

Gasphasensynthese oxidischer Lithiumionenleiter

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Chem. Christian Brünig

geboren am 04.11.1978 in Holzminden

2010

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies
Korreferent: Prof. Dr. P. Heitjans

Tag der Promotion: 20.05.2010

Erklärung zur Dissertation

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und alle benutzten Quellen und Hilfsmittel sowie die zur Hilfeleistung herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde noch nicht als Master-, Diplom-, oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 25.03.2010

(Christian Brünig)

Kurzfassung

Lithiumionenleitende Materialien sind in den letzten Jahren aufgrund eines immer größer werdenden Bedarfs an Energiespeichersystemen für tragbare Computer- und Telekommunikationsgeräte sowie Hybrid- und Elektrofahrzeuge in den Fokus der Forschung gerückt. Die Synthese dieser Materialien erfolgt durch klassische Festkörper- oder Fällungsreaktionen aus Lösungen an die sich häufig ein Kalzinierungsschritt anschließt. Auf diese Weise werden typischerweise die thermodynamisch stabilen Formen der darzustellenden Verbindungen erhalten.

In dieser Arbeit wird die Gasphasensynthese lithiumhaltiger oxidischer Partikel beschrieben. Die Darstellung der Partikel erfolgt durch Reaktion geeigneter Vorläuferverbindungen mit Sauerstoff in der Gasphase. Als Precursor dienen die relativ leicht flüchtigen Halogenverbindungen der verwendeten Metalle und Halbmetalle. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Stoffsysteme Li/Al/Si/O, Li/Ti/Si/O, Li/Al/Ti/O sowie Li/Nb/Si/O untersucht und insbesondere die Mobilität der Lithiumionen in den dargestellten Produkten betrachtet.

Durch das Verfahren der Gasphasensynthese gelang in allen genannten Systemen die Synthese von quaternären oxidischen Mischphasenpartikeln, die im Gegensatz zu Produkten klassischer Festkörperreaktionen relativ ungeordnet und teilweise amorph sind. Es lassen sich Verbindungen abseits der thermodynamisch stabilen Phasen erhalten, die metastabil und durch die etablierten Methoden nicht zugänglich sind.

Die Mobilität der Lithiumionen wird von der Zusammensetzung der Partikel bestimmt. Das Verhältnis der neben Lithium enthaltenen Kationen beeinflusst in diesem Zusammenhang die Eigenschaften der Teilchen und damit das Diffusionsverhalten. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung der Bromide als Precursorverbindungen im Vergleich zu den aus den Chloriden dargestellten Produkten in vielen Fällen schon bei deutlich tieferen Temperaturen, teilweise unter Raumtemperatur, eine ausreichende Aktivierungsenergie gegeben ist um die Lithiumionen mobil werden zu lassen.

Schlagerworte: CVS-Verfahren, oxidische Partikel, Lithiumionenmobilität

Abstract

In the last few years lithium ion conducting materials have attracted considerable interest due to the increasing demand for energy storage systems in portable computing and telecommunication equipment as well as hybrid and electric vehicles. The synthesis of these materials is carried out by solid state reactions or precipitation in solutions which is often followed by calcination. These methods produce the thermodynamically stable products.

This work describes the chemical vapor synthesis of lithium-containing oxidic particles. The synthesis is carried out by reaction of appropriate precursors with oxygen in the gas phase. Volatile halogen compounds of metals and metalloids serve as precursor substances. The quaternary systems Li/Al/Si/O, Li/Ti/Si/O, Li/Al/Ti/O and Li/Nb/Si/O have been investigated particularly with regard to the lithium ion mobility.

Quaternary oxidic mixed phase particles can be obtained in each system mentioned above. Contrary to products from solid state reactions the obtained particles are disordered and amorphous. This allows the synthesis of particles beyond the thermodynamic boundaries. The products are metastable and cannot be obtained by the established methods.

The mobility of the lithium ions depends on the composition of the particles. The ratio of the non-lithium cations influences the diffusion process. As can be seen from the results presented in this work bromide precursors result in considerably lower activation energies and temperatures for the lithium ion diffusion compared to their chloride counterparts.

Keywords: chemical vapor synthesis, oxidic particles, mobility of lithium ions

Alles, was gut geht, wird im Nachhinein als Strategie erklärt.

GERHARD SCHRÖDER

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 2007 bis März 2010 am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die interessante Aufgabenstellung, freundliche Unterstützung und die ständige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Paul Heitjans, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hannover, danke ich für die Bereitschaft das Korreferat zu übernehmen.

Mein Dank gilt vor allem den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. M. Binnewies für die stets nette und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Hervorzuheben sind hierbei Stephen Witte, Nils Köpper, Dennis Schünemann sowie Christoph Hoge und mein Hiwi Nino Hinte. Danke sagen kann ich Steffi Sandvoß nicht, da ein einfaches „Danke“ dem Stellenwert unserer Freundschaft, die sich im Laufe der Jahre seit unserer gemeinsamen Hiwi-Zeit bis zur Promotion entwickelt hat, niemals gerecht werden kann.

Weiterer Dank geht an die Mitarbeiter des Arbeitskreises von Prof. Dr. P. Heitjans, insbesondere Dr. Martin Wilkening, Viktor Epp und Benjamin Ruprecht für die Durchführung der NMR-Messungen und die Unterstützung bei der Auswertung sowie der Arbeitsgruppe von Rudi Flegler am Fraunhofer-Institut in Würzburg für die Hilfe bei der Analytik zur Lithiumgehaltsbestimmung.

Meiner Freundin Sandra und meiner Familie kann ich nicht genug danken, da sie es während der gesamten Zeit meines Studiums und meiner Promotion immer wieder zur richtigen Zeit geschafft haben mich zu motivieren und zu unterstützen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Darstellungsmethoden für Mikro- und Nanopartikel	3
2.2	Grundlagen der Keim- und Partikelbildung in der Gasphase	6
2.3	Diffusion im Festkörper	10
2.4	Aspekte der Produktcharakterisierung	15
2.4.1	Röntgenstrukturanalyse	15
2.4.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM) / Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)	16
2.4.3	NMR-Spektroskopie	17
3	Praktische Aspekte der Partikelsynthese	20
3.1	Apparatur I	20
3.2	Apparatur II	22
3.3	Apparatur III	23
3.4	Apparatur IV	24
4	Partikelsynthese im System Li/Al/Si/O	25
4.1	Das Stoffsystem Li/Al/Si/O	25
4.2	Durchgeführte Synthesen im System Li/Al/Si/O	31
4.3	Ergebnisse	33
4.3.1	Zusammensetzung der Produkte	33
4.3.2	Strukturelle Eigenschaften	39
4.3.3	Morphologie	41
4.3.4	NMR-Spektroskopie	44

5	Partikelsynthese im System Li/Ti/Si/O	55
5.1	Das Stoffsystem Li/Ti/Si/O	55
5.2	Durchgeführte Synthesen im System Li/Ti/Si/O	59
5.3	Ergebnisse	61
5.3.1	Zusammensetzung der Produkte	61
5.3.2	Strukturelle Eigenschaften	66
5.3.3	Morphologie	69
5.3.4	NMR-Spektroskopie	71
6	Partikelsynthese im System Li/Al/Ti/O	77
6.1	Das Stoffsystem Li/Al/Ti/O	77
6.2	Durchgeführte Synthesen im System Li/Al/Ti/O	80
6.3	Ergebnisse	82
6.3.1	Zusammensetzung der Produkte	82
6.3.2	Strukturelle Eigenschaften	87
6.3.3	Morphologie	90
6.3.4	NMR-Spektroskopie	93
7	Partikelsynthese im System Li/Nb/Si/O	98
7.1	Das Stoffsystem Li/Nb/Si/O	99
7.2	Durchgeführte Synthesen im System Li/Nb/Si/O	102
7.3	Ergebnisse	104
7.3.1	Zusammensetzung der Produkte	104
7.3.2	Strukturelle Eigenschaften	107
7.3.3	Morphologie	110
7.3.4	NMR-Spektroskopie	112
8	Zusammenfassung und Ausblick	116
9	Literaturverzeichnis	118

10	Anhang	122
10.1	Abkürzungsverzeichnis	122
10.2	Verwendete Chemikalien	124
10.3	Verwendete Analysengeräte	125
10.4	Anhang zum System Li/Al/Si/O	126
10.5	Anhang zum System Li/Ti/Si/O	128
10.6	Anhang zum System Li/Al/Ti/O	130
10.7	Anhang zum System Li/Nb/Si/O	132

1 Einleitung und Zielsetzung

Leistungsfähige Lithiumionenakkumulatoren sind ein Schlüsselbestandteil von tragbaren Unterhaltungs-, Computer- und Telekommunikationsgeräten in einer von schnellem Informationsaustausch geprägten Welt. Des Weiteren sind auf Lithiumionentechnik basierende Energiespeichersysteme von großem Interesse für die Verbesserung der Leistungsdaten von Akkumulatoren in Hybrid- und Elektrofahrzeugen. Aufgrund dieses immer umfangreicher werdenden Bedarfs bietet die Darstellung von neuartigen Verbindungen, die die Eigenschaften von Lithiumakkumulatoren optimieren und somit eine Verbesserung der genannten Anwendungen ermöglichen, ein immenses wissenschaftliches Potential für Innovationen auf dem Gebiet der Materialsynthese im mikro- und nanoskaligen Bereich [1-4].

Lithiumhaltige silikatische Materialien sowie deren kationensubstituierte Derivate sind aufgrund ihrer Eigenschaften als mögliche schnelle Ionenleiter in diesem Zusammenhang von besonderem Forschungsinteresse. Die Synthese lithiumdotierter silikatischer Materialien erfolgt in der Regel nach etablierten Methoden. Thermodynamisch stabile Phasen dieser Verbindungen können im Allgemeinen durch Tempern von Oxiden, Hydroxiden und / oder Carbonaten erzeugt werden [5-8].

Da sich die Eigenschaften von nanoskaligen Materialien oft erheblich von denen ihrer grobkörnigen Pendanten unterscheiden, schließen sich häufig Zerkleinerungsprozesse an die Synthese an [9, 10].

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von silikatischen Partikeln bieten Sol-Gel-Prozesse, wobei hier Kondensationsreaktionen der Kieselsäure oder deren Derivate ausgenutzt werden [11-13].

Ziel dieser Arbeit ist es, Partikel verschiedener silikatischer Stoffsysteme abseits der thermodynamisch stabilen Phasen mit einer hohen Lithiumionendiffusivität durch chemische Gasphasensynthese darzustellen. Ist eine ausreichend große Lithiumionenmobilität gegeben, sollen die Teilchen auf ihre mögliche Anwendung als Feststoffelektrolyt untersucht werden.

Ausgangspunkt sind die im Arbeitskreis BINNEWIES durchgeführten Arbeiten zur Synthese von Chlorsiloxanpartikeln (CSN-Partikeln) [14-16] sowie die auf diesem Themenkomplex basierende Darstellung von Derivaten dieser Partikel im Stoffsystem Li/Al/Si/O [17, 18]. Im Rahmen der genannten Arbeiten wurde die Synthese von Lithiumalumosilikaten aus LiCl (g), AlCl_3 (g), SiCl_4 (g) und O_2 (g) durch Gasphasenreaktionen beschrieben. Ferner wurden die erhaltenen Produkte in Bezug auf ihre Lithiumionenbeweglichkeit untersucht.

In dieser Arbeit sollen die gewonnenen Erkenntnisse im Stoffsystem Li/Al/Si/O weiter vertieft und auf verwandte Stoffsysteme übertragen werden. In diesem Zusammenhang soll der Frage nachgegangen werden, wie sich die Variation der Syntheseparameter sowie die Verwendung verschiedener Precursor auf die Eigenschaften der Partikel, insbesondere deren Lithiumionenbeweglichkeit, auswirkt.

Eine hohe Ionendiffusivität ist für eine mögliche Verwendung der Produkte als Feststoffelektrolyt Voraussetzung. Im Hinblick auf die Ionenbeweglichkeit des Lithiums sollen in den jeweiligen Stoffsystemen Aussagen zur Auswirkung folgender Fragestellungen gemacht werden:

- Lassen sich mit dem Verfahren der Gasphasensynthese bisher nicht bekannte, gegebenenfalls metastabile lithiumhaltige silikatische Produkte erhalten?
- Lassen sich die Eigenschaften insbesondere die Lithiumionenbeweglichkeit über die Zusammensetzung steuern?

2 Theoretische Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit wird die chemische Gasphasensynthese (*chemical vapor synthesis*, CVS) zur Partikeldarstellung verwendet. Dieses Verfahren wird nach einer kurzen allgemeinen Einführung zur Darstellung von mikro- und nanoskaligen Produkten in diesem Kapitel erläutert. Des Weiteren werden die Grundlagen der Diffusion im Festkörper beschrieben. Abschließend sind die verwendeten Analysemethoden kurz vorgestellt.

2.1 Darstellungsmethoden für Mikro- und Nanopartikel

Allgemein weisen Nanopartikel in ihren mechanischen, optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften häufig signifikante Unterschiede zu dem korrespondierenden bulk-Material auf. Diese Besonderheiten ergeben sich, da die Eigenschaften von nanoskaligen Teilchen zwischen denen von einzelnen Atomen oder Molekülen und klassischen Festkörpern anzusiedeln sind [19].

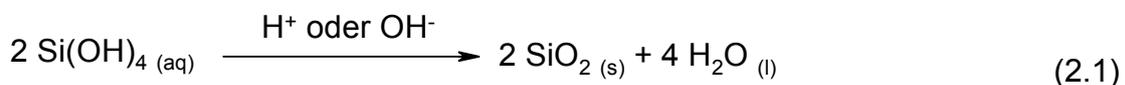
Bei der Synthese von Partikeln im mikro- und nanoskaligen Bereich können grundsätzlich zwei verschiedene Darstellungsmethoden unterschieden werden, *top-down*- und *bottom-up*-Verfahren. Ein *top-down*-Prozess bezeichnet einen Zerkleinerungs- beziehungsweise Mahlprozess, bei dem die betreffende Substanz so fein vermahlen wird, dass man die gewünschte Teilchengröße erhält. Dieser Schritt ist typischerweise der zweite Schritt eines konventionellen zweistufigen Verfahrens, bei dem erst die Zielverbindung durch eine klassische Festkörpersynthese hergestellt wird. Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von lithiumhaltigen silikatischen Produkten eignen sich besonders die Oxide, Hydroxide sowie Carbonate. Nicht immer gelingt es auf diese Weise, phasenreine Stoffe zu synthetisieren. Des Weiteren ist eine Variation der Zusammensetzung abseits der kristallinen thermodynamisch stabilen Phasen häufig schwer zu realisieren [5-8, 20].

Bottom-up-Prozesse bezeichnen Verfahren, die den direkten Aufbau von Zielverbindungen einer bestimmten Teilchengröße über ausgewählte Vorläuferverbindungen (Precursor) ermöglichen.

Hierbei lassen sich prinzipiell zwei Syntheseverfahren unterscheiden. Die Teilchen können durch Fällungsreaktionen aus Lösungen oder durch Abscheidung aus der Gasphase erhalten werden.

Allgemein wird zur Darstellung von Teilchen aus der flüssigen Phase eine Lösung hergestellt, die einen geeigneten Precursor enthält. Nach Zugabe eines spezifischen Fällungsreagenzes oder Veränderung der äußeren Bedingungen werden die gebildeten Partikel abgetrennt. Häufig schließt sich bei diesen Prozessen ein Trocknungs- oder Kalzinierungsschritt an. Auf diese Weise lassen sich viele Produkte im Labormaßstab oder großtechnisch erhalten.

Auch silikatische Partikel lassen sich durch diese Fällungsreaktionen, die auch als Sol-Gel-Prozesse bezeichnet werden, darstellen. Genutzt wird hierbei die vom pH-Wert abhängige Kondensationsreaktion (2.1) der Kieselsäure, die sauer oder basisch katalysiert sein kann.



Da Monokieselsäuren nur in großer Verdünnung über längere Zeit beständig sind, werden häufig Vorläuferverbindungen für Si(OH)_4 direkt vor der Reaktion hydrolysiert und die Kieselsäure so *in situ* erzeugt. Hierfür verwendet man Siliciumhalogenide SiX_4 oder Tetraalkylorthosilikate Si(OR)_4 . Diese Verfahren eignen sich nicht nur zur Darstellung „einfacher“ Kieselsole oder Gele. Es lassen sich auch komplexere Verbindungen erzeugen, wenn weitere Precursor-substanzen der Reaktionslösung zugesetzt werden. Auf diese Weise gelingt auch die Darstellung mit Lithium und weiteren Kationen dotierter silikatischer Verbindungen [12, 13]. Als Lithiumprecursor können zum Beispiel Lithiumtetrafluoroborat (LiBF_4) oder Lithiumhydroxid (LiOH) eingesetzt werden. Zur Darstellung silikatischer Nanopartikel aus der Gasphase werden den Sol-Gel-Prozessen ähnliche Vorläuferverbindungen verwendet.

Es kommen häufig Halogen- oder Alkoxysilane, welche mit Sauerstoff zur Reaktion gebracht werden, zum Einsatz. Auf diese Weise lassen sich verschiedene silikatische Nanoteilchen sowie deren kationensubstituierte Derivate darstellen.

2.2 Grundlagen der Keim- und Partikelbildung in der Gasphase

Der erste Schritt bei der Abscheidung von Feststoffteilchen aus einem fluiden Medium wie einer Lösung oder der Gasphase ist die Bildung von Kristallkeimen. Eine ausführliche Darstellung des Keimbildungsprozesses in der Gasphase findet sich in [21]. Werden Keime gebildet, können sich diese wieder auflösen oder durch weitere Reaktionen wachsen und gegebenenfalls mit anderen gebildeten Partikeln zu Agglomeraten zusammenlagern. Eine spontane submikroskopische Keimbildung ist in diesem Zusammenhang nur dann möglich, wenn in der betrachteten Lösung oder Gasphase ein gewisses Maß an Übersättigung vorliegt. Die Konzentration eines Stoffes ist in Abb. 2.1 gegen die Temperatur aufgetragen. Die grüne Linie zeigt die Gleichgewichts- oder Löslichkeitskurve, die für eine Kristallisation immer überschritten werden muss. Spontane Kristallisation setzt jedoch erst ein, wenn eine von MIERS als Überlöslichkeitskurve (orange) bezeichnete Linie überschritten wird. Der von den beiden genannten Kurven eingeschlossene Bereich wird als OSTWALD-MIERS-Bereich bezeichnet.

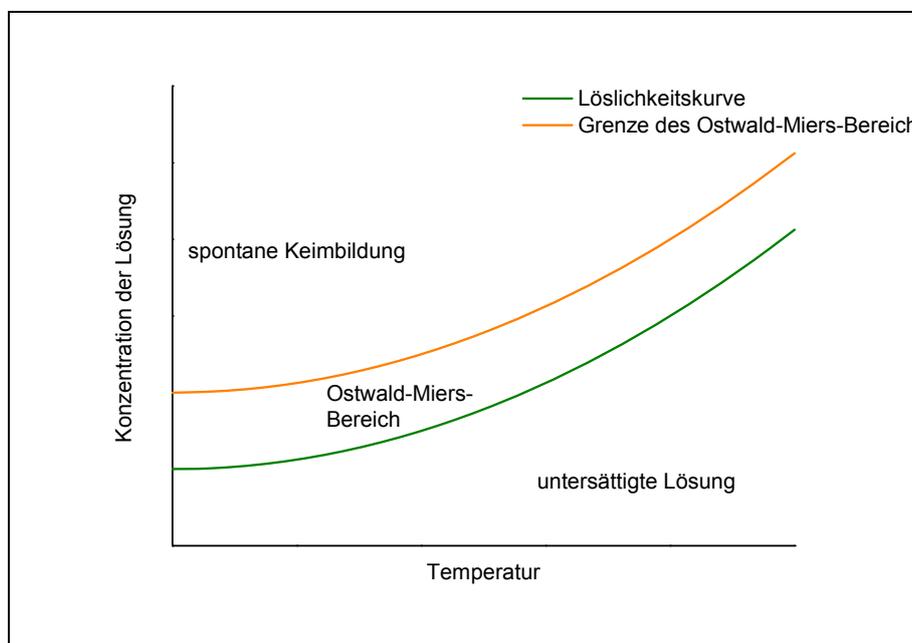


Abb. 2.1: schematische Darstellung des Keimbildungs- und OSTWALD-MIERS-Bereichs [21]

Der OSTWALD-MIERS-Bereich stellt einen aus thermodynamischer Sicht metastabilen Zustand dar. Keimbildung ist hier nicht möglich, bereits gebildete Keime oder Impfkristalle können allerdings weiter wachsen, was für die Synthese von Teilchen einer bestimmten Größenordnung von großer Bedeutung ist. Die kurz erläuterten Grundlagen werden üblicherweise für Lösungen formuliert, lassen sich aber auch auf die Gasphase anwenden, wenn diese als Lösemittel betrachtet wird.

Befindet sich das System in einem Bereich großer Übersättigung, so kann die Keimbildung einsetzen. Dieser Vorgang kann homogen oder heterogen ablaufen. Die homogene Keimbildung bezeichnet einen Prozess, bei dem Kristallkeime aus einer bis zu diesem Zeitpunkt einheitlichen Phase abgeschieden werden. Als heterogene Keimbildung bezeichnet man die Bildung von Keimen auf einem Substrat. Diesbezüglich unterscheidet man chemische Gasphasensynthese CVS (*chemical vapor synthesis*), bei der Vorläuferverbindungen (Precursor) so zur Reaktion gebracht werden, dass Feststoffpartikel entstehen können, und chemischer Gasphasenabscheidung CVD (*chemical vapor deposition*) für die Produktabscheidung auf Substraten.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die chemische Gasphasensynthese zur Darstellung der gewünschten Produkte eingesetzt. Damit die Reaktionen in hinreichendem Maße ablaufen, sollten die Reaktionsgleichgewichte möglichst weit auf der Produktseite liegen. Eine Betrachtung der Phasendiagramme der untersuchten Stoffsysteme sowie thermodynamische Rechnungen zu den theoretisch zu erhaltenden Produkten wird zu jedem diskutierten System am Anfang des jeweiligen Kapitels durchgeführt. Nach der OSTWALDSchen Stufenregel muss allerdings nicht notwendigerweise eine thermodynamisch stabile Phase entstehen. Metastabile Modifikationen können gebildet werden, da neben thermodynamischen Faktoren auch der Aspekt der Bildungskinetik berücksichtigt werden muss. Des Weiteren wird die Gleichgewichtslage in einem Stoffsystem bei der Bildung einer metastabilen Modifikation häufig nur geringfügig verschoben.

Die spontane Keimbildung wird im vorliegenden Fall durch die große Temperaturerhöhung ausgelöst, wenn das Reaktionsgemisch in den Reaktor geleitet wird. Sollen Teilchen einer bestimmten Größe synthetisiert werden, so ist das Verhältnis von Bildungs- zu Wachstumsgeschwindigkeit entscheidend für die Teilchengröße und Größenverteilung.

Sollen kleine Partikel synthetisiert werden, muss das System permanent in einem Bereich großer Übersättigung gehalten werden, da dann eine hohe Keimbildungsrate vorliegt. Dadurch sollte die Partikelbildung bevorzugt gegenüber dem Partikelwachstum ablaufen. Verschiebt sich das System aus dem Bereich großer Übersättigung in den OSTWALD-MIERS-Bereich, bilden sich keine neuen Kristallkeime, es findet ein Wachstum der gebildeten Keime statt. Die Keimbildungsrate J (Gl. 2.2) gibt die Anzahl der pro Zeit- und Volumeneinheit gebildeten wachstumsfähigen Keime an.

$$J = A \cdot e^{\frac{-\Delta G_K^*}{kT}} \quad (2.2)$$

A : präexponentiellen Faktor

k : Boltzmann Konstante

Für eine große Keimbildungsrate wird also eine hohe Temperatur und eine gleichzeitig möglichst kleine Keimbildungsarbeit ΔG_K^* benötigt. Die Keimbildungsarbeit ΔG_K^* ist somit als Aktivierungsenergie zu verstehen. Hohe Synthesetemperaturen im Bereich der Gleichgewichtstemperatur (Schmelztemperatur) führen allerdings zu großen Werten für die Keimbildungsarbeit (Abb. 2.2), was die Bildung von Kristallkeimen erschwert. Dies kommt einer hohen Aktivierungsenergie in der Nähe der Schmelztemperatur gleich. Im vorliegenden Fall ist diese Tatsache nur von geringer praktischer Bedeutung, da die darzustellenden Oxide von Silicium, Aluminium und Titan sowie ihre ternären und quaternären Derivate allgemein hohe Schmelztemperaturen aufweisen. Daher ist der Abstand der eingestellten Synthesetemperaturen vom Schmelzpunkt relativ groß, womit auch die Keimbildungsarbeit ΔG_K^* Werte annehmen sollte, die eine Partikelsynthese ermöglichen.

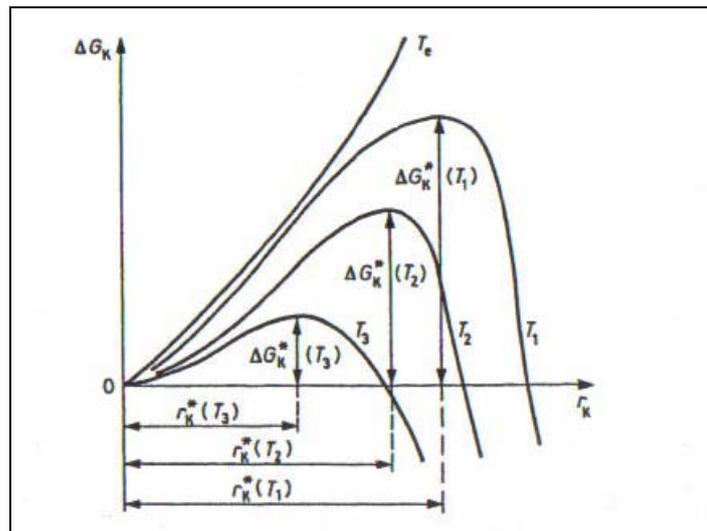


Abb. 2.2: Änderung der Keimbildungsarbeit bei verschiedenen Temperaturen $T_1 < T_2 < T_3 < T_e$, T_e Gleichgewichtstemperatur (Schmelzpunkt), r_K Keimradius [21]

Bilden sich in den in dieser Arbeit untersuchten Stoffsystemen kristalline Keime, so können diese unterschiedlicher Natur sein. Die bei den Synthesen verwendeten Precursor und Syntheseparameter lassen verschiedene nachfolgend aufgeführte Fälle für die Bildung kristalliner Keime zu:

1. Keimbildung eines binären Oxids
2. Keimbildung eines ternären Oxids
3. Keimbildung eines quaternären Oxids
4. Keimbildung der genannten Oxide nebeneinander

Eine mögliche Aussage welche Oxide tatsächlich gebildet werden, lässt sich treffen, wenn die Partikelbildungstemperatur bekannt ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Oxid mit der niedrigsten Bildungstemperatur entsteht. Eine Bildung mehrerer Oxide nebeneinander kann allerdings nicht ausgeschlossen werden. Die Frage nach den tatsächlich ablaufenden Reaktionen kann nur empirisch beantwortet werden.

Praktisch wird die Gasphasensynthese typischerweise in Heißwand- oder Flammenreaktoren durchgeführt, wobei letztere großtechnisch bevorzugt zum Einsatz kommen. Die Precursorsubstanzen werden verdampft und durch ein Trägergas in den Reaktor transportiert.

2.3 Diffusion im Festkörper

Bekannt ist heute eine Vielzahl von ionenleitenden Festkörpern [22] zum Beispiel kristalline Ionenleiter, Gläser und amorphe Ionenleiter, Polymere sowie zunehmend mehrphasige Stoffe (feste Dispersionen).

Der Transport von Ionen in festen Phasen ist prinzipiell an Fehler im Aufbau der Substanz gebunden. Ist eine ausreichend große Aktivierungsenergie gegeben, muss also zusätzlich ein unbesetzter Freiraum in der Umgebung des mobilen Teilchens vorhanden sein. Die Bewegung mobiler Ionen kann nach unterschiedlichen Mechanismen erfolgen, die von der Art der vorherrschenden Fehlstellen sowie der Größe der diffundierenden Teilchen abhängen [23, 24].

Defekte in der Kristallstruktur werden nach ihrer räumlichen Dimension in verschiedene Klassen eingeteilt. Nulldimensionale Fehlerrangungen ermöglichen eine Ionenwanderung über Leerstellen, die auch als Punktdefekte bezeichnet werden. Möglich sind zum einen Leerstellen im Sinne von Kristallbaufehlern, das heißt Plätze, die in einem idealen Kristallgitter besetzt wären, bleiben unbesetzt, diese Art wird Schottky-Typ genannt. Liegt eine Teilchenbewegung über diese Art von Defekten vor, wird vom Leerstellenmechanismus gesprochen (Abb. 2.3). Dieser Mechanismus bedingt einen Teilchenfluss in die eine sowie einen Leerstellenfluss in die andere Richtung.

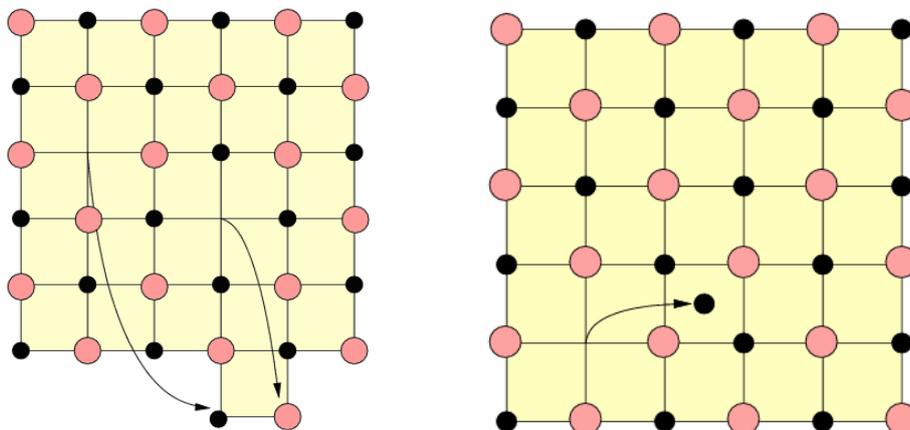


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Ionenbewegung über Leerstellen- (links) und Zwischengittermechanismus (rechts) [25]

Zum anderen können mobile Ionen auch über Zwischengitterplätze durch den Kristall wandern, diese Fehlstellen werden als Frenkel-Typ bezeichnet (Abb. 2.3). Ein Teilchentransport über diese Defekte heißt Zwischengittermechanismus.

Beim Zwischengittermechanismus erfolgt die Diffusion ausschließlich über die regulären Hohlräume der Kristallstruktur, wie zum Beispiel Tetraeder- oder Oktaederlücken. Dieser Mechanismus wird von mobilen Teilchen bevorzugt, die kleiner als die Gitterbausteine sind. Eine Mischung aus Leerstellen- und Zwischengitterdiffusion wird durch den *Interstitialcy*-Mechanismus beschrieben. Hierbei verdrängt ein Zwischengitterteilchen ein Teilchen auf einem regulären Gitterplatz. Hohe Ionenbeweglichkeiten sind also in Kristallen mit zahlreichen Leerstellen oder mit für die diffundierenden Teilchen gut erreichbaren Zwischengitterplätzen zu erwarten.

Neben nulldimensionalen Fehlstellen treten häufig auch mehrdimensionale Baufehler in Kristallen auf. Eindimensionale (linienförmige) Fehlerrordnungen werden als Versetzungen bezeichnet. Häufig treten Stufen- oder Schraubenversetzungen auf, diese bestimmen im Wesentlichen das plastische Verhalten des Festkörpers. Versetzungen entstehen, wenn ein Teil des Kristalls um die Höhe einer oder mehrerer Elementarzellen gegen den Rest des Kristalls verschoben ist (Abb. 2.4). Entlang dieser Fehler ist eine schnelle Bewegung von Ionen möglich.

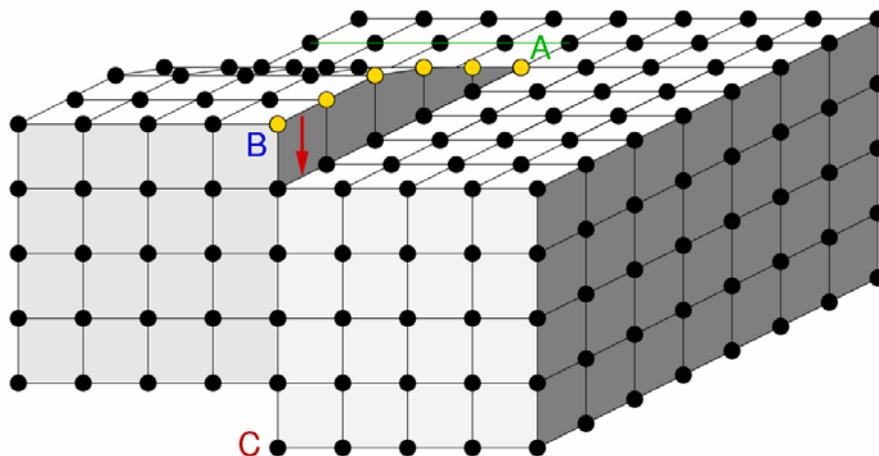


Abb. 2.4: Schematische Darstellung einer Schraubenversetzung [25]

Sind kristallographisch verschieden orientierte Kristallite miteinander verbunden, spricht man von Korn- oder Phasengrenzen, die ebenso wie Stapel- und Oberflächenfehler zu den zweidimensionalen Defekten gezählt werden. Wie eindimensionale Fehler stellen diese Defekte sehr schnelle Diffusionspfade für mobile Ionen dar [26]. Einschlüsse in die Kristallmatrix werden als dreidimensionale Fehler bezeichnet.

Die genannten Baufehler in Festkörpern sowie die zugehörigen Mechanismen des Materietransports bilden die Grundlage der Diffusion im Festkörper, die durch viele verschiedene etablierte Methoden untersucht werden kann. Es kann zwischen mikroskopischen Methoden, die die Sprungraten für Atome oder Ionen sowie die Größe von Energiebarrieren des Sprungprozesses zugänglich machen, und makroskopischen Betrachtungen, die eine Beschreibung der Diffusion über größere Wegstrecken ermöglichen, unterschieden werden [27].

Allgemein wird von Diffusion gesprochen, wenn ein Konzentrationsgefälle durch eine Bewegung von Atomen, Ionen oder Molekülen ausgeglichen wird. Wird der Diffusionsprozess makroskopisch beschrieben, betrachtet man die Sprünge mobiler Teilchen als Fluss von Materie in einem System, hier einem Festkörper.

Die treibende Kraft dieses Vorgangs ist die Entropiezunahme im System während dieses Prozesses. Thermodynamisch stabil sind hierbei nur Punktdefekte, die statistisch im Kristall entstehen und wieder verschwinden können, wobei ihre Anzahl von den thermodynamischen Größen Druck p und Temperatur T abhängt.

Die ein- und mehrdimensionalen Baufehler werden nicht durch die thermodynamischen Größen p und T , sondern ausschließlich von der Herstellungsweise des Festkörpers bestimmt. Bewegen sich die Gitterbausteine durch die beschriebenen Prozesse durch den Kristall, so kann eine Betrachtung eines Stoffstroms j ausgehend vom chemischen Gleichgewicht formuliert werden. Der Gradient des chemische Potentials μ ist die treibende Kraft des Materieflusses. Das 1. Ficksche Gesetz (2.3) beschreibt diesen Vorgang, wenn ein Stoffstrom nur in eine Raumrichtung betrachtet wird.

$$j = -D_i \left(k \frac{d\mu}{dz} \right) \quad (2.3)$$

D_i ist dabei der Diffusionskoeffizient und k der zur Normierung benötigte Einheitsvektor.

Soll der Teilchenfluss dreidimensional in alle Raumrichtungen betrachtet werden, gilt Gleichung 2.4.

$$j = -D_i \cdot \text{grad } c_i \quad (2.4)$$

Der Diffusionskoeffizient D_i wird als makroskopischer- oder Tracerdiffusionskoeffizient bezeichnet. Dieser hat nur dann Gültigkeit, wenn Quasistationarität in dem betrachteten System angenommen werden kann, der Diffusionsprozess also sehr langsam abläuft und der Konzentrationsgradient zeitlich konstant ist. Kann der Prozess nicht als stationär betrachtet werden, muss das 2. Ficksche Gesetz zur Beschreibung herangezogen werden, welches in der allgemeinen Kontinuitäts- oder Stoffbilanzgleichung (2.5) enthalten ist.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(\bar{u}c_i) + \text{div}(D_i \text{ grad } c_i) + \sum_j u_{ij}r_j \quad (2.5)$$

Gleichung 2.5 ist eine partielle Differentialgleichung, diese kann mit gegebenen Randbedingungen, zum Beispiel durch Laplace-Transformation, gelöst werden. Der makroskopische Diffusionskoeffizient lässt sich also durch Aufnahme von Konzentrationsprofilen bestimmen. Im Falle von Festkörpern bieten sich zur Messung Gleichstromleitfähigkeitsmessungen sowie Feldgradienten NMR-Experimente an.

Die mikroskopische Betrachtung der Diffusion basiert auf der Überlegung, dass sich bei einer ausreichend großen Aktivierungsenergie ein Teilchen durch zufällige Sprünge der Länge a über die beschriebenen Defekte nach einer Zeit τ durch den Festkörper bewegt. Die Wahrscheinlichkeit W , das betrachtete Teilchen nach einem Zeitfenster t in einer bestimmten Entfernung x vom Ausgangspunkt anzutreffen, ist dann durch Gleichung 2.6 gegeben [28, 29].

$$W = \sqrt{\frac{2 \cdot \tau}{\pi \cdot t}} \exp\left(-\frac{x^2 \tau}{2 \cdot t \cdot a^2}\right) \quad (2.6)$$

Der Abstand a ist in einem betrachteten Festkörper durch den Abstand der jeweiligen Gitterbausteine beziehungsweise Fehlstellen gegeben. Die mittlere Verweilzeit auf einem solchen Platz wird mit τ bezeichnet. Der Diffusionskoeffizienten ist nach Gleichung 2.7 mit den beiden genannten Parametern verknüpft.

$$D = \frac{a^2}{2 \cdot \tau} \quad (2.7)$$

Zur Messung der mikroskopischen Diffusionsparameter können sowohl Wechselstromleitfähigkeitsmessungen sowie NMR-Relaxationsmethoden angewandt werden.

2.4 Aspekte der Produktcharakterisierung

2.4.1 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenbeugung ist das bedeutendste Verfahren zur Ermittlung der räumlichen Anordnung von Atomen in kristallinen Festkörpern, somit können die bei einer Reaktion erhaltenen Phasen bestimmt werden, was für die Produktcharakterisierung in dieser Arbeit von entscheidender Bedeutung ist. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens wird in [30] gegeben. Bei der Bestrahlung von Pulverproben mit Röntgenstrahlung entstehen Beugungsmaxima. Diese Reflexe sind charakteristisch für die untersuchte Verbindung. Die räumliche Anordnung der Atome lässt sich bestimmen, da die einfallende Röntgenstrahlung am Atomgitter reflektiert wird, wobei die Netzebenenschar des Festkörpers als Reflektor dient. Beugungsmaxima entstehen durch konstruktive Interferenz. Diese ist nur möglich, wenn der Netzebenenabstand ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist. Diesen Sachverhalt beschreibt die BRAGG'sche Gleichung (2.8),

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (2.8)$$

wobei θ den BRAGG-Winkel, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und d den Netzebenenabstand angibt. Die Miller-Indizes h, k, l können genutzt werden, um den Abstand der Gitterebenen auszudrücken und so die Gitterkonstanten zu bestimmen.

2.4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) dient der Aufnahme von Oberflächenbildern von Feststoffen. Die theoretischen Grundlagen der Analysenmethode sind ausführlich in [31] dargestellt. Das Auflösungsvermögen eines Mikroskops hängt prinzipiell von der Wellenlänge der verwendeten elektromagnetischen Strahlung ab. Zur Erzeugung des vergrößerten Oberflächenbildes wird die Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl „abgetastet“.

Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, kommt es zu so genannten Strahl-Probe-Wechselwirkungen. Das Wechselwirkungsvolumen wird dabei durch Beschleunigungsspannung und die mittlere Ordnungszahl der Probenatome bestimmt. Ein Teil der eingestrahnten Primärelektronen verlässt die Probenoberfläche in Form energieärmerer Sekundärelektronen. Die Anzahl der aus der Probe emittierten Sekundärelektronen hängt im Wesentlichen von der Oberflächenstruktur der Probe ab. Aus der Anzahl der Elektronen, die die Oberfläche an einem bestimmten Punkt verlassen, ergibt sich die Helligkeit des dargestellten Bildpunkts. Das aus den emittierten Sekundärelektronen entstehende Signal wird durch einen Photomultiplier verstärkt und in ein Oberflächenbild umgerechnet.

Neben den Sekundärelektronen entstehen bei der Strahl-Probe-Wechselwirkung die so genannten Rückstreuielektronen. Diese sind energiereicher und verlassen die Probe aus größerer Tiefe. Damit können sie zur Erzeugung eines Tiefen- oder Kontrastbildes genutzt werden. Des Weiteren kann es bei der Strahl-Probe-Wechselwirkung zur Emission von Röntgenstrahlung kommen.

Dieser Effekt kann bei der EDX-Analyse (Energy-dispersive-x-ray) zur Bestimmung der Zusammensetzung der Probe genutzt werden. Röntgenstrahlung wird frei, wenn durch in die Probe eindringende Primärelektronen Elektronen aus kernnahen Schalen der Probenatome herausgeschlagen und die entstehenden Lücken durch Elektronen höherer Schalen aufgefüllt werden. Bei diesem Elektronenübergang wird Röntgenstrahlung mit einer für das Element charakteristischen Wellenlänge frei.

2.4.3 NMR-Spektroskopie

Die Diffusion der Lithiumionen soll mit Hilfe der ${}^7\text{Li}$ -Ionen-NMR-Spektroskopie untersucht werden [32]. Zu diesem Zweck werden statische ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren als Funktion der Temperatur aufgenommen [33] (Abb. 2.5).

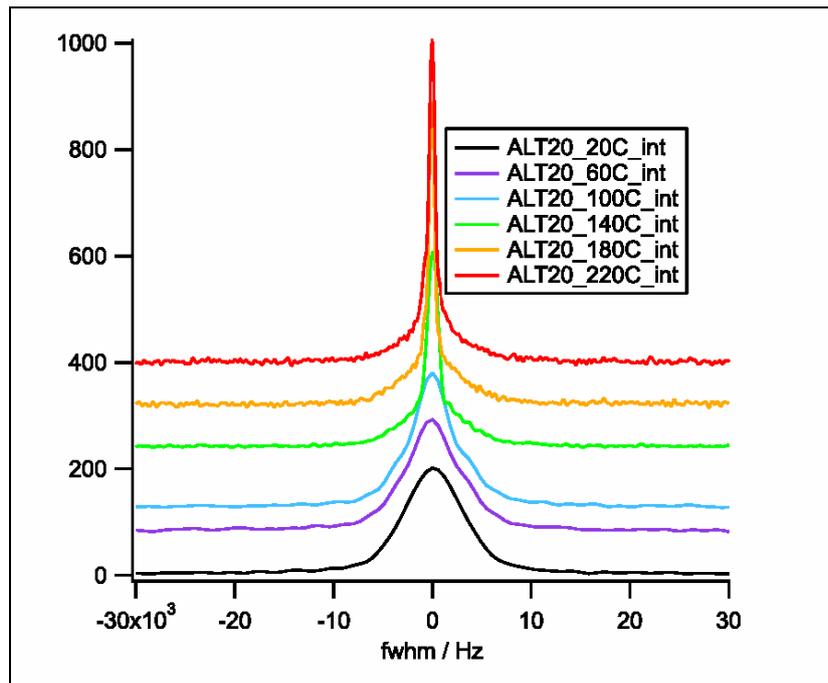


Abb.2.5: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen

Die Halbwertsbreite der NMR-Linie kann in Beziehung zur mittleren Sprungrate des Li^+ -Kations gebracht werden. Die Breite der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Linie wird durch die effektive Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 oder die Relaxationsrate $1/T_2$ bestimmt. Die Rate $1/T_2$ quantifiziert das Abklingen der transversalen Magnetisierung M'_{xy} , die zum Beispiel nach einem 90° -Radiofrequenzpuls generiert wurde. Der Zerfall von M'_{xy} (im rotierenden Koordinatensystem) folgt im einfachsten Fall einer Exponentialfunktion (2.9):

$$M'_{xy} \propto \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (2.9)$$

Die Fouriertransformierte von $M'_{xy}(t)$ ist das ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum. Da $1/T_2$ temperaturabhängig ist und die Diffusion der Li-Kerne widerspiegelt (je höher die Temperatur, desto kleiner wird $1/T_2$), wird auch die Halbwertsbreite von T beeinflusst. Abb. 2.6 zeigt die Abnahme der Linienbreite mit steigender Temperatur.

