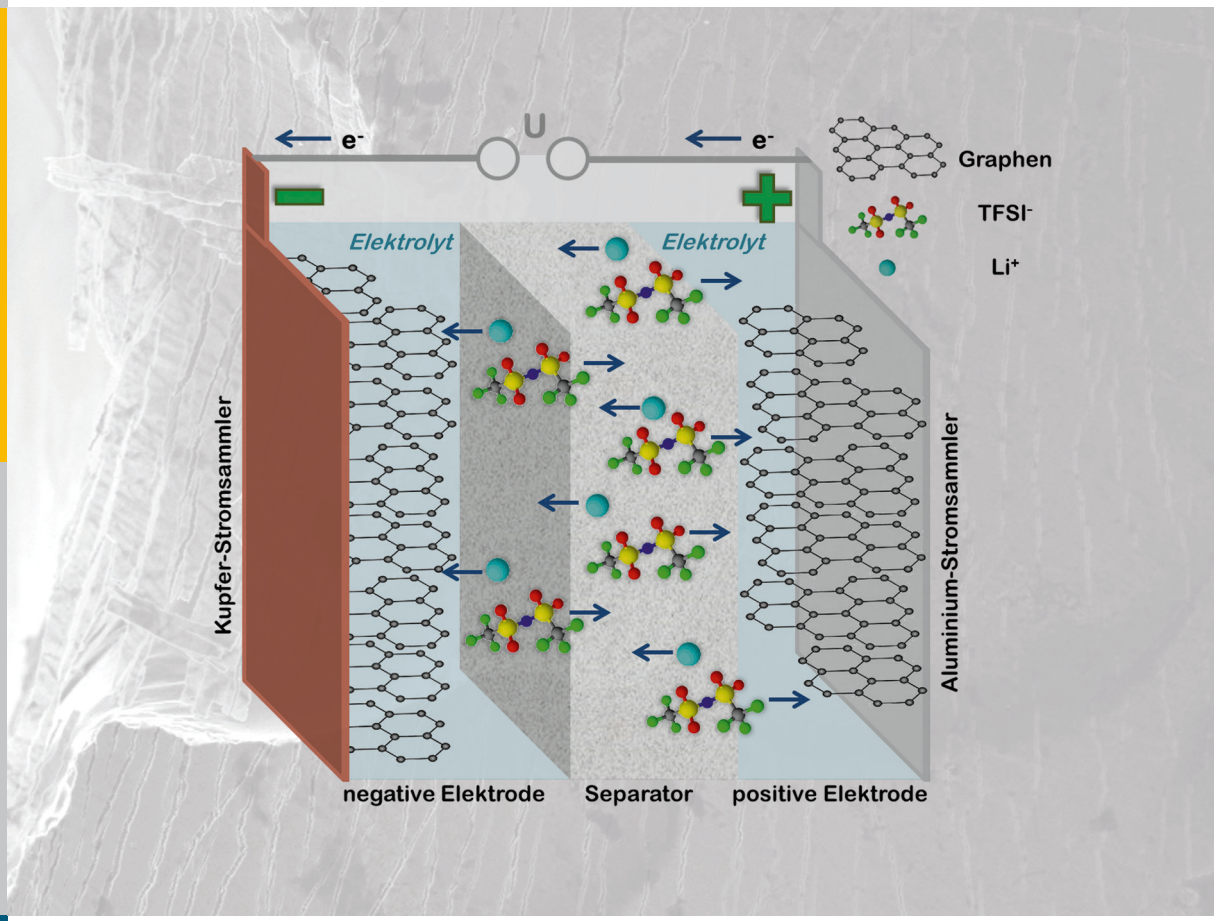
Entwicklung von elektronenleitenden Schutzschichten gegen die anodische Auflösung von Stromsammlern in neuartigen „Dual-Ionen“-Energiespeichern

Georg Teucher



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 368
ISBN 978-3-95806-222-1

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

JÜLICH FORSCHUNGSZENTRUM

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 368

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Entwicklung von elektronenleitenden Schutzschichten gegen die anodische Auflösung von Stromsammlern in neuartigen „Dual-Ionen“-Energiespeichern

Georg Teucher

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 368

ISSN 1866-1793 ISBN 978-3-95806-222-1

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb:	Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag 52425 Jülich Tel.: +49 2461 61-5368 Fax: +49 2461 61-6103 E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de www.fz-juelich.de/zb
Umschlaggestaltung:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Druck:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Copyright:	Forschungszentrum Jülich 2017

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 368

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2017)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-222-1

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

This is an Open Access publication distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License 4.0,
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

Elektrochemische Speicher gewinnen in Zeiten der Energiewende zum Ausgleich der schwankenden Stromerzeugung aus regenerativen Quellen an Bedeutung. Für die Anwendung als stationäre, dezentrale Energiespeicher stellen Dual-Ionen-Batterien durch den Einsatz von Graphit als einzigem Elektrodenwerkstoff ein kostengünstiges und umweltfreundliches Konzept dar. In Dual-Ionen-Batterien ermöglicht ein neuartiger Elektrolyt die simultane sowie reversible Interkalation von Kationen und Anionen in die Graphitelektroden und damit Zellspannungen von über 5 V. Allerdings bilden die eingesetzten Elektrolytanionen (Bis(trifluoromethansulfonyl)imid – $TFSI^-$) bei Kontakt mit dem Aluminiumstromsammler der positiven Elektrode keine Passivierungsschicht, sodass die weitere Oxidation der Metalloberfläche nicht verhindert wird und eine Degradation einsetzt. Selbst Edelmetalle wie Gold sind bei diesen hohen Potentialen nicht ausreichend elektrochemisch stabil. Deshalb ist das Ziel dieser Arbeit, eine elektronisch leitfähige Keramikschicht zum Schutz des Aluminiumstromsammlers gegen anodische Auflösung zu entwickeln.

Das zum Einsatz kommende Sol-Gel-Verfahren ermöglicht die Prozessführung für die Abscheidung der gewählten Oxidkeramiken gut skalierbar und auf wenige Schritte beschränkt zu halten. Bei der Wärmebehandlung der abgeschiedenen Dünnschichten darf die Schmelztemperatur von Aluminium nicht erreicht werden. Aufgrund ihrer geringen Kristallisationstemperaturen wurden daher aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZnO:Al) und Strontiumlanthantitanat (SLT) als Schichtmaterialien ausgewählt. Mit den weiterentwickelten Sol-Synthesen konnten langzeitstabile Sole dieser Materialien erhalten werden, die zudem eine gute Filmbildung auf allen Substraten zeigten. In Kombination mit der Vorbehandlung der Aluminiumsubstrate war es möglich, deren Benetzbarkeit zu optimieren und selbst deren raue Oberflächen bedeckend zu beschichten. Nach einer Wärmebehandlung bei 500 °C zeigten die kristallinen Schichten beider Materialien eine rissfreie, überwiegend dichte Mikrostruktur. Allerdings wies SLT eine sehr geringe Leitfähigkeit auf und schied daher letztlich als Material für die Anwendung als Schutzschicht aus.

In der elektrochemischen Charakterisierung beschichteter Aluminiumsubstrate konnte die anodische Auflösung einhergehend mit der Verbesserung der Schichtqualität stetig weiter reduziert werden. In Messungen an mechanisch stabilen Aluminiumblechen gelang es zudem durch Vermeidung von Randeffekten, die Integrität der elektrochemisch stabilen Schicht zu erhalten und den korrosiven Angriff von TFSI-Anionen überwiegend zu vermeiden. Die ZnO:Al-Schicht erhöhte die Widerstandsfähigkeit des Aluminiumstromsammlers um einen Faktor von 120 und kann als Schutzschicht entscheiden dazu beitragen, die Funktionsfähigkeit der positiven Elektrode in einer Dual-Ionen-Zelle zu gewährleisten.

Abstract

In times of the energy revolution, electrochemical storage systems gain in importance to balance the fluctuating electricity generation from renewable energies. Dual-ion batteries represent a cost-efficient and environmentally friendly concept for the application as stationary and local energy storage system, because graphite is used as the only material for both electrodes. In these batteries cations and anions of a novel electrolyte intercalate simultaneously into the graphite electrodes. This reversible principle provides a cell voltage above 5 V. However the electrolyte anions (bis(trifluoromethanesulfonyl)imide – $TFSI^-$) do not form a passivation layer in contact with the aluminum current collector. Therefore further oxidation of the metal surface is not prevented and leads to a degradation of the current collector. Since even noble metals like gold are not sufficiently electrochemically stable at such high potentials, the aim is to develop an electronically conductive ceramic layer to prevent the anodic dissolution of the aluminum current collector.

The applied sol-gel process is easily scalable and enables the deposition of the selected oxide ceramics using a few coating steps. Necessarily, the deposited thin films need to be thermally treated at a temperature below the melting temperature of aluminum. Therefore aluminum doped zinc oxide (ZnO:Al) and lanthanum doped strontium titanate (SLT) were selected as materials since they crystallize at low temperatures. The developed sol synthesis routes yielded appropriate sols with good long-term stability and film formation properties. Even on the rough surface of aluminum substrates homogenous coatings were possible, after optimizing the wettability of the surface by a pretreatment. Calcined thin films of both materials showed single phase crystal structures and a crack-free morphology of densely packed particles. However the conductivity of SLT was too low for the application as artificial protective coating and this material was not considered further on.

Electrochemical measurements showed a significantly reduced anodic dissolution of aluminum for the protected current collector. Furthermore it was observed, that the protection effect increased with the homogeneity of the protection layers. In additional tests, aluminum plates were used to avoid typical cracking effects of the brittle ceramic protection layer at the edge of the samples due to mechanical stress. Using this setup, the electrochemical stability of ZnO:Al and the protection effect of the layer was demonstrated by a 120 times reduced anodic dissolution. Herein the occurrence of only few corrosion spots indicated that the corrosive attack of TFSI anions on the aluminum surface was mainly prevented. In conclusion, the developed protection layer will contribute to an improved dual-ion cell by maintaining the contact of the aluminum current collector to the positive electrode.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung ... III

Abstract ... IV

Abkürzungsverzeichnis ... VIII

1 Einleitung und Zielsetzung ... 1

2 Grundlagen ... 5

2.1 Konzept der Dual-Ionen-Batterie ... 5

2.1.1 Aufbau und Funktionsprinzip ... 6

2.1.2 Elektrolyte ... 8

2.2 Anodische Auflösung des Aluminiumstromsammlers ... 10

2.3 Elektronisch leitfähige Keramiken ... 15

2.4 Sol-Gel-Verfahren ... 18

2.4.1 Sol-Synthese ... 18

2.4.2 Beschichtungsverfahren ... 20

2.4.3 Wärmebehandlung von Dünnschichten ... 23

3 Experimentelle Methoden ... 25

3.1 Substratvorbehandlung ... 25

3.2 Synthese von Solen (Beschichtungslösungen) ... 26

3.3 Beschichtungsprozess ... 27

3.4 Pulver- und Pelletherstellung ... 30

3.5 Charakterisierung der Substrate ... 30

3.5.1 Topographie ... 30

3.5.2 Benetzungsverhalten ... 30

3.6 Charakterisierung der Sole ... 32

3.6.1 Partikelgrößenverteilung ... 32

3.6.2 Viskosität ... 32

3.6.3 Oberflächenspannung ... 32

3.7 Dünnschichtanalytik ... 33

3.7.1 Schichtdickenbestimmung ... 33
3.7.2 Oberflächenstrukturanalyse ... 33
3.7.3 Kristallstrukturanalyse ... 35
3.8 Pulveranalytik ... 35
3.8.1 Sinterverhalten ... 35
3.8.2 Chemische Zusammensetzung ... 36
3.9 Elektrische und Elektrochemische Charakterisierung ... 36
3.9.1 Leitfähigkeitsmessungen ... 36
3.9.2 Messverfahren und verwendete Potentiostaten ... 38
3.9.3 Aufbau von Testzellen des MEET Batterieforschungszentrums ... 40
3.9.4 Pouch-Bag-Zelldesign des IEK-1 ... 41
4 Ergebnisse und Diskussion ... 43
4.1 Entwicklung der Sol-Synthesen ... 43
4.1.1 Synthesen zur Abscheidung von aluminiumdotiertem Zinkoxid ... 43
4.1.2 Synthesen zur Abscheidung von lanthandotiertem Strontiumtitanat ... 45
4.2 Benetzungs- und Beschichtungsverhalten ... 46
4.2.1 Einfluss der Lösungseigenschaften ... 47
4.2.2 Tauchbeschichtung ... 50
4.2.3 Rotationsbeschichtung ... 51
4.2.4 Substrattopografie ... 55
4.2.5 Einfluss der Vorbehandlungsmethode ... 57
4.2.6 Zusammenfassende Diskussion des Beschichtungsverhaltens ... 61
4.2.7 Großflächige Beschichtung von Aluminiumfolie (TU Braunschweig) ... 61
4.3 Kalzinieren und Sintern ... 62
4.3.1 Wärmebehandlung von Dünnschichten ... 62
4.3.2 Herstellung und Sinterverhalten der Pulver ... 66
4.4 Elektrische und Elektrochemische Charakterisierung der Dünnschichten ... 69
4.4.1 Spezifische Leitfähigkeit ... 69
4.4.2 Ladungsträgerdichte ... 72
4.4.3 Stanzproben von beschichteten Aluminiumfolien ... 73

4.4.4 Entwicklung des Testzelldesigns für Blechproben ... 86
4.4.5 Schichten auf Aluminiumblechen ... 87
4.4.6 Schichten auf Glassubstraten ... 96
5 Zusammenfassung ... 101
6 Ausblick ... 105
7 Literaturverzeichnis ... 107
Abbildungsverzeichnis ... 113
Tabellenverzeichnis ... 118
Danksagung ... 119

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	willkürliche Einheit (*arbitrary unit*)
CA	Chronoamperometrie, Chronoamperogramm
CV	Cyclovoltammetrie, Cyclovoltammogramm
DEA	Diethanolamin
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy)*
EMS	Ethylmethansulfonat
GIC	Graphit-Interkalationsverbindung(en)
HOMO	höchstes besetztes (*highest occupied*) Molekülorbital
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (*inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*)
IL	ionische Flüssigkeit(en)
LiTFSI	Lithiumbis(trifluoromethansulfonyl)imid
LUMO	niedrigstes unbesetztes (*lowest unoccupied*) Molekülorbital
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (*physical vapor deposition*)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	Umdrehungen pro Minute (*rounds per minute*)
RTP	Schnellheizprozess (*rapid thermal processing*)
SEI	feste Elektrolyt-Grenzflächenschicht (*solid electrolyte interphase*)
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode
SLT	Strontiumlanthantitanat
TLM	Transfer-Längen-Messung
XRD	Röntgendiffraktometrie (*X-ray diffraction*)

1 Einleitung und Zielsetzung

Die weltweit beginnende Umstellung der Energieversorgung von fossilen Energieträgern auf erneuerbare Quellen ist der erste notwendige Schritt zu einer nachhaltigen Energiepolitik. Eine Herausforderung dieser Energiewende ist die Aufnahme der wetterabhängigen und damit schwankenden Stromerzeugung durch die Nutzung von Sonnen- und Windenergie in das bestehende Stromnetz. Zu jedem Zeitpunkt muss die Produktion den Energiebedarf decken, da ein Überschuss oder Mangel zu Spannungs- und Frequenzschwankungen und damit zu begrenzter Netzstabilität führt. Für den Ausgleich von Überproduktion und Spitzenlasten spielt ein leistungsfähiges Stromnetz eine wichtige Rolle. Eine zunehmend dezentrale Stromerzeugung erfordert aber auch den Ausbau der Speicherkapazität [1, 2].

Große Speicheranlagen wie Pumpspeicherkraftwerke dienen vor allem der Umwandlung von Überschüssen aus kontinuierlicher Stromerzeugung und schneller Bereitstellung elektrischer Leistung in Spitzenlastzeiten (Tagesspeicher). Für den Ausgleich der schwankenden Leistung regenerativer Stromerzeugung wie der Photovoltaik bedarf es jedoch kleinerer dezentraler Speicher mit Anlaufzeiten im Sekundenbereich (Kurzspeicher), die als kleine bis mittlere Anlagen unabhängig von den lokalen geographischen Gegebenheiten aufgestellt werden können [2]. In diesem Anwendungsbereich liegt das Potential elektrochemischer Speichertechnologien, wobei neben Kondensatoren vor allem Batterien geeignet sind, schnell zusätzliche Leistung über einige Stunden bereitzustellen ohne dafür zunächst Energie zum Start zu benötigen. Aufgrund dieser sogenannten Schwarzstartfähigkeit werden bisher meist kostengünstige Blei-Säure-Batterien als Notfallspeicher zur unterbrechungsfreien Stromversorgung eingesetzt. Trotz höherer Anschaffungskosten gewinnen andere Batteriekonzepte in Hinblick auf die Sicherstellung der Netzstabilität an Bedeutung [3].

Lithium-Ionen-Batterien eignen sich an dieser Stelle besonders aufgrund ihres guten Wirkungsgrads, der Zyklenstabilität sowie Leistungs- und Energiedichte. Gerade auch für Privatanwender wird der Einsatz einer solchen platzsparenden Batterie in Kombination mit einer Photovoltaikanlage interessant, um in Zeiten sinkender Einspeisevergütungen durch erhöhten Eigenkonsum die Anlage noch finanziell lohnenswert betreiben zu können [2]. Die hohen Investitionskosten für kommerzielle Lithium-Ionen-Batterien bremsen bisher allerdings die Anwendung als Großbatteriespeicher aus. Ein Kostenfaktor in der Produktion sind die Preise für Schwermetalle wie Kobalt, Nickel und Mangan, die in Form von Lithium-Metalloxiden als Elektrodenwerkstoffe verwendet werden. Problematisch sind außerdem die umweltschädliche Gewinnung und Verarbeitung dieser Metalle sowie noch nicht ausreichend ausgebaute Recyclingsysteme [4].

Der einfachste Ansatz zur Vermeidung dieser Kosten- und Umweltprobleme ist der Verzicht auf Metalloxid-Elektroden. Das Konzept der 2012 von Placke *et al.* vorgestellten Dual-Ionen-Batterie setzt an dieser Stelle auf die Verwendung von synthetischem Graphit als kostengünstig aus Kohlenhydraten herstellbaren Elektrodenwerkstoff. Bei der Auftragung der Graphitelektroden kommen Zelluloseverbindungen als umweltfreundliche Binder zum Einsatz und ermöglichen einen wasserbasierten Beschichtungsprozess [5]. Auch für eine kürzlich vorgestellte Dual-Ionen-Batterie mit Aluminium und dessen Lithiumlegierungen als Anode [6] ist eine ähnlich kostengünstige Herstellung zu erwarten.

Dual-Ionen-Batterien stellen eine technologische Weiterentwicklung der kommerziellen wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien dar. Das Element Lithium ist für die Verwendung in elektrochemischen Speichern besonders attraktiv, da es mit -3,04 V *vs*. SHE das höchste negative Standardpotential [7] aller Elemente aufweist und somit hohe Zellspannungen ermöglicht. Außerdem eignet sich Lithium als Metall mit der geringsten molaren Masse sehr gut, um in Batterien hohe spezifische Energiedichten zu erreichen. Durch die Entwicklung von Wirtsmaterialien für die Lithiumeinlagerung, wie z.B. Graphitverbindungen, gelang es, Batterien ohne metallisches Lithium als Anode zu konstruieren und somit die problematische Dendritenbildung beim Laden zu vermeiden [4].

Graphit-Interkalationsverbindungen (GIC) lassen sich nicht nur als Donor für die Einlagerung von Kationen wie Lithium verwenden sondern auch als Akzeptor-GIC (positive Elektrode) für die Einlagerung von Anionen des Elektrolyten [8]. Der erste elektrochemische Speicher mit Graphit als Material beider Elektroden wurde daher abgeleitet aus dem Englischen als „Dual-Kohlenstoff-Zelle“ bezeichnet. Im Vergleich zu Lithium-Ionen-Batterien, in denen die Redoxreaktionen von Lithium und den Metalloxiden das Potential der Zelle bestimmen, wird bei Anwendung der Dual-Ionen-Technologie auch das Redoxpotential der Graphit-Anion-Verbindung gegenüber den ungebundenen Komponenten genutzt. Abhängig vom eingesetzten Anion werden dadurch an der positiven Elektrode insgesamt Potentiale von 5 V und höher gegenüber Li/Li^+ erreicht [9]. Die häufig verwendete Elektrolytlösung aus Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$) in Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat ist allerdings nur bis zu Potentialen von 4,55 V *vs*. Li/Li^+ ausreichend elektrochemisch stabil [10]. Deshalb wird in der konzipierten Dual-Ionen-Zelle ein anderer Elektrolyt eingesetzt.

In der Elektrolytlösung wird Ethylmethansulfonat (EMS) aufgrund der guten elektrochemischen Stabilität [11] als Lösemittel verwendet und mit dem bei erhöhter Temperatur und gegenüber Wasser stabilem Leitsalz Lithiumbis(trifluoromethansulfonyl)imid (LiTFSI) kombiniert [12]. Dieser Elektrolyt ermöglicht die stabile Zyklierung der Zelle bei Potentialen über 5 V *vs*. Li/Li^+, jedoch tritt beim Betrieb die korrosive Reaktion der Elektrolytanionen mit dem Aluminiumstromsammler der positiven Elektrode in Erscheinung.

Dieses Problem spielt bei kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien aufgrund der geringeren Zellspannung von durchschnittlich 3,6 V und der Ausbildung einer Passivierungsschicht in Gegenwart von $LiPF_6$ eine untergeordnete Rolle [4]. Bei Verwendung von LiTFSI in organischen Elektrolyten setzt sich dagegen die anodische Auflösung des Aluminiumstromsammlers aufgrund der Bildung löslicher Al-TFSI-Komplexe fort. Die Folge sind irreversible Verluste an Elektrolytanionen und Aluminiumoberfläche [13], sodass diese Nebenreaktion letztlich zum Versagen der Zelle führt. Zur Minimierung der anodischen Auflösung wurden unterschiedliche Ansätze mit modifizierten Elektrolyten vorgeschlagen [13-15], die jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse für einen zukünftigen Einsatz in der Dual-Ionen-Zelle zeigen.

Das Ziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung einer elektronisch leitfähigen Schutzschicht zur Vermeidung der anodischen Auflösung des Stromsammlers in Dual-Ionen-Zellen. Da bisher nur für Edelmetalle wie Platin eine ausreichende elektrochemische Stabilität festgestellt wurde [11], sind leitfähige Keramiken die Materialien der Wahl. Für die Herstellung der keramischen Dünnschichten wird in dieser Arbeit das kostengünstige und gut skalierbare Sol-Gel-Verfahren in Kombination mit verschiedenen Beschichtungstechniken angewendet. Parallel dazu erfolgte am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1) auch die Herstellung von Schutzschichten mit physikalischer Gasphasenabscheidung.

Neben der Auswahl geeigneter Materialien und der Synthese der Beschichtungslösung stellt die Abscheidung der Dünnschicht auf üblicherweise raue Aluminiumfolien die große Herausforderung dar. Angepasst an diese Oberflächenstruktur muss die Schutzschicht einwandfrei auf dem biegsamen Substrat haften und dieses vollständig bedecken, damit die Schutzfunktion der Schicht gewährleistet ist. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Charakterisierung der Dünnschichten, insbesondere auch bezüglich der Leitfähigkeit und elektrochemischen Stabilität.

Die Vorstellung der Dual-Ionen-Zelle war Anstoß für das ***Insider***-Projekt unter Leitung der Arbeitsgruppe von Meyer und Placke des MEET Batterieforschungszentrums in Münster. Diese Gruppe beschäftigt sich bei der Weiterentwicklung der „*auf Anionen-**In**terkalation bas**i**erenden **D**ual-Ionen-Energiespeic**her***“ mit Zelltests neuer Graphitmaterialien und Elektrolyte sowie auch mit der elektrochemischen Untersuchung der Schutzschichten auf Aluminium. Eine weitere Kooperation im Rahmen dieser Arbeit besteht zu den Projektpartnern an der TU Braunschweig, die mit der großflächigen nasschemischen Beschichtung von Aluminiumfolien beauftragt sind.

2 Grundlagen

2.1 Konzept der Dual-Ionen-Batterie

In den ersten kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien [16] diente Graphit als Anodenmaterial (negative Elektrode), Lithiumkobaltoxid als Kathodenmaterial (positive Elektrode) und eine Lösung von Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$) in organischen Carbonaten als Elektrolyt. Aufbau und Funktionsweise dieser sekundären Batterien mit hoher Energiedichte haben sich seit der Markteinführung nicht wesentlich verändert und beruhen auf der Deinterkalation von Lithiumionen aus dem Wirtsgitter der einen Elektrode und der gleichzeitigen Interkalation in die andere Elektrode. Aufgrund dieses Hin- und Rücktransports der Ionen hat der Begriff „Schaukelstuhlprinzip“ Eingang in die Literatur gefunden [4].

Dual-Ionen-Batterien basieren auf einer Weiterentwicklung des grundsätzlichen Funktionsprinzips. Neben der reversiblen Interkalation von Lithiumionen in das Wirtsgitter der Anode werden parallel auch Elektrolytanionen in die Graphitkathode interkaliert. Dadurch wird zusätzlich das Redoxpotential der Graphit-Anion-Verbindung gegenüber den ungebundenen Komponenten genutzt und mit über 5 V *vs*. Li/Li^+ ein deutlich höheres Zellpotential als in den üblichen Lithium-Ionen-Batterien erreicht [5, 9]. Trotz der Vielzahl interkalierbarer Anionen lassen sich diese auf ihre zwei wesentlichen Bestandteile zusammenfassen. Bei anorganischen Vertretern ist das Zentralatom ein Metall- oder Nichtmetallion umgeben von stark elektronegativen Liganden wie Halogenid-Ionen. Bei organischen Vertretern wird dagegen meist ein Grundgerüst aus Sulfonaten mit perfluorierten Seitenketten verwendet [5]. Diese Anionen eignen sich aufgrund ihrer stark negativen Ladungsdichte an der Oberfläche gut als Oxidationsmittel bei der Einlagerung in Graphit und erzeugen ein hohes positives Standardpotential [9]. Ein Beispiel ist das über einen weiten Potentialbereich stabile Bis(trifluoromethansulfonyl)imid ($TFSI^-$) [17]. Die hohen Zellpotentiale stellen auch entsprechend hohe Ansprüche an die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten, die von vielen organischen Lösemitteln nicht erfüllt werden [18].

Ein Lösungsansatz ist, gänzlich auf derartige Lösemittel (Carbonate oder Ether) [18] zu verzichten. Deshalb verwendeten Placke *et al.* eine Pyrrolidin-basierte ionische Flüssigkeit (IL) mit $TFSI^-$ als Anion, die ohne Zusätze, abgesehen vom Leitsalz LiTFSI, über einen weiten Temperaturbereich flüssig bleibt. Dagegen liegt der Schmelzpunkt einer analogen IL mit dem kleineren Anion Hexafluorophosphat bei 85 °C [19] und damit deutlich über den gewünschten Betriebstemperaturen einer Dual-Ionen-Batterie. Die verwendeten N-Butyl-N-methylpyrrolidin-Kationen (Pyr_{14}^+) sind mit den üblichen Graphitanoden nicht kompatibel, weshalb bei der Vorstellung des Batteriekonzepts im Jahr 2012 stattdessen metallisches Lithium oder Lithiumtitanoxid als Anodenmaterial verwendet wurde. Dementsprechend

handelte es sich dabei nicht mehr um eine „Dual-Graphit-Zelle“ und der Energiespeicher wurde folglich als „Dual-Ionen-Zelle“ bezeichnet [5]. Nachfolgend wird in der vorliegenden Arbeit diese Bezeichnung bzw. „Dual-Ionen-Batterie“ beibehalten, auch wenn im Konzept des Energiespeichers Graphitelektroden in Kombination mit einer organischen Elektrolytlösung vorgesehen sind.

Ursprünglich wurden die Begriffe Anode und Kathode für die Elektroden einer Primärbatterie beim Entladen festgelegt. Definitionsgemäß findet an der Anode die Oxidation und an der Kathode die Reduktion des Elektrodenmaterials statt. Häufig wird die ursprüngliche Festlegung auch für wiederaufladbare Batterien verwendet obwohl beim Laden an den Elektroden die jeweils entgegengesetzten Redoxreaktionen ablaufen. Daher werden nachfolgend bevorzugt die Bezeichnungen negative und positive Elektrode verwendet.

2.1.1 Aufbau und Funktionsprinzip

Die Dual-Ionen-Zelle ist im Wesentlichen aus folgenden Komponenten aufgebaut. Kupferfolie dient als Stromsammler an der negativen Elektrode, welche aus synthetischem Graphit, Polymeren als Binder und Kohlenstoffpartikeln zur Verbesserung der Leitfähigkeit („Leitruß“) besteht. Der poröse Glasfaser-Separator ist elektronisch isolierend, um Kurzschlüsse zwischen den Elektroden zu vermeiden. Gleichzeitig dient der Separator als Träger der ionenleitenden Elektrolytlösung, sodass der Flüssigelektrolyt direkten Kontakt zu den Elektroden hat. Die positive Elektrode besteht auch aus einem Gemisch von synthetischem Graphit, Bindern und Leitruß und wird auf Aluminiumfolie als Stromsammler aufgetragen. Bei einfacher Bauweise im Labormaßstab werden die Metallfolien verlängert als Kontaktstreifen nach außen geführt und die Zelle wird in isolierende Kunststofffolie eingeschweißt. Der Anschluss an eine Spannungsquelle ermöglicht das Laden der Zelle.

Abbildung 2-1a stellt zunächst den vollständig entladenen Zustand dar, in dem sich alle Ionen in der Elektrolytlösung befinden. Das Anlegen einer externen Spannung erzeugt an den Elektroden ein Potential, das durch die Einlagerung der Ionen wieder ausgeglichen wird. Lithiumionen werden dabei von einem Überschuss negativer Ladung angezogen und in die Graphitstrukturen der negativen Elektrode eingelagert. Je eingelagertem Lithiumion werden dabei formal 6 Kohlenstoffatome anteilig reduziert und die negative Ladung wird über diese Graphenstruktur verteilt. Analog bedingt ein Mangel an negativer Ladung die Einlagerung von TFSI-Anionen in die positive Elektrode und dabei die partielle Oxidation von beispielsweise je 26 Kohlenstoffatomen. Durch die positiv geladene Graphitumgebung und die eingelagerten Anionen besteht nach außen hin elektrische Neutralität. Im Vergleich zu kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen sind die TFSI-Anionen hier aktiv am Ladungsausgleich beteiligt, wobei die Spannungsquelle den Elektronenstrom und die Potentialdifferenz aufrechterhält. Bei den üblichen Elektrolytkonzentrationen im Bereich um 1 mol/l liegt die

Transferzahl (Überführungszahl) der Anionen höher als die der Lithiumionen (etwa 0,6 zu 0,4), sodass die Anionen den größeren Beitrag zum gesamten Ionenstrom liefern [20, 21]. In der Dual-Ionen-Zelle ermöglichen somit beide gleichzeitig ablaufenden Transport- und Einlagerungsprozesse einen insgesamt effizienteren Ionentransport. Entsprechend der unterschiedlichen Transferzahlen und Ionengröße ist der Konzentrationsgradient für die Anionen stärker ausgeprägt, in diesem Fall mit einer Anreicherung an der positiven Graphitelektrode und abnehmender Konzentration zur gegenüberliegenden Elektrode hin. Folglich erhöht sich auch die Dicke der diffusen Doppelschicht. Mit zunehmendem Ladezustand nimmt die Zahl der frei verfügbaren Ionen in der Elektrolytlösung insgesamt ab und die Interkalation wird durch diffusionskontrollierte Prozesse, z.B. dem Transport der großen Anionen in die Poren der Graphitelektrode, verlangsamt. Dieser Effekt lässt sich durch den Einsatz von reichlich Elektrolytlösung deutlich abschwächen. Auch im geladenen Zustand verbleibt eine Menge an gelöstem Leitsalz im Elektrolyten und hält die ionische Leitfähigkeit aufrecht.

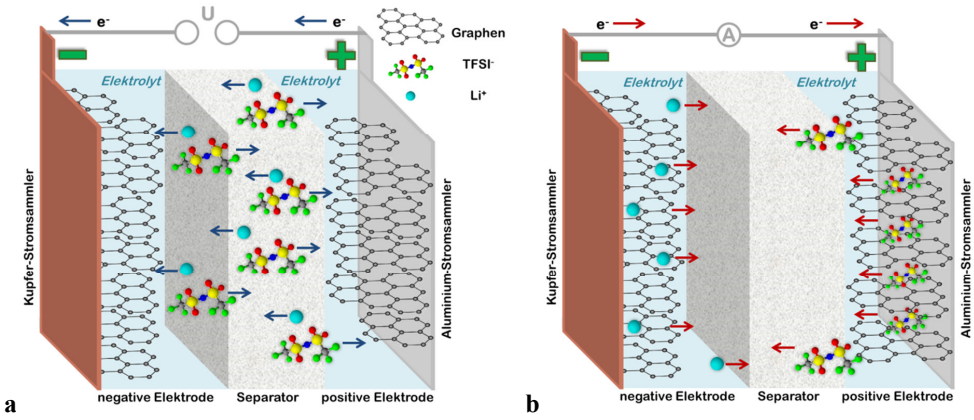


Abbildung 2-1: Funktionsprinzip der Dual-Ionen-Zelle. Pfeile symbolisieren die Ionen- und Elektronenbewegung beim Laden (a) und Entladen (b). Freie TFSI-Anionen sowie Lithiumionen sind im Vergleich zu Graphen vergrößert dargestellt. Auf die Abbildung von Lösemittelmolekülen des Elektrolyten wurde verzichtet.

Ausgehend von diesem Zustand ist der Entladevorgang der Zelle in Abbildung 2-1b schematisch dargestellt. Zwischen den Elektroden mit den jeweils eingelagerten Ionen besteht eine Potentialdifferenz, die als Spannung der Zelle messbar ist. Das System ist bestrebt diese Differenz auszugleichen, in den Elektroden findet die Rückreaktion der jeweiligen Redoxprozesse statt und der resultierende elektrische Strom im äußeren Stromkreis kann genutzt werden. An der negativen Elektrode geht die Deinterkalation von Lithiumionen mit der Oxidation des Graphits und Freisetzung von Elektronen gemäß Gleichung 1 einher. Gleichzeitig werden an der positiven Elektrode entsprechend Elektronen für die Reduktion

der Graphitstrukturen bei der Deinterkalation von TFSI-Anionen benötigt, siehe Gleichung 2. Der Abbau von Konzentrations- und Potentialgradienten bedingt anschließend eine gleichmäßige Verteilung der freigesetzten Ionen im Elektrolyten.

Redoxreaktionen in den Halbzellen:

negative Elektrode: $C_6 + Li^+ + e^- \rightleftharpoons LiC_6$ (1)

positive Elektrode: $C_{26} + TFSI^- \rightleftharpoons C_{26}TFSI + e^-$ (2)

Ebenso wie bei Lithiumionen erfolgt auch die Einlagerung der Elektrolytanionen in Graphit schrittweise, wobei mehrere Stufen unterschieden werden, die ein Maß für die Vollständigkeit der Einlagerung sind. Die Nummer der Stufe bezeichnet dabei die Anzahl an Graphitlagen zwischen den Lagen eingelagerter Ionen, das bedeutet die maximale Einlagerung ist in Stufe 1 möglich [22]. Stufe 1 kann bei TFSI-Anionen nur bei höheren Potentialen von mindestens 5,2 V *vs*. Li/Li^+ (20 °C) oder höheren Temperaturen erreicht werden (60 °C, 5 V). Grund dafür ist die enorme Aufweitung der Graphitlagen für die TFSI-Interkalation, die sich anhand der vergrößerten Lagenabstände (von 3,35 Å auf etwa 8,1 Å) gut in XRD-Studien beobachten lässt [23]. Die Größe der TFSI-Anionen allein erfordert rein rechnerisch keine so große Aufweitung, weshalb als weiterer Grund eine geneigte Ausrichtung eingelagerten Moleküle angenommen wird. Dagegen wirkt sich die Stöchiometrie der Einlagerungsverbindung nicht weiter auf die Volumenänderung des Graphits aus. Bei normalen Bedingungen (20 °C, 5 V) liegt im Graphit eine Stöchiometrie von $C_{26}TFSI$ vor [19]. Diese Zusammensetzung wird auch in etwa durch die graphische Darstellung der positiven Graphitelektrode in Abbildung 2-1b wiedergegeben.

2.1.2 Elektrolyte

Das erreichbare Potential einer Dual-Ionen-Zelle hängt sowohl von den interkalierenden Ionen selbst sowie von deren Konzentration im Elektrolyten ab [9]. Mit TFSI-Anionen lassen sich beispielsweise Potentiale von mindestens 5,4 V *vs*. Li/Li^+ erreichen [11], jedoch wird das Zellpotential in der Regel durch das elektrochemische Stabilitätsfenster (E_g) des Elektrolyten begrenzt. Gemäß dem von Goodenough *et al.* vorgestellten Banddiagramm ergibt sich E_g aus der Differenz der Energieniveaus des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) [24]. In dem in Abbildung 2-2a gezeigten Fall einer kommerziellen Lithium-Ionen-Zelle erstreckt sich das Stabilitätsfenster des Elektrolyten über einen Potentialbereich von etwa 1,0 V bis 4,7 V *vs*. Li/Li^+. Damit liegt das Reduktionspotential (bzw. LUMO) über dem Potential der Graphitanode und diese Differenz verursacht anfänglich die Reduktion des Elektrolyten. Durch Ausbildung einer passivierenden Grenzschicht (SEI – *solid electrolyte interface*) werden weitere Zersetzungsreaktionen verhindert und eine kinetische Stabilisierung erreicht. Die praktikable Erhöhung der oxidativen Stabilitätsgrenze auf ähnliche Weise ist dagegen für dieses System noch nicht

bekannt und stellt eine Herausforderung für den Einsatz von sogenannten Hochvoltkathoden dar. Wenn deren Potential über dem Oxidationspotential (bzw. HOMO) des Elektrolyten liegt, ist ein Elektronentransfer zur Elektrode möglich [24], wie in Abbildung 2-2b dargestellt. Dementsprechend ist es bei Graphit als positiver Elektrode zwingend notwendig oxidativ stabilere Lösemittel wie zum Beispiel Ethylmethansulfonat (EMS) zu verwenden [9].

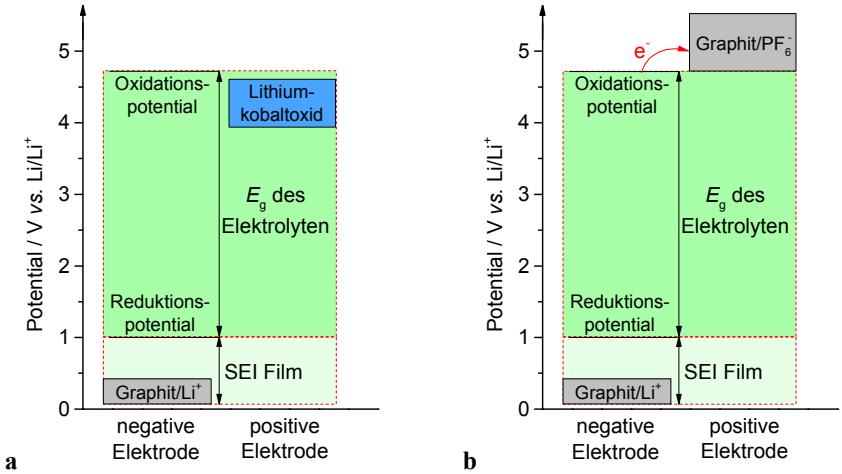


Abbildung 2-2: Potential der Elektroden und elektrochemisches Stabilitätsfenster des Elektrolyten (1 M $LiPF_6$ in Ethylencarbonat/Diethylcarbonat (1:1)) für eine kommerzielle Lithium-Ionen-Zelle (a) und eine Dual-Graphit-Zelle mit PF_6-Anioneninterkalation (b), Werte aus [9, 24]. Der Potentialbereich des SEI-Films ist angedeutet.

Gerade beim Ladevorgang, bei dem höhere Spannungen über einen längeren Zeitraum an der positiven Elektrode anliegen, führen diese oxidativen Bedingungen zur Zersetzung einiger Elektrolytlösemittel. Dieses Problem verstärkt sich an porösen Elektroden mit großer Oberfläche und durch die mögliche Einlagerung der Lösemittelmoleküle noch. Mit ionischen Flüssigkeiten, die nur eine in die positive Elektrode interkalierbare Spezies enthalten, lässt sich dieses Problem vermeiden. Allerdings sind IL eher für den Einsatz in Zellen mit Lithiummetall oder Lithiumtitanat als negativer Elektrode geeignet [5].

In der konzipierten Dual-Ionen-Batterie wird hauptsächlich aus Gründen der Umweltverträglichkeit und Kosten Graphit gegenüber Lithiummetall oder -oxiden als Material der negativen Elektrode bevorzugt. Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten im Elektrolyt ist dadurch weniger attraktiv, weil die Größe der Kationen so gestaltet werden muss, dass keine Konkurrenz zur Lithiumeinlagerung besteht und gleichzeitig die relevanten physikalischen Eigenschaften erhalten bleiben. Die Ausbildung einer effektiven SEI-Grenzschicht an der negativen Elektrode verhindert die Ablösung von Graphitlagen, wird allerdings erst nach Zugabe von organischen Additiven beobachtet [25]. Im Vergleich mit den meisten organischen Lösemitteln besitzen IL zudem folgende Nachteile: höhere

Produktionskosten, höhere Viskosität und damit verbunden eine geringere Leitfähigkeit [26]. Eine schlechte Benetzung der IL auf den Elektroden wurde auch bei dem für die TFSI-Einlagerung gut geeigneten Graphittyp „KS6L“ beobachtet [27]. Diese Nachteile gaben letztlich den Ausschlag für die Weiterentwicklung der Dual-Ionen-Zelle auf organische Lösemittel zu setzen, die möglichst viele der Vorteile von IL ebenso aufweisen. Das Lösemittel EMS ist mit den Graphitmaterialien kompatibel, besitzt ebenfalls einen geringen Dampfdruck sowie eine gute thermische und elektrochemische Stabilität. Das Risiko der Co-Interkalation von EMS in die positive Graphitelektrode ist gering, kann aber gerade bei höheren Potentialen als 5 V *vs*. Li/Li^+ nicht mehr ausgeschlossen werden [11]. Abbildung 2-3 zeigt einen Größenvergleich der EMS- und TFSI-Moleküle gegenüber dem Lithiumion.

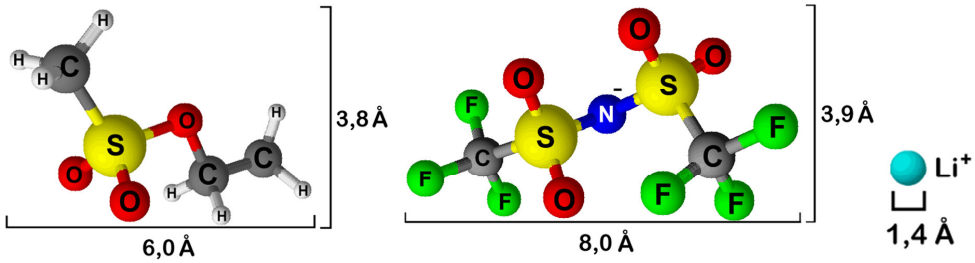


Abbildung 2-3: Kugel-Stab-Modelle von EMS ($CH_3SO_3C_2H_5$) und TFSI$^-$ ($^-N(SO_2CF_3)_2$) mit abgeschätzter Größe [28], daneben Lithiumion [7] (Grafiken erstellt mit ACD Chemsketch).

Die Verwendung von EMS ermöglicht prinzipiell auch den Einsatz von $LiPF_6$ als Leitsalz, wobei diese Elektrolytlösung ausreichend elektrochemisch stabil ist und eine reversible Anioneninterkalation erlaubt [9]. Problematisch ist jedoch die begrenzte thermische Stabilität, die ab etwa 70 °C die Zersetzung von $LiPF_6$ zu LiF und der reaktiven Lewis-Säure PF_5 zur Folge hat. Außerdem ist das Salz sehr hydrolyseempfindlich und bildet bereits mit Spuren von Wasser im Elektrolyten Flusssäure (HF) als reaktives Zwischenprodukt [4]. Aufgrund dieser Nachteile gegenüber LiTFSI wurde die Verwendung von $LiPF_6$ als Leitsalz nicht weiter in Betracht gezogen.

Ergebnisse von Stabilitätstests für Elektrolyte gelten stets für die konkrete Zusammensetzung, d.h. die Potentialgrenzen für die Zersetzung werden neben weiteren Faktoren wie der Konzentration des Salzes auch von Additiven oder Verunreinigungen beeinflusst. Deshalb lassen sich Werte für die oxidative Stabilität von Lösemitteln aus der Literatur nicht direkt auch für deren Elektrolytlösungen annehmen und umgekehrt.

2.2 Anodische Auflösung des Aluminiumstromsammlers

Neben der Zersetzung des Elektrolyten an den Elektroden ist auch die korrosive Reaktion mit dem Metall des Stromsammlers bekannt. Diese tritt bevorzugt bei hohen Potentialen auf solange die oxidative Stabilitätsgrenze des Elektrolyten noch nicht erreicht ist. Beim Laden

bzw. im geladenen Zustand ist die positive Elektrode laut Definition die Anode, weshalb die korrosive Reaktion auch als anodische Auflösung des Aluminiumstromsammlers bezeichnet wird. Die Oxidation des Aluminiums wird dabei durch Anionen verursacht, die durch die poröse Struktur der positiven Elektrode die Oberfläche des Metalls erreichen. Für die genauere Beobachtung dieses Effekts mit Cyclovoltammetrie wird aber in der Regel unbeschichtete Aluminiumfolie in Zelltests verwendet. Damit lassen sich die Messungen unabhängig vom Elektrodenmaterial durchführen und im Cyclovoltammogramm (CV) wird eine mögliche Überlagerung von beobachteter Aluminium- und Elektrodenoxidation vermieden.

Erste Untersuchungen zeigten die irreversible Oxidation des Aluminiums in Gegenwart von $LiPF_6$ im ersten Zyklus bei 3,7 V und 4,7 V *vs*. Li/Li^+ als Maximum der Stromdichte an, die nach Bildung der Passivierungsschicht wieder leicht abnimmt. Nach Experimenten bei höheren Spannungen wurde die Zusammensetzung dieser Schicht mittels spektroskopischer Methoden identifiziert. Neben der nativen Aluminiumoxidschicht war vor allem Aluminiumfluorid an der Oberfläche vorhanden, das bei der Reaktion mit fluoridhaltigen Verbindungen entsteht. Das Elektrolytsalz $LiPF_6$ ist allerdings nicht direkt beteiligt, sondern dessen Zersetzungsprodukte LiF sowie PF_5 und vor allem das Hydrolyseprodukt HF reagieren mit Aluminium und auch mit der Aluminiumoxidschicht [29]. Das führt bereits in wenigen Zyklen zur Ausbildung einer bedeckenden und stabilen Aluminiumfluoridschicht, die den Stromsammler gegen weitere korrosive Reaktionen schützt [30].

Dagegen bildet sich unter Verwendung eines Elektrolyten aus organischen Carbonaten und LiTFSI bei der Oxidation des Aluminiums keine solche Passivierungsschicht aus. Stattdessen liegen fluorhaltige und oxidische Verbindungen sowie metallisches Aluminium gleichzeitig an der Oberfläche vor. Morita *et al.* untersuchten anschließend die Probenoberfläche mit Rasterelektronenmikroskopie und beobachteten eine korrodierte Aluminiumoberfläche, während nach Tests mit $LiPF_6$ keine Veränderung der Oberfläche im Vergleich zum Ausgangsmaterial erkennbar war. Polierte Aluminiumoberflächen erwiesen sich zudem als weniger empfindlich, wobei sich die anodische Auflösung durch TFSI-Anionen in dem Fall in Form von Korrosionslöchern zeigte [31]. Diese Beobachtungen lassen sich durch die von Wang und Yang vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen erklären. Zunächst adsorbieren TFSI-Anionen an schadhafte Stellen der polarisierten Stromsammlerfolie, bei denen beispielsweise aufgrund von Kristalldefekten oder mechanischer Beschädigung lokal erhöhte Stromdichten auftreten. Es folgt die Zersetzung der Aluminiumoxidschicht unter Bildung löslicher Al-TFSI-Komplexe [13]. Auch bei der anschließenden Oxidation der freiliegenden Aluminiumoberfläche bei hohem Potential sind TFSI-Anionen direkt beteiligt, wie der Mechanismus in Abbildung 2-4 zeigt.

