältnis von  $x = 1:3,5$  für alle Chelatliganden als Standard festgelegt. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war für die längerkettigen Säuren sehr gut, wohingegen bei der Verwendung von Methoxyessigsäure nicht immer eine vollständige Lösung des Lanthanacetats erfolgte. Um auch in diesem Fall reproduzierbare, stabile Sole zu erhalten, wurde bei Verwendung von Methoxyessigsäure ein Teil des Lösungsmittels (40 %) gegen Wasser ausgetauscht.

Thermogravimetrische-Analysen an den unterschiedlich in Ethanol komplexierten und anschließend am Rotationsverdampfer getrockneten Lanthanacetat-Proben zeigen, dass

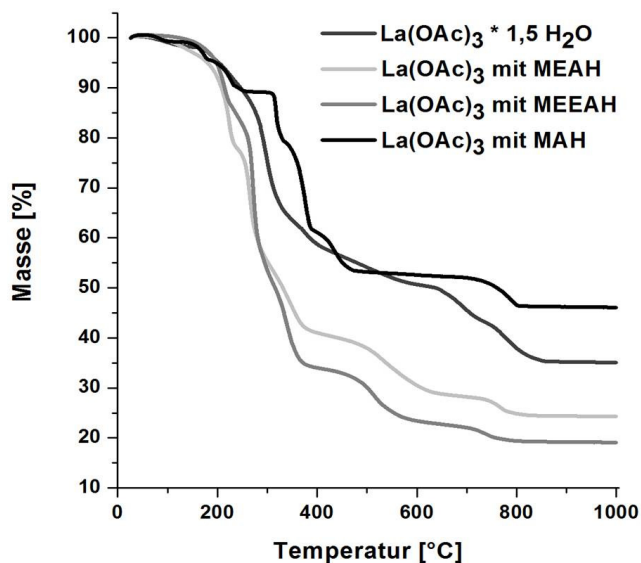


Abbildung 3.2.: TG-Daten von komplexiertem  $\text{La}(\text{OAc})_3$  mit unterschiedlichen Lösungsvermittlern (3,5 mol bezogen auf 1 mol La) und Referenz TG-Daten von unkomplexiertem  $\text{La}(\text{OAc})_3$ .

eine deutliche Differenz im Massenverlust in Abhängigkeit der Temperatur detektierbar ist (s. Abb. 3.2). Das reine, unkomplexierte  $\text{La}(\text{OAc})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  zeigt einen Gesamtverlust von etwa 53 % wohingegen der Massenverlust der komplexierten Lanthanacetate zwischen 65 und 80 % (MAH: ca. 65 %, MEAH: ca. 75%, MEEAH: ca. 80%) liegt.

Neben Zirkoniumpropylat und Lanthanacetat sind zur Herstellung der LLZO-Sole noch der Einsatz von Lithiumacetat ( $\text{LiOAc}$ ) und Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) notwendig. Da sowohl  $\text{LiOAc}$  als auch  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  gut in Ethanol löslich sind, können diese ohne weitere Modifizierung dem Gemisch zugegeben werden.

Es wurden klare, über einen längere Zeiträume stabile Lösungen erhalten, d.h. es traten keine unerwünschten Wechselwirkungen in der Reaktionsmischung auf.

Um stoffchemische Änderungen des Sols und deren Stabilität zu untersuchen, wurden über einen Zeitraum von mehreren Wochen Partikelgrößen und Viskositäten verfolgt. Die daraus resultierenden Ergebnisse geben zum Einen Informationen über mögliche Verän-



derungen der Sole, zum Anderen sollen sie die Handhabbarkeit in der großtechnischen Umsetzung zeigen. Ein Sol, welches bspw. in nur wenigen Stunden zur Vergelung neigt, ist für derartige Anwendungen nicht praxistauglich. Die Messungen erfolgten daher unmittelbar nach Herstellung der Sole und dann im wöchentlichen Turnus.

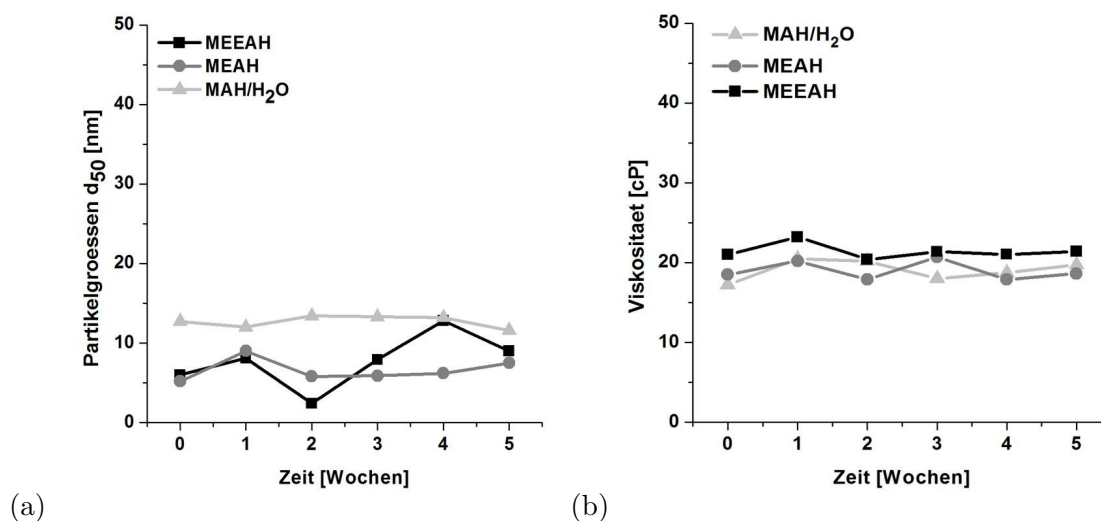


Abbildung 3.3.: (a) DLS-Messungen der unterschiedlichen Sole mit variiertem LV in Abhängigkeit der Zeit  
 (b) Viskositätsmessungen der unterschiedlichen Sole mit variiertem LV in Abhängigkeit der Zeit. Die eingezeichneten Linien dienen lediglich der optischen Führung.

Die Partikelgrößenmessungen (Abb. 3.3a) zeigen, dass die unterschiedlichen Sole eine Partikelgröße von rund 10 nm aufweisen. Die Partikelgröße ist dabei unabhängig vom verwendeten Chelatliganden. Die Messungen über die Zeit zeigen, dass die Partikelgrößen auch über einen Zeitraum von mehreren Wochen stabil bleiben und keine signifikanten Änderungen beobachtet werden können.

Die durchgeführten Viskositätsmessungen sind in Abbildung 3.3b dargestellt. Über einen Zeitraum von 5 Wochen gibt es keine messbaren Veränderungen des Sols. Die Viskositätsmessungen zeigen, dass trotz des hohen Feststoffgehaltes ein gering viskoses Sol entstanden ist und die Messwerte des Sols bis zu 5 Wochen Lagerung ebenfalls stabil sind. Diese Ergebnisse passen sehr gut zu den ermittelten Daten der Partikelgrößen, die

ebenfalls kaum Änderungen zeigen.

Um ergänzende Aussagen über die Veränderungen im Sol zu erlangen, wurde, per Karl-Fischer-Titration, der Wassergehalt der Sole mit verschiedenen Chelatliganden über einen gewissen Zeitraum gemessen (s. Abb. 3.4).

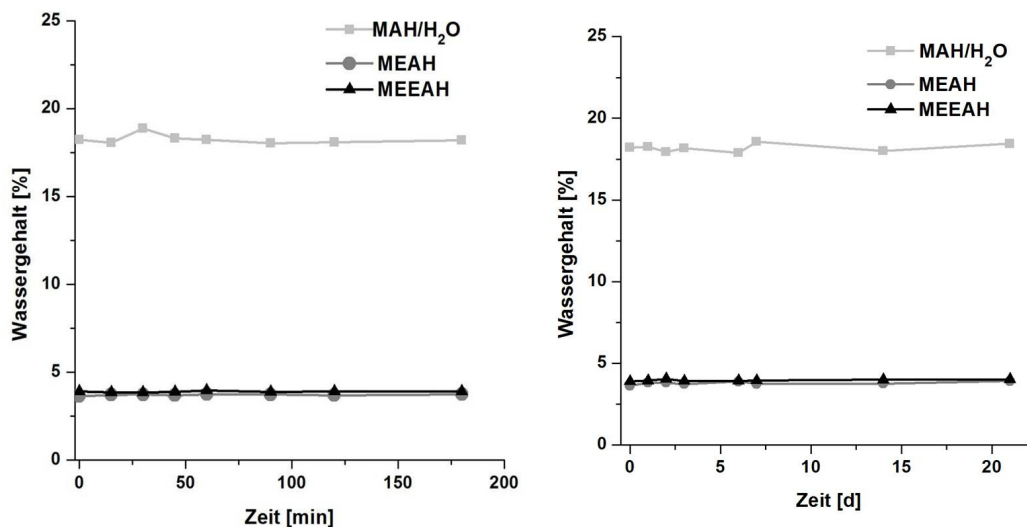


Abbildung 3.4.: Bestimmung des Wassergehaltes der unterschiedlichen Sole in Abhängigkeit von der Zeit. Die eingezeichneten Linien dienen lediglich der optischen Führung.

Der Anfangsgehalt an H<sub>2</sub>O liegt bei den Solen mit MEAH und MEEAH als Lösungsvermittler zwischen 3,5 und 4 % (3,63 % bei MEAH, 3,9 % bei MEEAH). Durch den teilweisen Austausch des Lösungsmittels gegen Wasser bei Verwendung von MAH ist der Gehalt bei diesem Sol höher und beträgt etwa 18,2 %.

Die Messungen über die Zeit zeigen, dass keine signifikanten Änderungen des Wassergehaltes messbar sind und die Werte bei allen Solen konstant bleiben.

---

## 3.2. Thermische Zersetzung und Verdichtung der LLZO-Vorstufenpulver

Die in 3.1 dargestellten Ergebnisse geben einen guten Einblick in die stoffchemischen Eigenschaften der Sole und deren Stabilität. Um Aussagen über das Zersetzungs- und Verdichtungsverhalten bei Temperatureinwirkung zu erlangen, wurden die hergestellten Sole vollständig unter Verwendung eines Rotationsverdampfers getrocknet. Nach erfolgter Trocknung resultieren pulver- bis harzartige LLZO-Vorstufenpulver.

Um Einblicke in das Zersetzungs- und Verdichtungsverhalten der LLZO-Vorstufenpulver zu erhalten und den Einfluss der Prekursoren in Abhängigkeit der Temperatur hierauf zu untersuchen, wurden Thermoanalysen der unterschiedlichen LLZO-Vorstufenpulver (mit variierten Komplexbildnern) und auch der eingesetzten Prekursoren durchgeführt. Zur Identifizierung der organischen Banden wurden IR-Spektren der Proben in Abhängigkeit der Temperatur aufgenommen. Ergänzend dazu wurde die Skelettdichte und der Kohlenstoffgehalt bestimmt.

Die Temperung der Proben für die Analysen wurde im Bereich von 25 bis 500 °C bei 1 Std. Haltezeit isothermal durchgeführt. Die Aufheizrate betrug für alle Proben 10 K/min.

In Abbildung 3.5 sind beispielhaft die aus der TG/DTA-Analyse gewonnenen Daten der TG im Vergleich zu den isothermal getemperten Proben mit MAH als Lösungsvermittler dargestellt, wobei in beiden Fällen eine Aufheizrate von 10 K/min verwendet wurde. Sowohl TG/DTA-Daten als auch die bestimmten Massenverluste der isothermal behandelten Proben zeigen einen ähnlichen Zersetzungsverlauf. Bis zu einer Temperatur von 100 °C können keine signifikanten Massenverluste verzeichnet werden. Im Bereich zwischen 100 und 200 °C sinkt die Kurve leicht, auf 95 %, ab und der Massenverlust für beide Proben beträgt etwa 5 %. Daran schließt sich bis 300 °C ein starker Abfall von 95 auf 75 % bzw. für die isothermal behandelte Proben sogar auf 65 % an. Der Massenver-

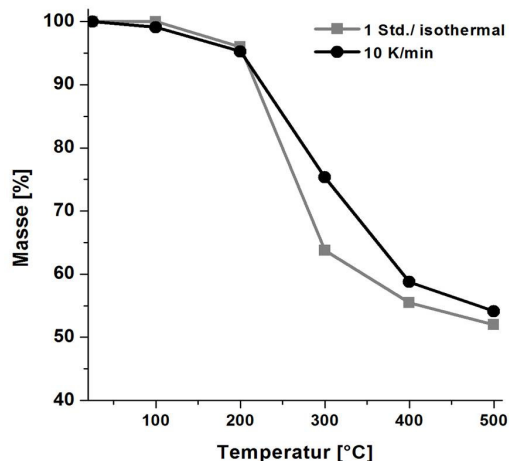


Abbildung 3.5.: Thermogravimetrische Analyse von LLZO-Vorstufenpulver unter Verwendung von MAH als Lösungsvermittler im Verhältnis von 1:3,5 im Vergleich zu isothermal getemperten Proben (1 Std. HZ). Die eingezeichneten Linien dienen lediglich der optischen Führung.

lust beträgt somit für die kontinuierlich geheizten Proben 20 % und für die isothermalen 33 %. Bis 400 °C weisen die TG-Daten einen weiteren starken Verlust von 22 % auf, wohingegen für die isothermal behandelten Proben nur noch ein geringer Verlust von 7 % zu verzeichnen ist. Bei 500 °C beträgt der Gesamtmassenverlust bezogen auf das Anfangsgewicht für beide Proben um die 65 %.

Die TG/DTA- zeigen, dass die Zersetzung des LLZO-Vorstufenpulvers über mehrere Stufen erfolgt (s. Abbildung 3.2a). Bis zu einer Temperatur von 250 °C sinkt die Masse des eingewogenen Pulvers um rund 5 %, auf 95 %. Zwischen 250 und 300 °C, d.h. in einem Temperaturintervall von nur 50 K, schließt sich ein weiterer, rapider Massenverlust von 30 % an und ein Wert von 65 % wird erreicht. Dieser Umstand spiegelt sich erwartungsgemäß auch deutlich in der zeitlichen Ableitung der Messwerte, der DTG ( $dm(T)/d(T)$ ), wider (s. Abbildung 3.2b). Hier ist bei einer Temperatur von rund 300 °C ein scharfer Peak zu erkennen, welcher die Temperatur des maximalen Reaktionsumsatzes  $(dm/dt)_{max}$  hervorhebt. Nach diesem rapiden Massenverlust schließen sich noch zwei weitere Stufen an. Einmal im Bereich zwischen 350 und 625 °C und eine weitere

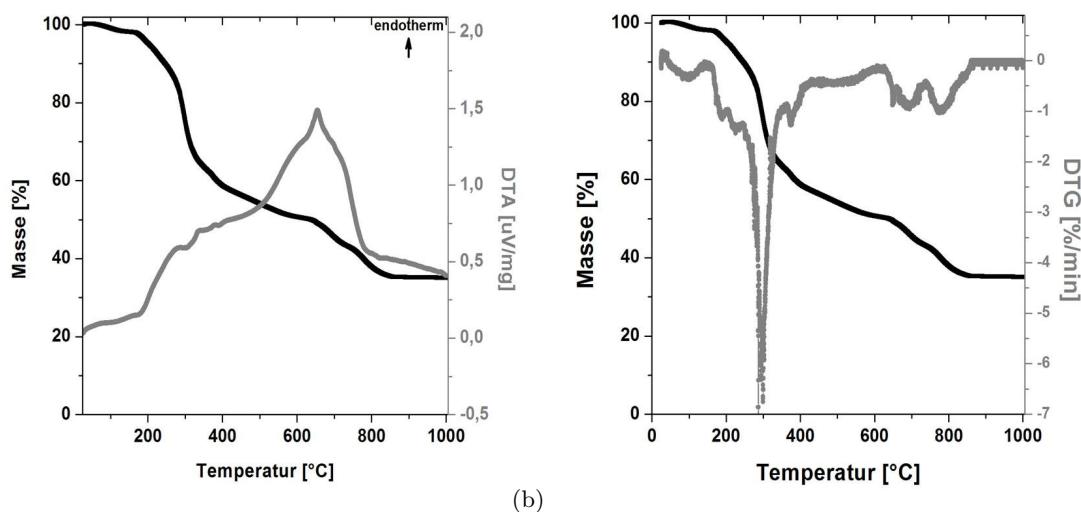


Abbildung 3.6.: (a) TG/DTA von LLZO-Vorstufenpulver unter Verwendung von MAH als Lösungsvermittler im Verhältnis von 1:3,5.  
 (b) TG/DTG von LLZO-Vorstufenpulver unter Verwendung von MAH als Lösungsvermittler im Verhältnis von 1:3,5.

zwischen 650 und 850 °C. Der Massenverlust beträgt dabei etwa 15 % bis 625 °C und weitere 15 % bis 850 °C. Diese beiden Stufen gehen einher mit einem stark ausgeprägtem endothermen Signal der DTA.

Durch thermogravimetrische Einzeluntersuchungen der Prekursoren (Abb. 3.7) soll der Reaktionsverlauf bei Temperatureinwirkung näher aufgeschlüsselt werden.

Die in Abbildung 3.7a dargestellte TG/DTG-Kurve des Lithiumacetat-Dihydrats zeigt eine 4-stufige Zersetzung mit gut ausgebildeten Stufen. Die erste Zersetzungsstufe, im Bereich zwischen 60 und 120 °C, weist einen geringen Massenverlust von etwa 3 % auf, der wahrscheinlich auf die Abgabe von oberflächlich absorbiertem Wasser zurückzuführen ist. Daran schließt sich ein starker Massenverlust von rund 35 % bis 160 °C an, der die Abgabe des Kristallwassers unter Aufschmelzung des Lithiumacetat-Dihydrats anzeigt. Bis zu einer Temperatur von 370 °C sind keine Änderungen der Masse detektierbar. Daran schließt sich eine weitere Zersetzungsstufe bis zu einer Temperatur von 440 °C an. In diesem Temperaturintervall von etwa 70 K wird ein Massenverlust von 27 % detektiert.

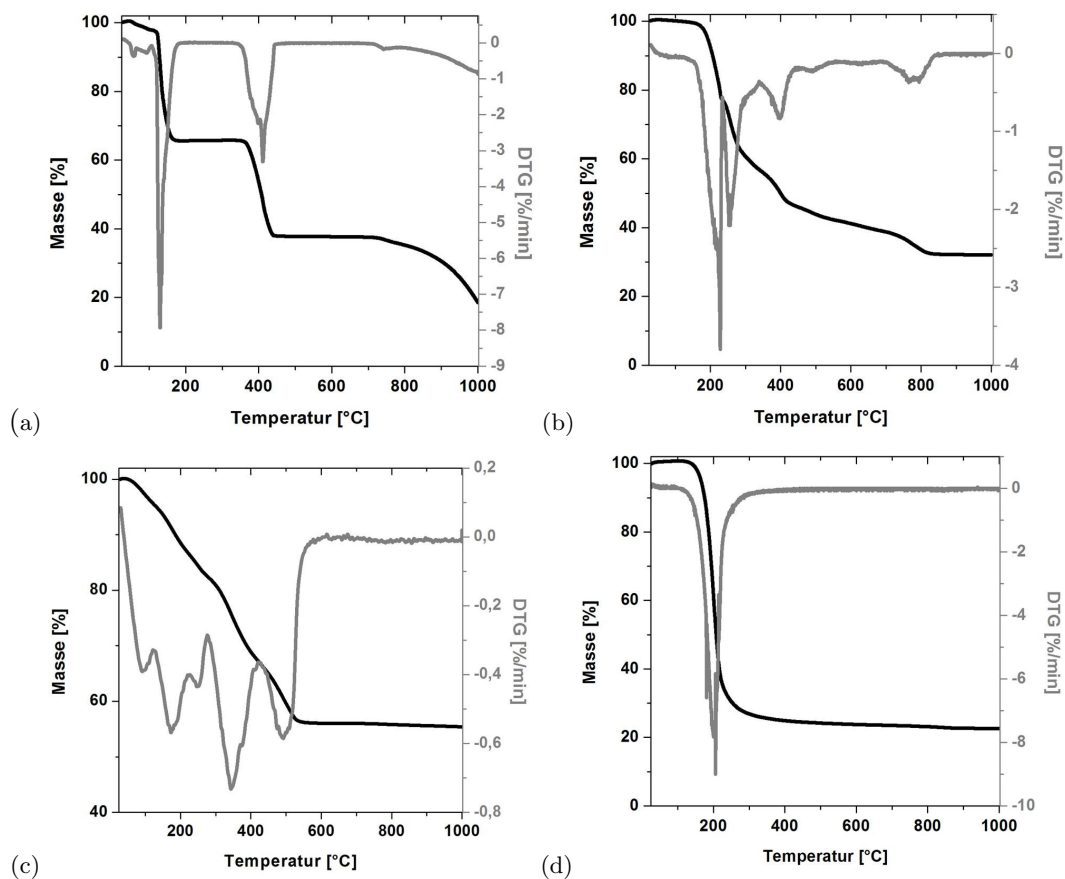


Abbildung 3.7.: Thermogravimetrische Daten der eingesetzten Prekursoren: (a) Lithiumacetat (b) Lanthanacetat (c) Zirkonium-Vorstufenpulver (d) Aluminiumchlorid

---

Ein weiterer Massenverlust wird erst im Bereich zwischen 750 und 1000 °C beobachtet. Dabei sinkt das Gewicht nochmals um weitere 17 % und erreicht einen Endwert von 18 % bei 1000 °C. Bezogen auf das Ausgangsgewicht ist also ein Gesamtverlust von 82 % zu verzeichnen.

Die Zersetzung des Lanthan-Komplexes (Abb. 3.7b) verläuft ebenfalls über mehrere direkt ineinander übergehende Stufen. Durch die DTG ist es jedoch möglich, die Stufen verschiedenen Temperaturbereichen zuzuordnen. Bis zu einer Temperatur von 150 °C ist kein signifikanter Massenverlust messbar. Ab 150 °C ist ein starker Abfall der Kurve sichtbar. Bis zu einer Temperatur von 230 °C ist ein Massenverlust von 22 %, auf 78 %, zu verzeichnen. Die DTG zeigt dabei ein Reaktionsmaximum bei 226 °C. Direkt daran schließt sich im Bereich zwischen 235 und 440 °C ein weiterer, starker Massenverlust von 32 % an. Bis zu einer Temperatur von 850 °C wird eine weitere Änderung der Masse sichtbar. Im Bereich zwischen 440 und 850 °C beträgt der Verlust 14 % und ein Endwert von 32 % wird erreicht, was einen Gesamtverlust von 68 % bedeutet.

Die thermogravimetrischen Daten des Zirkonium-Vorstufenpulvers (Zr-VP) zeigen einen Zersetzungsverlauf über mehrere ineinander übergehende Stufen. Ab etwa 40 °C werden die ersten Massenänderungen sichtbar. Mit Hilfe der DTG kann die erste Stufe im Bereich zwischen 40 und 140 °C festgelegt werden. Diese geht einher mit einem Massenverlust von rund 5 %. Bis 270 °C sinkt der Wert der Masse um weitere 13 %-Punkte auf 82 %. Der sich anschließende Massenverlust von 15 % findet im Bereich zwischen 270 und 430 °C statt. Der scharfe Peak der DTG zeigt dabei den maximalen Reaktionsumsatz bei etwa 350 °C an. Ein weiterer DTG-Peak zeigt die letzte Zersetzungsstufe des Zr-VP, zwischen 430 und 550 °C, an. Der dazugehörige Massenverlust beträgt 11 %. Dies bedeutet, bezogen auf die Gesamtmasse, dass ein Gesamtverlust von 56 % verzeichnet werden kann.

Im Gegensatz zu den anderen Prekursoren erfolgt die Zersetzung des Aluminiumchlorid-Hexahydrats nur über eine deutlich ausgeprägte Stufe. Diese beginnt bei ca. 140 °C und

endet bei etwa 340 °C. In diesem Temperaturintervall von 200 K wird ein Massenverlust von 73 % verzeichnet. Die Temperatur des maximalen Reaktionsumsatzes wird von der DTG bei etwa 200 °C angezeigt. Bis 1000 °C ist eine weitere, sehr geringe Änderung der Masse von 5 % zu verzeichnen.

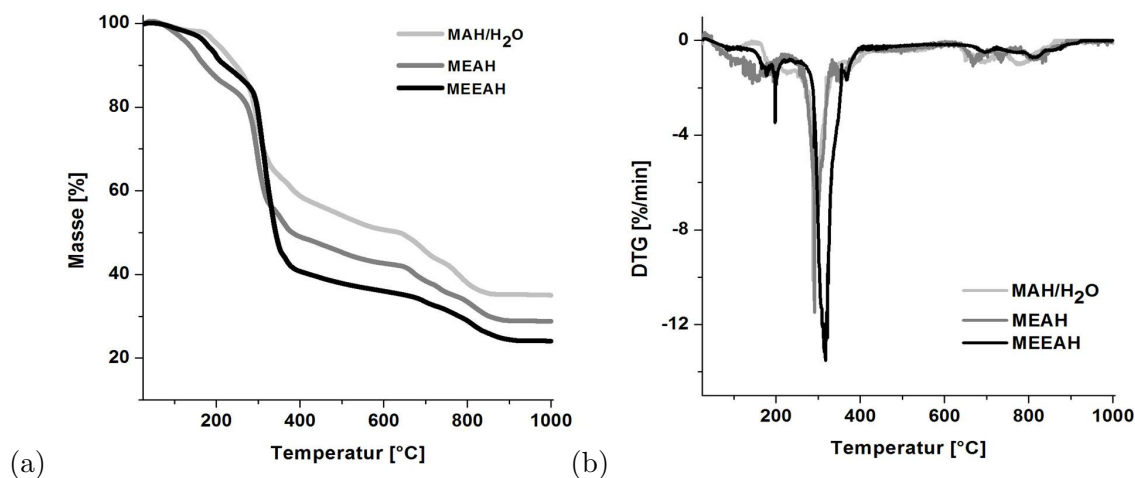


Abbildung 3.8.: (a) Vergleich der TG von LLZO-Vorstufenpulvern mit unterschiedlichen Lösungsmitteln im Verhältnis von 1:3,5  
 (b) Vergleich der DTG von LLZO-Vorstufenpulvern mit unterschiedlichen Lösungsmitteln im Verhältnis von 1:3,5

Um den Einfluss der unterschiedlichen Polycarbonsäuren auf das thermische Zersetzungsverhalten zu untersuchen, wurden die LLZO-Vorstufenpulver mit MEAH und MEEAH ebenfalls untersucht. Vergleicht man die TG-Analysen (Abb. 3.8) der Proben mit MAH als Lösungsmittler mit den anderen verwendeten Komplexbildnern (MEAH/MEEAH), wird ein sehr ähnlicher Zersetzungsverlauf sichtbar. Der Massenverlust ist in Abhängigkeit der eingesetzten Kettenlängen zwar größer, die mehrstufige Zersetzung und auch der Verlauf sind aber generell gleich. Wie die differenzierte TG zeigt (Abb. 3.8b), erfolgt die Hauptzerersetzung bei allen Proben um die 300 °C. Die Zersetzungsstufe ist allerdings bei den Proben mit MEAH und MEEAH breiter. Ab 400 °C ist die Zersetzung bei allen Proben größtenteils abgeschlossen.



Zusätzliche IR-Messungen sollen den Zersetzungsverlauf im Temperaturbereich zwischen RT und 500 °C weiter bestätigen. Abbildung 3.9 zeigt die IR-Spektren in Abhängigkeit der Temperatur mit MAH als Lösungsvermittler. Die Zuordnung der einzelnen Banden ist Tabelle 3.3 zu entnehmen.

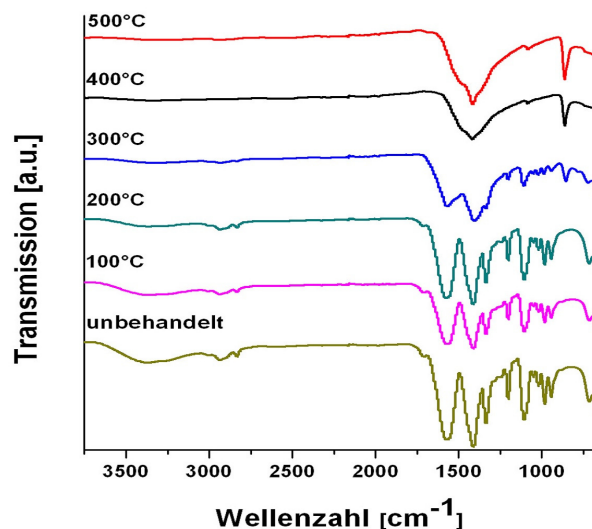


Abbildung 3.9.: IR-Spektren LLZO-Vorstufenpulvern mit MAH als Lösungsvermittler im Verhältnis von 1:3,5

Die Intensitäten der Banden nehmen ab 200 °C stark ab. Die C=O-Valenzschwingungen der Carboxylgruppe bei 1728  $\text{cm}^{-1}$  sind bei 300 °C vollständig verschwunden, weitere Banden der organischen Gruppen im niedrigeren Wellenlängenbereich verlieren deutlich an Intensität und sind teilweise nur noch andeutungsweise als Schultern vorhanden. Ab 400 °C sind nur noch zwei starke Banden bei 1400 und 850  $\text{cm}^{-1}$  detektierbar. Diese können eindeutig  $\text{CO}_3^{2-}$ -Schwingungen zugeordnet werden.

Da sich die IR-Spektren der anderen LLZO-Vorstufenpulver mit variierten Lösungsvermittlern im wesentlichen nicht von den hier gezeigten Spektren unterscheiden, sind diese nicht zusätzlich dargestellt.