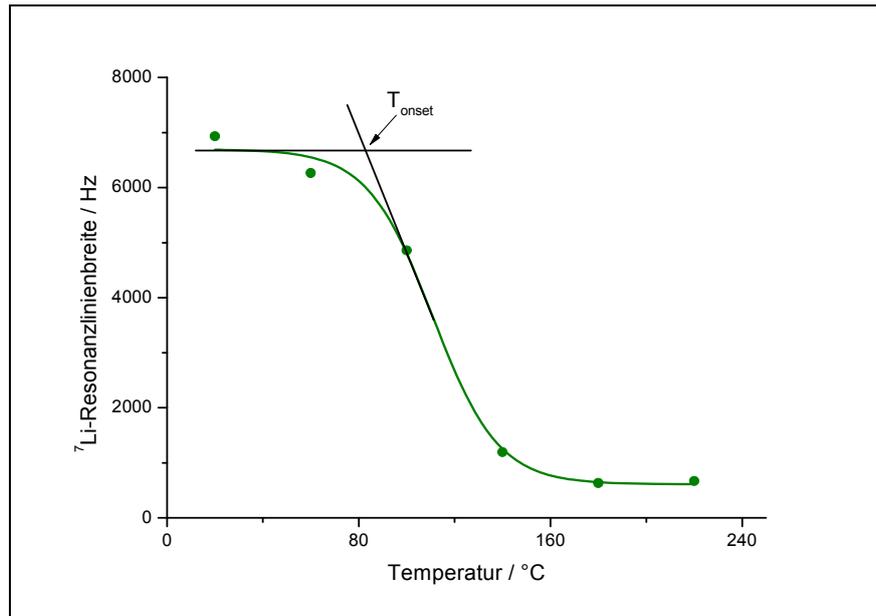


Abb. 2.6: Temperaturabhängigkeit der dipolaren Verbreiterung der Resonanzlinie

Bei tiefen Temperaturen sind die Atome, und damit auch die Kerne, im Festkörper fixiert (*rigid lattice*). Es findet keine Bewegung statt. Durch „Bindung“ an einen bestimmten Platz herrscht bei ein und demselben Kern immer das gleiche lokale Magnetfeld, das durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung und das externe Magnetfeld verursacht wird. Da jeder Kern einem geringfügig anderen lokalen Magnetfeld ausgesetzt ist, werden im Festkörper im Allgemeinen sehr breite Resonanzlinien mit Halbwertsbreiten im kHz-Bereich erhalten. Nach Gleichung 2.10 hängt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung vom Abstand r zweier Kerne ab. Der Anteil v der Halbwertsbreite, der auf dipolare Wechselwirkung zurückzuführen ist, wird durch die VAN-VLECK-Gleichung (2.10) beschrieben.

$$\Delta v \propto \langle \Delta \omega^2 \rangle = \frac{3}{4} \gamma^4 h^2 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{j,k} \frac{(1-3\cos^2\Theta_{j,k})^2}{r_{j,k}^6} \quad (2.10)$$

Dabei bezeichnet γ das gyromagnetische Verhältnis des betrachteten Kerns, $\gamma \hbar \sqrt{I(I+1)}$ beschreibt das magnetische Moment der wechselwirkenden Spezies, N ist die Anzahl der wechselwirkenden Kerne und r der Abstand der Kerne j und k voneinander.

Sind die Kerne im Gitter fixiert (tiefe Temperatur), ist ihr Abstand konstant und die Linienbreite ist maximal. Mit steigender Temperatur nimmt die Diffusivität der Teilchen zu und die lokalen Magnetfelder werden zeitlich ausgemittelt, sodass die Halbwertsbreite kontinuierlich abnimmt. Ist die Sprungrate in den Bereich der inversen Relaxationsrate T_2^{-1} angestiegen, so erfahren die Kerne während der Messung nur noch eine gemittelte dipolare Wechselwirkung. Man misst in diesem Fall die Linienbreite für einen gemittelten Ionenabstand. Die Temperatur, bei der die Linienverschmälerung einsetzt, wird als T_{onset} bezeichnet. Die Sprungrate bei dieser Temperatur liegt in der Größenordnung von etwa 10^3 s^{-1} . T_{onset} kann, wie in Abb. 2.6 angedeutet, graphisch, aber auch mathematisch bestimmt werden. Bei noch höheren Temperaturen erreicht die Sprungrate Größen, die größer als die Larmorfrequenz sind. In diesem Bereich hängt die zurückbleibende Linienbreite nur noch von Magnetfeldinhomogenitäten ab.

3 Praktische Aspekte der Partikelsynthese

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten oxidischen Produkte werden durch Reaktion geeigneter Precursor der Metalle und Halbmetalle, bevorzugt die relativ leicht flüchtigen Halogenverbindungen, im Sauerstoffstrom erhalten.

Die Abbildungen in diesem Abschnitt zeigen schematisch die den verschiedenen Vorläuferverbindungen sowie den jeweiligen Syntheseparametern angepassten Reaktionsapparaturen. Des Weiteren wird die allgemeine Synthesedurchführung in Bezug zu den gezeigten Apparaturen beschrieben. Das beschriebene Verfahren unterliegt einer Schutzrechtsanmeldung [34].

3.1 Apparatur I

In Abb. 3.1 ist Apparatur I schematisch dargestellt. Diese wird verwendet, wenn eine bei Raumtemperatur flüssige sowie eine feste Vorläuferverbindung eingesetzt werden. Damit findet die gezeigte Apparatur in folgenden Stoffsystemen Verwendung: Li/Al/Si/O/(Cl/Br), Li/Al/Ti/O/(Cl), Li/Ti/Si/O/(Br) sowie Li/Nb/Si/O/(Cl). Die flüssige Precursorverbindung (SiCl_4 , SiBr_4 , TiCl_4) wird in ein zur Einstellung eines gewünschten Dampfdrucks temperierbares Gefäß (1) gefüllt. Durch einen mittels eines Strömungsdurchflussmessers (SDM) (2) regelbaren Trägergasstrom (Argon) wird der Precursor in den Reaktionsofen (3) transportiert. Die gewünschte Stoffmenge in der Gasphase ist so über Dampfdruck und Volumenstrom regelbar. Feste Precursor (AlCl_3 , AlBr_3 , TiBr_4 , NbCl_5) werden in einem Schiffchen in einen heizbaren Röhrenofen (4) gebracht und analog den flüssigen Precursorverbindungen mittels eines regelbaren Argonstromes (2) in den Reaktionsraum transportiert. Die Zuleitungen (5) zum Reaktionsofen können separat beheizt werden, um Kondensationsvorgänge zu vermeiden. Der für die Synthese benötigte Sauerstoff wird ebenfalls über einen SDM (6) eingeleitet. Der verwendete 3-Zonen-Röhrenofen (3) wird in der mittleren und unteren Heizzone auf die gewünschte Synthesetemperatur von 1000 °C oder 1100 °C aufgeheizt.

Die obere Heizzone wird auf 1100 °C oder 1200 °C geheizt, um einen ausreichend hohen Dampfdruck des Lithiumprecursors (7) zu gewährleisten. Der mit Lithiumhalogenid gefüllte Tiegel ist in Abb. 3.1 in Reaktionsposition gezeigt, er wird während der Aufheizperiode durch einen Quarzglasschieber (8) außerhalb des Ofens gehalten. Die bei der Synthese entstehenden Partikel werden in einem Vorlagekolben (9) aufgefangen. Der halogenhaltige Gasstrom wird der Entsorgung zugeführt (10).

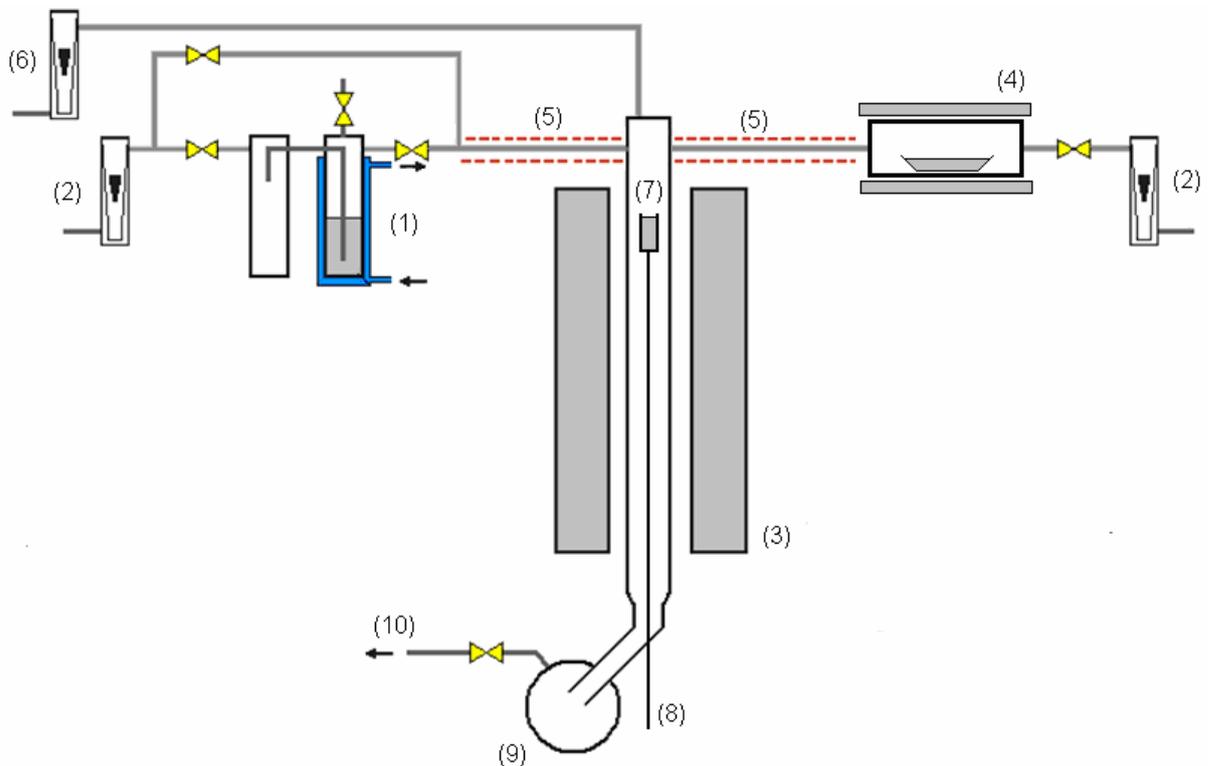


Abb. 3.1: Schematische Darstellung von Apparatur I

3.2 Apparatur II

Abb. 3.2 zeigt Apparatur II. Diese Versuchsanordnung wird verwendet, wenn der Stoffmengenanteil an Lithiumprecursor in der Gasphase unabhängig von den weiteren Vorläuferverbindungen variiert werden soll. Die Synthese erfolgt analog der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Versuchsdurchführung.

Die Trägergasströme der Precursorverbindungen werden durch ein Einleitungsrohr aus Quarzglas (11) am Tiegel mit Lithiumhalogenid vorbeigeleitet. Der Lithiumprecursor wird dann lediglich durch den Sauerstoffstrom in die Reaktionszone transportiert. Versuche zur Variation des Lithiumgehalts wurden in den Stoffsystemen Li/Al/Si/O/(Cl), Li/Nb/Si/O/(Cl) durchgeführt.

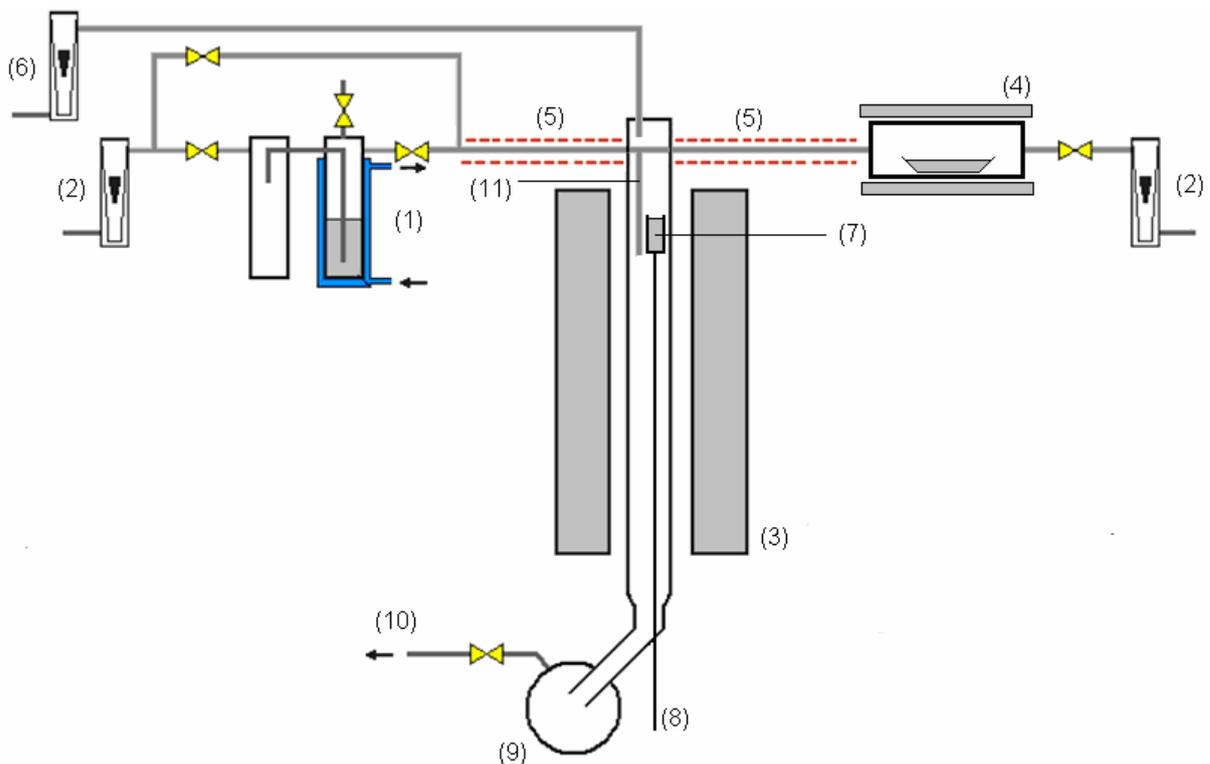


Abb. 3.2: Schematische Darstellung von Apparatur II

3.3 Apparatur III

Die in Abbildung 3.3 skizzierte Apparatur wird verwendet, wenn zwei bei Raumtemperatur flüssige Vorläuferverbindungen zur Synthese verwendet werden. Es wird lediglich die Eduktzuführung geändert, statt eines Precursorofens wird ein zweites temperierbares Gefäß zur Gasstromsättigung (12) verwendet. Der gezeigte Aufbau findet Anwendung im Stoffsystem Li/Ti/Si/O/(Cl).

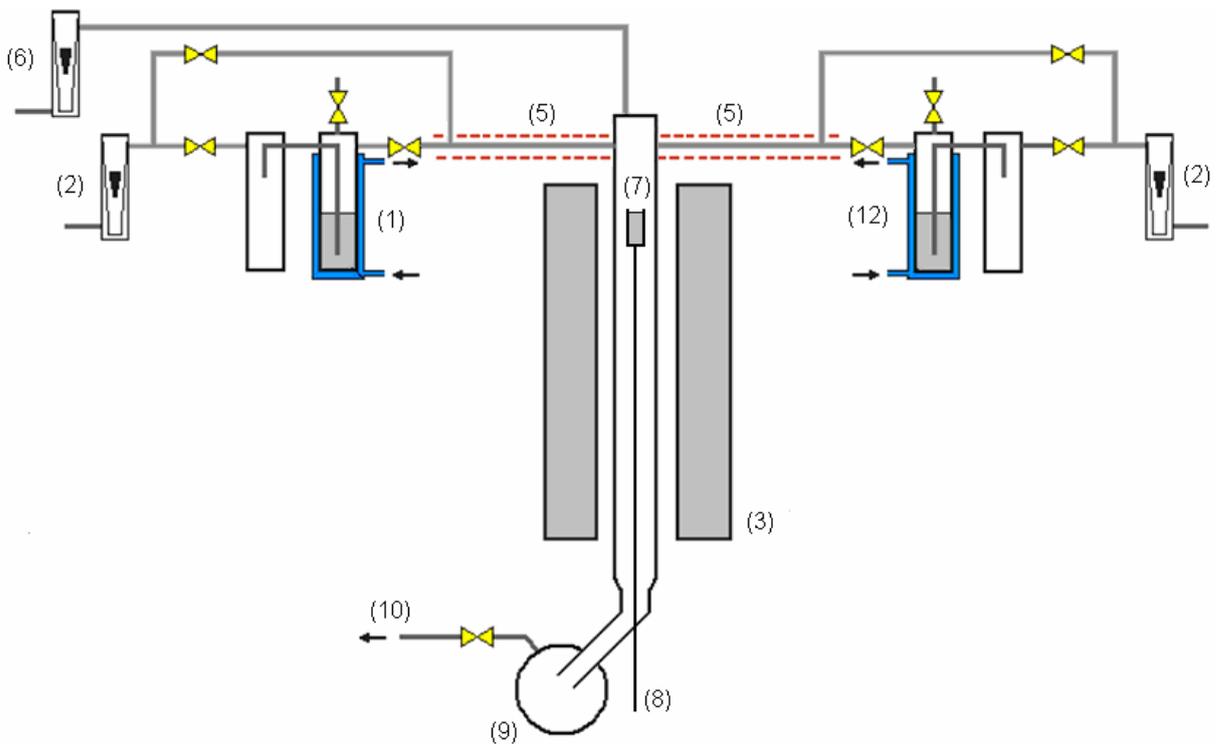


Abb. 3.3: Schematische Darstellung von Apparatur III

3.4 Apparatur IV

Der in Abb. 3.4 gezeigte Aufbau wird genutzt, wenn beide Precursorsubstanzen bei Raumtemperatur als Feststoffe vorliegen. Zur Eduktzuführung werden in diesem Fall zwei Röhrenöfen (13) verwendet. Die Partikelsynthese wird entsprechend den in den voran gegangenen Abschnitten beschriebenen Verfahrensweisen durchgeführt.

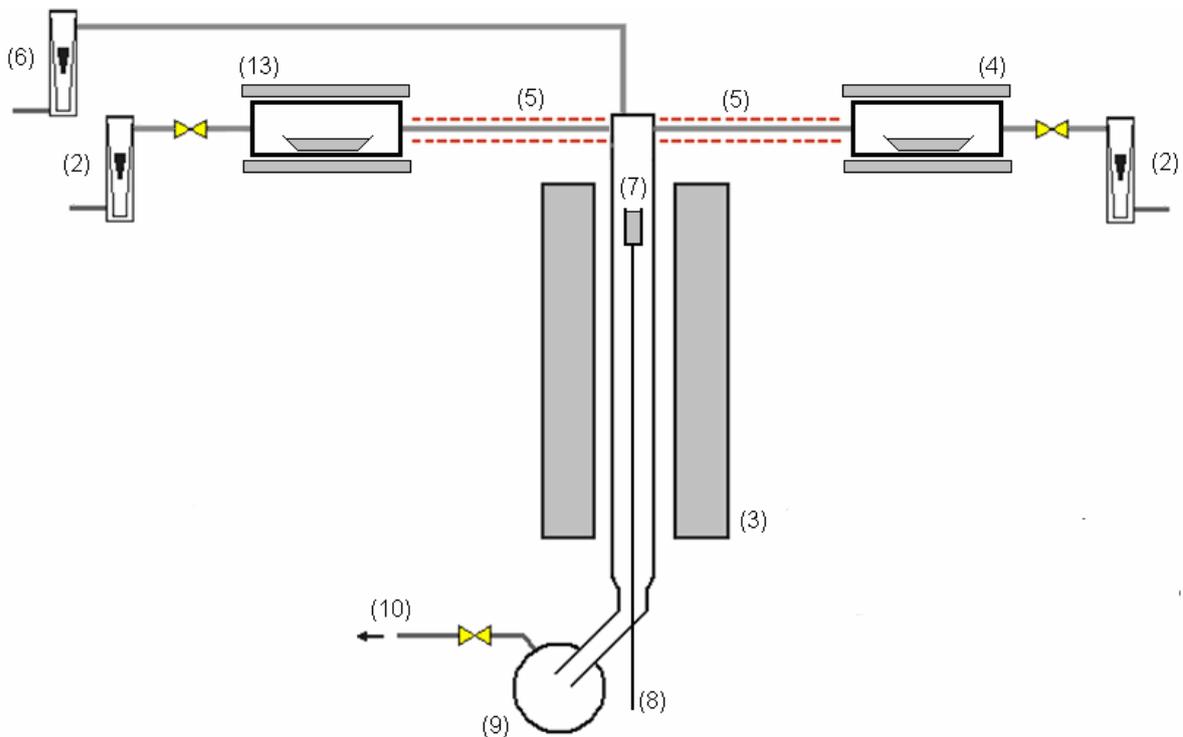


Abb. 3.4: Schematische Darstellung von Apparatur IV

4 Partikelsynthese im System Li/Al/Si/O

Ziel der Synthesen in diesem Stoffsystem ist die Darstellung von ungeordneten Li/Al/Si/O-Partikeln durch Abscheidung aus der Gasphase. Die Syntheseparameter und Precursor sollen hierbei so gewählt werden, dass Produkte mit variablen Zusammensetzungen, die nicht thermodynamisch kontrolliert sind, erhalten werden. Wie bereits in Kapitel 2 erläutert, ist das Verfahren der Gasphasensynthese in diesem Zusammenhang besonders geeignet. Die erhaltenen Produkte sollen zudem auf ihre Transporteigenschaften in Bezug auf die Diffusivität des Lithiums untersucht werden. Die Fragestellung ist, ob die Mobilität des Lithiums durch die aus der Zusammensetzung resultierenden Produkteigenschaften gesteuert werden kann.

4.1 Das Stoffsystem Li/Al/Si/O

Die Oxide in diesem Stoffsystem finden aufgrund ihres negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten häufig Anwendung als Hochtemperaturkeramiken, wie zum Beispiel Eukryptit in Ceranfeldern. Des Weiteren sind lithiumreiche Keramiken als Brutmaterialien für Tritium in Fusionsreaktoren von Interesse [35-37].

Aufgrund der genannten Anwendungen zählt das System Li/Al/Si/O zu den sehr umfangreich untersuchten anorganischen Stoffsystemen. Bereits 1912 beschäftigten sich BALLO und DITTLER mit den ternären und quaternären Lithiumalumosilikaten [38]. Das Phasendiagramm des Stoffsystems ist in Abb. 4.1 dargestellt.

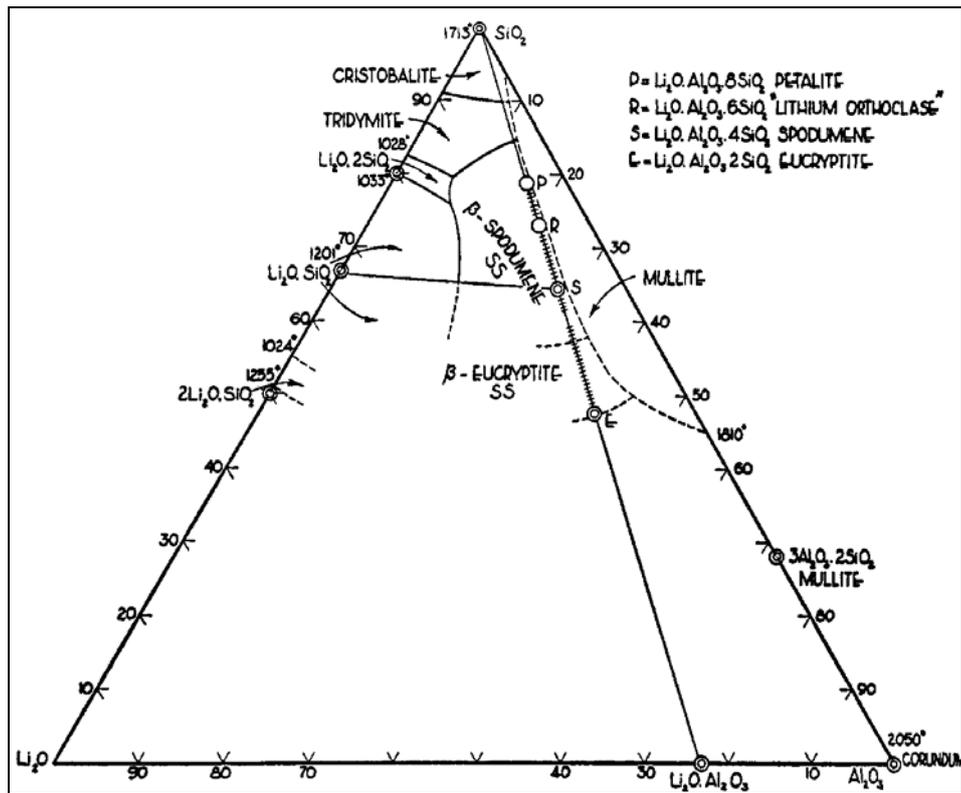
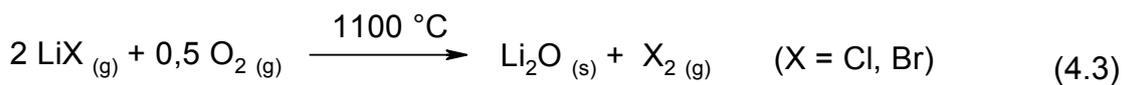
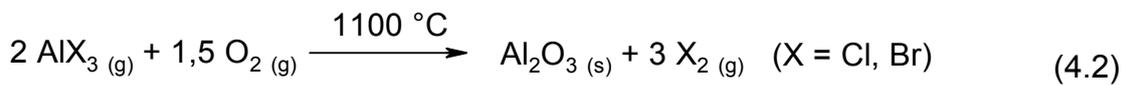
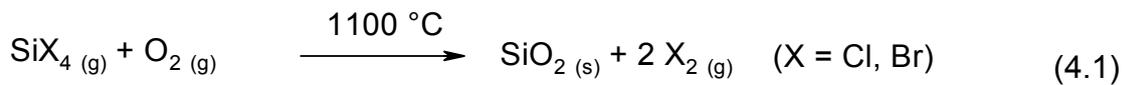


Abb. 4.1: Phasendiagramm des Systems Li/Al/Si/O [39]

Theoretisch ist die Bildung aller verzeichneten binären, ternären und quaternären Oxide bei den durchgeführten Gasphasensynthesen denkbar. Die Bildung der binären Oxide Li_2O , Al_2O_3 und SiO_2 wird formal durch die Gleichungen 4.1 – 4.3 beschrieben:



Die Gleichgewichtslage der gezeigten Reaktionen bei 1100 °C mittlerer Reaktions-temperatur soll durch thermodynamische Rechnungen bestimmt werden. Die benötigten thermodynamischen Daten können Tabellenwerken [40, 41] entnommen werden.

Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ und die Gleichgewichtskonstante K können für die gezeigten Reaktionen mit Hilfe der Gleichungen 4.4 und 4.5 berechnet werden. Die erhaltenen Werte für die Chloride sowie Bromide als Precursor der Reaktionen sind in Tab. 4.1 aufgelistet.

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S \quad (4.4)$$

$$\Delta_R G = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (4.5)$$

Die thermodynamisch stabilen ternären Oxide sind auf den Achsen des Phasendiagramms in Abb. 4.1 aufgetragen. Sie lassen sich formal drei Stoffsystemen zuordnen: $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sowie $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

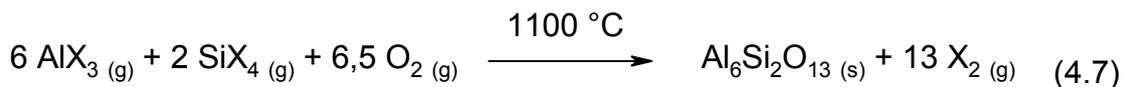
Die Phasenübergänge zwischen den drei thermodynamisch stabilen Lithiumsilikaten Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 und $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ werden von KRACEK [42] sowie KIM und SANDERS [43] beschrieben.

Die thermodynamischen Verhältnisse für die Bildung der Lithiumsilikate bei der Gasphasensynthese werden beispielhaft für die Entstehung von Lithiumorthosilikat berechnet. Gleichung 4.6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) zeigt die formal zu betrachtende Reaktion. Da die beiden weiteren Lithiumsilikate Li_2SiO_3 und $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ dem Lithiumorthosilikat ähnliche Standardbildungsenthalpien und -entropien haben, können die erhaltenen Ergebnisse vergleichend betrachtet werden. Die Ergebnisse der thermodynamischen Rechnung finden sich in Tab. 4.1.

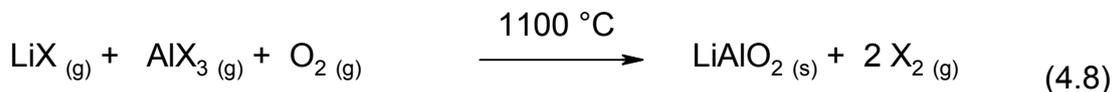


Das Phasendiagramm des Stoffsystems $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [44] weist als stabile Verbindungen Mullite aus.

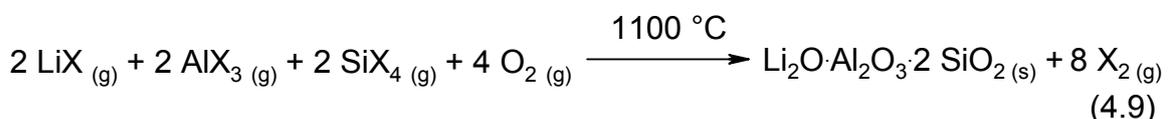
Der Begriff Mullit beschreibt keine genau definierte Zusammensetzung. Der Kationenaustausch zwischen Aluminium und Silicium kann in großem Ausmaß erfolgen. Als formale Summenformel für Mullite wird häufig $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ angegeben. Die Bildung von Mullit aus den verwendeten Edukten wird durch Gleichung 4.7 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) beschrieben. Die Ergebnisse der thermodynamischen Rechnung sind in Tab. 4.1 angegeben.



Als letztes der ternären Systeme sollen nun die Lithiumaluminat betrachtet werden. Das Phasendiagramm (Abb. 4.1) zeigt als stabile Verbindung LiAlO_2 . Bekannt sind auch die Verbindungen Li_5AlO_4 und LiAl_5O_8 . Die thermodynamische Rechnung soll exemplarisch für LiAlO_2 unter Verwendung der verschiedenen Vorläuferverbindungen ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) durchgeführt werden. Gleichung 4.8 zeigt die betrachtete Reaktion. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.



Als letzte Möglichkeit der Produktbildung in der Gasphase bleibt die Entstehung der quarternären Oxide. Das Phasendiagramm in Abb. 4.1 zeigt vier thermodynamisch stabile Phasen: Petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), Lithiumfeldspat ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$), Spodumen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) sowie Eukryptit (LiAlSiO_4). Charakteristisch ist ein Verhältnis von Lithium zu Aluminium von 1:1, bei verschiedenen Siliciumanteilen. Beispielhaft wird die thermodynamische Rechnung für die Bildung von Eukryptit nach Gleichung 4.9 betrachtet. Die Reaktionsenthalpien für die Synthese der weiteren drei Verbindungen sollten eine ähnliche Größenordnung haben.



Unter Verwendung von Gleichung 4.4 und 4.5 ergeben sich die in Tab. 4.1 gezeigten Werte.

Tab. 4.1: Ergebnisse thermodynamische Rechnungen der genannten Oxide

Produkt	freie Bildungsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G$ / kJ/mol	Gleichgewichtskonstante K
SiO ₂ (Cl)	-239,7	$1,32 \cdot 10^{09}$
SiO ₂ (Br)	-372,0	$1,44 \cdot 10^{14}$
Al ₂ O ₃ (Cl)	-294,5	$1,60 \cdot 10^{11}$
Al ₂ O ₃ (Br)	-473,5	$1,05 \cdot 10^{18}$
Li ₂ O (Cl)	279,7	$2,29 \cdot 10^{-11}$
Li ₂ O (Br)	104,8	$1,03 \cdot 10^{-04}$
Li ₄ SiO ₄ (Cl)	-47,4	63,4
Li ₄ SiO ₄ (Br)	-390,3	$7,13 \cdot 10^{14}$
Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (Cl)	-1014,8	$4,06 \cdot 10^{38}$
Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (Br)	-2601,8	$9,46 \cdot 10^{98}$
LiAlO ₂ (Cl)	-214,8	$0,15 \cdot 10^{09}$
LiAlO ₂ (Br)	-248,5	$2,93 \cdot 10^{09}$
LiAlSiO ₄ (Cl)	-214,8	$1,15 \cdot 10^{22}$
LiAlSiO ₄ (Br)	-655,8	$9,37 \cdot 10^{24}$

Aluminium- und Siliciumoxid können bei der gegebenen Synthesetemperatur theoretisch in ihren verschiedenen Modifikationen aus der Gasphase abgeschieden werden. Die Reaktionsgleichgewichte sind auf die Produktseite verschoben.

Lithiumoxid kann bei der gegebenen Synthesetemperatur nicht gebildet werden, Zahlenwerte für $\Delta_{\text{R}}G \leq 0$ ergeben sich nur für Temperaturen unterhalb von 600 °C.

Die Bildung der drei thermodynamisch stabilen Lithiumsilikate ist bei der gegebenen Reaktionstemperatur für die verschiedenen Vorläuferverbindungen thermodynamisch möglich. Auch die Bildung von Aluminium- Silicium-Mischoxiden ist unabhängig von den verschiedenen Halogeniden als Precursor thermodynamisch begünstigt. Gleiches gilt für die Lithiumaluminat. Die theoretische Bildung der quaternären Oxide ist bei der Gasphasensynthese ebenfalls möglich.

Die thermodynamischen Rechnungen zeigen, dass bis auf die Bildung von Lithiumoxid alle im Phasendiagramm auftretenden Phasen bei den durchgeführten Synthesen theoretisch erhalten werden können. Die größten Werte für die Gleichgewichtskonstante K und damit die deutlichste Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts auf die Produktseite werden für die Bildungsreaktionen der Mullite erhalten. Auffällig ist auch, dass bei den gleichen Reaktionen die Rechnung für die Bromide als Precursor immer größere Werte für K liefert als die analoge Reaktion der Chloride als Vorläuferverbindungen.

4.2 Durchgeführte Synthesen im System Li/Al/Si/O

In Tab. 4.2 sind die in den folgenden Abschnitten diskutierten Versuche unter Angabe der wichtigsten Syntheseparameter zusammengefasst.

Tab. 4.2: Versuchsübersicht und Syntheseparameter im Stoffsystem Li/Al/Si/O (X = Cl, Br)

Versuch	$x(\text{AlX}_3) /$ %	$x(\text{SiX}_4) /$ %	$x(\text{LiX}) /$ %	$\dot{V}(\text{O}_2) /$ L/h	$\dot{V}_{\text{gesamt}} /$ L/h	$T /$ °C
CB-ALS-24	41,8	9,7	48,5	10,0	15,5	1000
CB-ALS-25	26,0	10,6	63,4	10,0	15,0	1000
CB-ALS-26	23,1	15,0	61,9	10,0	16,5	1000
CB-ALS-27	18,6	18,1	63,3	10,0	16,8	1000
CB-ALS-28	25,5	16,6	58,0	10,0	14,0	1000
CB-ALS-29	20,5	20,0	59,5	7,5	14,3	1000
CB-ALS-39	22,7	0,0	77,3	7,5	10,7	1000
CB-ALS-41	9,8	9,5	80,7	7,5	12,9	1000
CB-ALS-42	0,0	13,8	86,2	7,5	12,5	1000
CB-ALS-47	16,1	5,3	78,6	7,5	12,0	1000
CB-ALS-53	16,1	5,3	78,6	7,5	12,0	1000
CB-ALS-56	8,0	13,1	78,9	7,5	15,6	1000
CB-ALS-57	4,8	15,5	79,8	7,5	16,5	1000
CB-ALS-78	0,0	13,6	86,4	8,0	10,5	1100
CB-ALS-82	2,3	14,6	83,1	8,0	12,0	1100
CB-ALS-86	5,7	9,3	85,0	8,0	12,0	1100
CB-ALS-87	8,7	4,7	86,6	8,0	12,0	1100
CB-ALS-88	11,8	0,0	88,2	8,0	12,0	1100

Die für die Stoffmengenanteile x angegebenen Werte werden hierbei aus dem Stoffmengenstrom, welcher sich aus den eingestellten Volumenströmen und dem jeweiligem Dampfdruck ergibt, erhalten (Gleichungen 4.10 – 4.12).

Die benötigten Dampfdrücke können über die jeweilige Dampfdruckformel berechnet werden, die verwendeten Formeln werden der Literatur entnommen [40, 45, 46].

$$x(\text{LiX}) = \frac{\dot{n}(\text{LiX})}{\dot{n}(\text{LiX}) + \dot{n}(\text{AlX}_3) + \dot{n}(\text{SiX}_4)} \quad (4.10)$$

$$x(\text{AlX}_3) = \frac{\dot{n}(\text{AlX}_3)}{\dot{n}(\text{LiX}) + \dot{n}(\text{AlX}_3) + \dot{n}(\text{SiX}_4)} \quad (4.11)$$

$$x(\text{SiX}_4) = \frac{\dot{n}(\text{SiCl}_4)}{\dot{n}(\text{LiX}) + \dot{n}(\text{AlX}_3) + \dot{n}(\text{SiX}_4)} \quad (4.12)$$

Die allgemeine Versuchsdurchführung wurde in Kapitel 3 beschrieben. Bei den Versuchen CB-ALS-24 bis 29 wurde Apparatur II verwendet, um den Lithiumgehalt neben den Stoffmengenanteilen an Aluminium und Silicium in den erhaltenen Produkten zu variieren. Für alle weiteren Versuche in diesem Stoffsystem wird Apparatur I verwendet, um möglichst hohe Lithiumanteile zu erzielen, als Reaktor-material dient bei allen Synthesen Korund.

Für die Versuche CB-ALS-78, -82 sowie -86, -87 und -88 werden als Vorläuferverbindungen die Bromide eingesetzt, bei den übrigen Synthesen dienen die Chloride als Precursor.

4.3 Ergebnisse

Die synthetisierten Partikel wurden hinsichtlich Zusammensetzung, Morphologie und strukturellen Eigenschaften charakterisiert. Die Mobilität der Lithiumionen wurde an ausgewählten Proben mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

4.3.1 Zusammensetzung der Produkte

Die Stoffmengenanteile an Aluminium, Silicium, Sauerstoff und Chlor beziehungsweise Brom werden mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) bestimmt. In Tab. 4.3 sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, werden für die Versuche CB-ALS-78, -82 sowie -86, -87 und -88 die Bromide als Vorläuferverbindungen eingesetzt, bei den übrigen Synthesen dienen die Chloride als Precursor.

Tab. 4.3: EDX-Analysenergebnisse

Versuch	x (Al) / mol%	x (Si) / mol%	x (O) / mol%	x (Cl / Br) / mol%
CB-ALS-24	43,5	0,4	52,3	3,8
CB-ALS-25	33,2	12,9	50,5	3,4
CB-ALS-26	20,2	21,6	53,5	4,7
CB-ALS-27	17,9	23,9	56,6	1,6
CB-ALS-28	16,2	22,1	55,4	6,3
CB-ALS-29	18,3	19,8	56,2	5,7
CB-ALS-39	6,7	0,0	18,8	74,5
CB-ALS-41	13,6	13,3	63,8	9,3
CB-ALS-42	0,0	30,1	42,2	27,7
CB-ALS-47	24,6	7,1	43,0	25,3
CB-ALS-53	15,3	8,7	37,0	39,0
CB-ALS-56	19,7	18,1	51,4	10,8
CB-ALS-57	10,4	16,5	45,5	27,6

Tab.4.3: EDX-Analysenergebnisse

Versuch	x (Al) / mol%	x (Si) / mol%	x (O) / mol%	x (Cl / Br) / mol%
CB-ALS-78	0,0	30,1	54,4	15,5
CB-ALS-82	9,8	30,0	57,7	2,5
CB-ALS-86	19,8	22,1	51,2	6,9
CB-ALS-87	32,7	9,9	43,3	14,1
CB-ALS-88	48,2	0,0	36,4	15,5

Die Stoffmengenanteile von Aluminium und Silicium in der Gasphase können bei allen durchgeführten Synthesen durch Dampfdruck des Precursors sowie Volumenstrom des Trägergases unabhängig voneinander variiert werden. Daher ist das mittels EDX-Analyse ermittelte Verhältnis der beiden Kationen (Tab. 4.3) im Vergleich zu den Gasphasenanteilen der Vorläuferverbindungen (Tab. 4.2) von besonderem Interesse. In Abb. 4.2 ist der Anteil an Siliciumprecursor in der Gasphase gegen den Siliciumgehalt in den Partikeln aufgetragen. Die aufgetragenen Werte beziehen sich nur auf die Stoffmengenanteile an Aluminium und Silicium, es wurde festgelegt:

$$x(\text{Al}) + x(\text{Si}) = 1 = 100 \text{ mol\%} \quad (4.13)$$

Es zeigt sich, dass das Kationenverhältnis in den Produktpartikeln in guter Genauigkeit über den Dampfdruck der Vorläuferverbindung und Volumenstrom an Trägergas eingestellt werden kann. Die Abb. 4.2 erkennbaren Abweichungen ergeben sich im Wesentlichen durch Temperaturschwankungen der Precursoröfen. Da der Dampfdruck exponentiell von der Temperatur abhängt, können selbst kleine Schwankungen relativ große Abweichungen zur Folge haben. Des Weiteren wird bei genauer Betrachtung der Analysendaten deutlich, dass sich der Trägergasstrom unterschiedlich gut mit den verschiedenen Halogeniden sättigt.