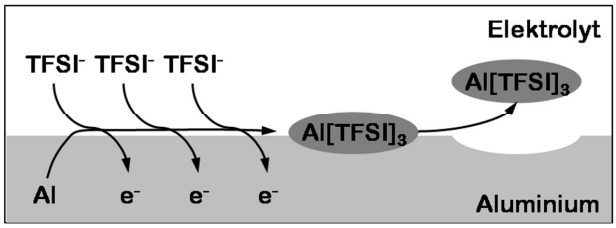


Abbildung 2-4: Schema der anodischen Auflösung von Aluminium unter Bildung von Al-TFSI-Komplexen. Vorgeschlagener Mechanismus angelehnt an *Yang et al.* [32].

In der dargestellten Variante geht die schrittweise Oxidation des Aluminiums von der Reaktion mit TFSI-Anionen aus, wobei die Zwischenprodukte noch an die Oberfläche gebunden sind bevor die Desorption des gebildeten Komplexes folgt. Anhand des Verlaufs der Stromkurve und Masseverlustes in Experimenten bei 4,5 V erscheint die verzögerte Ablösung der Komplexe wahrscheinlich. Je nach Löslichkeit kann sich kurzfristig ein Film aus Reaktionsprodukten auf der Oberfläche ausbilden, der aber nicht die weitere anodische Auflösung des Aluminiums verhindert [32].

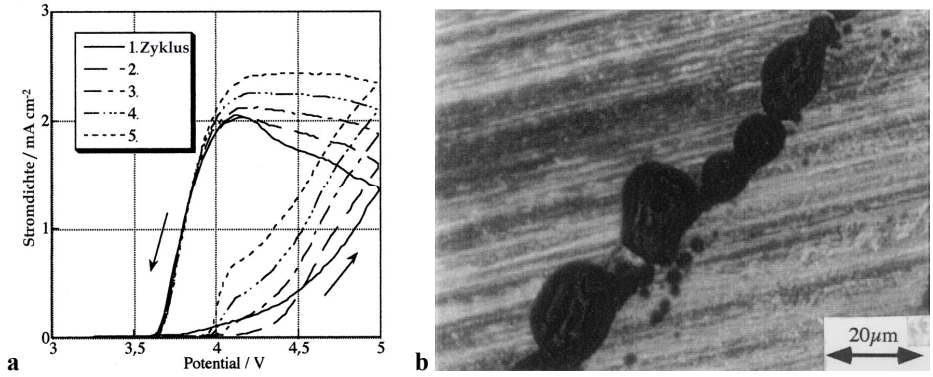


Abbildung 2-5: CV von Aluminium in 1 M LiTFSI Ethylencarbonat/Dimethoxyethan (1:1) Lösung (a), die Pfeile zeigen die Richtung der Messung mit 50 mV/s an; *post-mortem* Mikroskopbild der Aluminiumoberfläche nach 3 h bei 4,5 V in Gegenwart des Elektrolyten (b). Nachdruck aus [13] übersetzt mit Genehmigung von Elsevier.

In einem Cyclovoltammogramm lässt sich das Einsetzen der anodischen Auflösung aus der auftretenden Hysterese ableiten, die eine Oxidation der Aluminiumelektrode anzeigt. Eine Folge der damit verbundenen Vergrößerung der Oberfläche ist auch die in Abbildung 2-5a dargestellte Zunahme der anodischen Stromdichte bei Potentialen über 3,7 V mit jedem weiteren Zyklus. Die entsprechende Ausdehnung der korrodierten Aluminiumoberfläche ist nach dem Öffnen der Testzelle (*post-mortem*) in Mikroskopaufnahmen wie in Abbildung 2-5b als dunkle Flächen erkennbar. Anhand dieser Ergebnisse und des vorgeschlagenen

Mechanismus untersuchten Wang *et al.* erste Maßnahmen zur Reduktion der anodischen Auflösung [13].

Bisherige Konzepte zur Minimierung der anodischen Auflösung

Auf Basis der bereits vorgestellten Modelle wurden folgende Lösungsansätze vorgeschlagen:

1) Zugabe perfluorierter anorganischer Anionen
2) Austausch von $TFSI^-$ gegen sterisch größere Imid-Anionen
3) Verwendung von Lösemitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante

Der erste Vorschlag beabsichtigt, die bekannte Bildung einer passivierenden Aluminiumfluoridschicht durch fluoridhaltige Reaktionsprodukte auszunutzen. Allerdings ist es nicht ausreichend nur geringe Mengen von Salzen wie $LiPF_6$ und $LiBF_4$ hinzuzufügen, um eine dem Elektrolyt gegenüber beständige Schicht aufrecht zu erhalten. Mit dem Ziel den Beginn der Aluminiumauflösung von 3,5 V *vs*. Li/Li^+ zu höheren Potentialen (4,5 V) zu verschieben, wurden entsprechende Mengen $LiPF_6$ (30 mol%) zugegeben oder im anderen Fall reines $LiBF_4$ in Lösung verwendet [13]. Bei diesen Mengen bestimmen diese Leitsalze auch die Eigenschaften des Elektrolyten z.B. durch ihre geringere thermische Stabilität entscheidend mit. Besonders für hohe Zellspannungen ist diese Methode daher nicht anwendbar.

Das zweite Konzept beruht auf der Annahme, dass sterische Hinderung die Bildung eines löslichen Al-Imid-Anion-Komplexes erschwert und dadurch die anodische Auflösung vermindert wird. Mit Hilfe eines TFSI-analogen Anions, das C_2F_5-Gruppen statt CF_3-Gruppen trägt, wurde bis 4,4 V *vs*. Li/Li^+ noch keine Auflösung beobachtet [13]. Jedoch lässt sich auch mit noch deutlich größeren Anionen die Auflösung nicht vermeiden [33]. Für eine Anwendung in Zellen mit Anioneninterkalation kommt dieses Konzept allerdings schon allein wegen der erschwerten Interkalation großer Anionen nicht in Frage, die zu deutlich geringerer Effizienz führt [11].

Die am häufigsten verwendeten zyklischen Carbonate (Ethylen- und Propylencarbonat) weisen hohe Dielektrizitätszahlen auf (90 bzw. 65), werden aber üblicherweise mit offenkettigen Carbonaten mit geringeren Dielektrizitätszahlen (etwa 3) gemischt [4]. Diese und andere getestete Lösemittel wie Ether (z.B. Tetrahydrofuran) oder Acetonitril können erst bei hohen Anteilen in der Mischung (> 9:1) die Löslichkeit der gebildeten Al-TFSI-Komplexe ausreichend absenken und somit eine Passivierungsschicht länger erhalten [13]. Dementsprechend spielt das Mischungsverhältnis verschiedener Carbonate als Lösemittel eine untergeordnete Rolle [15]. Gleichzeitig wirkt sich die allgemein geringere Löslichkeit aber auch negativ auf die Ionenbeweglichkeit und Leistung einer Batteriezelle insgesamt aus.

Eine Weiterentwicklung des dritten Konzepts ist der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten statt organischer Lösemittel. In Mischung mit Carbonaten verlangsamen IL die Auflösung enorm und in reiner Form (mit LiTFSI als Leitsalz) unterdrücken IL die anodische Auflösung zunächst vollständig aufgrund der geringen Löslichkeit von $Al(TFSI)_3$ [34]. Allerdings ist die Löslichkeit auch temperatur- und potentialabhängig, weshalb in früheren Untersuchungen mit einer ähnlichen IL eine Auflösung ab 4,8 V *vs*. Li/Li^+ und 60 °C beobachtet wurde [35].

Neben diesem Konzept ist auch der Einsatz von Lithiumborat-Derivaten anstatt oder in Kombination mit LiTFSI Gegenstand der aktuellen Forschung. Der Mechanismus der Passivierung von Aluminium ist noch nicht im Detail aufgeklärt, wohl aber die Beteiligung von Zersetzungsprodukten wie Boroxid oder Oxalatgruppen, die als Oxidationsmittel für Aluminium dienen. Bereits mit einem geringen Massenanteil eines Lithiumborats (2 %) konnten Li *et al.* das sogenannte Aluminiumkorrosionspotential auf 4,16 V *vs*. Li/Li^+ anheben. Im Vergleich zu Zelltests bei konstant 4,2 V *vs*. Li/Li^+ mit reinem LiTFSI-Elektrolyt wurde dadurch die korrodierte Oberfläche deutlich reduziert. Allerdings sind für langzeitstabile Zyklen deutlich höhere Massenanteile des Lithiumborats nötig [14] und die geringere Löslichkeit und die Hydrolyse-Empfindlichkeit solcher Salze muss beachtet werden.

Darüber hinaus ist auch die Verwendung anderer Gebrauchsmetalle anstelle von Aluminium als Stromsammlerfolie an der positiven Elektrode eine Option. Gegenüber fluorierten Anionen in organischen Carbonaten zeigten zumindest Chrom und Nickel mit rund 4,5 V *vs*. Li/Li^+ höhere Oxidationspotentiale. Die Bildung einer stabilen Passivierungsschicht wie bei Aluminium konnte mit diesen Metallen in Gegenwart von $LiPF_6$ nicht beobachtet werden [29]. Somit bleibt Aluminium aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit, geringen Dichte und des niedrigen Preises das Metall der Wahl für den Stromsammler der positiven Elektrode.

Die anodische Auflösung von Aluminium war letztlich der Grund dafür, dass trotz der vielversprechenden Eigenschaften von LiTFSI bis 2011 noch keine praktikable Batteriezelle mit diesem Leitsalz realisiert wurde [30]. In der 2012 vorgestellten Dual-Ionen-Zelle wurde LiTFSI in einer IL gelöst und dadurch die anodische Auflösung bis zu Potentialen über 5 V unterdrückt [5]. Bei später folgenden Studien zur Einlagerung von TFSI-Anionen aus einem organischen Elektrolyt (EMS) wurde dagegen Platin als Stromsammler verwendet [11].

Keines der vorgestellten Konzepte ist für den Einsatz in der neuartigen Dual-Ionen-Batterie mit Graphitelektroden gut geeignet. Im besten Fall wäre eine geringere Betriebsspannung und Leistungsfähigkeit der Zellen der Kompromiss. Diese Tatsache unterstreicht die Notwendigkeit dem Problem der anodischen Auflösung mit einer auf Aluminium abgeschiedenen Schutzschicht zu begegnen, da eine Verstärkung der nativen Aluminiumoxidschicht den elektrischen Widerstand zu stark erhöhen würde. Aufgrund der

mangelnden elektrochemischen Stabilität anderer Metalle bzw. der prozesstechnisch aufwendigen und teuren Abscheidung von Edelmetallen sind elektronisch leitfähige Keramiken für diese Anwendung die vielversprechendsten Materialien.

2.3 Elektronisch leitfähige Keramiken

Elektronische Leitfähigkeit ist bei verschiedenen Verbindungsklassen anorganischer Materialien zu finden oder kann bei diesen durch Strukturveränderungen erzeugt werden. Die meisten leitfähigen Keramiken können als Halbleiter eingestuft werden, wohin gegen nur wenige Vertreter metallische Leitfähigkeit aufweisen, z.B. Titancarbid oder Titannitrid. Im Allgemeinen sind Carbide und Nitride als Hochtemperaturkeramiken mit sehr guter chemischer Beständigkeit bekannt, jedoch erfordert die Herstellung in der Regel auch hohe Temperaturen über 1000 °C. Für die Beschichtung von Werkstoffen werden diese Materialien mittels chemischer Gasphasenabscheidung oder plasmagestützter Verfahren hergestellt, weil lösungsbasierte Verfahren in der Regel nicht geeignet sind [36]. Deshalb spielen diese Verbindungsklassen für die Auswahl eines Materials nachfolgend keine Rolle.

In Hinblick auf die Abscheidung von Dünnschichten im Labormaßstab als auch die spätere kontinuierliche Beschichtung sollte der Prozess möglichst einfach gehalten werden. Das Sol-Gel-Verfahren bietet den Vorteil, Beschichtungen ohne aufwendige Vakuumprozesstechnik und ebenso die anschließende Wärmebehandlung in Umgebungsatmosphäre durchzuführen. Metalloxide lassen sich aus einer Vielzahl von Ausgangsstoffen über das Sol-Gel-Verfahren herstellen, sind oxidationsstabil und versprechen durch die mögliche chemische Bindung zur nativen Aluminiumoxidschicht eine gute Haftung auf der Aluminiumfolie. Weitere Kriterien für die Auswahl eines geeigneten Materials sind:

- gute elektrische Leitfähigkeit bei Betriebstemperatur von Batterien (< 90 °C)
- Wärmebehandlung zur Kristallisation deutlich unterhalb der Schmelztemperatur von Aluminium (660 °C)
- keine Nachbehandlung der Schicht erforderlich
- umweltverträgliche und kostengünstige Keramikherstellung

Alle genannten Anforderungen werden von transparent leitfähigen Oxiden erfüllt, die Anwendung in der Photovoltaik und für optoelektronische Bauteile finden [37]. Die am häufigsten verwendeten TCOs *(transparent conductive oxides)* werden durch Dotierung der oxidischen Halbleiter Zinkoxid, Indiumoxid und Zinnoxid mit jeweils höherwertigen Metallkationen oder andererseits mit Halogenidionen erhalten. Nach demselben Prinzip erhöht auch die Mischung dieser Halbleiter untereinander die Leitfähigkeit, wobei sich vor allem Indiumzinnoxid ([In]/[Sn] = 9:1) für industrielle Anwendungen etabliert hat [38]. Bei ähnlichen Ionenradien der Kationen werden die Dotierstoffe anstelle der Gitterkationen (z.B.

Al^{3+} auf Zn^{2+}-Platz) eingebaut, sodass, wie anhand der Kröger-Vink-Notation in Abbildung 2-6 angegeben, eine Umgebung mit effektiv einfach positiver Ladung entsteht. Die dabei abgegebenen Elektronen stehen als Ladungsträger im Leitungsband zur Verfügung [39], da ausgehend von dem Donatorniveau eine vielfach geringere Energie für die Anhebung der Elektronen notwendig ist als vom Valenzband ins Leitungsband. Bei ZnO:Al liegt dieses Donatorniveau nahe dem Ferminiveau [40] innerhalb der Bandlücke (3,37 eV) [41].

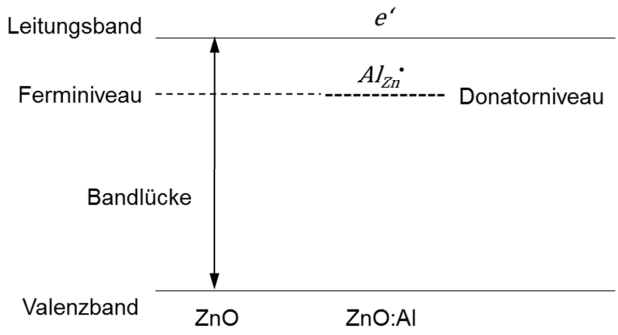


Abbildung 2-6: Schematisches Banddiagramm für undotiertes und aluminiumdotiertes Zinkoxid.

Tabelle 2-1 vergleicht die Leitfähigkeit einer ITO-Dünnschicht mit verschieden kationisch dotierten Zinkoxiden. In der gebräuchlichen Nomenklatur wird das dotierende Element in der chemischen Formel hinten angestellt, in der Abkürzung steht es jedoch wie im Sprachgebrauch vorn. Aufgrund des hohen Anteils an Zinn in Indiumzinnoxid wird diese Zugabe eher als Substitution bezeichnet und es ist der Name des Mischoxids gebräuchlich.

Tabelle 2-1: Liste dotierter Halbleiter, deren spezifische Widerstände und Leitfähigkeiten.

chemische Formel	Dotierungs-grad (at%)	Abkürzung	Nach-behandlung	ρ / Ω*cm	σ / S/cm	Referenz
In_2O_3:SnO_2	*10*	ITO		0,005	200	[42]
ZnO:B	0,7			0,0042	238	[43]
ZnO:Al	1	AZO		0,0042	238	[44]
ZnO:Ga	2	GZO	H_2 600 °C	0,0063	159	[45]
ZnO:In	1	IZO	N_2 H_2 500 °C	0,048	21	[46]
ZnO:Sn	2		N_2 H_2 500 °C	0,056	18	[46]
ZnO:Y	0,5		N_2 H_2 500 °C	0,0068	147	[47]

Alle aufgeführten Schichten wurden mit dem Sol-Gel-Verfahren und einer Wärmebehandlung bei Temperaturen von 400 – 650 °C hergestellt. Bei einigen Beispielen aus der Literatur schließt sich noch eine Nachbehandlung in reduzierender Atmosphäre an, um die

Leitfähigkeit der Schicht in etwa um einen Faktor 10 zu erhöhen [46]. Dennoch erreichen diese nicht die Leitfähigkeit von Indiumzinnoxid. Dagegen weisen bor- oder aluminiumdotiertes Zinkoxid unter den genannten Beispielen sogar eine höhere Leitfähigkeit auf. Die hervorragenden optischen und elektrischen Eigenschaften von ZnO:Al sowie geringere Materialkosten führen seit den letzten Jahren dazu, dass ITO in immer mehr industriellen Anwendungen durch ZnO:Al ersetzt wird [48].

Die lösungs- bzw. sol-basierte Herstellung von aluminiumdotiertem Zinkoxid ist auch bereits zahlreich in der Literatur beschrieben, jedoch ist erst seit 2014 eine Abscheidung auf Aluminiumfolie bekannt [49]. Die einfachen Syntheserouten sowie die gute Verfügbarkeit von geeigneten Ausgangsstoffen gaben den Ausschlag, zunächst dieses Material als Schutzschicht auf Aluminiumfolie zu testen.

Neben transparent leitfähigen Oxiden sind auch dotierte Perowskit-Titanoxide in technischen Anwendungsbereichen verbreitet. Die gute elektrische und hohe Leitfähigkeit für Sauerstoffionen (bei Temperaturen über 500 °C) sowie thermische und chemische Stabilität ermöglichen beispielsweise die Verwendung als Anode in Festoxidbrennstoffzellen oder Lambdasonden [50]. Am häufigsten wird Strontiumtitanat durch den Einbau von dreiwertigen Kationen (La^{3+}, Y^{3+}) in die Perowskit-Struktur dotiert. Analog der aliovalenten Dotierung von ZnO mit Al^{3+} besetzen die höherwertigen Kationen mit ähnlichen Ionenradien die Plätze von Sr^{2+} im Gitter. Das Y-dotierte Material erreicht die höchsten elektrischen Leitfähigkeiten erst bei rund 200 °C [51], dagegen liegen die Werte bei La-Dotierung bei Raumtemperatur (niedrigste gemessene Temperatur) auf deutlich höherem Niveau (über 500 S/cm) [52], bedingt in diesem Fall auch durch die Synthese mit plasmagestütztem Sintern. In der Regel wird Strontiumtitanat durch Festkörperreaktionen hergestellt und bei hohen Temperaturen (über 1350 °C) gesintert [51, 53]. In Abhängigkeit des Substrats erfordert die nasschemische Abscheidung eine deutliche Absenkung der Temperaturen für die Wärmebehandlung und folglich ist keine Verdichtung des Materials durch Sintern mehr zu erwarten. In der Literatur vorgestellte Sol-Gel-Prozesse nutzen Temperaturen zwischen 650 °C und 900 °C zum Ausheizen der Schicht in Luft [54, 55], die für eine Beschichtung von Aluminiumsubstraten noch zu hoch sind. Aufgrund der schon vorher einsetzenden Erweichung, stets größerer thermischer Ausdehnung des Aluminiums gegenüber Keramiken und Toleranzen zwischen Substrat- und Ofentemperatur sollte die Wärmebehandlung bei vorgegebenen Temperaturen unterhalb 600 °C durchgeführt werden. Dementsprechend sind im Vergleich zu den oben genannten Literaturwerten auch deutlich geringere Leitfähigkeiten zu erwarten.

Dennoch wurde Strontiumtitanat aufgrund der guten chemischen Stabilität als weiterer Kandidat für die Schutzschichten und Lanthan als Dotierungselement ausgewählt. Die Ausgangsstoffe der in der Literatur beschriebenen Synthesen sind ebenso wie Lanthansalze kommerziell erhältlich und gut zu handhaben [54, 55]. Die Dotierung wird bei den

Perowskiten über die Summenformel ($Sr_{1-x}La_xTiO_3$) ausgedrückt [52] und das Material wird geordnet nach Wertigkeit der Kationen als Strontiumlanthantitanat (SLT) bezeichnet.

2.4 Sol-Gel-Verfahren

Das Sol-Gel-Verfahren bezeichnet sowohl die Synthese eines Sols oder Gels als auch dessen Weiterverarbeitung für verschiedenste Anwendungen und wird oft synonym zu den Begriffen Sol-Gel-Technik, -Prozess oder -Methode verwendet. Bei der Synthese von Solen kann oft auf kostengünstige Ausgangsverbindungen zurückgegriffen werden und der Prozess ist bedarfsgerecht für verschiedene Anwendungen skalierbar. Industrielle Bedeutung erlangte das Verfahren zunächst aufgrund der Beschichtungsmöglichkeiten die Sole bieten. Es erlaubt, auch großflächig, gleichmäßig dünne Schichten auf eine Vielzahl glatter oder strukturierter Substrate abzuscheiden, bei gleichzeitig relativ geringem technischen Aufwand verglichen mit Gasphasentechniken. Mit diesen Dünnschichten lassen sich die Eigenschaften von Werkstoffen wie chemische Beständigkeit, Hydrophilie, Hafteigenschaften uvm. gezielt anpassen. Eine der ersten Anwendungen waren Beschichtungen, die das Beschlagen von Glas verhindern. Die Herstellung funktionaler Schichten mit bestimmten optischen Eigenschaften ist für die Glasindustrie eine wichtige Technologie zur Entwicklung neuer Produkte. Da sich mit dem Sol-Gel-Verfahren auch vorgespanntes Glas beschichten lässt, sind entspiegelnde und photokatalytisch selbstreinigende Schichten für Glasfassaden zu einem wichtigen Anwendungsbereich geworden [38, 56].

In der vorliegenden Arbeit spielen weitere Verfahrenswege ausgehend von Solen und Gelen wie z.B. die Herstellung von Fasern keine bzw. die Pulversynthese eine untergeordnete Rolle. Der Fokus liegt auf der Abscheidung von keramischen Dünnschichten auf überwiegend glatte Substratoberflächen. Nachfolgend werden daher zunächst wesentliche Grundlagen zur Sol-Gel-Synthese beschrieben, die verwendeten Beschichtungstechniken und abschließend verschiedene Wärmebehandlungsmethoden vorgestellt. Der Einfluss der Substratoberfläche und deren Reinigung wurden im Rahmen dieser Arbeit genauer untersucht und die Ergebnisse werden an entsprechender Stelle diskutiert.

2.4.1 Sol-Synthese

Laut Definition ist ein Sol eine kolloidale Suspension fester Partikel in einer Flüssigkeit. Dabei ist ein Sol makroskopisch bei Partikelgrößen im unteren Nanometerbereich (etwa 1-30 nm) nicht von einer klaren Lösung zu unterscheiden, erscheint aber bei größeren oder agglomerierten Partikeln (nach Definition Durchmesser bis zu 1 µm) als gleichmäßig trübe Flüssigkeit. Die Ausgangsstoffe für Sol-Synthesen zur Herstellung von Keramiken sind Verbindungen von Metallkationen mit organischen oder anorganischen Liganden. In Lösung erfolgt zunächst deren Hydrolyse unter Bildung von Metallhydroxiden, die anschließend in

Kondensationsreaktionen Dimere, Trimere usw. bilden. Dieser Vorgang kann abwechselnd zur Hydrolyse weiterer Metall-Ligand-Bindungen stattfinden, deren Kondensation mit anderen Zwischenprodukten zur Polymerisation und auch Vernetzung der Ketten untereinander führt. Vor allem mehrwertige Metallalkoxide wie Titantetrapropoxid neigen nach der Hydrolyse (Freisetzung von Alkoholen) zur vernetzenden Kondensation. Erreichen diese Moleküle makroskopische Ausmaße wird die gebildete Substanz als Gel bezeichnet. Ein Gel ist für die Verwendung in der Beschichtungstechnik nicht mehr geeignet [57]. Daher wird dessen Bildung in der vorliegenden Arbeit durch Anpassung der Reaktionsbedingungen oder Zugabe von Stabilisatoren verhindert.

Bei der Verwendung von Metallsalzen als Ausgangsstoffen ist eine vollständige Hydrolyse und Auflösung der Komponenten zu erwarten bevor eine Kondensation einsetzt. Im Gegensatz zu Alkoxid-Gruppen, die bei Hydrolyse stark basisch reagieren, liegen die meisten Metallsalze nach Auflösung in Wasser als dissoziierte Ionen vor. Zudem dominiert bei zwei- und dreiwertigen Kationen das Wassermolekül statt Hydroxidionen als Ligand in Lösung [57]. Sofern ausreichend Wasser vorhanden ist, tritt diese Komplexbildung auch in alkoholischen Lösungen ein. Übertragen auf die Sol-Gel-Synthese von Zinkoxid ausgehend von Zinkacetat-Dihydrat kann der Ablauf der Reaktion in Lösung daher vereinfacht mit folgenden Gleichungen formuliert werden [57]:

Hydrolyse:

$$Zn(CH_3COO)_2 * 2\,H_2O + 2\,H_2O \longrightarrow [Zn(H_2O)_4]^{2+} + 2\,CH_3COO^- \qquad (3)$$

Kondensation und spätere Oxidation des Gelfilms:

$$3\,[Zn(H_2O)_4]^{2+} \xrightarrow{-2\,H^+} [Zn_3(OH)_2(H_2O)_8]^{4+} + 2\,H_2O \xrightarrow{O_2} ZnO \qquad (4)$$

Die Komplexbildung von Zinkionen mit Wassermolekülen steht in Konkurrenz zu Komplexen mit Acetat-Ionen oder häufig zugegebenen Aminoalkoholen [58], die in den vereinfachten Gleichungen nicht berücksichtigt sind. Der verlangsamte Ablauf der Hydrolyse kann aber durch erhöhte Temperaturen wieder beschleunigt werden.

Die Kondensation geht mit der Deprotonierung der Komplexe einher und ermöglicht laut diesem Mechanismus die Verbindung der Metallkationen über verbrückende Hydroxid-Liganden [57]. Schon in Gegenwart schwacher Basen wie dem Acetat-Ion werden zunächst ausreichend Protonen abgefangen. Mit Zugabe weiterer Basen lässt sich die Geschwindigkeit der Kondensation aufrechterhalten.

In der Literatur werden gelegentlich auch hydrolysierte, alkoholische Lösungen von Metallsalzen als Sol bezeichnet [49, 59], auch wenn in diesem Zustand noch nahezu keine Partikelbildung oder Agglomeration stattgefunden hat. Durch Additive oder polare Alkohole kann die Löslichkeit von Metallsalzen verbessert und das Sol über lange Zeit stabilisiert

werden [60], d.h. Rekristallisation wird verhindert und die Kondensation gehemmt. Gelierung bzw. Agglomeration finden bei Verwendung solcher Sole hauptsächlich erst beim Beschichtungsvorgang statt, wenn das Lösemittel verdampft [38]. Chemisch gebundene sowie in den Film eingelagerte Moleküle (Wasser, Lösemittel, Liganden) werden durch anschließende Wärmebehandlung ausgetrieben oder zersetzt und es bildet sich die Metalloxidkeramik als Dünnschicht auf dem Substrat aus [60].

2.4.2 Beschichtungsverfahren

Ausgehend von Solen als Beschichtungslösung bieten sich verschiedene Verfahren für die Herstellung keramischer Dünnschichten an. Bei eher kleinen Substraten sind die einfachen Techniken Tauchbeschichtung (*Dip-Coating*) und Rotationsbeschichtung (*Spin-Coating*, auch als Schleuderbeschichtung bezeichnet) gut geeignet und werden in den späteren Abschnitten genauer vorgestellt.

Eine weitere Möglichkeit für Beschichtungen im Labormaßstab stellt das *Inkjet*-Drucken (Tintenstrahldrucken) dar. Das geeignete Sol wird hierbei in einzelnen feinsten Tröpfchen auf das Substrat aufgetragen, die sich zu einem dünnen Film verbinden. Der Vorgang setzt eine gute Qualität und definierte physikalische Eigenschaften des Sols (z.B. Viskosität, Dampfdruck) für eine gleichmäßige Filmbildung voraus. Tischgeräte sind am besten zum Bedrucken von kleinen, flachen sowie steifen Substraten (z.B. Siliziumwafer) geeignet. Bei angepasster Bauart lassen sich mit dieser Methode aber auch große Substrate bedrucken.

Das Aufsprühen eines Sols (*Spray-Coating*) stellt kaum Anforderungen an die zu beschichtenden Substrate und kann ebenso wie *Inkjet*-Drucken als kontinuierliches Verfahren realisiert werden. Auch bei dieser Methode müssen die Sol-Zusammensetzung und Beschichtungsparameter genau an die Anforderung der Anlage angepasst werden, um eine gleichmäßige Bedeckung zu erreichen. Der Aufwand für eine Beschichtungsoptimierung lohnt sich im Allgemeinen erst für die Beschichtung großer Substrate.

Besonders für den kontinuierlichen Auftrag von Solen sind Bandbeschichtungsanlagen geeignet, z.B. in der Bauart, die dem Projektpartner an der TU Braunschweig zur Verfügung steht. Bei dieser Technik wird das Sol mit stetem Fluss auf eine Druckwalze (Gravurwalze) gegeben und damit auf das durchlaufende Folienband aufgetragen (*Roll-Coating*).

Tauchbeschichtung (Dip-Coating)

Das Tauchbeschichtungsverfahren erlaubt die Verwendung von Substraten mit verschiedener Geometrie, Größe und Oberflächenbeschaffenheit. Im Vergleich zu den anderen genannten Verfahren wird beim vertikalen Dip-Coating zunächst ein relativ großes Volumen an Lösung benötigt, welches aber für mehrere Beschichtungsdurchgänge weiter verwendbar ist. Dabei ist die Anzahl der möglichen Durchgänge eher durch den Zeitraum von einigen Wochen

begrenzt, bevor sich eine Alterung des Sols (begrenzte Stabilität) auswirkt. Das erforderliche Volumen lässt sich durch Auswahl des Gefäßes reduzieren, d.h. für flache Substrate sind quaderförmige Glasgefäße am besten geeignet. Das Sol wird bis zu einem festgelegten Füllstand unterhalb des später gewünschten Niveaus eingefüllt, da das eintauchende Substrat Volumen verdrängt. Mit Hilfe einer elektronisch gesteuerten Beschichtungsapparatur lässt sich das Substrat mit konstanter Geschwindigkeit eintauchen. Diese Geschwindigkeit ist kein entscheidender Parameter, sollte aber gering genug sein, um Turbulenzen in der Flüssigkeit zu vermeiden. Entsprechend reichen anschließend kurze Verweildauern (< 30 s) zur Beruhigung der Flüssigkeit aus. Im nächsten Schritt wird das Substrat mit definierter Geschwindigkeit vertikal herausgezogen, die Lösung läuft auf Vorder- und Rückseite größtenteils ab und es verbleibt ein dünner Flüssigkeitsfilm. Die Filmdicke nimmt bei größerer Ziehgeschwindigkeit und Verwendung von Solen mit höherer Viskosität zu. Bereits beim Herausziehen des Substrates beginnt die Verdunstung der Lösemittel und damit verbunden die Konzentration, Agglomeration und Gelierung der Partikel [61]. Die anschließende Trocknung des gebildeten Films kann bei glatten Substraten anhand einer durchlaufenden Front wie auf dem Foto in Abbildung 2-7a besonders gut beobachtet werden. Die Filmdicke des trockenen Films wird neben der Nassfilmdicke auch durch die Konzentration und Größe der Partikel sowie durch den Volumenanteil der Additive bestimmt [61].

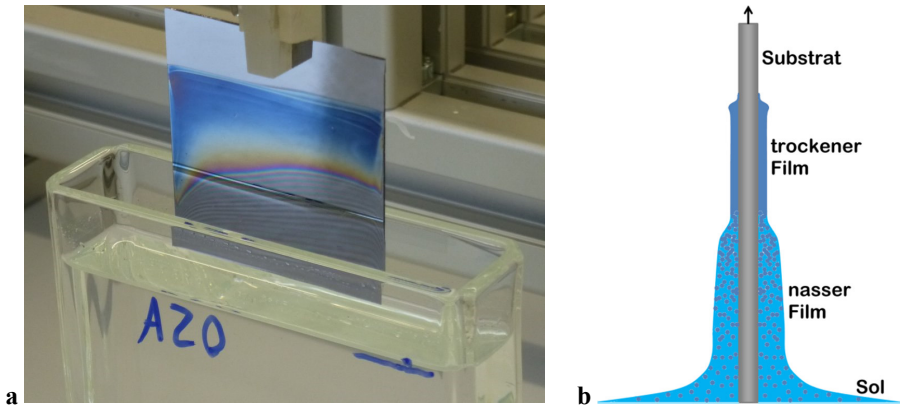


Abbildung 2-7: Siliziumwafer (50 x 50 mm^2) beim ersten Dip-Coating mit einem ZnO:Al-Sol (a) und schematische Darstellung der Filmbildung beim Herausziehen eines Substrates mit gleichartiger Vorder- und Rückseite (b).

Die einzelnen Vorgänge der Filmbildung sind in der Grafik in Abbildung 2-7b zusammengefasst. Die Schwankungen des Füllstands beim Eintauchen verursachen an der oberen Grenze des Films eine mehrfache Benetzung und dadurch eine etwas größere Filmdicke. Die Übergänge vom trockenen zum nassen Film und zur Oberfläche der Flüssigkeit laufen beim Herausziehen nach unten bis zum Erreichen der Substratunterkante durch. An dieser Stelle läuft das Sol in der Regel schlechter ab und der Staueffekt sorgt für

einen dickeren Nassfilm an der Unterkante. Mit gut benetzbaren Substraten lassen sich abgesehen von diesem Ablaufbereich gleichmäßige Schichtdicken erreichen, sofern die Oberflächen nicht zu rau oder ungleich strukturiert sind. Im oben gezeigten Fall ist nur die Vorderseite des Siliziumwafers poliert und folglich unterscheiden sich die Schichten auf beiden Seiten bzgl. ihrer Qualität und Schichtdicke.

Rotationsbeschichtung (Spin-Coating)

Die Rotationsbeschichtung eignet sich besonders für steife, flache sowie rotationssymmetrische Substrate, um sehr gleichmäßige Schichten zu erhalten. Ein Drehteller mit einem Vakuumaufsatz (*Chuck*) hält das möglichst dichte und glatte Substrat an der Unterseite durch Ansaugen, vor und während der Beschichtung, fest. Im ersten Schritt wird ein geringes Volumen des Sols auf das Substrat aufgetragen, sodass es vollständig bedeckt ist. In der anschließenden Beschleunigungsphase wird überschüssiges Sol abgeschleudert und die verbleibende Flüssigkeit durch die Zentrifugalkraft gleichmäßig verteilt [62]. Wie im dritten Schritt in Abbildung 2-8 dargestellt, wird der Nassfilm bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten von der Mitte aus weiter ausgedünnt während die Lösemittel verdunsten. Dabei zeigen oftmals Farbwechsel die abnehmende Filmdicke an bis keine Veränderung mehr sichtbar ist und der verbleibende Film in der abschließenden Phase trocknet.

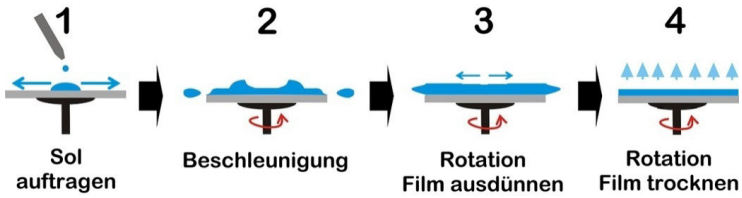


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Filmbildung beim Spin-Coating in vier Phasen [63].

Die Nassfilmdicke lässt sich durch nachfolgend genannte Parameter wesentlich beeinflussen, wobei eine geringe Rotationsgeschwindigkeit sowie kurze Prozessdauer und ein großes Volumen an Sol mit hoher Viskosität die Filmdicke erhöhen [62]. Die Dichte des Sols sowie Konzentration und Größe der Partikel wirken sich analog zum Dip-Coating auf die Dicke des resultierenden trockenen Films aus. Im Vergleich zum Dip-Coating werden mit Spin-Coating bei Verwendung desselben Sols auch bei hoher Rotationsgeschwindigkeit dickere Filme erhalten. Dagegen sind die Ablaufbereiche an allen Kanten vorhanden aber vergleichsweise schmaler. Abgesehen von diesen Bereichen können homogene Schichten erhalten werden, vorausgesetzt die Substrate weisen eine gute Benetzbarkeit und gleichmäßige Oberflächenstruktur auf.

2.4.3 Wärmebehandlung von Dünnschichten

Nach der nasschemischen Beschichtung liegen die Schichten in einem gelartigen Zustand vor und enthalten je nach angewendetem Verfahren noch gewisse Mengen an Lösemittel. Das Ziel der anschließenden Wärmebehandlung ist es, verbliebene organische Komponenten auszutreiben und kristalline Schichten zu erhalten. Bei Mehrfachbeschichtungen wird in der Regel nach einem Prozess nur eine Vor-Wärmebehandlung durchgeführt bevor zum Abschluss eine längere (Nach)-Wärmebehandlung erfolgt [58]. Gegebenenfalls schließt sich daran noch eine Nachbehandlung (Tempern) an [38].

In den folgenden Abschnitten werden häufig angewandte Methoden und alternative Wärmebehandlungen vorgestellt. Die Nachbehandlung wird nicht näher betrachtet, da dieser zusätzliche Prozessschritt für die Abscheidung von Schutzschichten nicht erwünscht ist.

In der Literatur wird die erste Wärmebehandlung meist einfach als Trocknung bezeichnet, da bei den angewandten Temperaturen Lösemittel verdampfen und auch organische Komponenten zersetzt werden. Alkohole als Lösemittel haben einen hohen Dampfdruck und verdunsten schon größtenteils während der Beschichtung, sodass bereits nahezu trockene dünne Filme erhalten werden. Das Ausheizen des Films erfolgt daher direkt bei Temperaturen oberhalb des Siede- bzw. Zersetzungsbereichs der Additive und organischen Anionen. Dünne Schichten erwärmen sich unmittelbar auf diese Temperatur, weshalb eine Prozessdauer von wenigen Minuten ausreichend ist [58, 64]. Der Prozess kann auch als Kalzinieren bezeichnet werden, da das Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff zur Zersetzung der Organik führt und das Oxid gebildet wird.

Für die Kristallisation der Keramik in der gewünschten Phase sind jedoch höhere Temperaturen notwendig, es sei denn die Partikel des Sols sind bereits kristallin. Der Kristallisationsprozess bedarf einer deutlich längeren Wärmebehandlung, da zum einen die nötige Ionenbewegung im Festkörper langsamer abläuft und nach Mehrfachbeschichtungen eine dickere Schicht behandelt wird. Beispielsweise sind für die Kristallisation von Zinkoxid bereits Temperaturen von 450 °C und eine Haltezeit von einer Stunde ausreichend [64, 65], jedoch verbessern höhere Temperaturen die Ausbildung der Kristallstruktur [58]. Diese Wärmebehandlung wird oft auch als Ausglühen (*annealing*) oder seltener als Sintern bezeichnet [59], wobei Sintern eigentlich das Verdichten einer Keramik bei höheren Temperaturen bezeichnet, die unterhalb des Schmelzpunkts der Keramik liegen. In Bereichen unterhalb der Sintertemperatur führt eine Temperaturerhöhung jedoch zu schnellerem Kristallwachstum und damit bei gleicher Prozessdauer zu größeren Partikeln und größeren Poren [44, 64]. Für die Herstellung dichter Schichten ist es daher sinnvoll die Dauer der Wärmebehandlung durch schnelles Aufheizen zu verkürzen.

Dünne Schichten aus Materialien mit niedriger Kristallisationstemperatur wie Zinkoxid lassen sich auch mittels alternativer Methoden in einem Schritt herstellen. Statt der klassischen Wärmeübertragung durch Konvektion kann auch die Strahlung von Halogenlampen (Schnellheizofen) oder Lasern genutzt werden. Die Laserstrahlung erhitzt lokal und kurzzeitig den Film, sodass zum Teil kein Vorwärmen der Probe erforderlich ist, um eine Kristallisation zu erreichen (z.B. mit CO_2-Laser) [38]. In einem anderen Fall wurde die Probe während der Behandlung mit einem KrF-Laser zusätzlich auf 200 °C erwärmt, eine immer noch deutlich geringere Temperatur als bei klassischen Wärmebehandlungen [66]. Aus dem geringen Durchmesser des Laserstrahls ergibt sich die Notwendigkeit, die Filme reihenweise zu bestrahlen. Dieser Ablauf wirkt sich nachteilig aus, da die schwankende Intensität des Strahls und Doppelüberstreichungen zu ungleicher Behandlung der gesamten Probe führen [38].

Die in der Literatur vorgestellte Methode der UV-Bestrahlung ermöglicht dagegen eine gleichmäßigere Behandlung von dünnen Gelfilmen [67]. Bei den von Kim *et al.* verwendeten UV-Lampen verursachte die Strahlungswärme eine Erwärmung der Proben auf etwa 150 °C, die ausreicht, verbliebene Lösemittel zu verdampfen. Viel mehr führt die UV-Strahlung aber zu einer photochemischen Spaltung organischer Komponenten und in Folge zur Ausbildung von Metall-Oxid-Netzwerken [68]. Diese Methode erfordert allerdings eine recht lange Prozessdauer (60 min), sofern nicht bereits Sole mit kristallinen Nanopartikeln zur Beschichtung verwendet werden [67].

3 Experimentelle Methoden

3.1 Substratvorbehandlung

Die Auswahl geeigneter Substrate richtete sich in der Regel nach den im Anschluss an die Beschichtung geplanten Analysen oder Experimenten. Deshalb wurden im Rahmen der Arbeit unterschiedlich dicke Aluminiumsubstrate sowie Siliziumwafer und Silikatgläser verwendet, üblicherweise in Größen von 25 x 25 mm^2 und 50 x 50 mm^2. Für erste Beschichtungen stellten die Projektpartner des MEET[1] Aluminiumfolie (Al 99,9 %, 0,02 mm Dicke) bereit, die zeitnah durch die Hydro-Aluminium-Folie ersetzt wurde. Letztgenannte Folie ist vom Hersteller für den Einsatz als Stromsammler in Lithium-Ionen-Batterien vorgesehen und wird daher für eine gute Benetzbarkeit in mehreren Prozessschritten gereinigt, um Kohlenwasserstoffe und andere Verunreinigungen zu entfernen.

Tabelle 3-1: Liste verwendeter Substrate mit Produktangaben des Herstellers.

Bezeichnung	Reinheit	Dicke	Hersteller/Typ	werkseitige Vorbehandl.
Alublech	Al 99,8 %	1 mm	EN AW-1080A	kaltverfestigt
Alfa250-Folie	Al 99,99 %	0,25 mm	Alfa Aesar GmbH	weichgeglüht
Alfa130-Folie	Al 99,9995 %	0,13 mm	Alfa Aesar GmbH	(keine Angabe)
Hydro-Folie	Al 99,85 %	0,02 mm	Hydro Aluminium Rolled Products GmbH	spezielle Oberflächen-behandlung, kaltverfestigt
Si-Wafer	Si, p-Bor	0,65 mm	Czochralski-Wafer	einseitig poliert
Corning-Glas	SiO_2 60 % (+Al, Ca, B)	1,1 mm	Corning GmbH	beidseitig poliert
Quarzglas	SiO_2 99,98 %	2,0 mm	GVB GmbH	beidseitig poliert

Abgesehen von der Hydro-Folie besitzen alle in Tabelle 3-1 aufgeführten Substrate eine ausreichende Steifigkeit, die eine Handhabung ohne spezielle Halterung erlaubt. Der Zuschnitt der Aluminiumfolien erfolgte mit einer titanbeschichteten Schere, das Trennen der Alubleche dagegen mit einer Schlagschere. Einige Alubleche wurden anschließend mit einer polykristallinen Diamantsuspension der Körnung 0,25 µm auf einem Vibrationspoliergerät poliert. Siliziumwafer und Corning-Gläser wurden nach vorherigem Anritzen auf oben genannte Größen gebrochen.

Der Herstellungsprozess und auch die Trennwerkzeuge wie die Schlagschere können eine Verunreinigung der Substrate verursachen. Mit Ausnahme der vorab speziell vorbehandelten

[1] MEET: Münster Electrochemical Energy Technology, Institut für Physikalische Chemie, Universität Münster

Hydro-Folie wurden daher alle Substrate vor der Beschichtung durch Abspülen mit Ethanol oder in einem Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt. Danach erfolgten ggf. ein weiteres Spülen mit Propanol und die Trocknung mit Druckluft oder Argon. Einige Substrate wurden anschließend in der PVD-Anlage (CS400ES, Von Ardenne GmbH) im Argonplasma vorbehandelt (10 min, Prozessleistung 300 W, Arbeitsdruck $5*10^{-3}$ mbar), ohne die Substrate zusätzlich zu erhitzen. Alternativ zum Sputterätzen erfolgte ein Ausheizen in synthetischer Luft bei 500 °C über 10 min im Schnellheizofen (XReact 1195, Xerion Advanced Heating Ofentechnik GmbH), um noch verbliebene schwerlösliche organische Verunreinigungen zu entfernen.

Ergänzend zu diesen Reinigungsverfahren wurde auch der Einfluss einer ZnO:Al-Saatschicht auf die nachfolgende nasschemische Beschichtung und die elektrischen Eigenschaften untersucht. Die Gasphasenabscheidung dieser ZnO:Al-Schichten (Dotierungsgrad 1 %, Schichtdicke rund 150 nm) erfolgte mit einer Vertical-Inline-Sputteranlage (VISS 300, Von Ardenne GmbH) und wurde von den Kollegen des IEK-5[2] unter Verwendung der dort üblichen Prozessparameter (410 °C, 1500 W, $1*10^{-3}$ mbar) durchgeführt.

3.2 Synthese von Solen (Beschichtungslösungen)

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Sol-Synthesen für die verwendeten Materialien beschrieben. Dabei wird nicht streng zwischen molekularer Lösung und Sol unterschieden, sondern auch eine stabilisierte Beschichtungslösung als Sol bezeichnet. Notwendige Entwicklungsschritte werden im Kapitel 4.1 diskutiert, sodass hier nur die jeweils finalen und häufig verwendeten Syntheserouten aufgeführt sind. Alle eingesetzten Chemikalien wurden sofern nicht anders angegeben von Sigma Aldrich Chemie bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

Beschichtungslösung für aluminiumdotiertes Zinkoxid

In einem Erlenmeyerkolben wurden 21,51 g (98 mmol) Zinkacetat-Dihydrat ($Zn(CH_3COO)_2 \bullet 2\ H_2O$, 98 %) in 200 ml 2-Methoxyethanol (99,8 %) suspendiert und mit einer Lösung von 0,75 g (2 mmol, 2 at%) Aluminiumnitrat-Nonahydrat ($Al(NO_3)_3 \bullet 9\ H_2O$, 98 %) in 40 ml *n*-Propanol (99,5 %) und 4 ml deionisiertem Wasser vereinigt. Nach Zugabe von 4,75 ml (49 mmol) Diethanolamin (DEA, 99 %) und kurzem Erwärmen auf 60 °C wurde die klare Lösung mit 160 ml 2-Methoxyethanol und 91 ml *n*-Propanol verdünnt. Das erhaltene Sol einer Konzentration von 0,2 mol/l und einem Volumen von 500 ml entspricht dem doppelten Ansatz, notwendig für die Tauchbeschichtung großer Substrate (> 100 mm Kantenlänge).