Die über die Verbrennungsanalyse bestimmten Kohlenstoffgehalte der unterschiedlichen

Tabelle 3.3.: Zuordnung der einzelnen Banden aus den IR-Spektren der hergestellten Proben bei Auslagerung mit MAH (1:3,5) im Temperaturbereich zwischen RT und 500 °C.

Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Art der Schwingung
3700 - 3000	(OH) - Valenzschwingungen
3000 - 2600	C-H - Valenzschwingungen (CH <sub>2</sub> -Gruppe)
1728	C=O - Valenzschwingungen (Carbonylgruppe durch entstandene Essigsäure)
1680 - 1490	COO <sup>-</sup> - asym. Valenzschwingungen (Carboxylgruppe)
1490 - 1360	COO <sup>-</sup> - sym. Valenzschwingungen (Carboxylgruppe)
1250	C-O - Schwingungen (Acetat)
1170 - 1000	C-O - Valenzschwingungen (COOH <sup>-</sup> )
1040 - 1000	C-C (Acetatsalze)

Proben mit variiertem Lösungsvermittler sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Die Messungen zeigen, dass bis zu einer Temperatur von 200 °C der Gehalt an Kohlenstoff relativ konstant bleibt.

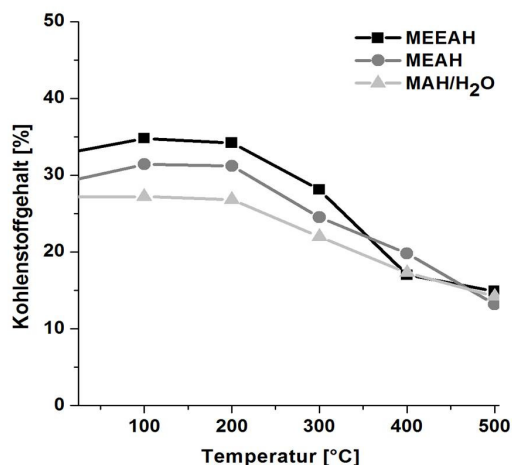


Abbildung 3.10.: Kohlenstoffgehalt der unterschiedlichen Vorstufenpulver als Funktion der Calcinationstemperatur. Die eingezeichneten Linien dienen lediglich der optischen Führung.

Für die Proben mit MAH als Lösungsvermittler beträgt der Kohlenstoffgehalt 27 %, für MEAH 31 % und für MEEAH 34 %. Im Bereich zwischen 200 und 300 °C sind dann erste Änderungen im Kohlenstoffgehalt sichtbar. Der Gehalt verringert sich bei allen Proben um etwa 20 % (MAH: 18 %, MEAH: 21 %, MEEAH: 18 %). Bei Erhöhung der Tempera-

tur um 100 K kann bei allen Proben eine weitere Verringerung des Kohlenstoffgehaltes detektiert werden. Bei den Proben mit MAH als Lösungsvermittler sinkt der Gehalt von 22 auf 17 %, also um weitere 5 %, bei MEAH um etwa 3 % und bei MEEAH um 21 % auf 17 %. Bei 500 °C weisen alle Proben einen Restgehalt von etwa 14 % an Kohlenstoff auf. Bezogen auf die Ausgangsmenge bedeutet dies, dass ca. 48 % des Kohlenstoffs bei den Proben mit MAH als LV zersetzt wurden, ca. 58 % unter Verwendung von MEAH und MEEAH.

Um neben der thermischen Zersetzung Aussagen über das Verdichtungsverhalten der Vorstufenpulver treffen zu können, wurden He-Pyknometrie-Messungen zur Bestimmung der Skelettdichte an den unterschiedlichen Proben durchgeführt (s. Abb. 3.11).

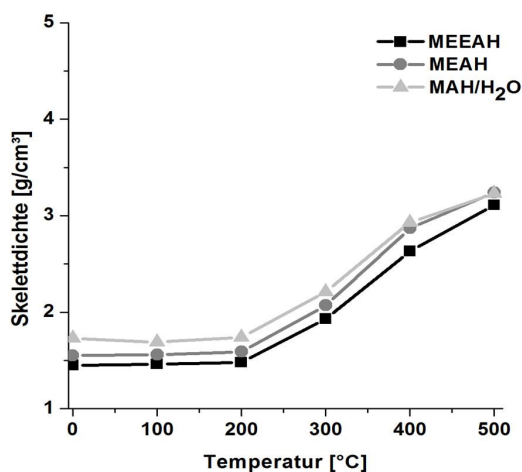


Abbildung 3.11.: He-Pyknometrie-Messungen der unterschiedlichen Vorstufenpulver mit variierten Lösungsvermittlern im Verhältnis von 1:3,5. Die eingezeichneten Linien dienen lediglich der optischen Führung.

Durch die hohen Gehalte von wenig dichten Komponenten (LiOAC: 1,64; La(OAC)<sub>3</sub>: 1,64; Zr-OPr: 1,058) ist die Dichte des ungetemperten Vorstufenpulvers sehr gering und liegt zwischen 1,45 g/cm<sup>3</sup> (MEEAH) und 1,73 g/cm<sup>3</sup> (MAH). Der Verlauf der Verdichtung ist bei allen Vorstufenpulvern ähnlich. Bis zu einer Temperatur von 200 °C sind keine signifikanten Änderungen in der Skelettdichte sichtbar. Ab 200 °C ist dann ein

kontinuierlicher Anstieg zu verzeichnen. Die Werte steigen im Bereich zwischen 200 und 300 °C bei allen Proben um ca. 30 %-Punkte, zwischen 300 und 400 °C um weitere 32 - 38 % (MAH: 32,5; MEAH: 38,5 %; MEEAH: 36 %). Bei 500 °C erreichen alle Vorstufenpulver eine Skelettdichte von etwa 3,2 g/cm<sup>3</sup> (MAH: 3,23 g/cm<sup>3</sup>, MEAH: 3,24 g/cm<sup>3</sup>, MEEAH: 3,11 g/cm<sup>3</sup>).

Um erste Einblicke in den Phasenbestand der Proben zu erlangen, wurden abschließend XRD-Aufnahmen der bei 500 °C getemperten Proben mit unterschiedlichen Lösungsvermittlern durchgeführt. Die Beugungsdiagramme der Proben (Abb. 3.12) zeigen alle, dass das Material größtenteils im amorphen Zustand vorliegt. Nur ansatzweise sind erste Reflexe von kristallisierenden Phasen erkennbar.

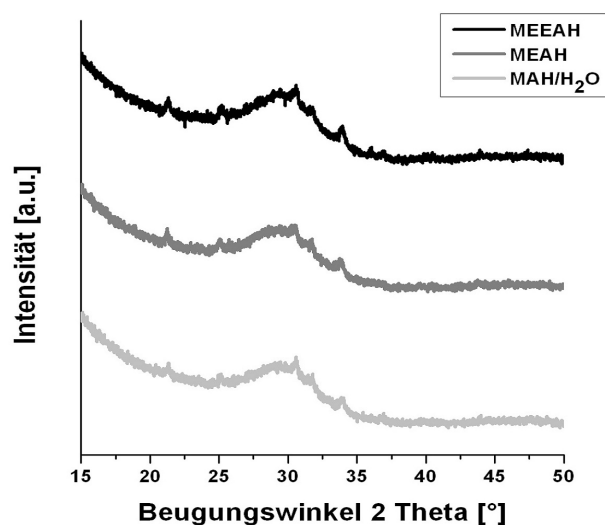


Abbildung 3.12.: Röntgenbeugungsdiagramme der bei 500 °C/1 Std. getemperten Proben mit unterschiedlichen Lösungsvermittlern im Verhältnis 1:3,5 (bezogen auf 1 Mol La(OAc)<sub>3</sub>)

---

### 3.3. Phasenbildungsmechanismen im System $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Das folgende Kapitel beschreibt die durchgeführten Versuche und Ergebnisse zur Identifizierung der Phasenbildungsmechanismen in Abhängigkeit der eingesetzten Prekursoren. Neben der neu entwickelten Acetatroute werden ebenfalls die Kristallisationssequenzen von zwei weiteren Synthesevarianten dargestellt. Um den Einfluss der eingesetzten Prekursoren herauszustellen, wurden zum Einen nur Nitrate als Edukte ausgewählt und zum Anderen eine Synthese mit ausschließlich chloridischen Prekursoren durchgeführt.

#### 3.3.1. Acetat-Route

Nach Charakterisierung des aus der Acetatroute entstandenen Sols und der Untersuchung des Zersetzungs- und Verdichtungsverhaltens, sollen nun die Phasenbildungsmechanismen in diesem System detailliert untersucht werden. Neben der bereits in 3.2 gezeigten Thermoanalysen wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen (in-situ HT-XRD und ex-situ XRD), Skelettdichtemessungen und IR-spektroskopische Untersuchungen an den Proben durchgeführt.

Wie sich in 3.1 herausstellte, zeigen die zugesetzten Lösungsvermittler nur einen geringen Einfluss auf die Eigenschaften des Sols. Weiterhin zeigen die Ergebnisse aus 3.2, dass trotz der unterschiedlichen Kettenlängen der Additive das Zersetzungs- und Verdichtungsverhalten einen ähnlichen Verlauf aufweist und die bei 500 °C ausgelagerten Vorstufenpulver in einem ähnlichen morphologischen und strukturellen Zustand vorliegen. Daher wurden die Phasenbildungsmechanismen nur anhand des Sols mit MAH als Lösungsvermittler im Ethanol/ $\text{H}_2\text{O}$ -Lösungsmittelgemisch untersucht. Um vergleichbare Ergebnisse zu den in-situ HT-XRD-Ergebnissen zu erlangen, wurden sämtliche Proben für die Charakterisierung (Röntgenbeugung, He-Pyknometrie, IR-Spektroskopie) nach der in 2.4 beschriebenen HT-XRD-Heizrampe calciniert. Dabei wurde die Heizrampe so gewählt, dass diese genau derer der HT-XRD entspricht. Um dies zu realisieren, wurde

---

auf jeder Temperaturstufe eine Haltezeit eingeführt, die der Messzeit bei der HT-XRD entspricht.

### Röntgenbeugungsuntersuchungen - HT-XRD

Im nachfolgendem Abschnitt werden die Ergebnisse der in-situ HT-XRD-Messung dargestellt. Aufgrund des hohen Organikanteils der getrockneten LLZO-Vorstufenpulver wurden die Proben für diese Messungen bei 500 °C für 1 Std. thermisch vorbehandelt, um den Höhenfehler aufgrund von Zersetzungs- und Verdichtungsprozessen während der Messung weitgehend zu minimieren. Daher wurde die Organik im Vorfeld weitest möglich ausgetrieben. Der Restkohlenstoffgehalt dieser Proben liegt bei etwa 14 %.

Wie sich in 3.2 zeigte, liegen die Proben nach thermischer Vorbehandlung (500 °C/1 Std.) überwiegend im amorphen Zustand vor. Aufgrund dessen wird bei den HT-XRD-Messungen lediglich der Bereich zwischen 600 und 1000 °C betrachtet. Um weitere Änderungen nach Erreichen von  $T_{max}$  herauszustellen, wurde zusätzlich für mehrere Stunden auf 1000 °C gehalten.

Abbildung 3.13 zeigt die HT-XRD-Ergebnisse im Temperaturbereich zwischen 600 und 1000 °C. Diese zeigen, dass sich in Abhängigkeit der Temperatur verschiedene kristalline Phasen ausbilden.

Bei 600 °C liegt ein Phasengemisch von  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (JCPDS: 01-075-03446),  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (JCPDS: 96-100-0464) und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (JCPDS: 01-083-1454) vor, wobei das Lanthanzirkonat die vorherrschende Phase ist. Durch weitere Temperaturerhöhung bildet sich bei 700 °C, neben Lanthanzirkonat und Lithiumcarbonat, ein Lanthanaluminat ( $\text{LaAlO}_3$ ; JCPDS: 00-031-0022) aus. Zum Lanthanoxycarbonat zugehörige Reflexe sind dagegen nicht mehr detektierbar. Ab 900 °C zeichnen sich weitere Kristallisationsprozesse anderer oxidischer Phasen ab. Neben  $\text{LaLi}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_4$  (JCPDS: 01-084-1470) und  $\text{La}_2\text{O}_3$  (JCPDS: 01-074-1144) bildet sich der gewünschte LLZO aus. Als dominierende Phase

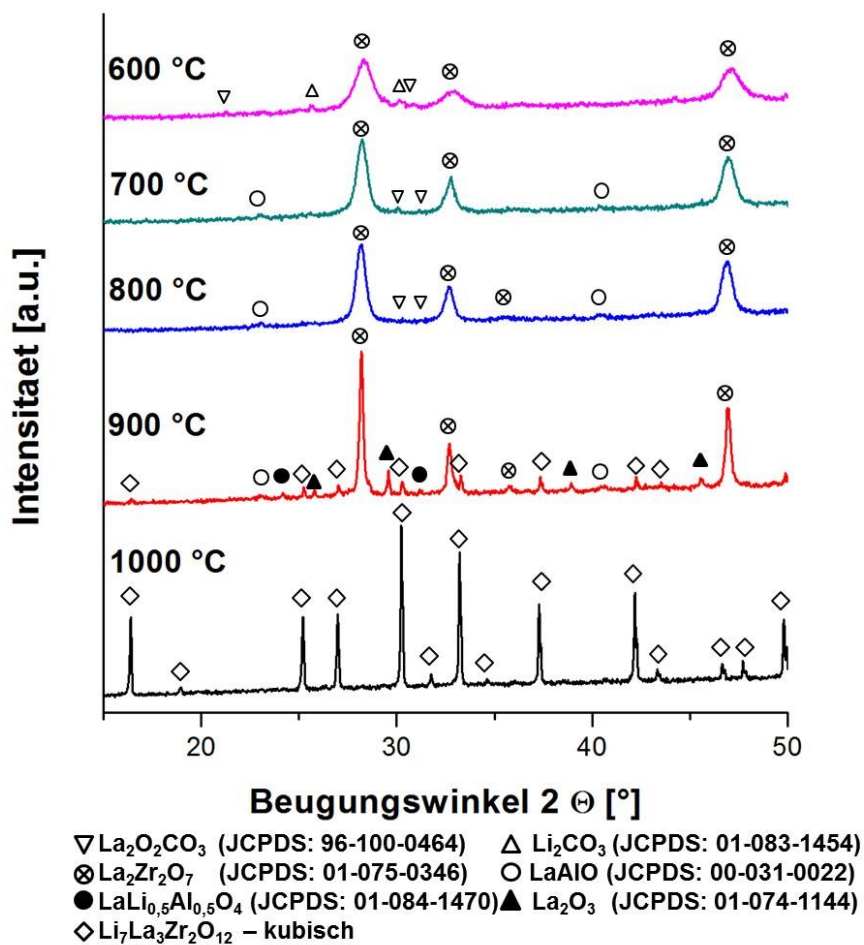


Abbildung 3.13.: HT-XRD Ac-Route im Bereich zwischen 600 und 1000 °C

bleibt jedoch weiterhin das Lanthanzirkonat bestehen. Ab  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  können alle Reflexe dem kubischen LLZO zugeordnet werden.

Zur Bestimmung der Phasenanteile wurden Rietveld-Verfeinerungen auf Basis der HT-XRD-Daten durchgeführt.

Tabelle 3.4.: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung im Temperaturbereich von 600 - 1000  $^\circ\text{C}$ . Angaben in Gew.-%.

Temperatur	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{LaAlO}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{LaLi}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_4$	LLZO
600 $^\circ\text{C}$	71,4 %	6,4 %	22,1 %	0 %	0 %	0 %	0 %
700 $^\circ\text{C}$	85,2 %	0 %	10,7 %	4,1 %	0 %	0 %	0 %
800 $^\circ\text{C}$	90,2 %	0 %	4,2 %	5,5 %	0 %	0 %	0 %
900 $^\circ\text{C}$	72,2 %	0 %	0 %	4,6 %	7,5 %	1,5 %	14,2 %
1000 $^\circ\text{C}$	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %

Aus den Ergebnissen der Rietveldanalyse geht hervor (s. Tab.: 3.4), dass sich bei der Acetat-Route als erste oxidische Phase bevorzugt ein Pyrochlor mit der Zusammensetzung  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  bildet. Erst ab  $T > 800 \text{ }^\circ\text{C}$  bildet sich der gewünschte LLZO als Nebenphase aus. Bei 1000  $^\circ\text{C}$  liegt er dann reinphasig vor.

Um die Temperaturstabilität des gebildeten LLZOs zu untersuchen, wurde die Probe in der Heizkammer für weitere 7 Stunden auf  $T_{max} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  gehalten.

Die in 3.14 gezeigten Ergebnisse zeigen, dass nach einer Stunde Haltezeit neben den Reflexen des LLZOs zusätzliche Reflexe sichtbar werden. Diese können dem schon während der Kristallisationssequenz aufgetretenen  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  zugeordnet werden. Mit zunehmender Haltezeit nehmen die Peakintensitäten des Lanthanzirkonats deutlich zu. Besonders deutlich wird dies an dessen Hauptreflex bei  $28^\circ 2\theta$ . Nach 3 Stunden Haltezeit auf 1000  $^\circ\text{C}$  treten zusätzlich zum  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  weitere Nebenphasenreflexe auf. Diese können eindeutig einem Lanthanoxid ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) zugeordnet werden. Die Phasenquantifizierung zeigt (s. Abb. 3.15), dass der Gehalt an LLZO mit der Zeit stark abnimmt. Beginnend bei 100 % bei Erreichen der 1000  $^\circ\text{C}$  enthält die Probe nach 7 Stunden Haltezeit nur noch 50 % LLZO. Der Gehalt des Lanthanzirkonats nimmt dagegen bis zu 44 % zu.



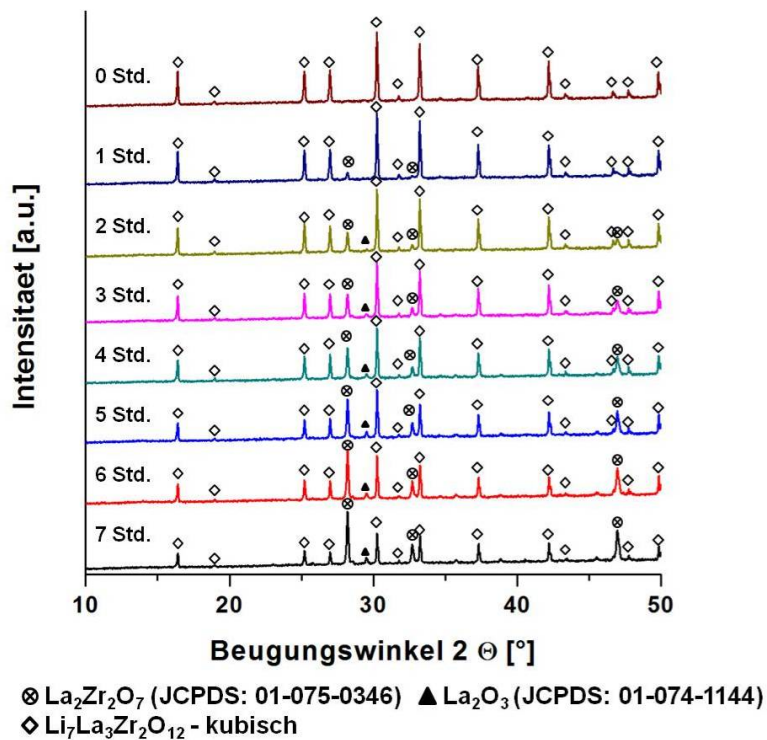


Abbildung 3.14.: HT-XRD der aus der Ac-Route erhaltenen Probe bei  $T_{max} = 1000 \text{ °C}$  mit unterschiedlichen Haltezeiten

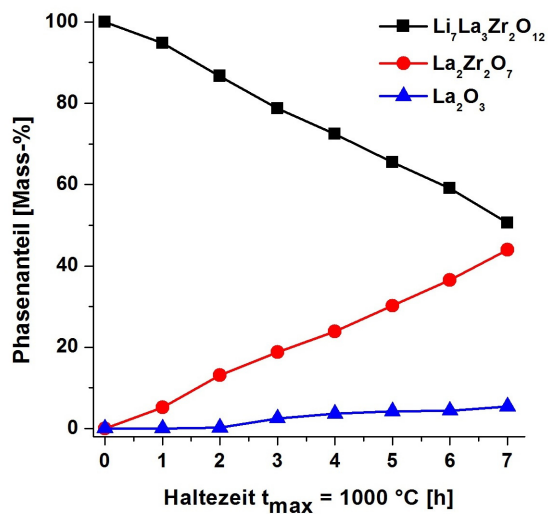


Abbildung 3.15.: HT-XRD der aus der Ac-Route erhaltenen Probe bei  $T_{max} = 1000 \text{ °C}$  bei unterschiedlichen Haltezeiten. Die eingezeichneten Linien dienen lediglich der optischen Führung.

## Abstoppversuche

Um mögliche Veränderungen des Materials bei abrupter Abkühlung festzustellen und Probenmaterial für weitere Untersuchungen wie He-Pyknometrie- oder IR-Spektroskopie-Messungen zu erhalten, wurden Abstoppversuche durchgeführt, bei denen das getrocknete Vorstufenpulver in Tiegeln (8 g in 80 ml) nach der HT-XRD-Heizrampe (s. Abschnitt 2.4) calciniert und bei den jeweiligen Temperaturen heiß entnommen wurde.

Da sich sowohl in Kapitel 3.2 als auch bei den durchgeführten HT-XRDs herausstellte, dass bis 500 °C die Proben größtenteils im amorphen Zustand vorliegen, wurden die Abstoppversuche erst ab Temperaturen von 600 °C durchgeführt. Die röntgenographischen Beugungsuntersuchungen sind in Abb. 3.16 dargestellt.

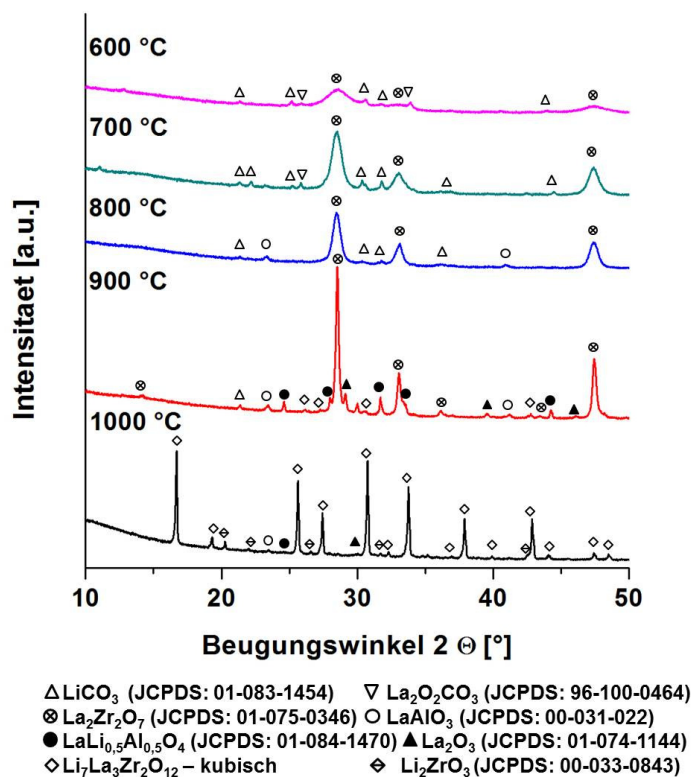


Abbildung 3.16.: Röntgenbeugungsdaten der Abstoppversuche aus der Ac-Route im Bereich zwischen 600 und 1000 °C

Analog zur HT-XRD sind ab 600 °C die ersten kristallinen Phasen detektierbar. Dabei handelt es sich zum Einem um die zwei Zersetzungsprodukte aus den Acetat-Prekursoren,  $\text{LiCO}_3$  (JCPDS: 01-083-1454) und  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (JCPDS: 96-100-0464), zum Anderem um den lanthan- und zirkoniumhaltigen Pyrochlor mit folgender Zusammensetzung:  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (JCPDS: 01-075-0346). Der Phasenbestand ändert sich bei weiterer Temperaturerhöhung um 100 K zunächst nicht. Auffallend ist jedoch die deutliche Zunahme der Reflexintensitäten des  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Ab 800 °C treten keine dem Lanthanoxycarbonat zugehörigen Reflexe mehr auf. Dafür kristallisiert bei  $T > 700$  °C  $\text{LaAlO}_3$  (JCPDS: 00-031-022). Bei 900 °C treten weitere kristalline Phasen auf. Neben dem mit sehr scharfen Reflexen ausgebildeten  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  können Lanthanoxid ( $\text{La}_2\text{O}_3$  - JCPDS: 01-074-1144), Lanthanlithiumaluminat ( $\text{LaLi}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_4$  - JCPDS: 01-084-1470) als auch der gewünschte LLZO identifiziert werden. Des Weiteren tritt bei dieser Temperatur ein Lithiumzirkonat ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  - JCPDS: 00-033-0843) auf, dessen Reflexe aber nur sehr schwach ausgebildet sind und in der Gesamtübersicht nicht sichtbar werden. Die dominierende Phase stellt bis zu einer Temperatur von 900 °C der lanthan- und zirkoniumhaltige Pyrochlor dar. Bei 1000 °C sind dagegen keine dem Pyrochlor zugehörigen Reflexe mehr erkennbar und der kubische LLZO dominiert. Als Nebenphasen konnten weiterhin  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{LaLi}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_4$  identifiziert werden. Reflexe des Lithiumcarbonats sind dagegen nicht mehr detektierbar, dafür nimmt die Intensität der Reflexe des  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  zu, so dass sie nun deutlich nachweisbar sind.

Tabelle 3.5.: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung im Temperaturbereich von 600 - 1000 °C

Temperatur	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{LaAlO}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{LaLi}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_4$	LLZO	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$
600 °C	60 %	2,4 %	37,5 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
700 °C	54,9 %	1,6 %	40 %	4,1 %	0 %	0 %	0 %	0 %
800 °C	60,2 %	0 %	34,7 %	5,1 %	0 %	0 %	0 %	0 %
900 °C	54,9 %	0 %	28,1 %	2,3%	0,6 %	9,7 %	2,6 %	1,7 %
1000 °C	0 %	0 %	0 %	0 %	1,5 %	1,7 %	91,8 %	4,6 %

Die basierend auf den Daten der Abstopppversuche durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen sind zusammengefasst in Tabelle 3.5 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass bis 900 °C der Gewichtsanteil des Pyrochlors um die 60 % beträgt. Dabei sind die Reflexe bei niedrigeren Temperaturen sehr breit ausgebildet. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Halbwertsbreite deutlich ab, was auf ein Kristallitwachstum hindeutet. Mithilfe der Rietveld-Analyse wurden die Kristallitgrößen des Pyrochlors in diesem Temperaturbereich wie folgt bestimmt (s. Abbildung 3.17): Bis zu einer Temperatur von 800 °C liegt die Kristallitgröße unter 20 nm. Mit steigender Temperatur ist eine nur leichte Zunahme zu beobachten. Zwischen 800 und 900 °C zeigt sich dann ein starker Anstieg von 15 auf etwa 73 nm.

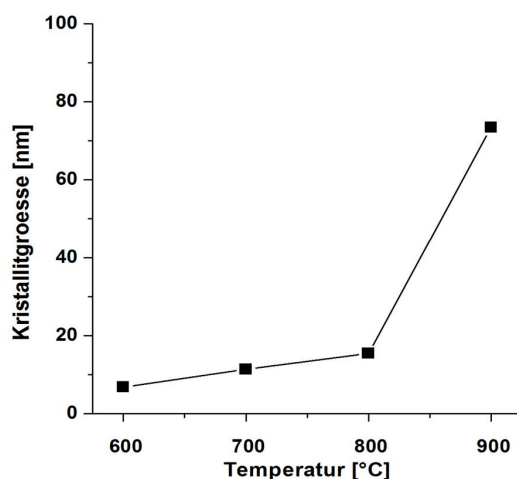


Abbildung 3.17.: Kristallitgrößenbestimmung von  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  zwischen 600 und 900 °C. Die eingezeichnete Linie dient lediglich der optischen Führung.

Ansonsten zeigt sich auch bei den Abstopppversuchen, analog zur HT-XRD, deutlich, dass mit Auftreten des LLZO der Gehalt an Pyrochlor stark abnimmt. Damit geht ebenfalls ein starker Abfall des Gehaltes des Lithiumcarbonats einher. Des Weiteren nimmt auch der Gehalt der aluminiumhaltigen Nebenphasen wie  $\text{LaAlO}_3$  und  $\text{LaLi}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_4$  stark ab.

Um weitere Veränderungen der Probe bei längerer Haltezeit auf 1000 °C zu untersuchen, wurden entsprechend weitere Abstopppversuche mit verlängerter Haltezeit auf  $T_{max}$  durchgeführt.