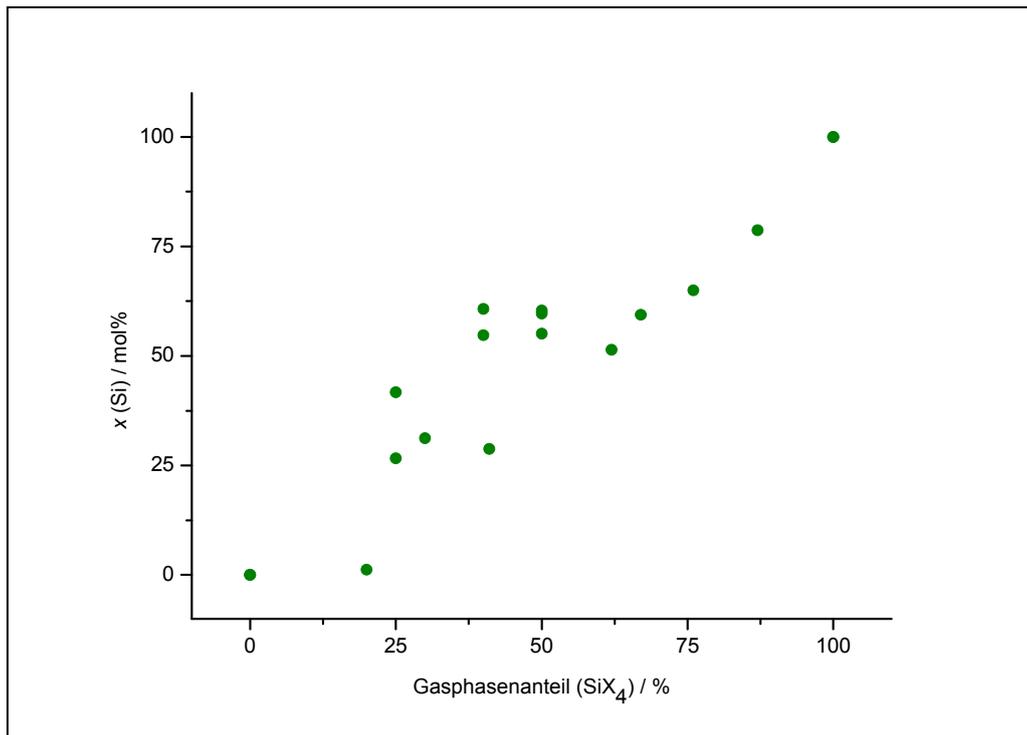


Abb. 4.2: Siliciumgehalt der Partikel in Abhängigkeit des Gasphasenanteils an SiX₄

Der Lithiumgehalt der Partikel ist nicht durch EDX-Analyse zugänglich, dieser wird durch ICP-AES-Spektroskopie nach vorherigem Fluss- und Perchlorsäureaufschluss bestimmt. Tab. 4.4 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Hierbei können die Anteile an Silicium und Aluminium bei ausreichend großer Probenmenge ebenfalls bestimmt werden. Es werden nur die Stoffmengenanteile der enthaltenen Kationen betrachtet, es gilt:

$$x(\text{Li}) + x(\text{Al}) + x(\text{Si}) = 1 = 100 \text{ mol\%} \quad (4.14)$$

Tab. 4.4: Analysenergebnisse der Bestimmung der Kationenanteile (ICP-AES)

Versuch	x (Li) / mol%	x (Al) / mol%	x (Si) / mol%
CB-ALS-24	6,3	81,2	12,5
CB-ALS-25	7,4	61,6	31,0
CB-ALS-26	17,9	41,2	40,9
CB-ALS-27	12,0	39,7	48,3
CB-ALS-28	7,3	39,7	53,0
CB-ALS-29	20,6	36,1	43,3
CB-ALS-39	61,7	38,3	0,0
CB-ALS-41	40,9	32,9	26,2
CB-ALS-42	58,8	0,0	41,2
CB-ALS-47	38,7	42,8	18,5
CB-ALS-53	43,5	28,2	28,3
CB-ALS-56	29,0	33,2	37,8
CB-ALS-57	42,6	18,5	38,9
CB-ALS-78	41,5	0,0	58,5
CB-ALS-82	24,5	13,2	62,3
CB-ALS-86	37,2	15,5	47,3
CB-ALS-87	36,4	32,9	30,7
CB-ALS-88	41,8	58,2	0,0

Die in Tab. 4.4 gezeigten Werte für die Kationenverhältnisse der dargestellten Produkte können graphisch in einem Phasendiagramm (Abb. 4.4) dargestellt werden.

Neben den Daten für die dargestellten Produkte sind zusätzlich die am Anfang des Kapitels diskutierten thermodynamisch stabilen Phasen Petalit (P: $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), metastabiler Lithiumfeldspat (O: $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$), Spodumen (S: $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) sowie Eukryptit (E: LiAlSiO_4) eingezeichnet.

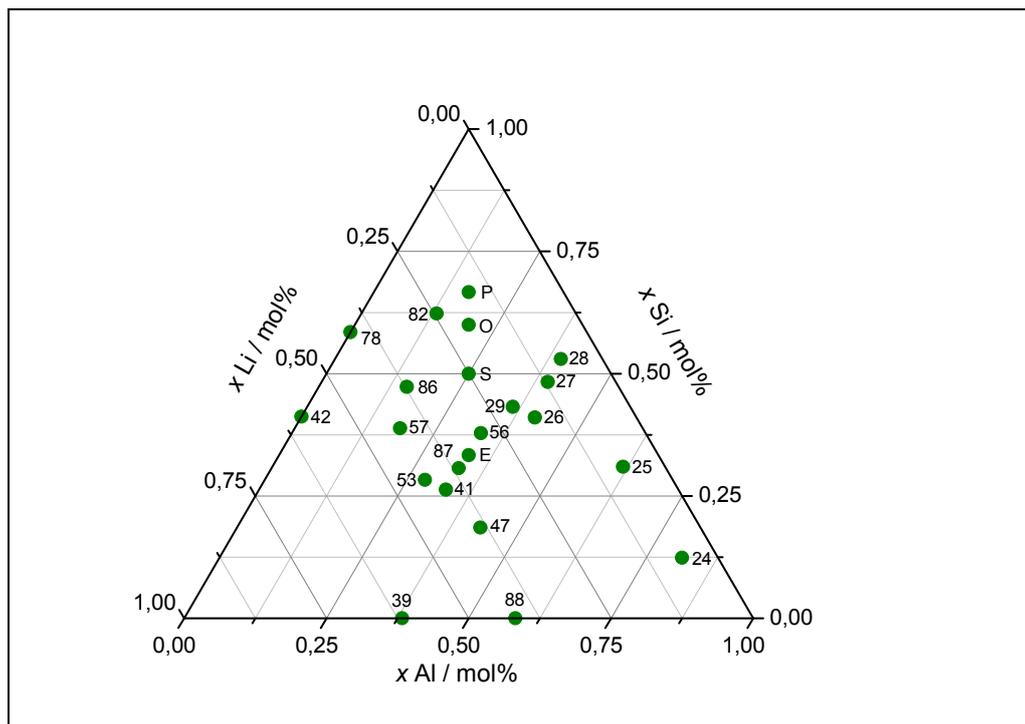


Abb. 4.4: Phasendiagramm des betrachteten Stoffsystems

Neben den thermodynamisch stabilen Phasen berichten JACKOWSKA und WEST in ihrer Arbeit zur Leitfähigkeit fester Lösungen im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, ausgehend vom Lithiumorthosilikat, von zwei begrenzten Substitutionsbereichen [20]. Wird das Li^+ auf Zwischengitterplätzen eingebaut, ist eine maximale Substitution von 40 % $\text{Al}^{3+}/\text{Li}^+$ gegen Si^{4+} im Kristallgitter des Orthosilikats möglich. Formal ergibt sich somit für die erhaltene feste Lösung $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ mit $0 \leq x \leq 0,4$. Werden Gitterplätze des Li^+ von Al^{3+} -Ionen besetzt - formal werden drei Li^+ gegen ein Al^{3+} getauscht - werden zusätzliche Li^+ -Fehlstellen erzeugt. So können die maximalen Substitutionsgrenzen über die Summenformel $\text{Li}_{4-3y}\text{Al}_y\text{SiO}_4$ mit $0 \leq y \leq 0,06$ beschrieben werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch das Verfahren der Gasphasensynthese die Darstellung von Produkten gelingt, deren Zusammensetzung variabel ist und nicht durch die von der Thermodynamik gesetzten Grenzen dominiert wird. Die Zusammensetzung kann durch die Verwendung verschiedener Apparaturen und die Syntheseparameter gesteuert werden.

Werden die in Tab. 4.3 für den Halogengehalt aufgeführten Werte gegen den jeweiligen Lithiumanteil (Tab. 4.4) aufgetragen, ergibt sich Abb. 4.5.

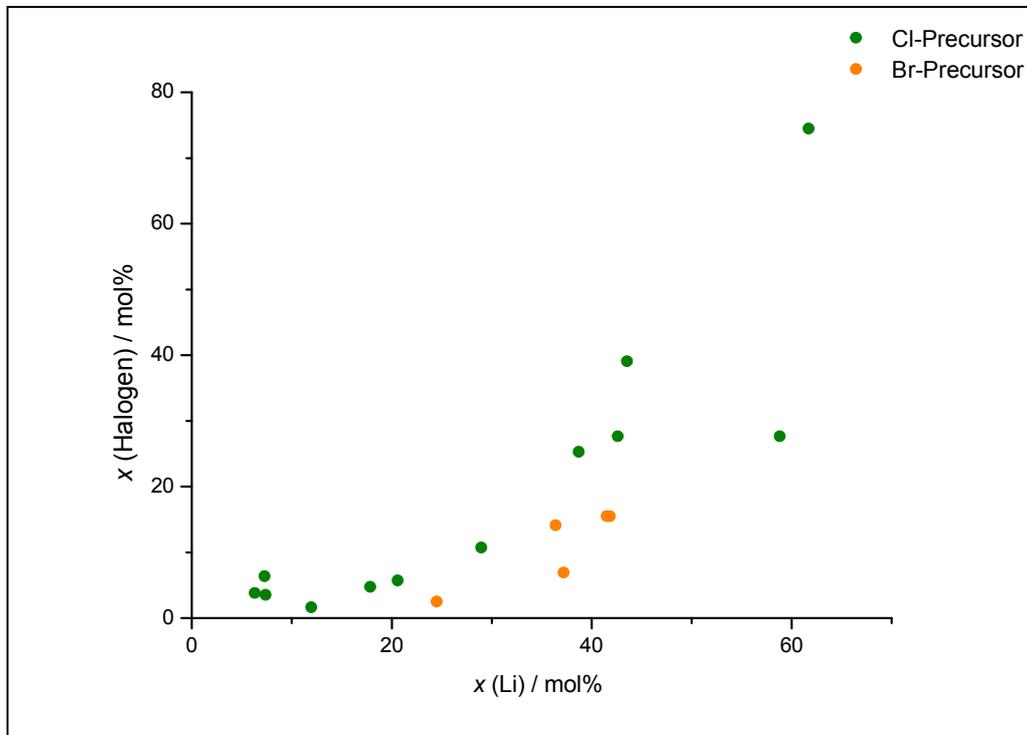


Abb. 4.5: Halogengehalt in Abhängigkeit des Lithiumanteils der Partikel

Auffällig ist hierbei, dass die aus den Chloriden synthetisierten Produkte bei steigendem Lithiumgehalt tendenziell ebenfalls höhere Anteile an Chlor zeigen (grün). Die aus den Bromiden dargestellten Proben zeigen ein analoges Verhalten (orange), auch hier steigt der Halogenanteil der Partikel mit dem Gehalt an Lithium. Diese zeigen jedoch geringere Halogenanteile als die aus den Chloriden dargestellten Teilchen mit einem vergleichbaren Lithiumgehalt. Das Lithium scheint hier den Sauerstoff als Gegenion vorzuziehen und so auf andere Weise in den Produkten gebunden zu sein.

4.3.2 Strukturelle Eigenschaften

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie sollen Aussagen über die dargestellten Phasen sowie die Kristallinität der Produkte erhalten werden. Die Auswertung der erhaltenen Diffraktogramme zeigt, dass der Ordnungszustand der Partikel bei gleichen Herstellungsbedingungen ganz wesentlich durch die Zusammensetzung bestimmt wird. Siliciumreiche Teilchen sind amorph, aluminiumreiche Partikel zunehmend kristallin, wie in Abb. 4.6 dargestellt.

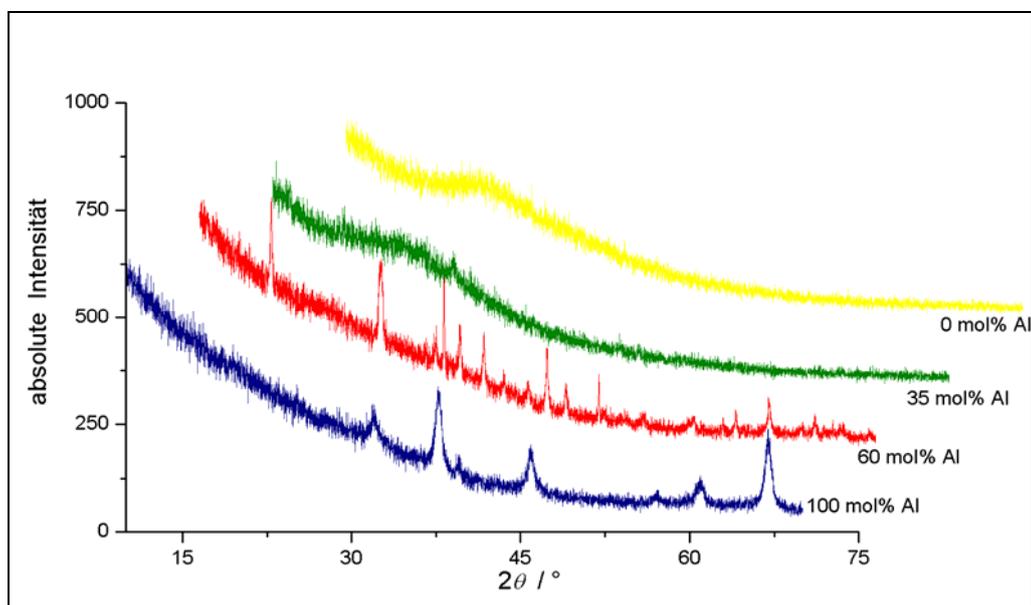


Abb. 4.6: Pulverdiffraktogramme von Reaktionsprodukten verschiedener Zusammensetzung

Das Verhältnis von Silicium zu Aluminium in den Partikeln bestimmt also die Kristallinität der Produkte. Die Teilchen sind bis zu einem Anteil von etwa 40 mol% Aluminium amorph. Bei höheren Aluminiumanteilen werden kristalline Anteile in den Produkten erhalten. Es bilden sich vor allem Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) und ab etwa 70 mol% Aluminium auch Aluminiumoxid (Al_2O_3), wie beispielhaft in den Abb. 4.7 und 4.8 dargestellt. Die Verwendung der verschiedenen Halogenide als Precursor und der Lithiumgehalt haben keinen Einfluss auf die röntgenographischen Eigenschaften. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch, dass bei keinem der durchgeführten Versuche unabhängig von den Syntheseparametern lithiumhaltige ternäre oder quaternäre Oxide erhalten wurden.

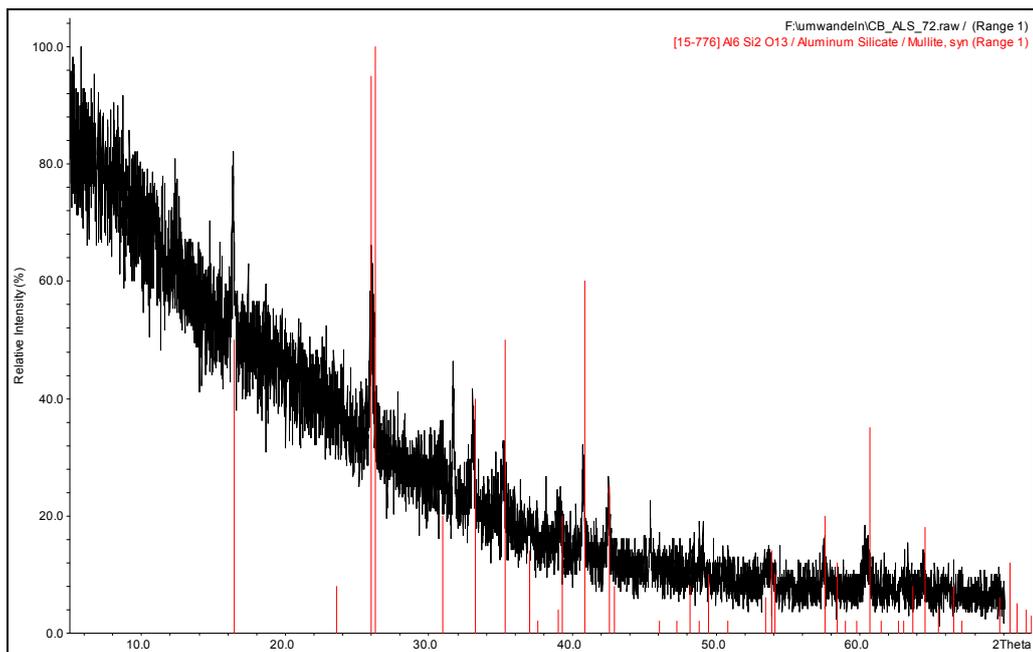


Abb. 4.7: typisches Pulverdiffraktogramm mit Mullitanteilen ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)

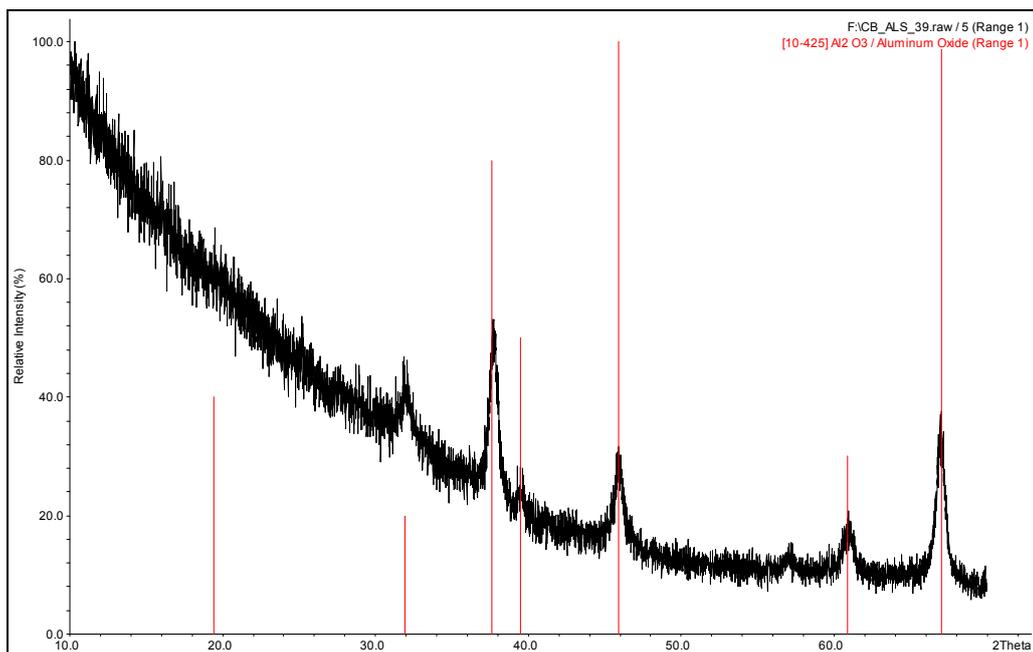


Abb. 4.8: typisches Pulverdiffraktogramm mit Aluminiumoxidanteilen (Al_2O_3)

Eine Phasenzuordnung der betrachteten Versuche ist in Tab. 10.1 im Anhang zu finden.

4.3.3 Morphologie

Die Reaktionsprodukte lassen sich nach ihrem Erscheinungsbild in verschiedene Gruppen einteilen. Liegen die Partikel ohne nennenswerte Verwachsungen vor, wird von Primärpartikeln gesprochen. Die Abb. 4.9 und 4.10 zeigen Beispiele für Produkte, in denen die Partikel nur wenig verwachsen sind.

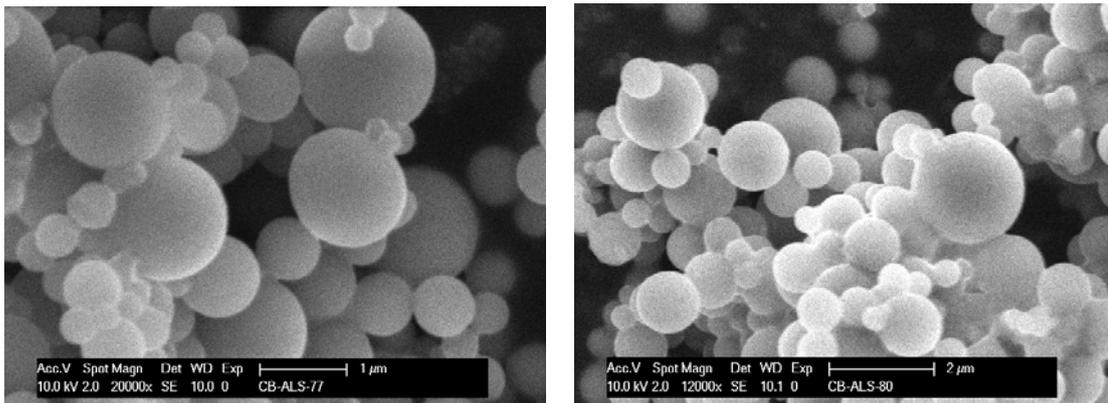


Abb. 4.9 / Abb. 4.10: wenig aggregierte Primärpartikel

Aggregierte Partikel zeichnen sich durch Zusammenlagerung und Verwachsung der Partikel aus, wobei der Anteil der Verwachsung unterschiedlich stark ausgeprägt sein kann. Die beiden Abb. 4.11 und 4.12 zeigen exemplarisch Teilchen, bei denen Verwachsungen zwischen den Primärpartikeln vorliegen.

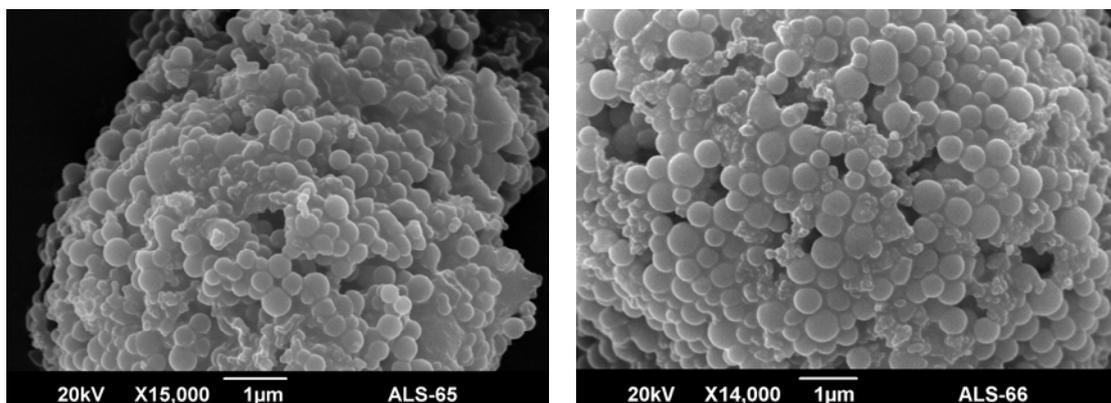


Abb. 4.11 / Abb. 4.12: aggregierte Primärpartikel

Sind die Reaktionsprodukte soweit miteinander verwachsen, dass einzelne Teilchen nur noch schwer auszumachen sind, spricht man von verwachsenen Strukturen. Beispiele für verwachsene Strukturen sind in den beiden folgenden Abbildungen gezeigt.

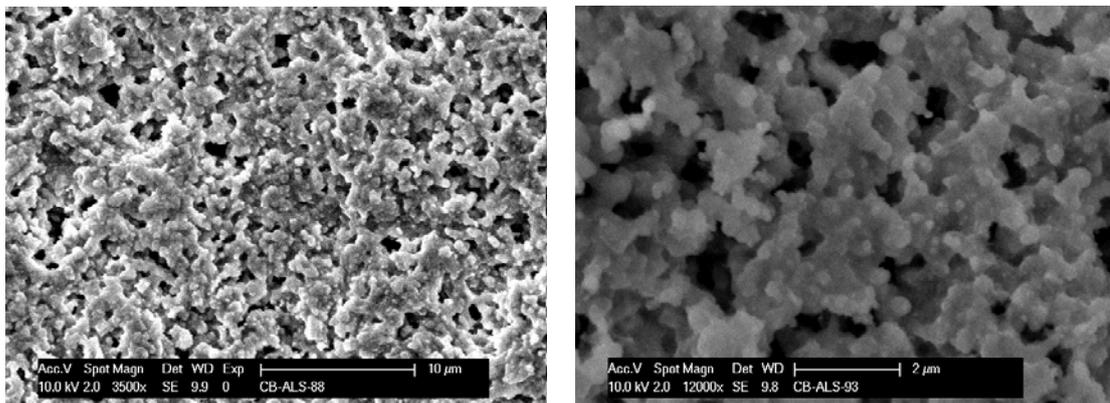


Abb. 4.13 / Abb. 4.14: verwachsene Strukturen

Gemäß dieser Einteilung lassen sich die Partikel über den elektronenoptischen Eindruck aus den aufgenommenen REM-Bildern differenzieren. In Tab. 10.2 im Anhang sind die Morphologiebeschreibung sowie die Partikeldurchmesser, die aus den REM-Aufnahmen bestimmt wurden, für die in diesem Abschnitt diskutierten Versuche zusammengefasst, zusätzlich ist der Aluminiumanteil der Partikel angegeben.

Ist in Tab. 10.2 kein Wert für den Partikeldurchmesser angegeben, war eine Größenbestimmung aufgrund der teilweise starken Verwachsungen oder schlechten Auflösung nicht möglich.

Die Morphologie der Teilchen kann im Wesentlichen auf das Verhältnis von Silicium zu Aluminium in den erhaltenen Produkten zurückgeführt werden. Die Abb. 4.15 und 4.16 zeigen beispielhaft Aufnahmen von Versuchen mit niedrigem Al-Gehalt (21,3 %) sowie hohem Al-Gehalt (71,2 %). Es zeigt sich die deutliche Tendenz, dass bei steigendem Aluminiumanteil der Grad der Aggregation beziehungsweise Verwachsung zunimmt.

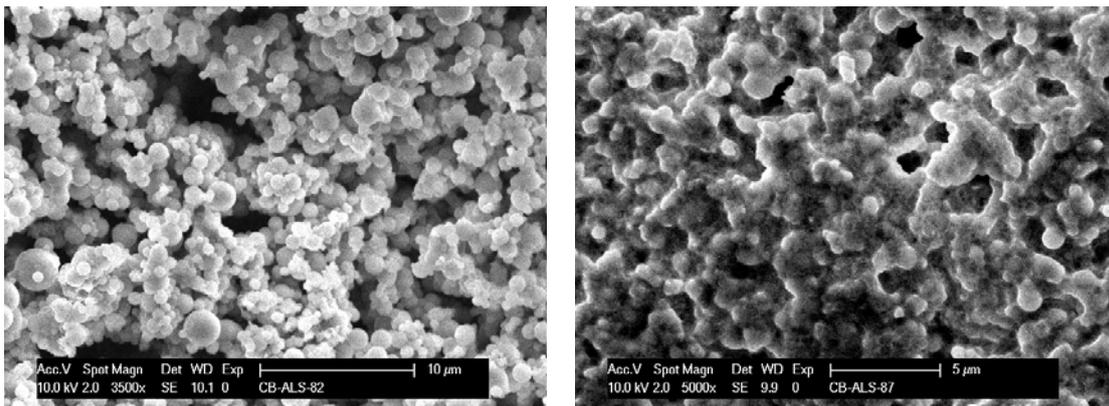


Abb. 4.15 / Abb. 4.16: REM-Aufnahmen von Partikeln mit niedrigem Al-Gehalt (links) und hohem Al-Gehalt (rechts)

Die Verwendung der verschiedenen Halogenide als Precursor liefert unterschiedliche Produkteigenschaften in Bezug auf die Größe und Größenverteilung der Partikel. Die Abb. 4.17 und 4.18 zeigen Aufnahmen von Versuchsprodukten, die eine ähnliche Zusammensetzung haben, aber aus den Chloriden (Abb. 4.17) beziehungsweise den Bromiden (Abb. 4.18) synthetisiert wurden. Werden die Chloride als Vorläuferverbindungen verwendet, zeigen die Teilchen bei ähnlichen Synthesebedingungen eine engere Größenverteilung und sind kleiner.

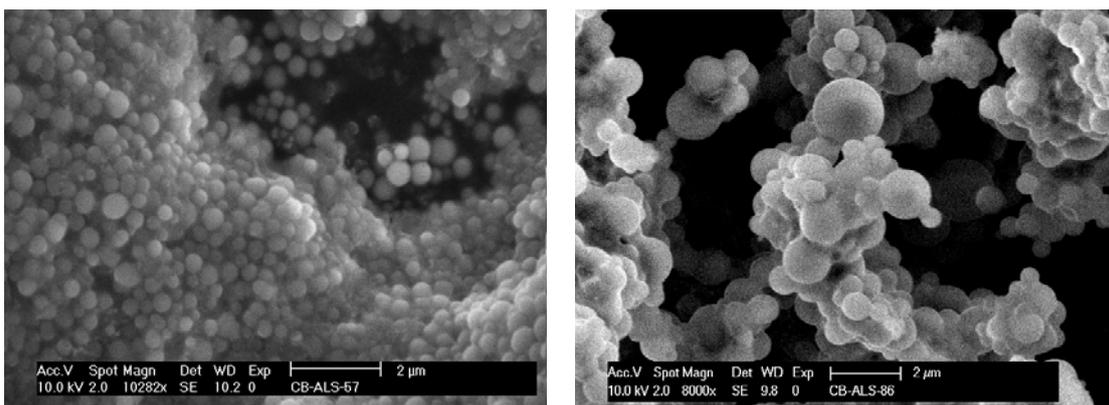


Abb. 4.17 / Abb. 4.18: REM-Aufnahmen, Vergleich der Halogenidprecursor

4.3.4 NMR-Spektroskopie

Die zentrale Methode für die Untersuchung der Diffusionseigenschaften ist das in Kapitel 2.4.3 beschriebene *motional narrowing*. Hierbei werden statische ^7Li -NMR-Spektren als Funktion der Temperatur aufgenommen und die temperaturabhängige Änderung der Halbwertsbreite des ^7Li -Resonanzsignals beobachtet. Die einsetzende Signalverschmälerung kennzeichnet den Beginn der Diffusion im Festkörper, die zugehörige Temperatur wird als T_{onset} bezeichnet. Die Mobilität der Lithiumionen in den dargestellten Produkten soll so betrachtet und mit den weiteren Analyseergebnissen in den vorangegangenen Abschnitten in Zusammenhang gebracht werden.

Abb. 4.19 zeigt die gemessenen Linienformen für die aus den Chloriden synthetisierten Proben. Die Proben bilden eine Reihe in Bezug auf das Aluminium- zu Siliciumverhältnis ($x(\text{Al}) + x(\text{Si}) = 100\%$).

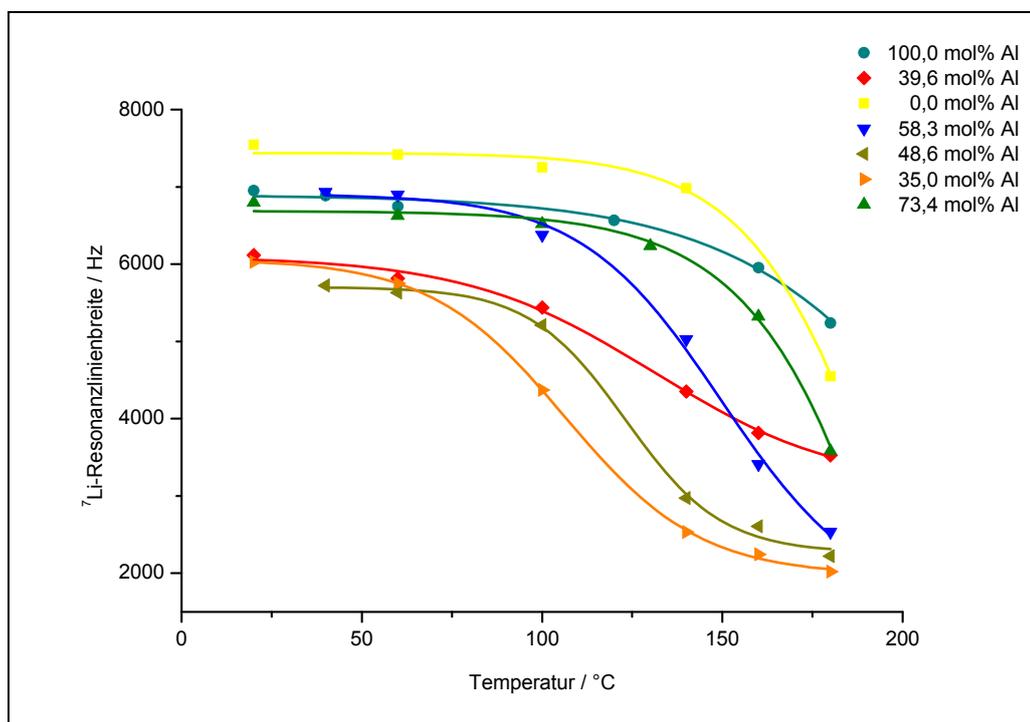


Abb. 4.19 Linienformen der aus den Chloriden synthetisierten Proben

Aus den gemessenen Kurven kann nun T_{onset} bestimmt werden, die Ergebnisse sind in Tab. 4.5 dargestellt. Aus T_{onset} kann nach WAUGH und FEDIN [47] die Aktivierungsenergie für die Lithiumdiffusion nach Gleichung 4.15 näherungsweise berechnet werden.

$$E_A = T_{\text{onset}} \cdot 1,617 \text{ eV} \cdot 10^{-3} \cdot \text{K}^{-1} \quad (4.15)$$

Tab. 4.5: Temperaturen T_{onset} und Aktivierungsenergie E_A

Versuch	x (Al), EDX / mol%	Temperatur $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	Aktivierungsenergie E_A / eV
CB-ALS-39	100,0	145	0,68
CB-ALS-41	39,6	78	0,58
CB-ALS-42	0,0	152	0,68
CB-ALS-47	73,4	155	0,69
CB-ALS-53	58,3	111	0,62
CB-ALS-56	48,6	96	0,59
CB-ALS-57	35,0	69	0,55

Wird T_{onset} gegen den Aluminiumgehalt aufgetragen, erhält man Abb. 4.20. Neben den Daten aus Tab. 4.5 sind zwei Datenpunkte (rot) aus [18] eingezeichnet. Es zeigt sich, dass die Mobilität der Lithiumionen von der Zusammensetzung und damit auch, wie im Abschnitt 4.3.2 dargestellt, vom Ordnungszustand der Partikel abhängt. Der Einbau von Aluminium in die CSN-Partikel begünstigt niedrige Temperaturen T_{onset} , solange die Teilchen amorph vorliegen. Steigt der Aluminiumanteil und die Partikel enthalten kristalline Anteile, erhöht sich auch T_{onset} . Dies entspricht der Erwartung, da amorphe Festkörper aufgrund ihres geringeren Ordnungszustandes eine größere Anzahl an Fehlstellen haben sollten.

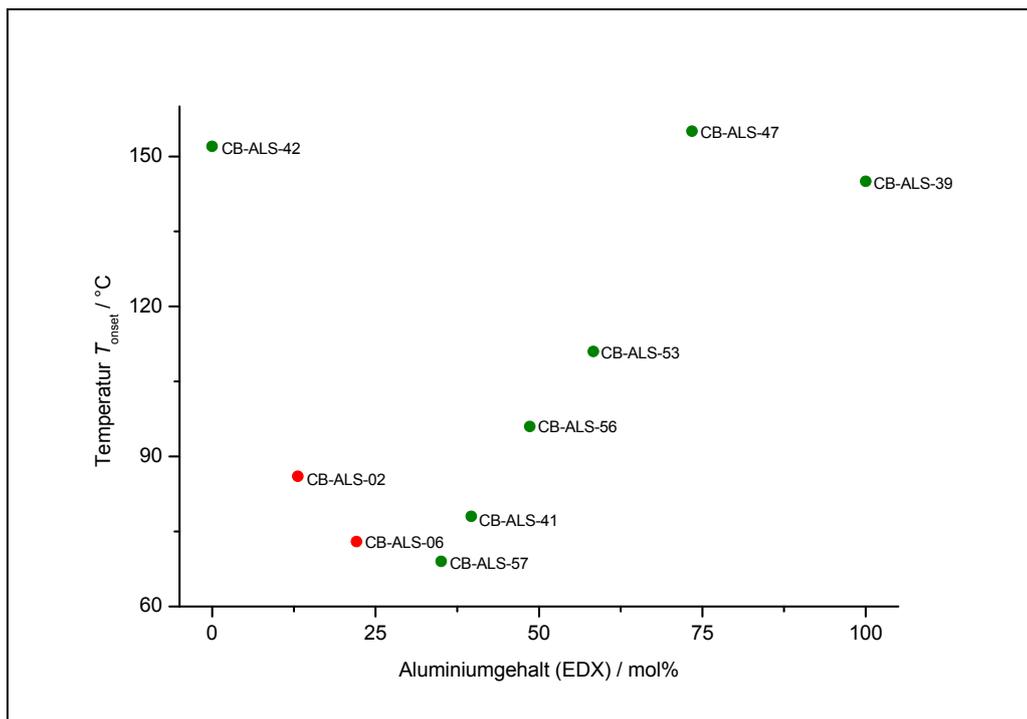


Abb. 4.20: Temperatur T_{onset} in Abhängigkeit des Aluminiumgehalts

Werden statt der Chloride die Bromide als Precursorsverbindungen verwendet, werden die in Abbildung 4.21 dargestellten Linienformen erhalten, aus denen ebenfalls T_{onset} ermittelt wird. Auch hier bilden die Proben eine Reihe in Bezug auf das Aluminium- zu Siliciumverhältnis ($x(\text{Al}) + x(\text{Si}) = 100\%$).

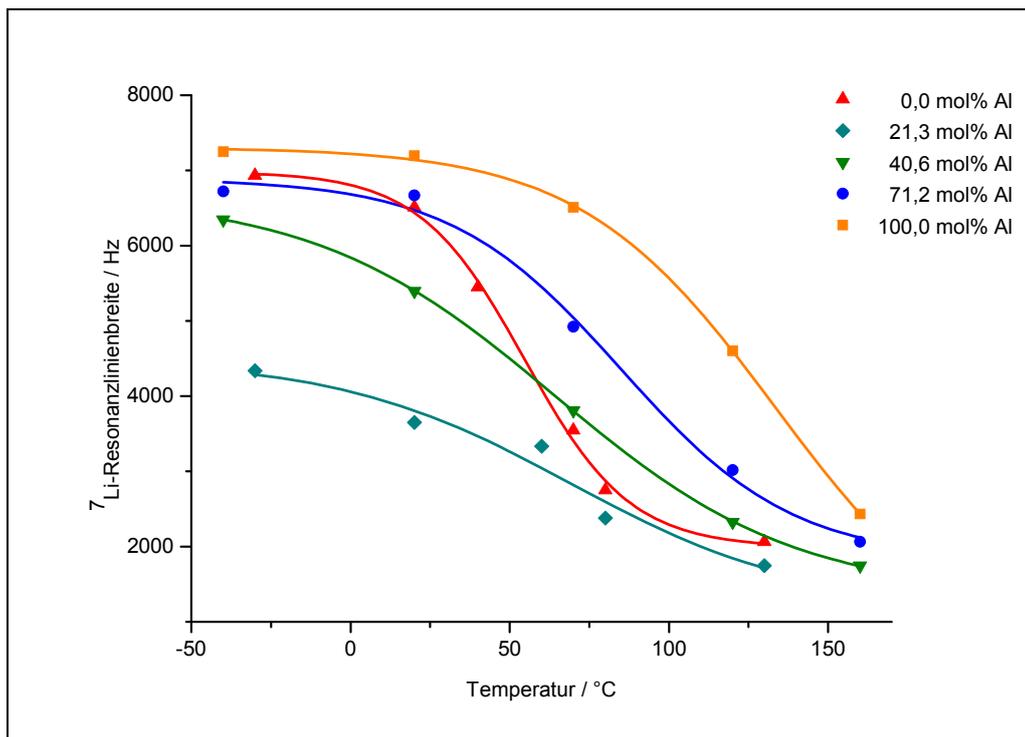


Abb. 4.21: Linienformen der aus den Bromiden synthetisierten Proben

Im Vergleich zu den aus den Chloriden synthetisierten Partikeln werden hier deutlich tiefere Temperaturen sowie niedrigere Aktivierungsenergien für den Beginn des Diffusionsprozesses erhalten, diese sind in Tab. 4.6 zusammengefasst.

Tab. 4.6: Temperaturen T_{onset} und Aktivierungsenergie

Versuch	x (Al), EDX / mol%	Temperatur $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	Aktivierungsenergie E_A / eV
CB-ALS-78	0,0	11	0,46
CB-ALS-82	21,3	15	0,46
CB-ALS-86	40,6	-10	0,43
CB-ALS-87	71,2	27	0,49
CB-ALS-88	100,0	70	0,55

Ein Vergleich mit den Proben, die durch Verwendung der Chloride als Precursor dargestellt wurden, wird in Abb. 4.22 vorgenommen.

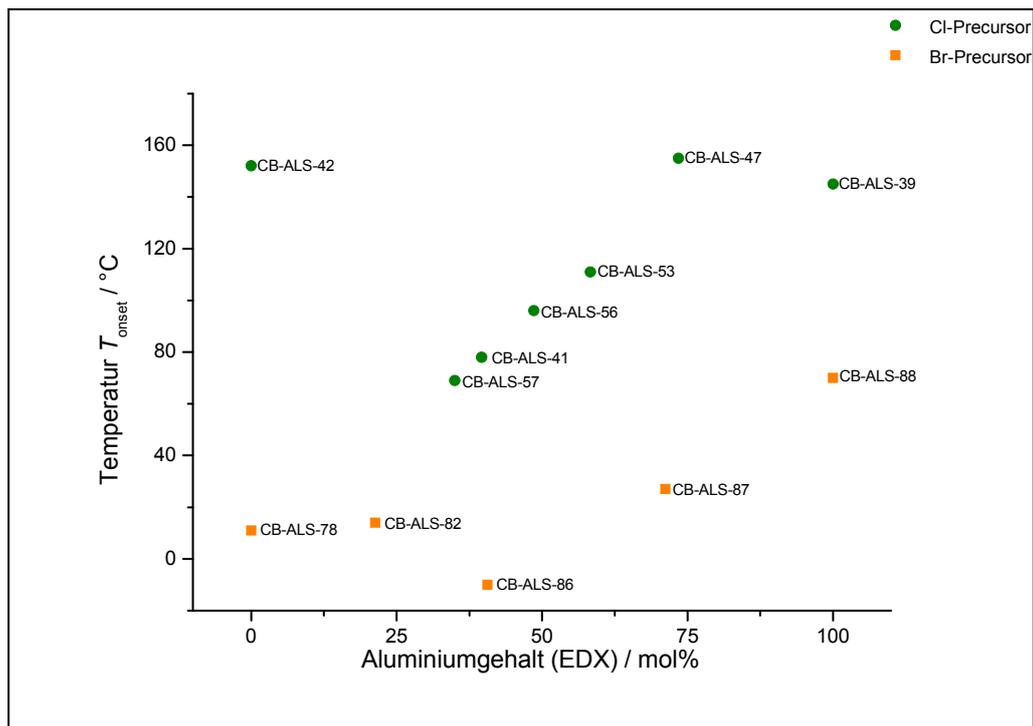


Abb. 4.23: Temperatur T_{onset} in Abhängigkeit des Aluminiumgehalts, Vergleich der Versuchsreihen

Analog den Partikeln, die aus den Chloriden dargestellt wurden, zeigen auch die Teilchen der Bromidreihe ein Minimum für T_{onset} bei Aluminiumgehalten von etwa 35 – 40 mol% bezogen auf das Verhältnis von Silicium zu Aluminium ($x(\text{Al}) + x(\text{Si}) = 100\%$). Der Ordnungszustand scheint auch hier eine entscheidende Rolle für die Größe der Aktivierungsenergie der Lithiumdiffusion zu spielen. Unerwartet ist in diesem Zusammenhang, dass die Lithiumionen in den Proben der gesamten Reihe schon bei deutlich tieferen Temperaturen, sogar unterhalb von 0 °C, mobil werden. Dieses Phänomen scheint seinen Ursprung in den unterschiedlichen Halogengehalten der Partikel zu haben. Ein Vergleich mit den Proben der Chloridreihe zeigt, dass bei ähnlichen Synthesebedingungen die Verwendung der Chloride im Gegensatz zu den Bromiden bei ähnlichem Lithiumgehalt deutlich mehr Halogenidionen in den Teilchen zur Folge hat. Die in die Teilchen gebundenen Lithiumionen sind allem Anschein nach lokal durch verschiedene Gegenionen koordiniert, was sich in deutlich geringeren Aktivierungsenergien für die Diffusion äußert.