[2] IEK-5: Institut für Energie- und Klimaforschung - Photovoltaik, Forschungszentrum Jülich GmbH

Beschichtungslösung für undotiertes Zinkoxid

Die Sol-Synthese erfolgte ohne Dotierung soweit analog wie oben beschrieben. Entsprechend wurden für einen einfachen Ansatz des ZnO-Sols 10,97 g (50 mmol) Zinkacetat-Dihydrat in 100 ml 2-Methoxyethanol suspendiert. Nach Zugabe von 2,4 ml (25 mmol) DEA und kurzem Erwärmen auf 60 °C wurde mit 80 ml 2-Methoxyethanol und 68 ml *n*-Propanol verdünnt.

Beschichtungslösung für Strontiumlanthantitanat

In einem Erlenmeyerkolben wurden 15,47 g (75 mmol) Strontiumacetat ($Sr(CH_3COO)_2$) in 120 ml Propionsäure (99,5 %) suspendiert, durch Erwärmen auf etwa 80 °C gelöst und mit 100 ml *n*-Propanol sowie 100 ml 2-Methoxyethanol bei Raumtemperatur verdünnt. Nach Zugabe von 8 ml DEA wurde die Lösung mit 22 ml (80 mmol) Titantetrapropoxid ($Ti(C_3H_7O)_4$, 99 %) versetzt. Die klare, gelbliche Mischung blieb auch nach Zugabe einer Lösung aus 2,78 g (4,8 mmol, 6 at%) Lanthannitrat-Hexahydrat ($La(NO_3)_3 \bullet 6\ H_2O$, 99 %) in 4 ml (240 mmol) deionisiertem Wasser und 100 ml *n*-Propanol unverändert. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das restliche DEA (3,6 ml, Summe 120 mmol) zugegeben und ein 0,16 M Sol erhalten. Die geringe Konzentration wurde gewählt, da dieses Sol verglichen mit den ZnO(:Al)-Solen bei gleicher Konzentration eine deutlich höhere Viskosität aufwies.

3.3 Beschichtungsprozess

Ein Beschichtungsdurchgang umfasste sowohl die Beschichtung der Substrate im Reinraum als auch die direkt anschließend durchgeführte Wärmebehandlung. Dieser Vorgang wurde bis zu viermal wiederholt. Die Erklärung der verschiedenen Beschichtungsparameter und ihrer Einflüsse folgt im Kapitel 4.2. Der Reinraum ermöglichte die Beschichtungen in einer Umgebung von sauberer (partikelarmer) Luft durchzuführen. Dessen Klima- und Filtertechnik gewährleistet eine konstante Luftqualität, sodass mindestens die Reinraumklasse der Norm ISO 5 erfüllt wird. Im benachbarten Grauraum sind aufgrund der dort genutzten Öfen bis zu 1000x höhere Partikelkonzentrationen zugelassen und dieser erreicht somit mindestens die Bedingungen für Klasse ISO 8.

Spin-Coating

Mit Ausnahme der Hydro-Folie konnten alle in Tabelle 3-1 genannten Substrate durch den Vakuumaufsatz des Spin-Coaters (Delta 80 T2, SÜSS MicroTec AG) gehalten und für die Beschichtung verwendet werden. Im ersten Schritt wurde ein ausreichendes Volumen des jeweiligen Sols (0,5 ml bei 25 x 25 mm^2 bzw. 2 ml bei 50 x 50 mm^2 Substratgröße) mit einer Pipette aufgetragen, sodass die Substratoberseite vollständig bedeckt war. Nach 10 s Ruhezeit erfolgte die Beschleunigung der Probe mit 50 rpm/s auf 1000 rpm. Diese

Rotationsgeschwindigkeit wurde anschließend noch für 40 s beibehalten. Die dünnen Filme trockneten bereits währenddessen, sodass keine anschließende Ruhephase notwendig war.

Erste Beschichtungen auf MEET-Aluminiumfolie wurden auch mit Spin-Coating durchgeführt, indem ein Alublech als Stützsubstrat in diese Folie eingeschlagen wurde.

Vertikales Dip-Coating

In der Regel wurde die vertikale Tauchbeschichtung für Substrate angewendet, die aufgrund ihrer Größe oder mangelnder Steifigkeit nicht für die Rotationsbeschichtung geeignet sind. Für flache Substrate standen quaderförmige Glasgefäße mit einem Füllvolumen von maximal 250 ml oder andernfalls 500 ml bereit. Der vertikal bewegliche Arm des Dip-Coaters (KSV Nima DX, Biolin Scientific Holding AB) lässt sich millimetergenau über die Software mit voreingestellten Programmen steuern. Befestigt an einer Klammer wurden die Substrate langsam (2 mm/s) so weit wie möglich in die Beschichtungslösung eingetaucht. Nach einer Verweilzeit von 20 s erfolgten das Herausziehen der Probe üblicherweise mit einer Geschwindigkeit von 2 mm/s und anschließend die weitere Trocknung des Films in einer Ruhezeit von etwa 5 min.

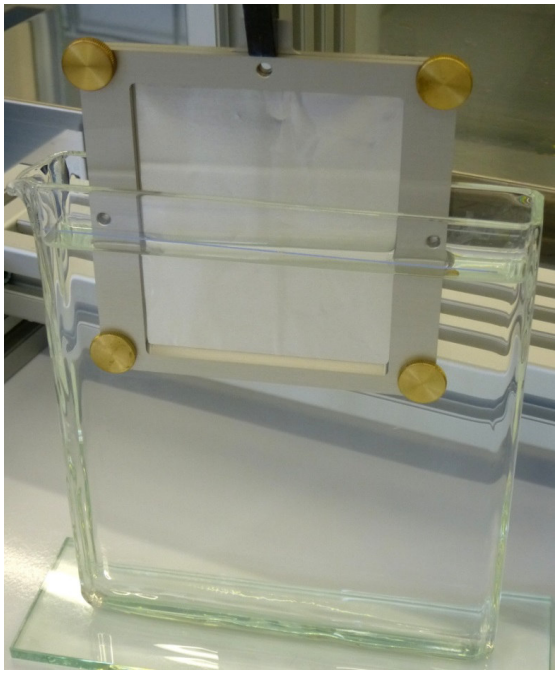


Abbildung 3-1: Vertikale Tauchbeschichtung von Hydro-Folie, gezeigt ist das Herausziehen des Folienhalters aus einem ZnO:Al-Sol.

Für die Beschichtung der Hydro-Folie wurde eine spezielle Halterung konstruiert, die mit einer abgeschrägten Unterkante das Ablaufen des Sols beim Herausziehen erleichtert. Die Folie wurde vorab auf eine Größe von etwa 100 x 100 mm^2 zugeschnitten, eingelegt und blieb bis zum Abschluss aller Beschichtungsvorgänge im Folienhalter fixiert. Nachdem eine erste Konstruktion aus V2A-Stahl bei erhöhter Temperatur stark korrodierte, wurde die Anfertigung einer Halterung aus einer Aluminiumlegierung (3 % Magnesium) in Auftrag gegeben und nachfolgend, wie in Abbildung 3-1 gezeigt, verwendet.

Wärmebehandlung

Zu Beginn der experimentellen Arbeiten erfolgte das Ausheizen beschichteter Siliziumwafer noch im Xerion RTP-Ofen *(rapid thermal processing)* mit einer Heizrate von 1 K/s und einer Haltezeit von 5 min bei 500 °C in einer Atmosphäre von synthetischer Luft.

Nach Inbetriebnahme des Schnellheizofens im Grauraum konnten alle Wärmebehandlungen in diesem RTP-Ofen (TM-100 BT, LPT Thermprozess GmbH) durchgeführt werden. Der direkte Zugang vom Reinraum ermöglichte dabei einen Transport der Proben bei konstanten atmosphärischen Bedingungen von der Beschichtungsapparatur bis zum Einlegen der Probe (siehe Abbildung 3-2). Das Ausheizen erfolgte an Luft mit einer Heizrate von 2 K/s und einer Haltezeit von 10 min bei 500 °C. Da die Ofenkammer nur durch einströmende Umgebungsluft gekühlt wird, beginnt der Abkühlvorgang mit den eingestellten 2 K/s und verlangsamt sich unterhalb von 250 °C deutlich.

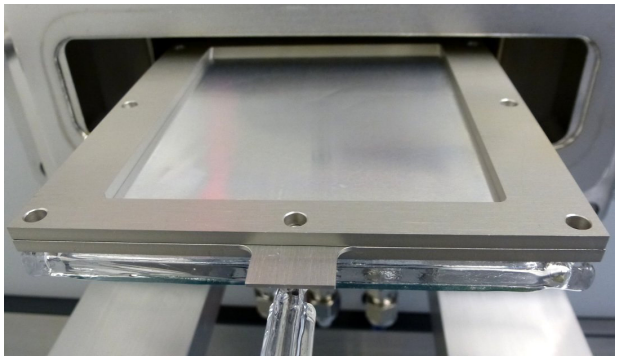


Abbildung 3-2: Beschichtete Hydro-Folie im RTP-Ofen des Grauraums vor der Wärmebehandlung.

Abweichend von diesem Standardheizprogramm wurde an wenigen Proben eine zweistufige Wärmebehandlung mit Kalzinieren bei 300 °C über 10 min und Kristallisieren bei 500 °C über 30 min (nach Abschluss aller Beschichtungen) im RTP-Ofen getestet.

3.4 Pulver- und Pelletherstellung

Ausgehend von einem ZnO:Al-Sol wurden die Lösemittel mittels Rotationsverdampfer abdestilliert und das entstandene feste Gel in einen Aluminiumoxidtiegel überführt. Das Kalzinieren erfolgte in einem abgesaugten, konventionell geheizten Ofen mit einer Heizrate von 2 K/min bei 500 °C über 2 h.

Bei Strontiumlanthantitanat (Dotierungsgrad 1 %) blieb nach Verdampfen der Lösemittel ein gelb viskoses Gel zurück. Dieses SLT-Gel wurde mit dem gleichen Ofen wie oben mit einer Heizrate von 1 K/min bei 600 °C über 2 h kalziniert.

Ein Teil dieser Pulver wurde in einer Vibrationskugelmühle gemahlen und mit einer hydraulischen Handpresse zu Pellets gepresst. Für Pellets mit 13 mm Durchmesser erfolgte das Pressen mit je 1,2 bis 1,6 g Pulver bei 20 kN über 4 min. Zur Herstellung von Proben für die Dilatometrie wurden stattdessen das Presswerkzeug mit 8 mm Durchmesser (eingerieben mit Methanol/Stearinsäure) und Pulvermengen von etwa 0,3 g verwendet (10 kN, 3 min).

3.5 Charakterisierung der Substrate

3.5.1 Topographie

Oberflächenbeschaffenheit und Rauheit lassen sich mit Hilfe der Weißlichttopographie berührungsfrei untersuchen. Das Messgerät Cyberscan CT350 T (Cyber Technologies GmbH) führt den Sensorkopf nach vorgegebenem Muster über die Probe und detektiert die Reflexion des weißen Lichtstrahls. Der verwendete Sensor (CHR-1000) fokussiert den Lichtstrahl dabei auf einen Punkt von 3,5 µm Durchmesser und ermöglicht eine Höhenauflösung von 0,035 µm.

Aluminiumsubstrate weisen schon bei makroskopischer Betrachtung eine deutliche Rauheit auf, deren Unterschiede in zwei Größenordnungen genauer untersucht wurden. Die Analyse von 100 mm^2 mit 20 µm Schrittweite vermittelte zunächst einen Überblick über Unebenheiten. Damit diese nicht die Messung der Rauheit überlagern wurde im zweiten Schritt eine kleine Fläche von 1 mm^2 mit einer minimalen Schrittweite von 2 µm abgetastet. Die Auswertung der Messung erfolgte mit dem Programm ScanCT und für die grafische Darstellung der Oberfläche (*defect finder* Modus, überhöht) mit Hilfe der Software Surfer wurde vorab einmalig eine Dreipunkt-Glättung durchgeführt.

3.5.2 Benetzungsverhalten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Benetzbarkeit verschiedener Substrate anfangs anhand von Beschichtungsexperimenten beobachtet und durch Maßnahmen wie das Ätzen im Argonplasma verbessert.

Die Benetzbarkeit einer Festkörperoberfläche lässt sich durch den Kontaktwinkel beschreiben, den ein aufliegender Flüssigkeitstropfen mit dem Festkörper einschließt. Nach Bereitstellung des Kontaktwinkelmessgerätes Dataphysics OCA20 erfolgte deshalb eine systematische Untersuchung diverser Substrate im ursprünglichen, vorbehandelten und auch beschichteten Zustand. Dabei wurde an verschiedenen Stellen der Substrate von vier Flüssigkeiten jeweils ein Tropfen abgesetzt und aus dem Kamerabild der Kontaktwinkel mittels der Software SCA20 bestimmt. Die Anordnung der Lichtquelle hinter der Probe ermöglicht bei Fokussierung auf die Kanüle scharfe Gegenlichtaufnahmen. Abbildung 3-3 zeigt wie die Basislinie bei stark reflektierenden Probenoberflächen anhand der Symmetrieebene des Tropfens gesetzt wird. Die Software nähert die Tropfenkontur entlang der Kontrastgrenze an und berechnet den Kontaktwinkel θ zwischen Tangente und Basislinie, wobei für eine vollständige Benetzung $\theta = 0°$ definiert ist [61]. Die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit (γ_{lg}), des Festkörpers (γ_{sg}) sowie von der Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen (γ_{sl}) ist durch die Young-Gleichung [61] gegeben:

$$(\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lg} = \cos \theta \qquad (5)$$

Während die Grenzflächenspannung des Festkörpers zur Gasphase (γ_{sg}) und Flüssigphase (γ_{sl}) für die hier verwendeten Substrate nicht bekannt ist, stehen für die Oberflächenspannung der Lösemittel (γ_{lg}) tabellierte Werte zur Verfügung.

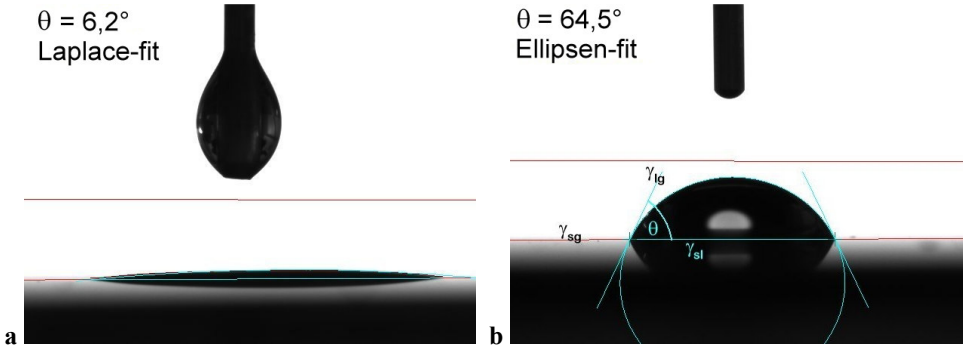


Abbildung 3-3: Kontaktwinkelmessung auf Siliziumwafern: Standbild eines spreitenden ZnO:Al-Sol-Tropfens (a) und eines Wassertropfens mit skizzierter Bestimmung des Kontaktwinkels (b).

Die Hamilton-Spritzen dosieren das gewünschte Volumen mit einer Genauigkeit von 0,1 µl und durch vertikales Absenken der Halterung lassen sich die Tropfen auf der Probenoberfläche absetzen. Das Tropfenvolumen wurde entsprechend so gewählt, dass der Tropfen gerade noch von selbst an der Kanüle hält, um eine Beeinflussung des Spreitens durch eine sonst auftretende Fallgeschwindigkeit zu vermeiden. In Abhängigkeit von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit eignete sich ein Tropfenvolumen von 5 µl für Ethanol

absolut, *n*-Propanol und das ZnO:Al-Sol, dagegen 7 µl für deionisiertes Wasser. Da Benetzbarkeit der Substrate und Benetzungsverhalten der Flüssigkeiten miteinander verknüpft sind, wurden im Zuge dieser Messungen auch noch Beschichtungslösungen anderer Zusammensetzung getestet.

3.6 Charakterisierung der Sole

Die Kontaktwinkelmessungen zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Flüssigkeiten sind bereits im Abschnitt 3.5.2 beschrieben. Die Dichte der dafür verwendeten Sole wurde durch Auswiegen eines Volumens von je 20 ml (abgefüllt aus Vollpipette) mit einer Feinwaage bestimmt.

3.6.1 Partikelgrößenverteilung

Die Analyse der Partikelgrößenverteilung erfolgte mittels dynamischer Laserlichtstreuung (Gerät: Horiba LB-550) bei einer Messdauer von 60 bis 120 s und etwa 3 ml des jeweiligen Sols nach verschiedenen Standzeiten. Für eine Vergleichsmessung wurden ausgewählte Sole an die zentrale Analysenabteilung des Forschungszentrums (ZEA-3) gegeben und bei deren Kooperationspartner Agfa-Labs in Mortsel (Belgien) analysiert. Agfa nutzte dieselbe Methode (Gerät: Malvern Zetasizer Nano ZS) und ebenso unverdünnte Sole. Die jeweiligen Proben wurden ungefiltert, nach Filtration über einen Filter mit 0,45 µm Poren und abschließend nach einem Filter mit 0,02 µm großen Poren gemessen.

3.6.2 Viskosität

Die synthetisierten Sole lassen aufgrund des hohen Lösemittelanteils eine geringe dynamische Viskosität erwarten. Entsprechend wurde das dafür geeignete Doppelspalt-Messsystem des Rheometers (Anton Paar Physica MCR301) genutzt. Nach kurzem Vorscheren und einer Ruhezeit (je 30 s) wurde die Scherrate von 1/s auf 1000/s erhöht, für 30 s bei 1000/s gehalten und anschließend bis zum Stopp der Rotation reduziert. Die resultierende Schubspannung wird sekundengenau aufgezeichnet und dient zur Berechnung der dynamischen Viskosität als Quotient von Schubspannung und Scherrate.

3.6.3 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung einer Lösung kann bei mehreren Komponenten nicht anhand der Werte der Lösemittel abgeschätzt werden und wurde deshalb für die ZnO:Al-Sole am Kontaktwinkelmessgerät Dataphysics OCA20 bestimmt. Dabei wurde das maximale Volumen eines hängenden Tropfens ermittelt und dessen Masse (m), die Erdbeschleunigung (g) und der Durchmesser der Kanüle (2r) zur Berechnung der Oberflächenspannung (γ) genutzt: $\gamma = m*g / (2\pi*r)$ (6)

3.7 Dünnschichtanalytik

3.7.1 Schichtdickenbestimmung

Die Dicke von Keramikschichten und die Schichtdickenverteilung wurden mittels Laserellipsometrie (SE400advance, Sentech Instruments GmbH) bestimmt. Bei der genutzten Messanordnung trifft der Laserstrahl (polarisiertes Licht) auf die Probe, wird durch die Schicht überwiegend transmittiert, an der Substratoberfläche reflektiert und erreicht nach Transmission durch Schicht und Luft den Detektor. Proben transparenter ZnO:Al- und SLT-Dünnschichten auf Metall- oder Siliziumsubstraten sind daher prinzipiell gut für diese Methode geeignet. Die Software des Messgeräts berechnet direkt während der Messung aus der detektierten Polarisationsänderung des Lichts und bekanntem Brechungsindex des Materials die Schichtdicke. Aufgrund der Größe des Lichtpunkts von etwa 2 mm wurde die Schrittweite der Messpunkte ebenso groß gewählt und die Probe reihenweise abgetastet. Dabei wurde ein Randbereich von jeweils etwa 1 mm nicht gemessen, um Fehler durch Streu- und Reflexionseffekte an den Kanten zu vermeiden. Die Software setzt die Messpunkte zu einem Flächenbild zusammen, aus der die Schichtdickenverteilung ersichtlich wird.

Glassubstrate mit ZnO:Al- und SLT-Dünnschichten sind insgesamt transparent und daher für Messungen am Laserellipsometer ungeeignet. Daher wurde die Bestimmung dieser Schichtdicken (ZnO:Al) vom Institut für Photovoltaik (IEK-5) mit der dort etablierten Methode der Profilometrie durchgeführt. In der Vorbereitung erfolgte zunächst die wasserfeste Markierung des Messbereichs und zweier Messpunkte. Anschließend wurde die Schicht mit Ausnahme der Messpunkte durch Auftragen von 2%iger Salzsäure geätzt und die Stelle mit deionisiertem Wasser und Propanol gespült. Das Dektak 6M Profilometer tastet den geätzten Bereich und die Messpunkte ab und berechnet die Schichtdicke aus dem aufgezeichneten Höhenunterschied zwischen Glassubstrat und Schichtoberseite. Für Strontiumlanthantitanat steht dagegen kein selektives Ätzmittel zur Verfügung.

3.7.2 Oberflächenstrukturanalyse

Aufnahmen der Mikrostruktur wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Informationen zur chemischen Zusammensetzung der Probe durch Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) erhalten. Für die Untersuchung der Probentopographie wurde vor allem im Zusammenhang mit elektrochemischen Messungen die konfokale Lasermikroskopie genutzt.

Rasterlektronenmikroskopie

Dieses mikroskopische Verfahren nutzt zur Bildgebung einen fokussierten Elektronstrahl, dessen Wechselwirkung mit der Probe detektierbare Elektronen und Strahlung freisetzt. Die

Primärelektronen werden im Vakuum mit einer Spannung im Kilovoltbereich beschleunigt und durch ein elektromagnetisches Linsensystem als Strahl fokussiert. Mit Hilfe von Ablenkspulen wird der Elektronenstrahl über die Probenfläche geführt, um die Oberfläche im gewählten Bereich zu rastern. Die zu untersuchenden Proben müssen deshalb zum einen vakuumstabil und andererseits auch leitfähig sein, damit die Elektronenbestrahlung nicht zur elektrischen Aufladung der Probenoberfläche führt. Bei den untersuchten Proben wurde eine ausreichende Leitfähigkeit durch vorherige Deposition einer dünnen Metallschicht (Platin oder Gold, < 20 nm) mit einem Sputtercoater sichergestellt.

Die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit den Probenatomen an und wenige Nanometer unterhalb der Oberfläche setzt Sekundärelektronen (SE) frei, deren Abbildung Rückschlüsse auf die Topographie der Probe zulässt. Die (quasi-)elastische Streuung von Primärelektronen an den Atomkernen der Probe führt bei großen Streuwinkeln zum Austritt von Rückstreuelektronen (RE) in Gegenrichtung des Elektronenstrahls. Die Ausbeute an rückgestreuten Elektronen steigt mit der Ordnungszahl der Atome an, sodass „schwere“ Elemente (hohe Ordnungszahl) im aufgenommenen Bild heller erscheinen. Durch diesen Materialkontrast lassen sich Aussagen zur Elementverteilung in der Probe treffen.

Hochauflösende Bilder wurden am Zeiss Ultra 55 REM aufgenommen und Analysen der Mikrostruktur zudem am Hitachi TM 3000 REM durchgeführt. Beide Geräte nutzen eine Beschleunigungsspannung von 15 kV. Die Probenpräparation erfolgte in der Regel durch Zuschnitt beschichteter Folien oder bei Siliziumwafern und Gläsern durch Brechen mit Hilfe eines Diamantstiftes. Der Zuschnitt verursachte Schäden in der Schicht, weshalb diese vor Betrachtung des Querschnitts noch mit einem Argonionenstrahl poliert wurden.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die im vorherigen Abschnitt genannten Rasterelektronenmikroskope sind beide auch mit einer Detektoreinheit für EDX gekoppelt, sodass die Messungen mit der Aufnahme von REM-Bildern kombiniert wurden. Durch den Beschuss von Atomen mit einem Elektronenstrahl werden Elektronen herausgeschlagen, deren Platz dann von kernferneren Elektronen besetzt wird. Dabei wird Energie in Form von Röntgenstrahlung mit elementspezifischer Wellenlänge emittiert, deren ortaufgelöste Aufnahme Auskunft über die chemische Zusammensetzung der Probe bis in tiefere Schichten gibt.

Lichtmikroskopie

Das konfokale 3D-Farblasermikroskop Keyence VK-9700 ermöglicht als Auflichtmikroskop die Analyse von intransparenten Proben bei einer Vergrößerung von bis zu 4000x. Das reflektierte Laserlicht wird dabei zur Aufnahme von hochauflösenden Laserintensitätsbildern sowie kombinierten Farblaserbildern genutzt. Zur Erfassung von Höheninformationen

fokussiert das Gerät den Laserstrahl auf hoch- und tiefliegende Ebenen und durchläuft während der Messung den Bereich zwischen den Endpunkten. Die Auswertung der Bilder erfolgte mit der Software VK-Analyzer. Bei transparenten Schichten konnten Höhenunterschiede nicht direkt aus dem Laserbild, dafür aber anhand der Farbgebung erkannt werden. Die detaillierte Abbildung der Oberflächenstruktur wurde vor allem zur Vermessung von Defekten und Korrosionsstellen des Aluminiums im Anschluss an elektrochemische Untersuchungen genutzt.

3.7.3 Kristallstrukturanalyse

Im Rahmen der Arbeit diente Röntgendiffraktometrie (*X-ray diffraction*, XRD) zur Bestimmung der kristallinen Phase von Festkörpern sowie zur Untersuchung der Texturierung und Vorzugsorientierung. Das Prinzip der Methode beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlung an den Kristallebenen der Probe. Die Intensität der gebeugten Strahlung wird in Abhängigkeit des Beugungswinkels detektiert und graphisch über dem Winkel 2θ, den einfallender Strahl und gebeugter Strahl einschließen, aufgetragen. Aus der Winkelposition intensiver Reflexe im Beugungsmuster kann durch Vergleich mit Diffraktogrammen aus Datenbanken die Kristallphase bestimmt werden. In den Graphen wird nachfolgend die Nummer der Referenz aus der ICSD Datenbank angegeben.

Die Eindringtiefe des Röntgenstrahls ist stark winkelabhängig und beträgt bei üblichen Einstrahlwinkeln ($\omega = 30°$) auf die Probe mehrere Mikrometer (in z-Richtung). Bei Dünnschichtproben werden in dem Fall hauptsächlich die Beugungsreflexe des Substrates erfasst. Deshalb wurde für diese Proben das Verfahren des streifenden Einfalls ($\omega < 5°$) angewendet. Der längere Strahlengang innerhalb der Schicht führt zu höherer Intensität der Beugungsreflexe der Schicht gegenüber dem Substrat. Das genutzte Diffraktometer (Bruker D4 Endeavor) arbeitet mit monochromatischer Kupfer K_α-Strahlung und die Aufnahmen erfolgten mit einer 2θ-Schrittweite von 0,02° in einem 2θ-Winkelbereich von 10° bis 80°.

3.8 Pulveranalytik

Die kristallografische Analyse der Pulver erfolgte durch XRD-Messung einer Pulverschicht bzw. bei gesinterten Pellets durch Messung an der Festkörperoberfläche.

3.8.1 Sinterverhalten

Die gepressten Pellets mit 13 mm Durchmesser (je zwei von ZnO:Al und SLT) wurden mit etwas Pulver als Unterlage in einen Aluminiumoxidtiegel mit einer Heizrate von 5 K/min bei 1400 °C über 5 h gesintert. Für eine zeit- und temperaturabhängige Beobachtung des Sinterverhaltens wurde eine Analyse gepresster Pellets (8 mm Durchmesser) mittels

Dilatometrie in Auftrag gegeben. Das Gerät (Netzsch DIL 402 C) zeichnet während eines vorgegebenen Heizprogramms die Längenänderung der Probe (Dicke des Pellets) auf. Die angewandte Maximaltemperatur von 1400 °C wurde in 2,5 h erreicht (Heizrate etwa 9,2 K/min) und für 1-2 h gehalten, bevor die Probe mit der gleichen Rate abgekühlt wurde.

3.8.2 Chemische Zusammensetzung

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung von Pulvern und Bruchstücken gesinterter Pellets erfolgte mit Hilfe von induktiv gekoppeltem Plasma in der optischen Emissionsspektroskopie (ICP-OES). Dazu wird eine zerstäubte Lösung der Probensubstanz in einen Argon-Plasmastrom geleitet und ionisiert. Das dabei emittierte Licht elementspezifischer Wellenlänge wird detektiert und zur qualitativen und quantitativen Analyse der enthaltenen Elemente genutzt. Die Durchführung der ICP-OES-Messungen (ThermoScientific iCAP 6300) wurde vom ZEA-3[3] übernommen.

3.9 Elektrische und Elektrochemische Charakterisierung

Leitfähigkeitsmessungen und elektrochemische Messungen auf Glassubstraten erfordern die Kontaktierung der Schichtoberfläche mit Metallen, um eine ausreichende Leitfähigkeit zu den Kontakten der Messgeräte zu gewährleisten. Für das Sputtern dünner Goldschichten als Kontaktfläche wurde der Cressington Sputter Coater 108auto (20 mA, 120 s) genutzt. Dagegen erfolgte das Aufdampfen von Aluminium- und Chromkontakten (Schichtdicke etwa 100 nm) mit dem Elektronenstrahlverdampfer der PVD-Anlage (CS800ES, Von Ardenne GmbH) bei Umgebungstemperatur und einem Basisdruck von $7*10^{-7}$ mbar.

3.9.1 Leitfähigkeitsmessungen

Beschichtete Aluminiumbleche und Glassubstrate wurden unter Verwendung einer Lochmaske mit Metallkontakten definierter Größe bedampft, wobei für ZnO bzw. ZnO:Al-Schichten Aluminium und für SLT Chrom als Metallkontakt gewählt wurde.

Für Messungen des Schichtwiderstands von der Oberfläche zum Aluminiumsubstrat (*top-down*) eignen sich rechteckige Kontakte ansteigender Größe (2 mm^2 – 6 mm^2) und einem ausreichenden Abstand (1 mm) zueinander. Die definierte Kontaktfläche ermöglicht prinzipiell den Stromfluss über die ebenso große, darunterliegende Teilfläche der Schicht. Dementsprechend wird ein umgekehrt proportionales Verhalten von Kontaktfläche zum gemessenen Widerstand erwartet. In der top-down-Messung wurden Messspitzen aus Silberdraht auf die jeweils gleiche Kontaktfläche aufgesetzt und als Rückkontakte Klemmen

[3] ZEA-3: Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik, Forschungszentrum Jülich GmbH

verwendet. Diese wurden, wie Abbildung 3-4a zeigt, vorab zur Schicht hin isoliert, damit kein Stromfluss entlang der Schicht die Messung beeinflusst.

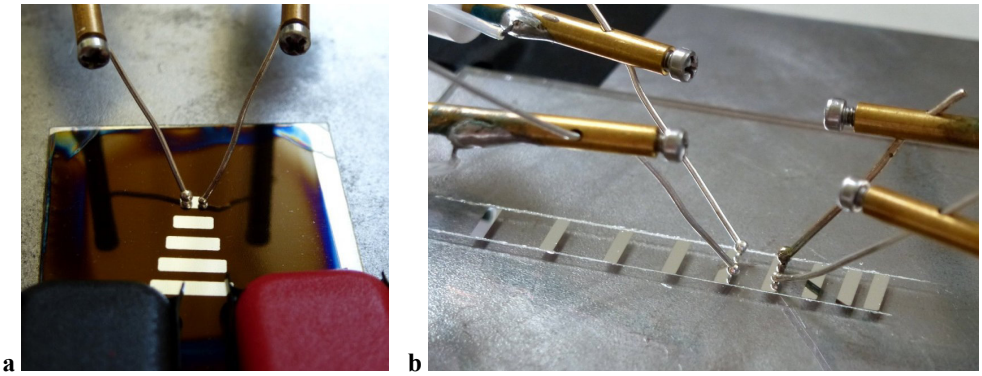


Abbildung 3-4: Messanordnung für Durchschichtmessung auf Aluminiumsubstrat (a) und Transfer-Längen-Messung einer Schicht auf Quarzglas (b).

Die Messung der Widerstände in der Schichtebene (*in-plane*) auf isolierenden Glassubstraten erfolgte dagegen zwischen Kontaktflächen gleicher Größe (4 mm^2) mit zunehmendem Abstand (1 mm – 4,5 mm). Bei diesen sogenannten Transfer-Längen-Messungen (TLM) wird eine lineare Abhängigkeit des gemessenen Widerstandes vom Abstand der Kontaktflächen erwartet, vorausgesetzt die Leitfähigkeit innerhalb des Kontaktmetalls ist vielfach größer als die der Schicht. Entlang der Kontaktreihe wurde die Schicht durch Anritzen unterbrochen (siehe Abbildung 3-4b), damit nur der direkte Stromfluss zwischen den Kontakten gemessen wird und die Breite der Kontaktfläche direkt für die Berechnung verwendet werden kann. Die Kontaktierung erfolgte beidseitig über aufgesetzte Messspitzen aus Silberdraht.

Die getrennte Verkabelung von den Anschlüssen am Messgerät bis zur Kontaktfläche führt dazu, dass der Kontaktwiderstand zwischen Messspitze und Metallkontakt nicht zu den gemessenen Widerstandswerten beiträgt. Stattdessen wurde der Widerstand zwischen den Kontaktspitzen auf derselben Fläche vorab mit einem Digitalmultimeter überprüft und im Falle deutlich überdurchschnittlicher Werte ($> 50\,\Omega$) wurden die Kontaktspitzen neu aufgesetzt.

Die Messungen wurden mit einem Keithley 2400 SMU-Messgerät (*source measurement unit*) durchgeführt und über einen angeschlossenen Computer gesteuert und ausgewertet. An jedem Messpunkt dienten Wertepaare des Stroms und der vorgegebenen Spannung zur Berechnung der Widerstände. Deren Mittelwerte wurden bei TLM in Abhängigkeit des Abstandes graphisch aufgetragen, um aus dem halben Achsenabschnitt den Kontaktwiderstand (Metall zu Halbleiter) und aus dem Geradenanstieg den Schichtwiderstand pro Längeneinheit zu erhalten. Mittels der bekannten Kontaktfläche und Schichtdicke lassen sich daraus zunächst die Querschnittsfläche und folgend die Leitfähigkeit und der spezifische Widerstand

berechnen. Diese Werte dienten anschließend auch zur Abschätzung des Spannungsabfalls bei einer Stromdichte von 1 A/cm^2 über die Schicht vom Aluminiumstromsammler bis zur Graphitschicht der positiven Elektrode in einer Dual-Ionen-Zelle.

Hall-Messungen

Zusätzlich zu den Transfer-Längen-Messungen wurden Proben der nasschemisch beschichteten Quarzgläser im Institut für Photovoltaik (IEK-5) für Hall-Messungen vorbereitet. Nach Brechen der Gläser auf eine Probengröße von 10 x 10 mm^2 erfolgte die Kontaktierung nach der Van-der-Pauw-Geometrie an den vier Ecken der Oberseite. Die Messung wurde am Hall-Effekt-Messsystem PhysTech RH2030 bei einer magnetischen Flussdichte von 0,82 Tesla durchgeführt.

3.9.2 Messverfahren und verwendete Potentiostaten

Die elektrochemische Charakterisierung beschichteter Proben erfolgte im Wesentlichen durch Anwendung von Cyclovoltammetrie (CV) und Chronoamperometrie (CA). Diese Messverfahren werden nachfolgend erläutert und anschließend der Aufbau der Testzellen vorgestellt. Als Separatoren dienten dabei ausgestanzte Glasfaser Mikrofilter der Marke Whatman Grade GF/D mit einer Dicke von 0,67 mm. Die Elektrolytlösung von LiTFSI in EMS mit einer Konzentration von 1 mol/l wurde von den Projektpartnern des MEET Batterieforschungszentrums unter Argonatmosphäre und leichtem Erwärmen (40 °C) hergestellt, abgefüllt und für den Transport gasdicht verpackt. Das verwendete LiTFSI-Salz (99,95 %, Solvionic) wurde vorab in einem Vakuumofen getrocknet (110 °C, 1*10^{-7} mbar) und als Lösemittel trockenes EMS (Sigma-Aldrich Chemie GmbH) eingesetzt. Diese Elektrolytlösung wird nachfolgend vereinfacht als „Elektrolyt“ oder „1 M LiTFSI in EMS“ bezeichnet.

Die Messungen bei verschiedenen Potentialen wurden mit einem Biologic VMP300 Potentiostaten bei 25 °C (Vötsch Klimakammer) durchgeführt. Für CA-Messungen wurde auch ein Maccor 4000 Multikanalsystem mit angeschlossenem Klimaschrank genutzt, wobei dieser Potentiostat in der ausgeführten Bauart nur bis zu einer oberen Potentialgrenze von 4,98 V nutzbar ist. Die Kollegen des MEET Batterieforschungszentrums nutzten ebenfalls klimatisierte Messsysteme vom Typ Biologic VSP oder der Firma Maccor.

Cyclovoltammetrie

Allgemein dienen CV-Messungen zur elektrochemischen Analyse von Redoxvorgängen an den beteiligten Elektroden durch Beobachtung der dort stattfindenden Ladungsübertragungen und dem daraus resultierenden Stromfluss. Das Potential wird während eines Zyklus bis zum Erreichen des oberen Umkehrpotentials erhöht und anschließend bis zur unteren

Potentialgrenze erniedrigt, bevor wie in Abbildung 3-5a gezeigt, der nächste Zyklus beginnt. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit als Änderung des Potentials pro Zeiteinheit wird nachfolgend kurz mit dem Begriff Scanrate aus dem englischen Sprachgebrauch bezeichnet. Der gemessene Stromfluss I ergibt normiert auf eine Elektrodenfläche die Stromdichte J, die im Cyclovoltammogramm gegenüber dem Potential aufgetragen wird.

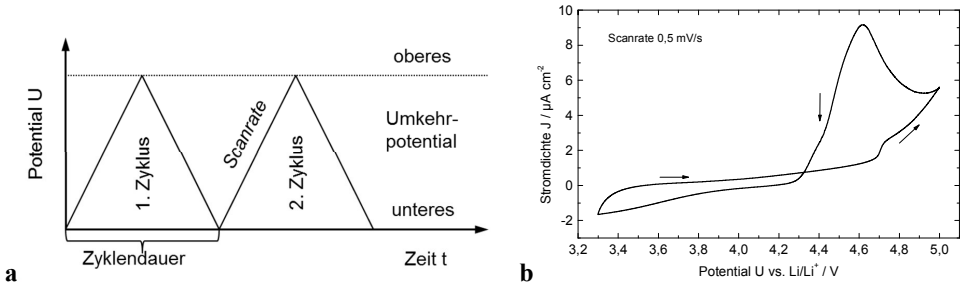


Abbildung 3-5: Zeitlicher Potentialverlauf einer CV-Messung (a) und Beispiel für einen Zyklus einer Messung von Aluminium in 1 M LiTFSI in EMS (b). Die Pfeile zeigen die Messrichtung an.

Im Falle einer im Potentialbereich elektrochemisch inaktiven Probe würde der resultierende Stromfluss proportional zur vorgegebenen Spannung ansteigen bzw. auf gleichem linearem Weg wieder auf den Ausgangswert zurückgehen. Bei elektrochemischer Aktivität wird dagegen ein Verlauf mit Extrema in der Stromkurve beobachtet, wobei ein symmetrischer Verlauf vollständig reversible Redoxprozesse anzeigt. Das ist im gezeigten Beispiel in Abbildung 3-5b nicht der Fall. Nach Überschreiten des Oxidationspotentials steigt die Stromdichte bis zum Umkehrpunkt und anschließend bis zum Maximum des anodischen Stromflusses an, bedingt durch vermehrten Elektronentransfer bei schnellerer Oxidation. Nachfolgend fällt der Strom bei geringeren Potentialen bis auf negative Werte ab. Bei diesem kathodischen Stromfluss tritt bei angelegten Spannungen oberhalb des Reduktionspotentials jedoch wie im dargestellten Fall kein Extremum auf.

Zunächst wurden die Messparameter der Projektpartner des MEET Batterieforschungszentrums mit einer Scanrate von 0,5 mV/s und einem Potentialbereich von 3,3 – 5,0 V *vs*. Li/Li$^+$ übernommen, aber später auch variiert. Abweichend davon beginnt der erste Zyklus ausgehend von der offenen Klemmspannung der Testzelle.

Chronoamperometrie

Dieses Messverfahren dient dem Namen nach der Aufzeichnung des fließenden Stroms über die Zeit. Ähnlich wie bei der Cyclovoltammetrie können anhand des Verlaufs der Stromkurve und der Messwerte Aussagen zu den Ladungsträgertransfers und der damit verbundenen Reaktionsrate getroffen werden. Häufig unterliegt der momentane Stromfluss aber Schwankungen, die einen Vergleich von Proben untereinander erschweren. Daher ist es

hilfreich, die Summe der Elektronentransfers bis zum jeweiligen Zeitpunkt zu betrachten. Die Werte der gesammelten Ladung Q berechnen sich entsprechend als Integral des Stroms über die Zeit. Bei konstantem Stromfluss steigt die Ladungsmenge linear mit der Zeit an. Folglich deutet ein überproportionaler Verlauf der Ladungskurve auf eine beschleunigte Reaktion hin. Hauptsächlich war es das Ziel, mit den CA-Messungen bei gleicher Elektrolytmenge das Ausmaß der erfolgten anodischen Auflösung bei verschiedenen Proben anhand der gesammelten Ladung zu vergleichen.

In der Chronoamperometrie wurde das Potential in etwa einer Minute ausgehend von der offenen Klemmspannung der Zelle auf zumeist 5 V *vs*. Li/Li^+ erhöht und dann für 24 h oder länger konstant gehalten. Bei den am MEET Batterieforschungszentrum durchgeführten Messungen wurde dagegen eine Stunde zum Hochfahren des Potentials genutzt.

3.9.3 Aufbau von Testzellen des MEET Batterieforschungszentrums

Zu Beginn der elektrochemischen Charakterisierung von Dünnschichten wurden alle beschichteten Aluminiumfolien an die Projektpartner des MEET gesendet. Deren Standard-Testzellen für Messungen mit Dreielektrodenanordnung basieren auf der Verwendung von Edelstahl-T-Stück-Verschraubungen der Firma Swagelok [69]. Aus den Folien wurden Proben mit 12 mm Kreisdurchmesser glatt ausgestanzt und bei 120 °C im Vakuumtrockenschrank bei $1*10^{-3}$ mbar getrocknet. Die Separatoren wurden ebenfalls vorab getrocknet (300 °C, $1*10^{-3}$ mbar). Die Präparation der Testzellen erfolgte im Trockenraum.

Das Edelstahlgehäuse wurde innen mit isolierender Mylarfolie ausgekleidet, um Kurzschlüsse und elektrochemische Reaktionen des Gehäuses zu vermeiden. Als (negative) Gegenelektrode diente Lithiumfolie (12 mm Durchmesser) und als (positive) Arbeitselektrode die Folienprobe. Der dazwischen befindliche Separator (12 mm) wurde mit 120 µl Elektrolyt getränkt und seitlich dazu wurde ein Separator (8 mm, mit 50 µl Elektrolyt) mit einem Stück Lithiumfolie als Referenzelektrode aufgelegt. Federn stellen beim anschließenden dichten Verschrauben der Zelle einen gleichmäßigen Druck auf die Elektroden sicher.

Nach Ende eines Zelltests wurden die Zellen auseinander gebaut, die Proben mit Ethanol gewaschen und vor der *post-mortem* REM-Analyse (Zeiss Auriga) am MEET im Vakuum getrocknet.

Neben den Swagelok-Zellen wurde gegen Ende der Projektlaufzeit auch eine Anordnung für den Bau von sogenannten Pouch-Bag-Zellen im Trockenraum entwickelt. Das flache Design ohne festes Gehäuse ermöglicht auch größere Proben zu verwenden, bietet aber nicht den geeigneten Platz für den Einbau einer Referenzelektrode. Bei Einsatz von Lithium als Gegenelektrode ist die verwendete Zweielektrodenanordnung allerdings auch ausreichend. Üblicherweise werden Metallstreifen aus Nickel an der Lithiumanode und aus Aluminium an

der Kathodenseite als Stromsammler verwendet. Der Separator wurde bei dieser Bauweise auf die Lithiumfolie gelegt, mit Mylarfolie (abgesehen von einem Loch mit 13 mm Durchmesser) abgedeckt und mit 100 µl Elektrolyt versetzt bevor die Probe aufgelegt wurde. Abschließend wurde die Deckfolie aufgeklebt und die Pouchzelle laminiert.

3.9.4 Pouch-Bag-Zelldesign des IEK-1

Bei den eigenen elektrochemischen Charakterisierungen wurden stets Pouchzellen verwendet, deren optimiertes Design nachfolgend und die dahinführende Entwicklung im Zusammenhang mit den Ergebnissen beschrieben wird.

Anders als bei den Kollegen des MEET Batterieforschungszentrums erfolgte der Bau eigener Testzellen unter Argonatmosphäre in Handschuhkästen (MBraun Glovebox). Der Vorteil ist, dass durch Einschleusen und Lagerung unter Argon auf eine vorherige Vakuumtrocknung von Proben und Materialien verzichtet werden kann. Nachteilig ist die schwierige Handhabung des Zellbaus. Deshalb wurde ein Zelldesign entwickelt, dass sich gut vorbereiten lässt und die notwendigen Arbeitsschritte im Handschuhkasten vereinfacht. Der Zuschnitt der isolierenden Kunststofffolie und das Verschweißen dieser Pouchfolie mit den Kontaktstreifen erfolgten vorab. Für den Bau von Pouch-Bag-Zellen mit beschichteten Alublechen war keine weitere Vorbereitung erforderlich. Dagegen erfolgten bei Glassubstraten zunächst das Aufdampfen einer Metallkontaktschicht (Aluminium oder Chrom) am Rand der Dünnschicht und die weitere Kontaktierung mit gesputtertem Gold von der Vorderseite über die Kante zur Rückseite der Probe in zwei Schritten, wie Abbildung 3-6 zeigt.

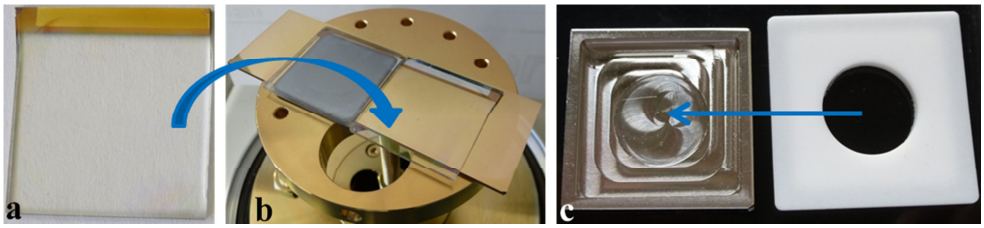


Abbildung 3-6: Frontkontaktierung einer Schicht auf Glas mit Aluminium und Gold (a), anschließendes Sputtern des Gold-Rückkontakts (b) und Zusammensetzen von Stahldeckel und Tefloneinsatz (c).

Der Stahldeckel dient als Halterung für den Einsatz und ermöglicht die Kontaktierung der Gegenelektrode während das geringfügig größere Teflonstück den Stahldeckel gegenüber der Arbeitselektrode isoliert. Für einen einfacheren Zellbau in der Glovebox wurde eine Nickelscheibe als Träger für die ausgestanzte Lithiumfolie genutzt und zusammen mit zwei Separatoren als Stapel in die Aussparung eingesetzt, schematisch dargestellt in Abbildung 3-7a. Der Teflondeckel dient dabei als elektrochemisch inaktives Gehäuse, da der anschließend auf die zwei Separatoren aufgetragene Elektrolyt (2*70 µl) sonst bei Kontakt zum Stahlblech dessen Korrosion verursachen würde.