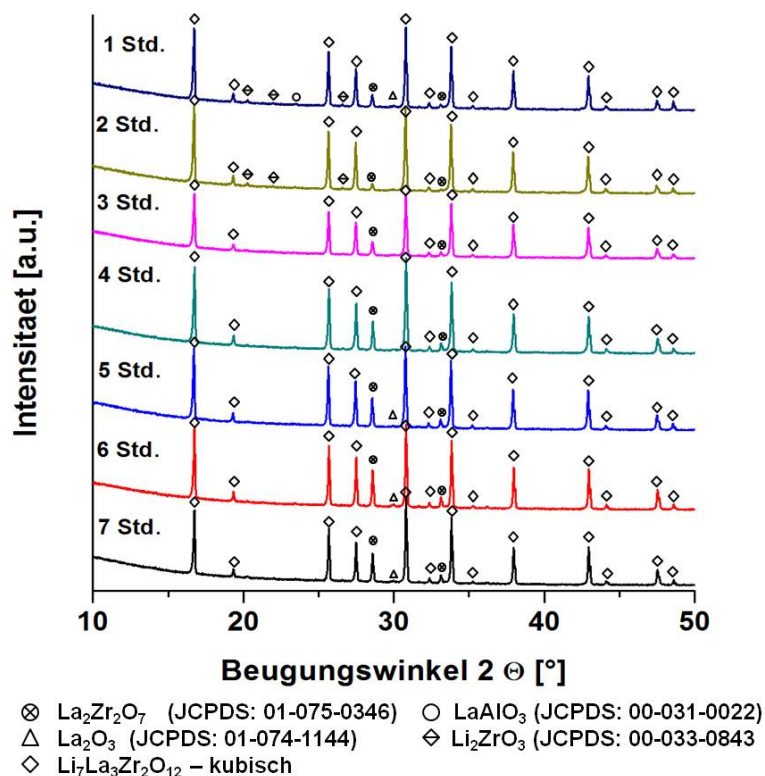


Abbildung 3.18.: Röntgenbeugungsdaten der Abstopppversuche aus der Ac-Route bei 1000 °C mit unterschiedlichen Haltezeiten.

Die in Abbildung 3.18 dargestellten Röntgenbeugungsdiagramme der Abstopppversuche bei unterschiedlichen Haltezeiten bei 1000 °C zeigen bis zu einer Haltezeit von zwei Stunden keine Änderungen im Phasenbestand. Die Hauptphase bildet der kubische LLZO, als Nebenphasen treten  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  und  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  in geringen Mengen auf. Bei einer Haltezeit von mehr als zwei Stunden bei 1000 °C ändert sich der Phasenbestand dahingegen, dass die dem  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  und  $\text{LaAlO}_3$  zugehörigen Reflexe nicht mehr detektierbar sind. Lediglich die dem Lanthanzirkonat ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) zugehörigen Reflexe sind noch sichtbar. Nach fünf Stunden Haltezeit tritt dann zusätzlich noch  $\text{La}_2\text{O}_3$  auf. Bis

zu einer Haltezeit von 7 Stunden ändert sich der Phasenbestand nicht weiter, auffallend ist jedoch die Zunahme der Reflexintensitäten des Lanthanzirkonats mit andauernder Haltezeit.

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung zeigen, dass der Phasenanteil von  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  mit zunehmender Haltezeit zunimmt (s. Abbildung 3.19). Mit anhaltender Haltezeit bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  steigt der Gehalt von 6,3 % bei einer Stunde Haltezeit auf einen Anteil von etwa 12 % nach 7-stündiger Haltezeit.

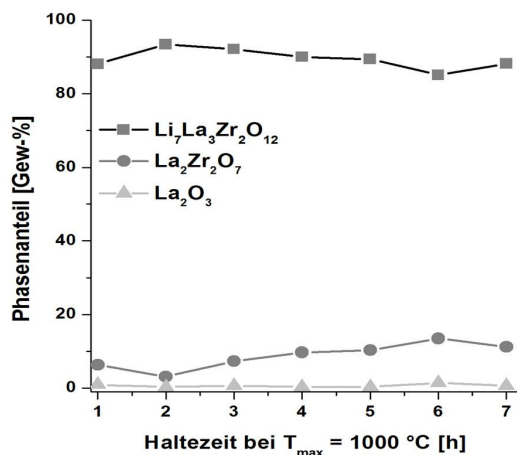


Abbildung 3.19.: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung basierend auf den Daten der Abstoppsversuche der Acetat-Route bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  mit unterschiedlichen Haltezeiten. Die eingezeichneten Linien dienen lediglich der optischen Führung.

Tabelle 3.6.: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  und unterschiedlicher Haltezeit. Angaben in Gew-%.

Haltezeit bei $T_{max}=1000\text{ }^\circ\text{C}$	LLZO	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{LaAlO}_3$
1 Std.	88,1 %	6,3 %	3,2 %	0,9 %	1,4 %
2 Std.	93,4 %	3,1 %	3,2 %	0,3 %	0 %
3 Std.	92,1 %	7,3 %	0 %	0,6 %	0 %
4 Std.	90 %	9,7 %	0 %	0,3 %	0 %
5 Std.	89,4 %	10,3 %	0 %	0,3 %	0 %
6 Std.	85,1 %	13,5 %	0 %	1,4 %	0 %
7 Std.	88,2 %	11,2 %	0 %	0,6 %	0 %

Die anhand der Rietveld-Verfeinerung ermittelten Kristallitgrößen vom kubischen LLZO

und der zunehmenden Nebenphase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  sind in Abbildung 3.20 dargestellt.

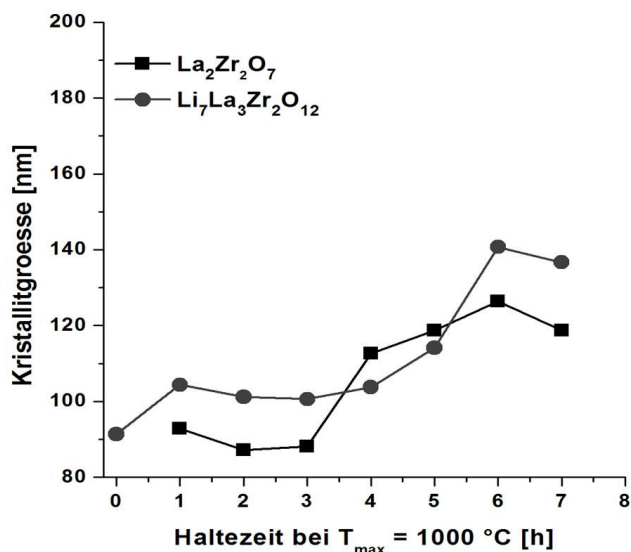


Abbildung 3.20.: Kristallitgrößenbestimmung von LLZO und  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  bei  $1000 \text{ °C}$  mit unterschiedlichen Haltezeiten. Die eingezeichneten Linien dienen lediglich der optischen Führung.

Mit zunehmender Haltezeit bei  $1000 \text{ °C}$  steigt die Kristallitgröße des kubischen LLZOs leicht an. Bei  $1000 \text{ °C}$  und einer Stunde Haltezeit beträgt die ermittelte Kristallitgröße  $104 \text{ nm}$ . Nach sechsstündiger Haltezeit steigt die Größe um  $26 \%$  auf einen Maximalwert von  $140 \text{ nm}$  an. Danach ist wieder ein geringer Abfall messbar. Eine leichte Erhöhung der Kristallitgröße ist ebenfalls beim Lanthanzirkonat zu beobachten. Mit zunehmendem Phasenanteil, nach dreistündiger Haltezeit, steigt die Kristallitgröße, von  $88 \text{ nm}$  auf ein Maximum von  $126 \text{ nm}$ , leicht an. Aufgrund der scharf ausgebildeten Reflexe mit geringer Halbwertsbreite sind diese Werte jedoch nur als Richtwerte anzusehen.

### Skelettdichtemessungen

Um in Abhängigkeit der Temperatur das Verdichtungsverhalten der Pulver zu untersuchen, wurde via He-Pyknometrie die Skelettdichte der aus den Abstoppsversuchen erlangten Pulvern bestimmt (s. Abbildung 3.21). Zusätzlich wurde anhand der Rietveld-

Verfeinerungen die Materialdichte der Probe bestimmt und mit den ermittelten Skelettdichtemessungen verglichen. Aufgrund dessen, dass die Proben bei Temperaturen  $< 500$  °C großteils im amorphen Zustand vorliegen, wurden die Messungen erst bei den bei 600 °C getemperten Proben durchgeführt.

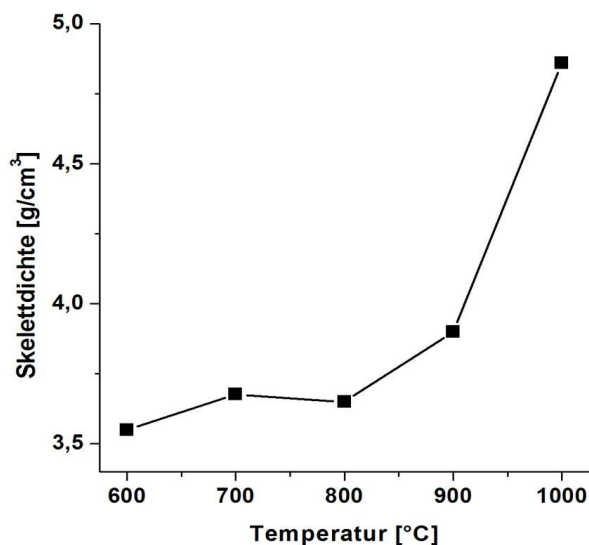


Abbildung 3.21.: Skelettdichte der nach HT-XRD Rampe calcinierten Proben aus der Acetat-Route in Abhängigkeit der Temperatur. Die eingezeichnete Linie dient lediglich der optischen Führung.

Die gemessene Skelettdichte weist bei 600 °C einen Wert von  $3,55 \text{ g/cm}^3$ . Nach Erhöhung der Temperatur um 100 °C steigt die Dichte um rund 3,6 % auf  $3,68 \text{ g/cm}^3$  an. Im nächsten Temperaturintervall, von 100 °C, ist keine Änderung der Dichte detektierbar. Im Bereich zwischen 800 und 900 °C ist eine leichte Erhöhung der Dichte von etwa 6,8 %, auf  $3,9 \text{ g/cm}^3$ , zu verzeichnen. Bei Erreichen der maximalen Temperatur von 1000 °C wird ein Wert von  $4,86 \text{ g/cm}^3$  gemessen, was eine Gesamtzunahme der Skelettdichte um etwa 37 %, bezogen auf die Ausgangsdichte bei 600 °C, bedeutet.

Anhand der Rietveld-Verfeinerungen wurde die Materialdichte der Proben bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 3.7 vergleichend mit den pyknometrischen Dichtemessungen



dargestellt.

Tabelle 3.7.: Vergleich der gemessenen Skelettdichte und der basierend auf den XRD-Daten errechneten Materialdichte

Temperatur	$\rho$ -Pyknometrie	$\rho$ -XRD	$\Delta$ (%)
600 °C	3,55	3,51	1,13
700 °C	3,68	3,42	6,98
800 °C	3,65	3,62	0,82
900 °C	3,9	3,94	1,02
1000 °C	4,86	4,99	-2,67

Die über die beiden Verfahren ermittelten Dichten weisen nur geringe prozentuale Unterschiede, zwischen 1-3 %, auf. Lediglich die Werte bei 700 °C zeigen eine höhere Abweichung von rund 7 %. Dies ist wahrscheinlich auf den hohen amorphen Anteil der Probe zurückzuführen, der die Quantifizierung ungenau macht und sich daher erheblich auf die Berechnung der Materialdichte auswirkt.

### IR-Spektroskopie

Zusätzlich zu Röntgenbeugungs- und Skelettdichtemessungen wurden die Pulver via IR-Spektroskopie untersucht, um unterstützende Aussagen bezüglich der Phasenbildungsmechanismen zu erlangen.

Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie im Temperaturbereich zwischen 600 und 1000 °C sind in Abbildung 3.22 dargestellt.

Die IR-Spektren zeigen mit zunehmender Temperatur keine signifikanten Änderungen in den detektierten Banden. Sowohl die Bande bei  $1400\text{ cm}^{-1}$  als auch diejenigen bei  $850$  und  $700\text{ cm}^{-1}$  können  $\text{CO}_3^{2-}$  - Banden zugeordnet werden, die im Vorhandensein von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  begründet sind. Auffallend ist lediglich das Auftreten von OH-Schwingungen bei  $T > 800\text{ °C}$ . Da jedoch bekannt ist, dass LLZO-Materialien sehr empfindlich an Luft sind und Wasser absorbieren können, ist dieses Ergebnis nicht verwunderlich, sondern

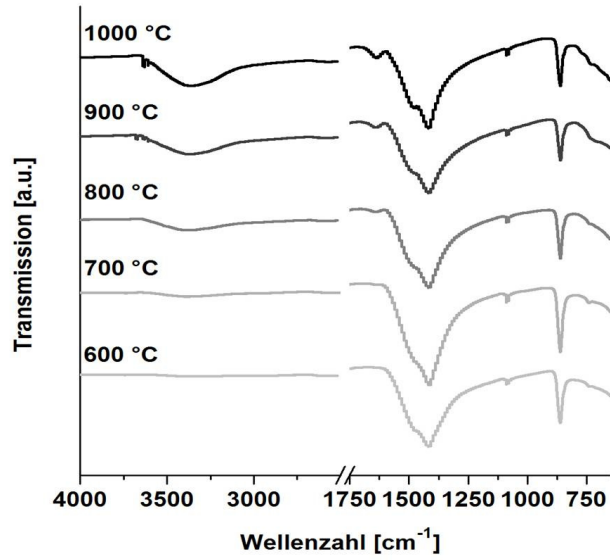


Abbildung 3.22.: IR-Spektren der nach HT-XRD Rampe calcinierten Proben aus der Acetat-Route.

bestätigt nur die Beobachtungen aus Literatur und Eigenversuchen.

## Standard-Prozessierung

Die vorherigen Ergebnisse entstammten Proben, die analog der verwendeten HT-XRD-Rampe getempert wurden, um potenzielle Unterschiede zwischen in-situ und ex-situ Messungen herauszustellen. Da sich die Prozessierung analog dieser HT-Rampe durch die Heißentnahme der Proben sehr aufwendig gestaltet und durch die jeweiligen sehr kurzen Haltezeiten bei den unterschiedlichen Temperaturen nur in bestimmten Öfen durchführbar ist, wurde eine Standard-Prozessierung für diese Synthesemethode entwickelt. Durch eine konstante Heizrate, ohne diverse Zwischenstufen, von 10 K/min bis  $T_{max}$ , kann die Synthese in jedem beliebigen Ofen, der diese Parameter erfüllt, durchgeführt werden. Um nahezu phasenreines, kubisches LLZO-Pulver zu erhalten, wurden die amorphen, getrockneten Vorstufenpulver in 80 ml- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegeln in einem Strahlungsofen mit 10 K/min auf 1000 °C erhitzt und anschließend für 7 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Die Abkühlung erfolgte nach der jeweiligen Ofenkennlinie. Nach der Temperung wurden die Proben mit Mörser und Pistill gründlich homogenisiert und durch ausgewählte Charakterisierungsmethoden untersucht.

### *Röntgendiffraktometrie*

Die nach der konstanten Heizrate getemperten Proben weisen einen hohen Anteil an kubischen LLZO auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 3.23 dargestellt. Als einzige Nebenphase tritt mit einem Phasenanteil von 3,8 % ein Lithiumzirkonat ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) auf.

Die Indizierung des kubischen LLZOs erfolgte, analog den Literaturdaten<sup>[30]</sup>, auf Basis einer innenzentrierten, kubischen Elementarzelle mit der Raumgruppe Ia3d (230). Wobei für  $a$  ein Wert von 12,97 Å ermittelt wurde. Dieser korreliert sehr gut mit Literaturdaten des kubischen LLZOs von *Geiger et al.*<sup>[30]</sup> ( $a = 12,9751$  Å).

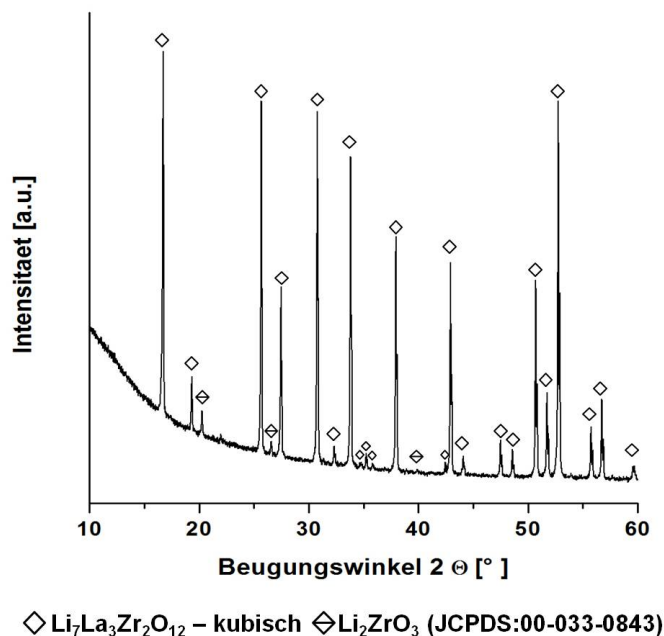


Abbildung 3.23.: Röntgendiffraktogramm nach Standard-Prozessierung (mit MAH als Lösungsvermittler im Wasser/Ethanol-Gemisch).

### Elementanalyse

Die elementare Zusammensetzung der Probe wurde per Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Die Bestimmung des Lithiumgehalts wurde dagegen durch eine nasschemische Bestimmung durchgeführt, da ein Nachweis von sehr leichten Elementen (alle Elemente mit einer kleineren Ordnungszahl als  $Z = 5$  (Bor)) aufgrund der starken Absorption via RFA nicht möglich ist.

Die Ergebnisse der Elementanalysen sind in Tabelle 3.8 dargestellt.

Tabelle 3.8.: Ergebnisse der Elementanalyse (mit MAH als Lösungsvermittler im Wasser/Ethanol-Gemisch)

	Stoffmenge IST	Stoffmenge SOLL	Stöchiometrie IST	Stöchiometrie SOLL
La	0,0718	0,0710	3,06	3,02
Zr	0,0458	0,0470	1,95	2,00
Li	0,1540	0,1810	6,55	6,28
Al	0,0076	0,0056	0,32	0,24

Basierend auf diesen Ergebnissen und der Abschätzung des Sauerstoffgehaltes unter Berücksichtigung der Ladungsneutralität ergibt sich eine stöchiometrische Zusammensetzung von  $\text{Li}_{6,55}\text{Al}_{0,32}\text{La}_3\text{Zr}_{1,95}\text{O}_{12,02}$ . Diese stimmt mit der theoretischen Zusammensetzung von  $\text{Li}_{6,28}\text{Al}_{0,24}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12,02}$  (unter der Annahme, dass 3  $\text{Li}^+$  durch 1  $\text{Al}^{3+}$  substituiert werden) sehr gut überein. Lediglich der Lithiumgehalt ist höher als erwartet. Begründet ist dies wahrscheinlich durch die Zugabe von zusätzlichem Lithium während der Synthese, um den Lithiumverlust bei höheren Temperaturen zu kompensieren.

#### *Rasterelektronenspektroskopie*

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der via der Acetat-Synthese hergestellten LLZO-Pulver zeigen, dass die Kristallitgrößen im Bereich zwischen 5 und 20  $\mu\text{m}$  liegen (s. Abbildung 3.24).

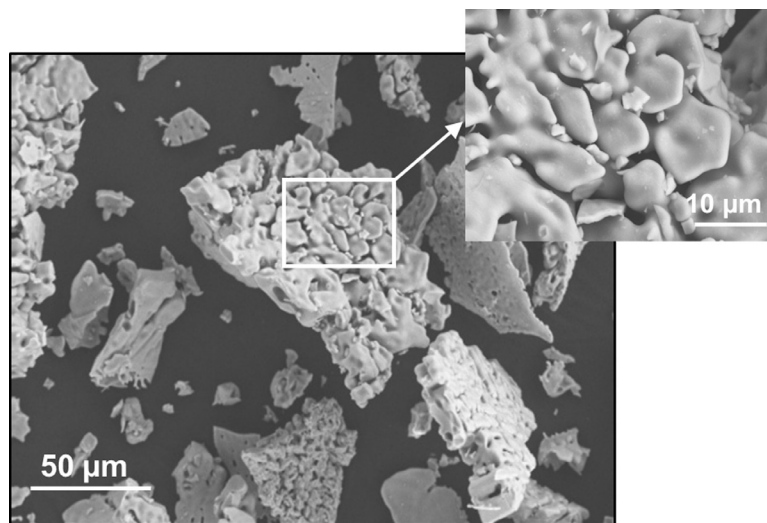


Abbildung 3.24.: REM-Aufnahmen des kubischen LLZO (calciniert nach Standard-Bedingungen; mit MAH als Lösungsvermittler im Wasser/Ethanol-Gemisch.)

Das Gefüge ist sehr inhomogen ausgebildet und die Körner sind teils stark miteinander verwachsen, so dass nur selten Primärkörner sichtbar sind. Weiterhin ist eine hohe Restporosität in den Zwischenräumen feststellbar. Die hier zu beobachtende Clusterbildung

beruht wahrscheinlich auf einem partiellen Flüssigphasensintern während des Aufheizens. TG/DTA-Analysen sowie HT-XRD-Experimente zeigten, dass es während der Temperung zur Bildung von Schmelzphasen kommt. Durch das Aufschmelzen des Lithiumacetats bei sehr niedrigen Temperaturen (ca. 60 °C) und durch das spätere Aufschmelzen (ca. 700 °C) des sich während der Temperaturbehandlung gebildeten Lithiumcarbonats wird dieses partielle Flüssigphasensintern hervorgerufen. Laut Literaturangaben<sup>[63]</sup> kommt es dabei zu einer lokalen Verdichtung. Dabei legt sich ein dünner Film um alle Körner und lässt sie an den Hälsen miteinander versintern. Durch die Kapillarkräfte werden diese dann stärker zusammengehalten, ohne dass dabei eine wesentliche Verdichtung stattfindet. Dies resultiert in einer Clusterbildung. Erst ab Gehalten von 30 Vol-% flüssiger Phase kommt es laut Literatur zur Umorientierung zur dichtesten Packung (s. Abbildung 3.25)

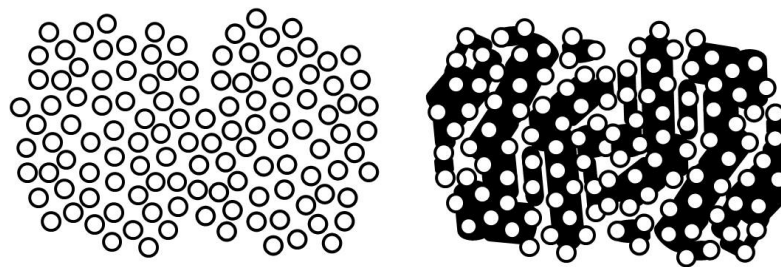


Abbildung 3.25.: Schematische Darstellung der Teilchenorientierung in Anwesenheit einer flüssigen Phase (nach *Salmang & Scholze*<sup>[63]</sup>.)

Der Vollständig halber soll hier noch erwähnt werden, dass auch unter Verwendung der anderen, in 3.1 beschriebenen, Lösungsvermittlern ähnliche Ergebnisse in Bezug auf Phasenbestand und Gefügeausbildung nach dieser Standardprozessierung erzielt werden.

## Pulversynthese

Durch detaillierte Untersuchungen der einzelnen erhaltenden Produkte (insbesondere des Sols) stellte sich heraus (s. 4.1), dass die in 3.1 beschriebene Synthese keine klassische Sol-Gel-Reaktion darstellt. Im Gegensatz zu klassischen Sol-Gel-Synthesen, in denen es durch Kondensationsreaktionen des Sols zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes und damit zur Bildung eines Gels kommt, konnten hier keine Veränderungen festgestellt werden. Ergänzende IR-Analysen der einzelnen Prekursoren im Lösungsmittel zeigten ebenfalls, dass keine Reaktion der Ausgangsstoffe mit dem Lösungsmittel stattfindet, sondern diese nur gelöst darin vorliegen. Daraufhin wurde eine Pulversynthese durchgeführt, in der die Sol-Gel-Prekursoren trocken miteinander vermahlen und anschließend nach der zuvor beschriebenen Standardprozessierung (s. Abschnitt 3.3.1) behandelt wurden.

### *Röntgendiffraktometrie*

Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie zeigen, dass sich auch bei dieser Synthesemethode kubischer LLZO ausbildet (s. Abbildung 3.26).

Als Nebenphasen treten  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LaAlO}_3$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  in geringen Anteilen auf (s. Tabelle 3.9). Alle Nebenphasen konnten bereits auch bei der nasschemischen Synthese mit Acetat-Prekursoren identifiziert werden. Durch geeignete Prozessierung erscheint es auch in diesem Falle möglich, ein nahezu phasenreines Pulver herzustellen.

Tabelle 3.9.: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der nach der Pulversynthese hergestellten Probe. Angaben in Gew-%.

Verbindung	Phasenanteil
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	85,8 %
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	5,5 %
$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	3,6 %
$\text{La}_2\text{O}_3$	3,5 %
$\text{LaAlO}_3$	1,6 %

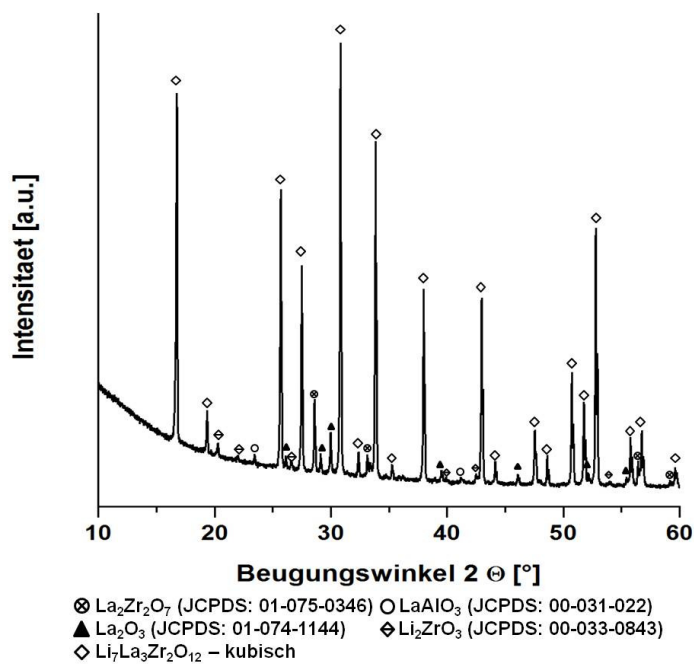


Abbildung 3.26.: Röntgendiffraktogramm der Pulversynthese nach Calcinierung mit Standard-Parametern (1000 °C/7 Std. (10 K/min)).

### Rasterelektronenmikroskopie

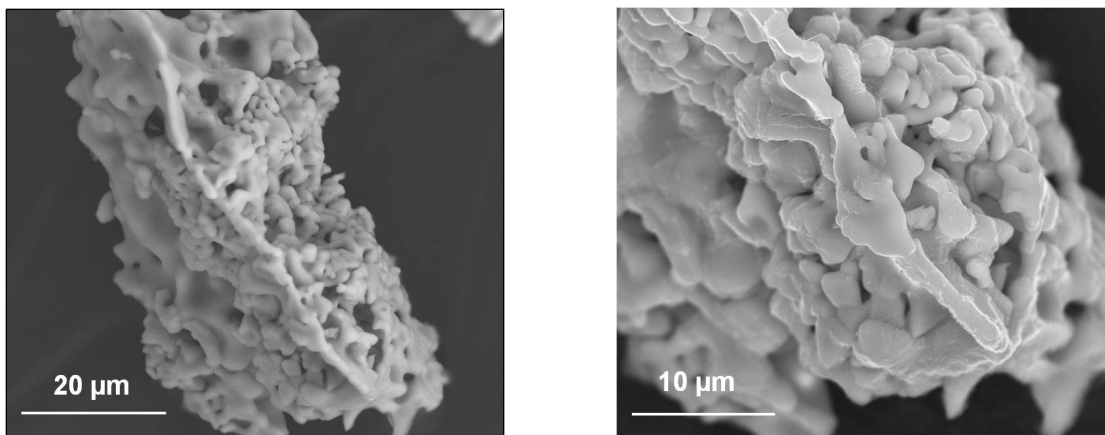


Abbildung 3.27.: REM-Aufnahmen der nach der Pulversynthese hergestellten Probe.

Die Pulver weisen, ähnlich denen aus der flüssigen Phase hergestellten Proben, starke



Verwachsungen auf. Insgesamt erscheint das Gefüge auch in diesem Falle sehr inhomogen und porös. Einzelne Körner sind nur schwer auszumachen, da eine starke Versinterung stattgefunden hat. Eine vollständige Verdichtung ist aber auch hier nicht erfolgt.

Die in diesem Abschnitt vorgestellte neue Syntheseroute stellt eine Kombination aus den Vorteilen der Sol-Gel-Verfahren und konventioneller Festphasenreaktionen dar. Durch den Einsatz der energiereichen Sol-Gel-Prekursoren kann eine Festphasenreaktion bei sehr viel geringeren Temperaturen und Haltezeiten durchgeführt werden. Die für den LLZO in der Literatur beschriebenen Festphasenreaktionen (s. Tabelle 1.4) werden meist in einem Temperaturbereich zwischen 1100 und 1230 °C mit einer Haltezeit von > 30 Stunden durchgeführt. Hier dagegen wurde bei 1000 °C calciniert und nur 7 Stunden auf  $T_{max}$  gehalten.

### 3.3.2. Nitrat-Route

Nitrate gelten neben den Alkoxiden und Acetaten ebenfalls als gängige Prekursoren in der Sol-Gel-Chemie. Daher wurde neben der neu entwickelten Acetat-Route eine Synthese aufgestellt, bei der nur Nitrate als Prekursoren verwendet wurden. Aufgrund der guten Löslichkeit der Prekursoren in Ethanol konnte auf den Zusatz von Additiven verzichtet werden. Während der Synthese wurden die Nitratsalze in Ethanol gelöst. Durch den hohen Kristallwassergehalt der eingesetzten Prekursoren wurde kein zusätzliches Wasser hinzugegeben, um die Reaktion zu starten. Nach 12-stündiger Reaktionszeit wurde das Reaktionsprodukt mittels Rotationsverdampfer getrocknet und das so erhaltene Vorstufenpulver den nachfolgend beschriebenen Temperaturversuchen unterworfen.