Die Diffusionseigenschaften des Li^+ -Ions in den verschiedenen thermodynamisch stabilen Phasen der Lithiumalumosilikate $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ und $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ sowie in polykristallinem Lithiumorthosilikat Li_4SiO_4 wurden im Arbeitskreis HEITJANS ausführlich durch NMR- und Leitfähigkeitsmessungen untersucht [48, 49].

Die NMR-Ergebnisse der synthetisierten Proben abseits der thermodynamisch stabilen Phasen sollen mit *motional-narrowing*-Analysen von glasartigem und kristallinem Spodumen sowie den Experimenten an Lithiumorthosilikat verglichen werden. Abb. 4.23 zeigt die Linienformanalyse des Li_4SiO_4 , Abb. 4.24 die Linienformen des kristallinen und glasartigen $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.

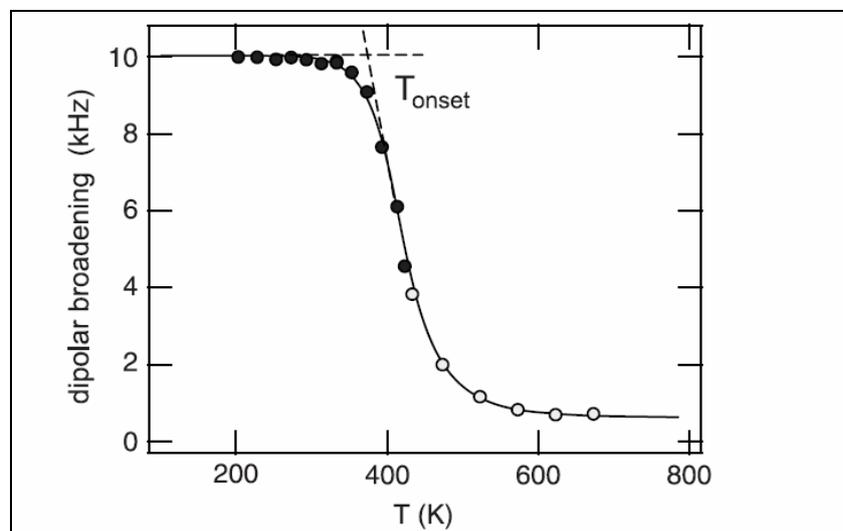


Abb. 4.23: Linienformanalyse von kristallinem Li_4SiO_4 [33]

Die Linienformanalyse des kristallinen Lithiumorthosilikat ergibt für den Diffusionsbeginn eine Temperatur T_{onset} von etwa 100 °C.

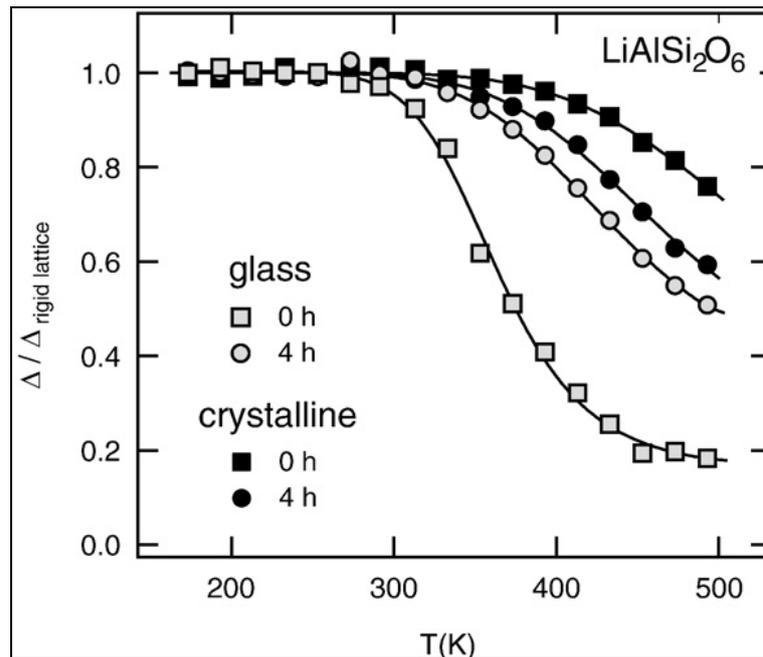


Abb. 4.24: Linienformen von kristallinem und glasartigem Spodumen [50]

Glasartiges Spodumen zeigt eine onset-Temperatur von etwa 50 °C. Die Lithiumionen des kristallinen $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ werden erst oberhalb von 130 °C mobil. Vergleichend mit den in dieser Arbeit synthetisierten Proben lässt sich sagen, dass die genannten Temperaturen T_{onset} im Bereich der Versuche der Chloridreihe, also zwischen 50 und 150 °C liegen.

Die Diffusionseigenschaften der synthetisierten Materialien werden durch die Linienformanalyse nur in groben Zügen beschrieben. Um die Mobilität der Lithiumionen genauer zu untersuchen, wurde begonnen ausgewählte Proben mit weiteren NMR-Methoden sowie Leitfähigkeitsmessungen zu untersuchen [51].

Es wurde die Probe der Chloridreihe ausgewählt, die nach der Linienformanalyse der Solid-Echo-Spektren die geringste Temperatur für den Einsatz einer signifikanten Bewegungsver schmäl erung der Chloridreihe aufweist.

Eine genauere Betrachtung der Lithiumdiffusion soll durch Aufnahme von ^7Li NMR Spin-Gitter Relaxationsmessungen (SGR) sowohl im Labor- (T_1^{-1}) als auch im rotierenden Koordinatensystem ($T_{1\rho}^{-1}$) erfolgen. Die Grundlagen der Analysemethoden und verwendeten Pulsfolgen können der Literatur entnommen werden [52].

Des Weiteren sollen *Spin-Alignment-Echo* (SAE)-NMR-Spektren mit Hilfe der Jeener-Broekaert Pulssequenz [53] aufgenommen werden.

Alle Messungen werden bei einer Resonanzfrequenz von 77,7 MHz durchgeführt. Die verwendete Locking-Frequenz für die SGR-Messungen im rotierenden Koordinatensystem ist 11 kHz. Abb. 4.25 zeigt die Relaxationsraten T_1^{-1} und $T_{1\rho}^{-1}$ sowie die Spin-Alignment-Zerfallsrate τ_{SAE}^{-1} als Funktion der inversen Temperatur.

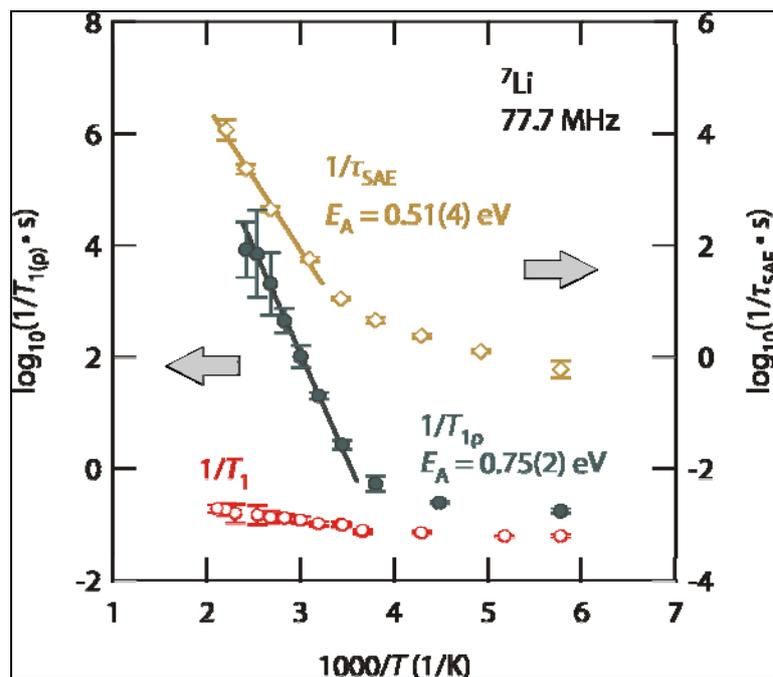


Abb. 4.25: Arrhenius-Darstellung der verschiedenen NMR-Relaxations- und Zerfallsraten

Die Abb. 4.25 zeigt, dass unterhalb von 500 K die T_1^{-1} -Relaxationsrate nur von nicht diffusiven Hintergrundeffekten dominiert wird. Dies steht im Gegensatz zu den $T_{1\rho}^{-1}$ - und SAE-Messungen. Schon oberhalb von 300 K zeigen sowohl die ${}^7\text{Li}$ NMR Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Bezugssystem als auch die ${}^7\text{Li}$ NMR- SAE-Experimente Signale, die von der Lithiumdiffusion induziert sind. Die aufgetragenen SAE-Raten τ_{SAE}^{-1} werden aus den in Abb. 4.26 gezeigten Spin-Alignment-Zerfallskurven $S_2(t_m, t_p, t)$ erhalten.

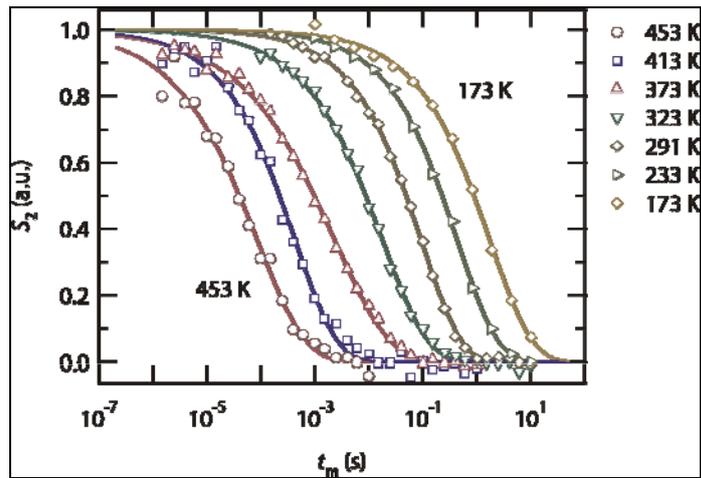


Abb. 4.26: ^7Li SAE Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen $S_2(t_m, t_p, t)$ als Funktion der Mischzeit t_m bei Temperaturen zwischen 173 K und 453 K.

Die aufgetragenen Relaxationsraten $T_{1\rho}^{-1}$ ergeben sich aus den Magnetisierungsverläufen der SGR-Messungen im rotierenden Koordinatensystem, die in Abb.4.27 gezeigt sind.

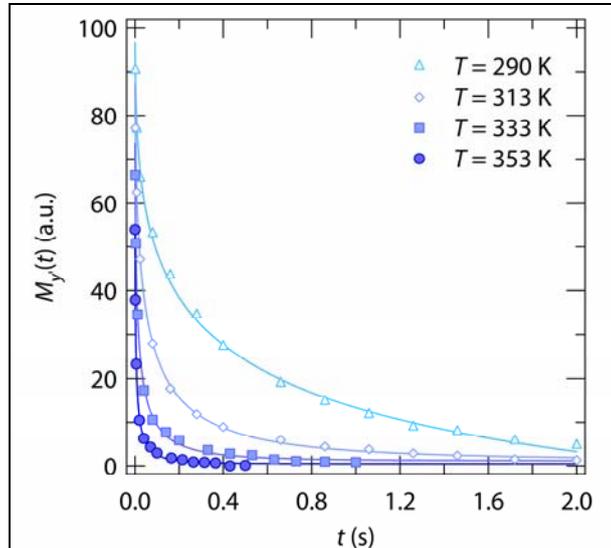


Abb. 4.27: Magnetisierungsverläufe der T_1 -Messungen

Die Auswertung der Tieftemperaturflanke des diffusionsinduzierten Ratenpeaks aus den $T_{1\rho}^{-1}$ -Messungen in Abb. 4.25 ergibt einen Wert von 0,75 eV für die Aktivierungsenergie E_A .

Dieser deckt sich mit dem bei der durchgeführten dc-Leitfähigkeitsmessung erhaltenen Wert von 0,81 eV. Erfahrungsgemäß ergeben die Abschätzungen von E_A aus Linienformen (Tab. 4.5 und 4.6) geringere Werte als die der Relaxationsratenanalyse. Die Bestimmung von E_A aus den SAE-Messungen liefert einen Wert von 0,51 eV. Warum für die Spin-Alignment-Messungen eine kleinere Aktivierungsenergie erhalten wird, konnte nicht endgültig geklärt werden. Die verschiedenen erhaltenen Aktivierungsenergien könnten jedoch auf eine sehr heterogene Lithiumdiffusion in der untersuchten Probe hindeuten.

Versuche in einer vorangegangenen Arbeit [17] haben gezeigt, dass amorphe Teilchen mit geringem Ordnungszustand nicht notwendigerweise eine höhere Mobilität der Lithiumionen zur Folge haben. Aus diesem Grund wurden die bei der Gasphasensynthese erhaltenen amorphen Partikel mit etwa gleichgroßen Anteilen an Aluminium und Silicium sowie leichten Mullitanteilen in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Quarzglasampulle vier Tage bei 1000 °C getempert um kristalline Anteile im Produkt zu erhalten. Des Weiteren ist von Interesse, welche kristallinen Phasen bei einer solchen Umwandlung erhalten werden.

Abb. 4.28 zeigt das Pulverdiffraktogramm, das nach dem Kristallisationsprozess aufgenommen wurde.

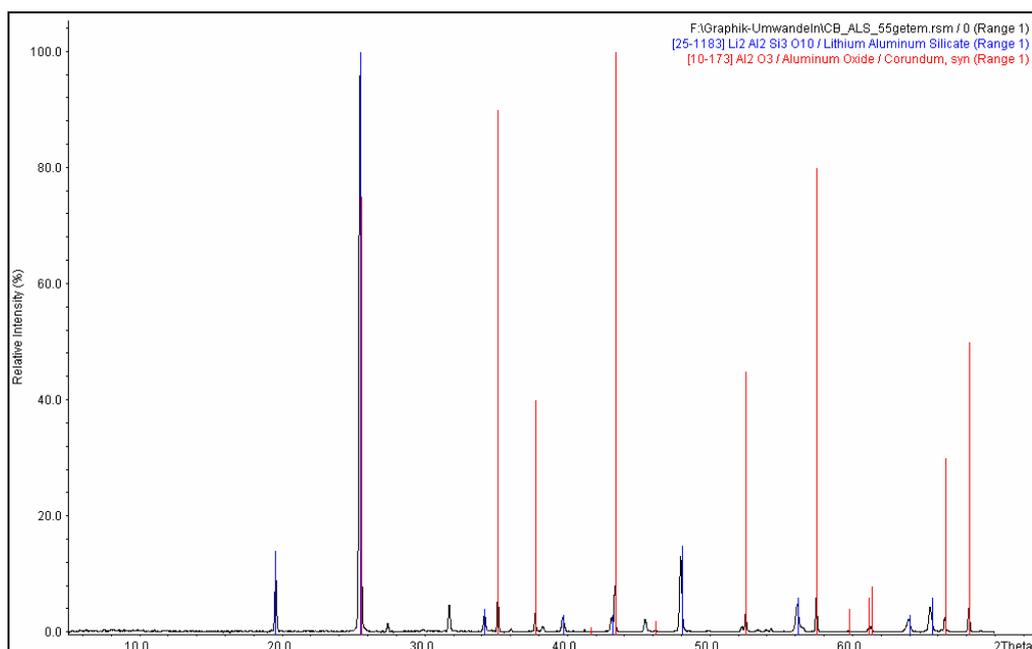


Abb. 4.28: Pulverdiffraktogramm getemperte Probe

Die Probe ist vollständig kristallisiert, amorphe Anteile sind nicht mehr detektierbar. Das Diffraktogramm zeigt zwei Phasen, neben dem Lithiumalumosilikat ($\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$), welches als Hauptbestandteil auftritt, sind ebenfalls Anteile an Korund (Al_2O_3) enthalten.

Das bei Gasphasensynthese erhaltene Rohprodukt sowie die getemperte Probe wurden mittels NMR-Spektroskopie untersucht, Abb. 4.29 zeigt die aufgenommenen Linienformen.

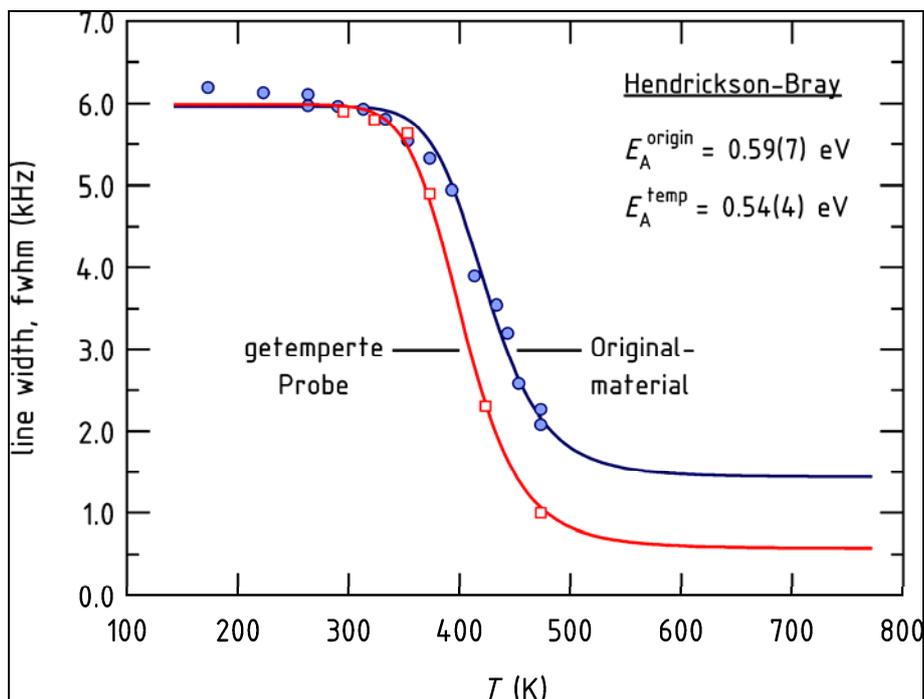


Abb. 4.29: Linienformen Originalmaterial und getemperte Probe

Die Temperatur T_{onset} und damit die Aktivierungsenergie unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Der stark veränderte Ordnungszustand scheint in diesem Zusammenhang keinen großen Einfluss auf den Diffusionsprozess zu haben.

5 Partikelsynthese im System Li/Ti/Si/O

Auch in diesem Stoffsystem sollen ungeordnete Verbindungen durch Umsetzung geeigneter Vorläuferverbindungen aus der Gasphase abgeschieden werden. Der Unterschied zu den bereits diskutierten Partikeln besteht in der Substitution von Aluminium durch Titan. Im Gegensatz zu Silicium und Aluminium bevorzugt Titan in Oxoverbindungen die Koordinationszahl 6. Interessant ist in diesem Zusammenhang, ob sich durch diese Substitution die Transporteigenschaften des Materials in Bezug auf die Lithiumdiffusion verändern lassen. Die verschiedenen Modifikationen der Titanoxide finden als Weißpigmente Anwendung. Werden die binären Titanoxide mit Lithium dotiert, sind sie neben den Lithiumtitanaten, insbesondere Spinelle vom Typ $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, als Kathodenmaterialien in Lithiumionenakkumulatoren von großem Forschungsinteresse. Die genannten Verbindungen sind gut untersucht und in zahlreichen Publikationen beschrieben [54-57]. Zudem wird Lithiumtitanat (Li_2TiO_3) wie das Lithiumorthosilikat als Brutmaterial für Tritium für Fusionsreaktionen getestet und verwendet [58]. Das quarternäre Oxid $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ findet Anwendung als Feststoffelektrolyt in CO_2 -Sensoren [59].

5.1 Das Stoffsystem Li/Ti/Si/O

In Analogie zum im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Stoffsystem sollen hier die thermodynamischen Aspekte der gegebenenfalls in der Gasphase ablaufenden Reaktionen zur Bildung der verschiedenen theoretisch möglichen Produkte beschrieben werden.

Das Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

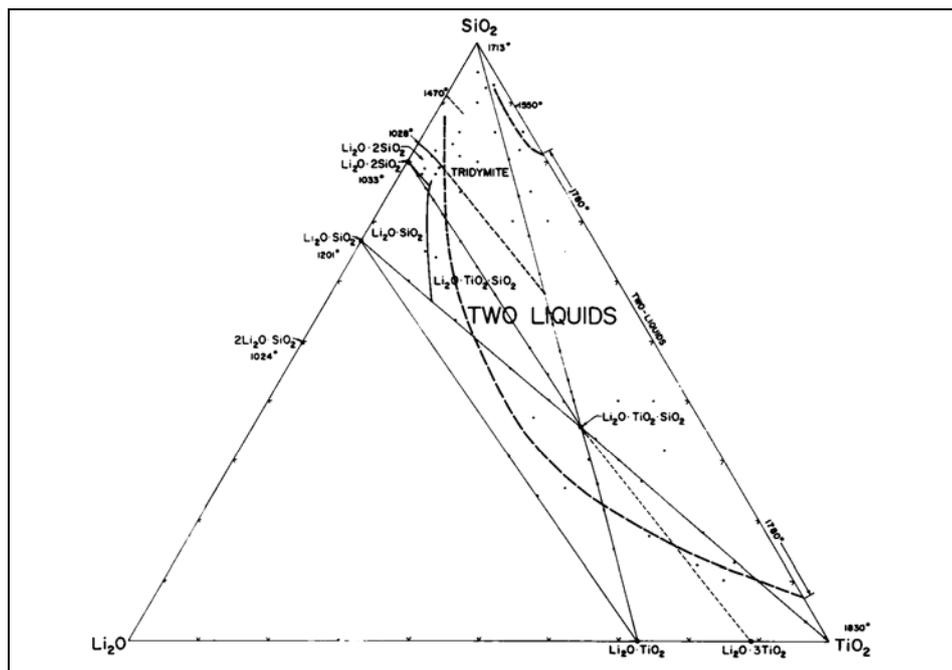
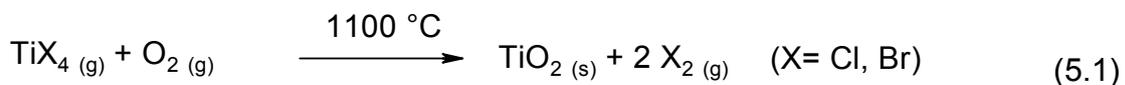


Abb. 5.1: Phasendiagramm des Systems Li₂O–TiO₂–SiO₂ [60]

Die Bildung der binären Oxide Li₂O und SiO₂ bei der Gasphasenreaktion wurde unter Betrachtung der thermodynamischen Aspekte in Kapitel 4 diskutiert. Titanoxid kann in gleicher Weise bei der Synthese gebildet werden (Gl. 5.1). TiO₂ kommt in drei Modifikationen vor: Rutil, Anatas und Brookit. Die Standardbildungsenthalpien und -entropien der drei Modifikationen unterscheiden sich nur geringfügig. Die thermodynamische Rechnung wurde mit Hilfe der Gleichungen 4.4 und 4.5 beispielhaft für die Anatas-Modifikation durchgeführt.



Die ermittelten Gleichgewichtskonstanten und Reaktionsenthalpien sind in Tab. 5.1 aufgelistet.

Das Phasendiagramm in Abb. 5.1 zeigt auf den Achsen die ternären Oxide des Stoffsystems. Das System $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ wurde bereits im Abschnitt 4.1 diskutiert. Das System $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ zeigt keine Mischoxid- beziehungsweise Verbindungsbildung im festen Zustand (Abb. 5.2).

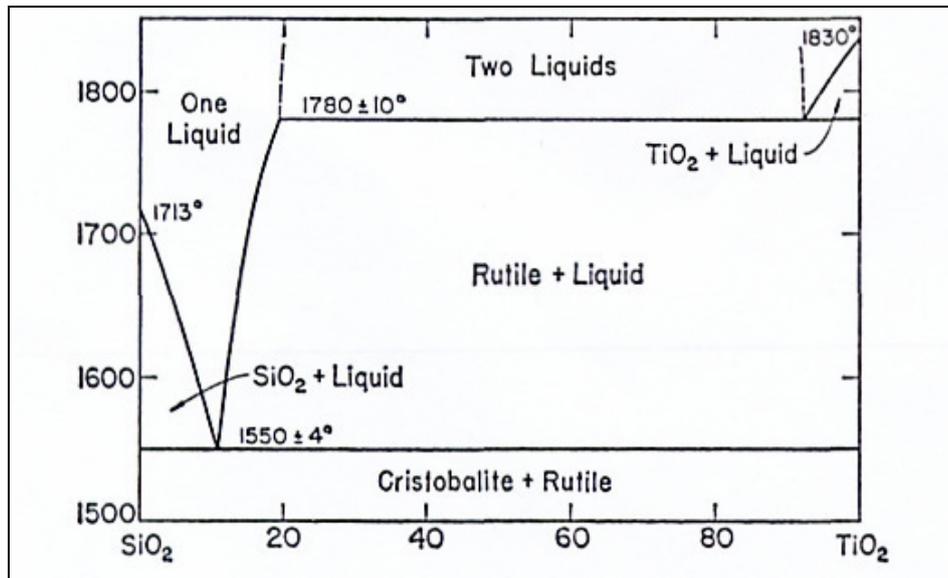
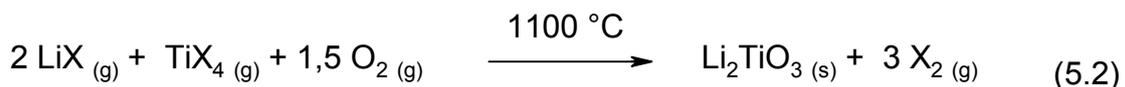


Abb. 5.2: Phasendiagramm System $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ [61]

Das ternäre System $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ hat zwei thermodynamisch stabile Phasen Li_2TiO_3 und LiTi_3O_7 , bekannt ist außerdem der Spinell $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Die Bildung dieser Oxide ist bei den vorherrschenden Bedingungen bei der Gasphasenreaktion theoretisch möglich. Die thermodynamische Rechnung wird für Li_2TiO_3 durchgeführt. Die benötigten thermodynamischen Daten wurden aus [40] entnommen. Die formale Bildungsreaktion wird durch Gleichung 5.2 beschrieben ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).



Die bestimmten freien Reaktionsenthalpien sowie die Gleichgewichtskonstanten für den Einsatz der verschiedenen Halogenide als Precursor sind in Tab. 5.1 zu finden.

Als einzige stabile quarternäre Phase ist im Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ eingezeichnet. Für eine Rechnung waren keine Daten vorhanden, die thermodynamische Betrachtung muss für dieses Oxid entfallen.

Tab. 5.1: Ergebnisse thermodynamische Rechnungen System $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$

Produkt	freie Bildungsenthalpie $\Delta_R G /$ kJ/mol	Gleichgewichtskonstante K
TiO_2 (Cl)	-87,7	$2,19 \cdot 10^3$
TiO_2 (Br)	-246,5	$2,40 \cdot 10^9$
Li_2TiO_3 (Cl)	-67,9	$0,38 \cdot 10^3$
Li_2TiO_3 (Br)	-270,3	$3,86 \cdot 10^{11}$

Die Bildung von Titanoxid und Lithiumtitanat ist bei den gegebenen Synthesetemperaturen für die verschiedenen Halogenide als Precursor thermodynamisch möglich. Wie bei den betrachteten Reaktionen in Kapitel 4 ist das Gleichgewicht für die Bromide als Vorläuferverbindungen stärker auf die Produktseite verschoben.

5.2 Durchgeführte Synthesen im System Li/Ti/Si/O

Die in diesem Stoffsystem durchgeführten Versuche sind in Tab. 5.2 dargestellt, diese zeigt auch die wichtigsten Syntheseparameter.

Tab. 5.2: Versuchsübersicht und Syntheseparameter im Stoffsystem Li/Ti/Si/O (X = Cl, Br)

Versuch	$x(\text{TiX}_4) /$ %	$x(\text{SiX}_4) /$ %	$x(\text{LiX}) /$ %	$\dot{V}(\text{O}_2) /$ L/h	$\dot{V}_{\text{gesamt}} /$ L/h	T / °C
CB-TLS-01	50,2	0,0	49,8	10,0	15,0	1050
CB-TLS-02	45,2	3,3	51,5	10,0	15,5	1050
CB-TLS-03	36,4	8,6	55,0	10,0	16,0	1050
CB-TLS-04	30,2	13,3	56,5	10,0	17,0	1050
CB-TLS-05	20,1	20,0	59,9	10,0	18,0	1050
CB-TLS-06	15,1	23,3	61,6	10,0	18,5	1050
CB-TLS-07	45,2	3,3	51,5	10,0	15,5	1050
CB-TLS-08	27,3	2,6	70,1	10,0	17,1	1050
CB-TLS-09	18,7	6,2	75,1	10,0	17,0	1050
CB-TLS-10	13,4	8,9	77,7	10,0	17,5	1050
CB-TLS-11	10,6	10,5	78,9	10,0	18,0	1050
CB-TLS-12	6,6	12,0	81,4	10,0	17,7	1050
CB-TLS-13	13,4	8,9	77,7	10,0	17,5	1050
CB-TLS-14	5,2	26,4	68,4	10,0	14,0	1100
CB-TLS-15	10,9	18,2	70,9	10,0	14,0	1100
CB-TLS-16	17,0	9,5	73,5	10,0	14,0	1100
CB-TLS-17	21,0	7,0	72,0	10,0	14,8	1100

Die für die Stoffmengenanteile x angegebenen Werte beziehen sich auch hier auf den Stoffmengenstrom, welcher sich aus den eingestellten Volumenströmen und dem jeweiligem Dampfdruck ergibt (Gleichungen 5.3 – 5.5).

Die zur Berechnung verwendeten Dampfdrücke für Lithium-, Titan- und Siliciumprecursor werden wie im letzten Kapitel der Literatur [40, 41, 45] entnommen.

$$x(\text{LiX}) = \frac{\dot{n}(\text{LiX})}{\dot{n}(\text{LiX}) + \dot{n}(\text{TiX}_4) + \dot{n}(\text{SiX}_4)} \quad (5.3)$$

$$x(\text{TiX}_4) = \frac{\dot{n}(\text{TiX}_4)}{\dot{n}(\text{LiX}) + \dot{n}(\text{TiX}_4) + \dot{n}(\text{SiX}_4)} \quad (5.4)$$

$$x(\text{SiX}_4) = \frac{\dot{n}(\text{SiX}_4)}{\dot{n}(\text{LiX}) + \dot{n}(\text{TiX}_4) + \dot{n}(\text{SiX}_4)} \quad (5.5)$$

Die Durchführung der Versuche erfolgt wie in Kapitel 3 beschrieben. Für die Versuche CB-TLS-01 bis -13 werden die Chloride als Precursorverbindungen eingesetzt, in diesem Fall wird Apparatur III verwendet. Für die übrigen Synthesen dienen die Bromide als Vorläuferverbindungen. Da TiBr_4 im Gegensatz zu TiCl_4 bei Normalbedingungen als Feststoff vorliegt, werden diese Versuche in Apparatur I durchgeführt.

5.3 Ergebnisse

Analog dem letzten Kapitel werden die synthetisierten Partikel in Bezug auf Zusammensetzung, Morphologie und strukturelle Eigenschaften charakterisiert. Die Diffusivität der Lithiumionen wurde an ausgewählten Proben durch die Aufnahme statischer ^7Li -NMR-Spektren untersucht.

5.3.1 Zusammensetzung der Produkte

Die Stoffmengenanteile an Titan, Silicium, Sauerstoff und Chlor beziehungsweise Brom werden mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) bestimmt. In Tab. 5.3 sind die erhaltenen Ergebnisse aufgelistet. Für die Versuche CB-TLS-01 bis -13 werden die Chloride als Vorläuferverbindungen eingesetzt, bei den übrigen Synthesen dienen die Bromide als Precursor.

Tab. 5.3: EDX-Analysenergebnisse

Versuch	x (Ti) / mol%	x (Si) / mol%	x (O) / mol%	x (Cl / Br) / mol%
CB-TLS-01	36,4	0,0	56,1	7,5
CB-TLS-02	25,6	4,2	52,1	18,1
CB-TLS-03	17,7	16,6	53,3	12,4
CB-TLS-04	16,5	20,2	56,6	6,7
CB-TLS-05	2,9	25,9	69,0	2,2
CB-TLS-06	1,1	24,4	67,4	7,1
CB-TLS-08	27,7	5,7	50,0	16,6
CB-TLS-09	21,3	10,6	44,6	23,5
CB-TLS-10	12,0	14,6	48,8	24,6
CB-TLS-11	5,7	16,3	35,7	42,3
CB-TLS-12	4,5	22,8	39,5	33,2
CB-TLS-13	14,8	14,0	41,3	29,9

Tab.5.3: EDX-Analysenergebnisse

Versuch	x (Ti) / mol%	x (Si) / mol%	x (O) / mol%	x (Cl / Br) / mol%
CB-TLS-14	3,7	32,3	60,1	3,9
CB-TLS-15	11,7	18,6	60,5	9,2
CB-TLS-16	15,3	16,2	62,1	6,4
CB-TLS-17	18,4	12,2	59,7	9,9

Die Voreinstellung der Partikelzusammensetzung erfolgt über die Anteile der Vorläuferverbindungen in der Gasphase. Diese lassen sich durch Dampfdruck der Precursorverbindung sowie den Volumenstrom an Trägergas variieren. In Abb. 5.3 sind die errechneten Gasphasenanteile von TiX_4 gegen die in den Produkten bestimmten Titananteile aufgetragen. Es wird lediglich das Verhältnis von Silicium und Titan betrachtet, es gilt:

$$x(Ti) + x(Si) = 1 = 100 \text{ mol\%} \quad (5.6)$$

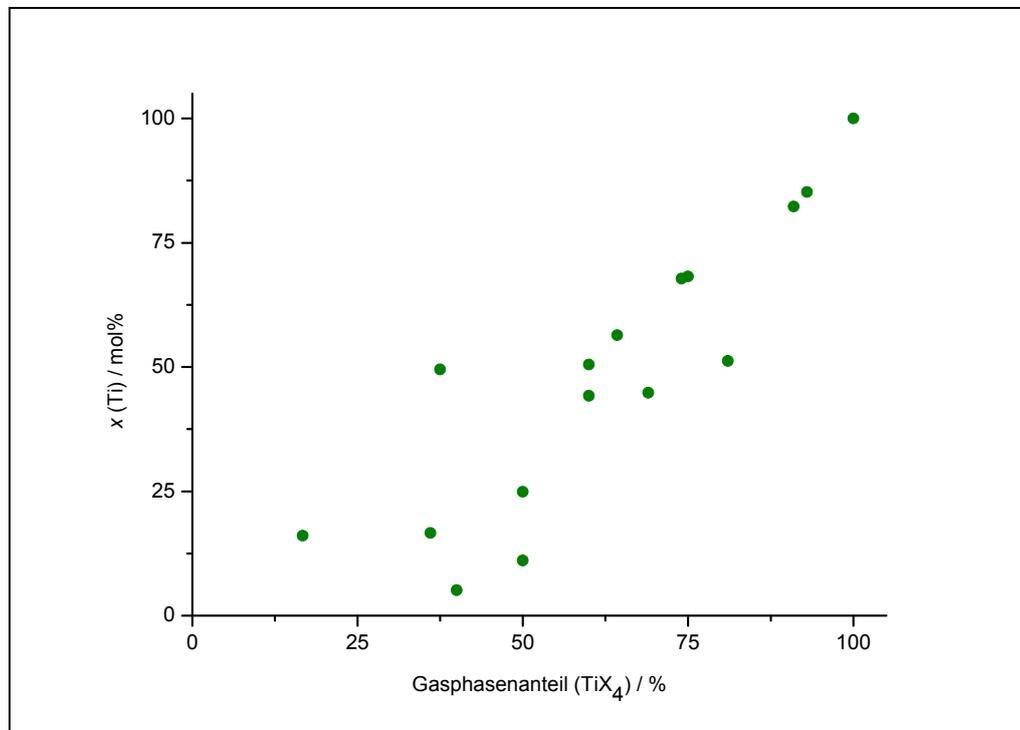


Abb. 5.3: Titangehalt der Partikel in Abhängigkeit des Gasphasenanteils an TiX_4

Die Abbildung zeigt, dass der Titangehalt der Produkte in fast allen Fällen geringer ist als der in der Gasphase vorhandene Anteil an Precursor. Dies lässt sich auf die unterschiedliche Sättigung des Trägergasstroms mit Silicium- und Titanhalogenid zurückführen. Abb. 5.3 zeigt trotz der geringeren Sättigung des Trägergasstroms mit den Titanprecursoren eine relativ geringe Streuung, was eine gute Voreinstellung des Titangehalts ermöglicht.

Der Lithiumgehalt von ausgesuchten Proben wird durch ICP-AES-Analyse nach vorherigem Fluss- und Perchlorsäureaufschluss bestimmt. Tab. 5.4 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Es werden lediglich die Produkte untersucht, die durch NMR-Spektroskopie analysiert werden.

Auch hier werden nur die Stoffmengenanteile der enthaltenen Kationen betrachtet, es gilt:

$$x(\text{Li}) + x(\text{Ti}) + x(\text{Si}) = 1 = 100 \text{ mol\%} \quad (5.7)$$

Tab. 5.4: Analysenergebnisse der Bestimmung der Kationenanteile (ICP-AES)

Versuch	x (Li) / mol%	x (Ti) / mol%	x (Si) / mol%
CB-ALS-42	58,8	0,0	41,2
CB-TLS-08	48,1	35,3	16,6
CB-TLS-09	46,6	19,3	34,1
CB-TLS-12	50,4	3,0	46,6
CB-TLS-13	45,7	21,8	32,5
CB-ALT-07	86,1	13,9	0,0
CB-ALS-78	41,5	0,0	58,5
CB-TLS-14	31,5	7,1	61,4
CB-TLS-15	44,6	26,5	28,9
CB-TLS-17	36,2	41,5	22,3
CB-ALT-15	53,2	46,8	0,0

Die in Tabelle 5.4 gezeigten Werte können graphisch in einem Phasendiagramm dargestellt werden (Abb. 5.4).

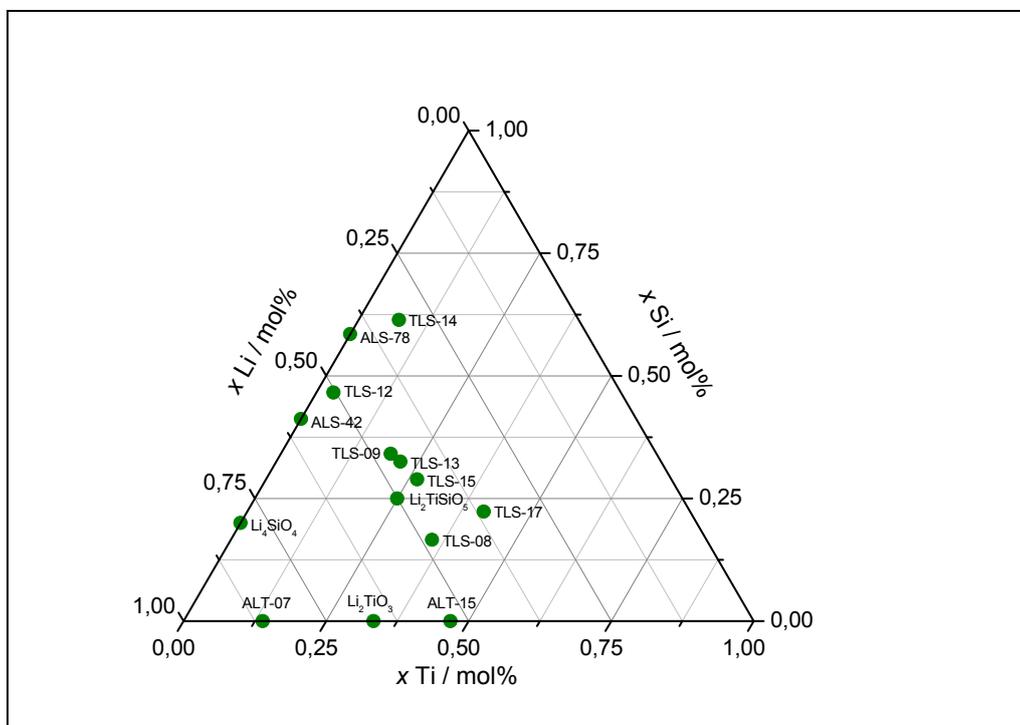


Abb. 5.4: Phasendiagramm des betrachteten Stoffsystems

Auch die in diesem Stoffsystem synthetisierten Partikel unterscheiden sich in ihren Zusammensetzungen von den bekannten thermodynamisch stabilen Phasen. Versuche zur Variation des Lithiumgehalts (Apparatur II) wurden in diesem Stoffsystem nicht durchgeführt. Unter Verwendung von Apparatur III gelingt allerdings die Einstellung relativ konstanter Lithiumgehalte. Die Verwendung der verschiedenen Halogenide als Precursorsubstanzen beeinflusst den Lithiumgehalt der Produkte, trotz eines deutlich höheren Dampfdrucks des LiBr im Vergleich zum LiCl, in einem geringeren Ausmaß als erwartet.

Werden die in Tab. 5.3 für den Halogengehalt aufgeführten Werte gegen den jeweiligen Lithiumanteil (Tab. 5.4) aufgetragen, ergibt sich Abb. 5.5.

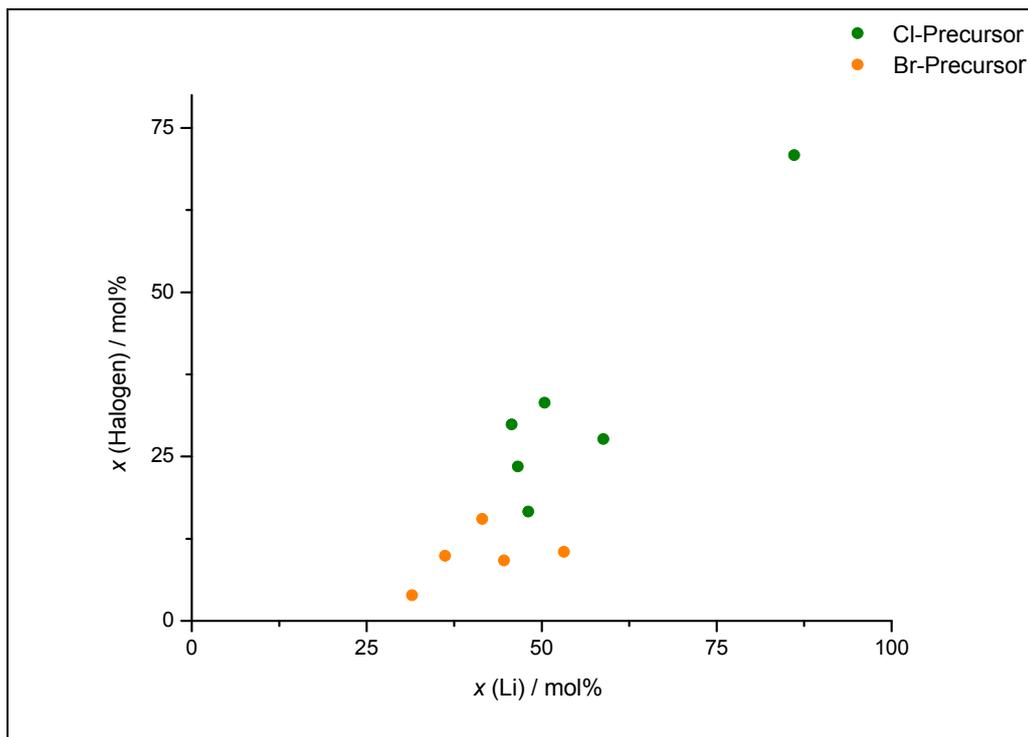


Abb. 5.5: Halogengehalt in Abhängigkeit des Lithiumanteils der Partikel

Die aus den Chloriden synthetisierten Produkte zeigen bei hohen Lithiumgehalten tendenziell ebenfalls höhere Anteile an Chlor. Werden die Partikel aus den Bromiden synthetisiert, zeigt sich dieses Verhalten nicht. Der Halogengehalt ist vergleichsweise gering. Das Lithium scheint dann den Sauerstoff als Gegenion zu bevorzugen.