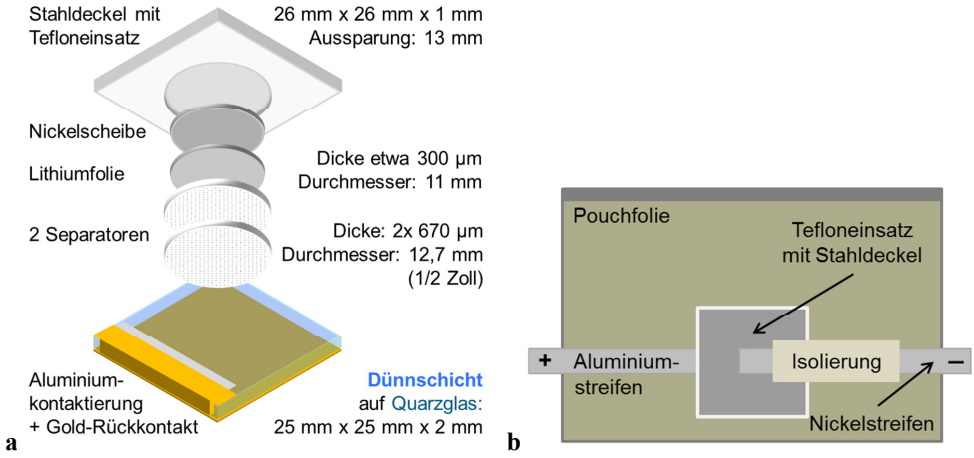


Abbildung 3-7: Schematische Darstellung der Stapelung von Elektroden und Separatoren (a) und Anordnung des Stapels und der Metallkontaktstreifen in der Pouchzelle (b).

Nach Aufsetzen der Probe wurde der Stapel zwischen die Metallkontakte der vorbereiteten Pouch-Bag eingelegt, wobei der Nickelstreifen zusätzlich mittig isoliert ist, um im Fall verschobener Stapel einen Kurzschluss zu vermeiden (skizziert in Abbildung 3-7b). Abschließend wurde die Zelle mit einem Vakuumschweißgerät an der Oberkante verschlossen. Das Verschweißen unter Vakuum drückte den Elektrodenstapel mehr als notwendig zusammen, weshalb prinzipiell schrittweise Laminieren wie im Trockenraum des MEET Batterieforschungszentrums günstiger ist, um die mechanische Belastung gering zu halten.

Die Analyse der Probenoberfläche erfolgte *post-mortem,* das heißt nach dem Zerlegen der Testzelle und Reinigen der Probe mit Ethanol und Propanol, mit dem konfokalen Lasermikroskop und auch mittels Rasterelektronenmikroskopie.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Entwicklung der Sol-Synthesen

4.1.1 Synthesen zur Abscheidung von aluminiumdotiertem Zinkoxid

Die verbreitete Anwendung von kationisch dotiertem Zinkoxid in der Herstellung von optoelektronischen Bauteilen und in der Photovoltaikindustrie führte über Jahrzehnte zur Entwicklung zahlreicher Synthesevarianten für die kostengünstige nasschemische Abscheidung des Halbleiters [41, 65]. Viele der Zinkoxid-Sol-Synthesen basieren auf kurzkettigen Alkoholen als Lösemitteln und Zinkacetat-Dihydrat als Ausgangsstoff [58]. Neben diesem Hauptedukt wurde Aluminiumnitrat-Nonahydrat als Quelle des dotierenden Elements ausgewählt, da beide Metallsalze preiswert erhältlich und als Hydrate stabil gegenüber Luftfeuchtigkeit sind. Dadurch bleibt die Zusammensetzung dieser Komponenten auch bei Lagerung an Luft erhalten und gewährleistet somit eine reproduzierbare Einstellung des atomaren Mischungsverhältnisses von Zink zu Aluminium.

Mehrere Literaturbeispiele [44, 46, 70] zeigten, dass ZnO:Al-Schichten mit einem Dotierungsgrad von rund 1 at% eine hohe Leitfähigkeit aufweisen. Allerdings wird diese auch noch von einigen weiteren Aspekten mitbestimmt. Für die Anwendung von ZnO:Al als Schutzschicht ist die Optimierung der Leitfähigkeit nicht der entscheidende Faktor. Dagegen spielt eine dichte Schichtoberfläche eine wichtige Rolle und anhand einiger Studien aus der Literatur versprach ein höherer Dotierungsgrad (2 at%) eine geringere Porosität der Schicht [44, 46, 71], sodass abgesehen von ersten Syntheseexperimenten ein Stoffmengenverhältnis von 98:2 (Zn:Al) verwendet wurde.

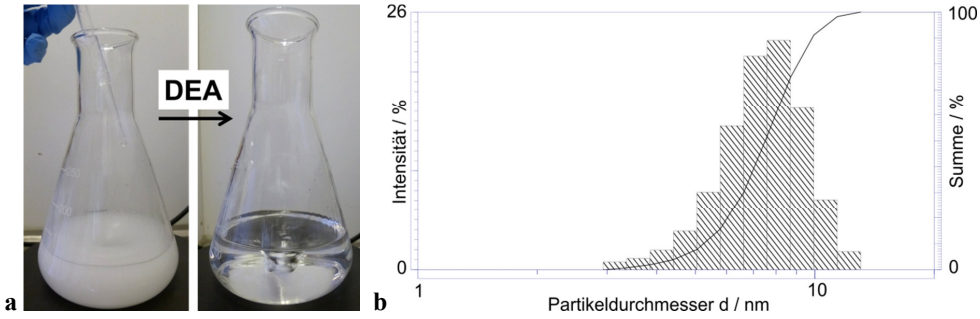


Abbildung 4-1: Zugabe von Diethanolamin (DEA) zur Suspension und daraus erhaltene alkoholische Lösung der Metallsalze (a), Diagramm der Partikelgrößenverteilung von 0,1 M ZnO:Al-Sol (b).

Nach einer einfachen Syntheseroute von Alam und Cameron sollte eine Lösung von Zinkacetat-Dihydrat und Aluminiumnitrat-Nonahydrat lediglich durch Suspendieren und Erhitzen der Salze in Ethanol erhalten werden [70]. In der Praxis stellte sich aber heraus, dass

ein Großteil der Salze ungelöst blieb und die Konzentration gelöster Salze entsprechend viel zu gering für eine Abscheidung von Dünnschichten war. Häufig werden zum Erreichen höherer Konzentrationen deshalb Aminoalkohole oder andere komplexierende Additive zugegeben, die die Löslichkeit der Metallsalze enorm verbessern und die Lösung stabilisieren [60, 65]. Fortan erfolgte bei allen weiteren Synthesen die Verwendung von Diethanolamin (DEA) als Additiv. Dabei wurde nach dessen Zugabe stets der Übergang von einer Suspension zu einer klaren Lösung von Zinkacetat und Aluminiumnitrat beobachtet, wie die Fotos in Abbildung 4-1a erkennen lassen. Abweichend von der Präparation nach Lee *et al.* wurde der Prozess durch Erwärmen auf etwa 60 °C beschleunigt [44].

Bei ethanolischen Solen verschiedener Konzentration zeigte die Analyse mittels dynamischer Lichtstreuung (siehe Abschnitt 3.6.1) stets ähnliche Partikelgrößenverteilungen im Bereich weniger Nanometer an. Das ausgewählte Diagramm in Abbildung 4-1b stellt die anteilige Streulichtintensität in Zuordnung zur Partikelgröße und die zugehörige Summenfunktion dar. In dieser engen Verteilung lagen die Partikelgrößen überwiegend zwischen 5 und 10 nm und der Durchschnitt bei 7,5 nm. Da selbst bei noch geringeren oder deutlich höheren Konzentrationen kaum Abweichungen von dieser Verteilung zu beobachten waren, wurden Referenzmessungen mit reinem Lösemittel (Ethanol absolut) durchgeführt. Diese zeigten wiederum ähnliche Verteilungen obwohl eingetragene Partikel durch systematische Verunreinigungen ausgeschlossen werden konnten. Infolge dessen erfolgte eine Überprüfung des Geräts durch Messung neuer Sole bei einem externen Analyselabor. Abbildung 4-2 vergleicht die Analyse desselben Sols, wobei die mehrfache Messung von Agfa-Labs stets geringere Partikelgrößen anzeigte. Aufgrund der Ungenauigkeiten, die das hauseigene Gerät für die Bestimmung sehr kleiner Partikel aufwies, wurde dieses nur noch für die Analyse von leicht getrübten Solen mit einem Anteil von Partikeln größer 30 nm genutzt.

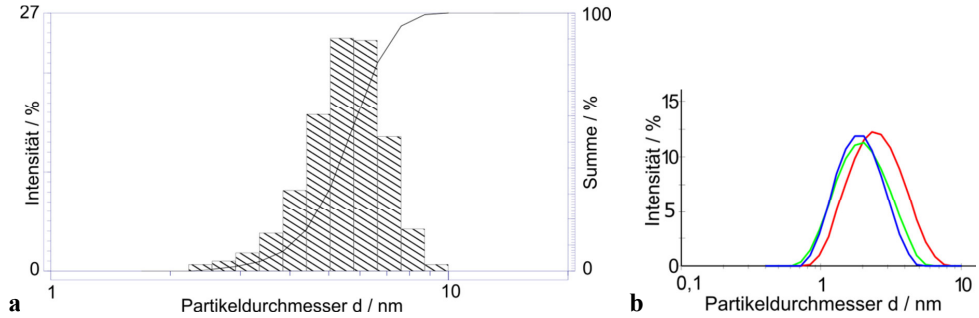


Abbildung 4-2: Vergleich von Analysen zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung des 0,5 M Sols, mittels dynamischer Lichtstreuung am Horiba LB550 (a) und bei Agfa-Labs (b).

Neben der Zugabe von Diethanolamin war auch der Wechsel zu 2-Methoxyethanol als Lösemittel eine Ursache für die sehr geringe Partikelgröße der neuen Sole, da dieser Alkohol die Partikel zusätzlich stabilisiert und Agglomerationen verhindert. Im Gegensatz zu

Syntheserouten der Literatur mit 2-Methoxyethanol [46, 49, 59] konnte der Anteil des Additivs auf die Hälfte reduziert werden, sodass fortan stets ein Stoffmengenverhältnis von 2:1 ([Zn]/[DEA]) verwendet wurde. Nach dieser abgewandelten Variante erfolgte zunächst die Herstellung eines 0,5 M Sols und anschließend die Verdünnung auf eine Konzentration von üblicherweise 0,2 mol/l. Neben der langen Haltbarkeit aufgrund der gut stabilisierten Partikel zeigten sich auch verbesserte Beschichtungseigenschaften bei Verwendung von 2-Methoxyethanol, wie in Abschnitt 4.2.1 näher beschrieben wird. Einen gewissen Nachteil hatte allerdings der geringe Dampfdruck und damit verbunden eine verzögerte Trocknung der Filme. Deshalb wurde auch anteilig 1-Propanol als Lösemittel getestet und nachfolgend mit einem Volumenanteil von rund 30 % in der Standardrezeptur (siehe Kapitel 3.2) verwendet, da für höhere Anteile eine weniger gleichmäßige Filmbildung zu beobachten war. Ein Teil davon wurde vorab mit deionisiertem Wasser zum Lösen von Aluminiumnitrat-Nonahydrat gemischt, um bei Zugabe dieser Lösung eine gleichmäßige Verteilung des Dotierstoffes zu gewährleisten. Bis auf diesen letztgenannten Schritt erfolgte die Sol-Synthese für Zinkoxid analog der in Kapitel 3.2 vorgestellten Standardprozedur.

4.1.2 Synthesen zur Abscheidung von lanthandotiertem Strontiumtitanat

Das Sol-Gel-Verfahren wird für die Herstellung von dotiertem Strontiumtitanat nicht vorrangig angewendet und dementsprechend sind gerade für die Abscheidung von Dünnschichten im Vergleich zu Zinkoxid weniger Syntheserouten beschrieben. Titanoxid allein oder in anderen Materialkombinationen wird dagegen z. B. als Membranwerkstoff angewendet und als Dünnschicht mittels alkoholbasierter Sole von Titanalkoxiden hergestellt [61]. Aus einer Reihe möglicher Ausgangsstoffe wurde Titantetrapropoxid und passend dazu 1-Propanol als Lösemittel ausgewählt. Schon bei Zugabe geringer Mengen Wasser als Hydrolysemittel war in den ersten Experimenten anschließend eine schnelle Eintrübung der Flüssigkeit als Zeichen eines schnellen Partikelwachstums zu beobachten (siehe Abbildung 4-3a Mitte). Eine längere Reaktionszeit führte auch zur weiteren Kondensation der hydrolisierten Titanverbindungen und durch Vernetzung [57] auch zur Bildung eines Titandioxid-Gels (siehe Abbildung 4-3a rechts). Dagegen konnte das Partikelwachstum durch Zugabe von DEA verlangsamt und bei weiterer Zugabe gestoppt werden. Nachfolgend wurde das Additiv daher zu Beginn und eine zweite Portion erst nach einer Verweilzeit zugegeben, um einerseits größere Partikel als in den Beschichtungslösungen von ZnO:Al und andererseits eine ebenso gute Stabilisierung zu erhalten. Die Analyse der Partikelgrößenverteilung nach abschließender Zugabe von DEA und dann nach anschließender Wartezeit zeigte nahezu keine Veränderung. Diese Sole wiesen in der Regel eine Partikelgröße von durchschnittlich 17 nm und eine recht breite Verteilung der Durchmesser (8 nm bis 50 nm) auf, wodurch auch die leichte Trübung zu erklären war. Entsprechend der Erfahrung mit Zinkacetat war von den weiteren hier ausgewählten Ausgangsstoffen Strontiumacetat und Lanthannitrat-Hexahydrat

kein wesentlicher Einfluss auf das Partikelwachstum zu erwarten. Nach einem Vorschlag aus der Literatur [72] wurden diese Edukte direkt zum Titandioxid-Sol hinzugegeben, jedoch konnte auch durch Wechsel ins saure Milieu keine ausreichende Löslichkeit erreicht werden.

Abbildung 4-3: Sol von ZnO:Al (links) im Vergleich mit Titandioxid-Sol-Synthesetests (Mitte, rechts) (a) und SLT-Sol hergestellt nach weiterentwickelter Syntheseroute (b).

Strontiumacetat wurde deshalb in Anlehnung an Okhay *et al.* vorab separat in heißer Propionsäure gelöst [54] und diese gelbliche und leicht trübe Lösung nach Verdünnen mit 1-Propanol und 2-Methoxyethanol als Grundlage der weiteren Synthese verwendet. Analog zum Vorgehen bei ZnO:Al (siehe Abschnitt 4.1.1) erfolgte die Zugabe des dotierenden Lanthan-Salzes als Lösung in 1-Propanol und Wasser. Die damit ebenfalls gestartete Hydrolyse von Titantetrapropoxid setzte die Partikelbildung in Gang, die später durch die Zugabe von DEA stabilisiert wurde. Das Foto in Abbildung 4-3b zeigt ein nach dieser Route synthetisiertes, stabiles Sol, bei dem auch nach mehreren Wochen weder eine Niederschlagsbildung noch eine sichtbare Eintrübung zu beobachten war. In der ersten Synthese wurde noch ein Dotierungsgrad von 1 at% eingestellt, dieser aber nachfolgend auf 6 at% erhöht, da dadurch eine bessere Leitfähigkeit zu erwarten war [52]. Dementsprechend wurde auch für die Beschichtung von Quarzglas für Transfer-Längen-Messungen die in Kapitel 3.2 vorgestellte Synthesevariante mit erhöhtem Dotierungsgrad angewandt.

4.2 Benetzungs- und Beschichtungsverhalten

Die nachfolgend vorgestellten Ergebnisse beziehen sich überwiegend auf ZnO:Al-Beschichtungen. Grundlegende Untersuchungen zu den Beschichtungsverfahren erfolgten unter Verwendung von Siliziumwafern, bevor auf Aluminiumsubstrate gewechselt wurde. Bedingt durch die Anwendung von ZnO:Al als transparent leitfähiges Oxid, überwiegt in der Literatur die Beschichtung von Glas als transparentem Substrat [58]. Von den in Abschnitt

4.1.1 erwähnten Synthesen nach dem Sol-Gel-Verfahren wird auch nur eine für die anschließende Beschichtung auf Aluminiumfolie verwendet [49]. Allerdings wären Schichten, der von Kaneva *et al.* gezeigten inhomogenen Oberflächenstruktur, für die Anwendung als Schutzschicht eher ungeeignet und deren Herstellungsmethode wurde daher nicht getestet. Stattdessen erfolgten von Beginn an Untersuchungen zum Benetzungsverhalten von Aluminiumsubstraten und den Beschichtungseigenschaften der verwendeten Sole, um gleichmäßig bedeckende Schichten abscheiden zu können.

Ein Teil der nachfolgend vorgestellten Ergebnisse wurde auch bereits in einem wissenschaftlichen Journalartikel veröffentlicht [73].

4.2.1 Einfluss der Lösungseigenschaften

Die Beschichtungseigenschaften eines Sols werden wesentlich durch die Auswahl der Lösemittel, der Additive, die Konzentration der gelösten Feststoffe und die Partikelgröße beeinflusst, da diese wiederum Parameter wie Viskosität, Oberflächenspannung und Dampfdruck bestimmen. Hauptsächlich richtete sich die Wahl der Feststoff- und Additivgehalte sowie der Lösemittel nach der in Kapitel 4.1 vorgestellten Entwicklung der Sol-Synthesen, sodass die Zusammensetzung nachfolgend wenn dann nur noch geringfügig variiert wurde.

Alle verwendeten Sole enthielten mindestens 85 vol% Lösemittel und stabilisierte Partikel von unterschiedlichem Durchmesser in niedriger Konzentration, sodass deren Viskosität stets in einem ähnlichen Bereich über der des meistverwendeten Lösemittels 2-Methoxyethanol (η = 1,7 mPa*s) lag. Ein Vergleich von ZnO:Al- und SLT-Solen gleicher Konzentration (0,2 mol/l) zeigte neben der Lösemittelkombination auch einen Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf die dynamische Viskosität. Dementsprechend lag der Wert für das ZnO:Al-Sol mit Partikelgrößen unter 10 nm nur bei 2,1 mPa*s und damit niedriger als die dynamische Viskosität des SLT-Sols von 3,7 mPa*s mit einer breiteren Partikelgrößenverteilung (siehe Kapitel 4.1). Die in Kapitel 3.2 beschriebene Sol-Syntheseroute für undotiertes Zinkoxid unterschied sich kaum von der für ZnO:Al, sodass die dynamische Viskosität des ZnO-Sols ebenfalls bei 2,1 mPa*s und damit im Bereich der niedrigviskosen Lösemittel lag. Eine geringe Viskosität begünstigt eine schnelle und gleichmäßige Verteilung der Sole auf den Substraten und ein gleichmäßiges Ablaufen bzw. Abschleudern. Daher waren die hergestellten Sole gut für den Einsatz in der Tauch- und Rotationsbeschichtung geeignet.

Im Rahmen der Kontaktwinkelmessungen gegen Ende der experimentellen Arbeiten wurde an ZnO:Al-Solen verschiedener Zusammensetzung auch der Einfluss der Konzentration und Lösemittelanteile auf die Oberflächenspannung untersucht. Ein höherer Volumenanteil von 1-Propanol verringerte die Dichte und das maximale Tropfenvolumen an der Kanüle der

Hamilton-Spritze (siehe Abschnitt 3.6.3) gegenüber den Werten eines nach Standardroute hergestellten ZnO:Al-Sols. Dagegen stieg mit der höheren Konzentration auch die Dichte an, allerdings war die Auswirkung auf die Oberflächenspannung äußert gering, wie der Vergleich in Tabelle 4-1 zeigt. Insgesamt war kein wesentlicher Einfluss durch die veränderte Zusammensetzung festzustellen, sodass die Tropfen aller getesteten Sole gleichermaßen nahezu vollständige Benetzung (sehr kleine Kontaktwinkel) auf Siliziumwafern zeigten.

Tabelle 4-1: Messwerte und berechnete Oberflächenspannung (γ) von ZnO:Al-Solen sowie deren Kontaktwinkel (θ) bei Benetzung eines unbehandelten Siliziumwafers. (V_M bzw. V_P sind die Volumenanteile von 2-Methoxyethanol bzw. 1-Propanol, c die Metallionenkonzentration).

Lösemittelanteile, c / mol/l	ρ / g/cm³	Tropfenvol. V / µl	γ / mN/m	θ / ° auf Si-Wafer
(Standard) V_M/V_P = 7:3, 0,2	0,96	4,5	25,95	4
V_M/V_P = 3:7, 0,2	0,91	4,2	22,96	2
V_M/V_P = 7:3, 0,5	1,00	4,3	25,76	3

In einer Reihe von Kontaktwinkelmessungen wurde vorab das Benetzungsverhalten des ZnO:Al-Sols mit dem üblichen hohen Volumenanteil (rund 70 %) von 2-Methoxyethanol mit anderen reinen Lösemitteln verglichen. Anhand dessen lässt sich auch abschätzen, wie ein Sol auf Basis von Ethanol, 1-Propanol oder mit hohem Wasseranteil benetzen würde. Der Kontaktwinkel, den ein aufliegender Flüssigkeitstropfen mit der Festkörperoberfläche einschließt, wird wie in Abschnitt 3.5.2 erläutert maßgeblich von der Oberflächenspannung und weniger von anderen physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit beeinflusst. Allerdings ist die Benetzbarkeit der Festkörperoberfläche ein ebenso entscheidender Faktor, weshalb im Diagramm in Abbildung 4-4 die Kontaktwinkel für die Benetzung verschiedener Substrate aufgetragen sind.

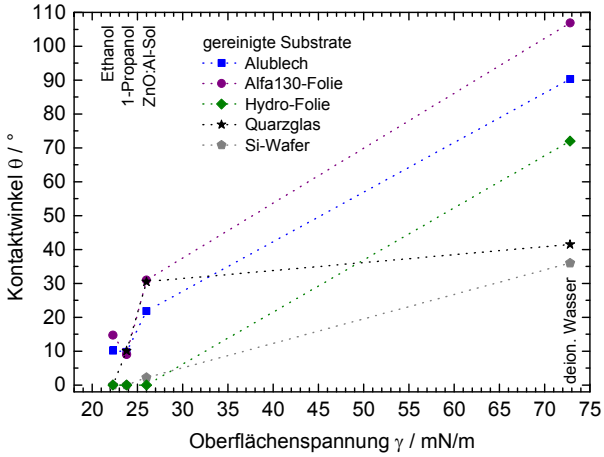


Abbildung 4-4: Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Oberflächenspannung verschiedener Flüssigkeiten auf vorgereinigten Substraten. Die Verbindungslinien dienen nur der Orientierung [73].

Grundsätzlich benetzten die Alkohole sowie das alkoholbasierte Sol aufgrund der geringen Oberflächenspannung vor allem auf den Aluminiumoberflächen deutlich besser als deionisiertes Wasser. Ein erhöhter Wasseranteil im Sol war daher zwingend zu vermeiden, auch wenn durch die Zugabe von Wasser bei der Sol-Synthese die Löslichkeit der Ausgangsstoffe verbessert werden könnte. Während bei den Vergleichsproben auf Quarzglas eine starke und auf dem Siliziumwafer eine leichte Abnahme der Kontaktwinkel mit geringerer Oberflächenspannung der Alkohole zu beobachten war, benetzte 1-Propanol besser auf Aluminium als Ethanol. Auf dem Alublech und Alfa130-Folie zeigte das ZnO:Al-Sol nur eine mäßige Benetzung, zum einen bedingt durch die Verwendung von 2-Methoxyethanol als Lösemittel mit höherer Oberflächenspannung (γ = 30,6 mN/m) und zum anderen aufgrund der gelösten Komponenten. Entsprechend wurden Methoden zur Vorbehandlung der Substrate untersucht, deren Einfluss auf das Benetzungs- und Beschichtungsverhalten nachfolgend in Abschnitt 4.2.5 vorgestellt wird. Die optimale Benetzbarkeit der Hydro-Folie ermöglichte hingegen sowohl mit beiden Alkoholen als auch mit dem ZnO:Al-Sol eine vollständige Benetzung (Kontaktwinkel 0°), sodass diese Folie ohne Vorbehandlung in den Beschichtungen verwendet werden konnte.

Das ZnO:Al-Sol zeigte in der verwendeten Zusammensetzung gute Benetzungseigenschaften, die sich durch einen erhöhten Volumenanteil von 1-Propanol oder Ethanol theoretisch noch verbessern ließen. Allerdings wirkte sich der deutlich höhere Dampfdruck dieser Lösemittel und vor allem bei Ethanol die schnelle Verdunstung ungünstig für eine gleichmäßige Filmbildung aus. Deshalb wurde weiterhin 1-Propanol verwendet und der Anteil gegenüber dem höher siedenden Lösemittel 2-Methoxyethanol zunächst nicht erhöht.

4.2.2 Tauchbeschichtung

Zu Beginn der experimentellen Arbeiten wurden die verschiedenen Einflüsse der Beschichtungsparameter im Dip-Coating anhand der Beschichtung von Siliziumwafern untersucht. Bei Verwendung von Solen mit unterschiedlichem Feststoffgehalt zeigte sich eine gleichmäßigere Filmbildung nach Herausziehen der Probe aus verdünnten Solen (siehe Abbildung 4-5a) und nach der anschließend durchgeführten Wärmebehandlung eine lineare Abhängigkeit der Schichtdicke von der Sol-Konzentration. Allerdings nahm bei höherer Konzentration im Vergleich zur gezeigten Probe in Abbildung 4-5b auch die Breite der Ablaufkante und der Einfluss von Randeffekten zu. Folglich wurde mittels Laserellipsometrie eine ungleichmäßige Schichtdickenverteilung beobachtet. Gleiches galt für die Anwendung höherer Ziehgeschwindigkeiten, jedoch in geringerem Ausmaß, da die Schichtdicke nicht linear zu diesem Parameter anstieg. Diese Beobachtung bestätigte die Abhängigkeit proportional zur Quadratwurzel der Ziehgeschwindigkeit bei konstanten physikalischen Eigenschaften des Sols, wie in der Literatur beschriebenen [61].

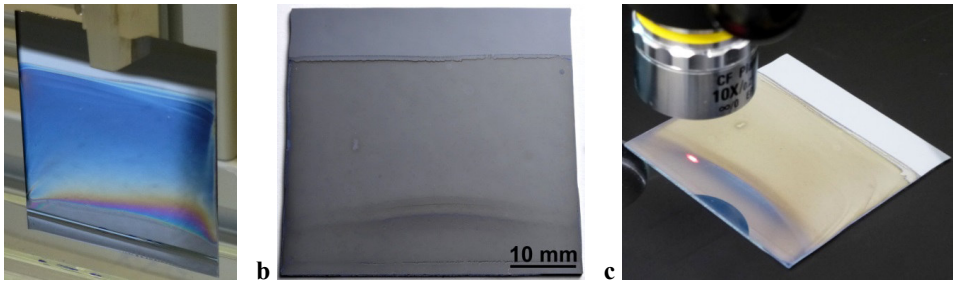


Abbildung 4-5: Trocknender Flüssigkeitsfilm eines 0,15 M ZnO:Al-Sols auf Siliziumwafer (a), Beschichtung nach Wärmebehandlung (b) und Bestimmen der Schichtdicke am Laserellipsometer (c).

Außerdem wurde bei allen Versuchsreihen beobachtet, dass die Schichtdicke nach der ersten Beschichtung einen geringeren, oft nur noch etwa halb so großen Zuwachs in den weiteren Durchgängen zeigte. Dementsprechend wurden nach dreimaliger Beschichtung mit den geeigneten Ziehgeschwindigkeiten (< 3 mm/s) nur durchschnittliche Schichtdicken von bis zu 60 nm erhalten. Für die gleichmäßige Beschichtung dieser kleinen Substrate (50 x 50 mm^2) war die Tauchbeschichtung aufgrund von starken Randeffekten daher weniger geeignet und wurde deshalb in der Folgezeit nur noch für beidseitige Beschichtungen von Aluminiumfolien angewandt.

Glattere Substratränder reduzierten die Randeffekte, sodass beispielsweise bei der Beschichtung auf sputtergeätzte Alfa130-Folie nur noch schmale Ablaufkanten zu beobachten waren. Die Benetzung und Filmbildung auf der vorbehandelten Substratoberfläche war mit denen von gleichartig behandelten Alublechen vergleichbar, die in Abschnitt 4.2.5 vorgestellt werden. Die dünne Stromsammlerfolie ließ sich noch besser ohne Grat zuschneiden, sodass

die Flüssigkeit von dieser gut nach unten ablaufen konnte, wie in Abbildung 4-6a zu erkennen ist. Allerdings zeigte die MEET-Folie eine eher schlechte Benetzbarkeit, sodass nachfolgend die sehr gut benetzbare Hydro-Folie verwendet wurde.

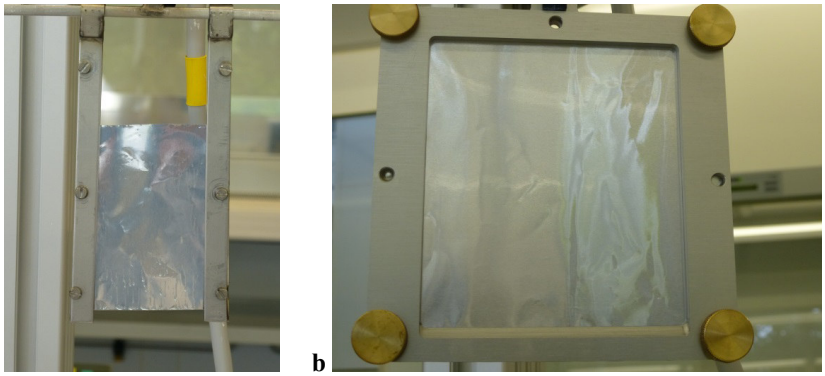


Abbildung 4-6: Tauchbeschichtung von Aluminiumfolien in Folienhaltern, Teilbenetzung des Flüssigkeitsfilms auf MEET-Folie (a) gegenüber vollständiger Benetzung der Hydro-Folie (b).

Hauptproblem bei der Beschichtung der MEET-Folie war allerdings die Handhabung beim Einspannen in den flexiblen Folienhalter, vor allem da dieser Vorgang nach der Wärmebehandlung wiederholt werden musste. Basierend auf dieser Erfahrung wurde ein neuer Folienhalter mit starrem Rahmen konstruiert, der aufgrund der eingesetzten Aluminiumlegierung leicht und oxidationsstabil war. Die Folie konnte damit zum einen besser fixiert werden und andererseits auch während der Wärmebehandlung im Halter verbleiben. Abgeschrägte Unterkanten gewährleisteten hierbei beidseitig das Ablaufen des überschüssigen Sols von der Folie, wie das Foto in Abbildung 4-6b zeigt. Bedingt durch die Ausdehnung während der Wärmebehandlung war die Hydro-Folie zu wellig für eine großflächige Schichtdickenbestimmung mit dem Laserellipsometer. Daher wurde die Optik manuell nacheinander auf mehrere Punkte fokussiert. Die Schichtdicke lag nach dreifacher Beschichtung mit einem 0,2 M Sol im mittleren Bereich der Folie bei durchschnittlich 75 nm und nur am Rand deutlich davon abweichend bei mehr als 130 nm. Diese Ränder spielten nachfolgend jedoch keine Rolle, da Proben für die elektrochemische Charakterisierung aus der gleichmäßig beschichteten Mitte der Folie ausgestanzt wurden.

4.2.3 Rotationsbeschichtung

In den ersten grundlegenden Experimenten wurden bereits bei geringfügiger Variation der Parameter gleichmäßige Beschichtungen auf den Siliziumwafern erhalten. Mit einem Volumen pro Substratfläche von umgerechnet 0,08 ml/cm^2 bedeckte ein aufgetragenes Sol das Substrat vollständig, sodass sich die Flüssigkeit in der Beschleunigungsphase gleichmäßig, wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, verteilte. Die Geschwindigkeit wurde dabei

bewusst niedrig gehalten, um den bedeckenden Flüssigkeitsfilm noch länger zu erhalten und entsprechend dickere, trockene Filme zu erzielen. Nach Festlegung der Rotationsgeschwindigkeit und -dauer erfolgte wie bei den Tauchbeschichtungsexperimenten eine Untersuchung des Einflusses der Sol-Konzentration. Dabei wurde ebenso eine lineare Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration beobachtet. Allerdings wurden im Vergleich zum Dip-Coating bei Verwendung der jeweils gleichen Sole dickere und gleichmäßigere Schichten erhalten. Abbildung 4-7a zeigt als Beispiel dafür das mittels Laserellipsometer erstellte Flächenbild der Schichtdickenverteilung einer ZnO:Al-Schicht nach dem dritten Beschichtungsdurchgang mit dem 0,2 M Sol. Die Schichtdicke lag auf dem Großteil der Probenfläche zwischen 109 nm und 112 nm und nur an den Rändern traten deutliche Abweichungen bedingt durch Staueffekte beim Abschleudern des Sols auf. Mit REM-Aufnahmen, wie der des Bruchstücks aus der Mitte des Wafers in Abbildung 4-7b, konnte die homogene Schichtdicke bestätigt und die Mikrostruktur der Schicht untersucht werden. Die ZnO:Al-Schicht setzte sich insgesamt aus mehreren Lagen dicht gepackter Partikel unterschiedlicher Größe zusammen. Dabei war keine bevorzugte Wachstumsrichtung sondern eher eine isotrope Ausdehnung der Partikel zu erkennen.

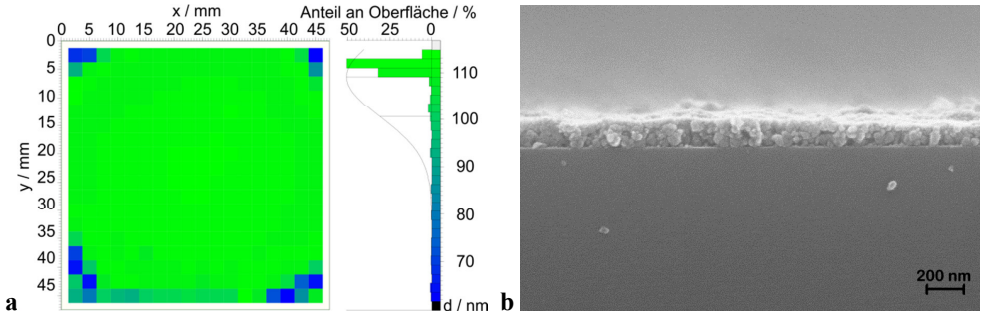


Abbildung 4-7: Schichtdickenverteilung von ZnO:Al auf Siliziumwafer (a) und REM-Aufnahme (SE-Bild) der Bruchfläche aus der Mitte dieser Probe (b) [73].

Die Rotationsbeschichtung ermöglichte insgesamt gesehen unter Einsatz eines geringen Sol-Volumens eine gleichmäßige Bedeckung der Oberflächen und wurde deshalb in der Folgezeit für die Beschichtung steifer Substrate gegenüber der Tauchbeschichtung bevorzugt.

Nach den ersten Beschichtungsexperimenten wurde versucht, die genannten Vorteile auch auf die Beschichtung von Stromsammlerfolie zu übertragen, um damit Proben von ZnO:Al auf MEET-Folie für elektrochemische Messungen herzustellen. Zu diesem Zeitpunkt stand noch kein Folienhalter zur Verfügung, sodass die flexible Aluminiumfolie anderweitig stabilisiert werden musste. Mit einem Alublech als Stützsubstrat gelang es zunächst die Folie glatt darauf zu befestigen (siehe Abbildung 4-8a) und gleichzeitig die Mitte der Blechrückseite für den Kontakt zum Vakuumaufsatz des Spin-Coaters freizuhalten. Während die erste Beschichtung mit einem 0,2 M ZnO:Al-Sol noch zu einer gleichmäßigen Filmbildung führte, erschwerte die

Aufwölbung der Folie nach dem Trocknen (Abbildung 4-8b) die weitere Beschichtung. Letztlich konnte die Folie vollständig aber nicht gleichmäßig beschichtet werden und zeigte verglichen mit den Wafern eine schlechtere Schichtqualität (siehe auch Abschnitt 4.3.1).

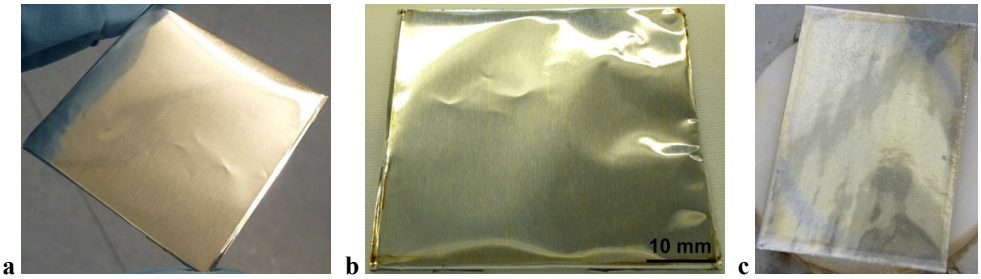


Abbildung 4-8: Stützsubstrat eingeschlagen in Aluminium-Stromsammlerfolie vor der Beschichtung (a) und nach der ersten Wärmebehandlung (b), Alfa130-Folie nach erster Beschichtung mit ZnO:Al (c).

Als Alternative zur dünnen Stromsammlerfolie wurden nachfolgend steifere Aluminiumfolien (Alfa Aesar GmbH) verwendet, die sich einerseits ohne Stützsubstrat handhaben und andererseits noch einfach Schneiden und Stanzen ließen. Beim Spin-Coating lagen die Proben flach auf dem Vakuumaufsatz, sodass wie in Abbildung 4-8c gezeigt ein gleichmäßiges Abschleudern der Sole und eine homogene Filmbildung möglich war. Ebenso stellte die jeweils anschließende Wärmebehandlung kein Problem für die weitere Beschichtung und den Erhalt der Schichtstabilität dar. Unter anderem bei der Abscheidung von ZnO:Al auf Alfa250-Folie zeigte sich erneut der bereits in Abschnitt 4.2.2 erwähnte Effekt eines abnehmenden Schichtdickenzuwachses. Die Schichtdicke der ersten Schicht lag in diesem Beispiel bei rund 50 nm und erhöhte sich mit jeder weiteren Beschichtung nur noch um knapp 20 nm. Nach vier Beschichtungsdurchgängen wurde eine homogene Schicht mit einer durchschnittlichen Dicke von 105 nm erhalten, wie das Flächenbild in Abbildung 4-9a zeigt.

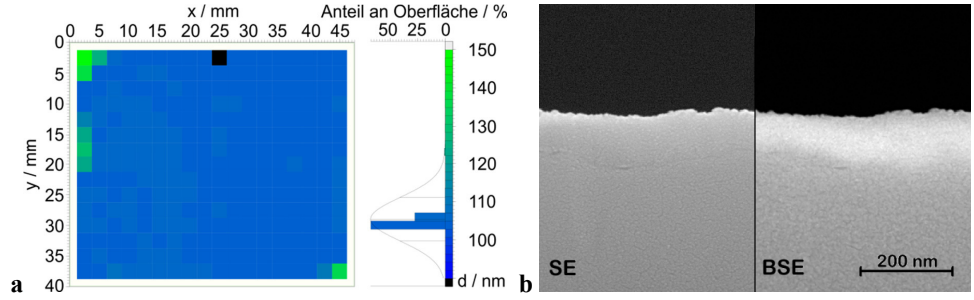


Abbildung 4-9: Schichtdickenverteilung von ZnO:Al auf sputtergeätzter Alfa250-Folie (a) und Gegenüberstellung von REM-Aufnahmen an der gleichen Stelle des Querschnitts dieser Probe (b) [73].

Flexible Substrate wie diese Aluminiumfolien sind für die Präparation von Bruchflächen nicht geeignet, weshalb Proben für die REM-Analyse zunächst zugeschnitten und dann mit einem

Argonionenstrahl poliert wurden. Allerdings ging damit auch eine Veränderung der Querschnittfläche einher, die die Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat in den REM-Aufnahmen in Abbildung 4-9b diffus erscheinen lässt. Anhand des Vergleichs von SE- und BSE-Bild ist die heller erscheinende, gleichmäßig bedeckende ZnO:Al-Schicht zu erkennen, die sich den Unebenheiten der Folie anpasste ohne die Haftung zum Substrat zu verlieren. Die Verwendung dieser steifen Folie gewährleistete in der Handhabung der Probe die Integrität der Schicht weitestgehend zu erhalten. Erst das Ausstanzen von Proben für die elektrochemischen Messungen, vorgestellt in Abschnitt 4.4.3, verursachte je nach Foliendicke größere Schäden an der Schicht.

Aluminiumbleche und Glasplatten waren als dichte und stabile Substrate ideal für den Einsatz im Spin-Coating geeignet und ermöglichten bei guter Benetzbarkeit nach Vorbehandlung die Abscheidung gleichmäßiger Schichten. Als Beispiel für die problemlose Handhabung ist in Abbildung 4-10a das Auftragen eines Sols auf ein bereits beschichtetes Glassubstrat gezeigt. Direkt nach einer Beschichtung waren der gebildete Film und mögliche Problemstellen an der mit steigender Schichtdicke intensiver werdenden Färbung der Probe zu erkennen. Auch nach mehreren Durchgängen zeigten vor allem die ZnO:Al-Schichten nach dem Kalzinieren noch eine sehr hohe Transparenz, die dagegen bei den farbintensiven SLT-Schichten abnahm. Erst vor einem dunklen Untergrund ließ sich die Schicht gut erkennen, wie in Abbildung 4-10c am Beispiel einer dreimaligen SLT-Beschichtung (0,16 M Sol) gezeigt ist. Da Glasproben nicht für die Schichtdickenbestimmung mittels Laserellipsometrie geeignet sind, konnte zumindest anhand der Fotos die Homogenität der Schicht, wie hier auf einem wärmehandelten Quarzglas, beurteilt werden.

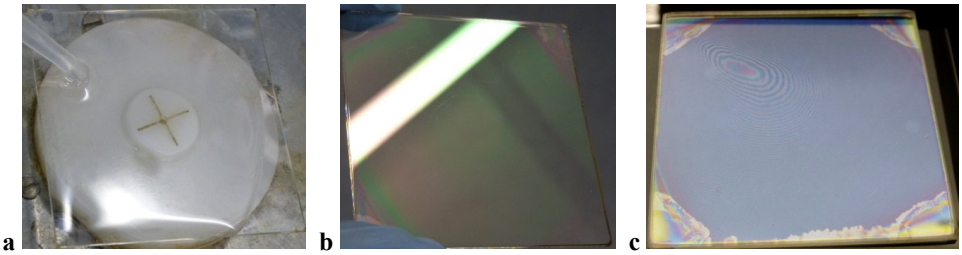


Abbildung 4-10: Beschichtung von Glassubstraten (50 x 50 mm^2): Auftragen eines Sols (a), Gegenlichtfoto eines SLT-Films direkt nach dem Spin-Coating und SLT-Schicht auf Quarzglas nach Kalzinieren (c).

Im Vergleich mit ZnO:Al-Schichten auf gleichen Substraten und unter Anwendung der gleichen Beschichtungsparameter wiesen die SLT-Schichten stets eine höhere Schichtdicke und ähnlich gute Homogenität auf. Das war neben einem Einfluss durch die andere Kombination von Lösemitteln vor allem auf die durchschnittlich größeren Partikel und die breitere Partikelgrößenverteilung der SLT-Sole zurückzuführen (siehe Kapitel 4.1).

4.2.4 Substrattopografie

Die Eigenschaften der Beschichtungslösungen sowie die Beschichtungsparameter spielen bei der Verwendung von polierten Substraten (Siliziumwafer, Glas) die größte Rolle. Dagegen zeigte sich bei den Aluminiumsubstraten auch der Einfluss der Topographie auf die Filmbildung. Diese weisen bedingt durch den Herstellungsprozess stets parallel verlaufende Rillen (Walzspuren) in unterschiedlich starker Ausprägung auf. Die Rauheit der gewalzten Oberfläche musste beim Dip-Coating in Bezug auf die Orientierung des Substrates beachtet werden, da Walzspuren senkrecht zur Bewegungsrichtung des Substrates das Ablaufen der Flüssigkeit erschwerten. Wurden andererseits beispielsweise die Folien so eingespannt, dass die Walzspuren parallel zur Ziehrichtung ausgerichtet waren, ermöglichte das eine gute Filmbildung beim gleichmäßigen Ablaufen des Sols. In der Rotationsbeschichtung spielte die Ausrichtung natürlich keine Rolle, weil die Sole in alle Richtungen abgeschleudert werden. Trotzdem war auch bei diesem Verfahren ein Einfluss der Substrattopographie zu beobachten, wobei glattere Substrate allgemein eine gleichmäßige Filmbildung begünstigten.

Nach diesen exemplarischen Beobachtungen wurde die Oberflächenbeschaffenheit und Rauheit aller verwendeten Aluminiumsubstrate systematisch untersucht, um Auswirkungen auf das Beschichtungsverhalten abschätzen zu können. Vor allem bei den Stromsammlerfolien und auch bei den Alfa-Folien waren Unebenheiten vorhanden, die durch Herstellung oder Handhabung auftraten und damit keinen systematischen Einfluss auf die Beschichtung hatten. Deshalb werden nachfolgend nur Rauheitsmessungen vorgestellt, die wie in Abschnitt 3.5.1 beschrieben, auf einer Fläche von 1 mm^2 durchgeführt wurden. Die Angabe von z:x beschreibt jeweils die Überhöhung der gezeigten grafischen Darstellungen, die somit das tatsächliche Höhenprofil in verstärkter Form wiederspiegeln.

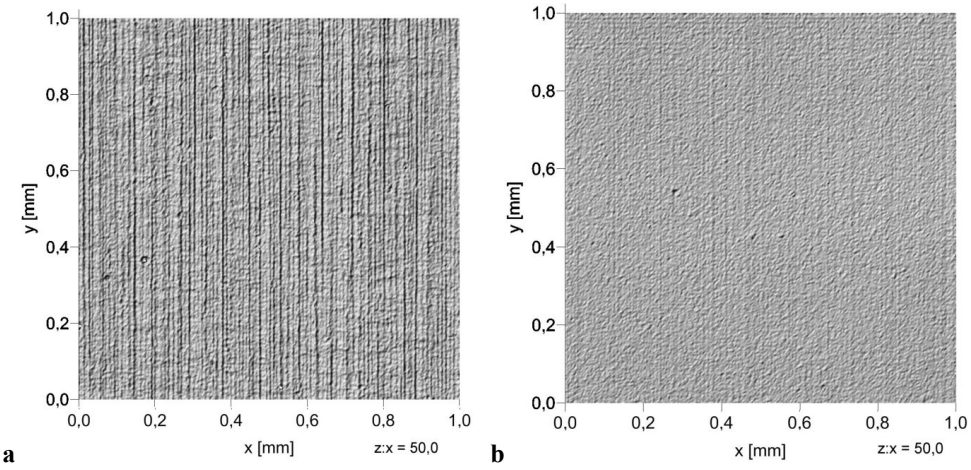


Abbildung 4-11: Reliefdarstellung eines unbehandelten (a) und eines polierten Alublechs (b).

Die matt glänzende, raue Oberfläche der Alubleche konnte durch das Polieren so gut geglättet werden, dass danach auf der stark reflektierenden Oberfläche keine Walzstrukturen mehr erkennbar waren. Die topografische Analyse bestätigte den makroskopischen Eindruck, wobei die polierte Oberfläche trotz der 50x-Überhöhung der Darstellungen in Abbildung 4-11 relativ glatt erscheint. Entsprechend der Auswertung von Höhenprofilen reduzierten sich die Höhenunterschiede zwischen höchsten und tiefsten Stellen einer Walzspur von etwa 400 nm auf rund 200 nm. Mit diesen Werten waren die Höhenunterschiede aber immer noch größer als die üblicherweise erhaltenen Schichtdicken von ZnO:Al auf poliertem Alublech von etwa 110 nm nach viermaliger Beschichtung. SLT-Schichten erreichten unter gleichen Bedingungen bereits Schichtdicken von bis zu 250 nm.