Die Kristallisationssequenz wurde, analog den Proben der Acetat-Route, durch thermoanalytische Untersuchungen sowie mittels der Röntgenbeugung aufgeschlüsselt. Ergänzend wurden Skelettdichte- und IR-Messungen an den Pulvern durchgeführt.

#### Thermoanalyse

Die thermoanalytischen Untersuchungen zeigen einen vierstufigen Zersetzungsverlauf der nitrathaltigen Vorstufenpulver (s. Abbildung 3.28).

Die erste Stufe umfasst den Bereich zwischen Raumtemperatur und ca. 230 °C. In diesem Bereich ist ein Massenverlust von rund 3 % zu verzeichnen. Daran schließt sich zwischen 230 und 500 °C ein Massenverlust von etwa 6 % an, der mit einem scharfen endothermen DTA-Peak einhergeht. Ab 500 °C ist ein weiterer sehr starker Massenverlust zu verzeichnen. Im Bereich zwischen 500 und 690 °C sinkt die Masse von 91 % auf 42 %, womit ein Massenverlust von 49 % resultiert. Die DTA zeigt in diesem Bereich einen ausgeprägten endothermen Peak mit einem Maximum bei 675 °C. Ebenso ist auch in der DTG ein starker Peak in diesem Bereich sichtbar. Nachfolgend ist noch ein weiterer

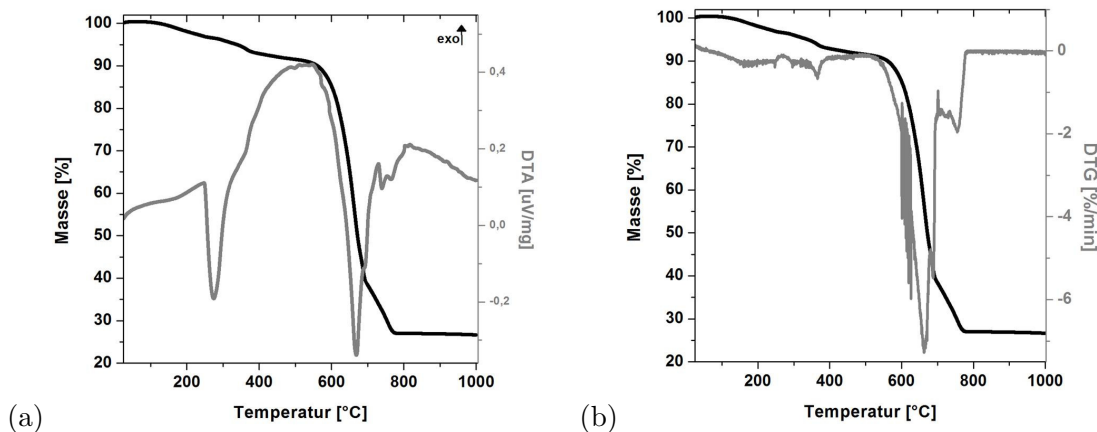


Abbildung 3.28.: (a) TG/DTA des getrockneten Vorstufepulvers  
(b) TG/DTG des getrockneten Vorstufepulvers

Massenverlust von 16 % zwischen 690 und 775 °C messbar, ein Gesamtverlust von 74 % wird erreicht. Ab 800 °C sind keine weiteren Änderungen in der Masse sichtbar.

### Röntgenbeugungsuntersuchungen - HT-XRD

Der nachfolgende Abschnitt stellt die Ergebnisse der in situ-HT-XRD dar. Im Gegensatz zu den getrockneten Vorstufepulvern der Acetatroute liegen die Vorstufepulver der Nitratroute nicht im amorphen Zustand vor. Daher erfolgte die Charakterisierung der Proben schon ab Raumtemperatur ohne thermische Vorbehandlung. Bei den Ergebnissen werden zwei Temperaturregime unterschieden und separat betrachtet: Ein Niedrigtemperaturbereich zwischen 30 und 400 °C und ein Hochtemperaturbereich von 500 bis 1000 °C. Um weitere Phasenumwandlungen bei der gewählten maximalen Behandlungstemperatur von 1000 °C in Abhängigkeit von der Haltezeit zu untersuchen, wurden die Proben bei einer Temperatur von 1000 °C für 7 Stunden gehalten und stündlich vermessen.

Die Ergebnisse der HT-XRD im Niedrigtemperaturbereich sind in Abbildung 3.29 dargestellt. Bei 30 °C ist als einzige kristalline Phase der Lithiumprecursor, das Lithiumnitrat ( $\text{LiNO}_3$  - JCPDS: 00-008-0466), detektierbar. Bei Temperaturerhöhung auf 100 °C treten neben  $\text{LiNO}_3$  weitere Reflexe auf. Diese können teilweise einem  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

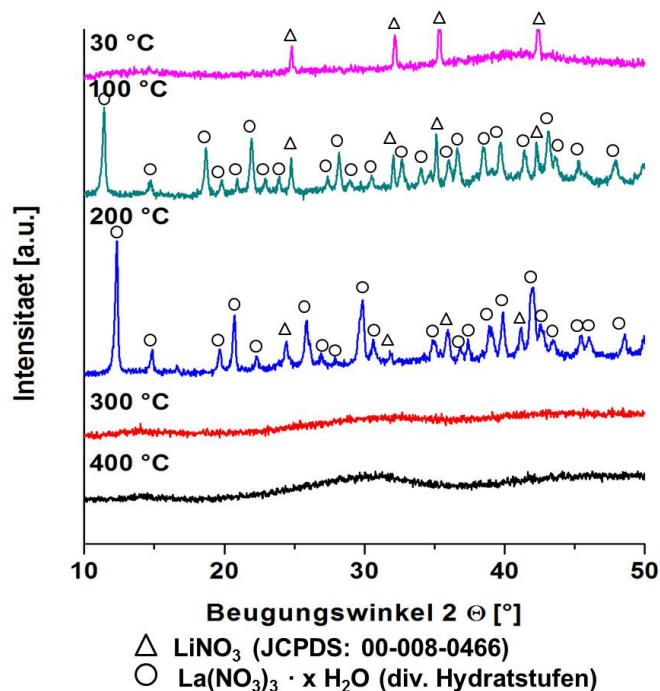


Abbildung 3.29.: HT-XRD NO<sub>3</sub>-Route im Bereich zwischen 30 und 400 °C.

zugeordnet werden und teilweise unterschiedlichen Hydratstufen davon. Da nicht alle Referenzkarten der potenziellen Hydratstufen des hydratisierten La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in der verwendeten Datenbank vorhanden waren, wurden sie bei der Auswertung als La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O gekennzeichnet. Die Abnahme der Reflexe bei weiterer Temperaturerhöhung unterstützt diese Annahme. Bei 300 °C liegt dann die gesamte Probe im amorphen Zustand vor. Bis 400 °C dominiert dieser Zustand weiterhin.

Ab 500 °C (s. Abbildung 3.30) findet dann der Übergang zu einem thermodynamisch stabileren, kristallinen Zustand statt. Die auftretenden Reflexe können bei 500 °C mehreren kristallinen Phasen zugeordnet werden. Neben dem bereits bei niedrigen Temperaturen detektierten LiNO<sub>3</sub> treten La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (JCPDS: 00-023-0321) und als erste oxidische Phase ein Lanthanzirkonat (La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - JCPDS: 01-075-0346) auf. Bei 600 °C sind nur noch vereinzelte Reflexe geringer Intensität des Lanthanoxycarbonats sichtbar. Zusätzlich kristallisiert jedoch ab 600 °C ein Lanthanoxid (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - JCPDS: 01-074-1144). Bei weiterer

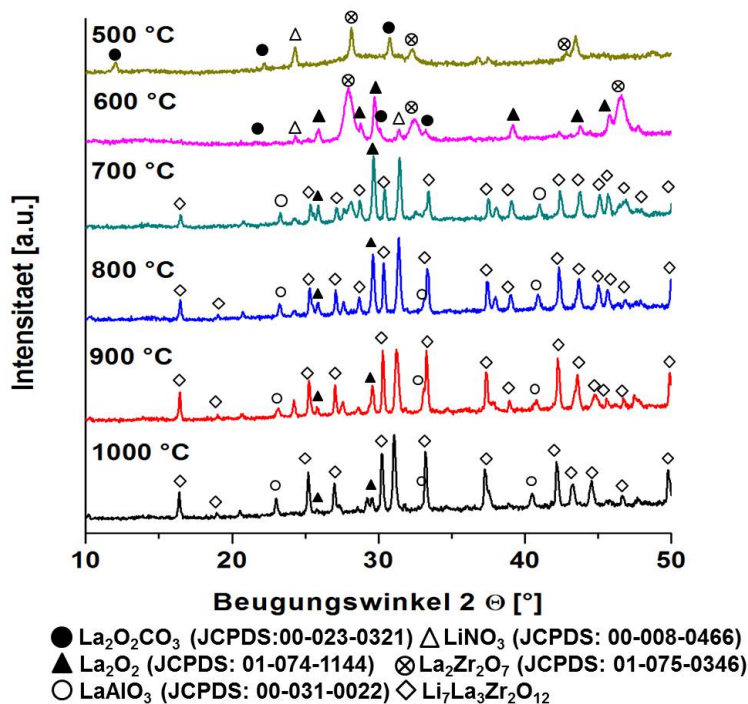


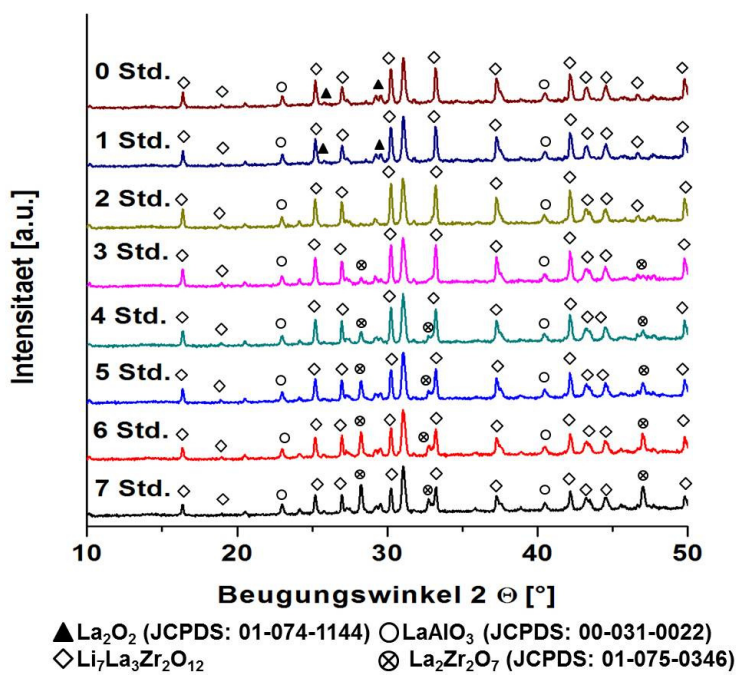
Abbildung 3.30.: HT-XRD Nitrat-Route im Bereich zwischen 500 und 1000 °C

Temperaturerhöhung um 100 K sind keine dem  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  zugehörigen Reflexe mehr detektierbar. Ebenfalls treten in den Diffraktogrammen keine dem Lithiumnitrat zurechenbare Reflexe mehr auf. Dafür kristallisiert neben einem Lanthanaluminat ( $\text{LaAlO}_3$  - JCPDS:00-031-0022) nun auch der gewünschte LLZO. Bis zu einer Temperatur von 1000 °C sind keine weiteren Änderungen im Phasenbestand zu beobachten. Neben den zugeordneten Reflexen verbleiben jedoch noch weitere unidentifizierte Peaks, die auch mit Hilfe der Datenbank nicht eindeutig zugeordnet werden konnten (s. Tabelle 3.10). Da die Peaks auch nach längerer Temperaturbehandlung bei 1000 °C (s. Abbildung 3.31) weiterhin bestehen bleiben, ist davon auszugehen, dass es sich wahrscheinlich um eine sehr temperaturstabile zirkoniumhaltige Phase handelt.

Bei 1000 °C besteht die Probe aus einem Phasengemisch aus LLZO,  $\text{LaAlO}_3$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  sowie aus einer oder mehreren unbekanntenen Phasen. Bis zu einer Haltezeit von einer Stunde sind keine Änderungen sichtbar. Nach zweistündiger Haltezeit sind keine dem

Tabelle 3.10.: Unidentifizierte Reflexe der Röntgendiffraktogramme (Daten bei 800 °C)

Beugungswinkel [ $^{\circ} 2\Theta$ ]	d-Wert [ $\text{\AA}$ ]	relative Intensitat [%]
21,1072	4,2092	13,95
24,6763	3,6079	8,99
29,0416	3,1884	23,40
31,7308	2,8200	100
38,3853	2,3451	13,27
45,3480	1,9990	20,55

Abbildung 3.31.: HT-XRD  $\text{NO}_3$ -Route bei 1000 °C mit unterschiedlichen Haltezeiten.

Lanthanoxid zugehörigen Reflexe mehr vorhanden. Nach drei Stunden bei 1000 °C treten dann neben dem verbliebenen LLZO und dem  $\text{LaAlO}_3$  zusätzliche Reflexe auf. Diese können zum Einem dem bereits bei 500 °C auftretenden Lanthanzirkonat und zum Anderem dem Lanthanoxid zugeordnet werden. Die Intensität des Hauptreflexes des Lanthanzirkonats nimmt im Verlauf der Haltezeit deutlich zu. Damit einher geht eine leichte Abnahme in der Intensität der LLZO-Reflexe. Nach einer siebenstündigen Haltezeit besteht die Probe aus einem Gemisch aus: LLZO,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  sowie aus mindestens einer, bereits ab 700 °C beobachtbaren, unbekanntem Phase.

Aufgrund der verbleibenden, nicht zuordenbaren Phasen ist eine quantitative Phasenanalyse der Proben nicht möglich.

### **Abstopppversuche**

Die für die Abstopppversuche verwendeten Proben entsprechen den nach der Trocknung am Rotationsverdampfer erhaltenen Vorstufenpulver. Die anschließende Temperaturbehandlung erfolgte nach der in Abschnitt 2.4 beschriebenen HT-XRD-Heizrampe im Temperaturbereich zwischen 600 und 1000 °C, ohne weitere Vorkonditionierung der Proben. Nach thermischer Behandlung wurden die Proben bei den jeweiligen Temperaturen heiß entnommen.

Die in Abbildung 3.32 dargestellten Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen geben einen guten Überblick über die Phasenbildungsmechanismen bei Verwendung von nitrathaltigen Prekursoren.

Bei 600 °C liegt neben dem eingesetzten Lithiumprekursor,  $\text{LiNO}_3$  (JCPDS: 00-008-0466), eine erste oxidische Phase in Form von Lanthanzirkonat ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  - JCPDS: 01-075-0346) vor. Die Peaks des  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  weisen dabei eine hohe Halbwertsbreite auf. Im Bereich zwischen 600 und 700 °C kristallisieren dann weitere Phasen. Ab 700 °C treten zusätzlich zu den bereits bei 600 °C detektierten Phasen weitere Reflexe auf.

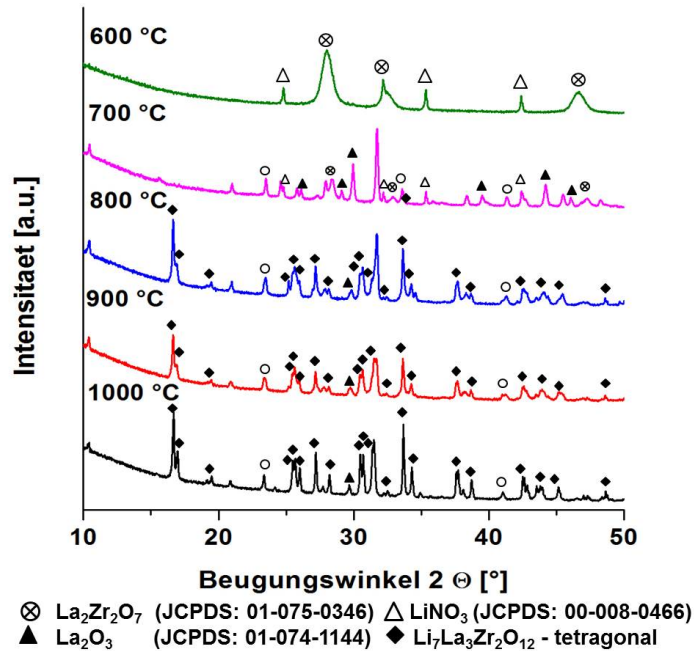


Abbildung 3.32.: Röntgenbeugungsdaten der Abstopppversuche der nitrathaltigen Vorstufenpulver im Temperaturbereich zwischen 600 und 1000 °C.

Diese können dem  $\text{La}_2\text{O}_3$  (JCPDS: 01-074-1144) und einem Lanthanaluminat ( $\text{LaAlO}_3$ -JCPDS: 00-031-022) zugeordnet werden. Bei Erhöhung der Temperatur um 100 K auf 800 °C, sind deutliche, dem tetragonalem LLZO zuordenbare Reflexe sichtbar. Daneben bleiben weiterhin  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{LaAlO}_3$  erhalten. Reflexe des Lanthanzirkonats und des Lanthannitrats treten dagegen nicht mehr auf. Bis zu einer Temperatur von 1000 °C ändert sich am Phasenbestand der Probe nichts mehr. Neben den zugeordneten Reflexen bleiben, wie auch bei der HT-XRD, einige Reflexe unidentifiziert. Zusätzlich zu den bereits bei der HT-XRD beobachteten nicht zuordenbaren Reflexen ist bei diesen Proben noch ein weiterer im niedrigen  $2\theta$ -Bereich ( $10,4176\ 2\theta$ ) erkennbar.

Auch hier konnte aufgrund der fehlenden Reflexe keine quantitative Phasenanalyse durchgeführt werden.



## Skelettdichtemessungen

Um in Abhängigkeit der Temperatur das Verdichtungsverhalten der Pulver zu untersuchen, wurde via He-Pyknometrie die Skelettdichte der aus den Abstopppversuchen erlangten Pulvern bestimmt (s. Abbildung 3.33). Die Messungen erfolgten ab Temperaturen von 600 °C, analog der vorher beschriebenen Syntheseroute.

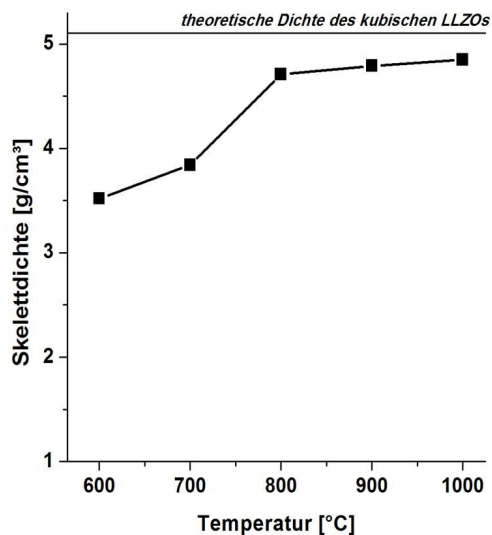


Abbildung 3.33.: Skelettdichte der nach HT-XRD Rampe calcinierten Proben aus der NO<sub>3</sub>-Route in Abhängigkeit der Temperatur. Die eingezeichnete Linie dient lediglich der optischen Führung.

Bei 600 °C weist das Pulvergemisch eine Dichte von 3,52 g/cm<sup>3</sup> auf. Nach Erhöhung der Temperatur um 100 °C steigt die Dichte um rund 9 % auf 3,84 g/cm<sup>3</sup> an. Anschließend, zwischen 700 und 800 °C, ist ein deutlicher Anstieg von 23 % auf 4,71 g/cm<sup>3</sup> zu verzeichnen. Ab 800 °C ist dann ein weiterer, leichter Anstieg messbar, zwischen 800 und 900 °C um 2 % und zwischen 900 und 1000 °C um ein weiteres Prozent. Bei 1000 °C wird ein Wert für die Skelettdichte von 4,85 g/cm<sup>3</sup> gemessen. Die Gesamtzunahme zwischen 600 und 1000 °C, beträgt etwa 38 % bezogen auf die Ausgangsdichte bei 600 °C.

## IR-Spektroskopie

Zusätzlich zu Röntgenbeugungs- und Skelettdichtemessungen wurden die Pulver via IR-Spektroskopie untersucht, um unterstützende Aussagen bezüglich der Phasenbildungsmechanismen zu erlangen.

Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie im Temperaturbereich zwischen 600 und 800 °C sind in Abbildung 3.34 dargestellt.

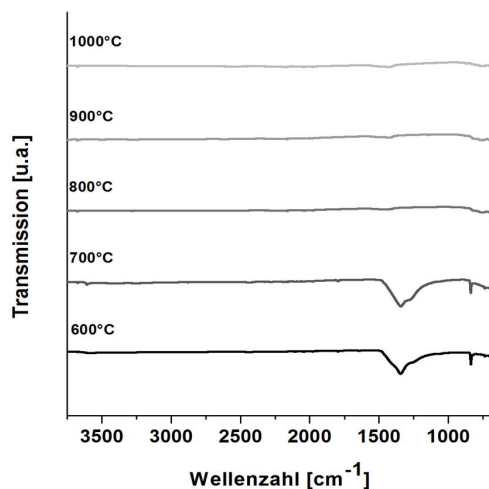


Abbildung 3.34.: IR-Spektren der nach HT-XRD Rampe calcinierten Proben aus der  $\text{NO}_3$ -Route.

Die aufgenommenen IR-Spektren weisen nur bei Temperaturen von 600 und 700 °C ausgeprägte Banden auf. Ab 800 °C sind keine Banden im IR-Spektrum mehr nachweisbar. Die bei 600 und 700 °C auftretenden Peaks unterscheiden sich dabei nicht. Der erste Peak liegt im Bereich zwischen 1350 und 1410  $\text{cm}^{-1}$ . Wobei das Peakmaximum bei 1390  $\text{cm}^{-1}$  liegt. Diese Bande kann asymmetrischen  $\text{NO}_3$ -Valenzschwingungen ( $\nu_3(\text{NO}_3^-)$ ) von anorganischen Nitratsalzen zugeordnet werden, die in diesem Bereich auftreten. Eine weitere Bande tritt im Bereich zwischen 800 und 860  $\text{cm}^{-1}$  auf, mit einem Maximum bei 830  $\text{cm}^{-1}$ . Eine weitere, nur sehr schwache, Bande kann im unteren Wellenlängenbereich bei rund 730  $\text{cm}^{-1}$  detektiert werden. Auch die zwei verbleibenden Banden im niedrigeren Wellenzahlbereich können Schwingungen der Nitratsalze zugeordnet werden.

### 3.3.3. Chlorid-Route

Neben der neu entwickelten Acetatroute und einer Nitratroute wurde eine Synthese mit ausschließlich chloridischen Prekursoren durchgeführt. Neben Lithiumchlorid ( $\text{LiCl}$ ) wurden Lanthanchlorid-Heptahydrat ( $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ), Zirkoniumdichloridoxideoctahydrat ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ) und Aluminiumchlorid-Hexahydrat ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) verwendet. Aufgrund der guten Löslichkeit der Prekursoren in Ethanol konnte auch hier auf den Einsatz von Additiven verzichtet werden und die Synthese, analog der Nitrat-Route, durchgeführt werden.

Phasenbildungsmechanismen wurden zum Einen durch thermoanalytische Messungen und zum Anderen durch HT-XRD-Experimente untersucht. Anders als bei den zuvor beschriebenen Syntheserouten konnten bei der Cl-Route die Ergebnisse der Abstoppprobe nicht röntgenographisch ausgewertet werden. Durch die starke Hygroskopie des eingesetzten Lanthanchlorids quollen die präparierten Proben schon nach wenigen Minuten vor der Messung auf und machten diese somit unmöglich. XRD-Messungen an dem thermisch behandelten La-Prekursor zeigen die Bildung von Hydraten, trotz hoher Temperaturbehandlung, deutlich (s. Abbildung 3.35).

Ergänzende Thermoanalysen des  $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (s. Abbildung 3.36) zeigen einen starken Massenverlust bis  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ . Diese stark ausgeprägte Stufe geht einher mit zwei intensiven endothermen Signalen, die auf die Abgabe von Kristallwasser hindeuten. Der Massenverlust beträgt etwa 34 % und entspricht damit 7 mol  $\text{H}_2\text{O}$ .

Sowohl die Tatsache, dass röntgenographisch auch bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  noch Hydratstufen des  $\text{LaCl}_3$  festzustellen sind, als auch die Beobachtungen, die während der Präparation gemacht wurden, zeigen, dass tatsächlich Wasser aus der Atmosphäre absorbiert und wieder ins Kristallgitter eingebaut wird.

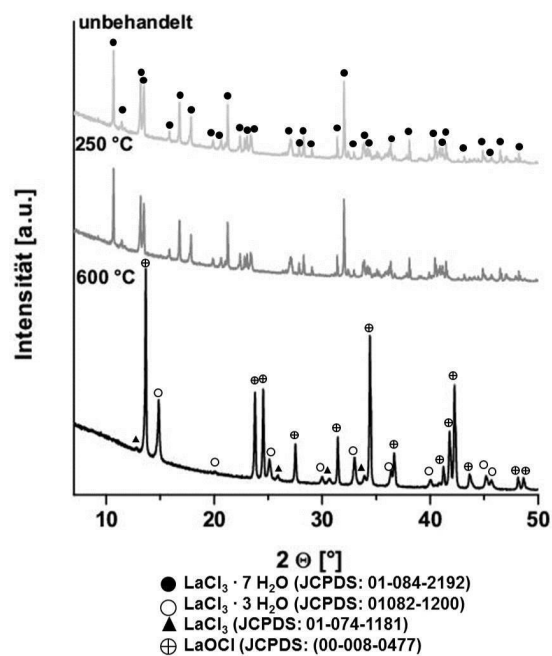


Abbildung 3.35.: Röntgenbeugungsdaten des bei unterschiedlichen Temperaturen behandelten  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

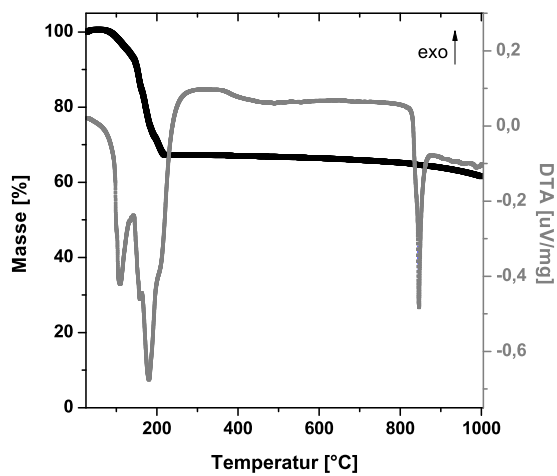


Abbildung 3.36.: TGA von  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Um weitere unterstützende Aussagen zur HT-XRD zu erlangen, wurden IR-Spektroskopie und He-Pyknometrie an den nach HT-Rampe getemperten Proben (Präparation siehe Kapitel 2.4) durchgeführt.

### Thermoanalyse

Die durch TG und DTA erhaltenen Thermogramme des getrockneten Vorstufenpulvers sind in Abbildung 3.37 dargestellt.

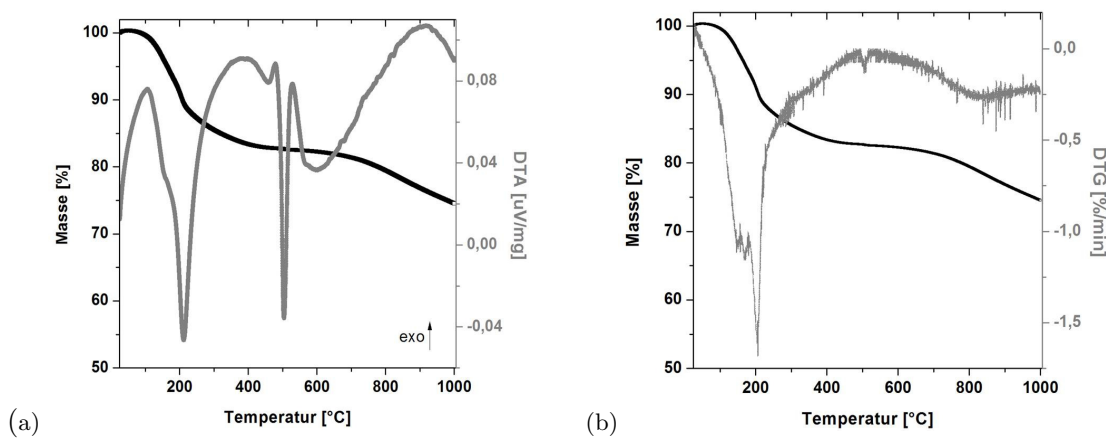


Abbildung 3.37.: (a) TG/DTA des getrockneten Vorstufenpulvers  
(b) TG/DTG des getrockneten Vorstufenpulvers

Die Zersetzung des Cl-Vorstufenpulvers erfolgt über 3 Stufen. Die erste Stufe liegt im Bereich zwischen 25 und 400 °C. Die Massendifferenz beträgt etwa 16 %. Die DTG zeigt in diesem Bereich ein Maximum bei etwa 210 °C. Das starke begleitende, endotherme Signal deutet auf die Abgabe von oberflächlich absorbierten Wasser und Kristallwasser hin. Zwischen 400 °C und 700 °C ist eine weitere leichte Abnahme der Masse von etwa 3 % zu beobachten. Die DTA zeigt einen gut ausgebildeten endothermen Peak in diesem Bereich mit einem Maximum bei etwa 500 °C. Die DTG zeigt ebenfalls einen schwach ausgebildeten Peak bei 500 °C. Entsprechend Literaturangaben zur Zersetzung des  $\text{ZrOCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ <sup>[64]</sup> deutet dieser Massenverlust auf die Abgabe von Kristallwasser des eingesetzten Oxychlorids hin. Zusätzlich kann auch die Fest-Flüssig-Transformation

---

des Lithiumchlorids ab 610 °C eine Rolle in diesem Bereich spielen. Ab 700 °C schließt sich ein weiterer Massenverlust von etwa 7 % an. Dieser geht mit einem sehr breitem exothermen Peak einher. Welcher in Bezug auf die HT-XRD-Untersuchungen (s. Abschnitt 3.3.3) der Kristallisation von unterschiedlichen Oxiden ab 800 °C entspricht. Der Massenverlust kann dabei der langsamen Zersetzung des während der Temperaturbehandlung gebildeten LaOCl zugeordnet werden. Die Gesamtmassendifferenz, bezogen auf die Anfangsmasse, beträgt 26 % bis 1000 °C.