5.3.2 Strukturelle Eigenschaften

Die Ergebnisse des letzten Kapitels zugrunde legend kann für dieses Stoffsystem von ähnlichen Verhältnissen ausgegangen werden. Der Erwartung entsprechend zeigt sich bei der Auswertung der gemessenen Pulverdiffraktogramme, dass das röntgenographische Erscheinungsbild und damit der Ordnungszustand der Partikel im Wesentlichen von der Zusammensetzung bestimmt wird. Siliciumreiche Teilchen sind amorph, titanhaltige Partikel zeigen mit zunehmendem Anteil an Titan kristalline Anteile. Abb. 5.6 zeigt exemplarisch Pulverdiffraktogramme von Proben verschiedener Titangehalte, die aus den Bromiden synthetisiert wurden.

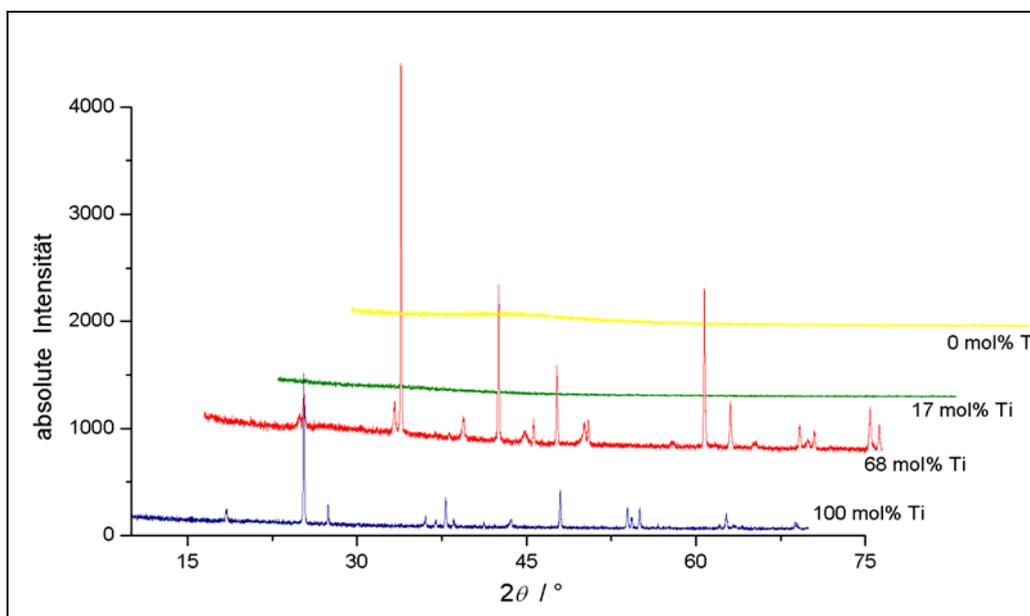


Abb. 5.6: Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte der Bromidreihe

Der generelle Trend, dass die röntgenographischen Eigenschaften vom Verhältnis Titan zu Silicium bestimmt werden, zeigt sich bei den verschiedenen Versuchsreihen unabhängig von der Wahl der Vorläuferverbindung.

Die Pulverdiffraktogramme der Synthesen mit den Chloriden als Precursor zeigen bei ausreichendem Titangehalt kristalline Anteile, die dem Titanoxid Anatas zugeordnet werden können.

Bei hohen Titananteilen sind die Produkte zweiphasig, als Nebenprodukt wird die Rutil-Phase gebildet, hierfür ist beispielhaft das Pulverdiffraktogramm des Versuchs CB-TLS-13 in Abb. 5.7 gezeigt. Proben ohne kristalline Anteile lassen sich bei Titangehalten unter 10 mol% erhalten. Die Phasenzuordnung der Versuche CB-TLS-01 bis -13 (Chloridreihe) ist in Tab. 10.3 im Anhang zu finden.

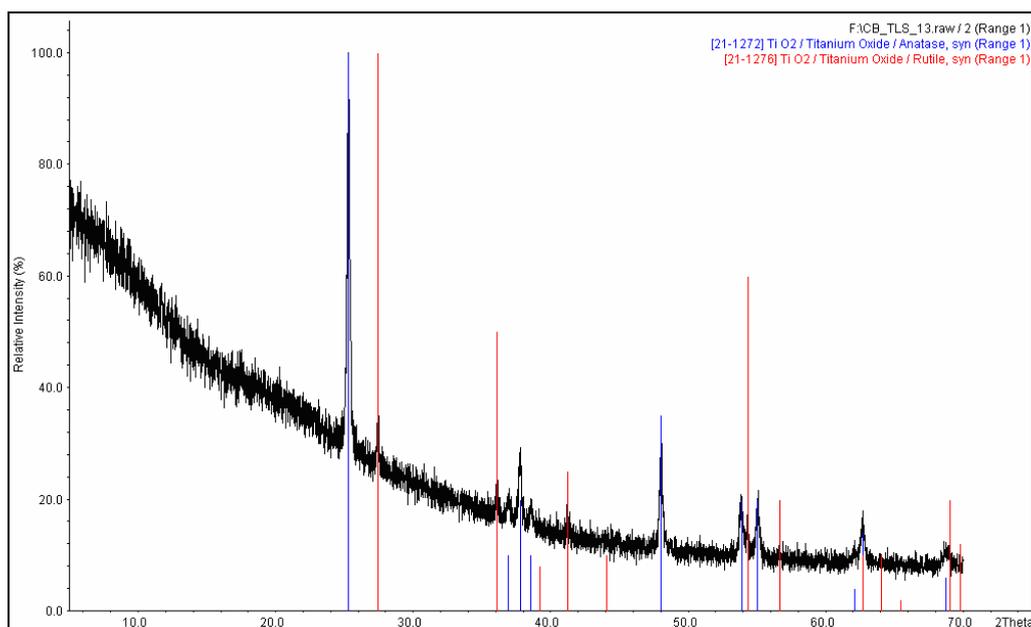


Abb. 5.7: Pulverdiffraktogramm CB-TLS-13

Werden die Bromide als Precursor der Synthesen eingesetzt, werden bei sonst gleichen Herstellungsbedingungen Anteile des Titanoxids Rutil erhalten. Als Nebenprodukte treten hier die ternären Oxide Li_2TiO_3 und Li_2SiO_3 auf. Amorphe Proben können hier bei Titangehalten von bis zu 15 mol% erzeugt werden. Die Abb. 5.8 zeigt beispielhaft das Pulverdiffraktogramm des Versuchs CB-TLS-17.

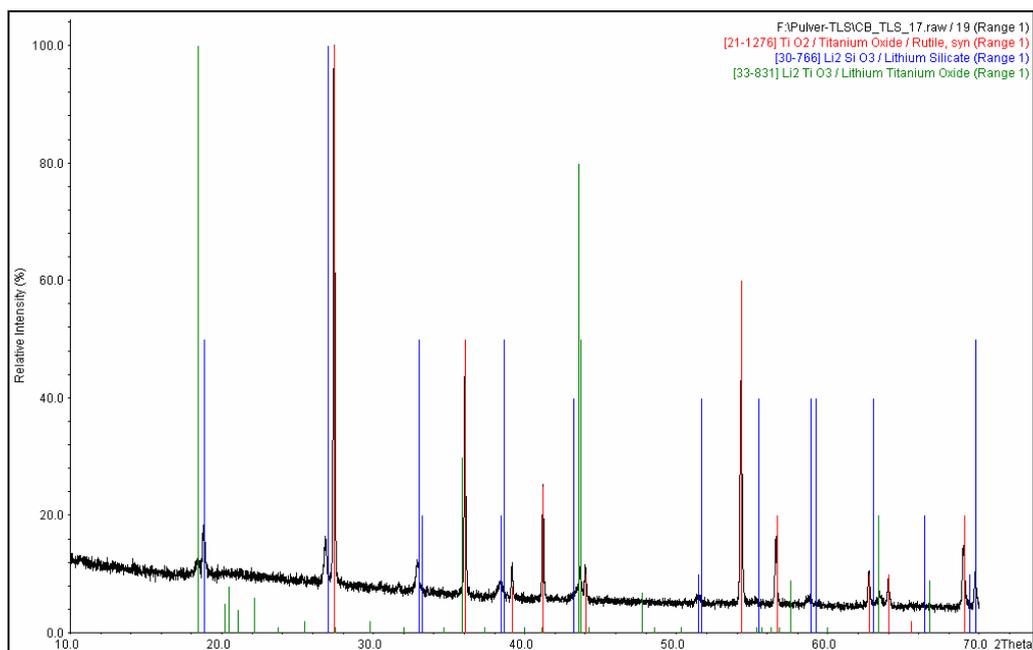


Abb. 5.8: Pulverdiffraktogramm CB-TLS-17

Die Zuordnung der verschiedenen Phasen für die Versuchsreihe der aus den Bromiden synthetisierten Proben ist ebenfalls im Anhang in Tab. 10.3 dargestellt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Kristallinität der Produkte ähnlich dem Stoffsystem Li/Al/Si/O vom Kationenverhältnis von Titan und Silicium bestimmt wird. Warum bei gleichen Herstellungsbedingungen die verschiedenen Precursor unterschiedliche Titanoxidphasen begünstigen, bleibt ungeklärt. Nach den thermodynamischen Rechnungen zur Bildung von Anatas und Rutil aus den gegebenen Vorläuferverbindungen sollte für die verschiedenen Halogenide jeweils die Rutilphase begünstigt sein. Einen weiteren Unterschied zwischen den verschiedenen Precursorverbindungen stellt die Bildung der ternären Oxide Li_2TiO_3 und Li_2SiO_3 als Nebenprodukte bei Verwendung der Bromide als Vorläuferverbindungen dar. Warum diese Phasen trotz ähnlich großer Lithiumanteile im Vergleich zu den aus den Chloriden dargestellten Teilchen erhalten werden, bleibt ebenfalls ungeklärt.

5.3.3 Morphologie

Auch in diesem Stoffsystem lassen sich die Reaktionsprodukte anhand ihrer Morphologie unterscheiden. Eine konkrete Gruppeneinteilung der Produkte über die Zusammensetzung ist in diesem Stoffsystem allerdings nicht möglich. Es zeigt sich aber die Tendenz, dass siliciumreiche Partikel sphärisch vorliegen, wie in den Abb. 5.9 und 5.10 beispielhaft gezeigt. Der Grad der Verwachsungen zwischen den Partikeln folgt in diesem System keinem klaren Trend. Titanreiche Teilchen zeigen kristalline Anteile, diese Kristallite unterscheiden sich in ihrem Erscheinungsbild deutlich von den sphärischen siliciumreichen Partikeln. Die Abb. 5.11 und 5.12 zeigen Beispiele für titanreiche Teilchen.

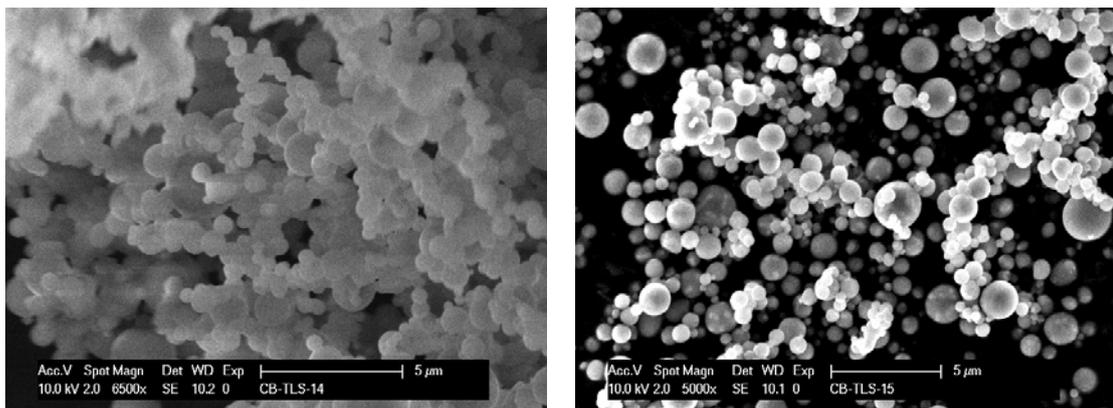


Abb. 5.9 / Abb. 5.10: siliciumreiche Partikel (CB-TLS-14, -15)

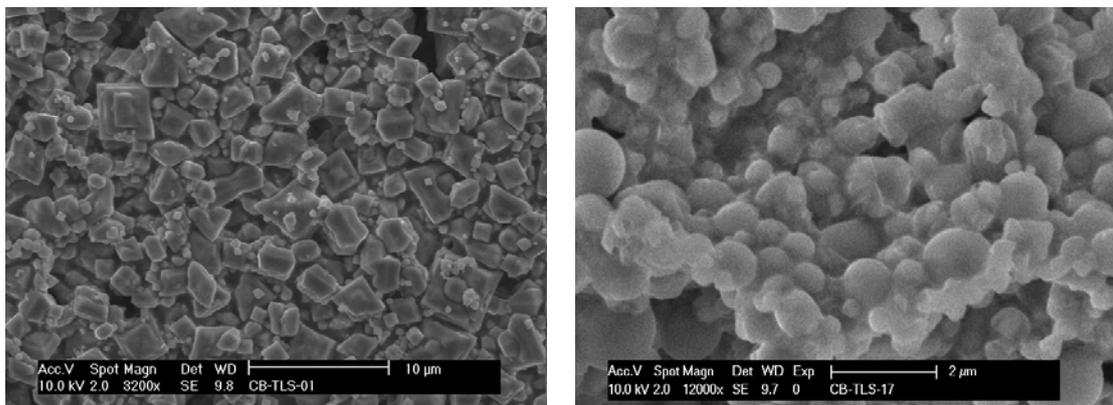


Abb. 5.11 / Abb. 5.12: titanreiche Partikel (CB-TLS-01, -17)

Die Morphologiebeschreibung sowie die Partikeldurchmesser, die aus den REM-Aufnahmen bestimmt werden, sind in Tab. 10.4 im Anhang zusammengefasst.

Werden die aus den verschiedenen Precursoren synthetisierten Produkte miteinander verglichen, so zeigt sich, dass bei gleicher Herstellungsweise und ähnlicher Zusammensetzung die erhaltenen Partikel deutlich unterscheiden. Die aus den Chloriden dargestellten Produkte sind deutlich kleiner, wie der Vergleich von CB-TLS-09 und -17 in den Abb. 5.13 und 5.14 zeigt.

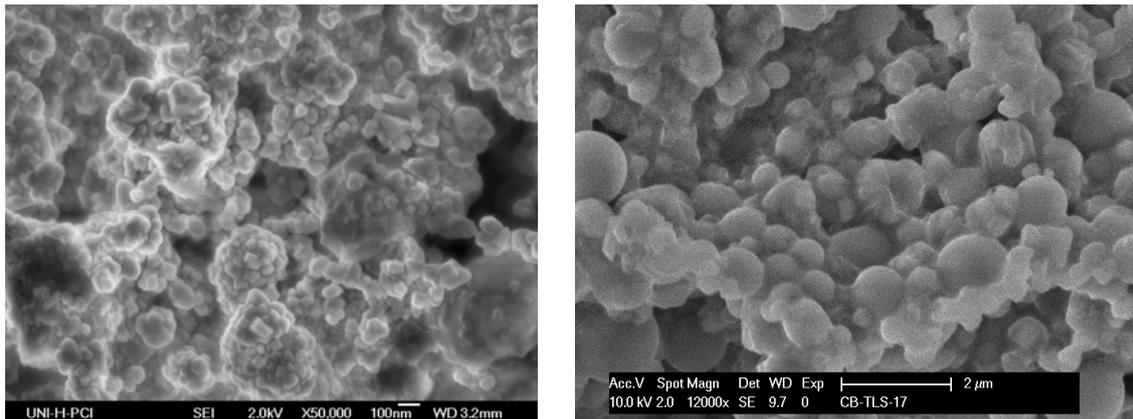


Abb. 5.13 / Abb. 5.14: Vergleich CB-TLS-09 und -17

Des Weiteren zeigen die aus den Bromiden synthetisierten Proben bei gleicher Zusammensetzung eine größere Neigung zur Bildung sphärischer Partikel, exemplarisch sind hierfür Aufnahmen der Partikel der Versuche CB-TLS-13 und -15 in den Abb. 5.15 und 5.16 dargestellt.

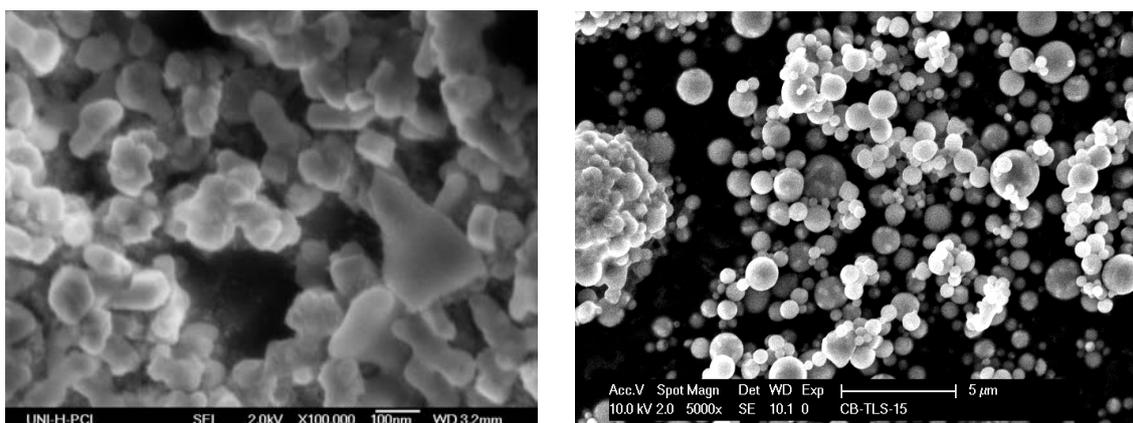


Abb. 5.15 / Abb. 5.16: Vergleich CB-TLS-09 und -17

5.3.4 NMR-Spektroskopie

Die Mobilität der Lithiumionen soll auch in diesem Stoffsystem durch die Aufnahme von Linienformen (*motional narrowing*) untersucht werden. Es soll versucht werden, die Diffusivität mit den weiteren Produkteigenschaften, insbesondere Zusammensetzung und Ordnungszustand, in Zusammenhang zu bringen. Abbildung 5.17 stellt die gemessenen Linienformen für die aus den Chloriden synthetisierten Proben dar. Die Proben bilden eine Reihe in Bezug auf das Titan- zu Siliciumverhältnis ($x(\text{Ti}) + x(\text{Si}) = 100\%$).

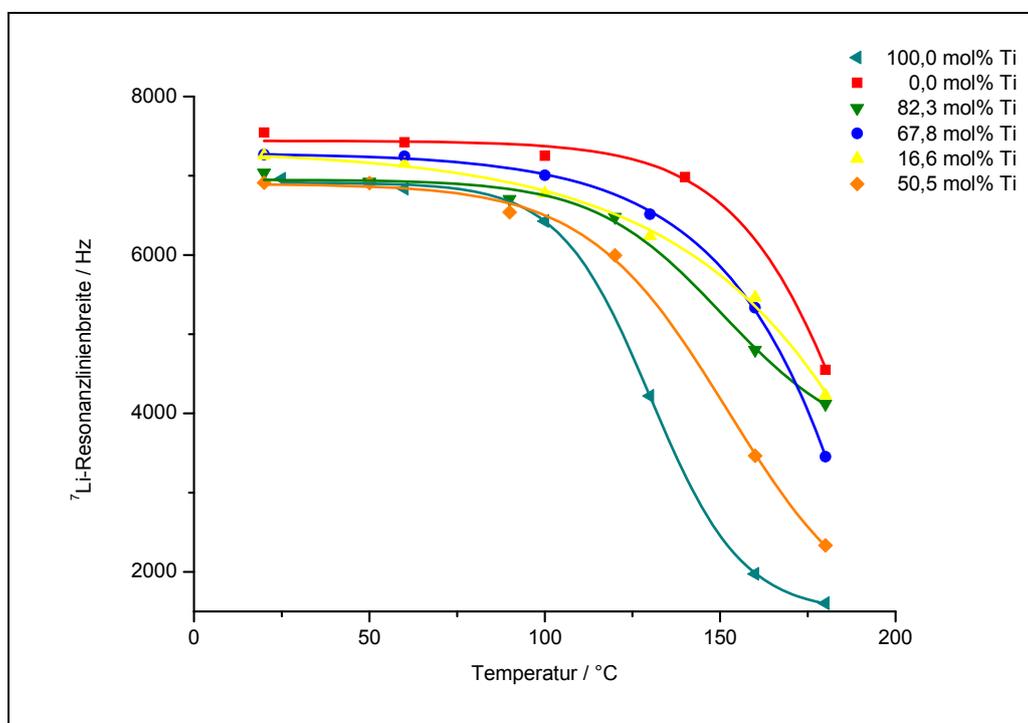


Abb. 5.17: Linienformen der aus den Chloriden dargestellten Proben

Aus den aufgenommenen Linienformen kann T_{onset} mathematisch bestimmt werden, die Ergebnisse sind in Tab. 5.5 dargestellt. Mittels T_{onset} kann analog dem letzten Spektroskopiekapitel nach WAUGH und FEDIN [47] die Aktivierungsenergie E_A für die Lithiumdiffusion näherungsweise berechnet werden.

Tab. 5.5: Temperaturen T_{onset} und Aktivierungsenergie E_A

Versuch	x (Ti), EDX / mol%	Temperatur $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	Aktivierungsenergie E_A / eV
CB-ALS-42	0,0	152	0,68
CB-TLS-08	82,3	114	0,63
CB-TLS-09	67,8	145	0,68
CB-TLS-12	16,6	135	0,66
CB-TLS-13	50,5	112	0,62
CB-ALT-07	100,0	104	0,61

Wird T_{onset} gegen den Titangehalt aufgetragen, wird Abb. 5.18 erhalten.

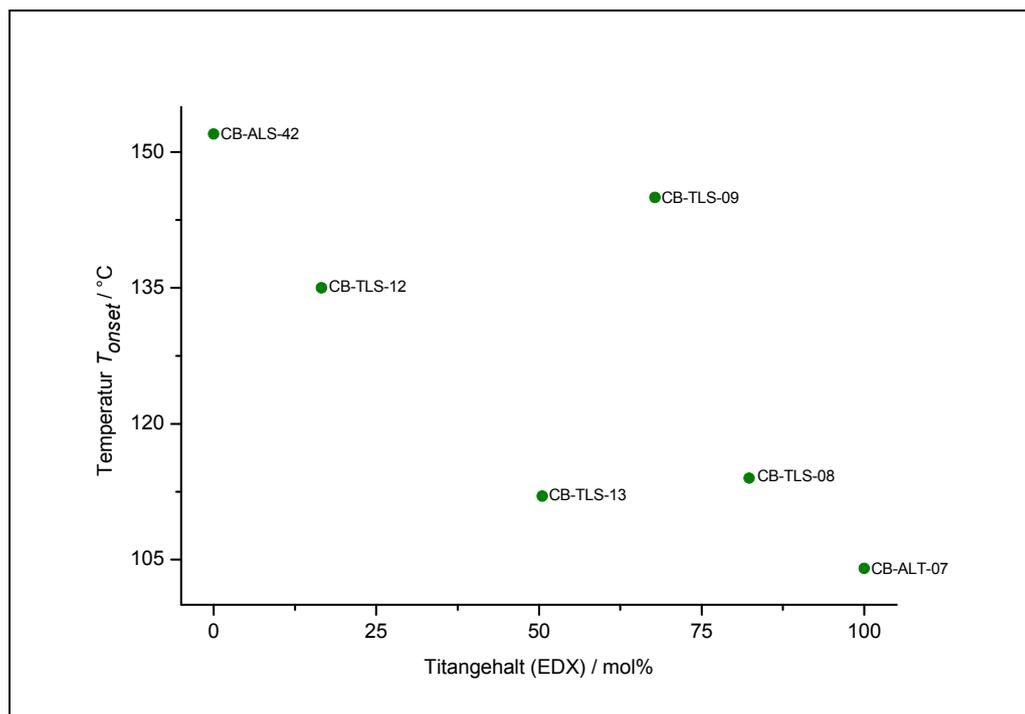


Abb. 5.18: Temperatur T_{onset} in Abhängigkeit des Titangehalts

Die Mobilität der Lithiumionen ändert sich mit der Zusammensetzung der Produkte. Der Austausch von Si^{4+} gegen Ti^{4+} begünstigt bis zu Titangehalten von 50 mol% die Diffusion, T_{onset} sinkt von über 150 °C auf etwa 110 °C.

Die mit diesem Kationenaustausch verbundene Erhöhung der Kristallinität und damit des Ordnungszustandes der Produkte wirkt sich nicht negativ auf die Mobilität der Ionen aus.

Der weitere Einbau von Titan in die Teilchen äußert sich in einer Erhöhung von T_{onset} , die Lithiumionen der Probe CB-TLS-09 werden erst bei 145 °C mobil. Mit weiterer Erhöhung des Titangehalts sinken die Bewegungsinduktionstemperaturen zur Randphase des Systems. Es zeigt sich kein Minimum für T_{onset} wie im Stoffsystem Li/Al/Si/O.

Die gleichen Untersuchungen werden für die aus den Bromiden synthetisierten Proben durchgeführt. Die erhaltenen Linienformen sind in Abb. 5.19 dargestellt. Auch hier bilden die Proben eine Reihe in Bezug auf das Titan- zu Siliciumverhältnis ($x(\text{Ti}) + x(\text{Si}) = 100\%$).

Die onset-Temperaturen und die zugehörigen Aktivierungsenergien sind in Tab. 5.10 aufgelistet.

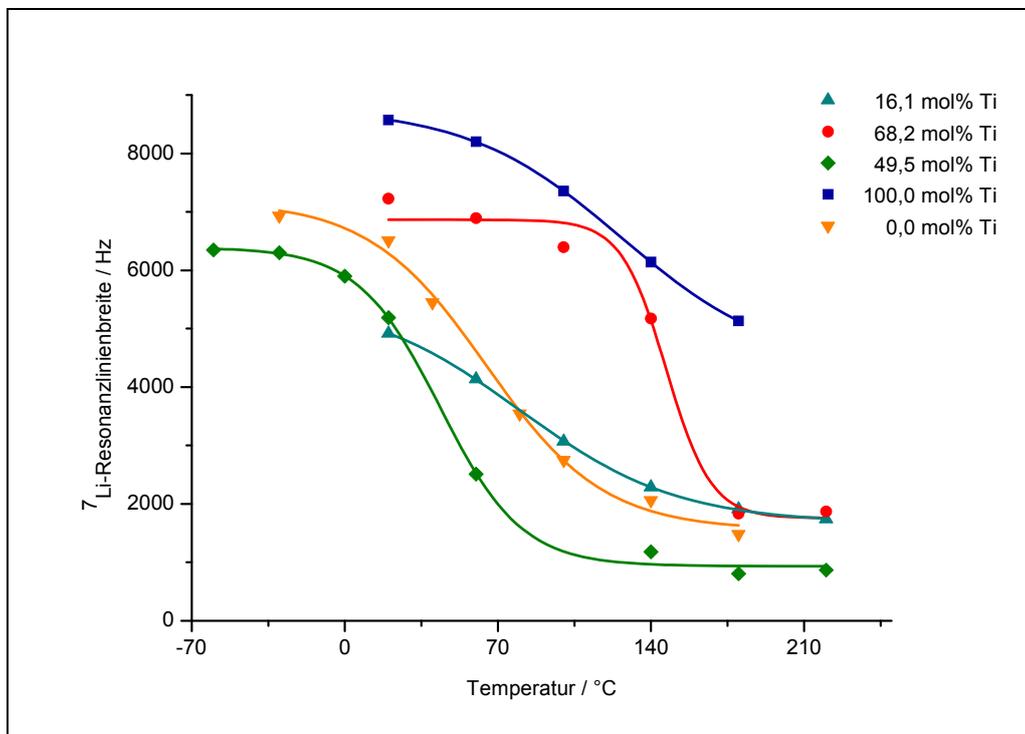


Abb. 5.19: Linienformen der aus den Bromiden dargestellten Proben

Tab. 5.10: Temperaturen T_{onset} und Aktivierungsenergie E_A

Versuch	x (Ti), EDX / mol%	Temperatur $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	Aktivierungsenergie E_A / eV
CB-ALS-78	0,0	11	0,46
CB-TLS-14	16,1	3	0,45
CB-TLS-15	49,5	6	0,45
CB-TLS-17	68,2	126	0,64
CB-ALT-15	100	57	0,53

Abbildung 5.20 zeigt die Auftragung von T_{onset} gegen den Titangehalt. Zum Vergleich sind neben den Proben der Bromidreihe auch die in Abbildung 5.19 gezeigten Ergebnisse der Chloridreihe eingezeichnet.

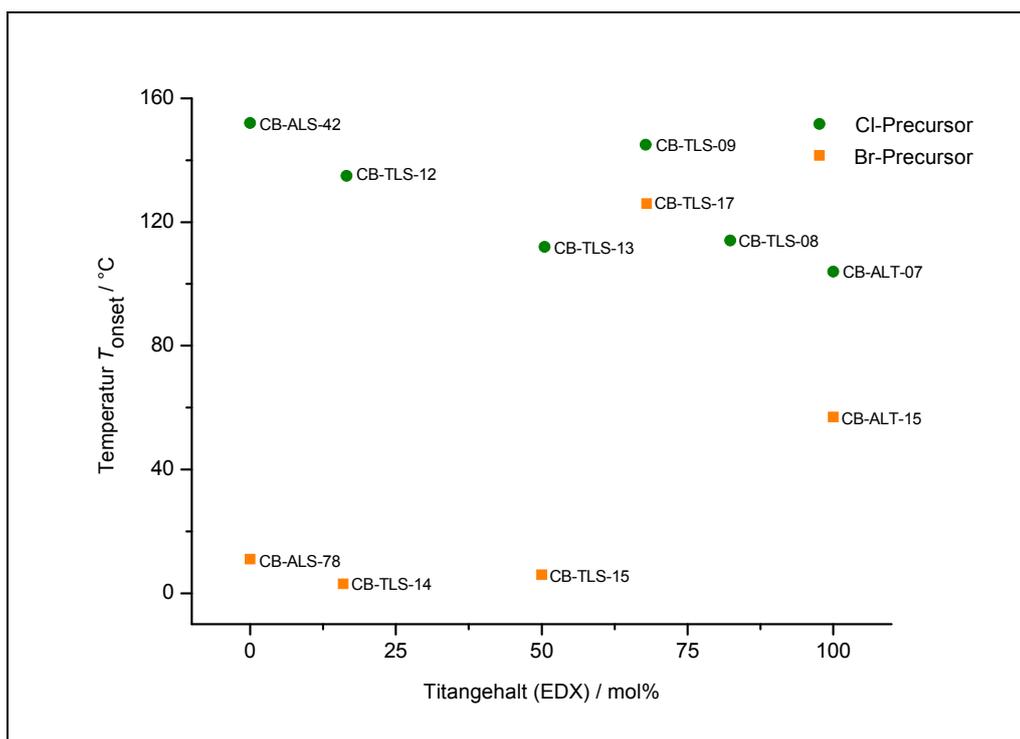


Abb. 5.20: Temperatur T_{onset} in Abhängigkeit des Titangehalts, Vergleich der Versuchsreihen

Wie schon im vorangegangenen Stoffsystem zeigen die aus den Bromiden synthetisierten Proben im Vergleich zu den Proben der Chloridreihe bei sonst gleichen Herstellungsbedingungen deutlich niedrigere Temperaturen T_{onset} für die Lithiumdiffusion. Schon unterhalb von Raumtemperatur sind die Lithiumionen der Proben CB-TLS-14 und -15 mobil, eine Ausnahme dieses Trends stellt die Probe CB-TLS-17 dar. Die Pulverdiffraktogramme von CB-TLS-14 und -15 zeigen größtenteils amorphe Materialien, CB-TLS-15 hat Anteile der Rutil-Phase und der ternären Oxide Li_2TiO_3 und Li_2SiO_3 . Die Rolle des Ordnungszustands ist somit in diesem Stoffsystem nicht so deutlich ausgeprägt wie im vorangegangenen Kapitel. Wird beispielhaft das Probenpaar CB-TLS-12 und -14 für einen genaueren Vergleich von Chlorid- und Bromidreihe betrachtet, so zeigen die Proben ein ähnliches Verhältnis von Titan zu Silicium, die strukturellen Eigenschaften weisen demzufolge keinen Unterschied auf, beide Proben sind amorph. Die Temperatur T_{onset} unterscheidet sich bei diesen Proben aber um etwa 130 °C. Als signifikanter Unterschied zwischen den Proben der verschiedenen Precursorreihen fällt der Halogengehalt auf. Die Partikel der Chloridreihe zeigen im Vergleich zur Bromidreihe bei vergleichbaren Lithiumgehalten deutlich höhere Anteile an Halogen (Abb. 5.5). Es wird davon ausgegangen, dass die Lithiumionen andere Umgebungen im Bezug auf ihre Gegenionen haben und sich diese im Fall der Bromidproben positiv auf den Diffusionsprozess auswirken.

Abschließend sollen die Diffusionseigenschaften der Proben des Stoffsystems mit anderen Lithiumtitanaten verglichen werden [62, 63]. Abb. 5.21 zeigt Linienformanalysen von $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit verschiedenen Lithiumanteilen. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zeigt eine einsetzende Signalverschmälerung bei etwa 80 °C und ist damit zwischen den diskutierten Proben der Chlorid- und Bromidreihe anzusiedeln. Wird der Lithiumanteil der Titanate erhöht, erniedrigt sich T_{onset} auf etwa -20 °C, diese Verbindungen des Typs $\text{Li}_{5,7}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ weisen im Vergleich zu den in dieser Arbeit synthetisierten Proben tiefere Temperaturen T_{onset} für die Lithiumdiffusion auf.

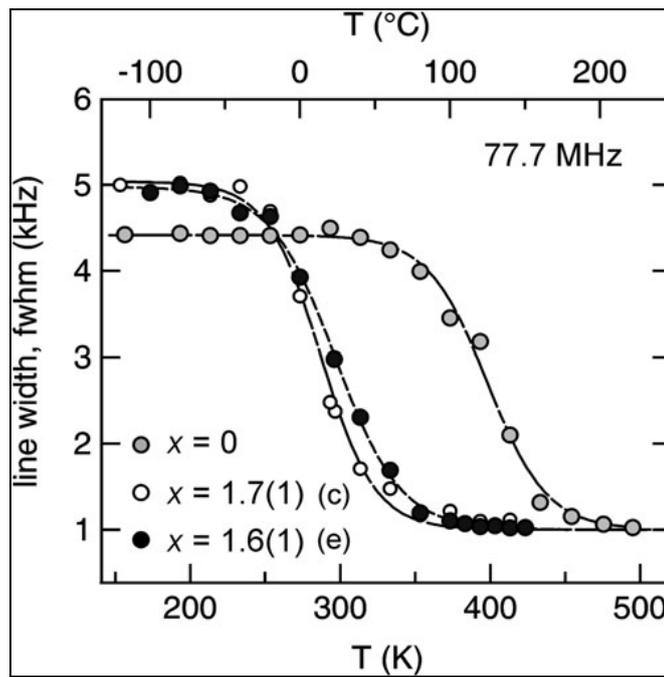


Abb. 5.21: Linienformen verschiedener Lithiumtitanate $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [62]

6 Partikelsynthese im System Li/Al/Ti/O

Materialien dieses Stoffsystems finden Anwendung als keramische Werkstoffe, Elektrodenmaterialien, Feuchtigkeitssensoren und Ionentauscher für Lithiumionen [64].

Der Ordnungszustand der erhaltenen Produkte wurde in den beiden bisher diskutierten Stoffsystemen vom Verhältnis Aluminium zu Silicium beziehungsweise Titan zu Silicium bestimmt. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen sollten die zu synthetisierenden Partikel geringere amorphe Anteile aufweisen, da der kristalline Anteil durch die Oxide von Aluminium beziehungsweise Titan in die Teilchen eingebracht wird. Bei der Betrachtung der Diffusionseigenschaften des Materials spielte in den vorangegangenen Systemen der Ordnungszustand der Produkte eine entscheidende Rolle. Es soll der Frage nachgegangen werden, inwiefern sich die Mobilität der Lithiumionen ändert, wenn die Kristallinität und somit der Ordnungszustand der Produkte erhöht wird.

6.1 Das Stoffsystem Li/Al/Ti/O

Das Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ist in Abb. 6.1 gezeigt.

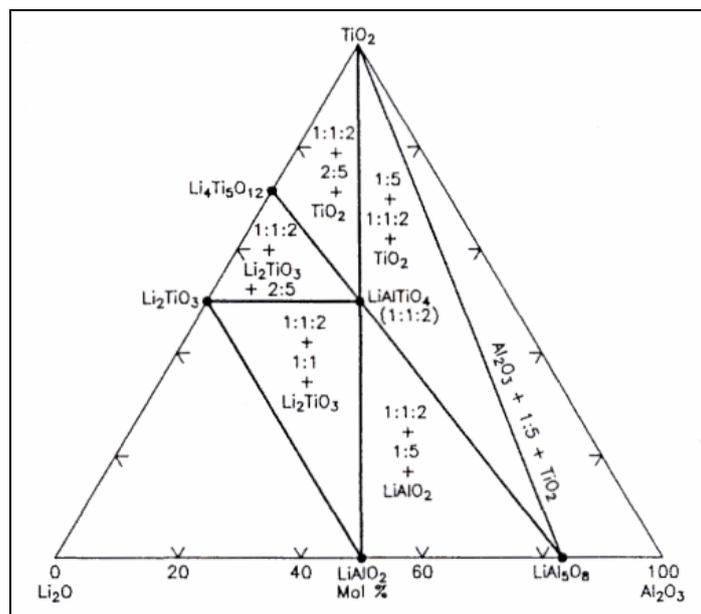


Abb. 6.1: Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ [65]

Die thermodynamischen Aspekte zur Bildung der drei möglichen binären Oxide Li_2O , Al_2O_3 und TiO_2 wurden, wie auch die ternären Oxide in den Systemen $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$, in den Kapiteln 4 und 5 beschrieben und berechnet.

Noch nicht betrachtet wurden die Verhältnisse im System $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$. Die betreffende Achse im Phasendiagramm (Abb. 6.1) zeigt keine stabile Phase. Das Phasendiagramm des Systems in Abb. 6.2 zeigt als stabile Verbindung Al_2TiO_5 in α - und β -Modifikation.

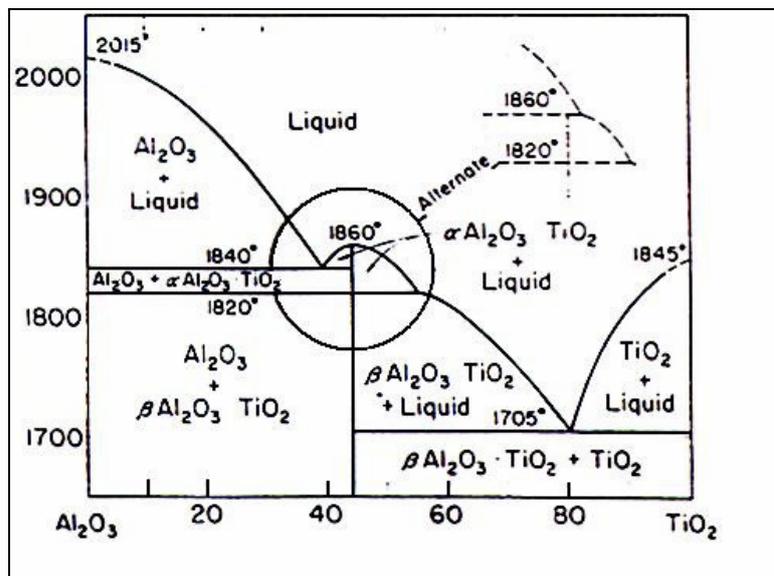
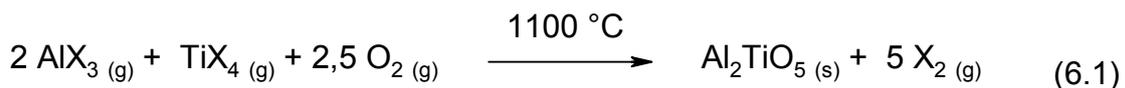


Abb. 6.2: Phasendiagramm des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ [66]

In aktuellerer Literatur werden zudem $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ [67] und $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ [68] beschrieben. Die Möglichkeit der Entstehung dieser ternären Oxide bei der Gasphasenreaktion soll aus thermodynamischer Sicht am Beispiel von Al_2TiO_5 berechnet werden. Die zu betrachtende Reaktion ist in Gleichung 6.1 dargestellt ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).



Mit den Gleichungen 4.4 und 4.5 werden die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ und die Gleichgewichtskonstante K bestimmt. Die benötigten thermodynamischen Daten werden der Literatur [40] entnommen, die Ergebnisse für die verschiedenen Halogenide als Precursor sind in Tab. 6.1 dargestellt.

Tab. 6.1: Ergebnisse thermodynamische Rechnungen System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Produkt	freie Bildungsenthalpie $\Delta_R G /$ kJ/mol	Gleichgewichtskonstante K
Al_2TiO_5 (Cl)	-323,5	$2,53 \cdot 10^{28}$
Al_2TiO_5 (Br)	-746,3	$1,95 \cdot 10^{12}$

Die Bildung von Al_2TiO_5 ist theoretisch bei den durchgeführten Gasphasenreaktionen möglich. Analog den bisher betrachteten Reaktionen zeigt sich auch hier, dass die Synthese bei Verwendung der Bromide im Vergleich zu den Chloriden als Vorläuferverbindungen thermodynamisch begünstigt ist. Als einziges stabiles quaternäres Oxid ist LiAlTiO_4 im Phasendiagramm in Abb. 6.1 eingezeichnet. In der Literatur liegen keine thermodynamischen Daten zu dieser Verbindung vor. Die thermodynamische Rechnung muss somit entfallen.

6.2 Durchgeführte Synthesen im System Li/Al/Ti/O

Die in diesem Stoffsystem durchgeführten Versuche sind in Tab. 6.2 unter Angabe der wichtigsten Syntheseparameter zusammengefasst.