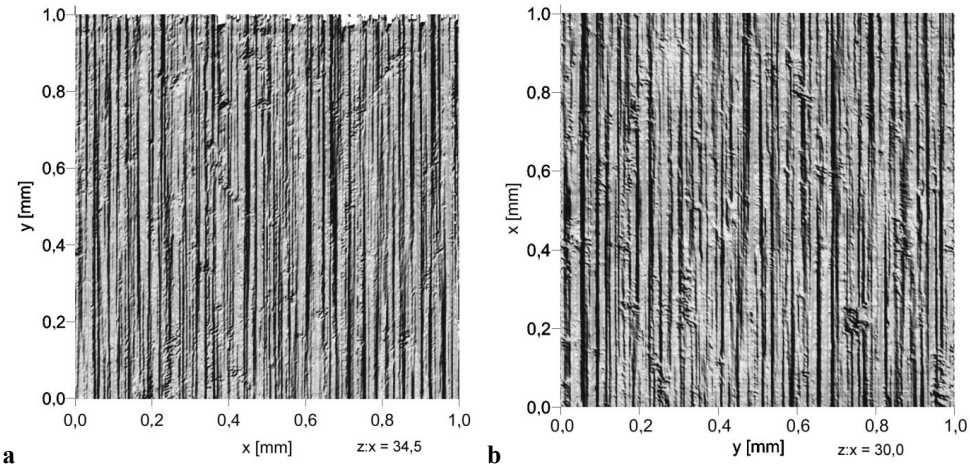


Abbildung 4-12: Reliefdarstellung von Alfa250-Folie (a) und Alfa130-Folie (b).

Verglichen mit den Alublechen wiesen die dickeren Aluminiumfolien (Alfa Aesar GmbH) eine deutlich höhere Rauheit auf. Anhand der grafischen Darstellung (Abbildung 4-12) war zwischen diesen Folien kein Unterschied erkennbar und dementsprechend lagen die Höhenunterschiede in beiden Fällen auf gleichem Niveau bei etwa 2 µm.

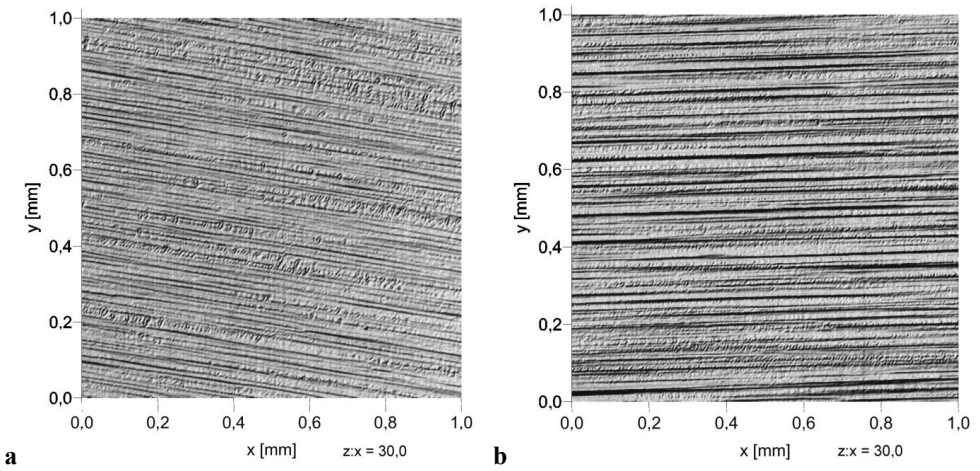


Abbildung 4-13: Reliefdarstellung der Stromsammlerfolie des MEET (a) und der Hydro-Folie (b).

Die Stromsammlerfolien mit einer Dicke von 20 µm unterschieden sich dagegen in ihrer Rauheit. Mit Höhenunterschieden von etwa 500 nm lag die MEET-Folie grob im Bereich der unbehandelten Alubleche. Dagegen zeigte die Hydro-Folie Höhenunterschiede von etwa 1 µm und sowohl in den Reliefs in Abbildung 4-13 als auch makroskopisch die höhere Rauheit.

Gerade am letztgenannten Beispiel wurde allerdings deutlich, dass die Rauheit einen Einfluss hat, aber nicht der entscheidende Faktor für eine gute Filmbildung ist. Vielmehr spielte die Vorbehandlung der Oberfläche für Benetzbarkeit der Folien eine Rolle, wie bereits in Abbildung 4-6 gezeigt wurde.

4.2.5 Einfluss der Vorbehandlungsmethode

Die Benetzung der Substratoberfläche stellte bei der Beschichtung von Siliziumwafern und polierten Alublechen in der Regel kein Problem dar. Mit dem Wechsel zu den Alfa-Folien war allerdings erstmals eine schlechte Benetzung bzw. teilweise eine Entnetzung des Sols auf der Substratoberfläche zu beobachten. In der Gegenprobe zeigten sich auch bei der jeweils ersten Beschichtung der gereinigten Alubleche Benetzungsprobleme, die bei den nachfolgenden Beschichtungsdurchgängen kaum mehr auftraten. Das Polieren der Alubleche bewirkte demnach nicht nur eine Verringerung der Rauheit sondern auch eine verbesserte Benetzbarkeit durch dabei abgetragene Oberflächenverunreinigungen. Für andere Aluminiumsubstrate war das Polieren allerdings keine geeignete bzw. anwendbare Methode. Deshalb wurde an den Alfa-Folien die Vorbehandlung im Argonplasma der PVD-Sputterkammer getestet, bei der Verunreinigungen an der Substratoberfläche durch die auftreffenden Argonionen abgelöst und mit dem Prozessgas abgesaugt werden. Dieser Prozess führte stets auch zu einer dunklen Verfärbung der behandelten Oberfläche.

Mit dem Sputterätzen war es möglich, die Benetzung der Sole auf dem Substrat deutlich zu verbessern und eine gleichmäßige Filmbildung sowie nachfolgend homogene Schichtdicken zu erhalten. Aufgrund des geringeren Aufwands verglichen mit dem Polieren wurde diese Methode in der Folgezeit auch zunehmend vor der Beschichtung von Alublechen angewandt. Eine Serie von Rotationsbeschichtungen auf unterschiedlich vorbehandelten Alublechen verdeutlichte den Effekt, da sich vor allem bei den gereinigten rauen Substraten erhebliche Benetzungsprobleme zeigten. Die dadurch verursachte ungleiche Bedeckung der Aluminiumoberfläche konnte auch bei viermaliger Beschichtung nicht ausgeglichen werden. Abbildung 4-14b zeigt im Vergleich dazu die bereits besser bedeckende, aber noch ungleichmäßige ZnO:Al-Schicht auf einem polierten Alublech, bei der mit Laserellipsometrie entsprechend auch eine eher breite Schichtdickenverteilung (70 – 90 nm) beobachtet wurde.

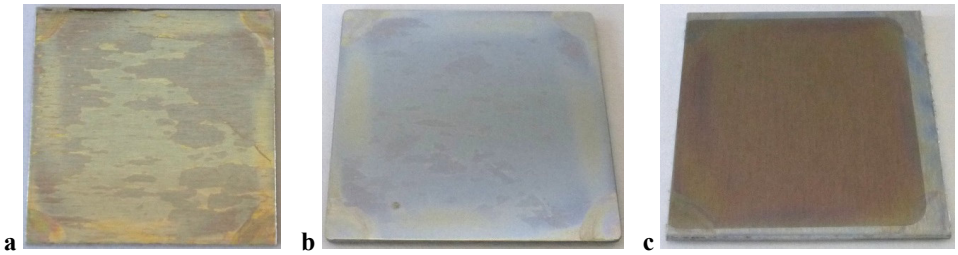


Abbildung 4-14: ZnO:Al-Beschichtung auf Alublechen (25 x 25 mm^2) mit unterschiedlicher Vorbehandlung, d. h. nur mit Alkoholen gereinigt (a), poliert (b) oder sputtergeätzt (c).

Vollständig bedeckende Schichten mit relativ homogener Dicke (155 – 165 nm) konnten unter Anwendung der gleichen Beschichtungsparameter allerdings nur mit Alublechen nach Vorbehandlung im Argonplasma erhalten werden. Bei einer anschließenden mikroskopischen Analyse der Schichten konnte dieser positive Effekt des Sputterätzens anhand der in weiten Bereichen ähnlichen Farbgebung bestätigt werden.

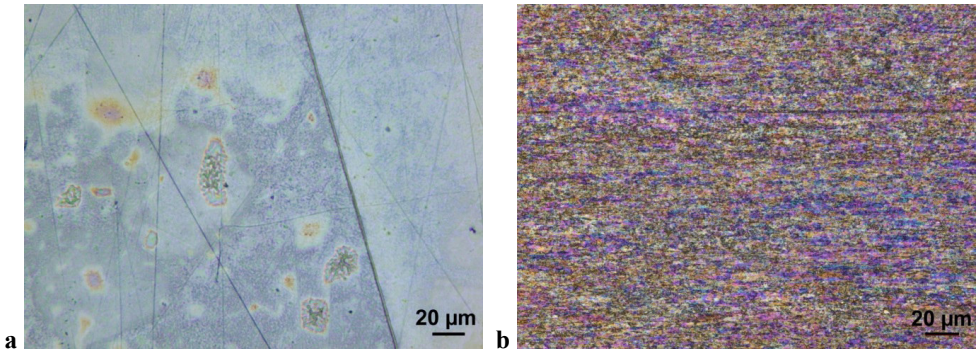


Abbildung 4-15: Farbbilder des ZnO:Al-beschichteten polierten (a) und sputtergeätzten Alublechs (b), aufgenommen am konfokalen Lasermikroskop mit 1000x Vergrößerung.

Bei den Aufnahmen der Probe auf poliertem Alublech waren durch die transparente Schicht hindurch auch noch Unebenheiten der Substratoberfläche zu erkennen, die offensichtlich auch Einfluss auf die Beschichtung hatten. Im linken Teil des Bildes in Abbildung 4-15a erschien die Schicht fleckiger, aber auch intensiver farbig, was auf eine erhöhte Schichtdicke hindeutet. Dagegen war die Oberflächenstruktur des sputtergeätzten Substrates nicht durch die Schicht, dafür aber anhand des Farbverlaufs entlang der Walzspuren zu erkennen. Insgesamt zeigte das auch Ungleichmäßigkeiten in der Schichtdicke auf geringen Längenskalen an, die mit der Laserellipsometrie nicht mehr aufgelöst werden konnten. Gleichzeitig waren bei Betrachtung der gesamten Oberfläche aber keine anderen Bereich zu erkennen, sodass eine gleichmäßige Bedeckung der Schicht angenommen werden konnte. Die Auswirkungen der Schichtqualität auf die Funktion der Schutzschicht werden anhand der elektrochemischen Charakterisierung dieser Probenreihe in Abschnitt 4.4.5 diskutiert.

Der Einfluss der Substratvorbehandlung auf die Schichtdicke zeigte sich am besten an unterschiedlich intensiv geätzten Substraten. Bedingt durch die Randposition auf der Halterung in der Sputterkammer wirkte das Argonplasma auf das in Abbildung 4-16a gezeigte Alublech mit abnehmender Intensität ein. Die Auswirkung auf die Benetzbarkeit der Oberfläche konnte im Anschluss an die dreimalige Beschichtung gut anhand der unterschiedlichen Schichtdicken beurteilt werden.

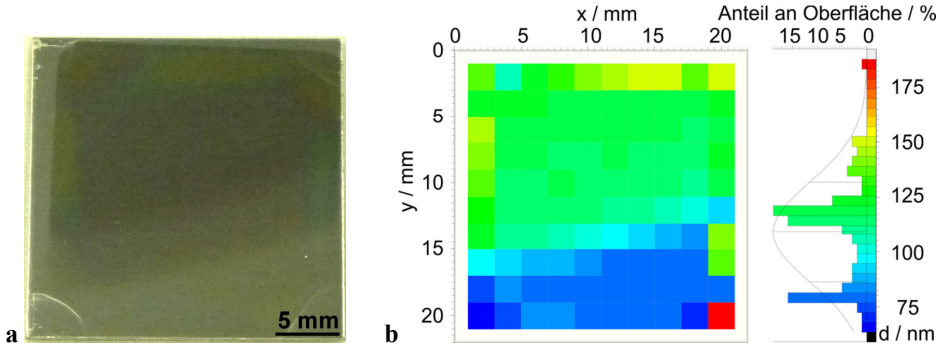


Abbildung 4-16: ZnO:Al-Beschichtung auf abnehmend intensiv geätztem Alublech (a) und zugehöriges Flächenbild der Schichtdickenverteilung (b).

Abgesehen von den Randbereichen, die für das Spin-Coating wie üblich höhere Schichtdicken aufwiesen, war der Übergang vom intensiver geätzten (dunkleren) Bereich oben zum unteren (helleren) Rand entsprechend auch an der abnehmenden Schichtdicke von rund 120 nm auf etwa 80 nm zu erkennen. Anhand dessen zeigte sich noch einmal wie die Oberfläche durch die Vorbehandlung im Argonplasma gereinigt wird und sich Benetzung und Haftung der Sol-Partikel auf der Substratoberfläche während der Beschichtung verbessern.

Ergänzend zu diesen Experimenten wurde die Benetzbarkeit verschieden vorbehandelter Substrate noch systematisch mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen untersucht, um herauszufinden welche Vorbehandlung eine optimale Benetzung des ZnO:Al-Sols ermöglicht. Die Benetzung von Ethanol, Propanol und Wasser auf vorgereinigten Substraten wurde bereits in Abschnitt 4.2.1 beschrieben und wird daher hier nicht weiter berücksichtigt. In diesen ersten Messungen bestätigte sich allerdings schon die Beobachtung, dass die Reinigung von Alublechen und Alfa-Folien mit Alkoholen allein nicht für eine gute Benetzung ausreicht. Deshalb wurden an diesen sowie an Quarzgläsern verschiedene Vorbehandlungsmethoden getestet, wobei je eine Probe für die Kontaktwinkelmessung benutzt und eine zweite vor der Messung mittels Spin-Coating mit ZnO:Al beschichtet wurde.

Tabelle 4-2: Kontaktwinkel von ZnO:Al-Sol auf unterschiedlich vorbehandelten Substraten und auf gleichen Substraten nach Abscheidung einer ersten ZnO:Al-Schicht.

Vor-behandlung	Alublech	Alublech beschichtet	Alfa130 -Folie	Alfa130-Folie beschichtet	Quarzglas	Quarzglas beschichtet
gereinigt	21,8°	0°	31,0°	0°	30,5°	0°
sputtergeätzt	13,0°	0°	0°	0°	8,6°	0°
ausgeheizt	12,0°	0°	0°	0°	0°	0°
geätzt + geheizt	0°				0°	
geheizt + geätzt	0°				0°	

Bei den Alublechen konnte der Kontaktwinkel sowohl durch das Sputterätzen als auch durch Ausheizen (500 °C, 10 min) der Substrate nach der Reinigung in Alkoholen in etwa halbiert werden. Dagegen reichten diese Maßnahmen für eine optimale Benetzbarkeit bei der Alfa130-Folie bereits aus. Beide Methoden bewirkten prinzipiell eine zusätzliche Reinigung der Oberfläche, bei der Verunreinigungen verdampft oder thermisch zersetzt werden. Bei der Vorbehandlung von Quarzgläsern ermöglichte die Wärmebehandlung eine vollständige Benetzung der Oberfläche mit dem ZnO:Al-Sol. Ergänzend dazu wurde bei diesen und den Alublechen noch die Kombination beider Vorbehandlungen in unterschiedlicher Reihenfolge getestet, die in allen in Tabelle 4-2 gezeigten Fällen stets zu einer optimalen Benetzung führte.

All diese Unterschiede spielen aber für die Benetzbarkeit der ZnO:Al-Schicht nach der ersten Rotationsbeschichtung keine entscheidende Rolle mehr. Grundsätzlich war dabei ein schnelles Spreiten der Sol-Tropfen zu beobachten, sodass ein dünner, vollständig benetzender Film entstand. Diese geringe Filmdicke kann auch eine Ursache dafür sein, dass der Zuwachs der Schichtdicke nach der ersten Beschichtung, wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, in den folgenden Beschichtungen gleichbleibend geringer war.

Eine gute Benetzbarkeit auf der Substratoberfläche war die Voraussetzung für eine gleichmäßige Filmbildung, da weniger gut bedeckte Bereiche mit geringerer Schichtdicke in den nachfolgenden Beschichtungen nicht mehr vollständig ausgeglichen werden konnten. Folglich lohnte der Aufwand mittels Vorbehandlung die Benetzbarkeit der Substrate zu verbessern, wobei das Erreichen eines Kontaktwinkels von 0° nicht erforderlich ist. Deshalb wurde weiterhin das Sputterätzen oder die Wärmebehandlung bei Alublechen angewandt.

4.2.6 Zusammenfassende Diskussion des Beschichtungsverhaltens

Das Ziel der Entwicklung der Sol-Synthesen war es zunächst, langzeitstabile Sole mit geringer Partikelgröße herzustellen. Bei Verwendung von 2-Methoxyethanol in Kombination mit 1-Propanol zeigten die ZnO:Al-Sole eine gute Benetzung und Filmbildung. Diese geeignete Lösemittelkombination wurde deshalb, notwendigerweise unter Zusatz von Propionsäure, auch für die Herstellung von SLT-Solen angewandt. Im Vergleich der Beschichtungsverfahren erwies sich das Spin-Coating als zweckmäßig, um homogene Schichten auf steife Substrate abzuscheiden. Aber auch die Tauchbeschichtung von Aluminiumfolien konnte mit Hilfe eines Folienhalters optimiert werden.

Entscheidenden Einfluss auf das Beschichtungsverhalten hatte die Substratoberfläche, wobei weniger die Topografie sondern vielmehr die Benetzbarkeit ausschlaggebend war. Diese konnte durch die Vorbehandlung im Argonplasma oder später auch durch Wärmebehandlung deutlich verbessert werden und ermöglichte auch raue Oberflächen bedeckend zu beschichten. Die dünnen Filme und resultierenden Keramikschichten passten sich dabei der Substratoberfläche an, wie auch die REM-Aufnahmen in Abschnitt 4.2.3 zeigten. Im Gegensatz zu den anderen Aluminiumsubstraten war bei der Hydro-Folie keine Vorbehandlung für eine gute Filmbildung erforderlich. Dieser Aspekt vereinfacht nachfolgend auch die Übertragung des Beschichtungsprozesses auf industriellen Maßstab.

4.2.7 Großflächige Beschichtung von Aluminiumfolie (TU Braunschweig)

Den Projektpartnern des IPAT[4] stehen Beschichtungsapparaturen zur Verfügung, die in der Regel für den Auftrag von Elektrodenschichten auf Stromsammlerfolien eingesetzt werden. Die nach Standardroute synthetisierten ZnO:Al-Sole (siehe Kapitel 3.2) wiesen einen vielfach geringeren Feststoffgehalt und entsprechend eine deutlich niedrigere Viskosität verglichen mit den üblicherweise verwendeten Elektrodenschlickern auf. Daher wurden zunächst eine geeignete Rakel ausgewählt und anschließend Beschichtungs- und Trocknungsparameter systematisch an den hohen Lösemittelanteil der Sole angepasst. Die diskontinuierliche Beschichtung erfolgte mit einer kombinierten Beschichtungs- und Trocknungsanlage (Mathis

[4] IPAT: Institut für Partikeltechnik, Technische Universität Braunschweig

Labcoater LTE-S), bei der die Edelstahlrakel in der Regel mit einer Geschwindigkeit von 3 m/min über die eingespannte Aluminiumfolie gezogen wurde. Das zuvor nahe der Rakel auf die Folie aufgetragene ZnO:Al-Sol wurde bei einem eingestellten Rakelspalt von 100 µm gleichmäßig über die Folie verteilt, sodass sich, wie in Abbildung 4-17a links erkennbar, ein dünner Nassfilm ausbildete. Ein Solvolumen von 6 ml reichte dabei aufgrund der geringeren Nassfilmdicke (< 100 µm) für die Beschichtung einer Fläche von bis zu 280 x 300 mm^2 aus.

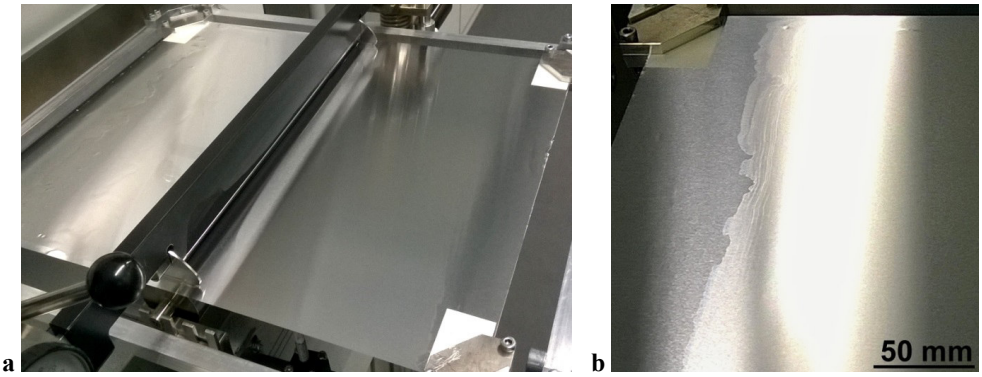


Abbildung 4-17: Diskontinuierliche Rakelbeschichtung von Hydro-Folie (a) und trockener Gel-Film an der Grenze zum unbeschichteten Randbereich der Folie (b). Helligkeitsunterschiede sind nur durch Lichtreflexionen bedingt.

Anschließend erfolgte die Umlufttrocknung der beschichteten Hydro-Folie bei 140 °C in 3 min, um die Handhabung der Folie nach dem Ausspannen zu erleichtern. Der Bildausschnitt in Abbildung 4-17b zeigt den gleichmäßig bedeckenden Trockenfilm und den Übergangsbereich (Bildmitte) zum unbeschichteten Rand der Folie an der Einspannvorrichtung. Die Flächengewichte des Trockenfilms wurden durch Vergleich der Masse von Stanzproben beschichteter und unbeschichteter Folie ermittelt und lagen im Durchschnitt bei etwa 0,2 mg/cm^2, was in etwa einer Filmdicke von 2 µm entspricht.

Diese ersten großflächigen Rakelbeschichtungen bestätigten noch einmal die gute Benetzung und Filmbildung des Sols sowie die einwandfreie Benetzbarkeit der Hydro-Folie und sind die Basis für die Wärmebehandlung und Weiterverarbeitung der beschichteten Folien.

4.3 Kalzinieren und Sintern

4.3.1 Wärmebehandlung von Dünnschichten

Im Anschluss an einen Beschichtungsdurchgang erfolgt beim Sol-Gel-Verfahren stets eine Wärmebehandlung des abgeschiedenen Films. Diese dient, wie in Abschnitt 2.4.3 am Beispiel von Zinkoxid erläutert wurde, zum einen dem Trocknen und Kalzinieren des Films und anschließend zum Kristallisieren der Schicht. Während in der Literatur vorgestellte Sol-Gel-

Prozesse für die Abscheidung von SLT Temperaturen zwischen 650 °C und 900 °C zum Ausheizen der Schicht an Luft nutzen [54, 55], gibt es für ZnO:Al zahlreiche Beispiele für Wärmebehandlungen deutlich unterhalb der Schmelztemperatur von Aluminium (siehe Kapitel 2.3). Längere Wärmebehandlungen bei Temperaturen unterhalb der Sintertemperatur des Materials führen oftmals zu poröseren Schichten [44, 64], die für die Anwendung als Schutzschicht ungeeignet wären. Deshalb ist es sinnvoll entweder vorgeheizte konventionelle Öfen oder Schnellheizöfen zu benutzen, um möglichst schnell die nötige Kristallisationstemperatur zu erreichen.

Prinzipiell ist es möglich, die Wärmebehandlung zum Kalzinieren und Kristallisieren von ZnO:Al getrennt oder in einem Schritt durchzuführen. Im einzigen bisher bekannten Beispiel der Abscheidung von Zinkoxid auf Aluminiumfolie wurde von Kaneva *et al.* allerdings statt dem Kalzinieren nur ein Trocknungsschritt bei Temperaturen von 80 °C angewandt und letztendlich eine Schicht mit faltiger Struktur erhalten [49]. Anhand der Literatur wurde deshalb für den ersten Schritt des Kalzinierens eine Temperatur von 300 °C [58, 59] und für den zweiten Schritt 500 °C gewählt. Diese Temperatur ist bei kurzer Wärmebehandlung für die Kristallisation ausreichend, begrenzt aber das Kristallwachstum [60, 64, 65]. Während bei den Voruntersuchungen beschichtete Siliziumwafer direkt bei 500 °C ausgeheizt wurden, erfolgte die Wärmebehandlung der Stromsammlerfolie (MEET-Folie auf Alublech) in zwei Schritten. Ziel war es die thermische Ausdehnung der Folie beim Kalzinieren zu begrenzen, jedoch führte schon die Temperatur von 300 °C zu einer welligen Folie, die anschließend schwierig erneut zu beschichten war (siehe Abschnitt 4.2.3). Nach der abschließenden Wärmebehandlung bei 500 °C wies die beschichtete Folie, wie in Abbildung 4-18a gezeigt, eine feinkörnige Grundschicht und darüber eine Lage locker aufliegender größerer Partikel auf. Diese Schichtstruktur war unter anderem ein Grund für ein verbreitetes Auftreten von Korrosionsstellen in der elektrochemischen Charakterisierung (Abschnitt 4.4.3). Da die eher ungeeignete Morphologie der Schicht zunächst eher auf die Probleme bei der Beschichtung zurückgeführt wurde, erfolgte ein weiterer Test dieser Wärmebehandlung unter Verwendung von steifer Alfa250-Folie in der Rotationsbeschichtung.

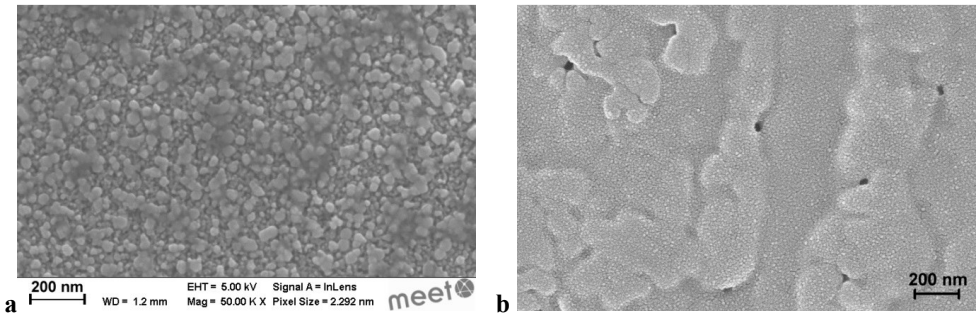


Abbildung 4-18: REM-Aufnahmen (SE-Bilder) der Schichtoberflächen von ZnO:Al auf MEET-Folie (a) und auf sputtergeätzter Alfa250-Folie (b), jeweils nach zweistufiger Wärmebehandlung.

Abbildung 4-18b zeigt die körnige Mikrostruktur der Schicht, bestehend aus dicht gepackten Partikel von nur rund 10 nm Durchmesser. Neben dieser wünschenswerten Morphologie traten allerdings auch einige größere Löcher an Unebenheiten der Schicht auf, die bei elektrochemischen Tests dem Elektrolyten mögliche Angriffspunkte an der Aluminiumfolie bieten würden. Aufgrund dieser Erfahrungen mit der zweistufigen Wärmebehandlung wurde im weiteren Verlauf der experimentellen Arbeiten davon abgesehen und in jedem Beschichtungsdurchgang eine Wärmebehandlung bei 500 °C über 10 min durchgeführt.

Eine analog hergestellte Probe zeigte nach der viermaligen Beschichtung mit ZnO:Al auf Alfa250-Folie keine derartigen Löcher in der Schicht, allerdings auch ungleich hellere und dunkle Bereiche, die vermutlich die Unebenheiten der Substratoberfläche abbilden. Die Schichtoberflächen in Abbildung 4-18b und Abbildung 4-19a weisen eine sehr ähnliche Morphologie mit dicht gepackten Partikeln auf. Im Fall der stets bei 500 °C ausgeheizten Probe zeigten sich aber zum Teil etwas größere Abstände zwischen den Partikeln. Deren erhöhter Durchmesser von bis zu 20 nm kann mit dem verstärkten Wachstum der Kristallite bei insgesamt längerer Wärmebehandlung erklärt werden.

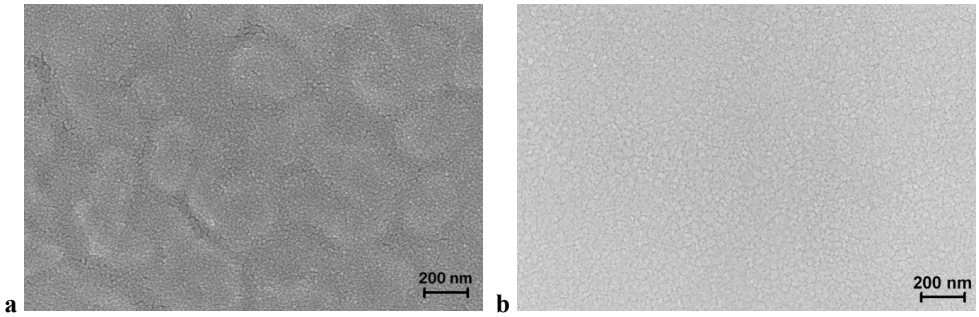


Abbildung 4-19: REM-Aufnahmen (SE-Bilder) der Schichtoberflächen von ZnO:Al (a) [73] und SLT (b) auf sputtergeätzter Alfa250-Folie nach einstufiger Wärmebehandlung.

Für die Wärmebehandlung von SLT-Dünnschichten auf Aluminiumfolie waren für Temperaturen unter 650 °C keine Literaturbeispiele bekannt. Deshalb wurde die Vorgehensweise von der Beschichtung mit ZnO:Al auf die Abscheidung von SLT übertragen. Als Beispiel ist in Abbildung 4-19b die REM-Aufnahme einer SLT-Schicht gezeigt, die analog zur ZnO:Al-Probe in Abbildung 4-19a hergestellt wurde. Die Mikrostruktur dieser Schicht wirkte relativ glatt und gleichmäßig dicht, wobei einzelne Partikel nicht zu erkennen sind. Vielmehr schien die Schicht aus lückenlos aneinander grenzenden Kristalliten zu bestehen, wäre somit undurchlässig für den Elektrolyten und gut als Schutzschicht geeignet.

Sowohl an den Dünnschichten als auch Pulvern beider Materialien wurden auch Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Trotz der Messung mit streifendem Einfall der Röntgenstrahlung traten stets auch Reflexe von Aluminium, dagegen die Reflexe der Dünnschicht nur mit geringer Intensität auf. Bei den ZnO:Al-Schichten konnten die Reflexlagen stets der hexagonalen Phase von Zinkoxid zugeordnet werden, die Intensitätsverhältnisse wichen aber zum Teil voneinander ab. Die oben genannte Probe von ZnO:Al auf sputtergeätzer Alfa250-Folie mit zweistufiger Wärmebehandlung wies im Vergleich zur Probe mit einstufiger Wärmebehandlung deutlich geringere Intensitäten auf. Dieser Unterschied war ein weiterer Hinweis auf eine bessere Kristallisation der Schichten bei höherer Temperatur. Abbildung 4-20 vergleicht das Diffraktogramm der stets bei 500 °C ausgeheizten Dünnschicht mit dem einer Pulverprobe, kalziniert bei 500 °C über 2 h. In beiden Fällen weichen die Reflexlagen aufgrund des geringen Dotierungsgrads von 2 at% nicht von denen des undotierten Referenzmaterials ab.

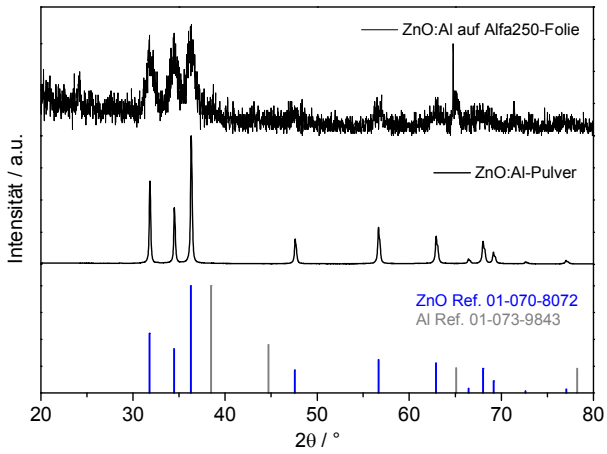


Abbildung 4-20: Röntgendiffraktogramme von ZnO:Al auf sputtergeätzer Alfa250-Folie und ZnO:Al-Pulver im Vergleich mit den Reflexlagen der Referenzsubstanzen [73].

Bei der Dünnschichtprobe (Schichtdicke 105 nm) traten neben den Reflexen von Zinkoxid auch die des Substrates auf, wobei ein Reflex von Aluminium deutlicher zu erkennen ist. Die

Intensität der drei Hauptreflexe von Zinkoxid im 2θ-Bereich zwischen 30° und 40° war bei der Dünnschicht annähernd gleich groß und daher vergleichbar mit den Intensitätsverhältnissen, die für ZnO:Al-Schichten aus der Literatur bekannt sind [65]. Gleichzeitig zeigte sich daran, dass die Kristallite der Schicht keine klare Vorzugsorientierung aufweisen, die dagegen bei der Abscheidung von ZnO:Al aus der Gasphase typisch ist [48, 74]. Bei der Pulverprobe entsprachen die Intensitätsverhältnisse dem gleichberechtigten Auftreten aller Kristallorientierungen und stimmten mit denen der Referenz überein.

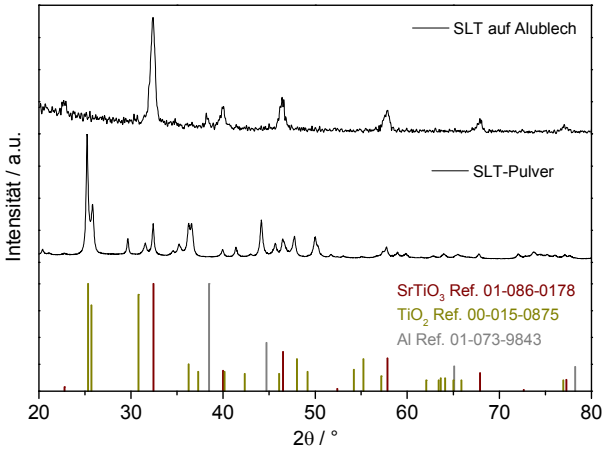


Abbildung 4-21: Röntgendiffraktogramme von SLT auf sputtergeätzem Alublech und SLT-Pulver (kalziniert bei 600 °C) im Vergleich mit den Reflexlagen der Referenzsubstanzen.

Auch im Diffraktogramm der SLT-Schicht auf einem Alublech in Abbildung 4-21 trat neben den Reflexen von Strontiumtitanat auch ein Reflex des Substrats auf, jedoch mit relativ geringer Intensität verglichen mit den Reflexen der 255 nm dicken Schicht. Die Intensitätsverhältnisse stimmten mit denen der Referenz überein und auch bei der Reflexlage war aufgrund des geringen Lanthananteils (1 at%) keine Abweichung festzustellen. Im Gegensatz zur Dünnschicht lag das SLT-Pulver nicht phasenrein vor und zeigte im Diffraktogramm Titandioxid (Brookit) als Hauptphase. Weitere Nebenphasen konnten nicht eindeutig zugeordnet werden, deuteten aber auf Strontiumverbindungen hin. Weitere Analysen zu diesem Pulver sind im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

4.3.2 Herstellung und Sinterverhalten der Pulver

Im Gegensatz zu Dünnschichten verdampfen die eingeschlossenen Lösemittel aus größeren Mengen an Gelen nicht sofort beim Aufheizen der Ofenkammer und auch die Prozesse im entstehenden Pulver laufen langsamer ab. Deshalb wurde zum Kalzinieren der Gele bzw. zum damit kombinierten Kristallisieren der Keramik eine längere Prozessdauer von 2 h angewandt. Bereits im vorherigen Abschnitt 4.3.1 wurde anhand der Röntgendiffraktogramme gezeigt,

dass Zinkoxid bei 500 °C phasenrein hergestellt werden konnte, aber selbst die höhere Temperatur bei der gewählten Prozessdauer bei SLT nicht für die Kristallisation der gewünschten Struktur ausreichte.

Die Möglichkeiten das Sinterverhalten von Dünnschichten zu untersuchen sind aufgrund des Schmelzpunktes der Substrate und möglicher chemischer Reaktionen mit dem Substrat begrenzt. Deshalb wurden die Analysen mit den erhaltenen Pulvern der Materialien zum einen mittels freiem Sintern und ergänzend mittels Dilatometrie durchgeführt. Nach dem Sintern gepresster Pellets über 5 h bei 1400 °C zeigte sich bei ZnO:Al eine deutliche Verdichtung, dagegen waren die Pellets von SLT weniger kompakt, poröser und körniger. Nach anschließendem Vermessen und Auswiegen wurden die Werte mit denen der gepressten Pellets verglichen und die jeweilig berechneten Veränderungen, die in Tabelle 4-3 aufgeführt sind, bestätigten die Beobachtung des stark unterschiedlichen Sinterverhaltens.

Tabelle 4-3: Berechnete Schrumpfung und Verdichtung der Pellets durch freies Sintern.

Material, Probe	Veränderung Masse / %	Veränderung Volumen / %	Veränderung Dichte / %
ZnO:Al Pellet1	-4,0	-45,7	76,9
ZnO:Al Pellet2	-4,1	-45,8	76,8
SLT Pellet1	-14,9	-23,7	11,6
SLT Pellet2	-14,2	-24,8	14,2

Beide ZnO:Al-Pellets hatten gleichermaßen eine geringe Masseabnahme, große Volumenabnahme und folglich eine enorme Zunahme der Dichte, insgesamt auf rund 90 % der theoretischen Dichte von Zinkoxid. Auffällig bei SLT war die deutlich größere Masseabnahme, die vermutlich durch das Ausbrennen von Verunreinigungen zu erklären ist. Dieser Aspekt sowie mehrere nebeneinander vorliegende Kristallphasen schienen die Volumenabnahme zu behindern, sodass letztlich nur eine geringe Dichtezunahme erreicht wurde. Die berechneten Werte der Dichte lagen folglich bei weniger als 46 % der theoretischen Dichte von undotiertem Strontiumtitanat. Die ergänzende Analyse weiterer Pellets mittels Dilatometrie zeigte noch einen weiteren Grund für die geringe Schrumpfung der SLT-Pellets auf. Während bei ZnO:Al bereits ab etwa 750 °C eine deutliche Abnahme der Pelletdicke einsetzte, waren bei SLT mindestens 1150 °C nötig, um den Sintervorgang einzuleiten. Dementsprechend begann der Sintervorgang für dieses Material beim vorgestellten freien Sintern auch später, sodass die Proben verglichen mit ZnO:Al insgesamt einen kürzeren Zeitraum bei Temperaturen oberhalb der Sintertemperatur gehalten wurden.

Im Anschluss an die Sinterstudien wurde noch eine chemische Analyse der Pulver und gesinterten Pellets mittels ICP-OES in Auftrag gegeben. In Tabelle 4-4 sind die Mittelwerte

der Massengehalte der einzelnen Elemente aus mehreren Messungen aufgeführt, bei denen die Standardabweichung in der Regel unter 5 % (bezogen auf den Messwert) lag.

Tabelle 4-4: Massengehalte (Angabe in gew%) der Elemente in Pulvern und ausgewählten Pellets im Vergleich mit berechneten Werten, basierend auf der Sol-Zusammensetzung (Dotierung je 1 at%).

Probe	Al	Zn	Probe	La	Ti	Sr
ZnO:Al-Pulver	0,64	78,0	SLT-Pulver	0,86	20,9	38,8
ZnO:Al-Pellet1	0,66	78,0	SLT-Pellet1	0,96	25,6	46,1
Theorie	*0,67*	*79,5*	*Theorie*	*0,75*	*26,0*	*47,1*

Die Zusammensetzungen der ZnO:Al-Proben wichen nur geringfügig voneinander ab und erreichten auch nahezu die theoretisch berechneten Werte. Pulver und gesintertes Pellet wiesen die korrekte Zusammensetzung auf, die damit auch in Einklang mit der XRD-Analyse stand. Auffällig waren dagegen die erheblichen Abweichungen der Messwerte des grauen SLT-Pulvers von der Theorie. Abgesehen von Lanthan waren die Gehalte der Elemente deutlich zu gering. Prinzipiell kann das auf Reste von organischen Bestandteilen des Gels in der Probe hindeuten. Nach einer Kalzinierung bei 600 °C erscheint die Verunreinigung mit Kohlenstoff jedoch wahrscheinlicher. Dementsprechend näherten sich die Werte des Titan- und Strontiumgehaltes durch Sintern des Pellets der Theorie an, mit dem auch ein Ausbrennen der Kohlenstoffreste einherging.

Zusammenfassend ließ sich anhand dieser Analysen feststellen, dass es nicht möglich ist ZnO:Al oder SLT unterhalb der Schmelztemperatur von Aluminium zu Sintern oder zumindest zu verdichten. Die phasenreine Herstellung von ZnO:Al-Dünnschichten oder Pulvern war grundsätzlich problemlos möglich. Die Synthese von SLT erwies sich hingegen als schwierig, wobei die Abscheidung einer phasenreinen Dünnschicht dennoch gelang.

4.4 Elektrische und Elektrochemische Charakterisierung der Dünnschichten

In Kombination mit Analysen zur Morphologie der Dünnschichten ermöglichen elektrochemische Messungen an beschichteten Aluminiumproben, die Schutzwirkung der Schicht gegen die anodische Auflösung zu beurteilen. In diesem Kapitel werden zunächst einmal Leitfähigkeits- und Hall-Messungen vorgestellt, weil daraus erhaltene Aussagen zu den elektrischen Eigenschaften der Schichten hilfreich sind, um Effekte in den elektrochemischen Messungen zu interpretieren. Ein Großteil beschichteter Proben wurde in Swagelok-Zellen am MEET Batterieforschungszentrum elektrochemisch untersucht, jedoch beeinflussten Randeffekte durch das Ausstanzen der Proben diese Messungen. Deshalb erfolgte die Entwicklung eines Pouchbag-Zelldesign am IEK-1, mit Hilfe dessen in den Messungen nur noch die Schichtfläche auf mechanisch stabilen Aluminiumblechen dem Elektrolyt ausgesetzt war. Mit diesem Zelldesign war es zudem auch möglich, Messungen an Dünnschichten auf elektrochemisch stabilem Glas durchzuführen. Ein Teil der nachfolgend vorgestellten Ergebnisse wurde auch bereits in einem wissenschaftlichen Journalartikel veröffentlicht [73].

4.4.1 Spezifische Leitfähigkeit

Bei den ersten Messungen des Widerstandes durch die Schicht wurden zunächst, abweichend von dem in Abschnitt 3.9.1 beschriebenen Vorgehen, Goldkontakte verwendet. Das Sputtern dieser Kontakte ließ sich schnell mit verschiedenen Proben umsetzen, führte jedoch zu unscharfen Rändern und teilweise ungleichmäßiger Bedeckung mit Gold. Infolge dessen traten stark schwankende Messwerte bei den Widerstandsmessungen auf. Deshalb wurden für die ersten Transfer-Längen-Messungen mit dem verfügbaren Target Kupferkontakte auf die ZnO:Al-Schicht aufgedampft, die schärfere Ränder und somit einen genaueren Abstand zueinander hatten (siehe Abbildung 4-22a). In den Messreihen bei verschiedenen Stromstärken waren allerdings je nach Stromrichtung deutlich unterschiedliche Werte des berechneten Widerstands zu beobachten. Entsprechend lag die Vermutung nahe, dass ansatzweise wie bei einer Halbleiterdiode der Stromfluss in eine Richtung aufgrund eines Schottky-Kontaktes blockiert wird. In der Literatur wird dieser Effekt auch für Zinkoxid beschrieben, wobei beispielsweise gegenüber Kupfer, Gold oder Platin eine Schottky-Barriere beobachtet wird. Dagegen bilden sich an der Grenzfläche zwischen Zinkoxid und Indium, Titan oder Aluminium ohmsche Kontakte aus [75]. Daher wurde für alle weiteren Messungen Aluminium als Metallkontakt ausgewählt. Analog wurde für Strontiumtitanat anhand der Literatur Chrom als geeignetes Metall für ohmsche Kontakte gewählt [76].

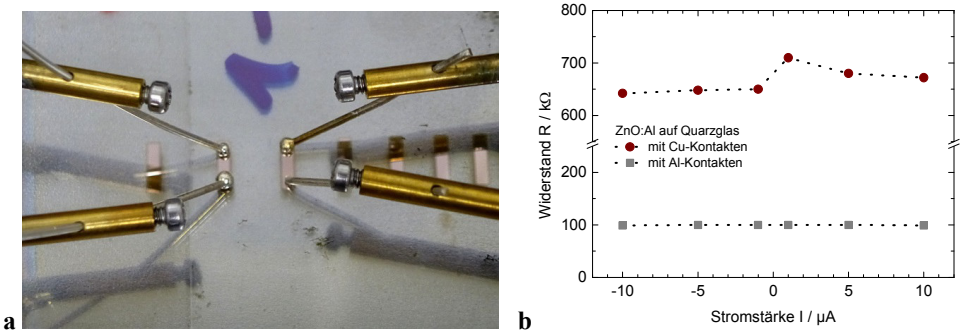


Abbildung 4-22: Kupferkontakte auf ZnO:Al-Schicht auf Quarzglas für TLM (a) und Abhängigkeit des gemessenen Widerstands auf derselben Probe mit unterschiedlichen Kontakten mit 1 mm Abstand (b)

Die Probengröße erlaubte es, auf derselben ZnO:Al-Schicht parallel noch eine Kontaktreihe aus Aluminium aufzudampfen. Der Vergleich der Widerstände in Abbildung 4-22b zeigt, dass bei Verwendung von Aluminiumkontaktflächen Werte erhalten wurden, die unabhängig vom Betrag und der Richtung des Stroms sind. Zudem war der Kontaktwiderstand Al-ZnO vielfach geringer als der Widerstand an der Cu-ZnO-Grenzfläche. Dieser qualitative Unterschied kann aus den gemessenen Werten abgeleitet werden, da der Schichtwiderstand von ZnO:Al auf derselben Probe hier gleichermaßen zum Gesamtwiderstand beiträgt. Bei diesen Messungen war neben dem direkten Stromfluss durch die Schicht zwischen den Kontakten auch noch ein Einfluss durch den Stromfluss seitlich der Kontaktreihe möglich. In den folgenden Messreihen wurde deshalb die Schicht entlang der Kontaktreihe unterbrochen, um diese Beeinflussung der Widerstandsmessung zu unterbinden.

Alle weiteren Messungen und Auswertungen erfolgten gemäß der in Abschnitt 3.9.1 beschriebenen Methode. Neben nasschemisch abgeschiedenen Schichten (ZnO, ZnO:Al und SLT) wurden zum Vergleich der Beschichtungsverfahren auch Messungen an ZnO:Al-Schichten aus dem PVD-Prozess durchgeführt.

Bei der Messung der Widerstände durch die Schicht (*top-down*) konnte entgegen der Erwartung keine Korrelation zur Fläche der Metallkontakte beobachtet werden. Ein Grund dafür war, dass bevorzugt innerhalb einer größeren Kontaktfläche Spannungsgradienten vom Aufsetzpunkt der Silberspitzen zum Rand auftreten können. Noch größeren Einfluss hatte aber der Druck, mit dem die Silberspitzen aufgesetzt wurden, der mit dieser Messanordnung nicht fein genug eingestellt werden konnte. Infolge dessen wird das aufgedampfte Metall auf oder in die ohnehin sehr dünnen Schichten gedrückt, sodass an manchen Stellen Kurzschlüsse verursacht wurden, bei sehr dünnen Schichten sogar an mehreren Metallkontakten. Eine reproduzierbare Messung der stets geringen Widerstandswerte war schwierig und trotz Wiederholung war eine zuverlässige Bestimmung der spezifischen Widerstände und Leitfähigkeiten mit dieser Messung nicht möglich. Entsprechend dienen die in Tabelle 4-5

angegebenen Werte nur als Orientierung, widersprechen aber auch den literaturbekannten Tendenzen [44].

Tabelle 4-5: Berechnete spezifische Widerstände und Leitfähigkeiten der Schichtmaterialien sowie Literaturwerte der Leitfähigkeit für vergleichbare Schichten auf Glassubstraten.