### **Röntgenbeugungsuntersuchungen - HT-XRD**

Die Phasenidentifizierung der hergestellten Proben erfolgte aufgrund der starken Hygroskopie der Proben anhand von HT-XRD-Daten. Die verwendeten Proben entsprachen auch in diesem Fall (analog der Nitrat-Route) den am Rotationsverdampfer getrockneten Vorstufenpulvern, die vor der Messung nicht vorkonditioniert wurden.

Abbildung 3.38 zeigt die Ergebnisse der HT-XRD im Bereich zwischen 30 und 1000 °C.

Im Gegensatz zu den aus der Acetat-Route erhaltenen Proben sind die Proben der Chlorid-Route nicht amorph. Die nach der Trocknung erhaltenen Pulver weisen bereits kristalline Phasen auf. Bei RT können die Reflexe größtenteils  $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (JCPDS: 01-084-2192) zugeordnet werden. Durch Überlagerung der Reflexe bei 30 °C  $2\theta$  könnte ebenfalls LiCl in der Probe vorhanden sein, dessen Hauptreflex ebenfalls in diesem Bereich liegt. Ab 100 °C treten weitere Peaks auf. In Anlehnung an die TG/DTA-Daten handelt es sich dabei wahrscheinlich um diverse Hydratstufen des  $\text{LaCl}_3$ . Aufgrund des Mangels an Referenzkarten dieser unterschiedlichen Hydratstufen sind jedoch nicht alle Reflexe eindeutig zuordenbar und werden daher als  $\text{LaCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  gekennzeichnet. Bei  $T > 200$  °C ist das gesamte Kristallwasser abgegeben und es resultiert das wasserfreie  $\text{LaCl}_3$  (JCPDS: 01-074-1181) daraus. Neben  $\text{LaCl}_3$  liegt ebenfalls LiCl (JCPDS: 01-074-1181) vor. Bis 400 °C ändert sich der Phasenbestand der Probe nicht. Ab 400 °C ist das

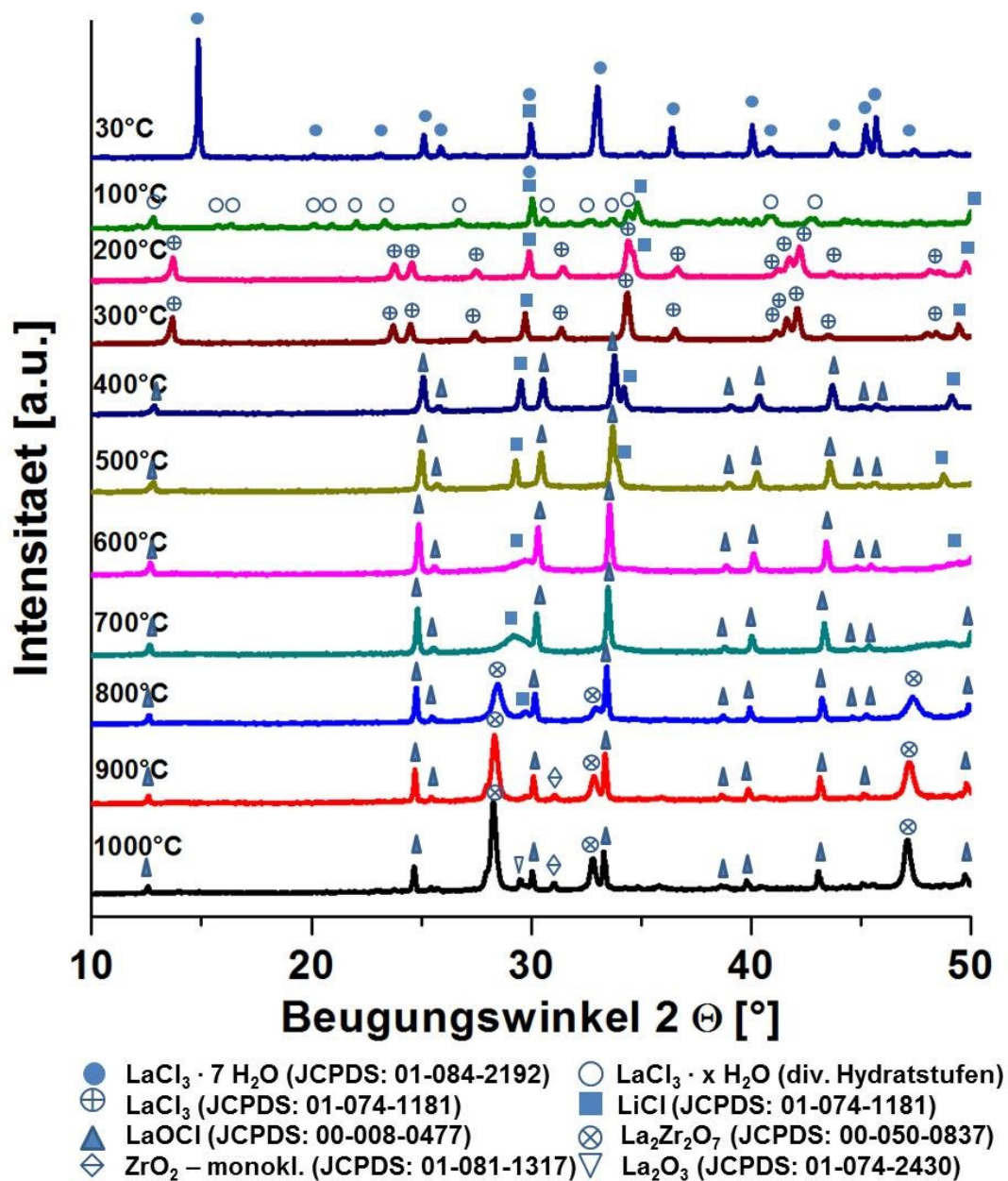


Abbildung 3.38.: HT-XRD Cl-Route im Bereich 30 - 1000 °C.

---

LaCl<sub>3</sub> vollständig zersetzt und LaOCl (JCPDS: 00-008-0477) ist die dominierende Phase. Weiterhin bleibt der 111-Reflex des LiCl deutlich sichtbar. Auffallend ist, dass ab 600 °C die Ausbildung eines amorphen Buckels im Bereich des 111-Reflexes des LiCl sichtbar wird. Ab 800 °C ist der Buckel fast gänzlich verschwunden. Neben LaOCl kristallisiert bei  $T > 700$  °C nun als erste oxidische Phase ein Pyrochlor mit der Zusammensetzung La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (JCPDS: 00-050-0837). Mit zunehmender Temperatur ( $> 800$  °C) beginnen weitere Oxide zu kristallisieren. Bei 900 °C werden die Hauptreflexe des monoklinen ZrO<sub>2</sub> (JCPDS: 01-081-1317) deutlich sichtbar. Neben ZrO<sub>2</sub> sind bei 1000 °C weitere Peaks detektierbar, die La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS: 01-074-2430) zugeordnet werden können.

Analog zu den anderen Synthesemethoden wurden die Proben auf  $T_{max}$  für 7 Stunden gehalten, um potentielle Änderungen im Phasenbestand identifizieren zu können. Die Ergebnisse der HT-XRD mit Haltezeit auf  $T_{max}$  sind in Abbildung 3.39 dargestellt. Bis zu einer Haltezeit von 1 Std. sind keine substantziellen Änderungen im Phasenbestand der Probe sichtbar. Die Reflexintensitäten der LaOCl-Phase verringern sich jedoch deutlich. Nach 2 Std. Haltezeit sind keine dazugehörigen Reflexe mehr sichtbar. Nach 7 Std. wird ein Phasengemisch aus mehreren oxidischen Phasen erhalten. Dieses Gemisch besteht aus La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ZrO<sub>2</sub> und La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wobei La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> die eindeutig dominierende Phase darstellt.

Zur Bestimmung der Phasengehalte wurde auf Basis der HT-XRD-Daten eine quantitative Phasenanalyse per Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Aufgrund des ähnlichen Phasenbestandes bis 500 °C erfolgten die Rietveld-Verfeinerungen erst ab 600 °C. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.40 dargestellt. Die quantitative Phasenanalyse zeigt nochmal deutlich, dass auch bei dieser Syntheseroute als erste oxidische Phase das Lanthanzirkonat kristallisiert. Im Gegensatz zur Acetat-Route, bei der die entsprechende Phase ab Temperaturen von  $> 600$  °C detektiert werden kann, tritt sie hier erst bei 700 °C auf. Ab 800 °C ist das Lanthanzirkonat die dominierende Phase mit einem Phasenanteil



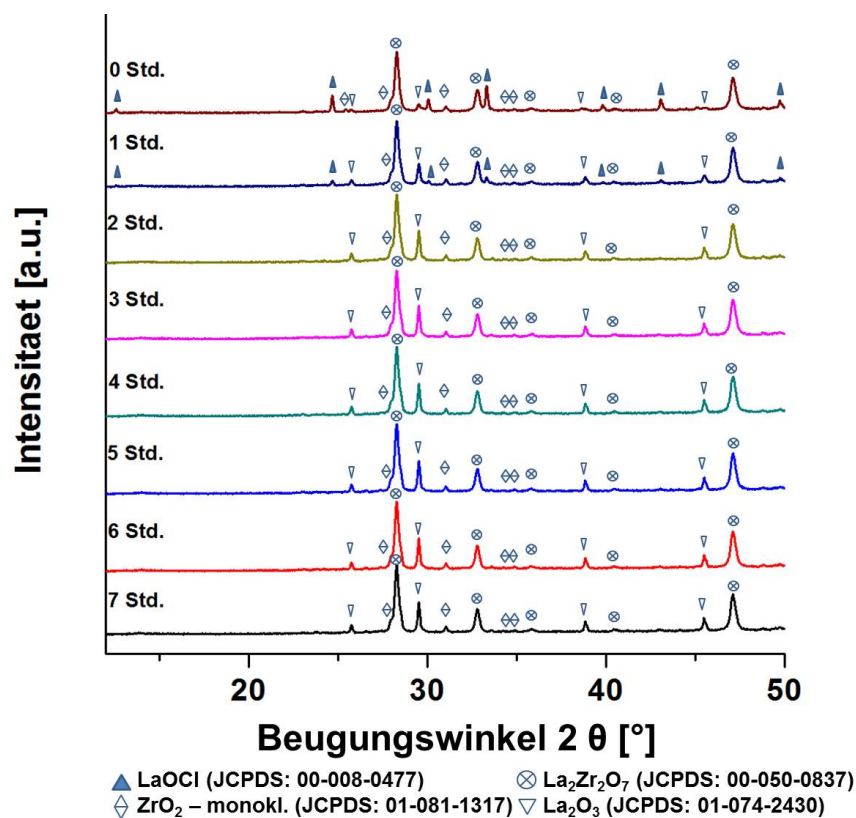


Abbildung 3.39.: HT-XRD Cl-Route bei 1000 °C mit unterschiedlichen Haltezeiten.

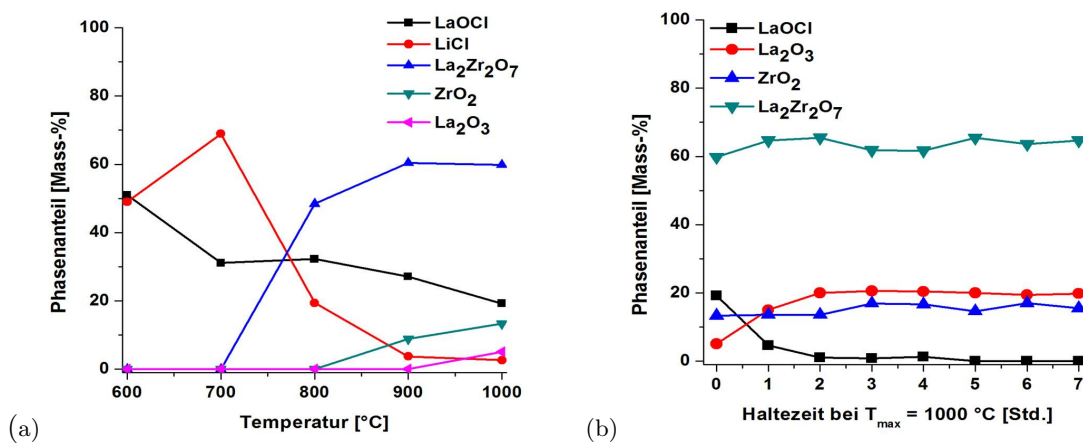


Abbildung 3.40.: Rietveld-Verfeinerung der Cl-haltigen Vorstufenpulver (a) 600 - 1000 °C (b) Haltezeit bei 1000 °C. Die eingezeichneten Linien dienen lediglich der optischen Führung.

von knapp 50 %. Dieser nimmt bis 1000 °C noch um weitere 10 % zu und erreicht einen Phasenanteil von 60 %, der auch über die mehrstündige Haltezeit konstant bleibt. Mit der Bildung des  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  geht eine deutliche Abnahme des LaOCl einher. Der Gehalt sinkt von 50 % bei 600 °C auf etwa 20 % bei 1000 °C. Nach 2 Stunden Haltezeit auf  $T_{max}$  kann kein LaOCl mehr nachgewiesen werden. Zeitgleich kann mit der Zersetzung des LaOCl, ab 1000 °C, die Bildung von  $\text{La}_2\text{O}_3$  beobachtet werden, dessen Gehalt bis zu einer Haltezeit von 2 Stunden bei 1000 °C von 5 auf 20 % zunimmt. Danach bleibt der Gehalt an  $\text{La}_2\text{O}_3$  unverändert. Neben dem reinem Lanthanoxid kristallisiert ab einer Temperatur von 900 °C monoklines Zirkoniumoxid. Der Phasenanteil steigt dabei von etwa 8 % auf 15 % bei 1000 °C an. Auch hier sind keine signifikanten Änderungen während der mehrstündigen Haltezeit sichtbar. LiCl ist bis zu einer Temperatur von 1000 °C in der Probe enthalten. Ab 700 °C, also oberhalb des Schmelzpunktes, nimmt der Gehalt aber drastisch ab. Bei Erreichen der 1000 °C sind nur noch Spuren vorhanden und nach einer Haltezeit von > 2 Stunden bei dieser Temperatur ist es nicht mehr nachweisbar.

### Skelettdichtemessungen

Um Einblicke in das Verdichtungsverhalten der Pulver zu erlangen, wurden via He-Pyknometrie-Messungen die Skelettdichten der nach HT-Rampe calcinierten Pulver bestimmt (s. Abbildung 3.41).

Die He-Pyknometer-Messungen erfolgten, analog zu den beiden anderen Synthesevarianten, ab Temperaturen von 600 °C. Die gemessene Skelettdichte beträgt bei dieser Temperatur 3,3 g/cm<sup>3</sup>. Mit ansteigender Temperatur ist auch ein leichter Anstieg der Dichte zu verzeichnen, die jedoch nur um wenige Prozentpunkte zunimmt. Zwischen 600 und 700 °C erhöht sie sich um etwa 5 % auf 3,47 g/cm<sup>3</sup> und im nächsten Temperaturintervall von 100 K um weitere 3 % auf 3,55 g/cm<sup>3</sup>. Im Bereich zwischen 800 und

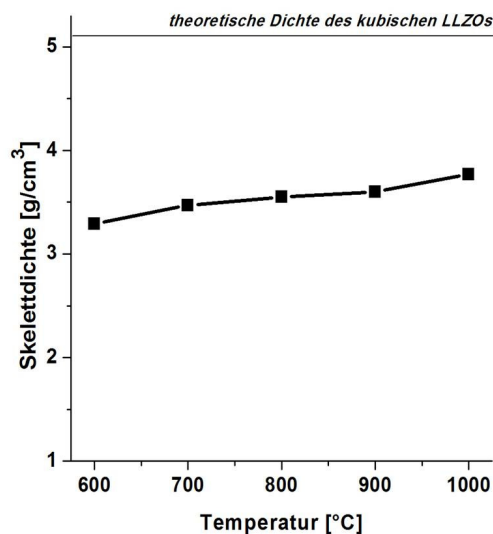


Abbildung 3.41.: Skelettdichte der nach HT-XRD Rampe calcinierten Proben aus der Cl-Route in Abhängigkeit der Temperatur.

900 °C ist dagegen nur eine Erhöhung von einem Prozent zu erfassen. Bei Erreichen der maximalen Temperatur von 1000 °C wird ein Wert von 3,77 g/cm<sup>3</sup> gemessen, was eine Gesamtzunahme der Skelettdichte um etwa 14,5 % bedeutet.

### IR-Spektroskopie

Die Pulver aus den Abstopppversuchen der Cl-Route wurden ebenfalls mittels IR-Spektroskopie im Bereich zwischen 600 und 1000 °C untersucht (s. Abbildung 3.42).

Die IR-Spektren zeigen lediglich zwei gut ausgebildete Banden über den gesamten Temperaturbereich. Diese verändern sich in ihrer Lage nicht. Lediglich leichte Änderungen in den Intensitäten mit zunehmender Temperatur sind feststellbar. Die erste Bande liegt im oberen Wellenlängenbereich bei 3360 cm<sup>-1</sup> und kann OH-Valenzschwingungen bzw.  $\nu_{1,3}$ H<sub>2</sub>O-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die andere Bande liegt bei etwa 1600 cm<sup>-1</sup> und somit im Bereich der H<sub>2</sub>O-Valenzschwingungen ( $\nu_2$ (H<sub>2</sub>O)). Betrachtet man die IR-Spektren aller eingesetzten chloridischen Prekursoren, wird diese Zuordnung weiter gestützt (s. Abbildung 3.43).

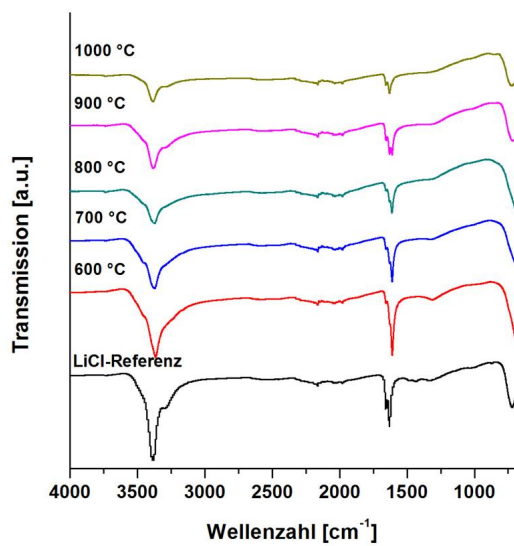


Abbildung 3.42.: IR-Spektren der nach HT-XRD Rampe calcinierten Proben aus der Cl-Route und das des reinen Lithiumchlorids als Referenz.

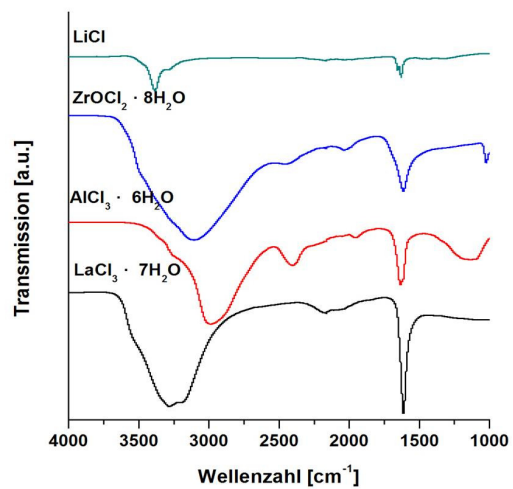


Abbildung 3.43.: IR-Spektren der bei der Cl-Route eingesetzten Precursoren.

Die Ergebnisse zeigen, dass die IR-Spektren der chloridischen Prekursoren ebenfalls die detektierten Banden der Probe aufweisen. Die im höheren Wellenzahlenbereich auftretenden OH-Valenzschwingungen liegen bei allen Proben zwischen  $3650 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ . Die Verschiebung zu tieferen Wellenzahlen der Schwingungen ist in diesem Falle den unterschiedlichen Wassergehalten der Prekursoren geschuldet <sup>[65]</sup>. Somit zeigt das Spektrum des Lithiumchlorids, welches den geringsten Wassergehalt aufweist, eine nicht so breit ausgeprägte Bande bei etwa  $3300 \text{ cm}^{-1}$ . Wohingegen die anderen, stark wasserhaltigen chloridischen Prekursoren, breit ausgedehnte Banden in diesem Bereich zeigen. Ebenfalls zeigen alle Prekursoren die bei etwa  $1600 \text{ cm}^{-1}$  liegenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Valenzschwingungen.

Da die IR-Spektren der Proben aus der Cl-Route demnach nur durch Wasser hervorgerufene Schwingungen aufweisen, ist die deutliche Abnahme der Intensitäten mit zunehmender Temperatur leicht erklärbar und auf die Abgabe des Wassers der Proben zurückzuführen.

## 4. Diskussion

### 4.1. Stabilität und Vernetzung von molekulardispersen

#### LLZO-Solen

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die stoffchemischen Veränderungen im System  $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  unter Verwendung eines Sol-Gel-Verfahrens zur Herstellung von LLZO zu untersuchen. Dabei wurden sowohl die Sole, die getrockneten Vorstufenpulver als auch die thermisch behandelten Folgeprodukte detailliert analysiert.

In Kapitel 3.1 wurden Experimente und Ergebnisse zur Herstellung und Untersuchung der neu entwickelten Sole beschrieben. Bei der neu entwickelten Synthesemethode wurden als Prekursoren Acetate (Lithium- und Lanthanacetat), Alkoxide (Zirkoniumpropoxid) und als Dotierstoff  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Lanthanacetats und der geringen Hydrolysestabilität des Zirkoniumpropoxids wurden dem Reaktionsgemisches verschiedene Additive zugesetzt und deren Einfluss auf Stabilität und Lösungsverhalten untersucht. Zusätzlich wurde das Gesamtsol betrachtet und untersucht.



Neben der optimalen Komplexierung des Zirkoniumpropoxids spielt auch die Modifizierung des Lanthanacetats eine wichtige Rolle. Um in Ethanol lösliche Chelatkomplexe herzustellen, wurden daher verschieden langkettige Alkoxyessigsäuren (Methoxyessigsäure (MAH), Methoxyethoxyessigsäure (MEAH), Methoxyethoxyethoxyessigsäure (MEEAH)) als Lösungsvermittler (LV) eingesetzt und dem Reaktionsgemisch zugesetzt (s. Abbildung 4.2).

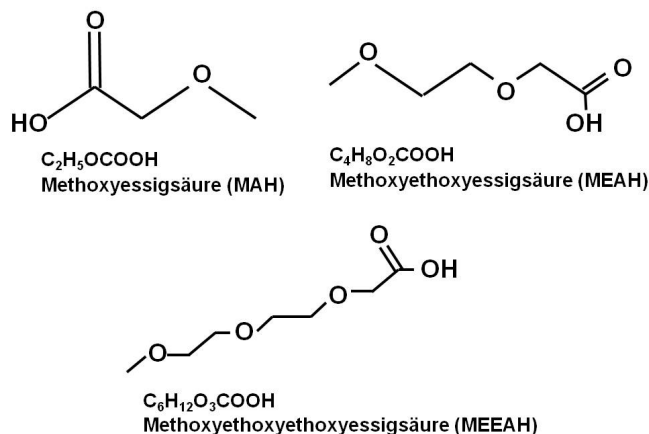


Abbildung 4.2.: Chemische Strukturformeln der verwendeten Alkoxyessigsäuren.

Um die geeigneten Konzentrationen an Alkoxyessigsäuren (als Chelatligand) zu identifizieren, wurden Löslichkeitsversuche durchgeführt, bei denen das Verhältnis  $LaOAc/LV$  variiert wurde. Die in 3.2 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass es für jede der drei Säuren eine Mindestkonzentration gibt, ab der erstmals eine vollständige Lösung des  $La(OAc)_3$  beobachtet werden kann. Durch Erhöhung der Konzentration des Chelatliganden wird eine Verschiebung der Gleichgewichtskonstante hervorgerufen und das Acetat wird zunehmend aus der Koordinationssphäre des Lanthanzentralions durch die deprotonierte Säure verdrängt. Durch zunehmende Kettenlänge der Lösungsvermittler wird die Gleichgewichtsverschiebung weiter begünstigt<sup>[59]</sup>. Daher nimmt mit zunehmender Kettenlänge des Chelatliganden ( $MAH > MEAH > MEEAH$ ) die benötigte Mindestkonzentration ab. Ausschlaggebend dafür ist der vorhandene Ethersauerstoff, der mit seinem freien Elektronenpaaren als  $\sigma$ -Donor fungieren kann und die Säuren damit zu Chelatliganden



---

macht, die bevorzugt stabile, sterisch günstige Fünfringe ausbilden. Mit Zunahme der Kettenlänge der verwendeten Säuren nimmt auch die Anzahl des Ethersauerstoffs zu. So besitzen MEAH und MEEAH verglichen mit MAH ein bzw. zwei zusätzliche  $\sigma$ -Donoren, woraus höhere Komplexbildungskonstanten resultieren und die ursprünglichen Anionen leichter verdrängt werden können<sup>[59]</sup>.

Thermoanalysen des reinen Lanthanacetats - dargestellt in Abbildung 3.8 in Kapitel 3.1 - und der modifizierten Lanthanacetate zeigen deutliche Differenzen im Massenverlust. Der Gesamtmassenverlust von reinem Lanthanacetat liegt bei etwa 53 %, wohingegen die modifizierten Lanthanacetate einen Massenverlust von  $> 65$  % (abhängig von der jeweiligen Alkoxyessigsäure) aufweisen. Die thermogravimetrisch ermittelten Differenzen zeigen, dass die zugegebenen Säuren tatsächlich am Lanthan koordiniert sein müssen und die Acetatgruppen teilweise oder vollständig ersetzt werden<sup>[59]</sup>. Mit zunehmender Kettenlänge der Säure resultieren daher höhere Massenverluste.

#### **4.1.2. Einfluss der eingesetzten Lösungsvermittler auf die Eigenschaften des Gesamtsols**

Das Gesamtsol wurde im Hinblick auf seine Stabilität und mögliche Alterungen intensiv untersucht. Dazu wurden Partikelgrößen, Viskositäten und Wassergehalte in Abhängigkeit von der Zeit über mehrere Wochen bestimmt.

Die ermittelten Ergebnisse der Messungen deuten darauf hin, dass die unterschiedlichen Alkoxyessigsäuren keinen Einfluss auf die wesentlichen Eigenschaften des Gesamtsols haben. Viskositätsmessungen zeigen, dass trotz der unterschiedlichen Lösungsvermittler und des hohen Feststoffgehaltes sehr gering viskose Sole entstehen. Diese zeigen auch nach Lagerung über einen Zeitraum von 5 Wochen keine Änderungen.

Um weitere Reaktionen im Sol zu identifizieren, wurde via Karl-Fischer-Titration der

Wassergehalt der Proben bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Wassergehalt bei allen Solen konstant bleibt. Üblicherweise wäre ein Abfall des Wassergehaltes während der Hydrolyse und ein anschließender Anstieg während der Kondensation zu erwarten. Da dies hier nicht zu beobachten ist, ist davon auszugehen, dass keinerlei Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen nach der Sol-Herstellung mehr stattfinden.

Auffallend ist jedoch, dass die gemessenen Wassergehalte leichte Abweichungen von den theoretischen Werten aufweisen. Der reale Wassergehalt der Proben ist bei allen Solen etwas geringer als der theoretische Gehalt (siehe Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1.: Vergleich der theoretischen und realen Wassergehalte

	theoretischer Wassergehalt	gemessener Wassergehalt	Abweichung
MAH/H <sub>2</sub> O	21,5 %	18,2 %	3,28 %
MEAH	5,57 %	3,63 %	1,94 %
MEEAH	5,57 %	3,89 %	1,68 %

Dies ist dadurch erklärbar, dass ein geringer Anteil der Acetationen mit Wasser zu undissoziierter Essigsäure reagieren kann. Aufgrund der Zusammensetzung der Sole ist ein qualitativer Nachweis der Essigsäure jedoch nicht durchführbar.

Die generierten Ergebnisse zeigen, dass nach Solherstellung keine weiteren Reaktionen im Sol stattfinden. Die Solpartikel befinden sich in einem inkohärenten Zustand, in dem sie keine Wechselwirkungen untereinander eingehen. Ebenfalls konnten keine Anzeichen für eine Gelierung des Sols und somit eine dreidimensionale Vernetzung festgestellt werden.