Tab. 6.2: Versuchsübersicht und Syntheseparameter im Stoffsystem Li/Al/Ti/O (X = Cl, Br)

Versuch	$x(\text{TiX}_4) /$ %	$x(\text{AlX}_3) /$ %	$x(\text{LiX}) /$ %	$\dot{V}(\text{O}_2) /$ L/h	$\dot{V}_{\text{gesamt}} /$ L/h	T / °C
CB-ALT-01	42,8	10,4	46,7	10,0	16,5	1050
CB-ALT-02	33,2	20,2	46,6	10,0	17,0	1050
CB-ALT-03	26,5	25,2	48,3	10,0	16,5	1050
CB-ALT-04	17,1	34,8	48,1	10,0	17,0	1050
CB-ALT-05	11,8	41,5	46,7	10,0	18,0	1050
CB-ALT-06	33,2	20,2	46,6	10,0	17,0	1050
CB-ALT-07	30,3	0,0	69,7	10,0	15,6	1050
CB-ALT-08	22,0	7,2	70,9	10,0	15,6	1050
CB-ALT-09	14,5	13,6	71,9	10,0	15,6	1050
CB-ALT-10	8,2	21,0	70,8	10,0	16,6	1050
CB-ALT-11	0,0	26,1	73,9	10,0	15,6	1050
CB-ALT-12	10,0	20,2	69,8	10,0	17,0	1050
CB-ALT-13	6,9	24,4	68,7	10,0	18,0	1050
CB-ALT-14	4,3	28,0	67,7	10,0	19,0	1050
CB-ALT-15	9,4	0,0	90,6	10,0	13,0	1100
CB-ALT-16	8,6	2,5	88,9	10,0	14,0	1100
CB-ALT-17	5,5	6,1	88,4	10,0	15,5	1100
CB-ALT-18	1,7	8,9	89,4	10,0	14,1	1100
CB-ALT-19	9,9	1,5	88,6	10,0	14,1	1100
CB-ALT-20	2,1	7,7	90,2	10,0	14,0	1100
CB-ALT-21	10,3	1,0	88,7	10,0	14,0	1100

Die Versuchsdurchführung wurde in Kapitel 3 beschrieben. Für die Versuche CB-ALT-01 bis -14 werden die Chloride als Precursorverbindungen eingesetzt, in diesem Fall wird Apparatur I verwendet. Für die Synthesen CB-ALT-15 bis -21 dienen die Bromide als Vorläuferverbindungen. Titan- und Aluminiumbromid liegen bei Normalbedingungen als Feststoffe vor, für diese Versuchsreihe wird Apparatur IV eingesetzt.

Analog den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Synthesen beziehen sich die angegebenen Werte für die Stoffmengenanteile x auch hier auf den Stoffmengenstrom, welcher sich aus den eingestellten Volumenströmen und dem jeweiligen Dampfdruck ergibt (Gleichungen 6.2 – 6.4). Die zur Berechnung verwendeten Precursordampfdrücke können der bereits genannten Literatur entnommen werden [40, 45].

$$x(\text{LiX}) = \frac{\dot{n}(\text{LiX})}{\dot{n}(\text{LiX}) + \dot{n}(\text{AlX}_3) + \dot{n}(\text{TiX}_4)} \quad (6.2)$$

$$x(\text{AlX}_3) = \frac{\dot{n}(\text{AlX}_3)}{\dot{n}(\text{LiX}) + \dot{n}(\text{AlX}_3) + \dot{n}(\text{TiX}_4)} \quad (6.3)$$

$$x(\text{TiX}_4) = \frac{\dot{n}(\text{TiX}_4)}{\dot{n}(\text{LiX}) + \dot{n}(\text{AlX}_3) + \dot{n}(\text{TiX}_4)} \quad (6.4)$$

6.3 Ergebnisse

Die erhaltenen Produkte werden analog den vorangegangenen Kapiteln charakterisiert, betrachtet werden Zusammensetzung, Morphologie und strukturelle Eigenschaften. Die Mobilität der Lithiumionen wird an zwei Versuchsreihen, die aus den verschiedenen Halogeniden dargestellt wurden und jeweils eine Reihe in Bezug auf das Verhältnis von Aluminium zu Titan bilden, untersucht.

6.3.1 Zusammensetzung der Produkte

Tab. 6.3 zeigt die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX). Bestimmt werden die Stoffmengenanteile an Aluminium, Titan, Sauerstoff und Chlor beziehungsweise Brom.

Tab. 6.3: EDX-Analysenergebnisse

Versuch	x (Al) / mol%	x (Ti) / mol%	x (O) / mol%	x (Cl / Br) / mol%
CB-ALT-01	4,1	14,0	68,2	13,7
CB-ALT-02	0,3	12,9	62,0	24,8
CB-ALT-03	1,5	12,3	64,7	21,5
CB-ALT-04	18,7	10,0	63,9	7,4
CB-ALT-05	18,0	7,9	63,1	11,0
CB-ALT-06	3,9	18,2	68,9	9,0
CB-ALT-07	0,0	14,7	14,5	70,8
CB-ALT-08	6,3	14,5	31,1	48,1
CB-ALT-09	15,6	17,4	45,0	21,9
CB-ALT-10	4,5	4,9	17,1	73,4
CB-ALT-11	7,9	0,0	16,1	76,0
CB-ALT-12	11,1	7,1	29,5	52,3
CB-ALT-13	8,9	6,4	29,1	55,6
CB-ALT-14	11,1	3,1	29,1	56,7

Tab.6.3: EDX-Analysenergebnisse

Versuch	x (Al) / mol%	x (Ti) / mol%	x (O) / mol%	x (Cl / Br) / mol%
CB-ALT-15	0,0	32,6	56,9	10,5
CB-ALT-16	20,8	20,7	53,0	5,5
CB-ALT-17	21,0	18,9	57,4	2,7
CB-ALT-18	22,1	18,8	56,2	2,9
CB-ALT-19	20,2	19,1	57,2	3,5
CB-ALT-20	30,1	14,1	44,8	11,0
CB-ALT-21	12,2	26,6	58,1	3,1

Neben den verschiedenen Halogeniden als Precursor wird auch die Temperatur für die Lithiumvorläuferverbindungen variiert. Die Versuche CB-ALT-01 bis -06 werden bei 1100 °C in der oberen Heizzone des Reaktionsofens durchgeführt, alle weiteren Versuche mit 1200 °C. Der Chlorgehalt bei den Versuchen CB-ALT-07 bis -14 ist in Folge der erhöhten Reaktionstemperatur im Vergleich zu den Versuchen mit niedrigerer Temperatur deutlich höher. Werden die Bromide als Precursor verwendet, sind die Halogengehalte der Teilchen geringer. Die Lithiumanteile der Teilchen werden in diesem Stoffsystem nicht separat eingestellt, es soll ein möglichst hoher Lithiumgehalt in den Partikeln erzeugt werden. Das Kationenverhältnis von Aluminium zu Titan wird durch Dampfdruck der Precursorverbindung sowie den Volumenstrom an Trägergas variiert um die verschiedenen Versuchsreihen für die NMR-Spektroskopie zu erhalten. Die in Tab. 6.2 angegebenen Werte für den Anteil an Aluminiumprecursor in der Gasphase sowie den Aluminiumgehalt der Produktpartikel (Tab. 6.3) sind in Abb. 6.3 gegeneinander aufgetragen.

Es wird lediglich das Verhältnis von Aluminium und Titan in den Produkten betrachtet, es gilt:

$$x(\text{Al}) + x(\text{Ti}) = 1 = 100 \text{ mol\%} \quad (6.5)$$

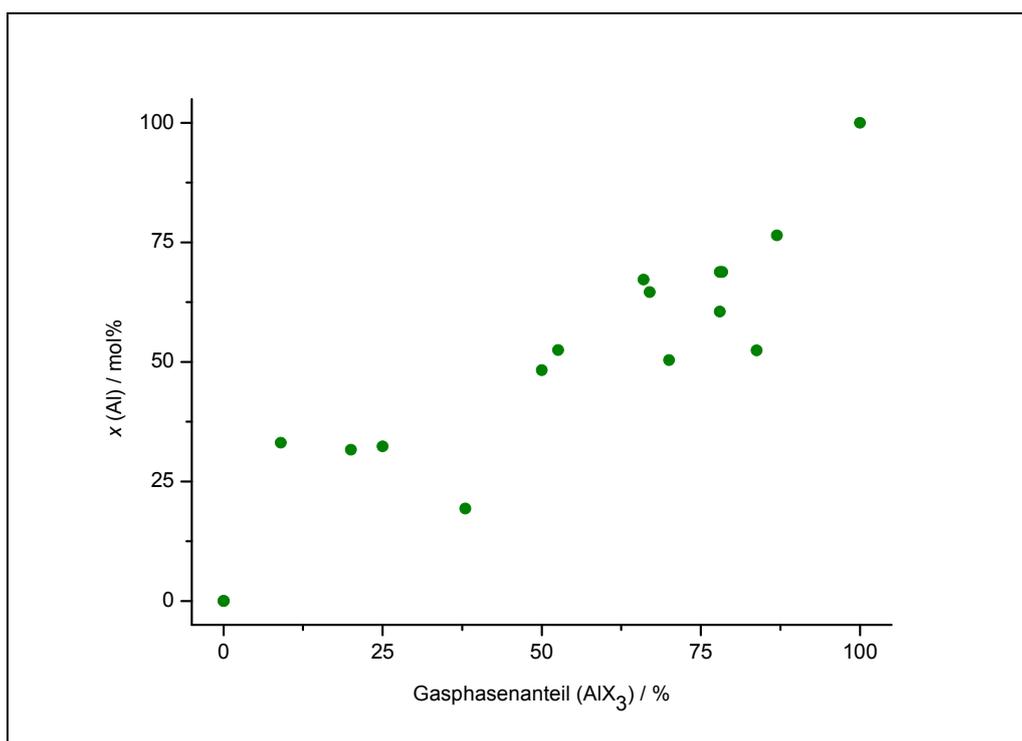


Abb. 6.3: Aluminiumgehalt der Partikel in Abhängigkeit des Gasphasenanteils an AlX₃

Im Gegensatz zu den beiden bisher betrachteten Stoffsystemen zeigt sich hier ein inhomogeneres Bild: Werden die Bromide als Precursor verwendet, zeigt sich kein klarer Trend zwischen Gasphasenanteil an Aluminium und Gehalt in den Partikeln (Tab. 6.2 / Tab. 6.3). Die Verwendung von AlCl₃ als Vorläuferverbindung bedingt eine bessere Einstellung des Kationenverhältnisses, aber auch hier treten Schwankungen auf. Es zeigt sich, dass Precursorverbindungen, die unter Normalbedingungen als Feststoffe vorliegen, schlechter als die flüssigen Verbindungen durch den Trägergasstrom in den Reaktionsraum transportiert werden. Dies gilt nicht nur für die Aluminiumhalogenide, sondern auch für das verwendete Titantetrabromid.

Der Lithiumgehalt der Versuchsreihen, die mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden sollen, wird durch ICP-AES-Analyse nach vorherigem Fluß- und Perchlorsäureaufschluss bestimmt. Tab. 6.4 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Es werden nur die Stoffmengenanteile der enthaltenen Kationen betrachtet, es gilt:

$$x(\text{Li}) + x(\text{Ti}) + x(\text{Si}) = 1 = 100 \text{ mol\%} \quad (6.6)$$

Tab. 6.4: Analysenergebnisse der Bestimmung der Kationenanteile (ICP-AES)

Versuch	x (Li) / mol%	x (Al) / mol%	x (Ti) / mol%
CB-ALT-07	86,0	0,0	14,0
CB-ALT-08	59,3	11,6	29,1
CB-ALT-09	53,2	24,8	22,0
CB-ALT-12	67,6	17,5	14,9
CB-ALT-14	54,5	39,1	6,4
CB-ALS-39	61,7	38,3	0,0
CB-ALT-15	53,2	0,0	46,8
CB-ALT-16	34,2	31,9	33,9
CB-ALT-20	45,1	31,5	23,4
CB-ALT-21	46,1	20,9	33,0
CB-ALS-88	41,8	58,2	0,0

Die in Tab. 6.4 gezeigten Werte können zum Vergleich mit den Zusammensetzungen der thermodynamisch stabilen Phasen graphisch dargestellt werden, das resultierende Phasendiagramm ist in Abb. 6.4 gezeigt.

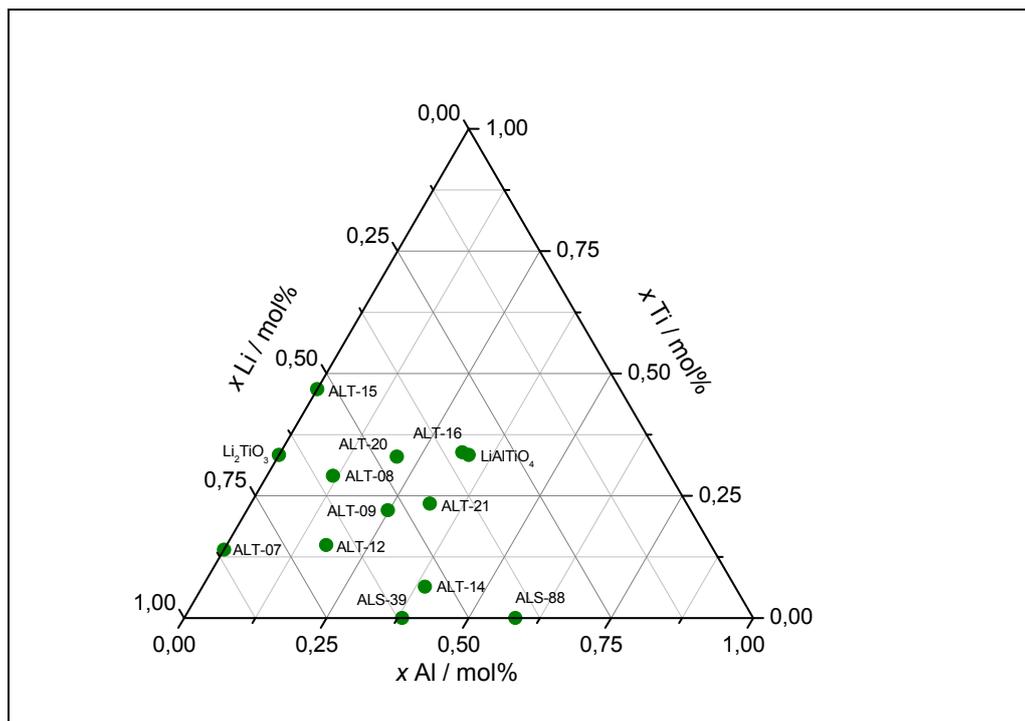


Abb. 6.4: Phasendiagramm des betrachteten Stoffsystems

Die Synthese von Partikeln, deren Zusammensetzung sich deutlich von denen der thermodynamisch stabilen Phasen unterscheidet, ist auch in diesem Stoffsystem möglich. Ein Vergleich der verschiedenen Precursor zeigt im Bezug auf den Lithiumgehalt der Produkte entgegen der Erwartung geringere Lithiumanteile, wenn die Bromide als Vorläuferverbindungen eingesetzt werden. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch das Verfahren der Gasphasensynthese die Darstellung von Produkten gelingt, deren Zusammensetzung variabel durch die verschiedenen Precursor sowie die Syntheseparameter gesteuert werden kann.

Werden die in Tab. 6.3 für den Halogengehalt aufgeführten Werte gegen den jeweiligen Lithiumanteil (Tab. 6.4) aufgetragen, ergibt sich Abb. 6.5.

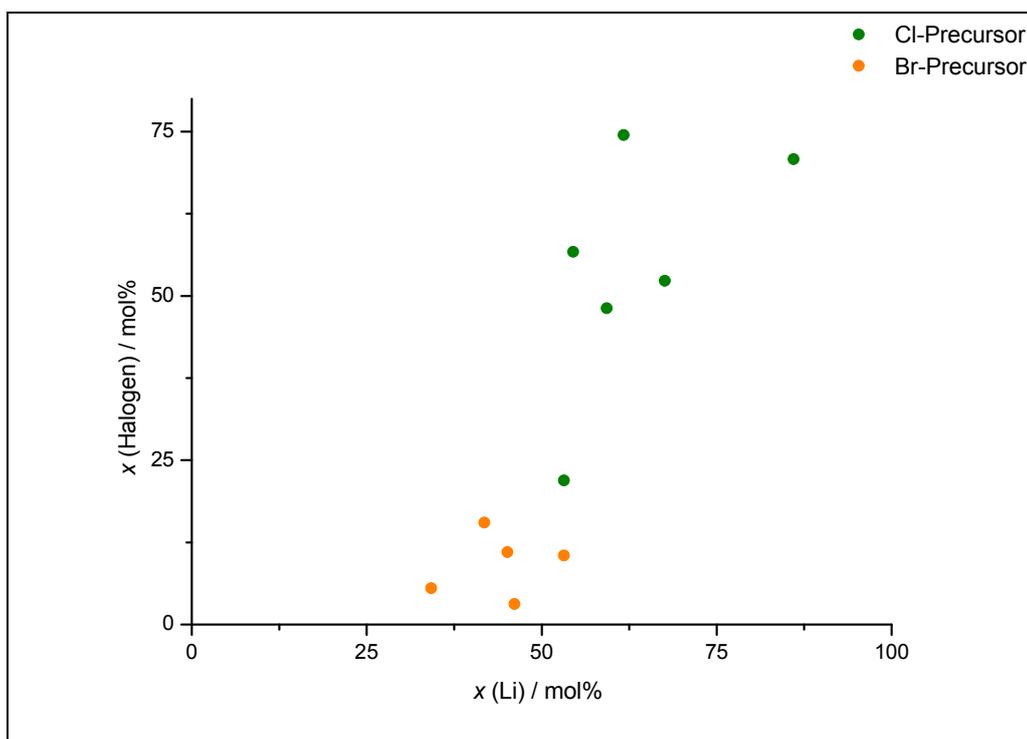


Abb. 6.5: Halogengehalt in Abhängigkeit des Lithiumanteils der Partikel

Die aus den Chloriden synthetisierten Produkte zeigen bei hohen Lithiumgehalten tendenziell ebenfalls höhere Anteile an Chlor (grün). Werden die Partikel aus den Bromiden synthetisiert, ist der Bromgehalt der Produkte bei gleichzeitig geringeren Anteilen an Lithium deutlich kleiner (orange).

6.3.2 Strukturelle Eigenschaften

Wie bereits zu Beginn des Kapitels erwähnt, sollten die röntgenographischen Eigenschaften der dargestellten Produkte durch die zu erwartenden kristallinen Anteile der entstehenden Oxide dominiert werden. Der Erwartung entsprechend zeigt sich bei der Auswertung der gemessenen Pulverdiffraktogramme, dass das röntgenographische Erscheinungsbild der Produkte von Aluminium- und Titanoxid geprägt wird. Abb. 6.6 zeigt beispielhaft die Pulverdiffraktogramme der aus den Bromiden dargestellten Versuchsreihe.

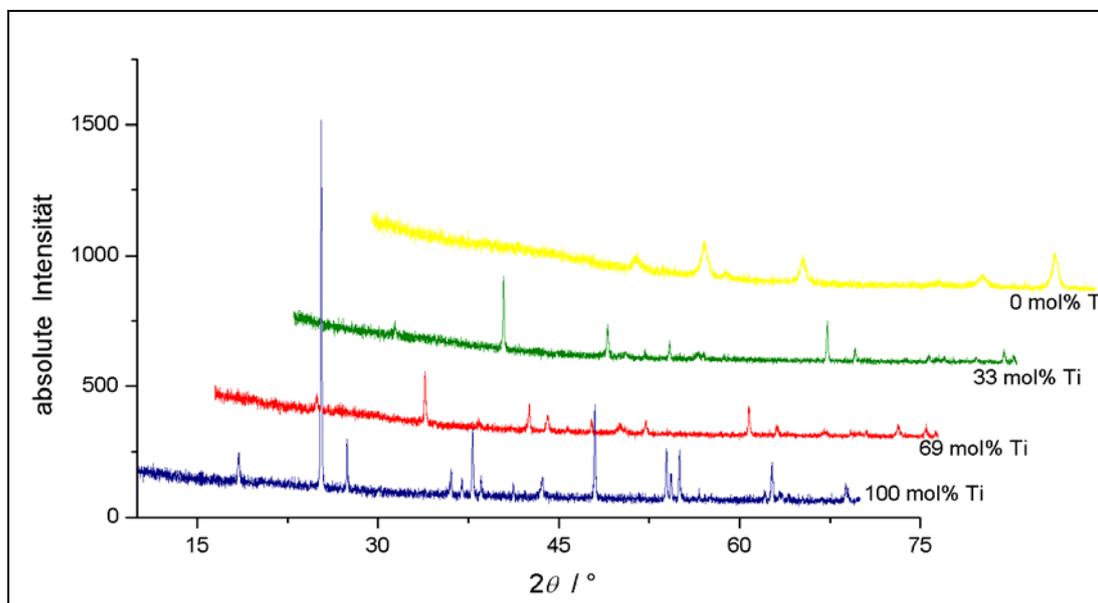


Abb. 6.6: Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte der Bromidreihe

Alle in diesem Stoffsystem erhaltenen Produkte weisen kristalline Anteile auf. Wird die Randphase, die nur Lithium und Aluminium enthält, dargestellt, entsteht Al_2O_3 analog dem in Abb. 4.8 gezeigten Diffraktogramm. Die Pulverdiffraktogramme der Chloridreihe zeigen als Hauptbestandteil der Partikel Titanoxid in Rutil-Modifikation. Die Anatasphase wird nur bei geringen Aluminiumgehalten als Nebenprodukt erhalten und ist unterschiedlich stark ausgeprägt. Dies stellt einen Unterschied zum vorangegangenen Stoffsystem dar, hier wurde die Anatasphase als Hauptbestandteil erhalten. Die Reaktionspartner Silicium und Aluminium scheinen die Kristallisation in Bezug auf die jeweilige gebildete Titanoxidphase in unterschiedlicher Weise zu beeinflussen.

Die nur Lithium und Titan enthaltende Randphase des Systems zeigt als Hauptbestandteil die Anatasmodifikation. Ist der Al^{3+} -Gehalt größer als 30 mol% bezogen auf das Kationenverhältnis Al^{3+} zu Ti^{4+} , enthalten die Proben immer auch Anteile an Aluminiumoxid. Exemplarisch für die beschriebenen Verhältnisse ist in Abb. 6.7 beispielhaft das Pulverdiffraktogramm des Versuchs CB-ALT-12 gezeigt.

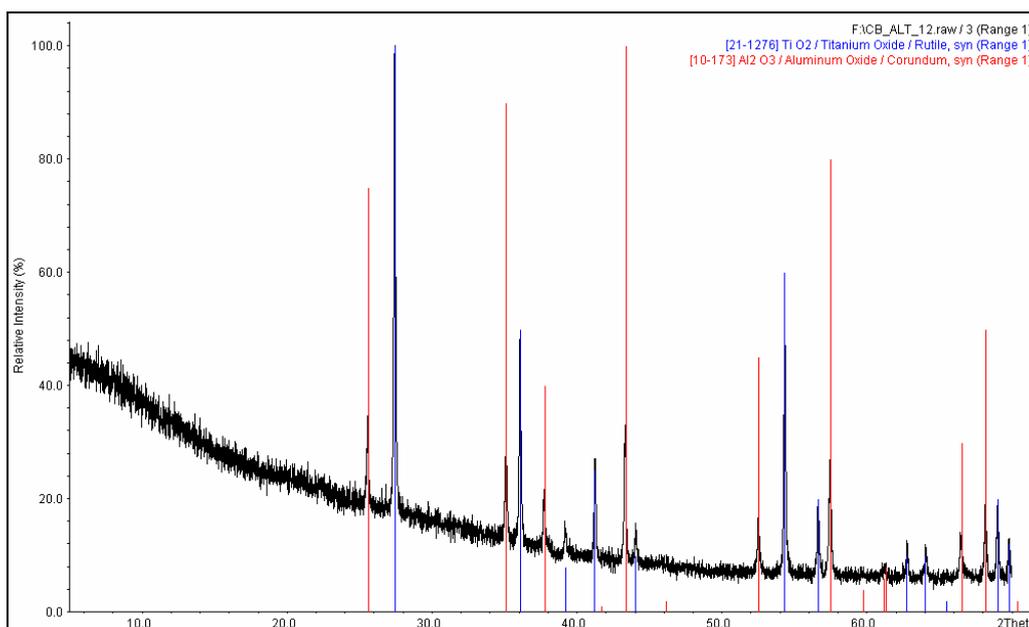


Abb. 6.7: Pulverdiffraktogramm CB-ALT-12

Die Phasenzuordnung für alle Versuche der Chloridreihe ist in Tab. 10.5 im Anhang vorgenommen.

Bei Verwendung der Bromide als Precursor wird bei sonst gleichen Synthesebedingungen analog der Chloridreihe dieses Stoffsystems und analog der Bromidreihe des vorangegangenen Stoffsystems Titanoxid in Rutilmodifikation erhalten. Als Nebenprodukte treten wieder die Anatasphase und das ternäre Oxid Li_2TiO_3 auf. Die Bildung der ternären Oxide wurde auch bei der Verwendung der Bromide als Vorläufer im letzten Kapitel beobachtet. Beispielhaft für die Versuchsreihe, die aus den Bromiden synthetisiert wurde, ist das Pulverdiffraktogramm des Versuchs CB-ALT-16 dargestellt (Abb. 6.8). Die Phasenzuordnung für alle Versuche der Bromidreihe ist ebenfalls in Tab. 10.5 im Anhang vorgenommen.

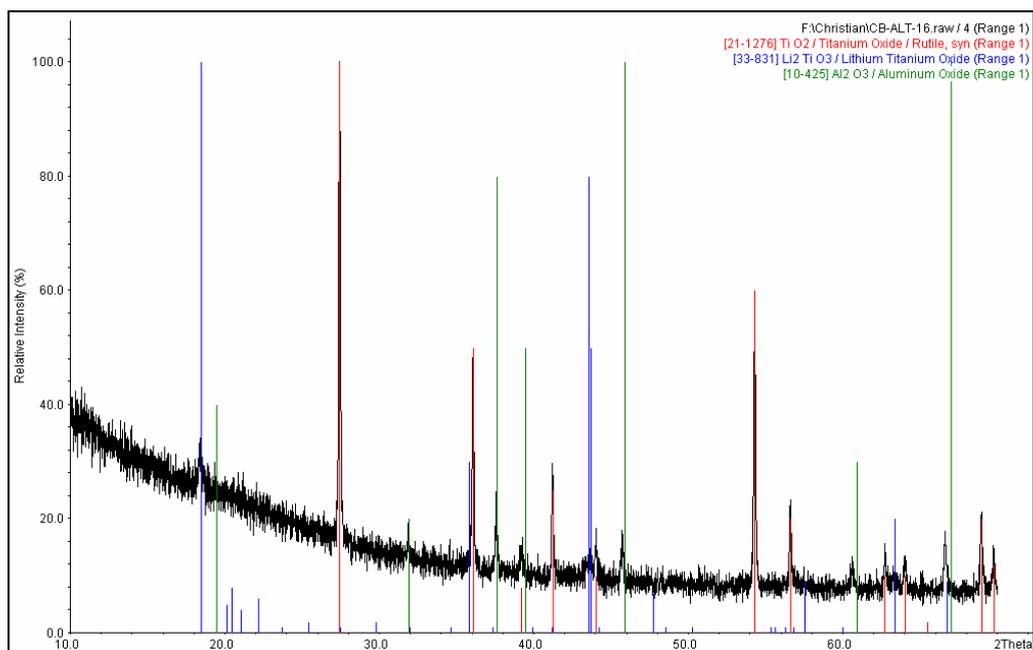


Abb. 6.8: Pulverdiffraktogramm CB-ALT-16

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass im Stoffsystem Li/Al/Ti/O bei der Partikelsynthese Produkte gebildet werden, die eine höhere Ordnung aufweisen als die analogen Stoffsysteme, in denen Silicium in den Partikeln eingebaut wird. Der Einsatz der Aluminium- statt der Siliciumhalogenide scheint die Bildungsreaktion des Titanoxids in der Gasphase zu beeinflussen, da im Gegensatz zum letzten Kapitel die Rutilmodifikation bevorzugt abgeschieden wird. Warum bei gleichen Herstellungsbedingungen die verschiedenen Reaktionspartner unterschiedliche Titanoxidphasen begünstigen, bleibt unklar. Ebenso ist ungeklärt, warum die Verwendung der Bromide als Precursorverbindungen trotz geringerer Anteile an Lithium in den dargestellten Teilchen die Bildung des ternären Oxids Li_2TiO_3 als Nebenprodukt begünstigt.

6.3.3 Morphologie

Das Erscheinungsbild der Reaktionsprodukte konnte in den letzten beiden Kapiteln mit der Zusammensetzung in Zusammenhang gebracht werden. Eine klare Einteilung der Partikel in Bezug auf Zusammensetzung und Morphologie ist in diesem Stoffsystem nicht möglich. Die Pulverdiffraktogramme im letzten Abschnitt haben gezeigt, dass die erhaltenen Materialien alle kristalline Anteile aufweisen, dies zeigt sich auch in den aufgenommenen REM-Bildern. Die einzelnen Teilchen sind Kristallite, sphärische Partikel werden in diesem System nicht gebildet. Die Abb. 6.9 und 6.10 zeigen REM-Aufnahmen von titanreichen Reaktionsprodukten der Chloridreihe. Dem gegenübergestellt sind in den Abb. 6.11 und 6.12 aluminiumreiche Partikel derselben Reihe.

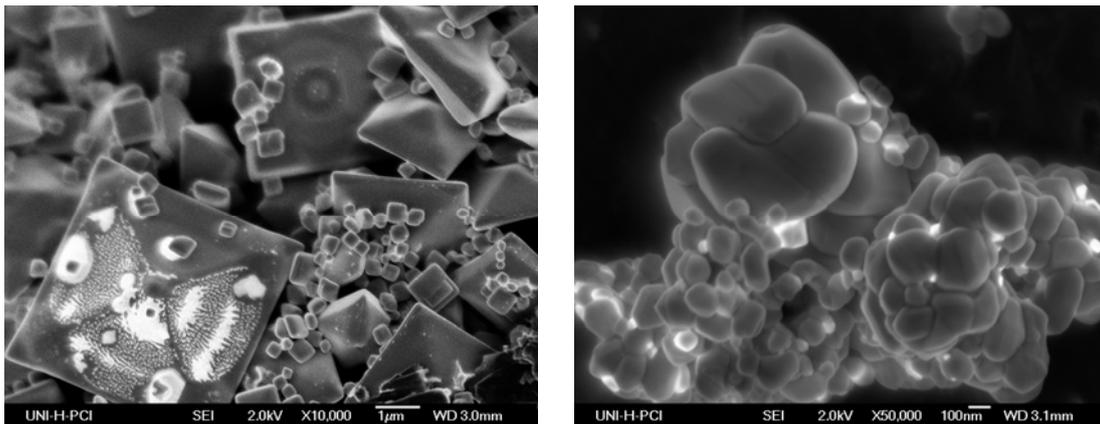


Abb. 6.9 / Abb. 6.10: titanreiche Partikel (CB-ALT-07, -08)

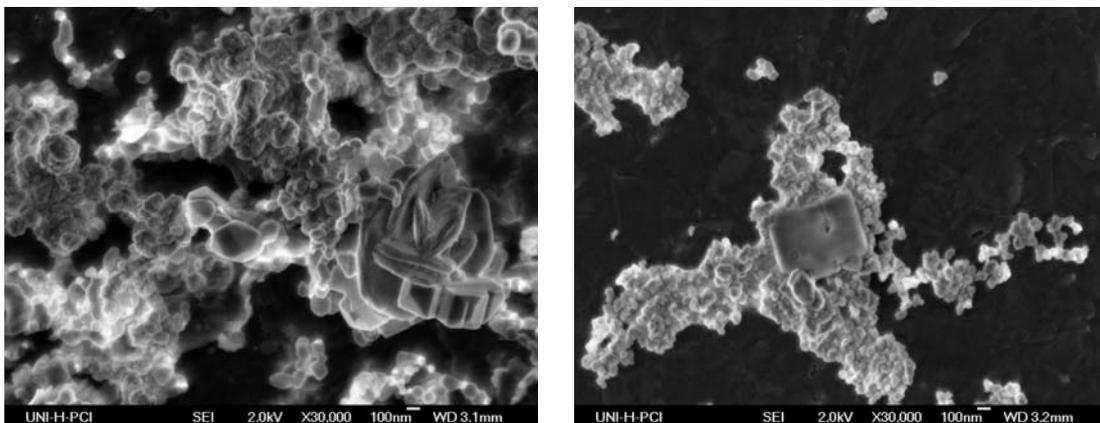


Abb. 6.11 / Abb. 6.12: aluminiumreiche Partikel (CB-ALT-12, -14)

Die dargestellten Bilder zeigen relativ kleine unterschiedlich stark verwachsene Kristallite. Die verschiedenen Zusammensetzungen in Bezug auf das Kationenverhältnis äußern sich nicht in verschiedenen Erscheinungsformen.

Werden die REM-Aufnahmen der Produkte der Bromidreihe betrachtet, so zeigt sich, dass sich die erhaltenen Teilchen stark von denen der Chloridreihe unterscheiden. Die Bildung von Kristalliten ist nicht so stark ausgeprägt, die erhaltenen Partikel sind zudem deutlich größer. Aber auch diese Versuchsreihe zeigt keine nennenswerten Unterschiede der Morphologie bei verschiedener Zusammensetzung. Exemplarisch sind Bilder der Versuche CB-ALT-15 und -21 der titanreichen Seite sowie Bilder von CB-ALT-20 der aluminiumreichen Seite dargestellt.

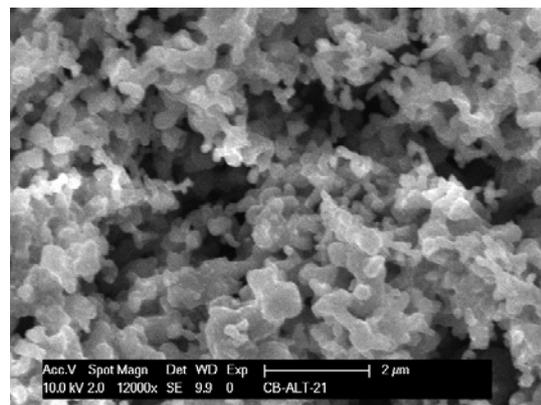
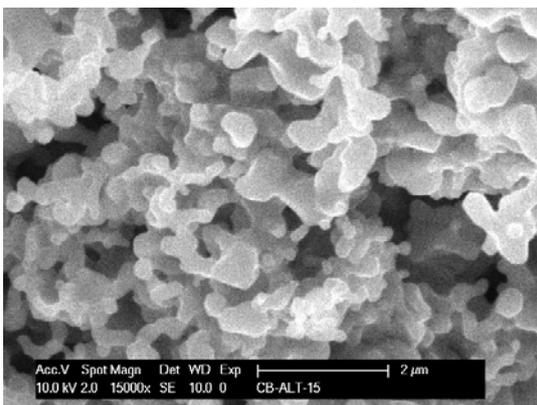


Abb. 6.13 / Abb. 6.14: titanreiche Partikel (CB-ALT-15, -21)

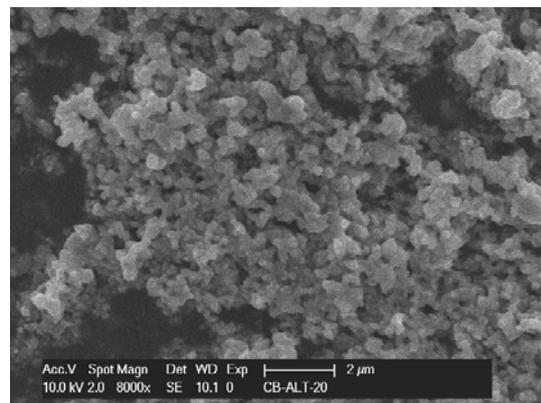
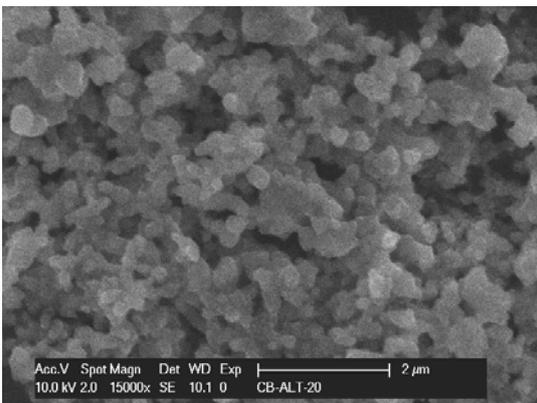


Abb. 6.15 / Abb. 6.16: aluminiumreiche Partikel (CB-ALT-20)

Im Anhang sind in Tab. 10.6 die Morphologiebeschreibung sowie die Partikeldurchmesser, die aus den REM-Aufnahmen der Versuche dieses Stoffsystems bestimmt werden, zusammengefasst.

Ist in der Tabelle kein Partikeldurchmesser angegeben, so war eine Größenbestimmung aufgrund der Bildauflösung oder der starken Verwachsung der Partikel nicht möglich.

6.3.4 NMR-Spektroskopie

Die Mobilität der Lithiumionen in den dargestellten Produkten soll auch in diesem Stoffsystem durch Linienformanalysen untersucht werden. In Analogie zu Kapitel 4 und 5 soll untersucht werden, ob die verschiedenen vorgestellten Produkteigenschaften die Diffusivität der Lithiumionen beeinflussen.

Abb. 6.17 zeigt die gemessenen Linienformen für die aus den Chloriden synthetisierten Proben dieses Stoffsystems. Die Proben bilden eine Reihe in Bezug auf das Aluminium- zu Titanverhältnis ($x(\text{Al}) + x(\text{Ti}) = 100\%$).

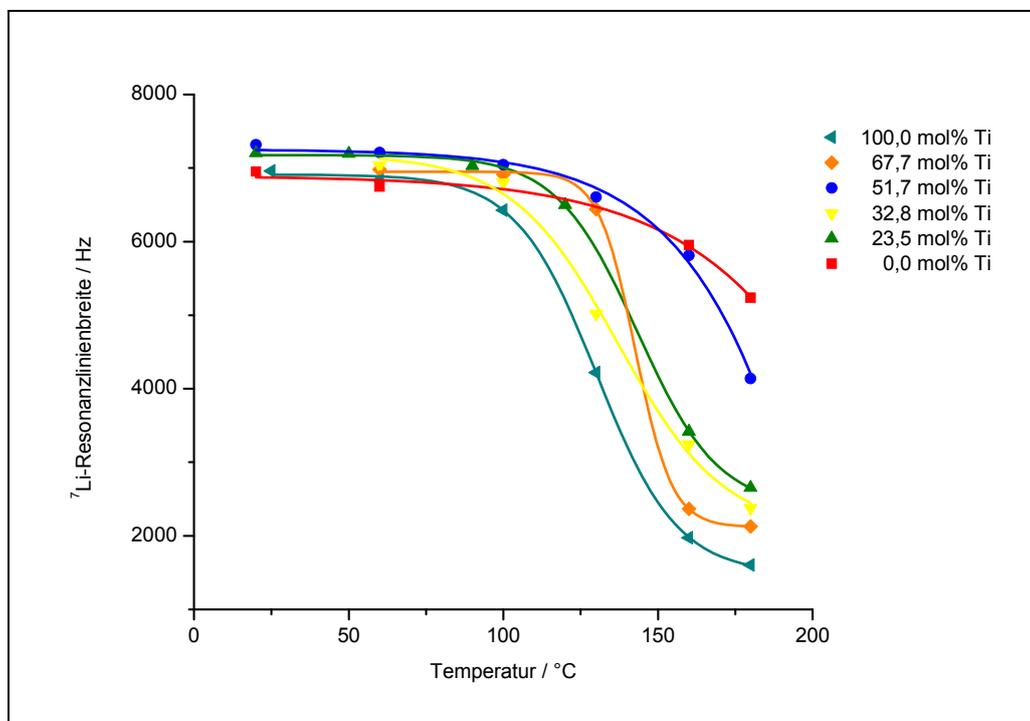


Abb. 6.17: Linienformen der aus den Chloriden dargestellten Proben

T_{onset} wird aus den gemessenen Kurven der Linienformanalyse mathematisch bestimmt, die Ergebnisse sind in Tab. 6.5 dargestellt. Mittels T_{onset} kann wie in den Kapiteln 4.3.4 und 5.3.4 empirisch die Aktivierungsenergie E_A für die Lithiumdiffusion näherungsweise nach WAUGH und FEDIN [47] berechnet werden. Trägt man T_{onset} gegen den Titangehalt der Partikel auf, wird Abb. 6.18 erhalten.

Tab.6.5: Temperaturen T_{onset} und Aktivierungsenergie E_A

Versuch	x (Ti), EDX / mol%	Temperatur $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	Aktivierungsenergie E_A / eV
CB-ALT-07	100,0	104	0,61
CB-ALT-08	67,7	131	0,65
CB-ALT-09	51,7	150	0,68
CB-ALT-12	32,8	103	0,61
CB-ALT-14	23,5	117	0,63
CB-ALS-39	0,0	145	0,68

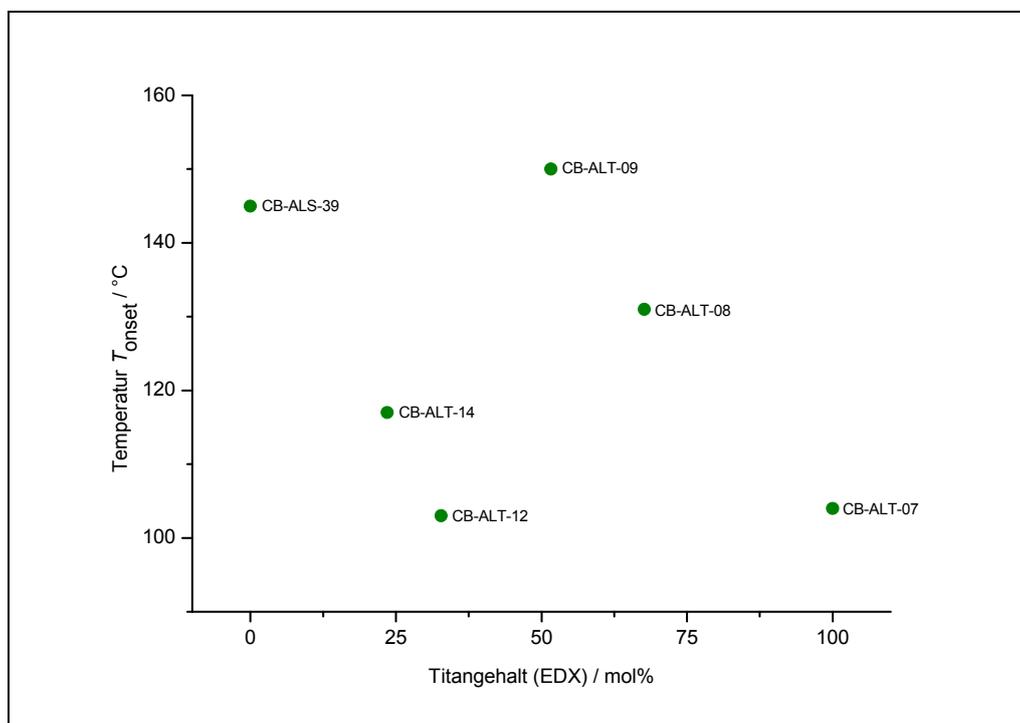


Abb. 6.18: Temperatur T_{onset} in Abhängigkeit des Titangehalts

Die mittels NMR-Spektroskopie untersuchte Versuchsreihe zeigt ein der Chloridversuchsreihe des Systems Li/Ti/Si/O ähnliches Verhalten. Mit steigendem Titangehalt erniedrigt sich zunächst T_{onset} . Bei gleich großen Anteilen an Aluminium und Titan wird die höchste Temperatur für T_{onset} gemessen, eine weitere Erhöhung des Titangehalts zur Randphase des Systems äußert sich in wieder abnehmenden Bewegungsinduktionstemperaturen.