(Zwischen-) Schicht	(*top-down*): ρ / Ω*cm	**TLM: ρ / Ω*cm**	**TLM: σ / S/cm**	**Literatur: σ / S/cm**
SLT (6 at%)	*275*	(~6160000)	($1{,}62*10^{-7}$)	
ZnO	/	45,65	0,02	0,6 [46]
ZnO:Al (2 at%)	*24*	14,18	0,07	1,9 [46]
ZnO:Al (PVD)	*28*	0,0004	2356	3165 [77]
(ZnO:Al)-ZnO:Al	*80*	1,51	0,66	

In den Transfer-Längen-Messungen lag eine Korrelation zwischen Schichtwiderstand und Abstand der Kontaktflächen vor, aus der spezifischer Widerstand und Leitfähigkeit berechnet wurden. Diese Messmethode ist auch weniger störanfällig, da beispielsweise das Aufsetzen der Silberspitzen die Bestimmung des Widerstands in der Schichtebene kaum beeinflusste. Außerdem besteht nicht das Risiko von Kurzschlüssen, die dagegen z.B. bei der top-down-Messung einer ZnO-Schicht mehrfach auftraten. Dementsprechend wurden TLM-Ergebnisse für den Vergleich mit Literaturwerten in Tabelle 4-5 genutzt und deren Reihenfolge geordnet nach Leitfähigkeit entspricht auch der Erwartung nach Blick in die Literatur.

Die kristallin gewachsenen ZnO:Al-Schichten aus dem optimierten PVD-Prozess wiesen mit Abstand die höchste Leitfähigkeit auf, die auch in der Größenordnung literaturbekannter Werte lag. Nach dreimaliger nasschemischer Beschichtung einer solchen PVD-Schicht verringerte sich die Leitfähigkeit der kombinierten Schichten aber schon erheblich ($\sigma \approx 0{,}66$ S/cm). Dennoch lässt sich bei der Kombination noch ein positiver Effekt der Saatschicht feststellen, da die Leitfähigkeit insgesamt noch etwa zehnmal höher lag als für die ZnO:Al-Sol-Gel-Schicht allein ($\sigma \approx 0{,}07$ S/cm). Vergleichbare Schichten von nasschemisch abgeschiedenem ZnO:Al auf Glassubstraten sind laut Literaturwerten um ein vielfaches leitfähiger. Bei gleichem Dotierungsgrad lässt sich der große Unterschied tendenziell mit der Wärmebehandlung der Schicht begründen, wobei höhere Temperaturen (600 °C über 1 h) zur Verminderung von Gitterfehlern und Korngrenzen und damit geringen Widerständen führen [44, 46]. In Einklang mit dem genannten Literaturbeispiel leitete die Schicht von aluminiumdotiertem Zinkoxid etwa um einen Faktor 3 besser als die undotierte Schicht ($\sigma \approx 0{,}02$ S/cm). Durch Sauerstofffehlstellen und Zinkatomen auf Zwischengitterplätzen besitzt ZnO schon eine intrinsische Leitfähigkeit [46], die sich durch Dotierung dauerhaft erhöhen lässt. Laut Literatur sind mit einer Aluminiumdotierung auch noch deutlich höhere

Leitfähigkeiten möglich [44], jedoch setzt das eine gleichmäßige Verteilung der dotierenden Atome voraus, die bei der hergestellten ZnO:Al-Schicht nicht unbedingt gegeben war. Im Gegensatz zu Zinkoxid lag die Leitfähigkeit der SLT-Schicht auf einem deutlich geringeren Niveau. Die um einige Größenordnungen höheren Widerstände verursachten Messartefakte bei Aufnahme der U-I-Kennlinien. Dementsprechend waren die berechneten Absolutwerte fehlerbehaftet, allerdings bleibt im Ergebnis der enorme Unterschied zur Leitfähigkeit von ZnO:Al.

Maßnahmen zur Verbesserung der Leitfähigkeit spielen für die geplante Anwendung eine untergeordnete Rolle. Die Berechnung des Spannungsabfalls bei einer üblichen Schichtdicke von etwa 100 nm ergibt für ZnO:Al eine Potentialdifferenz von nur 0,1 mV zwischen Schichtober und -unterseite bei einer Stromdichte von 1 A/cm^2. Gegenüber einer Zellspannung von 5 V ist dieser Einfluss vernachlässigbar und somit ist eine mit ZnO:Al beschichtete Aluminiumfolie als Stromsammler in einer Dual-Ionen-Zelle anwendbar. Dagegen liegt selbst bei optimistischer Abschätzung der Spannungsabfall über die SLT-Schicht in der Größenordnung von > 100 mV. Letztlich leitete die SLT-Schicht sogar noch weniger (elektronisch) als die Elektrolytlösung von 1 M LiTFSI in EMS mit einer ionischen Leitfähigkeit von etwa 0,008 S/cm. In dieser Form kommt SLT als Schutzschicht auf dem Aluminiumstromsammler nicht in Frage, da selbst praktikable Maßnahmen wie eine Optimierung des Dotierungsgrades allein nicht ausreichen um die Leitfähigkeit ausreichend zu erhöhen. Deshalb wurde Strontiumlanthantitanat für Beschichtungen auf Hydro-Folie und den geplanten großflächigen Einsatz nicht weiter in Betracht gezogen.

4.4.2 Ladungsträgerdichte

Ergänzend zu den Werten der spezifischen Leitfähigkeit wurden auch die Glasproben mit Beschichtungen von ZnO, ZnO:Al und SLT für Hall-Messungen ausgewählt. Allerdings traten schon bei der Kontaktierung der ZnO:Al-Schicht auf Quarzglas Schwierigkeiten durch den hohen Schichtwiderstand auf. Eine Hall-Messung der noch weniger leitfähigen ZnO- und SLT-Proben war deshalb nicht möglich. Für die ZnO:Al-Schicht (Schichtdicke 70 nm) konnten aufgrund von Schwankungen durch den hohen Widerstand keine exakten Werte bestimmt werden. Die Werte der Ladungsträgerdichte lagen im Bereich von 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} und waren damit etwa 10x niedriger als die Literaturdaten für vergleichbare Sol-Gel-Schichten. Ein etwa gleich großer Unterschied wurde für die Ladungsträgerbeweglichkeit festgestellt, die mit Werten < 1 cm^2/Vs deutlich unterhalb der Literaturwerte lagen (> 10 cm^2/Vs) [44]. Mögliche Gründe für die geringeren Werte waren, wie bereits für die spezifische Leitfähigkeit diskutiert, einerseits eine weniger gleichmäßige Verteilung der dotierenden Atome und zum anderen die größere Fläche der Korngrenzen im Verhältnis zum Volumen der Körner bei wenig verdichteten Schichten. Im Vergleich mit kolumnaren

ZnO:Al-Schichten aus PVD-Prozessen [77] lagen in den Sol-Gel-Schichten aufgrund der granularen Mikrostruktur (siehe Abschnitt 4.3.1) deutlich kleinere Kristallite vor. Bei gleicher Schichtdicke überwinden die Ladungsträger entsprechend viel mehr Korngrenzen, sodass die Widerstände an den Korngrenzen die Mobilität der Ladungsträger insgesamt einschränken.

4.4.3 Stanzproben von beschichteten Aluminiumfolien

Der Bau von Swagelok-Testzellen erforderte Stanzlinge als Probenmaterial zu verwenden. Aus beschichteten dünnen Aluminiumfolien (MEET-Folie, Hydro-Folie) konnten die Projektpartner des MEET Batterieforschungszentrums mit der eigens dafür konstruierten Handstanze problemlos Proben ausstanzen. Auch die dickeren Alfa-Folien waren für diese Präparation noch geeignet, wobei die angewendete größere Kraft teilweise zur Verformung der Probe führte. Aus jeder Folie wurden je vier Proben ausgestanzt, um CV und CA mit je zwei Proben als vergleichende Messungen durchführen zu können.

Stromsammlerfolie mit Stützsubstrat

Für erste elektrochemische Untersuchungen wurden MEET-Folien mit ZnO:Al beschichtet indem die Folie um ein Alublech als Stützsubstrat geschlagen wurde, näher beschrieben in Abschnitt 4.2.3.

Der erste Zyklus einer CV-Messung begann bei der offenen Klemmspannung der Testzelle, sodass auch die Datenaufzeichnung unterhalb des eigentlich verwendeten Potentialbereichs startete. Das ausgewählte CV in Abbildung 4-23a zeigt den weiteren Verlauf des ersten Zyklus, der zu einer vergleichsweise hohen Stromdichte führte und Schwankungen aufwies, die in den folgenden Zyklen nicht mehr beobachtet wurden. Ursachen dafür können eine noch nicht gleichmäßige Benetzung der Probenoberfläche mit dem Elektrolyten oder Reaktionen mit Verunreinigungen sein. Diese Effekte wurden nicht detaillierter untersucht, da diese der Beobachtung nach stets zu Beginn auftreten und die weitere Messung nicht wesentlich beeinflussen. Der erste Zyklus ist deshalb für die elektrochemische Charakterisierung der Schutzschichten nicht repräsentativ und wird in nachfolgenden CV nicht mehr abgebildet.

In den weiteren Zyklen dieser Probe nahm die Stromdichte im Potentialbereich von 4 – 5 V *vs*. Li/Li^+ immer weiter ab und der Verlauf der Stromkurven näherte sich zunehmend an. Aufgrund der damit verbunden Überlagerung wurden nur die klar voneinander unterscheidbaren Zyklen in Abbildung 4-23a dargestellt.

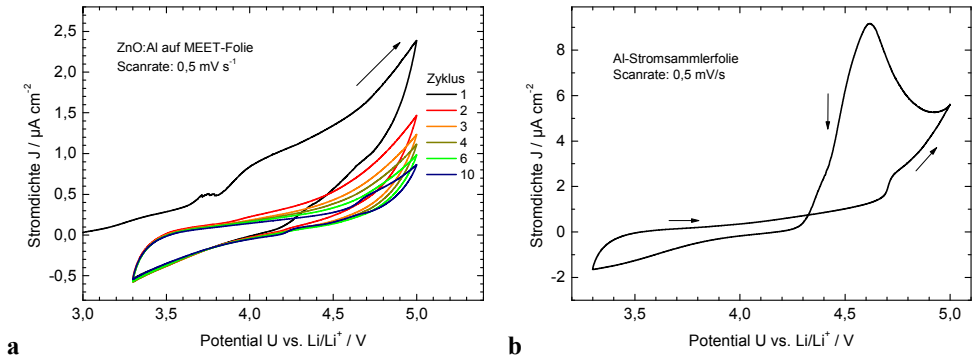


Abbildung 4-23: CV von ZnO:Al-Schicht auf Aluminiumfolie (a) und typischer Verlauf eines Zyklus mit unbeschichteter Aluminiumfolie als positiver Elektrode (b). Die Pfeile zeigen die Messrichtung an.

In der Entwicklung vom zweiten zum zehnten Zyklus zeigte sich zudem eine schmaler werdende Hysterese im anodischen Stromfluss, während sich der kathodische Stromfluss nur minimal veränderte. In Folge dessen war für weitere Zyklen auch eine Annäherung des Betrags der Stromdichte am oberen Umkehrpotential (5 V *vs*. Li/Li^+) an den des unteren Umkehrpotentials (3,3 V *vs*. Li/Li^+) zu erwarten, sodass sich der Verlauf der Stromkurve auf einem niedrigen Niveau stabilisiert. Auch wenn in Cyclovoltammogrammen wie diesem der Verlauf der Zyklen nicht vollständig symmetrisch ist, indiziert die Annäherung die Reversibilität der stattfindenden elektrochemischen Prozesse.

Der Vergleich des CVs der Probe mit dem eines unbeschichteten Aluminiumstromsammlers zeigt wesentliche Unterschiede im Verlauf der Stromkurve. Der in Abbildung 4-23b dargestellte Zyklus weist zunächst einen langsamen, ab 4,7 V *vs*. Li/Li^+ aber starken Anstieg der Stromdichte auf, der sich nach Erreichen des oberen Umkehrpotentials noch bis zum Maximum bei 4,6 V *vs*. Li/Li^+ fortsetzt. In Folge dessen kreuzt die Stromkurve auch den Verlauf des ersten Halbzyklus bevor die Stromdichte langsam auf den Wert am unteren Umkehrpotential abfällt. Insgesamt ist der Verlauf dieses Zyklus charakteristisch für die anodische Auflösung von Aluminium unter Beteiligung von TFSI-Anionen [13, 32], die in Kapitel 2.2 genauer beschrieben wurde.

In den CV-Messungen der beschichteten MEET-Folien traten dagegen im Verlauf der Stromkurve weder Maxima abseits der Umkehrpotentiale noch kreuzende Kurven innerhalb eines Zyklus auf. Daraus kann abgeleitet werden, dass während der Messung keine sprunghafte Änderung des Ladungszustandes stattfand, die eine einsetzende Oxidation des Aluminiums oder der Schicht verursachen würde. Insgesamt lag die Stromdichte stets auf deutlich niedrigerem Niveau verglichen mit dem Zyklus aus der elektrochemischen Charakterisierung der Stromsammlerfolie in Abbildung 4-23b. Während sich die Differenz der Werte des kathodischen Stromflusses auch durch die unterschiedliche Leitfähigkeit von

Probe und blankem Aluminium erklären lässt, lagen die deutlich höheren Werte der Stromdichte ab 4,4 V *vs*. Li/Li^+ in der Oxidation des Aluminiums begründet. Die mit jedem Zyklus abnehmende Stromdichte im CV der beschichteten Aluminiumfolie war damit auch ein Indiz für die oxidative Stabilität der ZnO:Al-Schicht gegenüber dem Elektrolyten.

Parallel zu den CV-Messungen wurden mit weiteren Stanzproben der beschichteten MEET-Folien auch CA-Messungen über 24 h bei einem Potential von 5 V *vs*. Li/Li^+ durchgeführt. Die Aufzeichnung der gesammelten Ladung in Abbildung 4-24 zeigt einen recht ähnlichen Verlauf der Kurven mit Endwerten von rund 7,2 C und 6,3 C. Die Abweichung in der Messung kann zum einen durch den nie exakt gleichen Ablauf beim Bau der Testzellen und zum anderen durch eine unterschiedliche Probenoberfläche erklärt werden. Bedingt durch die Aufwölbung der Folie während der Beschichtungsdurchgänge lag keine gleichmäßige Beschichtung vor und die Schicht wurde durch die Glättung der Aluminiumfolie beim Stanzen auch stärker als üblich mechanisch beansprucht.

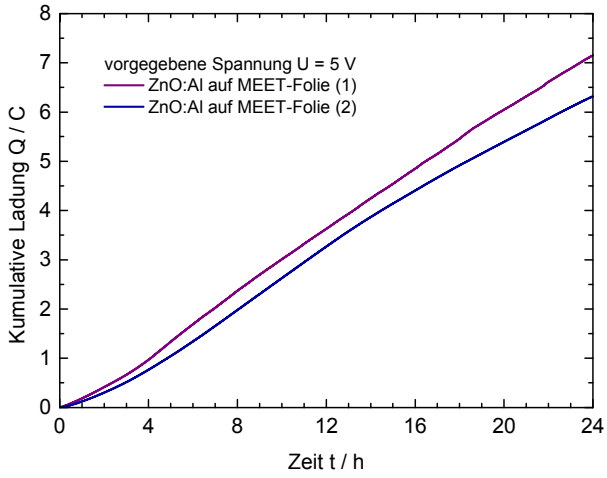


Abbildung 4-24: CA von zwei Stanzproben derselben Aluminiumfolie mit ZnO:Al-Beschichtung.

Beide Kurven im Chronoamperogramm steigen im zeitlichen Verlauf relativ konstant an, das heißt gemäß der Berechnung der Ladungssumme aus dem Produkt des gemessenen Stroms und der Zeit (1 C = 1 A*s) veränderte sich der Stromfluss während der Messung kaum. Das bedeutet wiederum, dass an der Probe als positiver Elektrode der Testzelle ständig Ladungsträgertransfers stattfanden. Diese Ladungsübertragungen werden dabei hauptsächlich durch die Oxidation des Aluminiums bzw. des Probenmaterials verursacht. Eine oxidative Zersetzung des Elektrolyten spielt dagegen laut Literaturstudien bei ähnlichen Messbedingungen (U = 5 V *vs*. Li/Li^+) fast keine Rolle [15]. In der Konsequenz führte die dauerhaft angelegte, hohe Spannung doch zu einer erheblichen anodischen Auflösung der Aluminiumfolie. Diese Feststellung widerspricht auf den ersten Blick klar der oben

beschriebenen Schlussfolgerung der CV-Messung am selben Probenmaterial. Allerdings ist bei einem Vergleich zu beachten, dass beim CV zum einen nicht dauerhaft und andererseits in Summe nur über eine Zeit von rund 3,3 h bei höheren Potentiale ($U > 4{,}7$ V *vs*. Li/Li^+) gemessen wurde. Entsprechend lag die Vermutung nahe, dass während der CV-Messung noch keine anodische Auflösung stattfand oder diese gerade erst in sehr geringem Ausmaß begann. Im CA stieg die Ladungssumme auch schon in der ersten Stunde der Messung mit hoher Rate an, verursacht durch die Ausweitung der anodischen Auflösung an Korrosionsstellen, die sich möglichweise schon vor Messbeginn während des Hochfahrens des Potentials bildeten. Nichtsdestotrotz erschien es angesichts der Interpretation von CV und CA unwahrscheinlich, dass eine großflächige Auflösung der ZnO:Al-Schicht stattfand.

Für die weitere Aufklärung der Ursachen sowie für die Lokalisierung von korrodierten Stellen war die *post-mortem* REM-Analyse der Probenoberfläche im Anschluss an die CA-Messungen im MEET Batterieforschungszentrum wichtig. Die Betrachtung der Probe zeigte recht gleichmäßig verteilt kleine dunkle Stellen mit einem Abstand von etwa 100 µm zueinander, von denen eine Stelle für die Übersichtsaufnahme in Abbildung 4-25 ausgewählt wurde. In anderen Bereichen waren allerdings auch Flächen zu beobachten, an denen die Schutzschicht abgebrochen bzw. abgeblättert war und somit der korrosive Angriff der Elektrolytanionen erleichtert wurde. Während diese Defekte wahrscheinlich initial durch die mechanische Belastung der Probe verursacht wurden, konnte zum Auftreten der kleinen dunklen Stellen kein Zusammenhang erkannt werden. Diese waren meistens von einem auffälligen dunklen Ring mit etwa 10 µm Durchmesser umgeben, während die Probenoberfläche in der Umgebung keine Veränderung zeigte. Neben der typischen Walzstruktur wies die Aluminiumfolie auch Unebenheiten und Vertiefungen auf, an denen meistens jedoch keine Beschädigung auftrat.

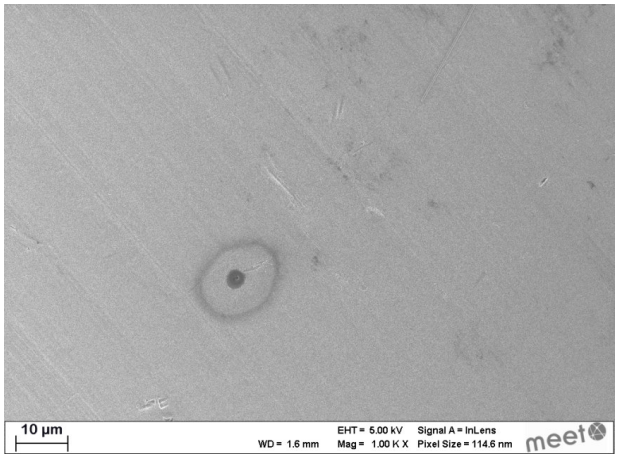


Abbildung 4-25: REM-Aufnahme der Probenoberfläche (ZnO:Al auf MEET-Folie) nach CA-Messung.

Die genauere Betrachtung der Korrosionsstelle zeigte, dass in deren Mitte ein zylindrisches Loch von etwa 0,5 µm Durchmesser entstanden war, dessen ebenmäßige Umgebung auf freiliegende Aluminiumoberfläche hindeutet. Das Sekundärelektronenbild in Abbildung 4-26 lässt angrenzend zu dieser kreisrunden Fläche bereits die körnige Mikrostruktur der ZnO:Al-Schicht (Details siehe Abschnitt 4.3.1) erkennen, die am Übergang zur Schichtoberfläche schmale Risse aufwies. Daher liegt es nahe zu vermuten, dass die Schicht (d ≈ 100 nm) bei der Entstehung der Korrosionsstelle zur Vertiefung hin abgebrochen war.

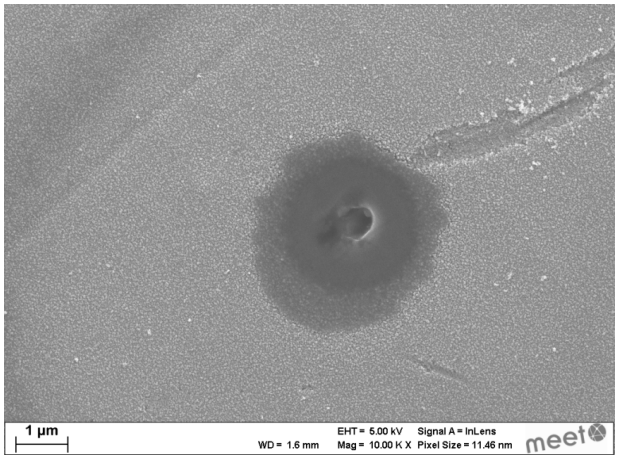


Abbildung 4-26: Detailaufnahme (SE-Bild) der von anodischer Auflösung betroffenen Stelle.

Da sowohl die Mikrostruktur der Schicht als auch die Topographie der Probe im Bereich des Rings keine Auffälligkeiten aufwiesen, blieb zunächst fraglich wodurch die im SE-Bild dunklere Färbung des Rings und der Umgebung der korrodierten Fläche verursacht wird. Bei Verwendung eines Inlense-Detektors trägt der Materialkontrast nur geringfügig bzw. bei Elementen relativ ähnlicher Ordnungszahl, wie Aluminium und Zink, nicht zum Kontrast des SE-Bildes bei. Daher ist eher anzunehmen, dass die dunkleren Bereiche durch die Aufladung schlecht leitender Materialien verursacht wurden, die eine geringe SE-Ausbeute zur Folge haben. Dementsprechend handelte es sich bei diesen Bereichen vermutlich um Ablagerungen von Reaktionsprodukten mit hohem Anteil organischer oder salzartiger Verbindungen. Eine mögliche Ursache für den Beginn der anodischen Auflösung an der gezeigten Stelle, waren Unebenheiten wie die noch erkennbare Vertiefung (Abbildung 4-26 oben rechts) in der Aluminiumfolie. Auch wenn es mit dem Sol-Gel-Verfahren prinzipiell gut möglich ist, solche Stellen zu überschichten, sind diese trotzdem anfälliger für Rissbildung oder andere Defekte und infolge erhöhter Stromdichten tendenziell bevorzugte Angriffspunkte für TFSI-Anionen.

Zusammenfassend bleibt für die elektrochemische Charakterisierung dieser beschichteten MEET-Folien festzustellen, dass keine anodische Auflösung der ZnO:Al-Schicht beobachtet wurde. Dementsprechend trat die Oxidation der Aluminiumfolie auch nicht flächig sondern

bevorzugt an vielen kleinen Stellen auf, an denen die Schutzschicht den korrosiven Angriff der TFSI-Anionen nicht verhindern konnte. Lag die Aluminiumoberfläche an diesen Stellen erst einmal offen, setzte sich der Beobachtung nach die anodische Auflösung bevorzugt durch Ausbildung tieferer Löcher fort. Das große Ausmaß dessen zeigte sich an den hohen Werten der kumulativen Ladung in den CA-Messungen. Bedingt durch die Beschichtungsmethode und die Probenpräparation war die Schicht allgemein erhöhter Belastung ausgesetzt, die bespielsweise durch Verwendung weniger flexibler (steifer) Substrate und daran angepasster Dünnschichtprozesse vermieden werden kann.

Einseitig beschichtete Aluminiumfolien von Alfa Aesar

Die Erfahrung mit der Beschichtung der Stromsammlerfolie zeigte, dass mit Hilfe eines Alublechs als Stützsubstrat keine glatte, beschichtete Folie erhalten werden konnte. Die Verwendung von deutlich dickeren Aluminiumfolien als steife Substrate ermöglichte dagegen die einseitige (Spin-Coating) bzw. beidseitige Beschichtung (Dip-Coating) mit ZnO:Al und SLT, die in Kapitel 4.2 näher beschrieben ist. Die Variation der Schicht, des Substrats und der Vorbehandlungsmethode erlaubte aus den elektrochemischen Charakterisierungen der Proben Schlussfolgerungen zu den Einflüssen der genannten Parameter zu ziehen.

Bei der einseitigen Beschichtung mit ZnO:Al wurden nur die Alfa-Folien mit einer Dicke von 130 µm durch Ätzen im Argonplasma vorbehandelt. Die auch dadurch verbesserte Beschichtung zeigte in den elektrochemischen Untersuchungen ein vielversprechendes Verhalten im Vergleich zur Schicht auf der 250 µm dicken Alfa-Folie. Deren CV wies zwar eine abnehmende Stromdichte, allerdings auch überkreuzende Stromkurven auf. Der Verlauf der Zyklen von ZnO:Al auf Alfa130-Folie war auch nicht ganz gleichmäßig und zeigte lokale Maxima bzw. Minima (Zyklen 7 und 10 in Abbildung 4-27a), die auf eine elektrochemische Aktivität hinweisen. Wie beim CV der beschichteten Stromsammlerfolie (siehe Abbildung 4-23a) deutete sich aber auch hier entsprechend der sinkenden Stromdichten noch keine Oxidation der Probe an.

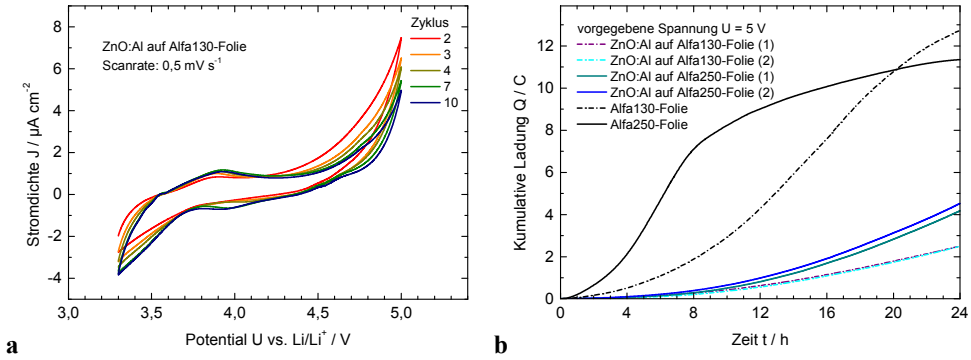


Abbildung 4-27: CV einer Stanzprobe von ZnO:Al auf sputtergeätzter Alfa130-Folie (a) und Vergleich aller CA-Messungen von ZnO:Al-Proben mit unbeschichteten, sputtergeätzten Alfa-Folien (b).

Die Chronoamperometrie bestätigte den ersten Eindruck der CV-Messungen bezüglich der Unterschiede bedingt durch die verschieden vorbehandelten Substrate. Die in Abbildung 4-27b dargestellten Ladungskurven von ZnO:Al auf derselben Alfa130-Folie zeigen einen nahezu identischen Verlauf bis zum gleichen Endwert der Ladungssumme von 2,5 C nach 24 h, während sich die Werte der Alfa250-Proben am Ende der Messung erkennbar unterscheiden. Deren kumulative Ladung wies dabei mit 4,5 C und 4,2 C mehr als anderthalbmal so hohe Werte auf und war damit ebenso wie die CV-Messungen ein Indiz für die schlechtere Schichtqualität auf der Alfa250-Folie. Gegenüber den unbeschichteten Substraten wurde mit allen ZnO:Al-Proben eine deutliche geringere Ladungssumme als Zeichen einer verminderten anodischen Auflösung erhalten.

Verglichen mit den ersten Proben beschichteter Stromsammlerfolie steigen die in Abbildung 4-27b gezeigten Ladungskurven deutlich langsamer, allerdings auch überproportional an, sodass am Ende der Messzeit trotzdem noch fast eine Halbierung der kumulativen Ladung erreicht wurde. Im Anschluss an die CA-Messungen erfolgten wieder REM-Aufnahmen, um neben dem Ausmaß auch die Verteilung der korrodierten Aluminiumoberfläche zu analysieren. Statt kraterartigen Löchern wie in der Stromsammlerfolie war nun eher vereinzelt ein Abbrechen bzw. Abplatzen der Schicht an beschädigten Stellen zu beobachten.

In der Mitte und am Rand der Proben der Alfa130-Folie waren neben der glatten Schichtoberfläche Stellen zu erkennen, an denen die Schicht nur geringfügig aufgerissen war und andere, an denen bereits größere Stücke abgebrochen waren. Die Beobachtung dieser unterschiedlichen Stadien in Abbildung 4-28a erlaubte allerdings noch nicht zu sagen, ob die Schicht vor oder in Folge der Entstehung von Korrosionsstellen aufriss. Die Umgebung dieser Stellen erschien gleichmäßig und unbeschädigt, sodass hier kein direkter Zusammenhang zu mechanisch bedingten Defekten zu erkennen war. In EDX-Analysen an den korrodierten

Flächen war die Signalintensität für Aluminium höher als in der Umgebung, während von Zink und Sauerstoff an diesen Stellen nahezu kein Signal mehr erhalten wurde.

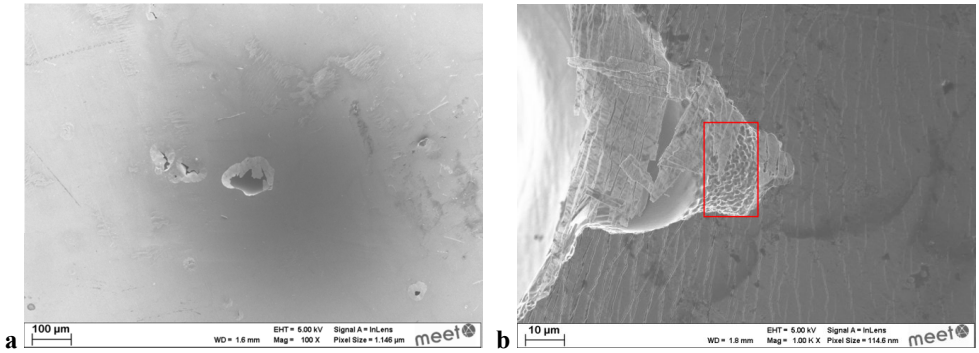


Abbildung 4-28: REM-Aufnahmen (SE-Bilder) der Probenoberfläche mit ZnO:Al-Beschichtung nach CA-Messung, in der Mitte der Alfa130-Folie (a) und am Rand der Alfa250-Folie (b).

Für die Alfa250-Folie stellte sich eine andere Situation dar. In der Mitte der Probe waren nur wenige Beschädigungen der Schicht und korrodierte Aluminiumoberflächen zu finden, während die anodische Auflösung am Rand der Stanzproben stärker ausgeprägt war. Offensichtlich wirkten sich mechanische Beanspruchungen durch die Handhabung kaum auf diese steife Folie aus, jedoch verursachte die Belastung beim Ausstanzen in einem Randbereich von etwa 100 µm Risse in der Schicht. Solche Beschädigungen erleichterten der Beobachtung nach den korrosiven Angriff der TFSI-Anionen. Abbildung 4-28b lässt erkennen, wie die Korrosionsstelle bereits am Rand der Probe ausgebreitet war und sich die Auflösung zur Probenmitte hin fortsetzte. In dem markierten Bereich schien die ZnO:Al-Schicht vom Rand der Korrosionsstelle abzubrechen, bedeckte dagegen den Bereich in der Bildmitte noch. An dieser Stelle waren Anzahl oder Breite der Risse aber nicht mehr von Bedeutung, da sich die anodische Auflösung von der Seite her unter der rund 120 nm dünnen Keramikschicht fortsetzte.

Die Abscheidung von SLT mittels Spin-Coating erfolgte auf sputtergeätzten Alfa-Folien und führte zu gleichmäßigen Schichten mit höherer Schichtdicke ($d \approx 240$ nm) verglichen mit der ZnO:Al-Beschichtung. Wie bereits angedeutet war der Einfluss der Substratvorbehandlung auf die Schichtqualität größer als der der Foliendicke und entsprechend der gleichen Vorbehandlung zeigten die Stanzproben beider beschichteter Folien ein ähnliches Verhalten im CV. Für einen Vergleich der Beschichtungen wurde in Abbildung 4-29a die Probe auf Alfa130-Folie ausgewählt. Analog zum CV der ZnO:Al-Probe nahm die Stromdichte am oberen Umkehrpotential zunächst ab, stieg aber ab dem sechsten Zyklus wieder an. Gleichzeitig trat auch in den folgenden Zyklen ein lokales Minimum auf, wodurch sich eine beginnende Redoxaktivität der Probe andeutete.

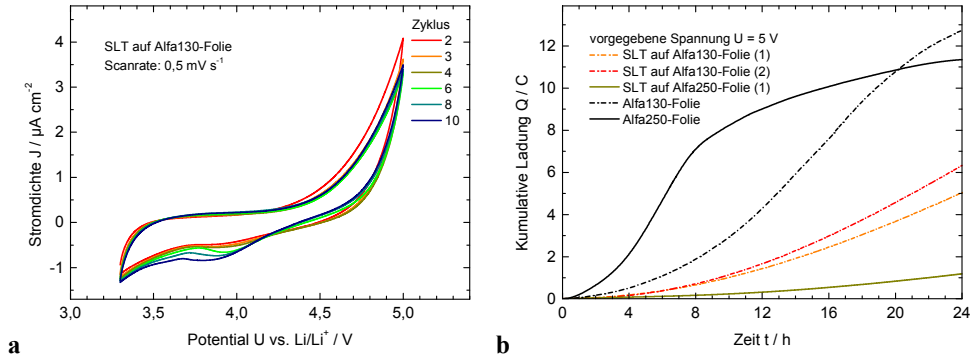


Abbildung 4-29: CV einer Stanzprobe von SLT auf sputtergeätzter Alfa130-Folie (a) und Vergleich aller CA-Messungen von SLT-Proben mit unbeschichteten, sputtergeätzten Alfa-Folien (b).

Im Vergleich mit den ZnO:Al-Schichten (siehe Abbildung 4-27b) ergab sich in den CA-Messungen für SLT nun ein anderes Bild. Bei den Schichten auf Alfa130-Folie stieg die kumulative Ladung deutlich schneller und leicht überproportional bis auf Endwerte von 5,0 C und 6,3 C an, die damit etwa anderthalb mal höher lagen und viel stärker divergierten als die der ZnO:Al-Proben. Im Zusammenhang mit dem CV kann aus dem Verlauf eine schneller beginnende anodische Auflösung für diese Probe erkannt werden. Eine Testzelle für die Messung der Stanzproben von SLT auf Alfa250-Folie war defekt und eine Wiederholung nicht möglich, sodass nur das andere Messergebnis verwendet werden konnte. Diese Probe zeigte allerdings mit 1,2 C eine deutlich geringere kumulative Ladung als alle anderen Proben dieser Reihe und gegenüber der CA-Messung des Substrates einen fast 10x geringeren Wert (Alfa250-Folie nach 24 h: 11,4 C).

Eine Erklärung für das geringe Ausmaß der anodischen Auflösung bei dieser Probe ergab sich aus der anschließenden REM-Analyse der Oberfläche. Nur am Rand der Stanzprobe waren wenige Beschädigungen zu finden, die zu korrodierten Stellen führten, wie in Abbildung 4-30b gezeigt. Dagegen trat die anodische Auflösung bei den Stanzproben von SLT auf Alfa130-Folie ähnlich wie bei den ZnO:Al-Proben hauptsächlich in einer Zone am Rand, aber vereinzelt auch an Bruchstellen in der Probenmitte auf. Abbildung 4-30a zeigt einen Ausschnitt der entlang des Randes ausgedehnten Zone (links im Bild), die sich in Richtung der Probenmitte (nach rechts im Bild) auszudehnen schien. In der Bildmitte ist der auch schon zuvor beobachtete Bereich einer Korrosionsstelle zu erkennen, der an der Grenze zur Schicht lag und eine buckelige Mikrostruktur der angegriffenen Aluminiumoberfläche aufwies. Bedingt durch die Fokussierung auf die Schicht erschienen andere Bereiche der Korrosionsstellen in den REM-Aufnahmen glatt bzw. deutlich feiner strukturiert.

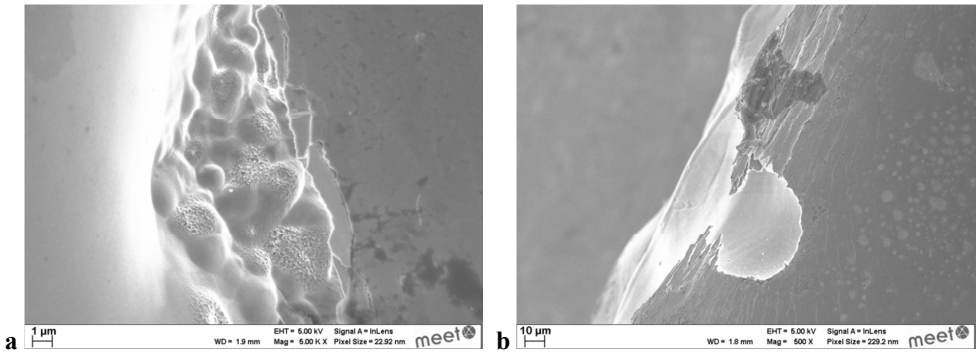


Abbildung 4-30: REM-Aufnahmen (SE-Bilder) der Probenoberfläche mit SLT-Beschichtung nach CA-Messung am Rand der Alfa130-Folie (a) und Alfa250-Folie (b).

Insgesamt war es schwierig aus den vorgestellten, unterschiedlichen Messergebnissen dieser Testreihe Trends zu erkennen. Prinzipiell eigneten sich sowohl ZnO:Al als auch SLT als Material der Schutzschicht, da in den *post-mortem* REM-Aufnahmen keine Auflösung der Schichten zu beobachten war. Jedoch muss bei der elektrochemischen Charakterisierung von SLT beachtet werden, dass sich durch den hohen spezifischen Widerstand ein Potentialabfall über die Schicht ergibt und letztlich geringere Spannungen an der Schichtoberfläche anliegen. Das Sputterätzen als Substratvorbehandlung gewährleistete die gleichmäßige Beschichtung der Alfa-Folien. Die steifere Alfa250-Folie ermöglichte nach der Stanzprobenpräparation abgesehen vom Rand noch intakte Schichten zu erhalten und die anodische Auflösung entsprechend stärker zu reduzieren.

Beidseitig beschichtete Alfa-Folien

Die bisherigen *post-mortem* REM-Aufnahmen von Stanzproben nach elektrochemischer Untersuchung in Swagelok-Zellen zeigten, dass der Elektrolyt auch Ränder und Rückseite der Proben erreichen kann. Da dieses Problem bei dem Aufbau der Testzellen nicht verhindert werden konnte, wurde ergänzend auch getestet ob sich eine doppelseitige Beschichtung von Alfa130-Folien (nach Vorbehandlung im Argonplasma) vorteilhaft auswirkt. Diese Substrate wurden aufgrund der besseren Beschichtungseigenschaften den dickeren Alfa-Folien vorgezogen. Abweichend zur vorherigen Untersuchung der einseitig beschichteten Folien erfolgte im CV bei 10x Scanrate die Messung von 100 Zyklen, sodass die Messzeit insgesamt gleich blieb. Außerdem wurde die Dauer der Chronoamperometrie erhöht, um die weitere Entwicklung der Proben besser beobachten zu können.

In der Cyclovoltammetrie zeigten die Proben beider Materialien überwiegend das bekannte Verhalten mit einem nahezu symmetrischen Zyklenverlauf mit schmaler Hysterese und abnehmenden Stromdichten. Eine Ausnahme stellte die CV-Messung einer ZnO:Al-Probe dar, bei der anfangs Zyklen mit überkreuzender Stromkurve beobachtet wurden. Dieses

Verhalten stand möglicherweise mit anfänglichen Oberflächeneffekten wie der Oxidation von Verunreinigungen in Zusammenhang. Danach nahm, wie in Abbildung 4-31a gezeigt, die Stromdichte an den Umkehrpotentialen im weiteren Verlauf der Messung kontinuierlich ab.

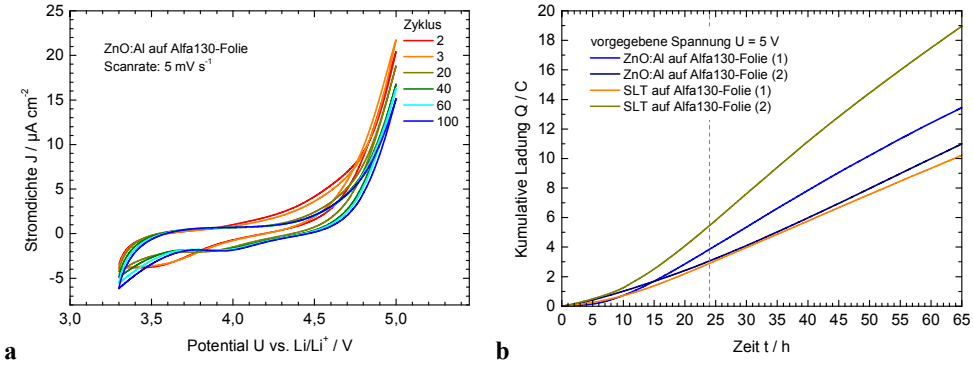


Abbildung 4-31: Beidseitig sputtergeätzte und beschichtete Alfa130-Folien: CV einer Stanzprobe mit ZnO:Al-Schicht (a) und CA-Messungen von ZnO:Al- und SLT-Proben (b).

Der Vergleich in der Chronoamperometrie in Abbildung 4-31b zeigte zum Teil große Abweichungen der Messungen gleicher Proben untereinander. Die sehr hohen Werte der SLT-Probe2 übersteigen das theoretische Maximum der Ladungssumme für die Reaktion aller TFSI-Anionen und lagen deshalb wohl auch in technischen Problemen der Testzelle begründet. Die Ladungssumme der anderen Proben stieg etwa ab 20 h nach Beginn der CA-Messung gleichmäßig an und erreichte am Ende nach 65 h Werte zwischen 10,2 C und 13,4 C, die damit im Bereich dessen liegen was für unbeschichtete Alfa-Folien bereits nach 24 h zu erwarten ist (siehe Abbildung 4-29b). Für einen Vergleich mit den CA-Messungen der einseitig beschichteten Alfa130-Folien wurde der Zeitpunkt bei 24 h in Abbildung 4-31b markiert. Dabei lagen die Werte der aktuellen SLT-Proben im Durchschnitt unterhalb der kumulativen Ladung der vorherigen Proben, bei den ZnO:Al-Proben dagegen über den Werten der einseitig beschichteten Folien (2,5 C; siehe Abbildung 4-27b) und divergierten stärker (3,0 – 3,9 C). Insgesamt gesehen zeigten sich für alle beschichteten Alfa130-Folien in den ersten 24 h ein überproportionaler Anstieg der kumulativen Ladung und ähnliche Endwerte.

Aus diesen elektrochemischen Messungen konnte daher kein Vorteil der beidseitigen Beschichtung von steifen Aluminiumfolien abgeleitet werden, gleichzeitig bestand aber auch kein Grund von nachteiligen Auswirkungen auszugehen. Letztlich hatte die Probenpräparation für den Bau der Swagelok-Zellen entsprechend der vorgestellten REM-Aufnahmen von einseitig beschichteten Alfa-Folien entscheidenden Einfluss auf die Integrität der Schicht. Die Beschädigungen durch das Ausstanzen waren somit als Hauptursache der mangelnden Schutzwirkung der Schichten festzustellen. Infolge dessen galt es entweder

Testzellen zu verwenden bei denen die Proben randlos elektrochemisch untersucht werden können (siehe Abschnitt 4.4.4) oder zur Beschichtung von dünner Stromsammlerfolie zurückzukehren, deren Untersuchung nachfolgend beschrieben wird. In beiden Fällen wurden nur noch ZnO:Al-Sole zur Beschichtung eingesetzt, weil SLT für die Anwendung als Schutzschicht laut den dann vorliegenden Werten einen zu hohen Schichtwiderstand aufwies.

Stromsammlerfolie von Hydro Aluminium

Die Verwendung des stabilen Folienhalters gegen Ende der experimentellen Arbeiten ermöglichte die gleichmäßige Beschichtung der 20 µm dünnen Hydro-Folie mittels Dip-Coating, die in Abschnitt 4.2.2 näher beschrieben wurde. Die Handhabung der beschichteten Folie war deutlich einfacher als bei Verwendung eines Stützsubstrates und im Gegensatz zu den steifen Alfa-Folien wurde weniger Kraft beim Ausstanzen angewendet, sodass von geringen mechanischen Beschädigungen auszugehen war. Die elektrochemische Charakterisierung der unbehandelten Folie erfolgte zu einem früheren Zeitpunkt als die der Proben mit ZnO:Al-Beschichtung. Aufgrund dessen ergaben sich bei den von den Projektpartnern des MEET durchgeführten Messungen andere Zyklenzahlen in der Cyclovoltammetrie und eine unterschiedliche Dauer in der Chronoamperometrie. Die beiden beschichteten Folien unterschieden sich nur in der Anzahl der Beschichtungsdurchgänge (Probe1 3x, Probe2 4x) und folglich in der Schichtdicke von ZnO:Al (75 bzw. 85 nm), weshalb von jeder Folie je eine Stanzprobe für CV und eine weitere für CA verwendet wurde.

Das Verhalten beider Folien in den CV-Messungen war nahezu identisch und von einer geringen, weiter abnehmenden Stromdichte sowie einer relativ breiten Hysterese geprägt. Diese Verbreiterung fiel bei den insgesamt geringen Werten im Gegensatz zu vorherigen Messungen deutlicher auf und kann auch durch die hohe Scanrate bedingt sein. Abbildung 4-32 vergleicht ein CV dieser Proben mit dem von unbeschichteter Hydro-Folie und verdeutlicht die großen Unterschiede im Verlauf der Zyklen. Bedingt durch die höhere Scanrate und gleichzeitig höhere Zyklenzahl sind beispielsweise Endzeitpunkte von Zyklus 60 im CV der Probe mit Zyklus 6 im CV des Substrates vergleichbar. Doch auch bereits ab den ersten Zyklen zeigt der Vergleich, dass die Oxidation und Auflösung des Aluminiums ab einen Potential von etwa 4,4 V *vs*. Li/Li^+ durch einen deutlich erhöhten anodischen Stromfluss charakterisiert wird, die bei der Probe mit ZnO:Al-Beschichtung nicht auftritt. Im Gegensatz zum CV der beschichteten Folie stieg die Stromdichte bei der unbehandelten Folie im gezeigten Potentialbereich mit jedem weiteren Zyklus auf vielfach höhere Werte an.

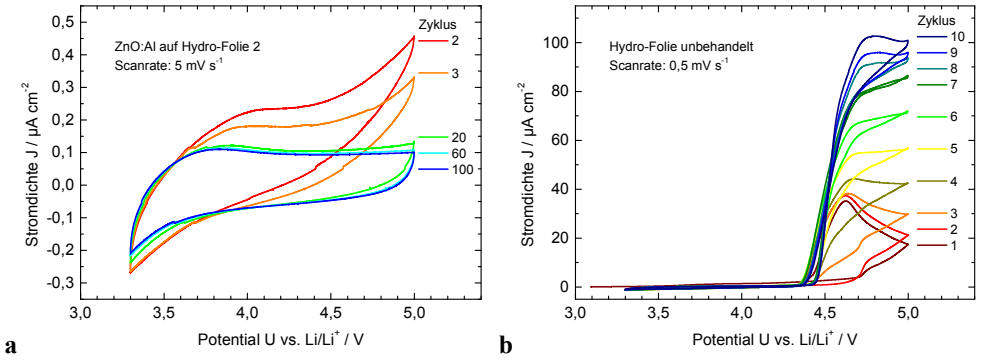


Abbildung 4-32: CV der Stanzprobe von Hydro-Folie mit dickerer ZnO:Al-Beschichtung (a) im Vergleich mit dem CV der unbehandelten Folie ohne Schicht (b).