All dies weist darauf hin, dass es sich im klassischen Sinne nicht um eine Sol-Gel-Reaktion, sondern um eine Salzlösung handelt. Die via DLS gemessenen Partikelgrößen entsprechen in diesem Falle wahrscheinlich den während der Synthese gebildeten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln, die ähnliche Partikelgrößen von 6 - 15 nm aufweisen.

Um diese Annahme weiter zu stützen, wurden die einzelnen Prekursoren im verwen-

deten Lösungsmittel (Ethanol/H<sub>2</sub>O-Gemisch) gelöst, anschließend getrocknet und via IR-Spektroskopie auf Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel untersucht. Für den direkten Vergleich wurden dann die Prekursoren ebenfalls im reinen Zustand vermessen (s. Abb. 4.3).

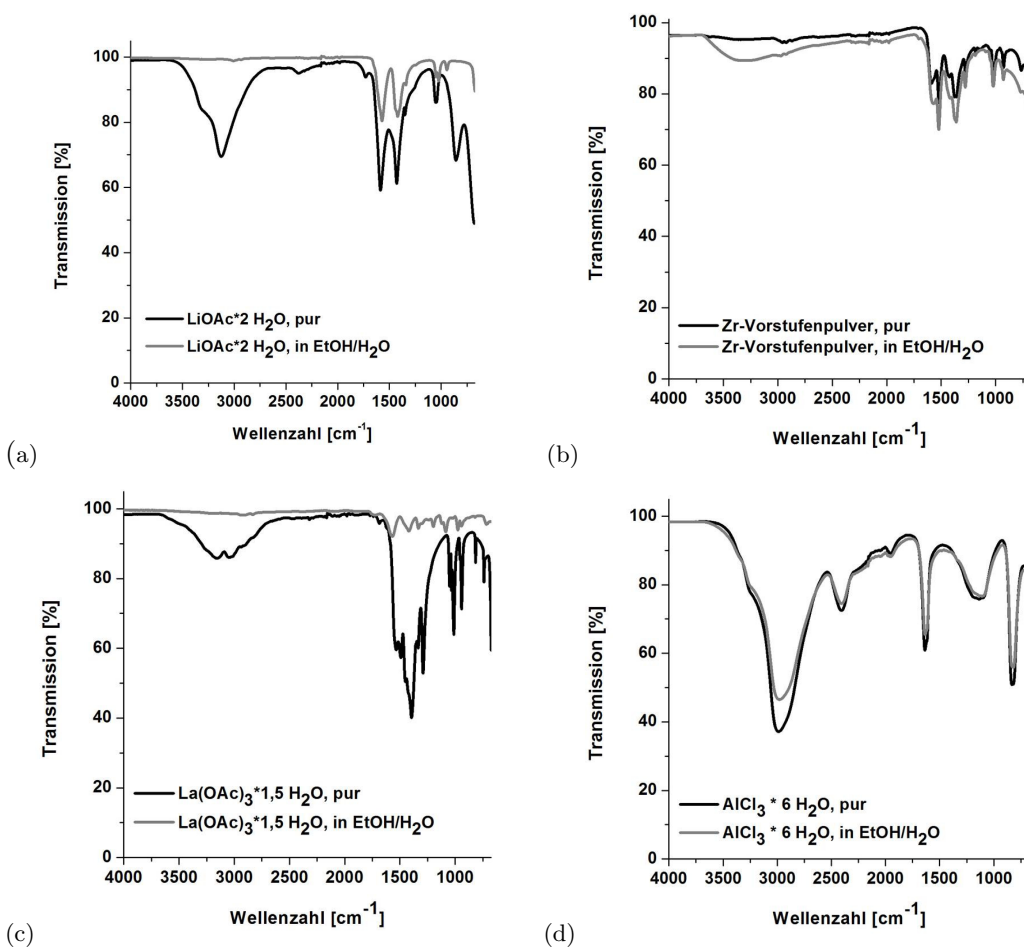


Abbildung 4.3.: IR-Spektren der in Ethanol/H<sub>2</sub>O gelösten und getrockneten Prekursoren im Vergleich zu den reinen Edukten

(a) LiOAc (b) ZrO<sub>2</sub>-VP (c) La(OAc)<sub>3</sub> (d) AlCl<sub>3</sub>

Die IR-Messungen zeigen, dass sowohl bei LiOAc als auch bei AlCl<sub>3</sub> und dem selbst hergestellten ZrO<sub>2</sub>-Vorstufenpulver keine signifikanten Änderungen durch die Lösung im Lösungsmittelgemisch zu beobachten sind. Durch die sorgfältige Trocknung der zuvor im Lösungsmittelgemisch gelösten Edukte am Rotationsverdampfer kommt es le-

diglich zu leichten Abweichungen im Bereich der OH-Valenzschwingungen (3500 - 3000  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Unterschiede der aufgenommenen  $\text{La}(\text{OAc})_3$ -Spektren zueinander sind Folge der Komplexierung und Modifizierung des  $\text{La}(\text{OAc})_3$  durch die zugegebene Säure, im Gegensatz zum nicht komplexierten, reinen Ausgangsstoff. Alle Spektren weisen jedoch auf keinerlei Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittelgemisch hin, da typische  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$ -Banden des Alkohols ausbleiben. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich hierbei nicht um ein Sol im klassischen Sinne handelt, sondern eine Lösung mit den gelösten Metallsalzen vorliegt. Die Ergebnisse von Viskositäts-, Partikelgrößen- und Wassergehaltmessungen deuteten bereits in diese Richtung, durch die IR-Messungen konnte dies jedoch eindeutig bestätigt werden.

## 4.2. Zersetzung und Verdichtung

Die in Abschnitt 3.2 dargestellten Ergebnisse von Thermoanalysen, IR-spektroskopischen Untersuchungen, Kohlenstoffbestimmungen sowie von Skelettdichtemessungen geben einen guten Einblick in das Zersetzungs- und Verdichtungsverhalten der hergestellten LLZO-Vorstufenpulver.

Die durchgeführten Thermoanalysen zeigen eine komplexe, mehrstufige Zersetzung der Vorstufenpulver an. Die thermische Zersetzung kann dabei in vier Temperaturbereiche eingeteilt werden (s. Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2.: Zusammenfassung der Zersetzungsstufen für LLZO-Vorstufenpulver

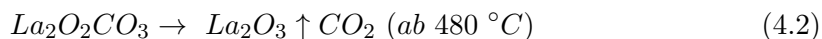
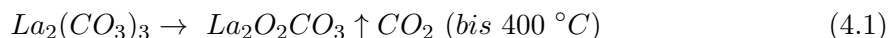
Temperaturbereich	Temperaturintervall	Massenverlust
25-200 °C	175 K	5 %
200-350 °C	150 K	30 %
350-625 °C	275 K	15 %
650-850 °C	200 K	15 %

Der im Bereich zwischen 25 und 200 °C detektierte Massenverlust kann zum Einen der Abgabe von oberflächlich absorbiertem Wasser und zum Anderen der Abgabe von Kristallwasser zugeordnet werden.

Der sich daran anschließende starke Massenverlust von 30 % im Temperaturbereich zwischen 200 und 350 °C zeigt den Hauptzersetzungsschritt des Vorstufenpulvers an. Neben dem ausgeprägten DTG-Peak (s. Abbildung 3.2) zeigen auch die durchgeführten thermogravimetrischen Einzeluntersuchungen der Prekursoren, dass sich in diesem Temperaturbereich sowohl Zirkoniumpropylat bzw. Zirkonium-Vorstufenpulver, als auch der bei der Synthese gebildete Lanthan-Komplex zersetzen. Die aufgenommenen IR-Spektren korrelieren sehr gut mit den TG/DTA-Daten. Auch hier wird deutlich, dass die Zersetzung der organischen Komponenten im Bereich zwischen 200 und 400 °C erfolgt. Sowohl durch die deutliche Abnahme der C=O-Valenzschwingungen bei  $1728\text{ cm}^{-1}$  als auch durch

die Verringerung weiterer Banden organischer Gruppen im niedrigeren Wellenlängenbereich wird die Zersetzung der organischen Komponenten sichtbar. Neben TG/DTA und IR-Daten zeigen auch die Kohlenstoffbestimmungen diesen Trend. So nimmt ab einer Temperatur von  $> 200$  °C der Kohlenstoffgehalt deutlich ab. Massenspektrometrische Untersuchungen am hergestellten Vorstufenpulver bestätigen diese Annahmen. Im Bereich zwischen  $150$  und  $400$  °C konnten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COOH}$  und  $\text{Cl}$  nachgewiesen werden.

Die darauf folgende dritte Zersetzungsstufe liegt im Bereich zwischen  $350$  und  $625$  °C und geht einher mit einem Massenverlust von rund  $15$  %, der von einem ausgeprägten endothermen Signal der DTA begleitet wird. Die Auswertung der Einzel-TG/DTG-Analysen der eingesetzten Prekursoren (s. Abbildung 3.7) zeigen, dass sich sowohl Lithiumacetat als auch der gebildete Lanthanacetat-Komplex über eine Carbonatphase zum Oxid zersetzen. Der Lanthan-Komplex zersetzt sich dabei schlagartig im Bereich zwischen  $200$  und  $300$  °C und bildet  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ . Die weitere Zersetzung zum Oxid erfolgt, laut Literatur<sup>[67]</sup>, über folgende Reaktionsgleichungen:



Die dargestellte TG/DTG-Kurve (s. Abbildung 3.7a) des Lithiumacetat-Dihydrats zeigt ebenfalls ab Temperaturen von  $> 450$  °C die Kristallisation von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  infolge der Zersetzung des Acetats an. Ab  $750$  °C beginnt dann unter Bildung einer Schmelzphase die langsame Zersetzung des Lithiumcarbonats zum Lithiumoxid. Aufgrund dieser Ergebnisse kann der Massenverlust im Bereich zwischen  $400$  und  $850$  °C der Kristallisation von Carbonaten und der anschließenden Zersetzung zu Oxiden zugeordnet werden. Dies wird ebenfalls gestützt durch die Ergebnisse der IR-Spektroskopie, die ab  $400$  °C nur zu  $\text{CO}_3^{2-}$  zugehörige Banden aufweisen. Ergänzend wird deutlich, dass der, nach der vollständigen Zersetzung der organischen Anteile (bei  $500$  °C), verbleibende gemessene

Kohlenstoff (ca. 17 %) in Form von Carbonaten ( $\text{LiCO}_3$  und  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ) im System erhalten bleibt.

Begleitend zur thermischen Zersetzung wurde die Verdichtung der Vorstufenpulver anhand von Skelettdichtemessungen untersucht. Die Ausgangsdichte der untersuchten Vorstufenpulver liegt im Bereich zwischen  $1,45 \text{ g/cm}^3$  (MEEAH) und  $1,73 \text{ g/cm}^3$  (MAH). Die Unterschiede in den Ausgangsdichten resultieren aus den unterschiedlichen Längen der Kohlenwasserstoffketten (s. Abbildung 4.2 in Kapitel 3.1) und somit aus einer erhöhten Masse im Vorstufenpulver. Daher ist die Ausgangsdichte bei den Proben mit längeren Kohlenwasserstoffketten verringert. Der Verlauf der Verdichtung ist bei allen Vorstufenpulvern ähnlich und korreliert sehr gut mit den zuvor dargestellten Daten der thermischen Zersetzung. Ab  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  ist ein kontinuierlicher Anstieg der Skelettdichte sichtbar, welcher in der zunehmenden Zersetzung der organischen Komponenten und der damit verbundenen Bildung von dichteren Zwischenprodukten wie z.B.  $\text{LiCO}_3$  ( $2,11 \text{ g/cm}^3$ ) und  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  ( $2,6\text{-}2,7 \text{ g/cm}^3$ ) begründet ist. Bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  erreichen alle Vorstufenpulver eine Skelettdichte von etwa  $3,2 \text{ g/cm}^3$  (MAH:  $3,24 \text{ g/cm}^3$ , MEAH:  $3,23 \text{ g/cm}^3$ , MEEAH:  $3,11 \text{ g/cm}^3$ ). Was einer relativen Dichte (bezogen auf die theoretische Dichte des kubischen LLZO von  $5,01 \text{ g/cm}^3$ ) von etwa 60 % entspricht (s. Abbildung 4.2).

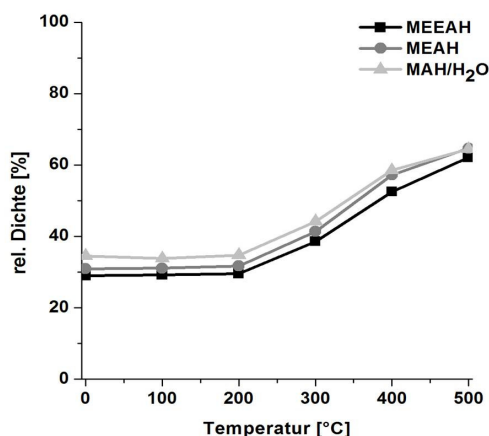


Abbildung 4.4.: Relative Dichte der aus den unterschiedlichen Lösungsvermittlern hergestellten LLZO-Vorstufenpulver bezogen auf die theoretische Dichte des c-LLZO. Die eingezeichneten Linien dienen lediglich der optischen Führung.

Zusammenfassend geben die dargestellten Ergebnisse einen guten Überblick über das Zersetzungs- und Verdichtungsverhalten der amorphen Vorstufenpulver. Trotz der variierten Lösungsvermittler zeigen alle untersuchten Vorstufenpulver einen sehr ähnlichen Zersetzungs- und Verdichtungsverlauf. Die festgestellten Abweichungen in Massenverlust, Skelettdichte und Kohlenstoffgehalt sind durch die unterschiedlichen Kettenlängen der eingesetzten Polycarbonsäuren und somit durch die unterschiedlichen Massen im LLZO-Vorstufenpulver erklärbar. Deutlich tritt hervor, dass nach vollständiger Zersetzung der organischen Komponenten ( $T > 350\text{ °C}$ ) alle Ergebnisse (Skelettdichte, C-Gehalt, IR) auf einen gemeinsamen Punkt hinweisen, ab dem die eingesetzten Lösungsvermittler vermutlich weitgehend zersetzt sind und damit keinen Einfluss mehr auf das System haben. Die abschließenden Röntgenbeugungsdiagramme (s. Abbildung 3.12 in Kapitel 3.2) die für alle Proben bei  $500\text{ °C}$ , durchgeführt wurden, belegen dieses nochmals deutlich.

Abschließend ist es möglich, basierend auf den gewonnen Erkenntnissen, ein schematisches Übersichtsdiagramm zum Zersetzungs - und Verdichtungsverhalten der hier beschriebenen LLZO-Vorstufenpulver zu erstellen (s. Abbildung 4.5)

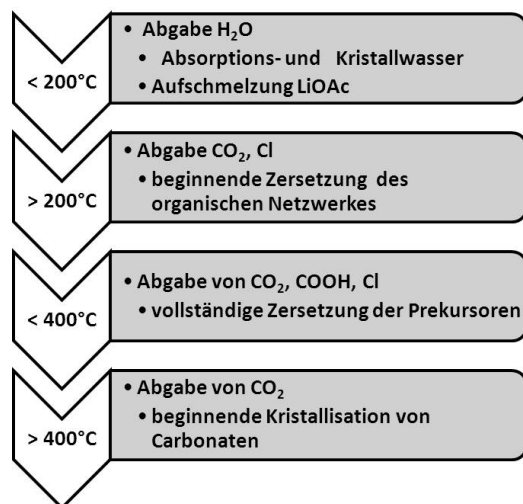


Abbildung 4.5.: Schematische Zusammenfassung des Zersetzungs- und Verdichtungsverhalten von den synthetisierten LLZO-Vorstufenpulvern.



---

### 4.3. Phasenbildungsmechanismen im System $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Die in 3.3 dargestellten Ergebnisse verschiedener Untersuchungsmethoden geben einen Einblick in die Phasenbildung im System LLZO. Neben Thermoanalysen der erhaltenen LLZO-Vorstufenpulver wurden Skelettdichte- und IR-Spektroskopie-Messungen an unterschiedlich thermisch behandelten Pulverproben durchgeführt. Um annähernd vergleichbare Werte zu HT-XRD-Messungen zu bekommen, wurden diese Pulver nach der selben Heizrampe (s. 2.4) getempert und bei der gewünschten Temperatur heiß entnommen.

#### 4.3.1. Acetat-Route

Anhand der in 3.3.1 dargestellten Ergebnisse von Röntgenbeugungsdaten, Skelettdichtemessungen und IR-Spektroskopie konnten detaillierte Einblicke in die Phasenbildung des Al-dotierten LLZO unter Verwendung von der in 2.2.1 beschriebenen Prekursoren (Li- und Lanthanacetat, Zirkoniumpropoxid und Aluminiumchlorid) erlangt werden. Es konnte festgestellt werden, dass die Kristallisation des LLZO über mehrere Zwischenphasen erfolgt.

Die durch die HT-XRD generierten Ergebnisse zeigen in Bezug auf die Phasenbildungsmechanismen eine klare Abfolge der Kristallisationsprozesse der Probe. Als erste oxidische Phase kristallisiert bei Temperaturen über 500 °C ein Lanthanzirkonat mit der Zusammensetzung  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Als weitere Phasen können Lithiumcarbonat und Lanthanoxycarbonat identifiziert werden. Die Bildung dieser Carbonate resultiert aus der Zersetzung der eingesetzten Acetatprekursoren. Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, zersetzen sich sowohl Lithium- als auch Lanthanacetat über Carbonatphasen zu den jeweiligen Oxiden. Im Gegensatz zum  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  beginnt die Zersetzung des entstandenen

---

$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  schon bei niedrigeren Temperaturen ab etwa 500 °C. Durch das Fehlen der spezifischen Reflexe von  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  bei 700 °C ist davon auszugehen, dass die vollständige Zersetzung bis zu dieser Temperatur abgeschlossen ist und  $\text{La}_2\text{O}_3$  zu kristallisieren beginnt. Das Auftreten des Lanthanaluminats bei 700 °C bestätigt diese Annahme. Durch die Reaktion von bis dahin röntgenamorphem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{La}_2\text{O}_3$  entsteht das im HT-XRD-Diffraktogramm detektierte  $\text{LaAlO}_3$ . Das entstandene Lithiumcarbonat bleibt dagegen zunächst stabil. Die Rietveld-Verfeinerung deutet jedoch eine Abnahme des Gehaltes ab 600 °C an. Die in Kapitel 3.2 dargestellten TG/DTA-Daten des reinen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zeigen jedoch, dass die Zersetzung, unter Bildung einer Schmelzphase, erst ab  $T > 750$  °C einsetzt. Dieser divergente Zersetzungsverlauf könnte in der unterschiedlichen Temperaturführung von HT-XRD und TG/DTA oder in einer Schmelzpunktniedrigung aufgrund des Multikomponentengemisches der Probe, im Gegensatz zum reinen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , begründet sein. Betrachtet man jedoch die TG/DTA-Daten des Gesamtgemisches (s. 3.2), so zeichnet sich schon ab etwa 575 °C eine stark endotherme Reaktion ab, die bis zu einer Temperatur von 800 °C anhält. Damit einher geht ein Massenverlust von ca. 10 %. Aufgrund des sehr breiten DTA-Signals in diesem Bereich können leider keine weiteren Rückschlüsse auf einzelne Reaktionsvorgänge gezogen werden. Es ist jedoch aufgrund der HT-XRD und TG/DTA-Daten anzunehmen, dass sich im Bereich zwischen 575 und 650 °C zuerst das Lanthancarbonat zersetzt und ab etwa 600 °C, überlappend, die Zersetzung des Lithiumcarbonats zu  $\text{Li}_2\text{O}$  beginnt. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung stützen diese Annahme ebenfalls (s. Abb. 4.6). Der Gehalt an  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nimmt mit steigender Temperatur deutlich ab, ab einer Temperatur von 900 °C kann kein  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mehr nachgewiesen werden. Infolge der andauernden Zersetzung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zu  $\text{Li}_2\text{O}$  und der beginnenden Zersetzung von  $\text{LaAlO}_3$  ab 900 °C tritt eine Transformation des zuvor gebildeten  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  zum LLZO ein. Basierend auf diesen Daten konnte ein schematisches Diagramm der Phasenbildungsmechanismen erstellt werden (s. Abb. 4.7), welches die beschriebene Kristallisationssequenz vereinfacht darstellt.

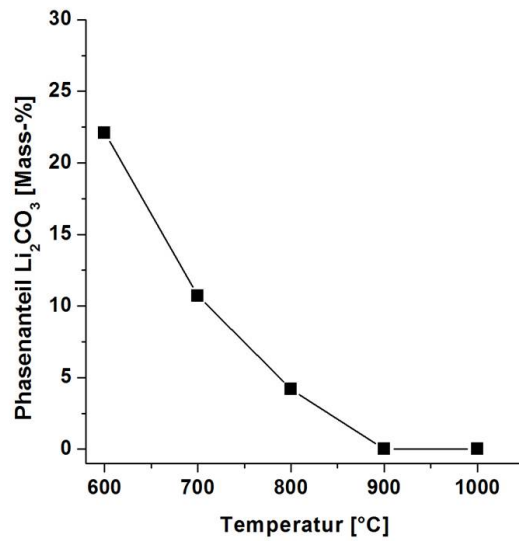


Abbildung 4.6.: Phasenanteile von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Temperaturbereich von 600 bis 1000 °C. Die eingezeichnete Linie dient lediglich der optischen Führung.

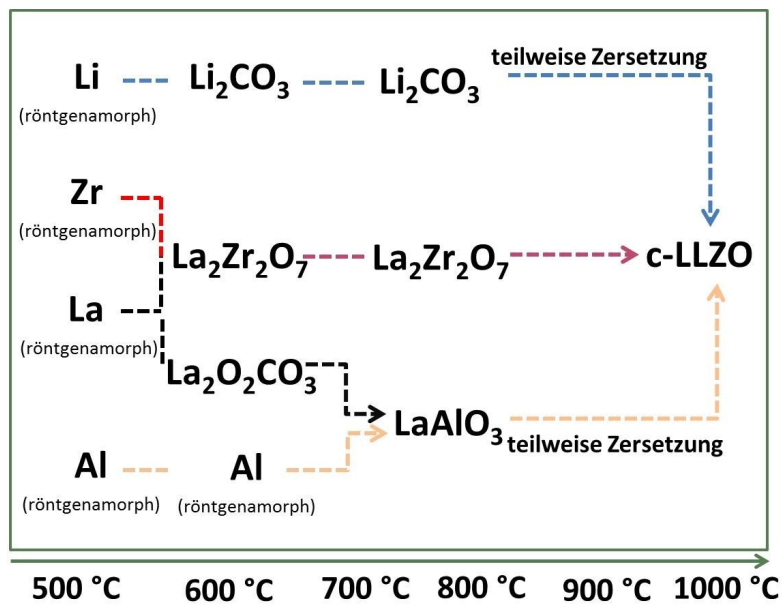


Abbildung 4.7.: Schematische Darstellung der Phasenbildungsmechanismen über die Acetat-Route im System LLZO.

---

Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die Bildung von LLZO stark abhängig von den gebildeten Vorphasen ist. Insbesondere die thermische Stabilität ist von Bedeutung. Aufgrund der Bildung des relativ temperaturstabilen Lithiumcarbonats durch die Zersetzung des Lithiumacetats beginnt die Bildung des LLZOs erst bei sehr hohen Temperaturen. Erst wenn das Lithiumcarbonat vollständig umgesetzt ist, schließt die Transformation vom Lanthanzirkonat zum LLZO endgültig ab und reiner LLZO entsteht. Bei längerer Temperaturbehandlung auf 1000 °C zeigt sich jedoch, dass es zur Rückbildung zum Lanthanzirkonat kommt. Diese ist auf einen hohen Lithiumverlust zurückzuführen, der auf der hohen Volatilität des Li<sub>2</sub>O bei erhöhten Temperaturen basiert. Trotz des bei der Synthese eingesetzten Lithiumüberschusses reicht dieser nicht aus, um den Verlust bei längerer Temperaturbehandlung auszugleichen. Ähnliche Beobachtungen wurden von *Kokal et al.*<sup>[50]</sup> bei der Synthese von LLZO beschrieben.

Die analog zur HT-XRD getemperten Proben aus den Abstoppsversuchen zeigen eine sehr ähnliche Kristallisationssequenz. Als erste oxidische Phase tritt auch hier bei 600 °C das Lanthanzirkonat auf. Ebenfalls können auch hier den Carbonaten (Lithium- und Lanthanarbonat) zugehörige Reflexe identifiziert werden. Die Zersetzung des Lanthanarbonats tritt allerdings, im Gegensatz zur HT-XRD, um 100 K verzögert auf. Bei 700 °C ist es bei den Proben der Abstoppsversuche noch eindeutig nachweisbar, während bei der HT-XRD die entsprechenden Reflexe bei der gleichen Temperatur nicht mehr erkennbar sind. Durch die verzögerte Zersetzung des Lanthanarbonats verschiebt sich auch die Bildung des Lanthanaluminats. Da das zur Bildung des Aluminats benötigte Lanthan erst ab Temperaturen > 700 °C für weitere Reaktionen zur Verfügung steht, treten die ersten Reflexe des LaAlO<sub>3</sub> erst bei 800 °C auf, wohingegen sie bei der HT-XRD schon bei 700 °C detektiert werden konnten. Neben der verzögerten Zersetzung des Lanthanarbonats kann auch das Lithiumcarbonat bei höheren Temperaturen nachgewiesen werden. Die HT-XRD deutet auf eine Existenz des Lithiumcarbonats bis 800 °C hin, wobei der Gehalt bei dieser Temperatur unter 5 % liegt. Die Ergebnisse der

---

Abstopppversuche zeigen dagegen einen Lithiumcarbonat-Gehalt von etwa 35 %, darüber hinaus kann auch bei 900 °C Lithiumcarbonat in höheren Mengen (ca. 28 %) nachgewiesen werden, wohingegen die HT-XRD keine Hinweise auf vorhandenes Lithiumcarbonat liefert. Die an den Proben der Abstopppversuche durchgeführten IR-Messungen zeigen ebenfalls bis zu hohen Temperaturen  $\text{CO}_3^{2-}$ -Banden. Aufgrund des hohen Gehaltes an Lithiumcarbonat bei 900 °C kann bei dieser Temperatur erwartungsgemäß noch kein LLZO nachgewiesen werden, der bei der HT-XRD bei entsprechender Temperatur schon in geringen Mengen (ca. 14 %) detektiert wird. Bei 1000 °C zeigt die HT-XRD phasenreinen LLZO, demgegenüber treten bei den Proben der Abstopppversuche bei dieser Temperatur diverse Nebenphasen auf. Mit ca. 92 % stellt der kubische LLZO die dominierende Phase dar. Daneben können außerdem  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{LaLi}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_4$  nachgewiesen werden.

Die beobachteten Abweichungen zwischen HT-XRD und Abstopppversuchen sind wahrscheinlich in der Probenpräparation begründet. Bei der HT-XRD wird nur eine geringe Menge an Pulver (ca. 0,5 g) auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen platziert und oberflächlich vermessen. Bei den Abstopppversuchen werden dagegen etwa 8 g Pulver in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel gegeben und in homogenisierter Form anschließend nach Wiederabkühlung vermessen. Aufgrund der Pulverschüttung im Tiegel ist es denkbar, dass die Pulver noch nicht vollständig durchreagiert sind. Diese Annahme wird durch visuelle Beobachtungen der Proben unterstützt. Die entnommenen Proben zeigten stets eine inhomogene Farbverteilung. Das oberflächennahe Pulver zeigt bei Temperaturen um die 1000 °C eine weiße Färbung, wohingegen die unteren Bereiche leicht beige gefärbt sind. Es ist daher davon auszugehen, dass gerade die unteren Pulverschichten einen anderen Phasenbestand bzw. Anteil an Phasen aufweisen wie die oberflächennahen Schichten. Da bei der Messung dieser Proben das Pulvergemisch vorher homogenisiert wurde, sind die Ergebnisse auf das Gesamtgemisch bezogen. Bei der HT-XRD wird dagegen nur die Oberfläche vermessen. Zusätzlich wird bei der HT-XRD, im Vergleich zu den Abstopppversuchen, nur ein

Bruchteil der Pulvermenge verwendet, woraus sich eine relativ homogene Pulververteilung ergeben sollte. Weitere Indizien zu dieser Theorie liefern auch die bei 1000 °C mit verschiedenen Haltezeiten durchgeführten Messungen der HT-XRD und der Abstopppversuche. Vergleicht man die Abnahme des LLZO-Gehaltes der HT-XRD-Daten mit denen der Abstopppversuche, zeigen sich auch hierbei deutliche Abweichungen (s. Abbildung 4.8).

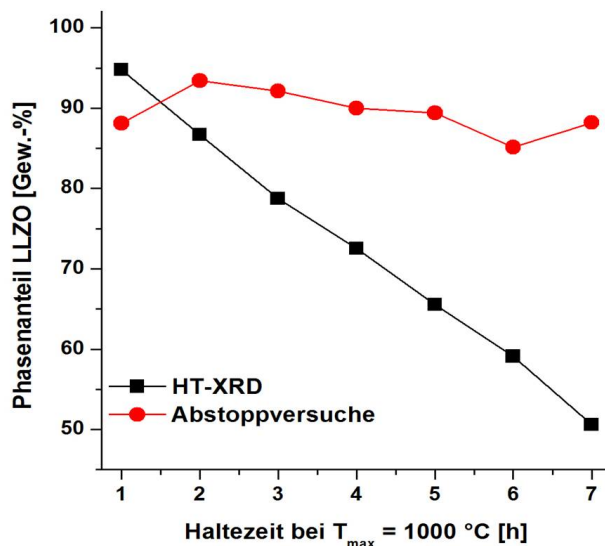


Abbildung 4.8.: Vergleich des LLZO-Gehaltes von HT-XRD und Abstopppversuchen. Die eingezeichnete Linie dient lediglich der optischen Führung.