Ein klarer Bezug zu den vorgestellten Eigenschaften der Partikel ist in diesem Fall nicht gegeben. Alle dargestellten Teilchen zeigen kristalline Anteile, die aufgenommenen REM-Bilder unterschiedlich stark verwachsene Kristallite. Die Unterschiede der Mobilität der Lithiumionen scheinen lediglich durch das Kationenverhältnis und damit durch die lokale Umgebung des Lithiums bestimmt zu werden.

Die erhaltenen Linienformen für die aus den Bromiden synthetisierten Proben sind in Abb. 6.19 dargestellt.

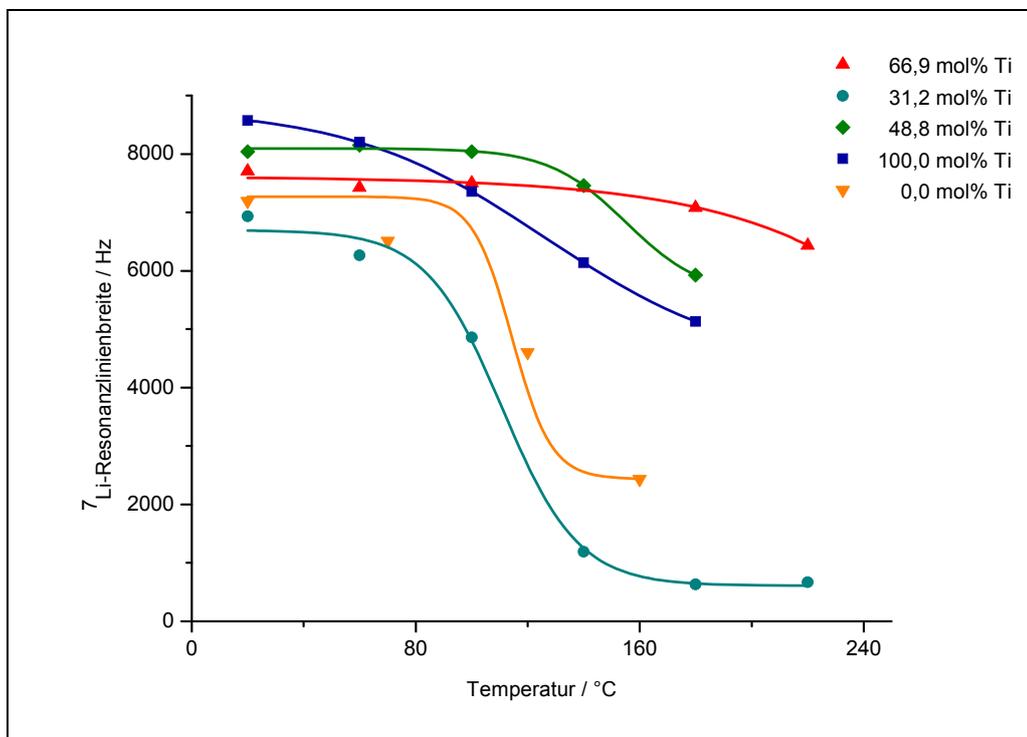


Abb. 6.19: Linienformen der aus den Bromiden dargestellten Proben

Die Ergebnisse für die Bestimmung von T_{onset} sowie der Aktivierungsenergie sind in Tab. 6.6 zusammengefasst. Wird T_{onset} gegen den Titangehalt aufgetragen, ergibt sich Abb. 6.20.

Tab.6.6: Temperaturen T_{onset} und Aktivierungsenergie E_A

Versuch	x (Ti), EDX / mol%	Temperatur $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	Aktivierungsenergie E_A / eV
CB-ALT-15	100,0	57	0,53
CB-ALT-16	48,8	128	0,65
CB-ALT-20	31,2	84	0,58
CB-ALT-21	66,9	> 200	/
CB-ALS-88	0,0	70	0,55

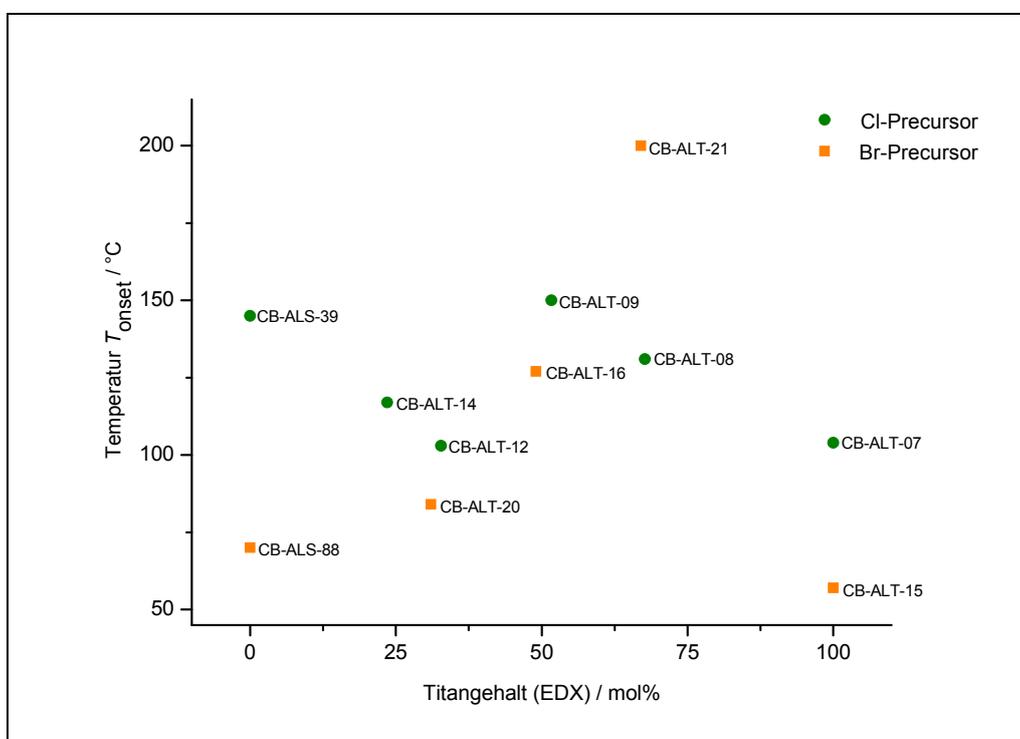


Abb. 6.20: Temperatur T_{onset} in Abhängigkeit des Aluminiumgehalts, Vergleich der Versuchsreihen

Die aus den Bromiden synthetisierten Proben zeigen im Vergleich zur Chloridreihe unterschiedliches Verhalten. Die Versuchsreihe zeigt ein Maximum für die Temperatur T_{onset} für einen Titangehalt von etwa 70 mol%. Die niedrigsten Bewegungsinduktionstemperaturen sind bei den beiden Randphasen des Systems gegeben.

Im Unterschied zu den beiden in Kapitel 4 und 5 diskutierten Stoffsystemen zeigen die Versuche der Bromidreihe mit einer Ausnahme zwar niedrigere onset-Temperaturen als die aus den Chloriden synthetisierten Proben gleichen Titangehalts, eine deutliche Erniedrigung von T_{onset} ist jedoch nicht gegeben. Die niedrigsten Temperaturen T_{onset} werden für die Randphasen der Versuchsreihe bestimmt. Wie bereits bei der Diskussion der Proben der Chloridreihe erwähnt, zeigt sich hier kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Diffusionsverhalten und Eigenschaften der Partikel.

7 Partikelsynthese im System Li/Nb/Si/O

Lithiumniobat hat in den letzten Jahren aufgrund seiner besonderen elektro-optischen, piezo-elektrischen und akustischen Eigenschaften das Interesse der Grundlagenforschung geweckt [69, 70].

Die Diffusivität des Lithiums im LiNbO_3 wurde in verschiedenen Publikationen hauptsächlich vor dem Hintergrund struktureller Einflüsse auf den Transportprozess untersucht. Hierbei lässt sich feststellen, dass der Ordnungszustand des Materials einen entscheidenden Einfluss auf die Mobilität der Lithiumionen hat [71, 72].

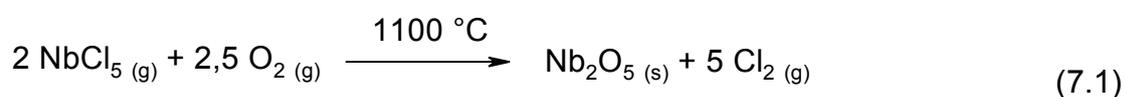
Da sich die strukturellen Eigenschaften und damit der Ordnungszustand des Materials bei aus der Gasphase abgeschiedenen Produkten von denen durch klassische Festkörpersynthese erhaltenen Produkten unterscheiden, soll versucht werden lithiumhaltige Nioboxide durch das CVS-Verfahren darzustellen. Zudem sollen Mischoxide mit Kationenanteilen von Niob und Silicium synthetisiert werden, da an den in Kapitel 4 und 5 vorgestellten Produkten gezeigt werden konnte, dass der Ordnungszustand durch den Einbau von Silicium herabgesetzt und die Diffusionseigenschaften des Lithiums so über die Zusammensetzung beeinflusst werden können.

7.1 Das Stoffsystem Li/Nb/Si/O

In Analogie zu den bisher diskutierten Stoffsystemen sollen hier die thermodynamischen Aspekte der gegebenenfalls in der Gasphase ablaufenden Reaktionen zur Bildung der verschiedenen theoretisch möglichen Produkte kurz beschrieben werden.

Für das in diesem Kapitel betrachtete Stoffsystem konnte in der Literatur kein Phasendiagramm oder thermodynamische Daten für quaternäre Oxide von Lithium, Niob und Silicium gefunden werden. Eine Betrachtung muss somit entfallen.

Die mögliche Bildung der binären Oxide von Lithium und Silicium wurde bereits ausführlich in Kapitel 4 beschrieben. Die Bildung von Nioboxid (Nb_2O_5) ist theoretisch aus den verwendeten Precursorverbindungen bei der Gasphasensynthese möglich. Gleichung 7.1 zeigt die dann ablaufende Bildungsreaktion. In diesem System werden nur die Chloride von Lithium, Niob und Silicium als Vorläuferverbindungen eingesetzt.



Die thermodynamische Rechnung wird mit Hilfe der Gleichungen 4.4 und 4.5 durchgeführt. Die benötigte Standardbildungsenthalpie und -entropie werden der bereits genannten Literatur [40, 41] entnommen. Die ermittelten Werte für Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ und Gleichgewichtskonstante K sind in Tab. 7.1 aufgelistet.

Das Phasendiagramm des ternären Systems Nb_2O_5 - SiO_2 ist in Abb. 7.1 dargestellt. Es zeigt keine Mischoxid- beziehungsweise Verbindungsbildung von Niob- und Siliciumoxiden im festen Zustand.

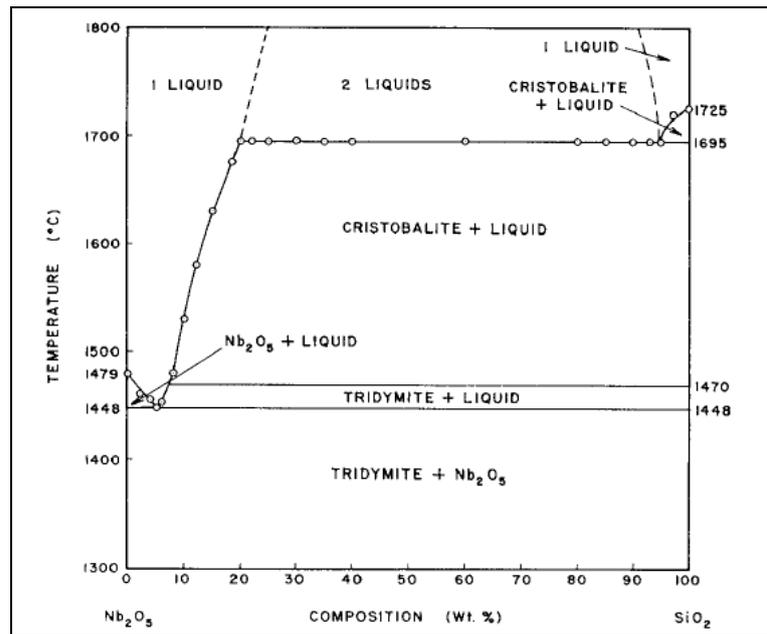


Abb. 7.1: Phasendiagramm des Systems $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ [73]

Das Phasendiagramm des ternären Systems $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ ist in Abb. 7.2 gezeigt. Die Bildung von Mischoxiden von Lithium und Niob ist bei den gegebenen Synthesebedingungen theoretisch ebenfalls möglich. Das Phasendiagramm zeigt vier stabile Lithiumniobate: $\text{Li}_2\text{Nb}_{28}\text{O}_{71}$, LiNb_3O_8 , LiNbO_3 und Li_3NbO_4 .

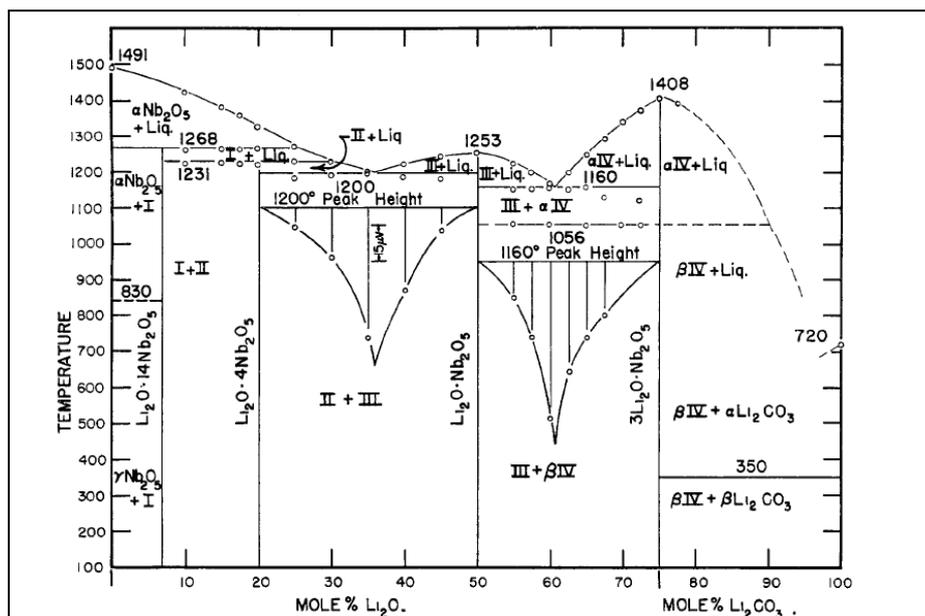
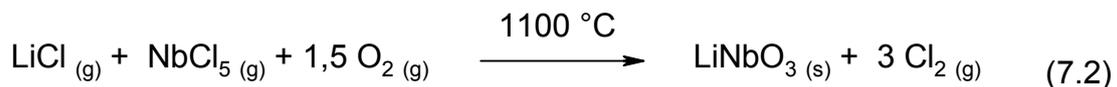


Abb. 7.2: Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ [74]

Die thermodynamische Rechnung wird am Beispiel des LiNbO_3 durchgeführt, Gleichung 7.2 zeigt die formal ablaufende Reaktion. Die erhaltenen Werte für freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ und Gleichgewichtskonstante K sind in Tab. 7.1 aufgelistet.



Tab. 7.1: Ergebnisse thermodynamische Rechnungen

Produkt	freie Bildungsenthalpie $\Delta_R G /$ kJ/mol	Gleichgewichtskonstante K
Nb_2O_5	-399,3	$1,55 \cdot 10^{15}$
LiNbO_3	-441,0	$5,98 \cdot 10^{16}$

Die Bildung von Nioboxid und Lithiumniobat ist bei den gegebenen Synthesebedingungen aus den verwendeten Chloriden als Precursorverbindungen thermodynamisch möglich. Die Gleichgewichte der betrachteten Reaktionen sind auf die Produktseite verschoben. Thermodynamisch sollte die Bildung von LiNbO_3 gegenüber dem Nb_2O_5 bevorzugt sein.

7.2 Durchgeführte Synthesen im System Li/Nb/Si/O

Die in diesem Stoffsystem durchgeführten Versuche sind unter Angabe der wichtigsten Syntheseparameter in Tab. 7.2 zusammengefasst. Die Durchführung der Versuche erfolgt wie in Kapitel 3 beschrieben. In diesem Stoffsystem wurden ausschließlich die Chloride als Vorläuferverbindungen verwendet. Für die Versuche CB-NLS-01 bis -04 wird Apparatur II zur Synthese verwendet. Als Temperatur für den Lithiumprecursor wurden 1100 °C eingestellt. Die Produkte der Versuche CB-NLS-09 bis -18 wurden in Apparatur I erhalten, die Synthesen erfolgen mit einer Temperatur von 1200 °C für den Lithiumprecursor.

Tab. 7.2: Versuchsübersicht und Syntheseparameter im Stoffsystem Li/Nb/Si/O

Versuch	$x(\text{NbCl}_5) /$ %	$x(\text{SiCl}_4) /$ %	$x(\text{LiCl}) /$ %	$\dot{V}(\text{O}_2) /$ L/h	$\dot{V}_{\text{gesamt}} /$ L/h	T / °C
CB-NLS-01	44,4	0,0	55,6	10,0	15,0	1000
CB-NLS-02	28,6	9,9	61,5	10,0	15,5	1000
CB-NLS-03	18,2	18,2	63,6	10,0	16,0	1000
CB-NLS-04	10,3	28,5	61,3	10,0	17,0	1000
CB-NLS-09	20,1	0,0	79,9	6,5	8,8	1000
CB-NLS-10	17,3	1,8	80,9	6,5	9,0	1000
CB-NLS-11	14,5	3,6	81,9	6,5	9,2	1000
CB-NLS-12	10,9	4,6	84,5	6,5	8,9	1000
CB-NLS-13	9,1	5,7	85,2	6,5	9,0	1000
CB-NLS-14	7,3	6,8	85,9	6,5	9,1	1000
CB-NLS-15	6,5	6,9	86,6	6,5	9,0	1000
CB-NLS-16	4,7	7,8	87,5	6,5	9,0	1000
CB-NLS-17	3,5	9,3	87,2	6,5	9,4	1000
CB-NLS-18	2,5	11,1	86,4	6,5	10,0	1000

Die Werte für die Stoffmengenanteile x werden analog den vorangegangenen Stoffsystemen mit den Gleichungen 7.3 – 7.5 erhalten, auch hier sind Dampfdrücke und Volumenstrom Grundlage der Berechnung des Stoffmengenstroms. Die Dampfdrücke für LiCl und SiCl₄ werden analog den vorangegangenen Abschnitten berechnet. Der Dampfdruck des Niobchlorids wurde aus der in Literatur [75] angegebenen Dampfdruckformel ermittelt.

$$x(\text{LiCl}) = \frac{\dot{n}(\text{LiCl})}{\dot{n}(\text{LiCl}) + \dot{n}(\text{NbCl}_5) + \dot{n}(\text{SiCl}_4)} \quad (7.3)$$

$$x(\text{NbCl}_5) = \frac{\dot{n}(\text{NbCl}_5)}{\dot{n}(\text{LiCl}) + \dot{n}(\text{NbCl}_5) + \dot{n}(\text{SiCl}_4)} \quad (7.4)$$

$$x(\text{SiCl}_4) = \frac{\dot{n}(\text{SiCl}_4)}{\dot{n}(\text{LiCl}) + \dot{n}(\text{NbCl}_5) + \dot{n}(\text{SiCl}_4)} \quad (7.5)$$

7.3 Ergebnisse

Die dargestellten Partikel sollen in Bezug auf Zusammensetzung, strukturelle Eigenschaften und Morphologie charakterisiert werden. Die erhaltenen Analysenergebnisse sind in den folgenden Abschnitten dargestellt und in Zusammenhang gesetzt. Die Mobilität der Lithiumionen wurde an ausgewählten Proben durch NMR-Spektroskopie untersucht.

7.3.1 Zusammensetzung der Produkte

Mit Ausnahme des Stoffmengenanteils von Lithium können die Stoffmengenanteile der weiteren an der Reaktion beteiligten Elemente Niob, Silicium, Sauerstoff und Chlor mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) bestimmt werden. In Tab. 7.3 sind die erhaltenen Ergebnisse aufgelistet.

Tab. 7.3: EDX-Analysenergebnisse

Versuch	x (Nb) / mol%	x (Si) / mol%	x (O) / mol%	x (Cl) / mol%
CB-NLS-01	36,4	0,0	60,0	3,6
CB-NLS-02	15,5	16,7	52,9	14,9
CB-NLS-03	8,8	27,0	53,4	10,8
CB-NLS-04	1,7	36,7	55,9	5,7
CB-NLS-09	1,7	0,0	8,7	89,6
CB-NLS-10	16,3	1,1	30,6	52,0
CB-NLS-11	22,5	3,7	46,3	27,5
CB-NLS-12	13,2	4,5	33,3	49,0
CB-NLS-13	3,1	6,0	14,9	76,0
CB-NLS-14	13,8	10,2	47,1	28,9
CB-NLS-15	7,1	13,0	36,0	43,9
CB-NLS-16	3,3	15,7	43,6	37,4
CB-NLS-17	1,3	19,2	41,0	38,5
CB-NLS-18	0,4	28,5	36,6	34,5

Die Kationenanteile in der Gasphase lassen sich durch Dampfdruck der Precursorverbindung sowie den Volumenstrom an Trägergas einstellen. Die in Tab. 7.2 angegebenen Werte für den Anteil an Niobpentachlorid in der Gasphase sowie der Niobgehalt in den Partikeln (Tab. 7.3) sind in Abb. 7.3 gegeneinander aufgetragen.

Es wird lediglich das Verhältnis der Kationen Silicium und Niob in den Produkten betrachtet, es gilt:

$$x(\text{Nb}) + x(\text{Si}) = 1 = 100 \text{ mol\%} \quad (7.6)$$

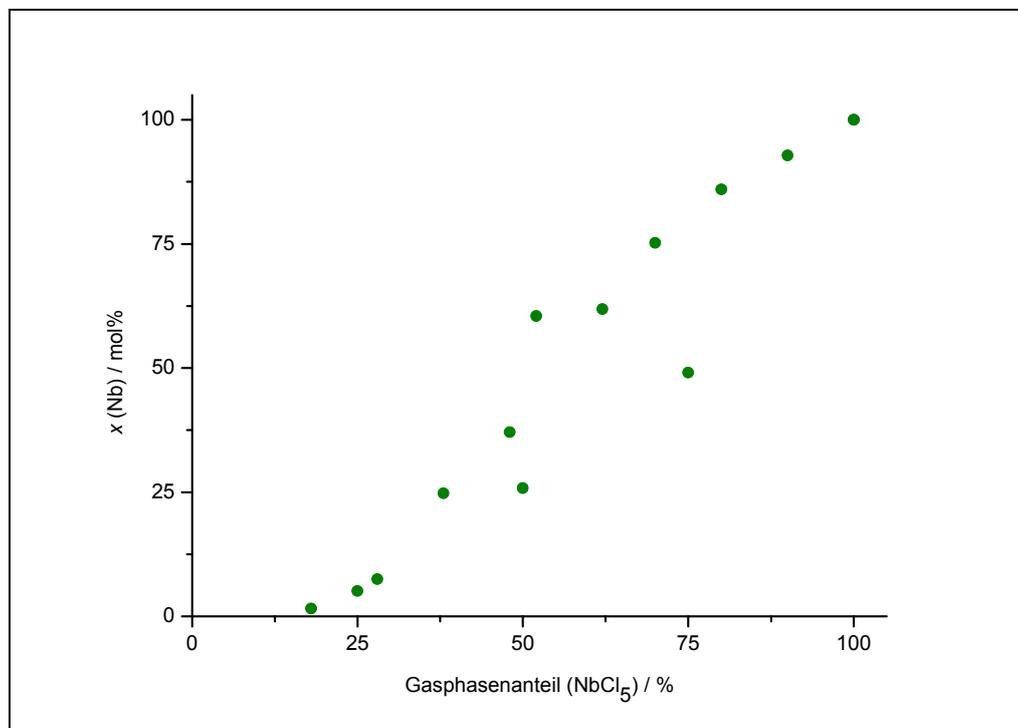


Abb. 7.3: Niobgehalt der Partikel in Abhängigkeit des Gasphasenanteils an NbCl₅

Es zeigt sich ein annähernd linearer Verlauf. Bei hohen Niobgehalten stimmen die Anteile von Precursor in der Gasphase und Niob in den Partikeln fast überein. Bei niedrigen Anteilen an Niobpentachlorid wird deutlich weniger Niob in die Partikel eingebaut als theoretisch möglich wäre.

Die Lithiumgehaltsbestimmung wird lediglich für die Proben durchgeführt, die durch NMR-Spektroskopie untersucht werden sollen. Die Produktmenge der Versuche CB-NLS-01, -02 und -09 war zu gering um den Lithiumgehalt zu bestimmen.

Der Lithiumgehalt der Proben CB-NLS-12, -14, -15 und -16 wird durch ICP-AES-Analyse nach vorherigem Fluss- und Perchlorsäureaufschluss bestimmt. Tab. 7.4 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Da auch bei diesen Proben die erhaltene Produktmenge relativ gering war, konnten die Anteile der weiteren Kationen nicht bestimmt werden. Die angegebenen Werte für Niob und Silicium wurden aus den EDX-Werten berechnet.

Auch hier werden nur die Stoffmengenanteile der enthaltenen Kationen betrachtet, es gilt:

$$x(\text{Li}) + x(\text{Nb}) + x(\text{Si}) = 1 = 100 \text{ mol\%} \quad (7.7)$$

Tab. 7.4: Analyseenergebnisse der Bestimmung der Kationenanteile

Versuch	x (Li) / mol% (ICP-AES)	x (Nb) / mol% (EDX)	x (Si) / mol% (EDX)
CB-ALS-42	58,8	0,0	41,2
CB-NLS-12	38,0	46,6	15,4
CB-NLS-14	32,7	40,7	26,6
CB-NLS-15	34,7	24,1	41,2
CB-NLS-16	31,1	16,9	52,0

Da kein Phasendiagramm für das Stoffsystem $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ vorliegt und somit kein Vergleich möglich ist, wird auf die Auftragung der Werte verzichtet. Die für den Lithiumgehalt ermittelten Werte zeigen, dass bei den Versuchen der NLS-Reihe, die in Apparatur I durchgeführt wurden, die Einstellung eines relativ konstanten Lithiumgehalts gelingt.

7.3.2 Strukturelle Eigenschaften

Die in den Kapiteln 4 und 5 diskutierten röntgenographischen Eigenschaften der Partikel wurden stark vom Verhältnis Aluminium zu Silicium beziehungsweise Titan zu Silicium beeinflusst. Siliciumreiche Teilchen sind amorph, zunehmende Anteile an Aluminium oder Titan begünstigen die Bildung kristalliner Phasen. Der Erwartung entsprechend zeigt sich dieses Verhalten auch in den in diesem Stoffsystem dargestellten Produkten. Das röntgenographische Erscheinungsbild wird vom Kationenverhältnis bestimmt, kristalline Phasen werden erhalten, wenn Niob in ausreichendem Maß in die Partikel eingebaut wird. Abb. 7.4 zeigt beispielhaft die Pulverdiffraktogramme von Proben verschiedener Niobgehalte.

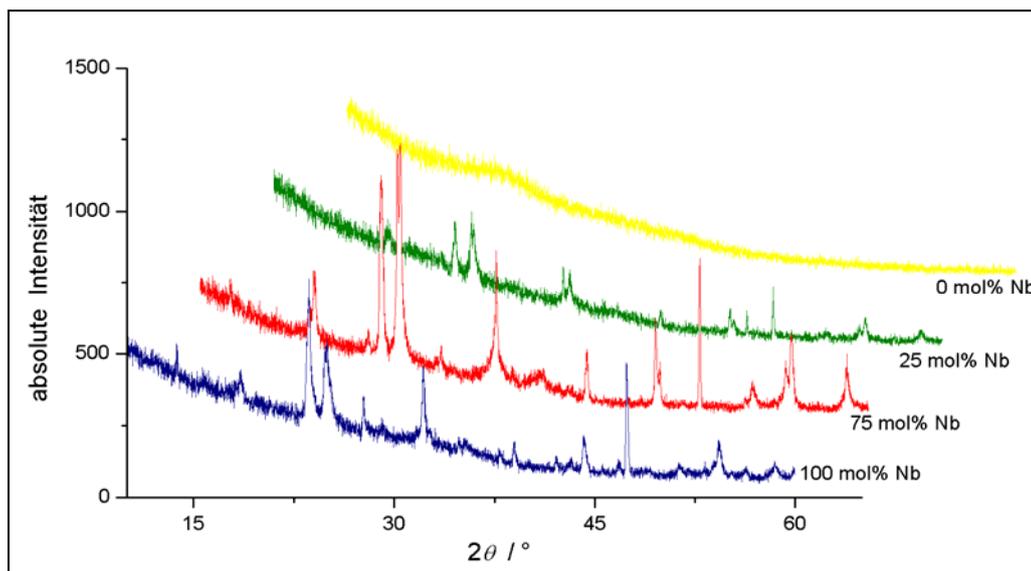


Abb. 7.4: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte

Die in Apparatur II dargestellten Produkte, die bei einer Temperatur von 1100 °C für den Lithiumprecursor erhalten wurden, zeigen alle kristalline Anteile, die dem Nioboxid Nb_2O_5 zugeordnet werden können. Exemplarisch ist in Abb. 7.5 das Pulverdiffraktogramm von CB-NLS-01 gezeigt. Die kristallinen Anteile sind je nach Niobgehalt unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Phasenzuordnung der Reaktionsprodukte dieser Versuchsreihe ist in Tab. 10.7 im Anhang vorgenommen.

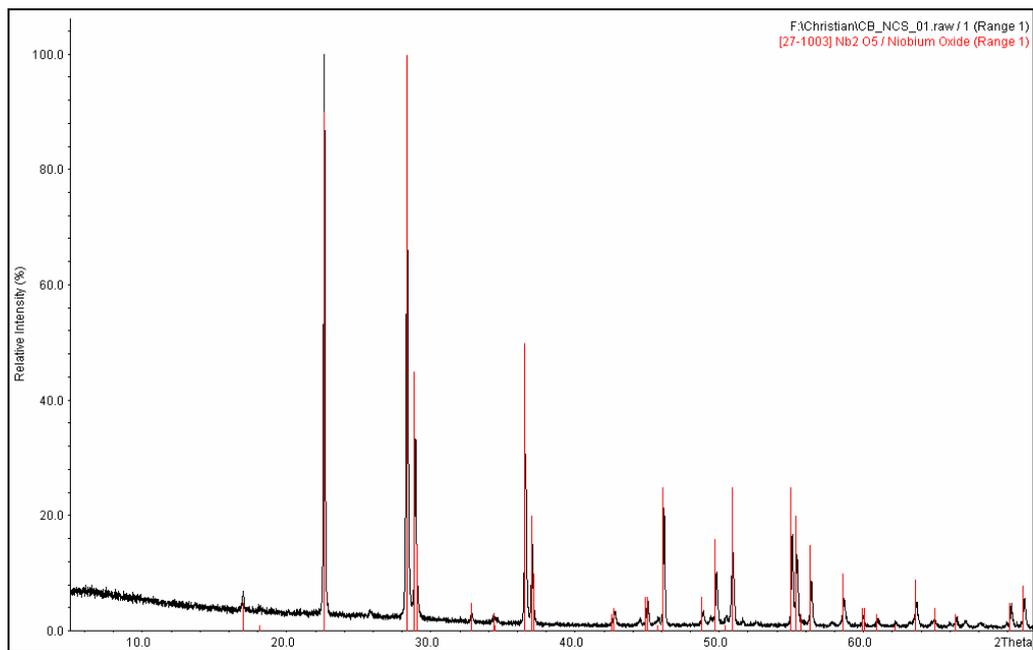


Abb. 7.5: Pulverdiffraktogramm CB-NLS-01

Werden die Pulverdiffraktogramme der in Apparatur I mit einer höheren Temperatur für den Lithiumprecursor (1200 °C) synthetisierten Produkte betrachtet, so zeigen auch diese schon bei geringen Niobanteilen kristalline Anteile. Im Gegensatz zu den in Apparatur II erzeugten Produkten wird allerdings eine andere Phase erhalten. Einen Vergleich der Produkte der beiden Versuchsreihen zeigt Abb. 7.6.

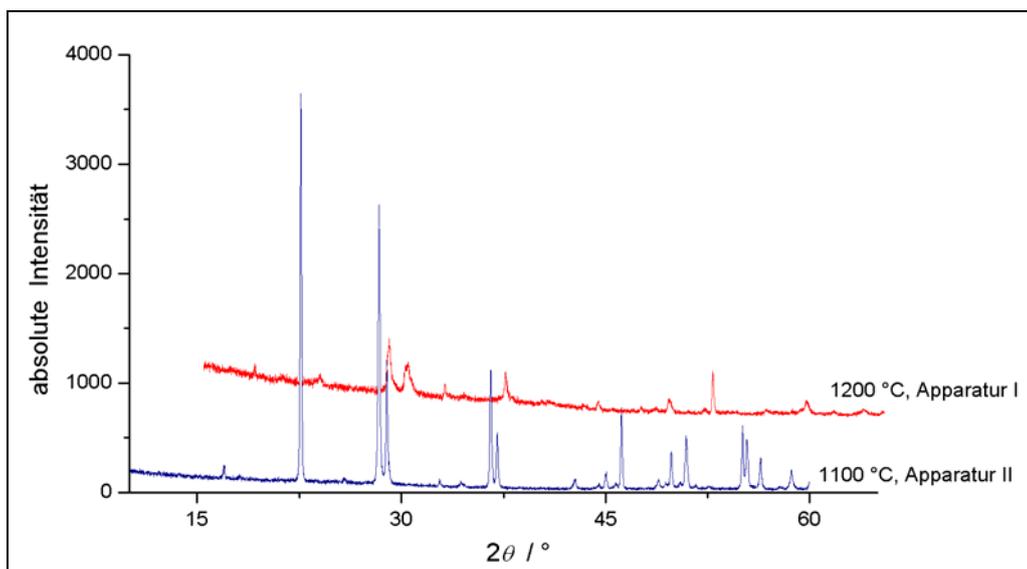


Abb. 7.6: Vergleich der Pulverdiffraktogramm der verschiedenen Versuchsreihen

Nioboxid wird bei den Versuchen CB-NLS-09 bis -18 nur als Nebenprodukt erhalten. Die als Hauptprodukt erhaltene Phase kann dem Lithiumnioboxid $\text{Li}_2\text{Nb}_{32}\text{O}_{81}$ zugeordnet werden. Beispielhaft ist das Pulverdiffraktogramm von Versuch CB-NLS-14 gezeigt.

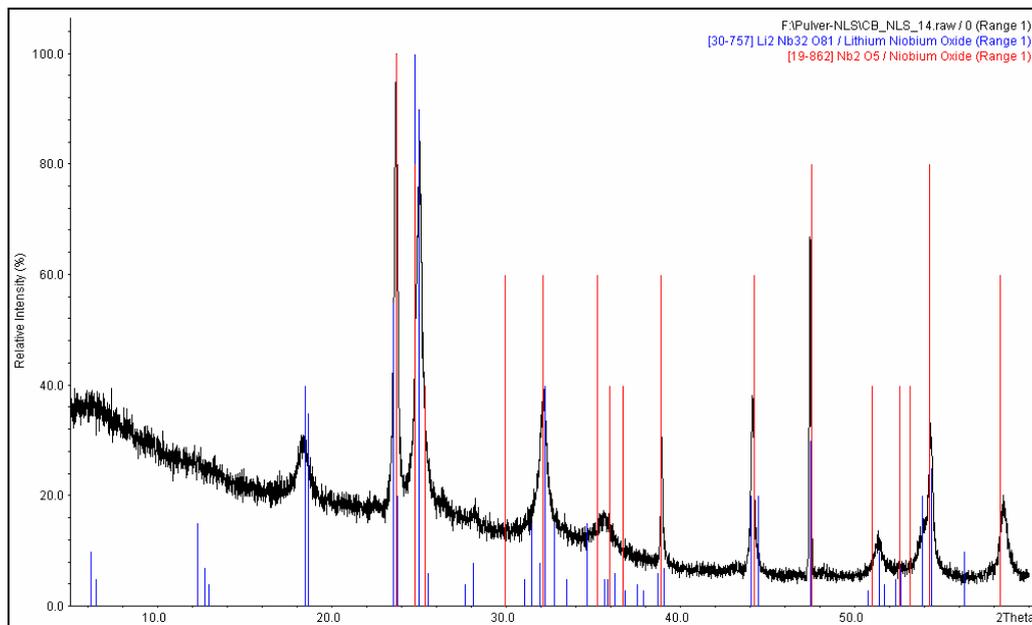


Abb. 7.7: Pulverdiffraktogramm CB-NLS-14

Die Phasenzuordnung der Reaktionsprodukte der Versuchsreihe ist in Tab. 10.7 zu finden. Die kristallinen Anteile sind in Abhängigkeit vom Niobgehalt unterschiedlich stark ausgeprägt. Die höhere Temperatur für den Lithiumprecursor sowie die Durchführung der Synthese in Apparatur I begünstigt die Bildung der Lithiumniobatphase $\text{Li}_2\text{Nb}_{32}\text{O}_{81}$.

7.3.3 Morphologie

Auch in diesem Stoffsystem lassen sich die Reaktionsprodukte anhand ihrer Morphologie unterscheiden und mit dem Kationenverhältnis in Zusammenhang bringen. Die bei 1100 °C Lithiumprecursortemperatur synthetisierten Produkte zeigen ein ähnliches Verhalten wie die in den Kapiteln 4 und 5 beschriebenen Teilchen. Siliciumreiche Partikel sind sphärisch, mit steigendem Niobgehalt sind die erhaltenen Teilchen zunehmend weniger sphärisch und liegen als Kristallite vor. Die Abb. 7.8 und 7.9 zeigen exemplarisch Versuchsprodukte verschiedener Morphologie.

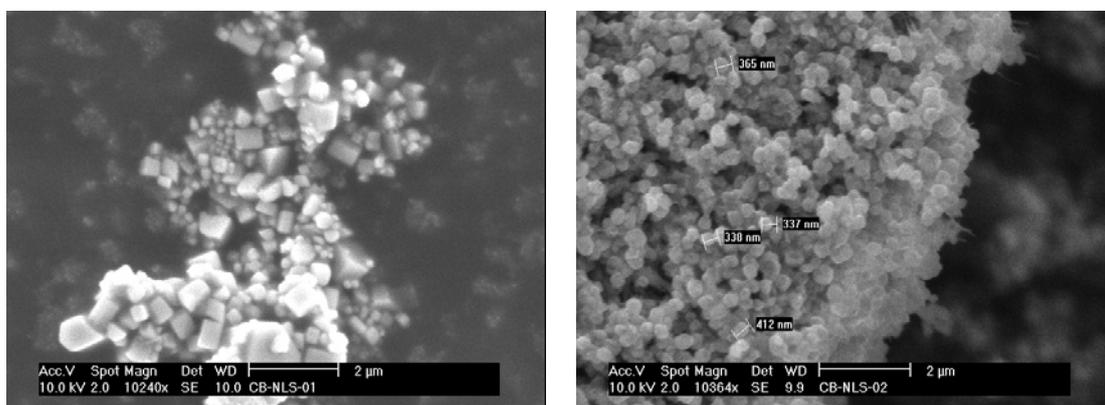


Abb. 7.8 / Abb. 7.9: niobreiche Partikel (links), siliciumreiche Partikel (rechts)

In Tab. 10.8 im Anhang sind die Morphologiebeschreibung sowie die Partikeldurchmesser, welche aus den REM-Aufnahmen bestimmt wurden, der in Apparatur II dargestellten Versuchsreihe zusammengefasst. Ist in Tab. 10.8 kein Partikeldurchmesser angegeben, war eine Bestimmung aufgrund der Auflösung oder starken Verwachsungen der Partikel nicht möglich.

Die in der zweiten Versuchsreihe in Apparatur I dargestellten Produkte unterscheiden sich bei verschiedener Zusammensetzung nicht wesentlich in ihrem Erscheinungsbild. Alle betrachteten Produkte sind zweiphasig und zeigen sowohl sphärische Teilchen als auch stäbchenförmige Kristallite. Die Verwachsungen zwischen den Partikeln beziehungsweise Kristalliten ist unterschiedlich stark ausgeprägt und folgt keinem klaren Trend. Beispielhaft sind REM-Aufnahmen der Versuche CB-NLS-09 und -14 in den Abb. 7.10 und 7.11 dargestellt.

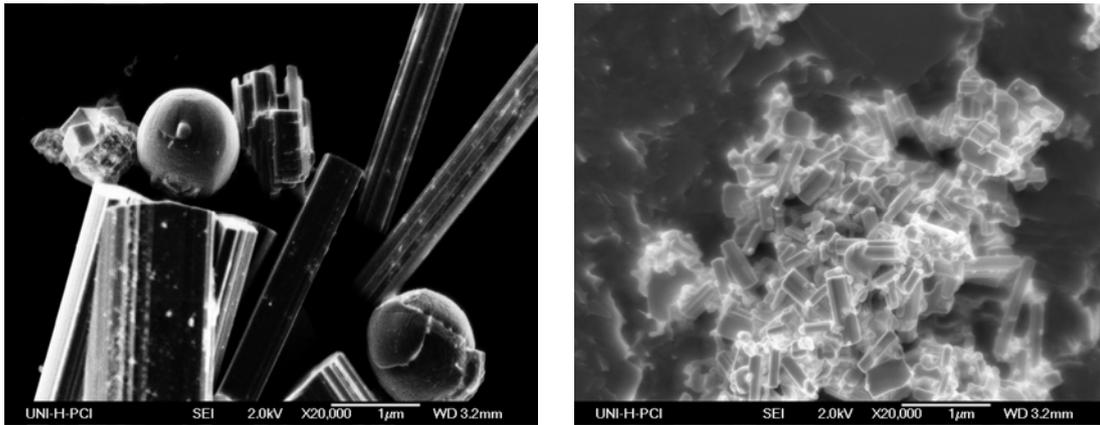


Abb. 7.10 / Abb. 7.11: REM-Aufnahmen CB-NLS-09 (links) und CB-NLS-14 (rechts)

Eine Beschreibung der Morphologie der Produkte ist in Tabelle 10.9 im Anhang gegeben. Ein Partikeldurchmesser ist nicht angegeben, da die Größen der Kristallite und sphärischen Partikel der zweiphasigen Produkte stark voneinander abweichen.

7.3.4 NMR-Spektroskopie

Grundlage der Untersuchung der Diffusionseigenschaften der Lithiumionen ist auch in diesem Stoffsystem die temperaturabhängige Änderung der Halbwertsbreite des ^7Li -Resonanzsignals. In Analogie zu Kapitel 4 und 5 soll untersucht werden, ob die verschiedenen strukturellen Eigenschaften, die sich aus der Zusammensetzung ergeben, die Diffusivität der Lithiumionen beeinflussen.

Abb. 7.12 zeigt die aufgenommenen Linienformen der Proben CB-NLS-01 und -02.