Die elektrochemische Stabilität der Schicht und eine gute Schutzwirkung zeigten sich auch in den CA-Messungen an beiden ZnO:Al-Proben, deren Vergleich mit dem CA der unbehandelten Hydro-Folie als Referenz über 24 h in Abbildung 4-33a dargestellt ist. Das Diagramm verdeutlicht den großen Unterschied im Anstieg der Kurven und in den Werten der Ladungssumme, wobei sich die Messungen der beiden beschichteten Folien untereinander in diesem Bereich nahezu nicht unterscheiden. Bevor aufgrund der begrenzten Stoffmenge von TFSI-Anionen eine Abschwächung der anodischen Auflösung der Hydro-Folie auftrat, lag der Stromfluss (der Anstieg der Ladungskurve) im Zeitraum bis 12 h fast 50x höher als bei den ZnO:Al-Proben. Bei Betrachtung der kumulativen Ladung nach 24 h war festzustellen, dass die anodische Auflösung mit Hilfe der ZnO:Al-Schichten mehr als 30x reduziert wurde. Abbildung 4-33b zeigt den weiteren Verlauf der CA-Messungen. Während die kumulative Ladung bei Probe1 fast mit konstanter Rate weiter anstieg, reduzierte sich der Stromfluss bei Probe2 und die Oxidation von Aluminium setzte sich dementsprechend vermindert fort. Solch ein Effekt (bei $Q < 8$ C) wurde noch bei keiner der vorherigen Proben beobachtet und war wahrscheinlich eher äußeren Einflüssen, wie z.B. dem Bewegen der Testzelle, geschuldet, als dass ein Zusammenhang zur unterschiedlichen Schichtdicke erkannt werden konnte.

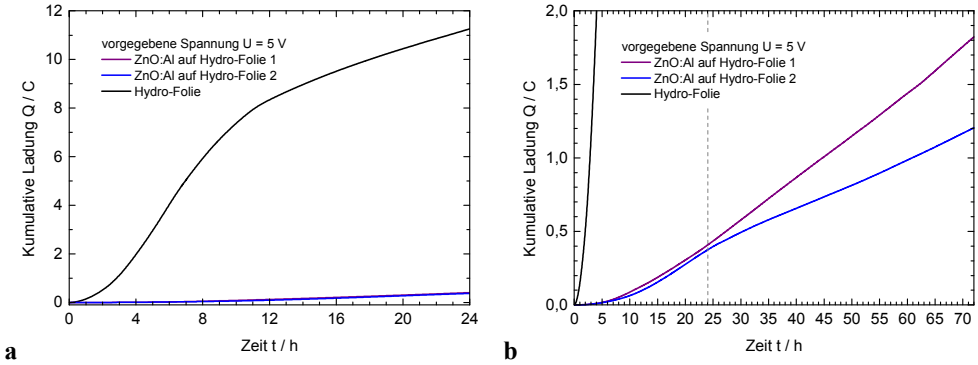


Abbildung 4-33: Vergleich der CA-Messungen von ZnO:Al auf Hydro-Folie mit unbehandelter Hydro-Folie, mit Skalierung über 24 h bis zum Maximum der Ladungssumme (a) oder über die gesamte Dauer des CA der Proben von 72 h mit Skalierung auf deren Endwerte (b).

Am Ende der CA-Messungen nach 72 h lagen die Werte der kumulativen Ladung mit rund 1,2 C und 1,8 C deutlich unter denen vorheriger Proben von beschichteten Alfa-Folien. Noch besser lassen sich diese Ergebnisse mit dem CA der ersten Beschichtungen auf Stromsammlerfolie in Abbildung 4-24 vergleichen. Gegenüber diesen Schichten auf MEET-Folie waren die Proben von ZnO:Al auf Hydro-Folie deutlich widerstandsfähiger gegen den Elektrolyten, sodass die anodische Auflösung noch fast 20x langsamer ablief. Ausgehend von einem weiteren Verlauf wie in Abbildung 4-33b würde die kumulative Ladung als Maß für die Oxidation des Aluminiums die Werte der unbehandelten Hydro-Folie bei Probe1 erst nach über 440 h und bei Probe2 sogar erst nach 675 h erreichen. Diese Abschätzungen verdeutlichen, dass sich mit verbesserten ZnO:Al-Schutzschichten die elektrochemische Stabilität der Stromsammlerfolie optimieren und deren Lebenszeit enorm verlängern lässt.

4.4.4 Entwicklung des Testzelldesigns für Blechproben

Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung von beschichteten Aluminiumfolien in Swagelok-Zellen waren mehr oder weniger stark durch die Probenpräparation beeinflusst, wie vor allem anhand der erhaltenen REM-Aufnahmen beobachtet und in Abschnitt 4.4.3 gezeigt werden konnte. Deshalb war es das Ziel bei der Entwicklung des eigenen Testzelldesigns, keine Stanzproben zu verwenden und randlos, das heißt nur auf der Probenoberfläche, zu messen. Die Verwendung von mechanisch ausreichend stabilen Alublechproben erlaubte es dabei, bis zum Beginn der Messungen eine intakte Probenoberfläche zu erhalten und gezielt Aussagen zur Qualität der Schicht zu treffen.

Pouch-Bag-Zellen waren für die Verwendung der quadratischen Aluminiumsubstrate der Größe 25 x 25 x 1 mm^3 am besten geeignet. Details zu den Vorbereitungen und verwendeten Komponenten sind in Abschnitt 3.9.4 beschrieben. In einem ersten einfachen Bauprinzip

wurde ein ausgestanzter Separator auf die Probenoberfläche gelegt, mit 80 µl der Elektrolytlösung getränkt und anschließend die auf einer Nickelscheibe befestige Lithiumfolie aufgesetzt (siehe Abbildung 4-34a). Beim Einsetzen dieses Stapels in die vorbereitete Pouch-Bag bzw. beim anschließenden Verschweißen der Zelle konnte ein Verschieben des Stapels auf der Probenoberfläche nicht immer verhindert werden. Die Folge war eine weniger definierte Auflagefläche des Separators und eine schlechtere Vergleichbarkeit der angegriffenen Oberfläche (siehe Abbildung 4-34b). Außerdem wirkte der Druck beim Verschweißen unter Vakuum stärker auf den Rand der Auflagefläche und beeinflusste ebenfalls die Messung.

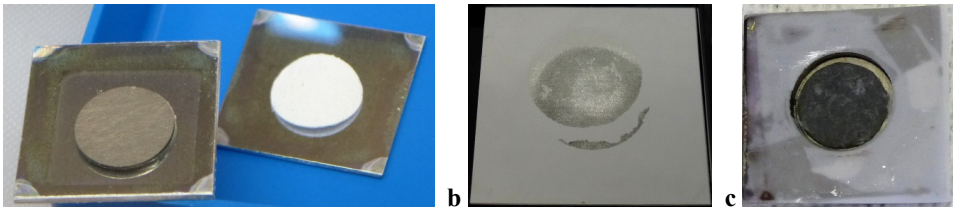


Abbildung 4-34: Auflegen des Separators auf die Blechprobe bzw. anschließend der Lithiumfolie und Nickelscheibe (a), poliertes Aluminiumblech nach CA-Messung (b) und Stahldeckel mit kreisrunder Vertiefung sowie aufgeklebter Teflonfolie nach Zerlegen der Pouchzelle (c).

Nachfolgend wurde aufgrund dieser Probleme zunächst ein Stahldeckel mit einer Aussparung für die Aufnahme von Nickelscheibe, Lithiumfolie und Separatoren verwendet. Eine aufgeklebte deckungsgleiche Teflonfolie (siehe Abbildung 4-34c) verhinderte einen Kurzschluss zwischen Probe und Stahldeckel. Die Verwendung von zwei Separatoren ermöglichte dabei, fast das doppelte Elektrolytvolumen aufzunehmen und somit die Verlangsamung der anodischen Auflösung im Fall einer begrenzten Restmenge an TFSI-Anionen hinauszuzögern. Diese Anordnung war jedoch auch in der Handhabung nicht einfach und ein Kontakt zwischen dem Stahldeckel und dem Elektrolyten konnte nicht komplett vermieden werden. Deshalb wurde die Anpassung der Stahldeckel und die Anfertigung passender Tefloneinsätze in Auftrag gegeben und der in Abschnitt 3.9.4 vorgestellte Bau der Testzellen auf diese Weise optimiert.

4.4.5 Schichten auf Aluminiumblechen

Wesentliche Effekte der anodischen Auflösung und das Verhalten in der Cyclovoltammetrie waren bereits aus den elektrochemischen Untersuchungen von ausgestanzten Folien in Swagelok-Zellen bei den Kollegen des MEET bekannt. Deshalb lagen die Schwerpunkte der eigenen Messungen auf der Chronoamperometrie sowie *post-mortem* Analysen. Im Rahmen dessen wurde auch versucht das Ausmaß der Auflösung nicht nur mit Mikroskopie sondern auch mit Hilfe chemischer Analysen zu untersuchen. Die Quantifizierung der Metallionengehalte in elektrolytgetränkten Separatoren sollte mit ICP-OES erfolgen, wobei

der Elektrolyt in Vorbereitung der Messung vom ZEA-3[5] extrahiert wurde. Die Bestimmung von Blindwerten des Aluminiumgehaltes der Separatoren aus Alumosilikatglasfaser erfolgte vorab. Trotz dieser Korrektur konnte bei der anschließenden Analyse der Separatoren nach CA-Messungen keine Korrelation der Metallionengehalte zur eingesetzten Elektrolytmenge festgestellt werden. Aufgrund dieser Ungenauigkeiten wurde diese Methode nicht weiter verfolgt und stattdessen die mikroskopische Analyse der Probenoberfläche genutzt.

Analyse der Aluminiumauflösung an polierten Blechen

Die Verwendung von Pouchzellen und Alublechen erforderte zunächst einige grundlegende Messungen zur elektrochemischen Charakterisierung dieser Substrate im neuen Zelldesign. Bei polierten Alublechen konnte die Ausbreitung von Korrosionsstellen auf der glatten Probenoberfläche gut analysiert werden. Zunächst wurden diese Alubleche in Pouchzellen nach dem in Abschnitt 4.4.4 kurzgefassten einfachen Prinzip verbaut (80 µl Elektrolyt) und für CA-Messungen bei verschiedenen Spannungen verwendet. Weitere Messungen erfolgten in Pouchzellen mit optimiertem Design unter Verwendung von 140 µl Elektrolyt.

Das Chronoamperogramm in Abbildung 4-35 stellt den Verlauf der verschiedenen Graphen in den ersten 24 h dar. Danach stiegen die Ladungssummen in den CA-Messungen bei rund 5 V nahezu nicht mehr an und in einem Fall war ein Abbruch der Messung zu beobachten, vermutlich bedingt durch den nur noch sehr geringen Stromfluss. Der Einfluss der Elektrolytmenge lässt sich gut anhand der Anstiege der kumulativen Ladung sowie den Werten bei 24 h ablesen. In den ersten Stunden war für die Messung mit 140 µl Elektrolyt ein mehr als doppelt so starker Anstieg gegenüber der Messung mit 80 µl Elektrolyt und ein früheres Erreichen des Wendepunktes zu beobachten. Dagegen entsprechen die Werte bei 24 h mit rund 15,5 C und 9,0 C im Verhältnis fast dem der Elektrolytmengen (7:4). Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass mehr verfügbare TFSI-Anionen zum einen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit und auch insgesamt eine stärkere anodische Auflösung ermöglichen. Die Messung bei 4,75 V zeigte den geringsten Anstieg der Ladungssumme und erreichte dadurch noch nicht den Wendepunkt im Kurvenverlauf. Eine solche Abschwächung des anodischen Stromflusses bei geringeren Spannungen war in Anbetracht der in Kapitel 2.2 vorgestellten Literatur zu erwarten. Der in diesem Zusammenhang gezeigte Mechanismus der anodischen Auflösung kann auch für eine Beurteilung der Kurvenverläufe in den CA-Messungen herangezogen werden.

[5] ZEA-3: Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik, Forschungszentrum Jülich GmbH

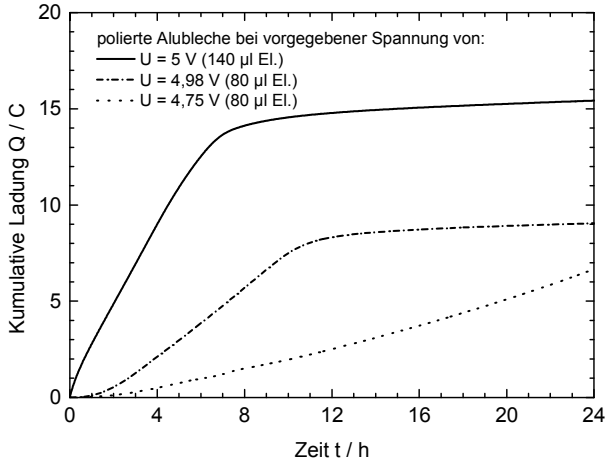


Abbildung 4-35: CA von polierten Alublechen bei unterschiedlichen Spannungen und Elektrolytmengen.

Gemäß der Annahme, dass je TFSI-Anion eine partielle Oxidation von Aluminium stattfindet und dabei ein Elektron als Ladungsträger freigesetzt wird, lässt sich ausgehend von der eingesetzten Elektrolytmenge die erreichbare Ladungssumme folgendermaßen abschätzen:

$$Q = c * V * N_A * e \quad (7)$$

Die Konzentration der Elektrolytlösung (c) sowie das eingesetzte Volumen (V) sind messfehlerbehaftet, sodass die Berechnung mit Hilfe der Avogadro-Konstante (N_A) und Elementarladung (*e*) nur einen Orientierungswert für die kumulative Ladung liefert. Bei Verwendung von 140 µl Elektrolytlösung liegt dieser Wert der Ladungssumme bei etwa 13,5 C und korreliert mit dem Zeitpunkt, ab dem sich der Anstieg der Ladung stark verlangsamt. Bis dahin schien eine ausreichend verfügbare Anzahl an TFSI-Anionen eine gleichbleibend hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu gewährleisten, bevor die Oxidation des Aluminiums anschließend zunehmend diffusionskontrolliert abläuft. Insgesamt liegt der berechnete Wert rund 2 C unter dem Endwert dieser Messung bzw. bei nur 87 % des Endwertes. Dieser Unterschied war sicherlich auch eine Folge der angesprochenen Messfehler, jedoch lag die Vermutung nahe, dass noch weitere elektrochemische Prozesse zur Summe der gemessenen Ladungsübertragungen beitragen. Zum einen ist ein Einfluss von Verunreinigungen denkbar, zum anderen erscheint laut Literatur auch eine Teiloxidation von Al-TFSI-Komplexen möglich [32].

Nachfolgend dienten die bei rund 5 V durchgeführten CA-Messungen als Referenz und die polierten Alubleche nach der Messung als Vergleichsproben für beschichtete Alubleche und deren *post-mortem* Analysen. Das Erscheinungsbild der Proben (nach CA) war auch durch das unterschiedliche Testzelldesign beeinflusst und ein Vergleich der polierten Alubleche untereinander daher weniger aussagekräftig.

Beschichtete Alubleche mit unterschiedlicher Vorbehandlung

In der Beschichtungsreihe wurden alle Parameter außer der Substratvorbehandlung während der mehrfachen Beschichtung mit ZnO:Al beibehalten. Mit polierten und andererseits sputtergeätzten Alublechen konnte dabei, wie in Abschnitt 4.2.5 gezeigt, eine gute Schichtqualität bei Schichtdicken von rund 105 bzw. 160 nm erhalten werden. Je eine ausgewählte Probe wurde nach dem Bau der Pouchzellen (einfaches Prinzip, siehe Abschnitt 4.4.4) mit 80 µl Elektrolyt für CA-Messungen über 24 h verwendet.

Beide Proben zeigten bis zur Hälfte der Messzeit (12 h) einen sehr geringen Anstieg der kumulativen Ladung, anschließend aber einen zunehmenden Stromfluss und folglich eine überproportional ansteigende Ladungssumme (siehe Abbildung 4-36). Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit war bei der Probe von ZnO:Al auf poliertem Alublech größer und führte letztlich zu einem mehr als doppelt so großen Endwert der kumulativen Ladung (1,5 C) gegenüber der anderen Probe (0,7 C). Verglichen mit dem Endwert der Referenzprobe ergab sich somit eine 6x bzw. 13x geringere Ladungssumme, wobei prinzipiell eine noch deutlichere Reduktion zu erwarten war. Mit den Stanzproben beschichteter Alfa-Folien wurde trotz der in Abschnitt 4.4.3 gezeigten Beschädigungen an der Schicht bereits eine 5x geringere Ladungssumme erreicht, weshalb die Vermeidung der aufgetretenen Randeffekte eine erhebliche Verbesserung versprach.

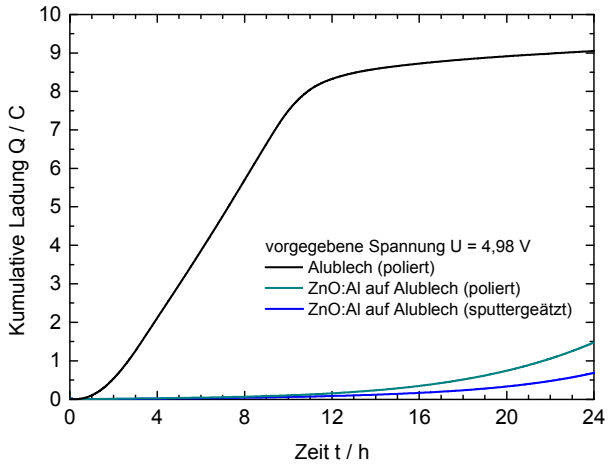


Abbildung 4-36: CA von unterschiedlich vorbehandelten Alublechen mit ZnO:Al-Beschichtung im Vergleich mit poliertem Alublech.

Nach den CA-Messungen wurden die Alublech-Proben auf Defekte als Ausgangspunkt der anodischen Auflösung untersucht. Fotos der Proben vermittelten einen Überblick der betroffenen Oberfläche, REM-Aufnahmen anschließend ein Detailbild mit Materialkontrast.

Fehlende topographische Informationen dieser Bilder wurden durch die Aufnahme von Höhenbildern mit vergleichbarem Maßstab am konfokalen Lasermikroskop ergänzt.

Zunächst sind nachfolgend in Abbildung 4-37 die Aufnahmen der Vergleichsprobe dargestellt. Auf dem Foto der Probe ist der Bereich, der während der CA-Messung Kontakt zum Elektrolyten hatte, als ungleichmäßig dunklere Kreisfläche zu erkennen. Da angegriffene Stellen im Kontrast zur reflektierenden Aluminiumoberfläche dunkler erscheinen, war offensichtlich der gesamte Bereich von anodischer Auflösung betroffen, wobei am Rand der Kreisfläche teilweise eine Häufung von Korrosionsstellen auftrat. Ursache dessen war wahrscheinlich der unterschiedliche Druck des Separators auf die Probenoberfläche und dadurch bedingt eine ungleichmäßig verteilte Stromdichte bei diesem Bauprinzip der Pouchzellen (siehe Abschnitt 4.4.4).

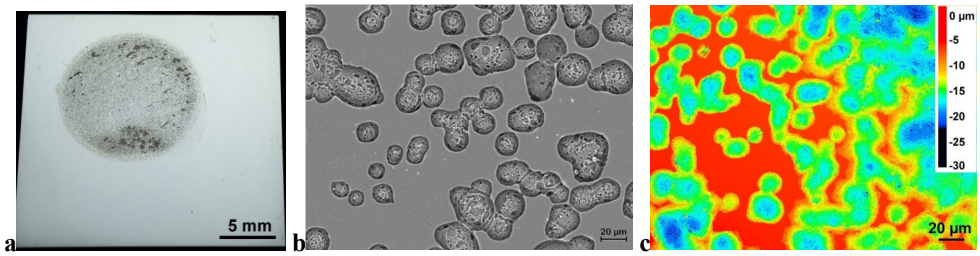


Abbildung 4-37: Foto des polierten Alublechs nach CA (a), REM-Aufnahme (RE-Bild) der Mitte der betroffenen Probenoberfläche (b) und Lasermikroskop-Höhenbild (c).

Die detailliertere Betrachtung der Oberfläche mittels REM zeigte neben der glatten Aluminiumoberfläche eine Vielzahl von Korrosionsstellen unterschiedlicher Größe. Das heißt die Oberfläche wurde nicht gleichmäßig komplett angegriffen, sondern die anodische Auflösung ging von bestimmten Stellen aus. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den Aussagen der Literatur, dass Kristalldefekte oder Beschädigungen an der Oberfläche lokal erhöhte Stromdichten verursachen und die Absorption von TFSI-Anionen erleichtern [13]. Das Lasermikroskop-Höhenbild zeigte an anderer Stelle eine ähnlich stark korrodierte Oberfläche mit Löchern, die einzeln etwa doppelt so breit wie tief waren bzw. deren Radien sich in beiden Richtungen nicht unterscheiden. Demnach kann von einer gleichmäßigen Ausbreitung der Auflösungsreaktion an allen Seiten einer Korrosionsstelle ausgegangen werden.

Bei den beschichteten Alublechen zeigte sich eine bräunliche Verfärbung der Oberfläche in dem kreisrunden Bereich, auf dem der elektrolytgetränkte Separator lag. Bedingt durch den anderen Kontrast waren korrodierte Stellen an der Probenoberfläche als helle, metallisch glänzende Punkte wie auf dem Foto in Abbildung 4-38a zu erkennen. Im Gegensatz zu dieser Beschichtung auf poliertem Alublech wies die andere Probe nur sehr wenige solche Stellen auf. Vorherige Lasermikroskopaufnahmen (siehe Abschnitt 4.2.5) hatten bereits klare

Unterschiede in der Homogenität der Schichten gezeigt, sodass für die gleichmäßig bedeckende Schicht auf dem sputtergeätzten Alublech auch weniger Korrosionsstellen zu erwarten waren.

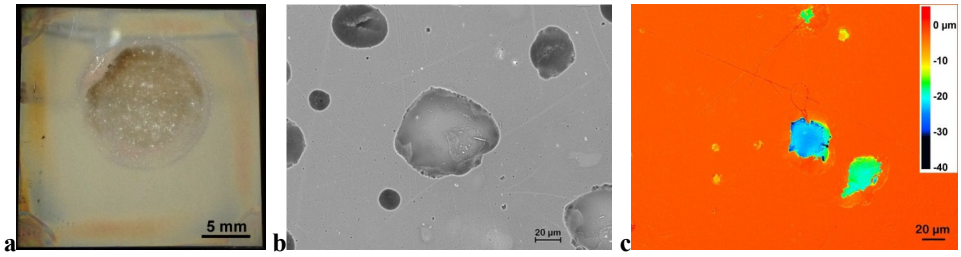


Abbildung 4-38: Foto des ZnO:Al-beschichteten polierten Alublechs nach CA über 24 h (a), REM-Aufnahme (RE-Bild) der betroffenen Probenoberfläche (b) und Lasermikroskop-Höhenbild (c).

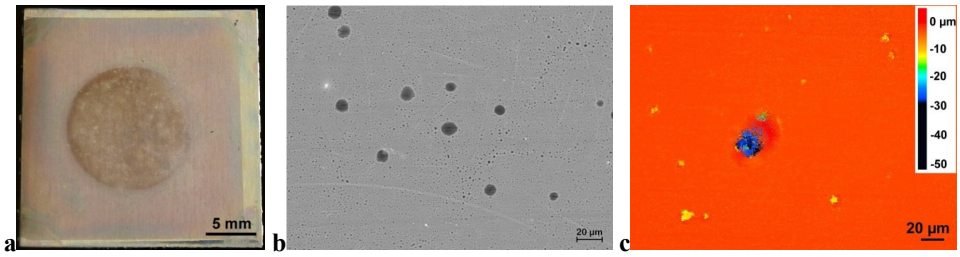


Abbildung 4-39: Foto des sputtergeätzten Alublechs mit ZnO:Al-Beschichtung nach CA über 24 h (a), REM-Aufnahme (RE-Bild) der betroffenen Probenoberfläche (b) und Lasermikroskop-Höhenbild (c).

Im Vergleich der REM-Aufnahmen (Abbildung 4-37b, Abbildung 4-38b, Abbildung 4-39b) zeigten die Oberflächen der beschichteten Proben deutlich weniger korrodierte Stellen, aber im Fall der Schicht auf poliertem Alublech teils erheblich größere Löcher im stärker betroffenen Bereich. Am Rand des abgebildeten, etwa 100 µm breiten Lochs sind noch überstehende Plättchen zu erkennen während die Schicht über dem Loch größtenteils abgebrochen bzw. abgeblättert war. Die freiliegende Aluminiumoberfläche erschien an dieser Stelle etwas dunkler als die umgebende Schicht. In den REM-Aufnahmen waren die kleineren Korrosionsstellen, bei denen die Schicht aufgebrochen, aber noch nicht abgeplatzt war, als dunkelgraue Flächen erkennbar. Dieses Erscheinungsbild lag tendenziell in einer Ansammlung von Elementen kleiner Ordnungszahl (z. B. in TFSI-Anionen) sowie in Aufladungseffekten durch angelagerte organische Moleküle begründet. Die Probenoberfläche der Schicht auf sputtergeätztem Alublech zeigte in der REM-Analyse fast ausschließlich diese dunklen Stellen und nur wenige größere Löcher, die auch makroskopisch erkennbar waren. Gegenüber der unbeschichteten Probe wurde die von anodischer Auflösung betroffene Oberfläche erheblich vermindert.

Die Betrachtung der Probenoberflächen mit dem konfokalen Lasermikroskop bestätigte die mit REM beobachtete Verteilung und Größe korrodierter Stellen. Aus den erstellten Höhenbildern waren dabei wie in Abbildung 4-39c Löcher zu erkennen, deren Tiefe die Breite übersteigt und die steil vom Rand der Schichtebene her abfallen. Solche kraterähnlichen Löcher wurden zuvor bereits bei der anodischen Auflösung beschichteter Aluminiumfolien beobachtet (siehe Abschnitt 4.4.3). Im Gegensatz zur korrodierten Oberfläche des polierten Alublechs setzte sich der Auflösungsprozess daher nicht gleichmäßig in die drei Raumrichtungen, sondern bevorzugt in die Tiefe fort. Demnach waren gut bedeckende Schutzschichten überwiegend in der Lage die Entstehung von Korrosionsstellen zu verhindern. Allerdings führten Stellen an denen die Schicht aufgebrochen war dann zu einer verstärkten anodischen Auflösung an der dort freiliegenden Aluminiumoberfläche.

Vergleich von Messungen bei unterschiedlichem Pouch-Bag-Zelldesign

Analog zu der in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Abscheidung von ZnO:Al wurden sputtergeätzte Alubleche erneut mittels Spin-Coating dreimal beschichtet. Die verwendeten Substrate unterschieden sich dabei lediglich in der Position gegenüber dem Argonplasma während der Vorbehandlung, sodass das Sputterätzen mit unterschiedlicher Intensität erfolgte. Bei optisch nicht unterscheidbarer Benetzung führte die schwächere Vorbehandlung zu dünneren ZnO:Al-Schichten (Schichtdicke rund 85 nm), wobei diese Proben für eigene CA-Messungen in den verbesserten Pouchzellen (siehe Abschnitt 3.9.4) verwendet wurden. Bei intensiverem Sputterätzen wurden ebenso gleichmäßige und relativ dicke Schichten (Schichtdicke rund 135 nm) abgeschieden. Die elektrochemische Charakterisierung dieser Proben erfolgte bei den Projektpartnern des MEET mit deren neu entwickeltem Pouch-Bag-Zelldesign, um die verschiedenen Bauprinzipien auf ihre Vergleichbarkeit zu überprüfen. Eine CA-Messung der Substrate wurde im Zuge dessen nicht durchgeführt und die Dauer der Messung leider auf 42 h begrenzt. Die Absolutwerte dieser Messungen sind aufgrund der Verwendung von nur 100 µl Elektrolyt nur schwer mit denen des polierten Alublechs vergleichbar, dagegen eher noch der jeweilige momentane Stromfluss als Anstieg der kumulativen Ladung.

Abbildung 4-40a vergleicht deshalb zunächst die CA-Messung der Referenzprobe mit der eines dünn beschichteten Alublechs in den ersten 24 h. Die Probe zeigte in diesem Zeitraum einen sehr geringen Anstieg der kumulativen Ladung und entsprechend auch einen nahezu gleichbleibend geringen Stromfluss als Hinweis auf eine nur langsam beginnende anodische Auflösung des Aluminiums. Dagegen stieg die kumulative Ladung der Referenzmessung anfangs rund 1000x schneller an, bevor sich die Reaktion bedingt durch die begrenzte Elektrolytmenge bereits nach 6 h verlangsamte.

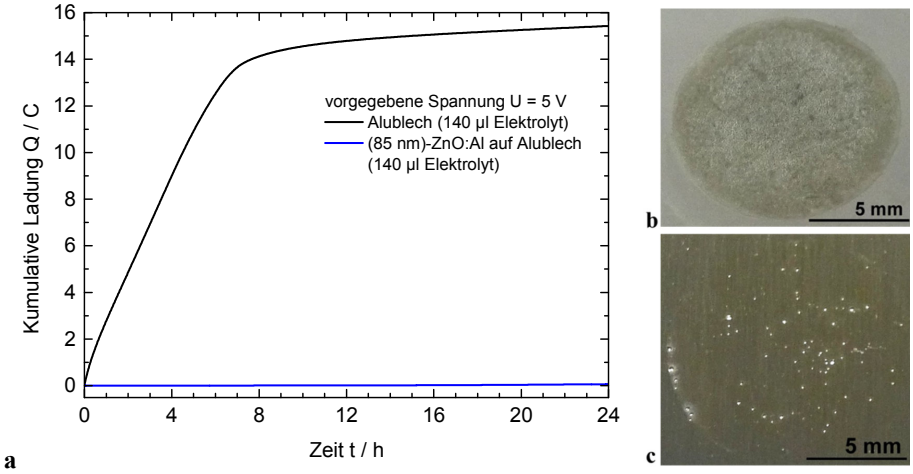


Abbildung 4-40: CA von dünnerer ZnO:Al-Schicht auf sputtergeätztem Alublech mit Referenzmessung, dargestellt für 24 h (a). Fotos der betroffenen Probenoberfläche des polierten Alublechs (b) nach CA über rund 29 h und der genannten Probe (c) nach CA über 60 h [73].

Ein Vergleich der Ladungssumme bei 24 h ist angesichts der abflachenden Kurve der Referenzmessung sowie dem nachfolgend überproportionalen Anstieg der kumulativen Ladung der Probe (siehe Abbildung 4-41) wenig sinnvoll. Deshalb wurde der geradlinige Verlauf der Referenzkurve auf 60 h extrapoliert, wobei ein gleichbleibender Anstieg bei Bereitstellung einer konstant großen Stoffmenge freier Elektrolytanionen angenommen wird. Der erhaltene Vergleichswert der Ladungssumme bei 60 h liegt dabei 120x höher als der Endwert aus der CA-Messung der Probe (1,01 C). Die erheblich reduzierte anodische Auflösung zeigte sich auch im Vergleich der Probenoberflächen nach Zerlegen der Testzellen. Der Bereich mit vorherigem Kontakt zum Elektrolyten ist auf dem Foto des polierten Alublechs in Abbildung 4-40b klar als kreisrunde Fläche erkennbar. Da die Separatoren stets von der Mitte aus mit Elektrolyt getränkt wurden, waren die Randbereich in diesem Fall weniger stark von anodischer Auflösung betroffen, dagegen die gesamte Fläche in der Mitte (weiß glänzende Bereiche) nahezu komplett. Verglichen damit war die Kontaktfläche bei der beschichteten Probe optisch nicht klar abgegrenzt. Sowohl an einem Rand als auch verteilt über die Fläche waren silbrig glänzende Stellen von relativ einheitlicher Größe zu finden, während die Umgebung nicht beeinträchtigt erschien.

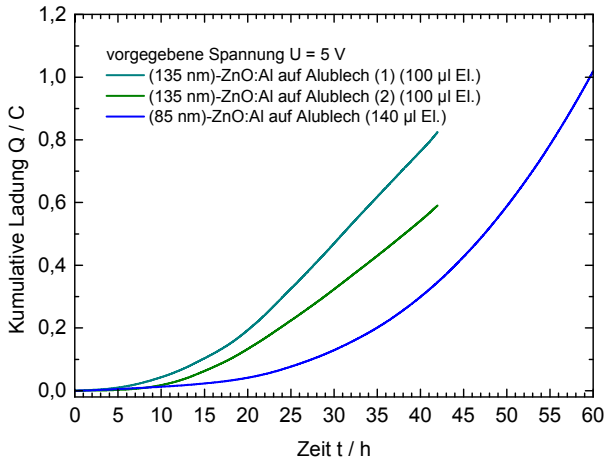


Abbildung 4-41: Vergleich der CA-Messungen von (unterschiedlich dicken) ZnO:Al-Schichten auf sputtergeätzten Alublechen unter Angabe der eingesetzten Elektrolytmenge.

Beide CA-Messungen in den Pouchzellen am MEET Batterieforschungszentrum zeigten zu Beginn nur einen geringen Anstieg der kumulativen Ladung und dann eine sich leicht erhöhende Reaktionsrate bis der damit verbundene Stromfluss ab etwa 24 h gleichbleibend gering blieb. Die Endwerte der Ladungssumme dieser gleichwertigen Proben lagen mit 0,59 C und 0,82 C auf niedrigem Niveau. Im Vergleich dazu stieg die kumulative Ladung der Probe mit dünnerer ZnO:Al-Schicht anfangs noch langsamer an, sodass beim gleichen Zeitpunkt nach 42 h mit 0,35 C ein im Durchschnitt nur etwa halb so großer Wert erreicht wurde. Das war in Anbetracht der eingesetzten, größeren Elektrolytmenge beachtlich und zeigte, dass eine dünnere Beschichtung nicht von Nachteil sein muss. Anschließend war bei dieser Messung allerdings eine weiterhin überproportional ansteigende Kurve zu beobachten, das heißt der Stromfluss als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit erhöhte sich stetig. Trotz dieser Unterschiede waren die Messungen in den verschieden gebauten Pouchzellen vergleichbar und zeigten einen ähnlich geringen, im Durchschnitt mehr als 100x verminderten Anstieg der kumulativen Ladung im Vergleich zur Referenzprobe. Bei der in Abbildung 4-41 verwendeten Skalierung würde der Graph der Referenz kaum erkennbar von der Ordinatenachse abweichen, sodass auf dessen Darstellung verzichtet wurde.

Bei keiner der vorherigen Proben wurden so geringe Anstiege und Werte der Ladungssumme am Ende der CA-Messungen erhalten wie bei diesen beschichteten Blechen. Entsprechend konnte durch die gute Schutzwirkung der Schichten die anodische Auflösung von Aluminium erheblich verlangsamt werden. Das kann zum einen als Bestätigung der elektrochemischen Stabilität einer verbesserten ZnO:Al-Beschichtung und andererseits auch als Folge des schonenden Testzell-Bauprinzips gesehen werden. Aus den *post-mortem* Analysen ließ sich in der zeitlichen Entwicklung aller Alublech-Proben auch ein Zusammenhang zwischen der

verbesserten Schichtqualität und einer reduzierten Anzahl von Korrosionsstellen auf der Probenoberfläche erkennen. Dagegen schien die Größe der einzelnen korrodierten Flächen eher mit der Zeit, in der diese ungeschützt dem Elektrolyt gegenüber offen lagen, zu korrelieren. Je später also die Schicht an einer Defektstelle aufbricht, desto kleiner bleibt die Korrosionsstelle. Demnach ist es mit gut bedeckenden Schichten möglich, die Entstehung solcher Stellen überwiegend und lang genug zu vermeiden. In einer Dual-Ionen-Zelle gewährleistet die Minimierung der anodischen Auflösung einen gleichbleibend guten Kontakt des Aluminiumstromsammlers zur Graphitelektrode und hilft Kapazitätsverluste durch komplexierte und damit nicht mehr interkalierbare TFSI-Anionen zu verhindern.

4.4.6 Schichten auf Glassubstraten

Anhand der elektrochemischen Charakterisierung konnte bei den Stanzproben beschichteter Aluminiumfolien der Beginn der anodischen Auflösung in der Regel auf Randdefekte zurückgeführt werden. Weniger klar ersichtlich waren dagegen die Ausgangspunkte für ein Versagen der Schicht an einzelnen Stellen auf Aluminiumblechen. Letztlich konnte mit den Messungen an beschichteten Aluminiumsubstraten die elektrochemische Stabilität der Schicht nicht unabhängig von Einflüssen des Substrates oder der Testzellpräparation analysiert werden. Deshalb wurden ergänzend auch beschichtete Quarzgläser verwendet, um die Schichten auf einem elektrochemisch stabilen Substrat zu untersuchen. Bei den elektrisch nicht leitfähigen Gläsern musste die Kontaktierung über den Rand der beschichteten Seite nach dem in Abschnitt 3.9.4 vorgestellten Prinzip erfolgen, sodass eine Berührung zwischen Elektrolyt und aufgedampftem Metall vermieden wird. Im Fall der ZnO:Al-Probe wurde dabei noch ein Stahldeckel mit Teflonfolie für die Präparation der Testzelle genutzt.

Entsprechend dem vorgestellten Konzept sollten die meisten der beobachteten elektrochemischen Aktivitäten in den Testzellen auf Prozesse an der Schicht hinweisen. Für den Fall das beispielsweise eine mit jedem Zyklus ansteigende Stromdichte in CV-Messungen auftritt, wäre das ein Hinweis auf eine Auflösung der Schicht. Da basierend auf den vorherigen elektrochemischen Charakterisierungen keine anodische Auflösung zu erwarten war, wurden direkt mehrere Messungen nacheinander durchgeführt. Nach einem CA bei rund 5 V und einem CV im üblichen Potentialbereich von 3,3 V bis 5,0 V *vs*. Li/Li^+ folgte eine weitere CV-Messungen bei geringerer Scanrate (0,1 mV/s) und höherem Potential. Anschließend wurde das erhöhte Potential für eine CA-Messung angewendet und bei der ZnO:Al-Probe folgten noch weitere Messungen.

Nachdem die ersten CV-Messungen an der ZnO:Al-Schicht auf Quarzglas abgesehen von einer breiten Hysterese der Zyklen keine Besonderheiten aufwiesen, wurde zunächst ein CV mit geringer, dann mit höherer Scanrate (0,5 mV/s) im Potentialbereich bis 5,5 V *vs*. Li/Li^+ aufgenommen. Abbildung 4-42a zeigt bei dieser verkürzten Messung von fünf Zyklen den

gleichmäßigen Verlauf der Stromkurve mit relativ breiter Hysterese. Diese verringerte sich durch die Absenkung der Scanrate, was auch in der Messung bei noch höherem Potential zu beobachten war (siehe Abbildung 4-42b) und als Effekt bei Kondensatoren bekannt ist. Maxima oder Minima der Stromdichte abseits der Umkehrpotentiale oder andere typische Anzeichen einer Redoxaktivität traten bei den CV-Messungen nicht auf, sodass mit diesen die anodische Stabilität der Schicht bestätigt werden konnte. Der Verlauf der Zyklen war dagegen eher auf Aufladungseffekte durch die Bewegung und Anlagerung der Elektrolytionen zurückzuführen, die bei höherer Scanrate gegenüber der vorgegebenen Potentialänderung verzögert abliefen.

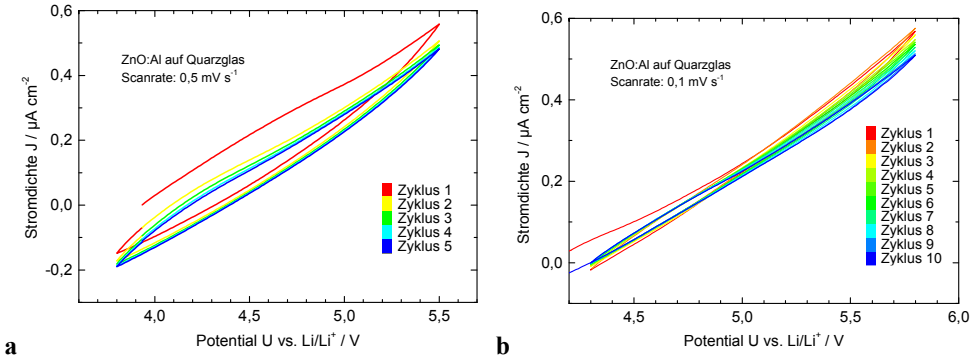


Abbildung 4-42: CV von ZnO:Al-Schicht auf Quarzglas mit Goldkontakt (a) und anschließende CV-Messung (b), jeweils mit Angabe des angelegten Potentials.

Schichtwiderstand und Kontaktwiderstände waren auch Ursachen für die geringe Stromdichte bei diesen Messungen, da sich über die Distanz vom aufliegenden Separator zur Randkontaktierung eine Potentialdifferenz ergab. In Bezug zur Größenordnung der Stromdichte, die mit dem Elektrolyten in CV-Messungen auf Aluminiumsubstraten erreicht wurde ($< 0{,}1$ mA/cm^2), ist der abgeschätzte Spannungsabfall für die ZnO:Al-Schicht allerdings sehr gering (< 1 mV). Am Anfang der CA-Messung bei 5 V stieg die kumulative Ladung ungleichmäßig schnell und im weiteren Verlauf konstant langsam an, dargestellt in Abbildung 4-43a. Die höheren Ströme zu Beginn ließen sich auch auf Reaktionen mit Oberflächenverunreinigungen zurückführen, sodass ähnliche Effekte im weiteren Verlauf der Messreihe nicht erneut auftraten. Entsprechend zeigte die CA-Messung bei einer vorgegebenen Spannung von 5,5 V ebenso einen geringen Anstieg der kumulativen Ladung und eine abflachende Ladungskurve.

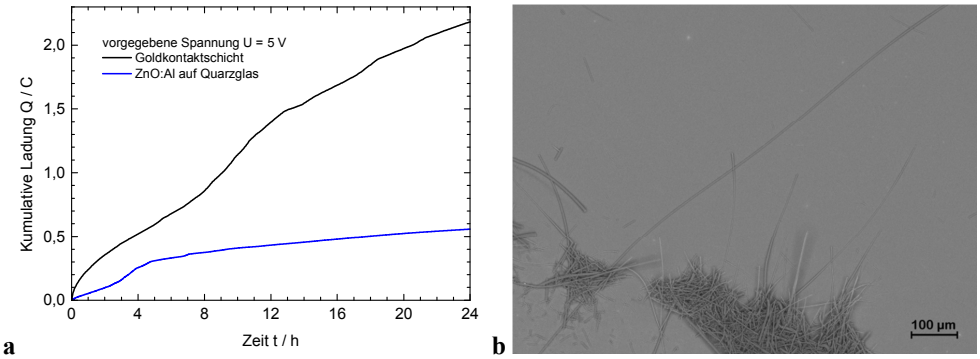


Abbildung 4-43: CA von ZnO:Al-Schicht auf Quarzglas mit Vergleichsmessung von Goldkontaktstreifen (a) und REM-Aufnahme (RE-Bild) der Oberfläche der ZnO:Al-Probe nach gesamter Messreihe (b).

Im Fall einer Auflösung der Goldkontaktschicht wären deutlich höhere Ströme zu erwarten, wie der Graph der Vergleichsmessung in Abbildung 4-43a zeigt. Diese wurde unter analogen Bedingungen an einer gesputterten Goldschicht auf Quarzglas durchgeführt und zeigte zugleich, dass selbst Gold als Edelmetall gegenüber TFSI-Anionen nicht ausreichend elektrochemisch stabil ist. Neben diesem Vergleich konnte auch anhand der Probenoberfläche nach der CA-Messung erkannt werden, dass der Goldkontaktstreifen auf der ZnO:Al-Schicht nicht mit dem elektrolytgetränkten Separator in Berührung kam. Allerdings war aufgrund des Testzelldesigns nicht auszuschließen, dass der Rand des Separators mit dem Stahldeckel in Kontakt kam und korrodierte Stellen entstanden. Wenn aber weder die anodische Auflösung der Schichten noch die des Goldkontakts stattfanden, blieben im Wesentlichen Aufladungseffekte als eine Ursache der ansteigenden Ladungssumme.

In Zinkoxid und verstärkt in aliovalent dotierten Vertretern dieses Halbleiters erzeugen Gitterleerstellen bewegliche Ladungsträger, wie in Kapitel 2.3 genauer erläutert wurde. An der Oberfläche der Zinkoxidpartikel überwiegen dabei Akzeptorzentren, sodass gegenüber tieferliegenden Bereichen eine Verarmungszone entsteht [39]. Eine solche Raumladungszone wird durch eine Polarisierung der Schicht im Fall der hier angewandten positiven Potentiale noch verbreitert. In Kontakt mit einem Elektrolyten ordnen sich die Ionen der Lösung an der geladenen Oberfläche an und bilden eine sogenannte Elektrochemische Doppelschicht aus. Nach dem Gouy-Chapman-Stern-Modell besteht diese aus einer Schicht angelagerter geordneter Moleküle und einer breiten diffusen Schicht [78]. Das hohe positive Potential an der Oberfläche der ZnO:Al-Schicht ermöglichte in den durchgeführten Messungen entsprechend die Anlagerung vieler Anionen zum Ausgleich der Potentialdifferenz gegenüber der restlichen Elektrolytlösung. Ähnliche Effekte waren analog auch auf Seite der negativen Lithiumelektrode zu erwarten. Damit verbundene Landungstransfers hatten entsprechend auch Einfluss auf den gemessenen Stromfluss und einen Anteil an der Ladungssumme.

Im Anschluss an alle mit ZnO:Al auf Quarzglas durchgeführten Messungen erfolgte die Untersuchung der Probenoberfläche mittels REM. In keiner der Aufnahmen war dabei ein Abblättern oder eine Auflösung der Schicht zu beobachten und auch die EDX-Analyse zeigte eine gleichmäßige Verteilung von Zink an der Oberfläche an. Stattdessen waren häufig die in Abbildung 4-43b gezeigten Reste des Glasfaserseparators zu finden, obwohl die Probenoberfläche nach Zerlegen der Testzelle sorgfältig gereinigt wurde. Diese *post-mortem* Analysen sowie die vorherigen elektrochemischen Messungen bestätigten letztlich die elektrochemische Stabilität von ZnO:Al und dessen Eignung als Schutzschicht.

5 Zusammenfassung

In Dual-Ionen-Zellen führt die Verwendung einer neuartigen Elektrolytlösung von Lithiumbis(trifluoromethansulfonyl)imid (LiTFSI) in Ethylmethansulfonat (EMS) bei Kontakt mit dem Aluminiumstromsammler der positiven Elektrode bei hohen Spannungen zur korrosiven Schädigung der Metalloberfläche. In der vorliegenden Arbeit wurde diesem Problem der anodischen Auflösung des Aluminiumstromsammlers mit einer elektronisch leitfähigen, keramischen Schutzschicht begegnet.

Für die Abscheidung der keramischen Dünnschichten wurde das gut skalierbare Sol-Gel-Verfahren in Kombination mit den Techniken der Tauch- und Rotationsbeschichtung eingesetzt. Aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZnO:Al) und Strontiumlanthantitanat (SLT) boten sich als Schichtmaterialien an, da für die Kristallisation dieser Oxidkeramiken eine Wärmebehandlung an Luft bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur von Aluminium ausreicht. Trotz der zahlreich in der Literatur beschriebenen Sol-Gel-Synthesen für ZnO:Al, war für die Beschichtung von Aluminiumsubstraten erst ein Beispiel bekannt, weshalb Benetzungs- und Beschichtungsverhalten grundlegend untersucht wurden.