Die HT-XRD zeigt eine deutliche Verringerung des LLZO-Gehaltes bei anhaltender Haltezeit bei 1000 °C. Nach einer Stunde Haltezeit beträgt der Anteil an LLZO etwa 95 %. Innerhalb der siebenstündigen Haltezeit fällt der Gehalt, von anfänglichen 100 % bei Erreichen der 1000 °C, auf 50 %. Die Rietveld-Analysen der Abstopppversuche zeigen dagegen nur eine sehr geringe Abnahme des LLZO-Gehaltes. Sogar nach siebenstündiger Haltezeit kann noch ein Anteil von 88 % berechnet werden.

Durch die unterschiedliche Probenpräparation tritt die Abnahme des LLZO-Gehaltes durch einen erhöhten Lithiumverlust bei längerer Haltezeit auf höheren Temperaturen bei den HT-XRD-Messungen viel deutlicher hervor. Durch die Präparation einer sehr ge-

---

ringen Probenmenge auf einem flachen Plättchen verarmt das Pulver stark an Lithium, woraus die deutliche Abnahme des LLZO-Gehaltes resultiert. Die im Tiegel präparierten Proben zeigen dagegen nur eine geringe Verringerung des LLZO-Gehaltes, da das Pulver auch in diesem Falle wahrscheinlich nur oberflächlich verarmt, die unteren Bereiche davon aber nicht oder nur teilweise betroffen sind.

### **Pulversynthese**

Neben der nasschemischen Herstellung über die Acetatroute wurde auch eine Pulversynthese in Kapitel 3.3.1 vorgestellt. Dabei wurde aufgrund der in 3.1 dargestellten Ergebnisse eine trockene Synthese, ohne Verwendung von Lösungsmittel und Lösungsvermittler, durchgeführt.

Die XRD-Ergebnisse der Pulversynthese zeigen, dass auch bei dieser Synthesemethode, bei gleichen T/t-Bedingungen, kubischer LLZO hergestellt werden kann. Die Rietveld-Analyse der Proben, nach Calcinierung bei 1000 °C für 7 Std., zeigt dabei einen Gehalt von 86 Gew.-% für kubischen LLZO an. Als auftretende Nebenphasen konnten auch in diesem Fall  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden. Diese konnten bereits bei der nasschemischen Synthese identifiziert werden. Obwohl keine detaillierten Untersuchungen in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt wurden, deuten diese Ergebnisse auf eine ähnliche Kristallisationssequenz wie bei der nasschemischen Synthese hin.

Neben den Ergebnissen der XRD-Untersuchungen weisen auch die Gefüge der Proben aus der Pulversynthese eine große Ähnlichkeit mit denen aus der nasschemischen Methode auf. Auch hier wird ein inhomogenes und poröses Gefüge erhalten, welches wahrscheinlich auch in diesem Fall auf Clusterbildung durch Bildung von Schmelzphasen während der Synthese hervorgerufen wird.

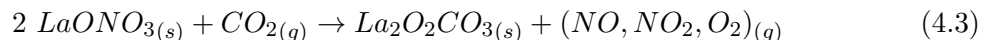
### 4.3.2. Nitrat-Route

Neben der neu entwickelten Acetat-Route wurden zwei weitere Syntheserouten mit gänzlich anderen Prekursoren durchgeführt, um den Einfluss dieser auf die Phasenbildungsmechanismen darzustellen. Die in Abschnitt 3.3.2 dargestellten Ergebnisse der aus der Nitrat-Route gewonnenen Proben geben einen groben Überblick über die Kristallisationssequenz dieser Syntheseroute. Aufgrund einiger nicht zuordenbarer Röntgenreflexe ist es jedoch nicht möglich, die gesamte Sequenz eindeutig aufzuschlüsseln.

Nach Trocknung der Proben am Rotationsverdampfer ist bei Raumtemperatur als einzige kristalline Phase  $\text{LiNO}_3$  detektierbar. Im Bereich zwischen 100 und 200 °C tritt zusätzlich  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  auf. Da nicht für alle Hydratstufen des  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  Referenzkarten in der verwendeten Datenbank vorhanden sind, konnten diese nicht eindeutig zugeordnet werden. Die deutliche Abnahme an Reflexen bei 200 °C spricht jedoch deutlich für die Annahme, dass es sich bei den unidentifizierten Peaks tatsächlich um diverse Hydratstufen des  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  handelt. Ergänzend dazu zeigen in diesem Bereich die thermoanalytischen Daten einen leichten Massenverlust, der ebenfalls auf die Abgabe von Kristallwasser schließen lässt. Bei 300 °C liegt die gesamte Probe im amorphen Zustand vor. Dies resultiert wahrscheinlich aus der vollständigen Aufschmelzung des Lithiumnitrats (Schmelzpunkt: 255 °C). Die Thermoanalyse zeigt in diesem Temperaturbereich eine ausgeprägte endotherme Reaktion mit einem Maximum bei etwa 280 °C, die sich ebenfalls mit einer Schmelzbildung erklären lässt. Dieser Zustand hält bis zu einer Temperatur von > 500 °C an. Ab 500 °C sind wieder kristalline Phasen detektierbar. Zum Einen rekristallisiert  $\text{LiNO}_3$  wieder aus der Schmelze, zum Anderen bildet sich als erste oxidische Phase ein lanthan- und zirkoniumhaltiger Pyrochlor ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ). Zusätzlich sind noch Reflexe mit geringer Intensität erkennbar. Diese können einem Lanthanoxycarbonat zugeordnet werden. Ähnlich wie beim Lanthanacetat zersetzt sich auch das



Lanthannitrat durch Reaktion mit  $\text{CO}_2$  aus der Luft zum Carbonat nach folgender Reaktionsgleichung<sup>[68]</sup>:



*Gobichon et al.*<sup>[68]</sup> geben für diese Reaktion einen Temperaturbereich zwischen 410 und 470 °C an, welcher sehr gut mit den für diese Arbeit bestimmten Daten korreliert. Die weitere Zersetzung des Lanthanoxycarbonats zum Oxid wird bei Temperaturen von > 650 °C beschrieben. Die Daten der HT-XRD zeigen jedoch schon ab 600 °C die ersten Reflexe von  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Aufgrund der unterschiedlichen Heizraten kann das röntgenographisch ermittelte Phasenprofil nicht komplett auf die in der Literatur beschriebenen Daten übertragen werden und daher können durchaus Abweichungen in den angegebenen Temperaturen resultieren. Der ab 500 °C beginnende starke Massenverlust von 49 % bis knapp 700 °C der TG/DTA-Daten passt jedoch sehr gut mit der Zersetzung des Lanthanoxycarbonats zusammen. Bei 700 °C sind die ersten Reflexe des LLZO detektierbar. Außerdem kann noch das Lanthanaluminat ( $\text{LaAlO}_3$ ) nachgewiesen werden. Dem Lithiumnitrat zugehörige Reflexe können dagegen nicht mehr detektiert werden. Ebenfalls deutlich sichtbar ist die Abnahme der Peakintensitäten des  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Dies weist darauf hin, dass auch bei dieser Route der lanthan- und zirkoniumhaltige Pyrochlor die Vorphase zum LLZO bildet und durch den Einbau von Lithium zum LLZO transformiert wird. Bei weiterer Temperaturerhöhung kann ab 800 °C kein Pyrochlor mehr nachgewiesen werden. Dafür treten vor allem die LLZO-Reflexe in den Vordergrund, deren Intensität mit steigender Temperatur auch stetig zunehmen. Anders als bei der Acetat-Route bleibt hier jedoch das zwischen 600 und 700 °C gebildete Lanthanaluminat stabil und bis zu hohen Temperaturen erhalten. Selbst nach einer Haltezeit von 7 Stunden bei 1000 °C ist es eindeutig nachweisbar, wohingegen es sich bei der Acetatroute ab 800 °C beginnt zu zersetzen. Grund für dieses unterschiedliche Zersetzungsverhalten könnte

---

die andere Ofenatmosphäre, bedingt durch die eingesetzten Prekursoren, sein. Wohingegen bei der Acetat-Route fast ausschließlich  $\text{CO}_2$ -Austrag stattfindet, werden bei der Nitrat-Route zusätzlich Stickoxide freigesetzt, die die Atmosphäre deutlich verändern und so deutlichen Einfluss auf Zersetzungs- und Kristallisationsverhalten haben können. Durch die Abgabe unterschiedlicher Gasspezies aus den hergestellten Vorstufenpulvern während der Temperatureinwirkung können z.B. Kationensegregationen oder Phasenseparationen hervorgerufen werden. Aufgrund der strukturellen Neuordnung während der Temperaturbehandlung durch Zersetzung der organischen Komponenten und der Verdichtung des Materials ändert sich ebenfalls die molekulare Anordnung der Kationen. Die Homogenität des Gels wird stark verändert. Durch die Reaktion der Gele mit unterschiedlichen Gasen kann diese Homogenität weiter gestört werden und in einer Kationensegregation resultieren, wodurch die Kristallisation stark beeinflusst werden kann<sup>[69]</sup>. Es ist daher durchaus denkbar, dass in diesem Falle die Kristallisation des tetragonalen LLZOs, anstelle des Al-haltigen kubischen LLZOs, bevorzugt stattfindet und daher das Lanthanaluminat bestehen bleibt. Bei der HT-XRD ist nicht erkennbar, um welche Modifikation des LLZOs es sich tatsächlich handelt, da die Umwandlung von t- zu c-LLZO zwischen 100 und 150 °C stattfindet und somit während der Messung nur der thermodynamisch stabile Bereich des kubischen LLZOs erreicht wird. Die Abstoppsversuche zeigen diesen Umstand dafür sehr gut. Im Gegensatz zur Acetat-Route sind die dem LLZO zugehörigen Peaks alle sehr stark aufgespalten, was ein sicheres Indiz für tetragonal ausgebildeten LLZO darstellt (s. Abbildung 4.9).

Bei 1000 °C ist der tetragonale LLZO die dominierende Phase. Als Nebenphasen bleiben sowohl  $\text{LaAlO}_3$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  bestehen als auch mindestens eine unbekannte, ab 700 °C auftretende, Phase. Bis zu einer Haltezeit von einer Stunde auf 1000 °C ändert sich der Phasenbestand nicht. Der ab zwei Stunden Haltezeit wieder auftretende Pyrochlor entsteht durch die hohe  $\text{Li}_2\text{O}$ -Volatilität bei hohen Temperaturen. Dies wurde sowohl bei der eigenen Acetat-Route als auch in der Literatur<sup>[50]</sup> schon beobachtet. Durch den

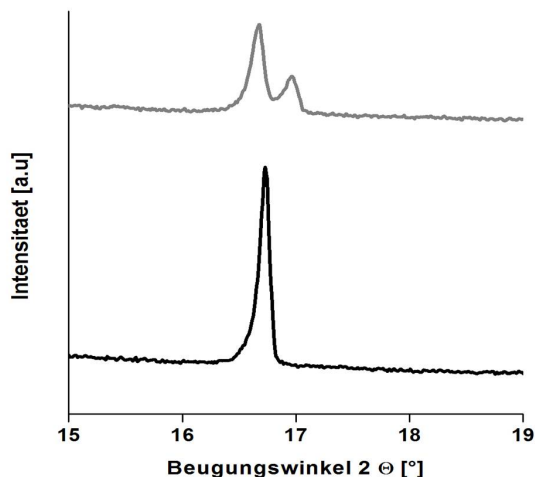


Abbildung 4.9.: Vergleich 112-Reflex des kubischen (schwarz) und tetragonalen (grau) LLZOs

weiteren Austrag an  $\text{Li}_2\text{O}$  bei anhaltender Temperatur nehmen die Peakintensitäten des Pyrochlores stetig zu und die des LLZOs ab. Das erneute Auftreten des Lanthanoxids ab einer Haltezeit von drei Stunden hängt dabei mit der Bildung des Pyrochlores zusammen. Zum Ausgleich der Stoffbilanz muss sich hier eine weitere lanthanhaltige Phase bilden. Gleiche Beobachtungen wurden auch bei der Acetatroute gemacht.

Aufgrund dessen, dass nicht alle Reflexe zugeordnet werden konnten, insbesondere der bei  $31,7^\circ 2\theta$ , konnte leider weder eine quantitative Phasenanalyse noch ein schematisches Phasenbildungsdiagramm erstellt werden. Es ist jedoch offensichtlich, dass auch bei dieser Syntheseroute die Bildung des LLZOs stark abhängig von den gebildeten Vorphasen ist. Da sich auch in diesem Fall der Lithiumprekursor erst relativ spät zersetzt und somit erst bei höheren Temperaturen Lithium zur Verfügung steht, bildet sich erst ab  $T > 650^\circ\text{C}$  LLZO. Da das zugesetzte Aluminium in Form eines Lanthanaluminats gebunden ist, steht es nicht zur Stabilisierung der kubischen Modifikation zur Verfügung und die Kristallisation des tetragonalen LLZO findet bevorzugt statt.

Neben der in dieser Arbeit dargestellten Nitrat-Route gibt es auch in der Literatur beschriebene Syntheserouten, die ausschließlich mit Nitraten als Prekursoren arbeiten<sup>[45,51,70]</sup>. Entgegengesetzt der in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse führen die anderen be-

---

schriebenen Syntheserouten zur Herstellung von nahezu phasenreinen kubischen LLZO. Im Gegensatz zu der hier beschriebenen Syntheseroute arbeiten sowohl *Deviannapoorni et al.*<sup>[45]</sup> als auch *Shimonishi et al.*<sup>[51]</sup> nach einem Pechini-Prozess unter Verwendung von Citronensäure und einem Lösungsmittel. Auch *Li et al.*<sup>[70]</sup> geben zu ihrem Reaktionsgemisch einen Chelatbildner in Form von Cellulose hinzu. Durch die Zugabe dieser Komplexbildner wird während der Synthese ein Metallkomplex gebildet, in dem die Kationen statistisch verteilt vorliegen. Durch die hohe Viskosität der Lösung werden Fernordnungen, sterische Hinderungen und eine zufällige dreidimensionale Vernetzung verhindert und somit auch mögliche Segregationsprozesse bis zur Zersetzung des Komplexes vollständig unterbunden<sup>[69]</sup>. Dies kann dann, im Gegensatz zu der hier vorgestellten Synthesevariante, zur Bildung des kubischen LLZO anstelle des tetragonalen führen. Des Weiteren findet bei allen beschriebenen Syntheserouten die finale Calcinierung in Tablettenform statt und nicht, wie in dieser Arbeit, in Pulverform. Die Verwendung von Presslingen kann ebenfalls in einer veränderten Kristallisationssequenz resultieren, da die Ionendiffusion durch die starke Kompression des Pulvers deutlich erhöht ist. Die Literaturdaten zeigen, dass die Verwendung von Nitraten nicht die Bildung von kubischen LLZO ausschließt. Jedoch müssen sowohl Synthese- als auch Prozessparameter genau abgestimmt werden, um die Bildung des kubischen LLZO zu begünstigen und phasenreine Produkte zu erhalten.

### 4.3.3. Chlorid-Route

Anhand der gesammelten Ergebnisse von TG/DTA und HT-XRD konnte ein Phasenbildungsdiagramm für die Kristallisationssequenz für das Cl-haltige Sol erstellt werden (s. Abb.: 4.10).

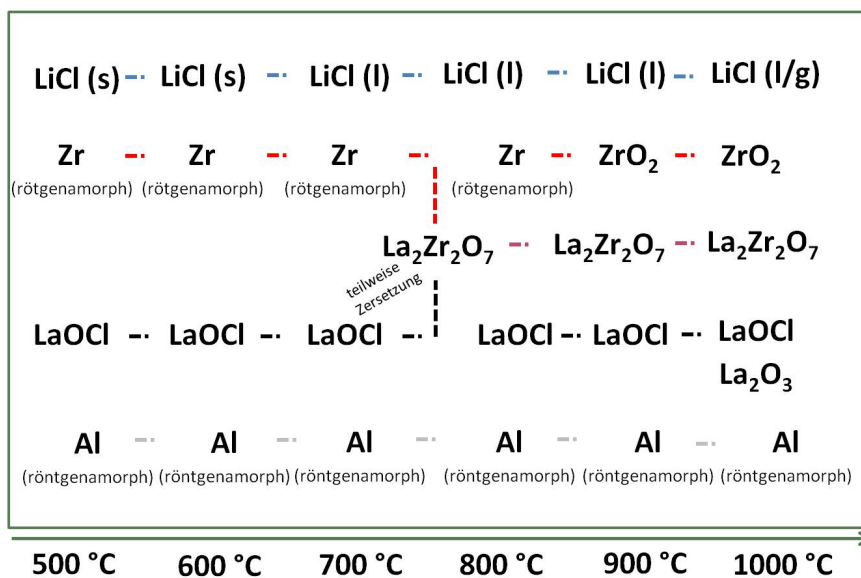
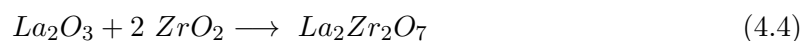


Abbildung 4.10.: Schematische Darstellung der Phasenbildungsmechanismen im System LLZO bei Verwendung von ausschließlich chloridischen Prekursoren.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei dieser Synthesemethode kein LLZO erhalten wird. Die Kristallisation erfolgt über mehrere verschiedene Zwischenphasen. Bis 300 °C handelt es sich um ein Phasengemisch aus LaCl<sub>3</sub> (+ dessen unterschiedlichen Hydratstufen) und LiCl. Ab 400 °C sind die Peaks des LaCl<sub>3</sub> vollständig verschwunden und LaOCl tritt stattdessen auf. Das Auftreten des Oxichlorids ist dabei nichts Ungewöhnliches. In der Literatur wird beschrieben, dass bei Temperaturbehandlung (unter Luftatmosphäre) von LaCl<sub>3</sub> ab etwa 360 °C das Oxichlorid entsteht<sup>[71,72]</sup>. Bis 700 °C ändert sich der Phasenbestand nicht. Jedoch tritt im Bereich des 111-Reflexes vom LiCl eine starke Peakverbreiterung ab 600 °C auf. Diese starke Peakverbreiterung ist der Ände-

rung des Aggregatzustandes des LiCl von fest zu flüssig zuzuschreiben. Ab 800 °C ist der stark verbreiterte Peak gänzlich verschwunden. In welcher Form das LiCl bei  $T > 800$  °C vorliegt, ist nicht eindeutig feststellbar. Denkbar wäre eine weitere Aggregatzustandsänderung von flüssig zu gasförmig, infolgedessen das LiCl vollständig verdampfen würde. Möglich ist auch, dass das LiCl weiterhin in der Probe aufgeschmolzen vorliegt und aufgrund der Änderungen in Nah- und Fernordnung bei Aufschmelzung nicht mehr detektierbar ist. Die Skelettdichtemessungen der Proben können in diesem Fall keine näheren Informationen liefern. Die Dichte der Proben ist trotz des hohen Anteils an sehr schweren lanthanhaltigen Phasen (LaOCl (5,21 g/cm<sup>3</sup>), La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (5,97 g/cm<sup>3</sup>), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6,3209 g/cm<sup>3</sup>)) sehr gering. Durch die starke Hygroskopie der Proben, bedingt durch den eingesetzten Lanthan-Prekursor (s. Kapitel 3.3.3), kann die Dichte aufgrund des absorbierten Wassers jedoch stark herab gesetzt werden. Daher bleibt der Verbleib des Lithium hier ungeklärt. Sicher feststellbar ist aber, dass, auch wenn das Lithiumchlorid weiterhin in der Probe verbleibt, keinerlei Reaktionen mit anderen Komponenten des Gemisches stattfinden.

Ab 800 °C treten die ersten Reflexe des La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> auf. Dieses bildet sich durch die Reaktion des La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches durch partielle Zersetzung des LaOCl entsteht, mit ZrO<sub>2</sub> nach folgender Gleichung:

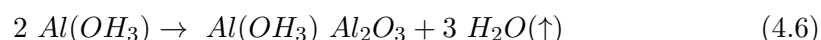
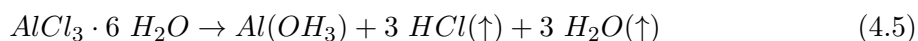


Die XRD-Daten zeigen erst bei 900 °C die ersten Reflexe von ZrO<sub>2</sub>. *Powells et al.*<sup>[71]</sup> beschreiben jedoch, dass die Bildung von ZrO<sub>2</sub> bei Zersetzung von ZrOCl<sub>2</sub> · x H<sub>2</sub>O ab etwa 650 °C erfolgt. Es ist daher davon auszugehen, dass bis dahin ZrO<sub>2</sub> in röntgenamorpher Form vorliegt. Bei Temperaturen über 900 °C kristallisiert dann zusätzlich noch reines La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch die andauernde Zersetzung des LaOCl.

Im Gegensatz zu den anderen beiden Syntheserouten, in denen das zudotierte Alumi-

---

nium zumindest als Nebenphase in gewissen Temperaturbereichen auftritt, gibt es bei der chloridischen Route keine Hinweise, in welcher Form das eingesetzte Aluminiumchlorid bei den jeweiligen Temperaturen vorliegt. Nach Angaben der Literatur<sup>[73]</sup> und der TGA-Daten des Aluminiumchlorid-Hexahydrats (s. Abschnitt 3.2.) zersetzt sich dieses bei Temperatureinwirkung über das Hydroxid zum Oxid unter Abgabe von Chlorwasserstoff und Wasser nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Aufgrund des sehr geringen Gewichtsanteils (rund 1,4 %) ist es daher durchaus möglich, dass die dem  $Al_2O_3$  zugehörigen Beugungsreflexe nicht im Gesamtgemisch sichtbar werden, das Aluminium aber dennoch in Form des Oxids vorliegt. Bei den anderen beiden Syntheserouten wurde die Bildung eines Lanthanaluminats ( $LaAlO_3$ ) bei Temperaturen ab etwa 700 °C beobachtet. Bei der Cl-Route hingegen fehlt aufgrund der hohen thermischen Stabilität des Lanthanoxichlorids der geeignete Reaktionspartner zur Bildung des Lanthanaluminats.

#### 4.3.4. Einfluss der Prekursoren auf die Kristallisationssequenz

Die drei untersuchten Synthesevarianten zeigen deutlich, wie groß der Einfluss der eingesetzten Prekursoren auf die Phasenbildungsmechanismen und damit auf das letztlich hergestellte Material ist. Nur eine der drei Syntheserouten - die Acetatroute - führte zum gewünschten kubischen LLZO. Die ausschlaggebenden Faktoren sind dabei zum Einen die Temperaturstabilität der Prekursoren bzw. die der gebildeten Zwischenprodukte und zum Anderen die Ofenatmosphäre.

Bei Verwendung von Prekursoren, die als Zersetzungsprodukt sehr temperaturstabile Zwischenprodukte bilden, wird die Kristallisation von oxidischen Phasen verzögert. Zum Vergleich bildet sich sowohl bei der Acetat- als auch bei der Nitratroute schon ab Temperaturen von ca. 550 °C das Lanthanzirkonat aus, bei der Chlorid-Route ist es dagegen erst ab 800 °C detektierbar. Bei beiden anderen Routen zersetzt sich der eingesetzte Lanthanprecursor über ein Oxicarbonat zum Oxid (unter Luftatmosphäre), welches sich ab Temperaturen von > 400 °C langsam zersetzt. In der Literatur wird ab etwa 480 °C eine Transformation der monoklinen Modifikation in eine symmetrisch höhere hexagonale Modifikation beschrieben, welche mit einer teilweisen Zersetzung zum Lanthanoxid einhergeht. Bei Temperaturen > 600 °C findet dann die vollständige Zersetzung des hexagonalen Oxicarbonats zum Oxid statt<sup>[68]</sup>. Da sowohl bei der Acetat- als auch bei der Nitratroute vor 500 °C vorwiegend der amorphe Zustand dominiert, konnte die Symmetrieänderung des Oxicarbonats leider nicht beobachtet werden. Das bei den Proben detektierte  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  konnte stets der hexagonalen Modifikation zugeordnet werden. Dagegen bildete sich bei Verwendung von Lanthanchlorid als Precursor ein relativ temperaturstabiles Oxichlorid während der Temperaturbehandlung aus. Die Bildung des Lanthanzirkonats tritt hier also um etwa 250 °C verzögert auf. Dieser lanthan- und zirkoniumhaltige Pyrochlor ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) spielt anscheinend eine große Rolle bei der Bil-



---

dung des LLZOs. Sobald Lithium während der Temperaturbehandlung verfügbar wird, kommt es zur direkten Bildung von LLZO und damit einher geht stets eine Abnahme des Pyrochlor-Gehaltes. Denkbar ist also eine Transformation des Pyrochlors zum LLZO durch den Einbau von Lithium und zusätzlichem Lanthan. Der Pyrochlor würde dann sozusagen das Wirtsgitter zur Verfügung stellen, aus dem dann durch Addition weiterer Kationen der LLZO entsteht. Die Bildung des LLZOs findet also auf Kosten des Pyrochlors statt. Die Versuche bei längerer Haltezeit auf  $T_{max}$  zeigten, dass auch eine Rückbildung möglich ist. Durch den Austrag von  $\text{Li}_2\text{O}$  bei hohen Temperaturen bildet sich der LLZO zurück und der Pyrochlor bildet sich wieder aus. Zum Ausgleich der Stoffbilanz entsteht dabei noch zusätzliches Lanthanoxid. Ob der Bildung des LLZOs immer der Pyrochlor als Vorphase vorausgeht, konnte hier nicht geklärt werden. Dadurch, dass es sich bei allen Syntheserouten um Metallsalzlösungen handelt und keine Sole im klassischen Sinne entstehen, wie die IR-Daten der Prekursoren in den Lösungsmitteln belegen, könnte schon während der Trocknung eine Nahordnung zwischen den Kationen bestehen und so die Kristallisation des Pyrochlors bevorzugt stattfinden. Würde man eine Polymerkomplexmethode wie z.B. die Pechini-Synthese verwenden, könnte aufgrund der im Citratkomplex statistisch verteilten Kationen eventuell eine sofortige Bildung des LLZOs herbeigeführt werden. Leider sind derartig vollständige Kristallisationssequenzen des LLZOs bisher nicht in der Literatur beschrieben.

Neben der Temperaturstabilität der gebildeten Zwischenprodukte spielt offensichtlich auch die Ofenatmosphäre eine große Rolle. Durch die unterschiedliche Art der eingesetzten Metallsalze kann, gerade in Öfen mit kleinen Volumina, die Pyrolyseatmosphäre stark beeinflusst werden. Durch die Ausgasung verschiedener Stoffe, die aus den Gelen oder getrockneten Lösungen abgespalten werden, kann es z.B. zu Kationensegregationen kommen und damit die Kristallisation stark beeinflusst werden<sup>[69]</sup>. Sowohl bei der Nitrat- als auch bei der Chlorid-Route konnte kein kubischer LLZO als Endprodukt erhalten werden, lediglich die Acetatroute führt zu einem fast phasenreinen Produkt. Im

Gegensatz zur Acetat-Route wird bei der Nitratroute die Kristallisation des tetragonalen LLZO bevorzugt. Das während der Synthese zugegebene Aluminium nimmt nicht an der Kristallisation des LLZO teil und verbleibt in Form eines Lanthanaluminats im Pulvergemisch. Als Folge resultiert der tetragonale LLZO. Bei der chloridischen Synthese hingegen ist die Bildung des LLZO vor allem durch das Fehlen des Lithiums gehemmt. Auch wenn die Bildung des Pyrochlores erst bei höheren Temperaturen einsetzt, so ist es prinzipiell denkbar, dass auch bei höheren Temperaturen die Transformation stattfinden kann. Da jedoch keine lithiumhaltigen Phasen nach Aufschmelzung des Lithiumchlorids mehr detektiert werden, entsteht bei dieser Route kein LLZO.

Wie groß der Einfluss der Atmosphäre tatsächlich ist, haben Versuche, gezeigt bei denen das aus der Acetatroute hergestellte Vorstufenpulver vor der Calcinierung thermisch vorbehandelt (500 °C/1 Std.) und dann ebenfalls nach der HT-XRD-Rampe calciniert wurde. Bei diesen Versuchen stellte sich heraus, dass auch hier die Kristallisation des tetragonalen LLZO bevorzugt stattfindet (s. Abbildung 4.11, oben). Besonders deutlich wird dieser Umstand an den starken Peakaufspaltungen der tetragonalen Modifikation.

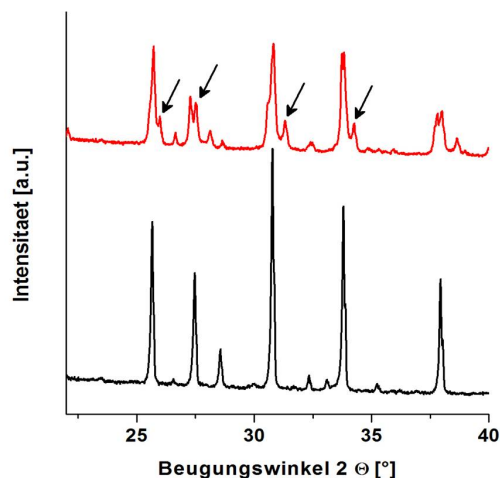


Abbildung 4.11.: Vergleich XRD-Daten unterschiedlich thermisch vorbehandelter Vorstufenpulver der gleichen Charge aus der Acetat-Route  
oben: bei 500 °C/1 Std. (10 K/min) vorgetempert, abgekühlt und auf 1000 °C erhitzt und 7 Stunden gehalten (10 K/min)  
unten: ohne thermische Vorbehandlung auf 1000 °C erhitzt und 7 Stunden gehalten (10 K/min)

Obwohl die Pulver aus derselben Charge stammten und, bis auf die Vorcalciniierung, gleich prozessiert wurden, ergaben sich deutliche Abweichungen bezüglich des Phasengehaltes (s. Tabelle 4.3). Bei den Proben 1 und 3 handelte es sich jeweils um organikhaltige Pulver, wobei Probe 3 lediglich während des Temperaturprogramms bei 500 °C für eine Stunde gehalten wurde. Probe 2 wurde dagegen vor der Calciniierung bei 500 °C thermisch vorbehandelt, wodurch der Großteil der Organik schon vorher ausgebrannt wurde.