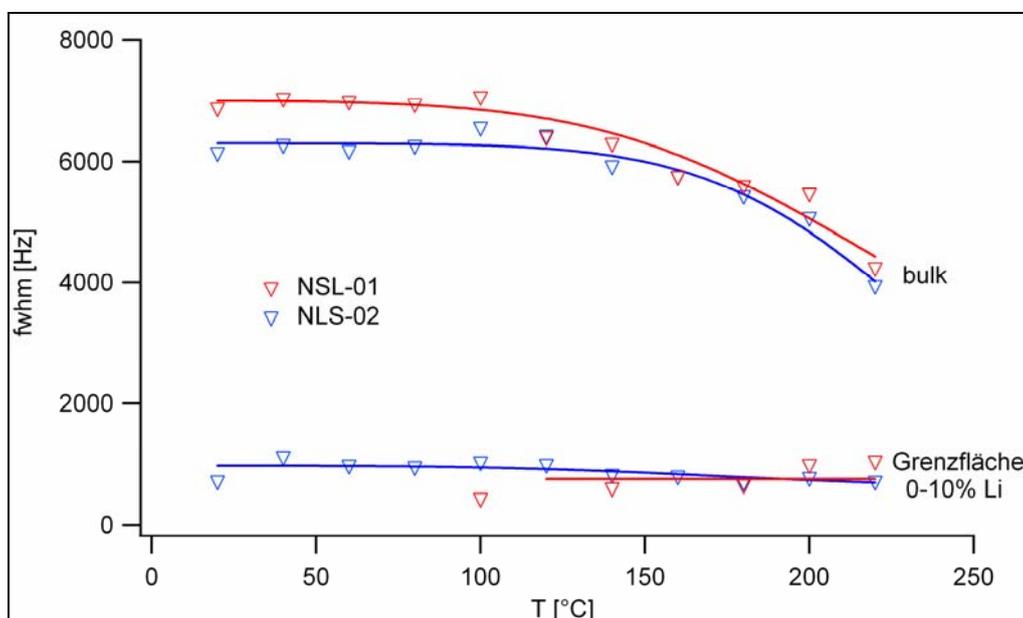


Abb. 7.12: Linienformen CB-NLS-01 und -02

Die den Beginn des Diffusionsprozesses kennzeichnende Signalverschmälerung zeigt sich erst oberhalb von 150 °C. Allerdings zeigen beide Proben bei der Betrachtung der aufgenommenen Solid-Echo-NMR-Spektren, dass diese wie in Abb. 7.13 gezeigt zwei Signalanteile haben. Bei einsetzender Signalverschmälerung geht das NMR-Signal von einer Gauss- in eine Lorentzfunktion über. Die hier aufgenommenen Spektren zeigen Anteile beider Funktionen schon bei tiefen Temperaturen. Dies spricht für zwei verschiedene Diffusionsprozesse, ein Teil der Lithiumionen ist bereits bei tiefen Temperaturen mobil.

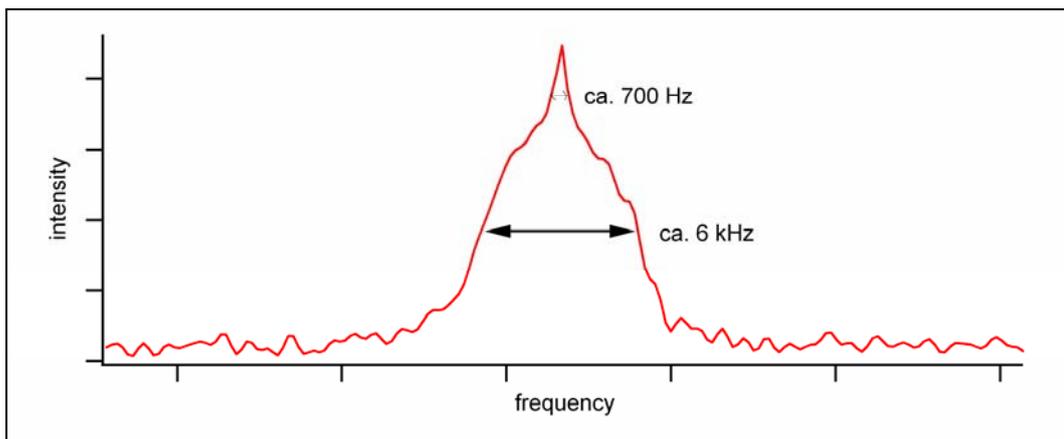


Abb. 7.13: Solid-Echo-NMR-Spektrum CB-NLS-01

Dieses Verhalten wurde bei NMR-Experimenten in anderen Stoffsystemen nicht beobachtet. Es zeigt sich lediglich bei den in diesem System in Apparatur II synthetisierten Partikeln.

Die Proben der zweiten, mit einer höheren Temperatur für den Lithiumprecursor in Apparatur I dargestellten Versuchsreihe wurden ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Die Proben bilden eine Reihe in Bezug auf das Verhältnis von Niob und Silicium ($x(\text{Nb}) + x(\text{Si}) = 100\%$). Die Ergebnisse der Linienformexperimente sind in Abb. 7.14 dargestellt.

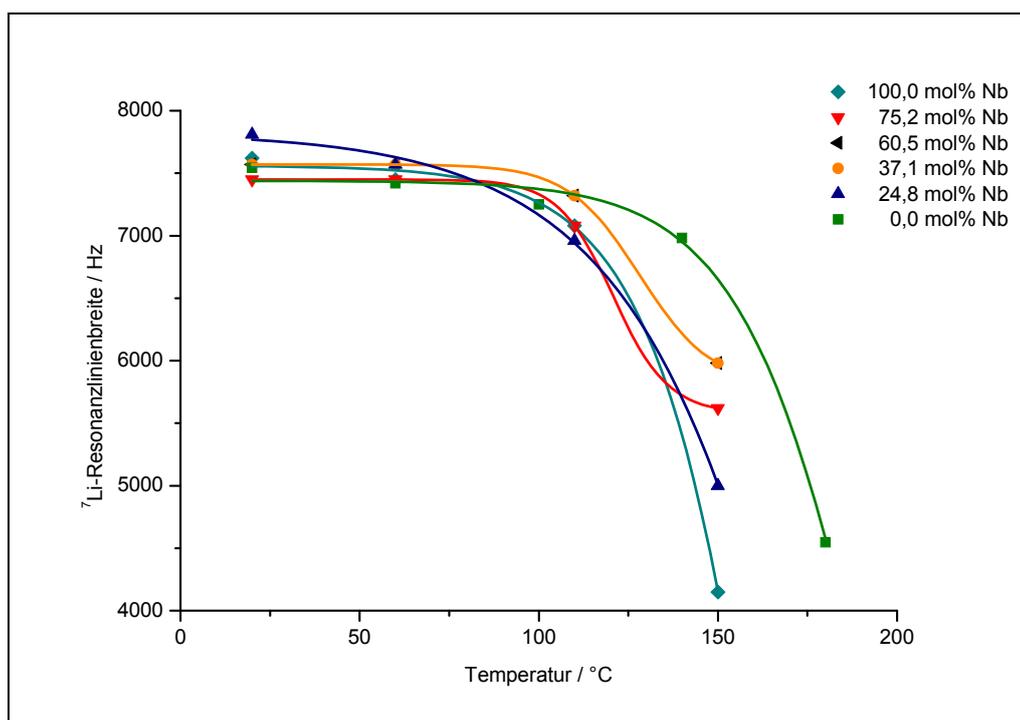


Abb. 7.14: Linienformen CB-NLS-Reihe, Apparatur I

Die Ergebnisse für die Bestimmung von T_{onset} sowie der Aktivierungsenergie sind in Tab. 7.5 zusammengefasst. Wird T_{onset} gegen den Niobgehalt aufgetragen, ergibt sich Abb. 7.14.

Tab. 7.5: Temperaturen T_{onset} und Aktivierungsenergie E_A

Versuch	x (Nb), EDX / mol%	Temperatur $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	Aktivierungsenergie E_A / eV
CB-NLS-09	100,0	124	0,64
CB-NLS-12	75,2	105	0,61
CB-NLS-14	60,5	108	0,61
CB-NLS-15	37,1	108	0,61
CB-NLS-16	24,8	110	0,61
CB-ALS-42	0,0	152	0,69

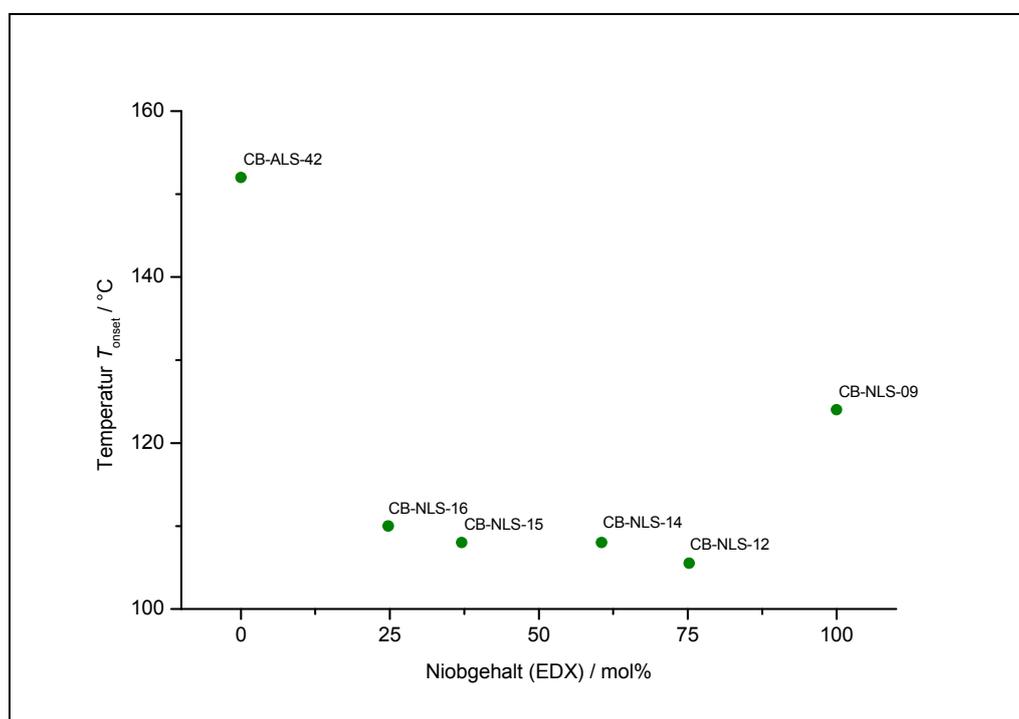


Abb. 7.14: Temperatur T_{onset} in Abhängigkeit des Niobgehalts

Alle mittels NMR-Spektroskopie untersuchten Proben haben relativ hohe Temperaturen T_{onset} von mehr als 100 °C. Die betrachtete Versuchreihe zeigt allerdings ein bisher noch nicht beobachtetes Verhalten. Die dargestellten Proben mit Ausnahme der beiden Randphasen zeigen beinahe identische Linienformen und somit annähernd gleiche Temperaturen T_{onset} . Die Diffusionseigenschaften des Lithiums lassen sich in diesem Stoffsystem nicht beziehungsweise nur unwesentlich durch die Zusammensetzung und die daraus resultierenden strukturellen Eigenschaften beeinflussen.

Vergleichend zu den in diesem Abschnitt dargestellten NMR-Ergebnissen sind in Abb. 7.15 die eingangs des Kapitels erwähnten Linienformen für amorphes Lithiumniobat sowie für verschiedene Korngrößen des kristallinen LiNbO₃ dargestellt. Die Diffusion setzt im mikrokristallinen Lithiumniobat erst bei etwa 380 °C und somit deutlich höher als bei den vorgestellten Proben ein. Für nanokristallines und amorphes LiNbO₃ werden deutlich tiefere Temperaturen T_{onset} beobachtet.

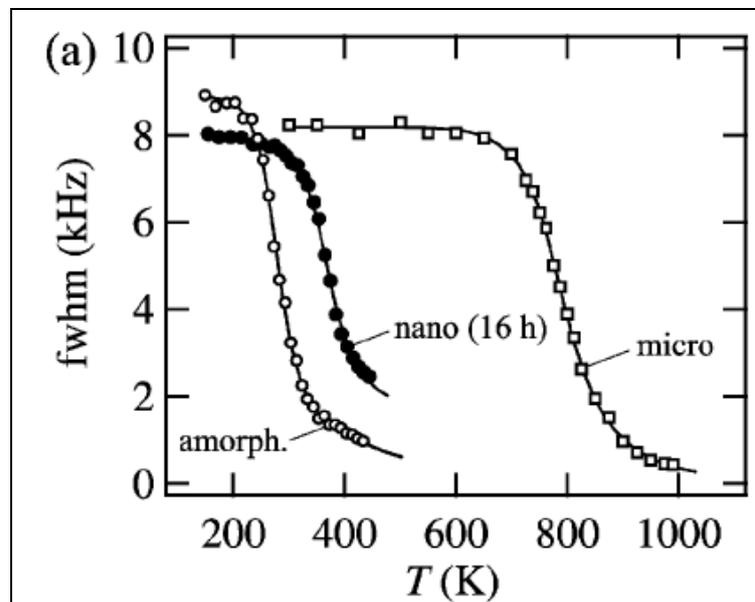


Abb. 7.15: Linienformen Lithiumniobat [76]

8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Gasphasenabscheidung lithiumhaltiger quaternärer oxidischer Partikel in verschiedenen Stoffsystemen untersucht. Ziel war in diesem Zusammenhang die Darstellung von Produkten abseits der thermodynamisch stabilen Phasen, die typischerweise bei klassischen Festkörperreaktionen erhalten werden. Des Weiteren sollten die erhaltenen Partikel in Bezug auf die Diffusivität der Lithiumionen untersucht und die Mobilität dieser in Abhängigkeit der weiteren Produkteigenschaften betrachtet werden.

Durch das Verfahren der Gasphasenabscheidung lassen sich innerhalb der in dieser Arbeit diskutierten Stoffsysteme durch Variation der Syntheseparameter Mischphasen-Partikel erhalten, deren Zusammensetzung prinzipiell beliebig eingestellt werden kann. Die Synthese von Produkten abseits der von der Thermodynamik gesetzten Grenzen ist somit möglich.

Die Mobilität der Lithiumionen unterscheidet sich in den erhaltenen Produkten der verschiedenen Stoffsysteme stark voneinander. Die Zusammensetzung der Partikel bestimmt deren Eigenschaften, welche wiederum Einfluss auf den Diffusionsprozess ausüben.

Bei der Betrachtung des Systems Li/Al/Si/O zeigten sich deutliche Unterschiede bezüglich der Diffusion der Lithiumionen bei verschiedenen Zusammensetzungen der Partikel und -entgegen der Erwartung- auch bei der Verwendung der verschiedenen Halogenide als Precursor. Der Einbau von Aluminium in die amorphen Partikel äußert sich in niedrigeren Temperaturen T_{onset} . Die Verwendung der Bromide als Vorläuferverbindungen begünstigt im Gegensatz zu den Chloriden tiefere Temperaturen für den Beginn der Lithiumionenbewegung im Bereich von Raumtemperatur und darunter, was die synthetisierten Partikel für mögliche Anwendungen als Feststoffelektrolyt interessant werden lässt.

Ein ähnlicher Trend zeigt sich auch im Stoffsystem Li/Ti/Si/O. Die Verwendung der verschiedenen Halogenide als Precursor äußert sich in unterschiedlichem Diffusionsverhalten. Die Bromide als Vorläuferverbindungen begünstigen auch hier niedrigere Temperaturen T_{onset} . Innerhalb der Versuchsreihen bestimmt die Zusammensetzung die Lithiumionenmobilität.

Das Kationenverhältnis bestimmt auch im System Li/Al/Ti/O die Eigenschaften der dargestellten Partikel, diese haben ausgeprägtere kristalline Anteile. Die Verwendung der verschiedenen Halogenide zeigt im Gegensatz zu den beiden bereits diskutierten Stoffsystemen keine deutliche Änderung der Diffusionseigenschaften.

Im Stoffsystem Li/Nb/Si/O wurden lediglich die Chloride als Vorläuferverbindungen eingesetzt. Im Gegensatz zu den anderen Stoffsystemen zeigten verschiedene Zusammensetzungen nur geringfügige Unterschiede in Bezug auf den Diffusionsprozess. Eine weitere Besonderheit stellen die in Apparatur II synthetisierten Partikel dar, die NMR-Spektren dieser Proben deuten auf zwei verschiedene Diffusionsprozesse innerhalb der Produkte hin, ein Teil der Lithiumionen ist schon bei tiefen Temperaturen mobil.

Die genaue Ursache für das stark unterschiedliche Diffusionsverhalten bei der Verwendung der verschiedenen Vorläuferverbindungen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Die erhaltenen Analyseergebnisse deuten allerdings auf verschiedene Gegenionenkoordinationen des Li^+ hin.

Um die genannten Phänomene genauer zu untersuchen und zu beschreiben, wären weitere NMR- und Leitfähigkeitsmessungen naheliegend und sinnvoll. Ergänzend könnten auch theoretische Rechnungen zur lokalen Koordination des Lithiums zur genaueren Charakterisierung des unterschiedlichen Diffusionsverhaltens herangezogen werden.

Die Übertragung der Gasphasensynthese auf weitere Systeme der Hauptgruppen- oder Übergangsmetallelemente kann sich als sinnvoll erweisen, da viele mit Lithium interkalierte Verbindungen dieser Elemente bereits in Lithiumakkumulatoren zum Einsatz kommen und sich die Eigenschaften bei aus der Gasphase abgeschiedenen Produkten eventuell variieren beziehungsweise verbessern lassen.

9 Literaturverzeichnis

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **2001**, 414, 359.
- [2] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4271.
- [3] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.*, **2005**, 4, 366.
- [4] P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 2930.
- [5] C.-C. Chang, C. C. Wang, P. N. Kumata, *Mater. Des.*, **2001**, 22, 617.
- [6] R. D. Shanon, B. E. Taylor, A. D. English, T. Berzins, *Electrochim. Acta*, **1977**, 22, 783.
- [7] I. M. Hodge, M. D. Ingram, A. R. West, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1976**, 59, 360.
- [8] I. D. Raistrick, C. Ho, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **1976**, 123, 1469.
- [9] H. Gleiter, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 474.
- [10] P. Heitjans, S. Indris, *J. Mater. Sci.*, **2004**, 39, 5091.
- [11] P. W. Wu, S. R. Holm, A. T. Duong, B. Dunn, R. B. Kaner, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 1004.
- [12] M. Smaïhi, D. Petit, F. Gourbilleau, F. Chaput, J. P. Boilot, *Solid State Ion.*, **1991**, 48, 213.
- [13] S. Smaïhi, D. Petit, J. P. Korb, J. P. Boilot, *J. Solid St. Chem.*, **1991**, 94, 260.
- [14] M. Binnewies, N. Söger, P. Jutzi, H. Schubert (Eds.), *Silicon Chemistry – From Molecules to extended Systems*. Wiley-VCH, **2003**.
- [15] T. Giesenberg, S. Hein, M. Binnewies, G. Kickelbick, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 5816.
- [16] M. Binnewies, K. Jug, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 6, 1127.
- [17] S. Hein, *Dissertation*, Universität Hannover, **2007**.
- [18] C. Brüning, *Diplomarbeit*, Universität Hannover, **2007**.
- [19] A. Rössler, G. Skillas, S. Pratsinis, *Chem. in uns. Zeit*, **2001**, 1, 33.
- [20] K. Jackowska, A. R. West, *J. Mater. Sci.*, **1983**, 18, 2380.

- [21] K.-Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Harri Deutsch, Thun; Frankfurt/Main, **1988**.
- [22] E. Mutoro, B. Luerßen, J. Janek, *Chem. Unserer Zeit*, **2008**, 42, 80.
- [23] A. R. West, *Solid State Chemistry*, Wiley, Chichester, **1984**.
- [24] J. Maier, *Festkörper – Fehler und Funktion*, Teubner, Stuttgart, **2000**.
- [25] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, **2002**.
- [26] P. Heitjans, S. Indris, *J. Phys.: Condens Matter*, **2003**, 15, R1257.
- [27] P. Heitjans, *Solid State Ionics*, **1986**, 18/19, 50.
- [28] P. Heitjans, J. Kräger, *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*, Springer, Berlin, **2005**.
- [29] M. Wilkening, *Ultralangsame Ionenbewegung in Festkörpern*, Logos, Berlin, **2005**.
- [30] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietwaldmethode*, Vieweg, Braunschweig, **1994**.
- [31] S. Flegler, J. W. Heckmann, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Akademischer Verlag, **1995**.
- [32] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, **1990**.
- [33] M. Wilkening, P. Heitjans, *J. Phys.: Condens Matter*, **2006**, 18, 9849.
- [34] Schutzrechtsanmeldung DE 10 2009 023 888.3
- [35] D. Vollath, H. Wedemeyer, H. Zimmermann, H. Werle, *J. Nucl. Mater.*, **1990**, 174, 86.
- [36] C. Y. Chu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1989**, 72, 1643.
- [37] O. Renoult, J.-P. Boilot, J.-P. Korb, D. Petit, M. Boncoeur, *J. Nucl. Mater.*, **1995**, 219, 233.
- [38] R. Ballo, E. Dittler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1912**, 76, 39.
- [39] R. Roy, E.F. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 2086.
- [40] M. Binnewies, E. Milke, *Thermodynamical Data of Elements and Compounds*, 2nd Edition, VCH, Weinheim, **2002**.
- [41] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1992**.
- [42] F.C. Kracek, *J. Phys. Chem.*, Part II, **1930**, 34, 2645.
- [43] S. S. Kim, T. H. Sanders Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, 74, 1833.

- [44] S. Aramski, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1959**, 42, 644.
- [45] W. Fischer, O. Rahles, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1932**, 205, 1-40.
- [46] K. Kelly, *Bl. Bur. Mines*, **1935**, 383, 112.
- [47] J. S. Waugh, E. I. Fedin, *Sov. Phys. Solid State*, **1963**, 4, 1633.
- [48] F. Qi, C. Rier, R. Böhmer, W. Franke, P. Heitjans, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **2005**, 72, 104301.
- [49] R. Winter, K. Siegmund, P. Heitjans, *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, 212, 215.
- [50] A. Kuhn, M. Wilkening, P. Heitjans, *Solid State Ionics*, **2009**, 180, 302.
- [51] V. Epp, C. Brünig, M. Wilkening, M. Binnewies, P. Heitjans, *Diffusion Fundamentals*, **2009**, 11, 1.1.
- [52] E. Fukushima, S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR*, Addison-Wesley, Reading, **1981**.
- [53] J. Jeener, P. Broekaert, *Phys. Rev.*, **1967**, 157, 232.
- [54] G. Nuspl, K. Yoshizawa, T. Yambe, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 2529.
- [55] S. Y. Huang, L. Kavan, I. Exner, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, L142.
- [56] G. Armstrong, A. R. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2006**, 9, A139.
- [57] L. Kavan, J. Prochazka, T. M. Spitler, M. Kalbac, M. Zukalova, T. Drezen, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150, A1000.
- [58] J. P. Kopasz, J. M. Miller, C. E. Johnson, *J. Nucl. Mater.*, **1994**, 21, 2927.
- [59] M. Matsui, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2003**, 111, 848.
- [60] K. H. Kim, F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1959**, 42, 287.
- [61] R. C. De Vries, R. Roy, E. F. Osborn, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **1954**, 53, 531.
- [62] M. Wilkening, W. Iwaniak, J. Heine, V. Epp, A. Kleinert, M. Behrens, G. Nuspl, W. Bensch, P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 6199.
- [63] M. Wilkening, R. Amade, W. Iwaniak, P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 1239.]
- [64] D. Dianquan, Z. Fengbao, Z. Guoliang, L. Yifan, *Front. Chem. China*, **2006**, 3, 268.

- [65] L. L. Kochergina, N. V. Porotnikov, L. B. Golubeva, L. A. Kovrov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **1986**, 22, 156.
- [66] *Phase Equilibra Diagrams Volume I – XII*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, **1991-1996**.
- [67] F. Remy, O. Monnereau, A. Casalot, F. Dahen, J. Galy, *J. Solid State Chem.*, **1988**, 76, 167.
- [68] S. T. Norberg, S. Hoffmann, M. Yoshimura, N. Ishizawa, *Acta Cryst.*, **2005**, C61, i35.
- [69] R. S. Weis, T.K. Gaylord, *Appl. Phys.*, **1985**, A 37, 191.
- [70] D. P. Birnie, *J. Mater. Sci.*, **1993**, 28, 302.
- [71] M. Wilkening, D. Bork, S. Indris, P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 3246.
- [72] A. Chadwick, M. J. Pooley, S. L. P. Savin, *Phys. Stat. Sol.*, **2005**, 2, 302.
- [73] M. Ibrahim, N. F. H. Bright, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1962**, 45, 221.
- [74] A. Reisman, F. Holtzberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 6505.
- [75] H. Schäfer, L. Bayer, H. Lehmann, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1952**, 268, 274.
- [76] P. Heitjans, M. Masoud, A. Feldhoff, M. Wilkening, *Faraday Discuss.*, **2007**, 134, 67.

10 Anhang

10.1 Abkürzungsverzeichnis

CSN	<u>C</u> hlor <u>s</u> iloxan
g	gasförmig
CVS	<u>c</u> h <u>em</u> ical <u>v</u> apor <u>s</u> ynthesis
CVD	<u>c</u> h <u>em</u> ical <u>v</u> apor <u>d</u> eposition
Abb.	Abbildung
T	Temperatur
J	Keimbildungsrate
A	präexponentieller Faktor
ΔG_K^*	Keimbildungsarbeit
k	je nach Kontext: Boltzmann Konstante oder Normierungsvektor
r_K	Keimradius
t	Zeit
p	Druck
W	Wahrscheinlichkeit
τ	Verweilzeit
a	Gitterkonstante, Abstand der Gitterplätze
x	je nach Kontext: Stoffmengenanteil oder Entfernung
μ	chemisches Potential
D_i	Diffusionskoeffizient
j	Stoffstrom
c	Konzentration
grad	Gradient
div	Divergenz
λ	Wellenlänge
d_{hkl}	Netzebenenabstand
θ	Beugungswinkel, BRAGGwinkel
h, k, l	MILLER Indizes
REM	<u>R</u> astere <u>l</u> ektronen <u>m</u> ikroskopie

EDX	<u>e</u> n <u>e</u> r <u>g</u> y- <u>d</u> isp <u>e</u> r <u>s</u> i <u>v</u> e- <u>X</u> -ray
NMR	<u>n</u> uclear <u>m</u> agnetic <u>r</u> esonance
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit
$1/T_2$	Relaxationsrate
M'_{xy}	transversale Magnetisierung
r	Abstand zweier Kerne
ν	Halbwertsbreite
I	Kernspin
γ	gyromagnetisches Verhältnis
h	Plancksche Konstante
T_{onset}	Onset-Temperatur
SDM	<u>S</u> t <u>r</u> ö <u>m</u> u <u>n</u> g <u>s</u> d <u>u</u> r <u>c</u> h <u>f</u> l <u>s</u> s <u>m</u> e <u>s</u> s <u>e</u> r
$\Delta_R G$	freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie
$\Delta_R S$	Reaktionsentropie
R	allgemeine Gaskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
Tab.	Tabelle
\dot{n}	Stoffmengenstrom
\dot{V}	Volumenstrom
w	Massenanteil
ICP	<u>i</u> nductively- <u>c</u> oupled- <u>p</u> lasma
AES	<u>A</u> tom <u>e</u> mission <u>s</u> s <u>p</u> ektrosk <u>o</u> p <u>i</u> e
nm	Nanometer
E_A	Aktivierungsenergie
SGR	<u>S</u> pin- <u>G</u> itter- <u>R</u> elaxation
T_1^{-1}	Relaxationsrate
T_{1p}^{-1}	Relaxationsrate
SAE	<u>S</u> pin- <u>A</u> lignment- <u>E</u> cho
τ_{SAE}^{-1}	Spin-Alignment-Zerfallsrate
$S_2(t_m, t_p, t)$	Spin-Alignment-Zerfallskurven
t_m	Mischzeit
dc	direct current

10.2 Verwendete Chemikalien

Siliciumtetrachlorid:	Riedel-de-Haen, > 99,0 % (GC)
Siliciumtetrabromid:	Sigma-Aldrich, > 99,0 %
Aluminiumtrichlorid:	Sigma-Aldrich, gepulvert, 98 %
Aluminiumtribromid:	Sigma-Aldrich, powder and chunks, > 98 %
Titantetrachlorid:	Fluka, > 99,0 %
Titantetrabromid:	Sigma-Aldrich, 98 %
Niob(V)-chlorid:	Sigma-Aldrich, 99 %
Lithiumchlorid:	Merck, p.a. > 99,0 %
Lithiumbromid:	Sigma-Aldrich, > 99 %
Argon:	Linde, 4,6 N
Sauerstoff:	Linde, 2.6 N

10.3 Verwendete Analysengeräte

REM/EDX:

FEI-Philips
XL 30
Wolfram-Kathode
0,5- 30 kV

Pulverdiffraktometer:

Stoe, Stadi P
PSD
Cu-K α -Strahlung
Software: WinX^{POW}

NMR-Spektrometer:

Bruker MSL 100
Feldstärke: 0 – 8 Tesla

10.4 Anhang zum System Li/Al/Si/O

Tab. 10.1: Zusammensetzung und erhaltene Phasen im System Li/Al/Si/O

Versuch	$x(\text{Al}) / \text{mol}\%$	$x(\text{Si}) / \text{mol}\%$	erhaltene Phase / Struktur
CB-ALS-24	98,8	1,2	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
CB-ALS-25	68,8	31,2	Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)
CB-ALS-26	45,3	54,7	Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)
CB-ALS-27	40,3	59,7	Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)
CB-ALS-28	39,3	60,7	amorph
CB-ALS-29	44,9	55,1	Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)
CB-ALS-39	100,0	0,0	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
CB-ALS-41	39,6	60,4	amorph
CB-ALS-42	0,0	100,0	amorph
CB-ALS-47	73,4	26,6	Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), Anteil $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
CB-ALS-53	58,3	41,7	Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)
CB-ALS-56	48,6	51,4	amorph, geringer Anteil Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)
CB-ALS-57	35,0	65,0	amorph
CB-ALS-78	0,0	100,0	amorph
CB-ALS-82	21,3	78,7	amorph
CB-ALS-86	40,6	59,4	amorph
CB-ALS-87	71,2	28,8	Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)
CB-ALS-88	100,0	0,0	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Anhang

Tab. 10.2: Morphologiebeschreibung und Partikeldurchmesser im System Li/Al/Si/O

Versuch	x (Al) / mol%	Morphologiebeschreibung	Partikeldurchmesser / nm
CB-ALS-24	98,8	verwachsene Struktur, Partikel an der Oberfläche	80 – 150
CB-ALS-25	68,8	stark aggregierte Partikel	120 – 300
CB-ALS-26	45,3	Primärpartikel, teilweise aggregiert	250 – 450
CB-ALS-27	40,3	aggregierte Primärpartikel	150 – 300
CB-ALS-28	39,3	aggregierte Primärpartikel	150 – 300
CB-ALS-29	44,9	Primärpartikel, teilweise aggregiert	150 – 400
CB-ALS-39	100,0	verwachsene Struktur	/
CB-ALS-41	39,6	aggregierte Primärpartikel	250 – 400
CB-ALS-42	0,0	Primärpartikel, teilweise aggregiert	/
CB-ALS-47	73,4	aggregierte / verwachsene Partikel	/
CB-ALS-53	58,3	stark verwachsene Partikel	/
CB-ALS-56	48,6	aggregierte Primärpartikel	150 – 700
CB-ALS-57	35,0	Primärpartikel, teilweise aggregiert	200 – 600
CB-ALS-78	0,0	leicht aggregierte Primärpartikel	400 – 1500
CB-ALS-82	21,3	aggregierte Primärpartike	400 – 2000
CB-ALS-86	40,6	stärker aggregierte Partikel	500 – 1500
CB-ALS-87	71,2	aggregierte Primärpartikel, teilweise Verwachsungen	500 – 1500
CB-ALS-88	100,0	stark aggregierte Partikel, größtenteils Verwachsen	300 - 1000

10.5 Anhang zum System Li/Ti/Si/O

Tab. 10.3: Zusammensetzung und erhaltene Phasen im System Li/Ti/Si/O

Versuch	$x(\text{Ti}) / \text{mol}\%$	$x(\text{Si}) / \text{mol}\%$	erhaltene Phase / Struktur
CB-TLS-01	100,00	0,00	TiO ₂ – Anatas, Rutil-Anteil
CB-TLS-02	85,2	14,8	TiO ₂ – Anatas, Rutil-Anteil
CB-TLS-03	51,2	48,8	TiO ₂ – Anatas, Rutil-Anteil
CB-TLS-04	44,8	55,2	TiO ₂ – Anatas, Rutil-Anteil
CB-TLS-05	11,1	88,9	amorph, geringer Anteil TiO ₂ - Anatas
CB-TLS-06	5,1	94,9	amorph
CB-TLS-08	82,3	17,7	TiO ₂ – Anatas, Rutil-Anteil
CB-TLS-09	67,8	32,2	TiO ₂ – Anatas, Rutil-Anteil
CB-TLS-10	44,2	55,8	TiO ₂ – Anatas, Rutil-Anteil
CB-TLS-11	24,9	75,1	amorph, Anteil TiO ₂ - Anatas
CB-TLS-12	16,6	83,4	amorph, Anteil TiO ₂ - Anatas
CB-TLS-13	50,5	49,5	TiO ₂ – Anatas, Rutil-Anteil
CB-TLS-14	16,1	83,9	amorph
CB-TLS-15	49,5	50,5	amorph, geringer Rutil-Anteil
CB-TLS-16	56,4	43,6	TiO ₂ – Rutil geringe Anteile Li ₂ TiO ₃ / Li ₂ SiO ₃
CB-TLS-17	68,2	31,8	TiO ₂ – Rutil geringe Anteile Li ₂ TiO ₃ / Li ₂ SiO ₃

Tab. 10.4: Morphologiebeschreibung und Partikeldurchmesser im System Li/Ti/Si/O

Versuch	x (Ti) / mol%	Morphologiebeschreibung	Partikeldurchmesser / nm
CB-TLS-01	100,00	verwachsene Kristallite	500 - 1500
CB-TLS-02	85,2	verwachsene Kristallite, teilweise sphärische Partikel	100 - 600
CB-TLS-03	51,2	verwachsene Primärpartikel	150 – 400
CB-TLS-04	44,8	verwachsene Primärpartikel	150 – 400
CB-TLS-05	11,1	kleine primär Partikel, teilweise verwachsen	50 – 200
CB-TLS-06	5,1	kleine primär Partikel, teilweise verwachsen	50 – 200
CB-TLS-08	82,3	verwachsene Kristallite	<100 - 500
CB-TLS-09	67,8	verwachsene Kristallite	<100 - 500
CB-TLS-10	44,2	kleine, verwachsene Primärpartikel	100 – 600
CB-TLS-11	24,9	kleine, verwachsene Primärpartikel	100 – 600
CB-TLS-12	16,6	kleine, verwachsene Primärpartikel	100 – 600
CB-TLS-13	50,5	verwachsene Kristallite	<100 - 500
CB-TLS-14	16,1	Primärpartikel, teilweise verwachsen	500 – 1200
CB-TLS-15	49,5	Primärpartikel	400 – 1200
CB-TLS-16	56,4	Primärpartikel, teilweise verwachsen	400 – 1200
CB-TLS-17	68,2	sphärische und kristalline Partikel, teilweise verwachsen	500 – 1500

10.6 Anhang zum System Li/Al/Ti/O

Tab. 10.5: Zusammensetzung und erhaltene Phasen im System Li/Al/Ti/O

Versuch	$x(\text{Ti}) / \text{mol}\%$	$x(\text{Al}) / \text{mol}\%$	erhaltene Phase / Struktur
CB-ALT-01	68,4	31,6	TiO ₂ – Rutil, Anteil Anatas
CB-ALT-02	97,3	2,67	TiO ₂ – Rutil, Anteil Anatas
CB-ALT-03	87,2	12,8	TiO ₂ – Rutil, Anteil Anatas
CB-ALT-04	35,4	64,6	TiO ₂ – Rutil, Al ₂ O ₃ - Korund
CB-ALT-05	31,2	68,8	TiO ₂ – Rutil, Al ₂ O ₃ - Korund
CB-ALT-06	80,7	19,3	TiO ₂ – Rutil, Anteil Anatas
CB-ALT-07	100,0	0,0	TiO ₂ – Anatas, Rutil-Anteil
CB-ALT-08	67,7	32,3	TiO ₂ – Rutil, Anteil Al ₂ O ₃
CB-ALT-09	51,7	48,3	TiO ₂ – Rutil, Al ₂ O ₃ - Korund
CB-ALT-10	49,6	50,4	TiO ₂ – Rutil, Al ₂ O ₃ - Korund
CB-ALT-11	0,0	100,0	Al ₂ O ₃ - Korund
CB-ALT-12	32,8	67,2	TiO ₂ – Rutil, Al ₂ O ₃ - Korund
CB-ALT-13	39,5	60,5	TiO ₂ – Rutil, Al ₂ O ₃ - Korund
CB-ALT-14	23,5	76,5	TiO ₂ – Rutil, Al ₂ O ₃ – Korund,
CB-ALT-15	100,0	0,0	TiO ₂ – Anatas, Anteile Rutil, Li ₂ TiO ₃
CB-ALT-16	48,8	51,2	TiO ₂ – Rutil, Anteile Al ₂ O ₃ , Li ₂ TiO ₃
CB-ALT-17	47,5	52,5	amorph, Rutilanteil
CB-ALT-18	47,6	52,4	TiO ₂ – Rutil, Anteile Al ₂ O ₃ , Li ₂ TiO ₃
CB-ALT-19	48,3	51,7	TiO ₂ – Rutil, Anteile Al ₂ O ₃ , Li ₂ TiO ₃
CB-ALT-20	31,2	68,8	TiO ₂ – Rutil, Anteile Al ₂ O ₃ , Li ₂ TiO ₃
CB-ALT-21	66,9	33,1	TiO ₂ – Rutil, Anteile Al ₂ O ₃ , Li ₂ TiO ₃

Tab. 10.6: Morphologiebeschreibung und Partikeldurchmesser im System Li/Al/Ti/O

Versuch	x (Ti) / mol%	Morphologiebeschreibung	Partikeldurchmesser / nm
CB-ALT-01	68,4	verwachsene Kristallite	400 - 600
CB-ALT-02	97,3	Kristallite, teilweise verwachsen	500 - 2000
CB-ALT-03	87,2	verwachsene Kristallite	500 – 1200
CB-ALT-04	35,4	verwachsene Kristallite	500 - 900
CB-ALT-05	31,2	verwachsene Kristallite	300 – 600
CB-ALT-06	80,7	verwachsene Kristallite	700 – 2000
CB-ALT-07	100,0	verwachsene Kristallite	250 - 1500
CB-ALT-08	67,7	verwachsene Kristallite	100 - 1000
CB-ALT-09	51,7	verwachsene Struktur	/
CB-ALT-10	49,6	verwachsene Struktur	/
CB-ALT-11	0,0	verwachsene Struktur	/
CB-ALT-12	32,8	verwachsene Kristallite	<100 - 500
CB-ALT-13	39,5	verwachsene Struktur, teilweise Kristallite	/
CB-ALT-14	23,5	verwachsene Kristallite	<100 - 500
CB-ALT-15	100,0	verwachsene Teilchen	200 – 700
CB-ALT-16	48,8	verwachsene Struktur	200 -600
CB-ALT-17	47,5	verwachsene Struktur	200 -600
CB-ALT-18	47,6	verwachsene Struktur	/
CB-ALT-19	48,3	verwachsene Struktur	/
CB-ALT-20	31,2	verwachsene Struktur	150 – 500
CB-ALT-21	66,9	verwachsene Teilchen	200 – 600

10.7 Anhang zum System Li/Nb/Si/O

Tab. 10.7: Zusammensetzung und erhaltene Phasen im System Li/Nb/Si/O

Versuch	x (Nb) / mol%	x (Si) / mol%	erhaltene Phase / Struktur
CB-NLS-01	100,0	0,00	kristallin, Nb ₂ O ₅
CB-NLS-02	49,1	50,9	amorph, kristalline Anteile Nb ₂ O ₅
CB-NLS-03	25,8	74,2	amorph, kristalline Anteile Nb ₂ O ₅
CB-NLS-04	5,1	94,9	amorph, geringer Anteil Nb ₂ O ₅
CB-NLS-09	100,0	0,0	Li ₂ Nb ₃₂ O ₈₁ , Anteile Nb ₂ O ₅
CB-NLS-10	92,8	7,2	Li ₂ Nb ₃₂ O ₈₁ , Anteile Nb ₂ O ₅
CB-NLS-11	86,0	14,0	Li ₂ Nb ₃₂ O ₈₁ , Anteile Nb ₂ O ₅
CB-NLS-12	75,2	24,8	Li ₂ Nb ₃₂ O ₈₁ , Anteile Nb ₂ O ₅
CB-NLS-13	61,9	38,1	Li ₂ Nb ₃₂ O ₈₁ , Anteile Nb ₂ O ₅
CB-NLS-14	60,5	39,5	Li ₂ Nb ₃₂ O ₈₁ , Anteile Nb ₂ O ₅
CB-NLS-15	37,1	62,9	Li ₂ Nb ₃₂ O ₈₁ , Anteile Nb ₂ O ₅
CB-NLS-16	24,8	75,2	Li ₂ Nb ₃₂ O ₈₁ , Anteile Nb ₂ O ₅
CB-NLS-17	7,5	92,5	Li ₂ Nb ₃₂ O ₈₁ , Anteile Nb ₂ O ₅
CB-NLS-18	1,6	98,4	amorph

Tab. 10.8: Morphologiebeschreibung und Partikeldurchmesser im System Li/Nb/Si/O

Versuch	x (Nb) / mol%	Morphologiebeschreibung	Partikeldurchmesser / nm
CB-NLS-01	100,0	verwachsene Kristallite	350 - 450
CB-NLS-02	49,1	verwachsene Kristallite, teilweise sphärische Partikel	350 - 450
CB-NLS-03	25,8	stark verwachsene Partikel	/
CB-NLS-04	5,1	stark verwachsene Partikel	/

Tab. 10.9: Morphologiebeschreibung und Partikeldurchmesser im System Li/Nb/Si/O

Versuch	x (Nb) / mol%	Morphologiebeschreibung
CB-NLS-09	100,0	Kristallite / sphärische Partikel, Verwachsungen
CB-NLS-12	75,2	Kristallite / sphärische Partikel, Verwachsungen
CB-NLS-14	60,5	Kristallite / sphärische Partikel, Verwachsungen
CB-NLS-15	37,1	Kristallite / sphärische Partikel, Verwachsungen
CB-NLS-16	24,8	Kristallite / sphärische Partikel, Verwachsungen

Lebenslauf

Persönliche Daten

Dipl.-Chem. Christian Brüinig

04.11.1978, Holzminden

Schulischer und wissenschaftlicher Werdegang

09/1991 – 06/1998	Viktoria Luise Gymnasium Hameln, Abschluss Abitur
09/1998 – 05/1999	Grundwehrdienst
08/1999 – 05/2002	Berufsausbildung Chemielaborant, Haarmann & Reimer GmbH
10/2002 – 06/2007	Diplomstudiengang Chemie Leibniz Universität Hannover
01/2007 – 06/2007	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover „Synthese oxidischer Mikropartikel aus der Gasphase“
07/2007 – 05/2010	Promotionsstudent am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover

Publikationen

C. Brünig, S. Locmelis, E. Milke, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 632, 1067.

S. Locmelis, C. Brünig, M. Binnewies, A. Böger, K.D. Becker, T. Homann, T. Bredow, *J. Mater. Sci.*, **2007**, 42, 1965.

H. Saal, E. Milke, C. Brünig, M. Binnewies, R. Köppe, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2008, 4146.

V. Epp, C. Brünig, M. Wilkening, M. Binnewies, P. Heitjans, *Diffusion Fundamentals*, **2009**, 11, 1.1.

C. Brünig, S. Hein, M. Binnewies, Schutzrechtsanmeldung DE 10 2009 023 888.3