Tabelle 4.3.: Ergebnisse der Rietveldanalyse (Angaben in Gew-%) der unterschiedlich prozessierten Pulver der Acetatroute

Nr.	Probe	t-LLZO	c-LLZO	La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>
1	Ac-Route_pur	0 %	91,7 %	3,8 %	4,5 %
2	Ac-Route_vorbehandelt	50,7 %	41,9 %	1 %	6,4 %
3	Ac-Route_pur mit HZ	0 %	91,7 %	3,9 %	4,4 %

Die Rietveld-Analysen zeigen, dass die beiden organikhaltigen Proben (1 und 3) sehr ähnliche Phasenanteile aufweisen. Die bei 500 °C vorbehandelte Probe zeigt dagegen abweichende Ergebnisse. In diesem Fall liegen tetragonaler und kubischer LLZO nebeneinander vor. Laut Rietveld-Analyse überwiegt der tetragonale Anteil dabei leicht. Aufgrund der sehr ähnlichen Struktur der beiden Modifikationen ist eine genaue Anteilsberechnung jedoch sehr schwer, daher können die Werte nur als Richtwerte angesehen werden. Offensichtlich ist jedoch, dass im Gegensatz zu den anderen beiden Proben, in diesem Fall tetragonaler LLZO, vorhanden ist. Die Gehalte der Nebenphasen sind dagegen bei allen drei Proben gleich. Aufgrund dessen wurden Elementanalysen an den verschiedenen Proben durchgeführt (s. Tabelle 4.4).

Die Ergebnisse der Elementanalyse zeigen, dass der Aluminiumgehalt bei allen Proben gleich und somit nicht die Ursache für die ausbleibende Stabilisierung der vorbehandelten Proben ist. Abweichungen zeigen sich jedoch in den ermittelten Lithiumgehalten der Proben. Dieser ist bei der thermisch vorbehandelten Probe (Probe 2) höher als

Tabelle 4.4.: Ergebnisse der Elementanalyse (Aluminiumbestimmung via ICP-OES und Lithium via Flammen-AAS) der unterschiedlich prozessierten Pulver der Acetatroute.

Nummer	Probe	Al-Gehalt [mass-%]	Li-Gehalt [mass-%]
1	Ac-Route_pur	0,75	5,0
2	Ac-Route_vorbehandelt	0,75	5,7
3	Ac-Route_pur mit HZ	0,75	5,1

bei den beiden anderen Proben. Eventuell liegt darin die Ursache der nur teilweisen Stabilisierung der vorbehandelten Probe. Wie bereits in Kapitel 1.1 beschrieben, kann eine ausbleibende Stabilisierung, trotz Dotierung, auch durch einen zu hohen Lithiumgehalt verursacht werden. Die im Gitter erzeugten Leerstellen reichen in diesem Fall nicht aus, um die kubische Modifikation vollständig zu stabilisieren. Daher liegen tetragonaler und kubischer LLZO nebeneinander vor. Denkbar wäre, dass aufgrund der sehr CO<sub>2</sub>-reichen Ofenatmosphäre (hervorgerufen durch die organikhaltigen Proben) eine erhöhte Lithiumdiffusion durch partielle Änderungen des Partialdrucks ermöglicht wird und so schneller ein Teil des bei der Synthese zugegebenen Lithiumüberschusses als Li<sub>2</sub>O ausgetragen wird. Dagegen verbleibt der Großteil des Lithiums im Pulvergemisch, wenn die Ofenatmosphäre nur geringfügig verändert wird.

## 5. Schlussbetrachtung

Festkörperionenleiter spielen in Zeiten der erhöhten CO<sub>2</sub>-Emission eine große Rolle. Vor allem die Möglichkeit ihres Einsatzes in neuen Lithium-Batterie-Systemen macht die Erforschung dieser Materialien so interessant und wichtig. Als besonders aussichtsreiche Lithium-Festkörperionenleiter traten, vor allem aufgrund ihrer chemischen Stabilität, Li-Granate mit interkaliertem Lanthan und Zirkonium mit kubischer Kristallstruktur hervor.

In dieser Arbeit wurde daher eine neue Syntheseroute für die Herstellung des kubischen LLZO entwickelt. Dabei wurden die Prekursoren so gewählt, dass sowohl bei der Synthese als auch bei der Weiterverarbeitung keine Stickoxide oder andere gefährliche Zersetzungsprodukte entstehen und somit diese Standardsynthese auch für die großtechnische Herstellung verwendet werden kann.

Hauptaufgabe dieser Arbeit war die detaillierte Charakterisierung der während des Herstellungsverfahrens entstandenen Zwischenprodukte - vom Sol über die Vorstufenpulver bis zum kristallinen LLZO.

Mit Hilfe von Partikelgrößen-, Viskositätsmessungen und der Bestimmung des Wassergehaltes konnte festgestellt werden, dass nach der Sol-Herstellung keine weiteren Re-

aktionen im Sol stattfinden. Ergänzende IR-spektrometrische Untersuchungen zeigten, dass dies in der fehlenden Reaktion der eingesetzten Prekursoren mit dem Lösungsmittel begründet ist. Es handelte sich bei den in dieser Arbeit hergestellten Lösungen nicht um Sole im eigentlichem Sinne, sondern um Lösungen, in denen die verwendeten Metallsalze in gelöster Form vorliegen. Um dies zu verifizieren, wurde eine trockene Synthese mit den verwendeten Prekursoren durchgeführt. Dabei wurden lediglich die Edukte mit einer Kugelmühle vermengt und nach Standard-Parametern calciniert. Das Resultat unterstützte die vorherigen Aussagen bzgl. der Lösungen: Das resultierende Produkt war denen aus der nasschemischen Synthese sehr ähnlich.

Weiterhin wurde der Einfluss der Additive auf das Zersetzungs- und Verdichtungsverhalten untersucht. Dabei standen vor allem die verwendeten Lösungsvermittler im Vordergrund. TG/DTA-Daten als auch He-Pyknometrie, IR-Spektroskopie und Kohlenstoffbestimmungen in Abhängigkeit der Temperatur zeigten, dass die Additive nur bis zu ihrer Zersetzung (ca. 300 °C) einen Einfluss auf das System hatten. Nach vollständiger Zersetzung wiesen alle durchgeführten Messungen auf einen gemeinsamen Punkt hin, ab dem der eingesetzte Lösungsvermittler keinen Einfluss mehr auf das System hatte.

Um die Kristallisationssequenz in diesem System zu untersuchen, wurden vor allem Röntgenbeugungsuntersuchungen angewandt. Dabei wurde zum Einen die in-situ-HT-XRD eingesetzt, zum Anderen wurden ex-situ-XRD-Messungen an den Proben durchgeführt. Die Ergebnisse ließen es zu, dass ein vollständiges Phasenbildungsdiagramm erstellt werden konnte und damit die Kristallisationssequenz für die neu entwickelte Syntheseroute aufgeschlüsselt werden konnte.

Ergänzend dazu wurde der Einfluss der Vorstufenchemie auf die Phasenbildungsmecha-

nismen untersucht. Dazu wurde ein Austausch der Prekursoren gegen andere Metallsalze, wie Nitrate und Chloride, durchgeführt. Die daraus resultierenden Lösungen wurden analog denen der neu entwickelten Acetat-Route prozessiert und in Bezug auf die Kristallisationssequenz charakterisiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass die verwendeten Prekursoren einen enormen Einfluss auf die Phasenbildung hatten. Nur eine der drei Syntheserouten führte zu dem gewünschten Produkt. Gründe dafür liegen einerseits in den Zersetzungsprodukten der eingesetzten Prekursoren, andererseits in der Änderung der Pyrolyseatmosphäre aufgrund der unterschiedlichen Ausgasungen der Prekursoren.

Die generierten Ergebnisse geben nicht nur einen guten Überblick über die Reaktionsvorgänge im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ , sondern lassen auch weitere Optimierungen der Prozesskette zu.

So erscheint vor allem die trockene Pulversynthese, basierend auf den Sol-Gel-Prekursoren, als interessante und kostengünstige Alternative. Durch den Einsatz der hochenergetischen Sol-Gel-Prekursoren als Edukte kann hier eine konventionelle Festphasenreaktion durchgeführt werden. Aufgrund des hohen energetischen Startniveaus der Prekursoren kann die Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer im Gegensatz zu den üblicherweise bei Festphasenreaktionen verwendeten Edukten stark herabgesetzt werden. Darüber hinaus ergibt sich durch die Umwandlung der Prekursoren in unterschiedliche Zwischenprodukte eine gute Durchmischung des Pulvergemisches und Zwischenmahlungen können vermieden werden. Durch den Wegfall von Lösungsmitteln und Stabilisierungsadditiven können zusätzlich die Kosten der Synthese gesenkt werden. Weiterhin ergeben sich auch hier noch weitere Möglichkeiten zur Optimierung, da nicht mehr auf die Löslichkeit der Prekursoren geachtet werden muss.

Aber auch auf nasschemischem Wege sind weitere Optimierungen denkbar. So kann

bspw. das Lösungsmittel ausgetauscht werden. Als besonders attraktiv erscheint dabei vor allem die Verwendung von reinem  $\text{H}_2\text{O}$ . Erste Versuche einer wasserbasierten Synthese zeigten tatsächlich die Ausbildung von kubischen LLZO über diese Methode.

Ebenfalls denkbar wäre, durch Schaffung eines Polymerkomplexes (ähnlich der Pechini-Synthese) eine verfrühte Kristallisation des LLZO herbeizuführen.



## A. Literaturverzeichnis

- [1] MÜLLER, K-C. M. WINTER: *Primäre und wiederaufladbare Lithium-Batterien*. Script zum Praktikum Anorganisch-Chemische Technologie, 7–12, 2005.
- [2] LIN, F., D. NORDLUND, T-C. WENG, Y. ZHU, C. BAN, R.M. RICHARDS H.L. XIN: *Phase evolution for conversion reaction electrodes in lithium-ion batteries*. Nature Communications, 5:3358, 2014.
- [3] BRUCE, P.G., B. SCROSATI J-M. TARASCON: *Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries*. Angewandte Chemie, International Edition, 47:2930–2946, 2008.
- [4] GIRISHKUMAR, G., B. McCLOSKEY, A.C. LUNTZ, S. SWANSON W. WILCKE: *Lithium-Air Battery: Promise and Challenges*. Journal of Physical Chemistry Letters, 1:2193–2203, 2010.
- [5] BRUCE, P.G., S. FREUNBERGER, L.G. HARDWICK J-M. TARASCON: *Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage*. Nature Materials, 11:19–29, 2012.
- [6] KRAYTSBERG, A. Y. EIN-ELI: *Review on Li-air batteries: Opportunities, limitations and perspective*. Journal of Power Sources, 196:886–893, 2011.
- [7] VISCO, S.J. Y.S. NIMON: *US Patent No.7645543: Active Metal/Aqueous Electrochemical Cells and Systems.*, 2010.
- [8] TULLER, H.: *Ionic Conduction and Application*. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, 213–228, 2007.

- 
- [9] SLATER, P.R.: *Fast Ion Conductors*. Encyclopedia of Materials, Science & Technology, 2848–2855, 2008.
- [10] THANGADURAI, V., H. KAACK W. WEPPNER: *Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type  $Li_5La_3M_2O_{12}$  ( $M = Nb, Ta$ )*. Journal of the American Ceramic Society, 3(86):437–40, 2003.
- [11] HONG, H.Y.-P.: *Crystal structure and ionic conductivity of  $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$  and other new  $Li^+$  superionic conductors*. Materials Research Bulletin, 13:117124, 1978.
- [12] BRUCE, P. G. A.R. WEST: *The A-C Conductivity of Polycrystalline LISICON,  $Li_{2+2x}Zn_{1-x}GeO_4$ , and a Model for Intergranular Constriction Resistances*. Journal of The Electrochemical Society, 130:662–669, 1983.
- [13] AONO, H., E. SUGIMOTO, Y. SADAOKA, N. IMANAKA G. ADACHI: *Ionic Conductivity of the Lithium Titanium Phosphate ( $Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ,  $M = Al, Sc, Y$  and  $La$ ) Systems*. Journal of the Electrochemical Society, 136(2):590–591, 1989.
- [14] FU, J.: *Superionic conductivity of glass-ceramics in the system  $Li_2O-Al_2O_3-TiO_2-P_2O_5$* . Solid State Ionics, 96:195–200, 1997.
- [15] FU, J.: *Fast  $Li^+$  ion conducting glass-ceramics in the system  $Li_2O-Al_2O_3-GeO_2-P_2O_5$* . Solid State Ionics, 104:191–194, 1997.
- [16] THOKCHOM, J.S., N. GUPTA B. KUMAR: *Superionic Conductivity in a Lithium Aluminum Germanium Phosphate GlassCeramic*. Journal of the Electrochemical Society, 155(12):A915–A920, 2008.
- [17] BIRKE, P., S. SCHARNER, R.A. HUGGINS W. WEPPNER: *Electrolytic Stability Limit and Rapid Lithium Insertion in the Fast-Ion-Conducting  $Li_{0,29}La_{0,57}TiO_3$  Perovskite-Type Compound*. Journal of the Electrochemical Society, 144(6):L167–L169, 1997.
-

- 
- [18] HARADA, Y., H. WATANABE, J. KUWANO Y. SAITO: *Lithium ion conductivity of A-site deficient perovskite solid solutions*. Journal of Power Sources, 81:777–781, 1999.
- [19] BATES, J.B., N.J. DUDNEY, G.R. GRUZALSKI, R.A. ZUHR, A. CHOUDHURY, C.F. LUCK J.D. ROBERTSON: *Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films*. Solid State Ionics, 53-56:647654, 1992.
- [20] WANG, B., B.C. CHAKOUMAKOS, B.C. SALES, B.S. KWAK J.B. BATES: *Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Conductivity of a Polycrystalline Lithium Phosphorus Oxynitride with the  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$  Structure*. Journal of Solid State Chemistry, 115:313323, 1995.
- [21] KANNO, R. M. MURAYAMA: *Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The  $\text{Li}_2\text{SGeS}_2\text{P}_2\text{S}_5$ -System*. Journal of the Electrochemical Society, 148:A742–746, 2001.
- [22] KAMAYA, N., K. HOMMA, Y. YAMAKAWA, M. HIRAYAMA, R. KANNO, M. YONEMURA, T. KAMIYAMA, Y. KATO, S. HAMA, K. KAWAMOTO A. MITSUI: *A lithium superionic conductor*. Nature Materials, 10:682–686, 2011.
- [23] MIZUNO, F., A. HAYASHI, K. TADANAGA M. TATSUMISAGO: *New, Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  Glasses*. Advanced Materials, 17:918–921, 2005.
- [24] DEISEROTH, H.-J., S.-T. KONG, H. ECKERT, J. VANNAHME, C. REINER, T. ZAI M. SCHLOSSER:  *$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ : A Class of Crystalline Li-Rich Solids With an Unusually High  $\text{Li}^+$  Mobility*. Angewandte Chemie - International Edition, 47:755–758, 2008.
- [25] RAO, R.P. S. ADAMS: *Studies of lithium argyrodite solid electrolytes for all-solid-state batteries*. Physica Status Solidi (a), 208:1804–1807, 2011.
- [26] THANGADURAI, V., S. ADAMS W. WEPPNER: *Crystal Structure Revision and*
-

- 
- Identification of Li<sup>+</sup>-Ion Migration Pathways in the Garnet-like Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>M<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (M = Nb, Ta) Oxides.* Chemistry of Materials, 16:2998–3006, 2004.
- [27] KNAUTH, P.: *Inorganic solid Li ion conductors: An overview.* Solid State Ionics, 180:911–916, 2009.
- [28] MURUGAN, R., V. THANGADURAI W. WEPPNER: *Schnelle Lithiumionenleitung in granatartigem Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>.* Angewandte Chemie, 119:7925–7928, 2007.
- [29] BUSCHMANN, H., J. DÖLLE, S. BERENDTS, A. KUHN, P. BOTTKER, M. WILKENING, P. HEITJANS, A. SENYSHYN, H. EHRENBERG, A. LOTNYK, V. DUPPEL, L. KIENLEE J. JANEK: *Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>.* Physical Chemistry Chemical Physics, 13:19378–19392, 2011.
- [30] GEIGER, C. A., E. ALEKSEEV, B. LAZIC, M. FISCH, T. ARMBRUSTER, R. LANGNER, M. FECHTELKORD, N. KIM, T. PETTKE W. WEPPNER: *Crystal Chemistry and Stability of Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Garnet: A Fast Lithium-Ion Conductor.* Inorganic Chemistry, 50:1089, 2010.
- [31] LI, Y., C-A. WANG, H. XIE, J. CHENG J.B. GOODENOUGH: *High lithium ion conduction in garnet-type Li<sub>6</sub>La<sub>3</sub>ZrTaO<sub>12</sub>.* Electrochemistry Communications, 13:1289–1292, 2011.
- [32] LOGEAT, A., T. KÖHLER, U. EISELE, B. STIASZNY, A. HARZER, M. TOVAR, A. SENYSHYN, H. EHRENBERG B. KOZINSKY: *From order to disorder: The structure of lithium-conducting garnets Li<sub>7-x</sub>La<sub>3</sub>Ta<sub>x</sub>Zr<sub>2-x</sub>O<sub>12</sub> (x=0-2).* Solid State Ionics, 206:33–38, 2012.
- [33] MÜLLER, U.: *Anorganische Strukturchemie,* 344–345. Vieweg + Teubener, Wiesbaden, 2008.
- [34] O’CALLAGHAN, M.P., D.R. LYNHAM, E.J. CUSSEN G.Z. CHEN: *Structure and*
-

- Ionic-Transport Properties of Lithium-Containing Garnets  $Li_3Ln_3Te_2O_{12}$  ( $Ln = Y, Pr, Nd, Sm-Lu$ ).* Chemistry of Materials, 18:4681–4689, 2006.
- [35] NYMAN, M., T. ALAN, S. MCINTYRE, G. BLEIER D. INGERSOLL: *Alternative Approach to Increasing Li-Mobility in Li-La-Nb/Ta-Garnet Electrolytes.* Chemistry of Materials, 22:5401–5410, 2010.
- [36] WÜLLEN, L. VAN, T. ECHELBERGER, H. MEYER D. WILMER: *The mechanism of Li-ion transport in the garnet  $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ .* Physical Chemistry Chemical Physics, 9:3298–3303, 2007.
- [37] RANGASAMY, E., J. WOLFENSTINE J. SAKAMOTO: *The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ .* Solid State Ionics, 206:28–32, 2012.
- [38] ALLEN, J.L., J. WOLFENSTINE, E. RANGASAMY J. SAKAMOTO: *Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ .* Journal of Power Sources, 206:315–319, 2012.
- [39] KUMAZAKI, S., Y. IRIYAMA, K-H. KIM, R. MURUGAN, K. TANABE, K. YAMAMOTO, T. HIRAYAMA Z. OGUMI: *High lithium ion conductive  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  by inclusion of both Al and Si.* Electrochemistry Communications, 13:509–512, 2011.
- [40] TODA, S., K. ISHIGURO, Y. SHIMONISHI, A. HIRANO, Y. TAKEDA, O. YAMAMOTO N. IMANISHI: *Low temperature cubic garnet-type  $CO_2$ -doped  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ .* Solid State Ionics, 233:102–106, 2013.
- [41] WOLFENSTINE, J., J. RATCHFORD, E. RANGASAMY, J. SAKAMOTO J.L. ALLEN: *Synthesis and high Li-ion conductivity of Ga-stabilized cubic  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ .* Materials Chemistry and Physics, 134:571–575, 2012.
- [42] OHTA, S., T. KOBAYASHI T. ASAOKA: *High lithium ionic conductivity in the*

- garnet-type oxide  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12})$  ( $x = 0-2$ ).* Journal of Power Sources, 196:3342–3345, 2011.
- [43] ISHIGURO, K., Y. NAKATA, M. MATSUI, I. UECHI, Y. TAKEDA, O. YAMAMOTO N. IMANISHI: *Stability of Nb-Doped Cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with Lithium Metal.* Journal of The Electrochemical Society, 160(10):A1690–A1693, 2013.
- [44] DEVIANNAPOORANI, C., L. DHIVYA, S. RAMAKUMAR R. MURUGAN: *Lithium ion transport properties of high conductive tellurium substituted  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  cubic lithium garnets.* Journal of Power Sources, 240:18–25, 2013.
- [45] DEVIANNAPOORANI, C., L. DHIVYA, S. RAMAKUMAR R. MURUGAN: *Synthesis of garnet structured  $\text{Li}_{7+x}\text{La}_3\text{Y}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{12}$  ( $x = 0-0.4$ ) by modified sol-gel method.* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 64:510–514, 2012.
- [46] AWAKA, J., N. KIJIMA, H. HAYAKAWA J. AKIMOTO: *Synthesis and structure analysis of tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with the garnet-related type structure.* Journal of Solid State Chemistry, 182:2046–2052, 2009.
- [47] DÜVEL, A., A. KUHN, L. ROBBEN, M. WILKENING P. HEITJANS: *Mechanosynthesis of Solid Electrolytes: Preparation, Characterization, and Li Ion Transport Properties of Garnet-Type Al-Doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Crystallizing with Cubic Symmetry.* Journal of Physical Chemistry C, 116:15192–15202, 2012.
- [48] KOTOBUKI, M., K. KANAMURA, Y. SATO T.YOSHIDA: *Fabrication of all-solid-state Lithium battery with Lithium metal anode using  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -added  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte.* Journal of Power Sources, 196:7750, 2011.
- [49] PECHINI, M.P.: *US Patent Nr. 3330697 A: Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor,* 1967.
- [50] KOKAL, I., M. SOMER, P.H.L. NOTTEN H.T. HINTZEN: *Sol-gel synthesis and*

- 
- lithium ion conductivity of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with garnet-related type structure.* Solid State Ionics, 185:42–46, 2011.
- [51] SHIMONISHI, Y., A. TODA, T. ZHANG, A. HIRANO, N. IMANISHI, O. YAMAMOTO Y. TAKEDA: *Synthesis of garnet-type  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-1/2x}$  and its stability in aqueous solutions.* Solid State Ionics, 183:48–53, 2011.
- [52] WOLFENSTINE, J., E. RANGASAMY, J.L. ALLEN J. SAKAMOTO: *High conductivity of dense tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .* Journal of Power Sources, 208:193–196, 2012.
- [53] GAO, Y.X., X.P. WANG, W.G. WANG Q.F. FANG: *Sol-gel synthesis and electrical properties of  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  lithium ionic conductors.* Solid State Ionics, 181:33–36, 2010.
- [54] JIN, Y. P.J. MCGINN: *Al-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  synthesized by a polymerized complex method.* Journal of Power Sources, 196:8683–8687, 2011.
- [55] RASKOVALOV, A.A., E.A. IL'INA B.D. ANTONOV: *Structure and transport properties of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$  superionic solid electrolytes.* Journal of Power Sources, 238:48–52, 2013.
- [56] TAKANO, R., K. TADANAGA, A. HAYASHI M. TATSUMISAGO: *Low temperature synthesis of Al-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte by a solgel process.* Solid State Ionics, 255:104–107, 2014.
- [57] BOCKMEYER, M., R. KRÜGER, U. GUNTOW P.LÖBMANN: *DE Patent Nr. 102006032759 B4: Stabile Suspensionen von kristallinen  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln aus hydrothermal behandelten Sol-Gel-Vorstufen,* 2008.
- [58] KRÜGER, H.: *Niedertemperatur Sol-Gel Verfahren für optische Schichtsysteme auf Basis von Magnesiumfluorid und Titandioxid,* 9–10. Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, 2008.
-

- 
- [59] GÖTZENDÖRFER, S.: *Synthese von epitaktischen Pyrochlorpufferschichten über das Sol-Gel-Verfahren*, 28–38. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2007.
- [60] BRINKER, C. J. G. W. SCHERER: *Sol-Gel Science*, 42–58. Academic Press, New York, 1990.
- [61] LÖBMANN, P.: *Soluble powder as precursors for TiO<sub>2</sub> thin film*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 33:275–282, 2005.
- [62] BOCKMEYER, M., U. GUNTOW B. PIETSCHMANN: *DE Patent Nr. 10 2007 036 998 A1: Verfahren zur Herstellung von amorphen metallorganischen Makromolekülen, mit diesem Verfahren erhaltenes Material und seine Verwendung*, 2009.
- [63] SALMANG, H., H. SCHOLZE R. TELLE: *Keramik*, 354–360. Springer Verlag, Berlin, 1999.
- [64] POWERS, D.A. H.B. GRAY: *Characterization of the Thermal Dehydration of Zirconium Oxide Halide Octahydrates*. Inorganic Chemistry, 12:2721–2726, 1973.
- [65] MANEWA, M. H.P. FRITZ: *Schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Hydrate des LiCl*. Zeitung für anorganische und allgemeine Chemie, 392:227–235, 1972.
- [66] VIAZZI, C., A. DEBONI, J. ZOPPAS FERREIRA, J.P. BONINO F. ANSART: *Synthesis of yttria stabilized Zirconia by sol-gel route: Influence of experimental parameters and large scale production*. Solid State Sciences, 8:1023–1028, 2006.
- [67] MEYER, G. D. GIESEKE-VOLLMER: *Das wasserfreie Lanthanacetat, La(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, und sein Precursor, (NH<sub>4</sub>)[La(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>] · 1/2 H<sub>2</sub>O: Synthese, Strukturen, thermisches Verhalten*. Zeitung für anorganische und allgemeine Chemie, 619:1603–1608, 1993.
- [68] GOBICHON, A.-E., J.-P. AUFFREDIC D. LOUER: *Thermal decomposition of neutral*
-



*and basic lanthanum nitrates studied with temperature-dependent powder diffraction and thermogravimetric analysis.* Solid State Ionics, 93:51–64, 1997.

- [69] NARENDAR, Y. G.L. MESSING: *Mechanisms of phase separation in gel-based synthesis of multicomponent metal oxides.* Catalysis Today, 35:247–268, 1997.
- [70] LI, Y., Y. LI-T. HAN, C.-A WANG, S.C. VOGEL, H. XIE, M. XU J.B. GOODE-NOUGH: *Ionic distribution and conduction in lithium garnet  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ .* Journal of Power Sources, 209:278–281, 2012.
- [71] POWELL, J.E. H.R. BURKHOLDER: *The solubilities of Lanthanum Chloride 7-Hydrate and Lanthanum Chloride 6-Hydrate in water and a study of the thermal decomposition of hydrate lanthanum chloride.* Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 14:65–70, 1960.
- [72] WENDLANDT, W.W.: *The thermal decomposition of Yttrium, Scandium and some rare earth chloride hydrates.* Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 5:118–122, 1957.
- [73] HOLLEMANN, A.F.: *Lehrbuch der anorganische Chemie,* 1074–1075. de Gruyter, Berlin, 1995.

## B. Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
AcAcH	Acetylaceton
c	Konzentration
COD	Crystallography Open Database
cP	Zentipoise
°C	Grad Celcius
d	Tag
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DTA	differentielle Thermoanalyse
EtOH	Ethanol
g	Gramm
h	Stunde
HZ	Haltezeit
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IR	Infrarot
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
K	Kelvin
$\lambda$	Wellenlänge
LLZO	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
LV	Lösungsvermittler

m	Masse
MAH	Methoxyessigsäure
mbar	Millibar
MEAH	Methoxyethoxyessigsäure
MEEAH	Methoxyethoxyethoxyessigsäure
ml	Milliliter
Ma-%	Massenprozent
n	Stoffmenge
nm	Nanometer
OAc	Acetat
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
$\rho$	Dichte
s	Sekunde
SEI	solid electrolyte interface
T	Temperatur
t	Zeit
XRD	Röntgenbeugung
$\Theta$	Beugungswinkel Theta
TG	Thermogravimetrie
Zr(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	Zirkonium-n-propoxid

## C. Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name	Nina Batz geb. Rosenkiewitz
Geburtsdatum	8. Dezember 1981
Geburtsort	Gelsenkirchen
Nationalität	deutsch
Familienstand	verheiratet

### Ausbildungsdaten

07/2011–06/2014	Doktorandin an der Technischen Universität Clausthal am Lehrstuhl für Glas und Glastechnologie unter Betreuung von Prof. Deubener in Kooperation mit der Schott AG in Mainz Thema: „Synthese und Charakterisierung von Lithiumionenleitenden Materialien mit granatartiger Struktur im System $\text{Li}_2\text{O-La}_3\text{O}_2\text{-ZrO}_2$ “
04/2006–05/2010	Mineralogie-Studium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Abschluss: Diplom)

Diplomarbeit mit dem Thema: „Synthese und Charakterisierung von Lithium-Aluminium-Hydroxisalzen mit anorganischen Anionen“

04/2003–03/2006 Geologie-Studium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Abschluss: Vordiplom)

07/1992–06/2002 Abitur am Märkischen Gymnasium in Bochum

07/1988–06/1992 Kirchschnelle-Höntrop in Bochum

Ingelheim, den 03.09.2015

---

(Nina Batz)

## D. Eidesstattliche Erklärung

### EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Ingelheim, den 03.09.2015

---

(Nina Batz)