Zunächst erfolgte die Weiterentwicklung literaturbekannter Sol-Synthesen für ZnO:Al mit dem Ziel, langzeitstabile alkoholische Sole mit geringer Partikelgröße herzustellen. Durch Zusatz des Additivs Diethanolamin konnte die Löslichkeit der Ausgangsstoffe deutlich erhöht und mit 2-Methoxyethanol als Lösemittel die Partikelgröße auf wenige Nanometer begrenzt werden. Die Kombination mit dem niedriger siedenden Lösemittel 1-Propanol verbesserte die Benetzung und Filmbildung der ZnO:Al-Sole auf Aluminiumsubstraten. Deshalb wurden diese Lösemittel ebenfalls in der Synthese von SLT-Solen unter Zusatz von Propionsäure verwendet. Eine Variation der Sol-Zusammensetzung zeigte nur geringfügigen Einfluss auf Eigenschaften wie Viskosität und Oberflächenspannung solange keine größere Beimischung von Wasser erfolgt, da dieses ein deutlich schlechteres Benetzungsverhalten aufwies.

In der Tauchbeschichtung erfolgte hauptsächlich die Abscheidung von ZnO:Al auf dünne Aluminiumfolien, die in eigens dafür konstruierten Halterungen befestigt wurden. In den meistens Fällen wurde jedoch das Rotationsbeschichtungsverfahren angewandt, weil damit gleichmäßige Schichten auf allen steifen Substraten abgeschieden werden konnten. Die Verwendung des SLT-Sols führte aufgrund der erhöhten Partikelgröße gegenüber dem ZnO:Al-Sol stets zur Ausbildung von etwa doppelt so dicken, aber ebenso homogenen Schichten von durchschnittlich 200 nm Schichtdicke.

Neben den Eigenschaften des Sols hatte die Oberfläche der Aluminiumsubstrate entscheidenden Einfluss auf das Beschichtungsverhalten, wobei weniger die Topografie sondern vielmehr die Benetzbarkeit ausschlaggebend war. Diese konnte durch die

Vorbehandlung im Argonplasma oder auch durch Wärmebehandlung deutlich verbessert werden, was anhand von Kontaktwinkelmessungen belegt wurde. Durch die Vorbehandlung konnten selbst die rauen Oberflächen von gewalzten, dicken Aluminiumfolien und Aluminiumblechen vollständig beschichtet werden. Im Gegensatz dazu war bei Verwendung der bereits vom Hersteller Hydro Aluminium speziell gereinigten Stromsammlerfolie keine Vorbehandlung erforderlich, um eine optimale Benetzung und Filmbildung des ZnO:Al-Sols zu erreichen.

Basierend auf Analysen der Schichtmorphologie erfolgte die Wärmebehandlung der Dünnschichten stets als kombiniertes Kalzinieren und Kristallisieren in einem Schritt bei 500 °C. Die durch Verwendung des Schnellheizofens verkürzte Dauer der Wärmebehandlung (10 min) war ausreichend, um phasenreine kristalline Keramikschichten zu erhalten und gleichzeitig das Kristallwachstum zu begrenzen. REM-Aufnahmen zeigten ZnO:Al-Schichten, die sich aus kleinen (Durchmesser < 20 nm), dicht gepackten Partikeln zusammensetzten und gut der Substratoberfläche anpassen konnten. Die SLT-Schichten wiesen eine noch dichtere Mikrostruktur auf, in der Korngrenzen, aber keine einzelnen Partikel mehr erkennbar waren.

Transfer-Längen-Messungen dienten zur Bestimmung der Leitfähigkeit in der Schichtebene und ergaben für ZnO:Al eine Leitfähigkeit von unter 1 S/cm. Für SLT lag diese jedoch noch einmal mehrere Größenordnungen darunter, sodass in Hall-Messungen dessen Ladungsträgerdichte nicht bestimmt werden konnte. Bei ZnO:Al zeigte sich im Vergleich mit Literaturdaten eine geringere Dichte und Mobilität der Ladungsträger, was auf erhöhte Widerstände an Korngrenzen hindeutete. Eine Berechnung des Spannungsabfalls über eine Dünnschicht von etwa 100 nm Schichtdicke ergab für ZnO:Al einen vernachlässigbar kleinen Wert. Mit einer SLT-Schutzschicht würde sich jedoch der Innenwiderstand einer Batteriezelle zu stark erhöhen, sodass dieses Material letztendlich nicht für diese Anwendung geeignet war.

Sowohl in den elektrochemischen Messungen als auch in den anschließenden *post-mortem* REM-Aufnahmen der Probenoberflächen waren keine Anzeichen für eine anodische Auflösung der Keramikschichten erkennbar. Die elektrochemische Stabilität von ZnO:Al gegenüber TFSI-Anionen bestätigte sich in abschließenden Messungen an beschichtetem Quarzglas.

Ausgehend von den ersten Beschichtungen auf Stromsammlerfolie konnte die mechanische Stabilität der Schichten durch Wechsel des Substrates auf vorbehandelte, steife Aluminiumfolien deutlich verbessert werden. Dementsprechend reduzierte sich das Ausmaß der anodischen Auflösung und Korrosionsstellen traten hauptsächlich am Rand der Stanzproben auf, an dem die Schicht bedingt durch die Präparation für den Einsatz in Swagelok-Zellen Schäden aufwies. Dieser Effekt spielte dagegen bei dünner

Stromsammlerfolie eine untergeordnete Rolle. Die optimale Benetzbarkeit der Hydro-Folie gewährleistete eine gleichmäßig gut bedeckende Beschichtung und damit verbunden auch eine deutlich verbesserte Schutzwirkung. Im Vergleich zum unbeschichteten Substrat konnte mit Hilfe der ZnO:Al-Schicht die anodische Auflösung um den Faktor 20 verlangsamt werden, sodass die elektrochemische Stabilität der Stromsammlerfolie drastisch verbessert und deren Lebenszeit verlängert wird.

Allerdings beeinflussten Randeffekte durch das Ausstanzen der Proben nach wie vor die genannten Messungen in Swagelok-Zellen. Deshalb wurde ein Pouchbag-Zelldesign entwickelt, bei dem nur die Schichtfläche auf Aluminiumblechen dem Elektrolyt ausgesetzt war. Diese elektrochemischen Messungen und anschließende Mikroskopaufnahmen bestätigten die durch Vorbehandlung der Substrate verbesserte Schichtqualität. Im Gegensatz zu einem unbeschichteten Aluminiumblech verlangsamte eine darauf abgeschiedene ZnO:Al-Schicht die anodische Auflösung des Aluminiums enorm. Das beschichtete Aluminiumsubstrat war dementsprechend deutlich widerstandsfähiger gegen korrosive Angriffe der TFSI-Anionen, sodass die oxidationsbedingte Ladungsübertragung um einen Faktor von 120 vermindert wurde. Statt einer ausgedehnten Auflösung der Oberfläche waren infolgedessen nur noch wenige Korrosionsstellen auf der Oberfläche der beschichteten Probe zu beobachten. In einer Dual-Ionen-Zelle kann eine solch signifikante Verminderung der anodischen Auflösung den Anstieg des Zellwiderstands und einen verschlechterten Kontakt zwischen dem Stromsammler und der Graphitelektrode verhindern.

Diese Ergebnisse unterstreichen, dass ZnO:Al-Schichten aufgrund der elektrochemischen Stabilität und dem einfachen Herstellungsprozess als Schutzschichten auf Aluminiumstromsammlern geeignet sind und dazu beitragen können, langlebige Dual-Ionen-Zellen herzustellen. Als ersten Schritt in die Batterieproduktion wurde im Rahmen des Projekts an der TU Braunschweig bereits begonnen, auch großflächige Beschichtungen von ZnO:Al auf Aluminiumfolien durchzuführen.

6 Ausblick

In elektrochemischen Charakterisierungen konnte anhand des Kurvenverlaufs in der Chronoamperometrie das weitere Oxidationsverhalten abgeschätzt werden. Mit den deutlich verbesserten ZnO:Al-Schichten auf Aluminiumblechen oder Stromsammlerfolie ist es auch möglich, deutlich längere Messungen durchzuführen, die allerdings den Einfluss einer Elektrodenschicht nicht berücksichtigen. Deshalb ist es notwendig, zukünftig vor allem beschichtete Aluminiumfolie in Kombination mit der positiven Elektrode zu untersuchen, um realistische Aussagen zum Langzeitverhalten des Stromsammlers in einer Zelle treffen zu können. Denn im Gegensatz zu den bisherigen Messungen, wird in einer Dual-Ionen-Zelle der Großteil der TFSI-Anionen im Ladevorgang in die Graphitstruktur der Elektrode eingelagert. Infolgedessen erreicht nur ein Bruchteil des Elektrolyts durch die poröse Graphitschicht den Aluminiumstromsammler, an dessen Oberfläche sich die TFSI-Anionen anlagern. Selbst bei einem dauerhaft angelegten Potential von 5 V *vs*. Li/Li^+ ist dementsprechend bereits ein geringeres Ausmaß der anodischen Auflösung zu erwarten. Für Batterien als stationäre Kurzspeicher mit häufigem Laden und Entladen wäre dieser Potentialverlauf allerdings die Ausnahme. Auf Basis der bisherigen Analysen können weitere Messungen unter Anwendung realitätsnaher Lade- und Entladevorgänge zeigen, wie deutlich sich die anodische Auflösung bei geringeren Potentialen abschwächt. Außerdem lässt sich damit veranschaulichen, ob die deutlich erhöhte Widerstandsfähigkeit der beschichteten Stromsammler in Kombination mit einer Graphitelektrode bereits für den Einsatz in einer Batterie ausreicht. Im Zuge der großflächigen Beschichtungen kann die Schichtqualität noch weiter verbessert werden, da es bei höheren Schichtdicken auch leichter möglich ist, alle Unebenheiten der Aluminiumoberfläche vollständig zu bedecken. Letztlich ist es das Ziel dieser Weiterentwicklung, dass die Zyklenstabilität und damit auch die Lebensdauer der Dual-Ionen-Batterien nicht durch die mögliche anodische Auflösung eingeschränkt werden.

Im Anschluss an die ersten großflächigen ZnO:Al-Beschichtungen auf Aluminiumfolie bei den Projektpartnern der TU Braunschweig ist es zunächst interessant, die Mikrostruktur der kalzinierten Keramikschichten mittels hochauflösender REM zu analysieren. Nachfolgend kann anhand von elektrochemischen Charakterisierungen untersucht werden, wie sich die Schichtmorphologie und die zu erwartende höhere Schichtdicke auf den Schutzeffekt der Schicht auswirken. Die erste Auftragung einer Graphitelektrodenschicht auf Aluminiumfolie mit ZnO:Al-Schutzschicht wird ebenfalls als diskontinuierliche Rakelbeschichtung erfolgen. Das ermöglicht anschließend im Vergleich mit vorherigen Messungen, direkt den Einfluss der Elektrode auf das elektrochemische Verhalten zu untersuchen.

Abbildung 6-1: Trockentunnel der Bandbeschichtungsanlage mit angeschlossenem Ultraschallmesssystem zur Schichtdickenbestimmung (a) und Zuschnitt der Graphitelektrode auf Aluminiumfolie (b).

Die größte Herausforderung bei der weiteren Hochskalierung von der diskontinuierlichen zur kontinuierlichen Beschichtung der Stromsammlerfolie stellt die Wärmebehandlung der keramischen Dünnschichten dar. Konventionelle Trockentunnel (siehe Abbildung 6-1a) sind in der Regel für Temperaturen ausgelegt, die zum Trocknen der Elektrodenschichten ausreichen, nicht aber für die Kristallisation einer ZnO:Al-Schicht. Als notwendige Ergänzung bieten sich entsprechend Module an, die analog zu einem Schnellheizofen Strahlungswärme für die schnelle und lokal begrenzte Erwärmung der beschichteten Folie nutzen. Alternativ könnte aber auch eine UV-Bestrahlung zum Einsatz kommen, die die Ausbildung der Zinkoxidstruktur photochemisch induziert. Mit einer solchen Wärmehandlung und der preiswerten Sol-Synthese ist durch die Abscheidung der ZnO:Al-Schutzschichten auch in der späteren industriellen Produktion nur ein leichte Erhöhung der Produktionskosten zu erwarten. Die anschließende Abscheidung der Graphitelektrode auf die ZnO:Al-Schicht wird ebenso durch Auftragen der Schicht mit einer Rasterwalze erfolgen.

Der nächste Schritt der Zellherstellung ist das Laserschneiden des beschichteten Folienbands, um einzelne Elektroden einheitlicher Größe zu erhalten, wie Abbildung 6-1b am Beispiel von Graphit auf einer Aluminiumfolie ohne Schutzschicht zeigt. Abwechselnd mit dem Separator gestapelte Elektroden werden anschließend in Pouchzellen eingesetzt. Diese werden mit dem Elektrolyt befüllt und versiegelt. Das geplante Zelldesign ermöglicht Dual-Ionen-Batterien mit einem platzsparenden und leichten Gehäuse herzustellen sowie die mechanische Beanspruchung der Schichten im Vergleich zu gewickelten Elektroden gering zu halten. Elektrochemische Untersuchungen sowie *post-mortem* Analysen werden dann zeigen, welchen Einfluss diese Schritte der Zellherstellung auf die Integrität und damit auf die Schutzwirkung der ZnO:Al-Schichten haben.

7 Literaturverzeichnis

1. Kim, T.-H., et al., *The Current Move of Lithium Ion Batteries Towards the Next Phase.* Advanced Energy Materials, 2012. **2**(7): S. 860-872.
2. Stenzel, P., *Standpunkt „Stromspeicher“*, in *Energiewirtschaftliche Tagesfragen,* 2015, etv Energieverlag GmbH. S. 38-39.
3. Boicea, V.A., *Energy Storage Technologies: The Past and the Present.* Proceedings of the Ieee, 2014. **102**(11): S. 1777-1794.
4. Korthauer, R., *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien,* 2013, Berlin: Springer Vieweg. XVII, S. 436.
5. Placke, T., et al., *Dual-ion Cells Based on Anion Intercalation into Graphite from Ionic Liquid-Based Electrolytes.* Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2012. **226**(5-6): S. 391-407.
6. Zhang, X., et al., *A Novel Aluminum-Graphite Dual-Ion Battery.* Advanced Energy Materials, 2016: S. 1502588.
7. Holleman, A.F., E. Wiberg, und N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie,* 1995: de Gruyter.
8. McCullough, F.P., C.A. Levine, und R.V. Snelgrove, *Secondary battery*, 1989, Google Patents.
9. Seel, J.A.und J.R. Dahn, *Electrochemical intercalation of PF_6 into graphite.* Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(3): S. 892-898.
10. Xu, K., M.S. Ding, und T.R. Jow, *Quaternary Onium Salts as Nonaqueous Electrolytes for Electrochemical Capacitors.* Journal of The Electrochemical Society, 2001. **148**(3): S. A267-A274.
11. Fromm, O., et al., *Study of the Electrochemical Intercalation of Different Anions from Non-Aqueous Electrolytes into a Graphite-Based Cathode.* ECS Transactions, 2014. **58**(14): S. 55-65.
12. Younesi, R., et al., *Lithium salts for advanced lithium batteries: Li-metal, Li-O_2, and Li-S.* Energy & Environmental Science, 2015. **8**(7): S. 1905-1922.
13. Wang, X., E. Yasukawa, und S. Mori, *Inhibition of anodic corrosion of aluminum cathode current collector on recharging in lithium imide electrolytes.* Electrochimica Acta, 2000. **45**: S. 2677–2684.
14. Li, F., et al., *A novel dual-salts of LiTFSI and LiODFB in $LiFePO_4$-based batteries for suppressing aluminum corrosion and improving cycling stability.* Journal of Power Sources, 2015. **295**: S. 47-54.
15. Krämer, E., S. Passerini, und M. Winter, *Dependency of Aluminum Collector Corrosion in Lithium Ion Batteries on the Electrolyte Solvent.* ECS Electrochemistry Letters, 2012. **1**(5): S. C9-C11.

16. *In 1991 Sony was the first in the world to commercialize a lithium-ion rechargeable battery, forever changing the history of mobile devices.* [Sony Energy Devices Corporation] 2016 [abgerufen am 6.4.2016]; http://www.sonyenergy-devices.co.jp/en/keyword/.

17. Zhang, X., N. Sukpirom, und M.M. Lerner, *Graphite intercalation of bis(trifluoromethanesulfonyl) imide and other anions with perfluoroalkanesulfonyl substituents.* Materials Research Bulletin, 1999. **34**(3): S. 363-372.

18. Xu, K., *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries.* Chem Rev, 2004. **104**(10): S. 4303-4417.

19. Placke, T., et al., *In situ X-ray Diffraction Studies of Cation and Anion Inter-calation into Graphitic Carbons for Electrochemical Energy Storage Applications.* Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2014. **640**(10): S. 1996-2006.

20. Timachova, K., H. Watanabe, und N.P. Balsara, *Effect of Molecular Weight and Salt Concentration on Ion Transport and the Transference Number in Polymer Electrolytes.* Macromolecules, 2015. **48**(21): S. 7882-7888.

21. Zhao, J., et al., *Determination of Lithium-Ion Transference Numbers in $LiPF_6$–PC Solutions Based on Electrochemical Polarization and NMR Measurements.* Journal of the Electrochemical Society 2008. **155**(4): S. A292-A296.

22. Noel, M.und R. Santhanam, *Electrochemistry of graphite intercalation compounds.* Journal of Power Sources, 1998. **72**: S. 53-65.

23. Schmuelling, G., et al., *X-ray diffraction studies of the electrochemical intercalation of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anions into graphite for dual-ion cells.* Journal of Power Sources, 2013. **239**: S. 563-571.

24. Goodenough, J.B.und Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries.* Chemistry of Materials, 2010. **22**(3): S. 587-603.

25. Rothermel, S., et al., *Dual-graphite cells based on the reversible intercalation of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anions from an ionic liquid electrolyte.* Energy & Environmental Science, 2014. **7**(10): S. 3412-3423.

26. Julien, C., *Lithium batteries: science and technology,* 2016: Springer. S. 619.

27. Placke, T., et al., *Influence of Graphite Characteristics on the Electrochemical Intercalation of Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide Anions into a Graphite-Based Cathode.* Journal of The Electrochemical Society, 2013. **160**(11): S. A1979-A1991.

28. Meister, P., et al., *Dual-Ion Cells based on the Electrochemical Intercalation of Asymmetric Fluorosulfonyl-(trifluoromethanesulfonyl) imide Anions into Graphite.* Electrochimica Acta, 2014. **130**: S. 625-633.

29. Myung, S.-T., et al., *Electrochemical behavior of current collectors for lithium batteries in non-aqueous alkyl carbonate solution and surface analysis by ToF-SIMS.* Electrochimica Acta, 2009. **55**(1): S. 288-297.

30. Myung, S.T., Y. Hitoshi, und Y.K. Sun, *Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries.* Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(27): S. 9891-9911.

31. Morita, M., et al., *Anodic behavior of aluminum in organic solutions with different electrolytic salts for lithium ion batteries.* Electrochimica Acta, 2002. **47**(17): S. 2787-2793.

32. Yang, H., et al., *Aluminum Corrosion in Lithium Batteries - An Investigation Using the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance.* Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(12): S. 4399-4407.

33. Murmann, P., et al., *Electrochemical and Thermal Investigations and Al Current Collector Dissolution Studies of Three Di-Lithium Salts in Comparison to $LiPF_6$ Containing Electrolytes.* Journal of The Electrochemical Society, 2013. **160**(4): S. A535-A541.

34. Kühnel, R.-S., et al., *Suppression of aluminum current collector corrosion in ionic liquid containing electrolytes.* Journal of Power Sources, 2012. **214**: S. 178-184.

35. Mun, J., et al., *Linear-Sweep Thermammetry Study on Corrosion Behavior of Al Current Collector in Ionic Liquid Solvent.* Electrochemical and Solid-State Letters, 2010. **13**(8): S. A109-A111.

36. Martin, H.-P. *Leitfähige Keramik als Elektrowerkstoff für den Hochtemperaturbereich*. [Fraunhofer IKTS] 2014 [abgerufen am 7.3.2016]; http://www.ikts.fraunhofer.de/content/dam/ikts/de/doc2/Publikationen/Jahresberichte/jb2014/14_Leitf%C3%A4hige_Keramik_als_Elektrowerkstoff_f%C3%BCr_den_Hochtemperaturbereich.pdf.

37. Sittinger, V., et al., *Übersicht über die Einsatzgebiete und Anwendungen von transparent leitfähigen Oxiden*, in *Galvanotechnik,* 2010. S. 2870-2879.

38. Schuler, T., *Verdichtung und Kristallisation von transparenten leitfähigen oxidischen Sol-Gel-Schichten am Beispiel des Zinkoxids*, in *Universität des Saarlandes,* 2003.

39. Eichel, R.-A., et al., *Space-Charge Layer, Intrinsic "Bulk" and Surface Complex Defects in ZnO Nanoparticles — A High-Field Electron Paramagnetic Resonance Analysis.* Functional Materials Letters, 2013. **06**(04): S. 1330004.

40. Roy, U.N., et al., *Novel ZnO:Al contacts to CdZnTe for X- and gamma-ray detectors.* Sci Rep, 2016. **6**: S. 26384.

41. Ebrahimifard, R., M.R. Golobostanfard, und H. Abdizadeh, *Sol–gel derived Al and Ga co-doped ZnO thin films: An optoelectronic study.* Applied Surface Science, 2014. **290**: S. 252-259.

42. Beaurain, A., et al., *Effects of annealing temperature and heat-treatment duration on electrical properties of sol–gel derived indium-tin-oxide thin films.* Thin Solid Films, 2008. **516**(12): S. 4102-4106.

43. Houng, B., C.-L. Huang, und S.-Y. Tsai, *Effect of the pH on the growth and properties of sol–gel derived boron-doped ZnO transparent conducting thin film.* Journal of Crystal Growth, 2007. **307**(2): S. 328-333.

44. Lee, K.E., et al., *Structural, electrical and optical properties of sol–gel AZO thin films.* Current Applied Physics, 2009. **9**(3): S. 683-687.

45. Fathollahi, V.und M.M. Amini, *Sol–gel preparation of highly oriented gallium-doped zinc oxide thin films.* Materials Letters, 2001. **50**: S. 235-239.

46. Lee, J.-H.und B.-O. Park, *Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol–gel method.* Thin Solid Films, 2003. **426**(1–2): S. 94-99.

47. Yu, Q., et al., *Transparent conducting yttrium-doped ZnO thin films deposited by sol–gel method.* Thin Solid Films, 2007. **515**(7-8): S. 3840-3843.

48. Park, H., et al., *Electrical mechanism analysis of Al_2O_3 doped zinc oxide thin films deposited by rotating cylindrical DC magnetron sputtering.* Thin Solid Films, 2011. **519**(20): S. 6910-6915.

49. Kaneva, N., et al., *Effect of the Substrate on the photocatalytic effiency of ZnO films for malachite green degradation.* Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2014. **49**(2): S. 149-156.

50. Gunhold, A., et al. *Strontiumtitanat - Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten als Sauerstoffsensor*. [TU Clausthal] 2003 [abgerufen am 7.3.2016]; https://www.tu-clausthal.de/presse/tucontact/2003/Mai/tuc1/17b.pdf.

51. Zhao, H., et al., *Electrical properties of yttrium doped strontium titanate with A-site deficiency as potential anode materials for solid oxide fuel cells.* Solid State Ionics, 2009. **180**(2-3): S. 193-197.

52. Zhang, L., et al., *Thermoelectric Properties of Combustion-Synthesized Lanthanum-Doped Strontium Titanate.* Materials Transactions, 2007. **48**(5): S. 1079-1083.

53. Balachandran U., N.G.E., *Electrical Conductivity in Lanthanum-Doped Strontium Titanate.* Journal of Electrochemical Society: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1982. **129**(5): S. 1021-1026.

54. Okhay, O., et al., *Manipulation of dielectric permittivity of sol–gel $SrTiO_3$ films by deposition conditions.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2013. **46**(50): S. 505315.

55. Selvaraj, U., et al., *Sol-gel processing of oriented $SrTiO_3$ thin films.* Materials Letters, 1995. **23**: S. 123-127.

56. *AMIRAN Entspiegeltes Glas*. [Schott AG] 2014 [abgerufen am 24.03.2016]; http://www.schott.com/architecture/german/download/schott-amiran-brochure-datasheet-february-2014-de.pdf.

57. Brinker, C.J.und G.W. Scherer, *Sol-Gel Science The physics and chemistry of sol-gel processing*, 1990, Academic Press.

58. Znaidi, L., *Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review.* Materials Science and Engineering B, 2010. **174**(1-3): S. 18-30.

59. Li, J., et al., *Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by sol–gel process.* Journal of Alloys and Compounds, 2012. **542**: S. 151-156.

60. Nishio, K., et al., *Preparation of highly oriented thin film exhibiting transparent conduction by the sol-gel process.* Journal of Materials Science, 1996. **31**: S. 3651-3656.

61. Burggraaf, A.J.und L. Cot, *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, 1996, Elsevier.

62. Brinker, C.J., et al., *Review of sol-gel thin film formation.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **147**: S. 424-436.

63. [Laurell Technologies] 2015 [abgerufen am 30.03.2016]; http://www.spincoater.com/images/spin-coating.jpg.

64. Aslan, M., *Preparation of c-axis-oriented zinc-oxide thin films and the study of their microstructure and optical properties.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004. **82**: S. 543-552.

65. Ohya, Y., H. Saiki, und Y. Takahashi, *Preparation of Transparent, Electrically Conducting Zno Film from Zinc Acetate and Alkoxide.* Journal of Materials Science, 1994. **29**(15): S. 4099-4103.

66. Nagase, T., T. Ooie, und J. Sakakibara, *A novel approach to prepare zinc oxide films: excimer laser irradiation of sol-gel derived precursor films.* Thin Solid Films, 1999. **357**: S. 151-158.

67. Hagendorfer, H., et al., *Highly transparent and conductive ZnO: Al thin films from a low temperature aqueous solution approach.* Advanced Materials, 2014. **26**(4): S. 632-636.

68. Kim, Y.H., et al., *Flexible metal-oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol-gel films.* Nature, 2012. **489**(7414): S. 128-132.

69. Wiemhöfer, H.-D. *Zellfertigung und Zelltest*. [Westfälische Wilhelms-Universität Münster] 2009 [abgerufen am 20.04.2016]; http://www.uni-muenster.de/LIB2015/projekte/LiVe/Forschung/arbeitspaket7.html.

70. Alam, M.J.und D.C. Cameron, *Preparation and properties of transparent conductive aluminum-doped zinc oxide thin films by sol–gel process.* Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2001. **19**(4): S. 1642-1646.

71. Shahzad, M.B., et al., *A study on the Al doping behavior with sol aging time and its effect on structural and optical properties of sol–gel prepared ZnO thin films.* Thin Solid Films, 2013. **534**: S. 242-248.

72. Rocca, A., et al., *Rare Earth-Doped $SrTiO_3$ Perovskite Formation from Xerogels*. ISRN Ceramics, 2012. **2012**: S. 1-6.

73. Teucher, G., et al., *Processing of Al-doped ZnO protective thin films on aluminum current collectors for Lithium ion batteries.* Thin Solid Films, 2016. **619**: S. 302-307.

74. Choi, B.G., et al., *Electrical, optical and structural properties of transparent and conducting ZnO thin films doped with Al and F by rf magnetron sputter.* Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(12): S. 2161-2165.

75. Brillson, L.J.und Y. Lu, *ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts.* Journal of Applied Physics, 2011. **109**(12): S. 121301.

76. Capan, C., et al., *Epitaxial Cr on n-$SrTiO_3$(001)-An ideal Ohmic contact.* Applied Physics Letters, 2012. **100**(5): S. 052106.

77. Hong, R.und S. Xu, *ZnO:Al Films Prepared by Reactive Mid-frequency Magnetron Sputtering with Rotating Cathode.* Journal of Materials Science and Technology, 2010. **26**(10): S. 872-877.

78. Brown, M.A., A. Goel, und Z. Abbas, *Effect of Electrolyte Concentration on the Stern Layer Thickness at a Charged Interface.* Angew Chem Int Ed Engl, 2016. **128**: S. 3854 –3858.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Funktionsprinzip der Dual-Ionen-Zelle. Pfeile symbolisieren die Ionen- und Elektronenbewegung beim Laden (a) und Entladen (b). Freie TFSI-Anionen sowie Lithiumionen sind im Vergleich zu Graphen vergrößert dargestellt. Auf die Abbildung von Lösemittelmolekülen des Elektrolyten wurde verzichtet. 7

Abbildung 2-2: Potential der Elektroden und elektrochemisches Stabilitätsfenster des Elektrolyten (1 M $LiPF_6$ in Ethylencarbonat/Diethylcarbonat (1:1)) für eine kommerzielle Lithium-Ionen-Zelle (a) und eine Dual-Graphit-Zelle mit PF_6-Anioneninterkalation (b), Werte aus [9, 24]. Der Potentialbereich des SEI-Films ist angedeutet. 9

Abbildung 2-3: Kugel-Stab-Modelle von EMS ($CH_3SO_3C_2H_5$) und TFSI$^-$ ($^-N(SO_2CF_3)_2$) mit abgeschätzter Größe [28], daneben Lithiumion [7]. 10

Abbildung 2-4: Schema der anodischen Auflösung von Aluminium unter Bildung von Al-TFSI-Komplexen. Vorgeschlagener Mechanismus angelehnt an *Yang et al*. [32]. 12

Abbildung 2-5: CV von Aluminium in 1 M LiTFSI Ethylencarbonat/Dimethoxyethan (1:1) Lösung (a), die Pfeile zeigen die Richtung der Messung mit 50 mV/s an; *post-mortem* Mikroskopbild der Aluminiumoberfläche nach 3 h bei 4,5 V in Gegenwart des Elektrolyten (b). Nachdruck aus [13] übersetzt mit Genehmigung von Elsevier. 12

Abbildung 2-6: Schematisches Banddiagramm für undotiertes und aluminiumdotiertes Zinkoxid. 16

Abbildung 2-7: Siliziumwafer (50 x 50 mm^2) beim ersten Dip-Coating mit einem ZnO:Al-Sol (a) und schematische Darstellung der Filmbildung beim Herausziehen eines Substrates mit gleichartiger Vorder- und Rückseite (b). 21

Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Filmbildung beim Spin-Coating in vier Phasen [63]. 22

Abbildung 3-1: Vertikale Tauchbeschichtung von Hydro-Folie, gezeigt ist das Herausziehen des Folienhalters aus einem ZnO:Al-Sol. 28

Abbildung 3-2: Beschichtete Hydro-Folie im RTP-Ofen des Grauraums vor der Wärmebehandlung. 29

Abbildung 3-3: Kontaktwinkelmessung auf Siliziumwafern: Standbild eines spreitenden ZnO:Al-Sol-Tropfens (a) und eines Wassertropfens mit skizzierter Bestimmung des Kontaktwinkels (b). 31

Abbildung 3-4: Messanordnung für Durchschichtmessung auf Aluminiumsubstrat (a) und Transfer-Längen-Messung einer Schicht auf Quarzglas (b). 37

Abbildung 3-5: Zeitlicher Potentialverlauf einer CV-Messung (a) und Beispiel für einen Zyklus einer Messung von Aluminium in 1 M LiTFSI in EMS (b). Die Pfeile zeigen die Messrichtung an. 39

Abbildung 3-6: Frontkontaktierung einer Schicht auf Glas mit Aluminium und Gold (a), anschließendes Sputtern des Gold-Rückkontakts (b) und Zusammensetzen von Stahldeckel und Tefloneinsatz (c). 41

Abbildung 3-7: Schematische Darstellung der Stapelung von Elektroden und Separatoren (a) und Anordnung des Stapels und der Metallkontaktstreifen in der Pouchzelle (b). 42

Abbildung 4-1: Zugabe von Diethanolamin (DEA) zur Suspension und daraus erhaltene alkoholische Lösung der Metallsalze (a), Diagramm der Partikelgrößenverteilung von 0,1 M ZnO:Al-Sol (b). 43

Abbildung 4-2: Vergleich von Analysen zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung des 0,5 M Sols, mittels dynamischer Lichtstreuung am Horiba LB550 (a) und bei Agfa-Labs (b). 44

Abbildung 4-3: Sol von ZnO:Al (links) im Vergleich mit Titandioxid-Sol-Synthesetests (Mitte, rechts) (a) und SLT-Sol hergestellt nach weiterentwickelter Syntheseroute (b). 46

Abbildung 4-4: Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Oberflächenspannung verschiedener Flüssigkeiten auf vorgereinigten Substraten. Die Verbindungslinien dienen nur der Orientierung [73]. 49

Abbildung 4-5: Trocknender Flüssigkeitsfilm eines 0,15 M ZnO:Al-Sols auf Siliziumwafer (a), Beschichtung nach Wärmebehandlung (b) und Bestimmen der Schichtdicke am Laserellipsometer (c). 50

Abbildung 4-6: Tauchbeschichtung von Aluminiumfolien in Folienhaltern, Teilbenetzung des Flüssigkeitsfilms auf MEET-Folie (a) gegenüber vollständiger Benetzung der Hydro-Folie (b). 51

Abbildung 4-7: Schichtdickenverteilung von ZnO:Al auf Siliziumwafer (a) und REM-Aufnahme (SE-Bild) der Bruchfläche aus der Mitte dieser Probe (b) [73]. 52

Abbildung 4-8: Stützsubstrat eingeschlagen in Aluminium-Stromsammlerfolie vor der Beschichtung (a) und nach der ersten Wärmebehandlung (b), Alfa130-Folie nach erster Beschichtung mit ZnO:Al (c). 53

Abbildung 4-9: Schichtdickenverteilung von ZnO:Al auf sputtergeätzter Alfa250-Folie (a) und Gegenüberstellung von REM-Aufnahmen an der gleichen Stelle des Querschnitts dieser Probe (b) [73]. 53

Abbildung 4-10: Beschichtung von Glassubstraten (50 x 50 mm^2): Auftragen eines Sols (a), Gegenlichtfoto eines SLT-Films direkt nach dem Spin-Coating und SLT-Schicht auf Quarzglas nach Kalzinieren (c). 54

Abbildung 4-11: Reliefdarstellung eines unbehandelten (a) und eines polierten Alublechs (b). 55

Abbildung 4-12: Reliefdarstellung von Alfa250-Folie (a) und Alfa130-Folie (b). 56

Abbildung 4-13: Reliefdarstellung der Stromsammlerfolie des MEET (a) und der Hydro-Folie (b). 57

Abbildung 4-14: ZnO:Al-Beschichtung auf Alublechen (25 x 25 mm^2) mit unterschiedlicher Vorbehandlung, d. h. nur mit Alkoholen gereinigt (a), poliert (b) oder sputtergeätzt (c)..... 58

Abbildung 4-15: Farbbilder des ZnO:Al-beschichteten polierten (a) und sputtergeätzten Alublechs (b), aufgenommen am konfokalen Lasermikroskop mit 1000x Vergrößerung. 58

Abbildung 4-16: ZnO:Al-Beschichtung auf abnehmend intensiv geätztem Alublech (a) und zugehöriges Flächenbild der Schichtdickenverteilung (b). 59

Abbildung 4-17: Diskontinuierliche Rakelbeschichtung von Hydro-Folie (a) und trockener Gel-Film an der Grenze zum unbeschichteten Randbereich der Folie (b). Helligkeitsunterschiede sind nur durch Lichtreflexionen bedingt. 62

Abbildung 4-18: REM-Aufnahmen (SE-Bilder) der Schichtoberflächen von ZnO:Al auf MEET-Folie (a) und auf sputtergeätzter Alfa250-Folie (b), jeweils nach zweistufiger Wärmebehandlung. 64

Abbildung 4-19: REM-Aufnahmen (SE-Bilder) der Schichtoberflächen von ZnO:Al (a) [73] und SLT (b) auf sputtergeätzter Alfa250-Folie nach einstufiger Wärmebehandlung..... 64

Abbildung 4-20: Röntgendiffraktogramme von ZnO:Al auf sputtergeätzer Alfa250-Folie und ZnO:Al-Pulver im Vergleich mit den Reflexlagen der Referenzsubstanzen [73]. 65

Abbildung 4-21: Röntgendiffraktogramme von SLT auf sputtergeätzem Alublech und SLT-Pulver (kalziniert bei 600 °C) im Vergleich mit den Reflexlagen der Referenzsubstanzen.... 66

Abbildung 4-22: Kupferkontakte auf ZnO:Al-Schicht auf Quarzglas für TLM (a) und Abhängigkeit des gemessenen Widerstands auf derselben Probe mit unterschiedlichen Kontakten mit 1 mm Abstand (b)..... 70

Abbildung 4-23: CV von ZnO:Al-Schicht auf Aluminiumfolie (a) und typischer Verlauf eines Zyklus mit unbeschichteter Aluminiumfolie als positiver Elektrode (b). Die Pfeile zeigen die Messrichtung an. 74

Abbildung 4-24: CA von zwei Stanzproben derselben Aluminiumfolie mit ZnO:Al-Beschichtung. 75

Abbildung 4-25: REM-Aufnahme der Probenoberfläche (ZnO:Al auf MEET-Folie) nach CA-Messung. 76

Abbildung 4-26: Detailaufnahme (SE-Bild) der von anodischer Auflösung betroffenen Stelle. 77

Abbildung 4-27: CV einer Stanzprobe von ZnO:Al auf sputtergeätzter Alfa130-Folie (a) und Vergleich aller CA-Messungen von ZnO:Al-Proben mit unbeschichteten, sputtergeätzten Alfa-Folien (b)..... 79

Abbildung 4-28: REM-Aufnahmen (SE-Bilder) der Probenoberfläche mit ZnO:Al-Beschichtung nach CA-Messung, in der Mitte der Alfa130-Folie (a) und am Rand der Alfa250-Folie (b)..... 80

Abbildung 4-29: CV einer Stanzprobe von SLT auf sputtergeätzter Alfa130-Folie (a) und Vergleich aller CA-Messungen von SLT-Proben mit unbeschichteten, sputtergeätzten Alfa-Folien (b). 81

Abbildung 4-30: REM-Aufnahmen (SE-Bilder) der Probenoberfläche mit SLT-Beschichtung nach CA-Messung am Rand der Alfa130-Folie (a) und Alfa250-Folie (b). 82

Abbildung 4-31: Beidseitig sputtergeätzte und beschichtete Alfa130-Folien: CV einer Stanzprobe mit ZnO:Al-Schicht (a) und CA-Messungen von ZnO:Al- und SLT-Proben (b).83

Abbildung 4-32: CV der Stanzprobe von Hydro-Folie mit dickerer ZnO:Al-Beschichtung (a) im Vergleich mit dem CV der unbehandelten Folie ohne Schicht (b). 85

Abbildung 4-33: Vergleich der CA-Messungen von ZnO:Al auf Hydro-Folie mit unbehandelter Hydro-Folie, mit Skalierung über 24 h bis zum Maximum der Ladungssumme (a) oder über die gesamte Dauer des CA der Proben von 72 h mit Skalierung auf deren Endwerte (b). 86

Abbildung 4-34: Auflegen des Separators auf die Blechprobe bzw. anschließend der Lithiumfolie und Nickelscheibe (a), poliertes Aluminiumblech nach CA-Messung (b) und Stahldeckel mit kreisrunder Vertiefung sowie aufgeklebter Teflonfolie nach Zerlegen der Pouchzelle (c). 87

Abbildung 4-35: CA von polierten Alublechen bei unterschiedlichen Spannungen und Elektrolytmengen. 89

Abbildung 4-36: CA von unterschiedlich vorbehandelten Alublechen mit ZnO:Al-Beschichtung im Vergleich mit poliertem Alublech. 90

Abbildung 4-37: Foto des polierten Alublechs nach CA (a), REM-Aufnahme (RE-Bild) der Mitte der betroffenen Probenoberfläche (b) und Lasermikroskop-Höhenbild (c). 91

Abbildung 4-38: Foto des ZnO:Al-beschichteten polierten Alublechs nach CA über 24 h (a), REM-Aufnahme (RE-Bild) der betroffenen Probenoberfläche (b) und Lasermikroskop-Höhenbild (c). 92

Abbildung 4-39: Foto des sputtergeätzten Alublechs mit ZnO:Al-Beschichtung nach CA über 24 h (a), REM-Aufnahme (RE-Bild) der betroffenen Probenoberfläche (b) und Lasermikroskop-Höhenbild (c). 92

Abbildung 4-40: CA von dünnerer ZnO:Al-Schicht auf sputtergeätztem Alublech mit Referenzmessung, dargestellt für 24 h (a). Fotos der betroffenen Probenoberfläche des polierten Alublechs (b) nach CA über rund 29 h und der genannten Probe (c) nach CA über 60 h [73]. 94

Abbildung 4-41: Vergleich der CA-Messungen von (unterschiedlich dicken) ZnO:Al-Schichten auf sputtergeätzten Alublechen unter Angabe der eingesetzten Elektrolytmenge. . 95

Abbildung 4-42: CV von ZnO:Al-Schicht auf Quarzglas mit Goldkontakt (a) und anschließende CV-Messung (b), jeweils mit Angabe des angelegten Potentials. 97

Abbildung 4-43: CA von ZnO:Al-Schicht auf Quarzglas mit Vergleichsmessung von Goldkontaktstreifen (a) und REM-Aufnahme (RE-Bild) der Oberfläche der ZnO:Al-Probe nach gesamter Messreihe (b). 98

Abbildung 6-1: Trockentunnel der Bandbeschichtungsanlage mit angeschlossenem Ultraschallmesssystem zur Schichtdickenbestimmung (a) und Zuschnitt der Graphitelektrode auf Aluminiumfolie (b). 106

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Liste dotierter Halbleiter, deren spezifischer Widerstand und Leitfähigkeit. 16

Tabelle 3-1: Liste verwendeter Substrate mit Produktangaben des Herstellers. 25

Tabelle 4-1: Messwerte und berechnete Oberflächenspannung (γ) von ZnO:Al-Solen sowie deren Kontaktwinkel (θ) bei Benetzung eines unbehandelten Siliziumwafers. (V_M bzw. V_P sind die Volumenanteile von 2-Methoxyethanol bzw. 1-Propanol, c die Metallionenkonzentration). 48

Tabelle 4-2: Kontaktwinkel von ZnO:Al-Sol auf unterschiedlich vorbehandelten Substraten und auf gleichen Substraten nach Abscheidung einer ersten ZnO:Al-Schicht. 60

Tabelle 4-3: Berechnete Schrumpfung und Verdichtung der Pellets durch freies Sintern. 67

Tabelle 4-4: Massengehalte (Angabe in gew%) der Elemente in Pulvern und ausgewählten Pellets im Vergleich mit berechneten Werten, basierend auf der Sol-Zusammensetzung (Dotierung je 1 at%). 68

Tabelle 4-5: Berechnete spezifische Widerstände und Leitfähigkeiten der Schichtmaterialien sowie Literaturwerte der Leitfähigkeit für vergleichbare Schichten auf Glassubstraten. 71

Danksagung

In den letzten drei Jahren entstand diese Doktorarbeit im Rahmen des Insider-Projekts am Institut für Energie- und Klimaforschung – Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) mit der Unterstützung vieler Kollegen des FZJ und der Projektpartner.

Meinem Doktorvater Prof. Rüdiger-A. Eichel danke ich vielmals für die akademische und wissenschaftliche Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit. Weiterhin geht mein Dank an Prof. Wolfgang Stahl für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Der Weg nach Jülich war nicht nur geographisch, sondern auch durch den Einstieg in die anwendungsorientierte Forschung ein großer Schritt. Daher danke ich Dr. Hans Peter Buchkremer sowie Dr. Sven Uhlenbruck und Dr. Tim Van Gestel für die Bereitstellung dieses interessanten Themas, das entgegengebrachte Vertrauen und die gute Betreuung. Unserem Institutsleiter Prof. Olivier Guillon bin ich zudem dankbar, dass er mir die Teilnahme an internationalen Konferenzen ermöglichte.

Besonders möchte ich mich bei Tim Van Gestel als Betreuer und meinem Kollegen Manuel Krott für die Unterstützung bedanken. Beide hatten für wissenschaftliche Fragen stets ein offenes Ohr und haben mit Hilfeleistungen, Diskussionen und Vorschlägen bis zuletzt entscheidend zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen.

Der gesamten Batteriegruppe und allen Geräteverantwortlichen des IEK-1 danke ich für die Unterstützung bei Experimenten und Messungen, vor allem Dr. Hans-Gregor Gehrke, der mir viel bei der Weiterentwicklung der elektrischen und elektrochemischen Charakterisierungsmethoden geholfen hat. Zudem sei Dr. Yoo Jung Sohn für Durchführung und Auswertung von XRD-Messungen, Dr. Doris Sebold für REM-Analysen, Marie-Theres Gerhards für die Dilatometrie und Volker Bader für die Wärmebehandlungen gedankt. Allen Mitarbeitern der Werkstatt gilt mein Dank für die Anfertigung der Folienhalter und Dr. Matthias Balski für die ICP-OES Analysen im ZEA-3. Durch den Kontakt zu meinem internen Mentor Dr. Jürgen Hüpkes hat sich eine gute Zusammenarbeit mit dem Institut für Photovoltaik entwickelt. Ihm und Dr. Gabrielle Jost möchte ich daher besonders für die Beratung und Unterstützung sowie Hildegard Siekmann für die Durchführung der PVD-Beschichtungen, Brigitte Zwaygardt für die Profilometrie und Alain Doumit für die Hall-Messungen danken.

Die Projektpartner des MEET Batterieforschungszentrums, Paul Meister, Kolja Beltrop und Andreas Heckmann, übernahmen dankenswerterweise die elektrochemische Charakterisierung beschichteter Folien und stellten eine fertige Elektrolytlösung für eigene Messungen bereit. Dank geht auch an Linus Froböse und Julian Höfler für die Umsetzung der großflächigen Beschichtung von Aluminiumfolie mit den hier synthetisierten Solen.

Allen Bürokollegen danke ich für eine angenehm lockere Arbeitsatmosphäre, ob im alten Chefbüro, im COSY und meinem Ersatzbüro bei Roxy und Martin oder nun im Membranzentrum. Die Promotion habe ich gleichzeitig mit Marie und Christian begonnen, die mir von Anfang an bis hin zur stressigen Schreibphase stets weitergeholfen haben, auch wenn ich wiederum mit Christians Fragen „an den Chemiker“ oder zu Origin und Word zum Teil überfordert war. Vielen Dank an Euch und Thorsten für die gute Zeit hier, in Aachen, Köln und auf Dienstreisen. Irgendwie ist es Christian zudem gelungen, einen Faschingsmuffel wie mich noch für den Karneval zu begeistern. Mit Anna, Sandra, Thorsten, Nicole, Martin und Long als „Jaracells“ und Sven als Hasen traten wir im Batteriekostüm im Seecasino auf. Vielen Dank für diese tolle Aktion. Außerdem möchte ich allen Fahrern und Mitfahrern in Fahrgemeinschaften für den entspannten und unterhaltsamen Arbeitsweg danken.

Abschließend möchte ich mich herzlich bei meiner Familie für die gegebene Zeit zur Stellensuche und die fortwährende Unterstützung sowie den Freunden in Aachen für die abwechslungsreichen Jahre bedanken.

Band / Volume 355
Entwicklung selbstheilender Wärmedämmschichten
D. Koch (2016), X, 120 pp
ISBN: 978-3-95806-201-6

Band / Volume 356
Betriebsstrategien für Brenngaserzeugungssysteme zur Anwendung in HT-PEFC-Hilfsstromaggregaten
D. Krekel (2017), IX, 265 pp
ISBN: 978-3-95806-203-0

Band / Volume 357
Korrosion metallischer Bipolarplatten in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen
V. Weißbecker (2017), viii, 194 pp
ISBN: 978-3-95806-205-4

Band / Volume 358
Realistic Bandwidth Estimation in the Theoretically Predicted Radionuclide Inventory of PWR-UO2 Spent Fuel Derived from Reactor Design and Operating Data
I. Fast (2017), XI, 129 pp
ISBN: 978-3-95806-206-1

Band / Volume 359
Light Trapping by Light Treatment
Direct Laser Interference Patterning
For the Texturing of Front Contacts in Thin-Film Silicon Solar Cells
T. Dyck (2017), vi, 172, XI pp
ISBN: 978-3-95806-208-5

Band / Volume 360
Interface and Topography Optimization for Thin-Film Silicon Solar Cells with Doped Microcrystalline Silicon Oxide Layers
C. Zhang (2017), VII, 156 pp
ISBN: 978-3-95806-209-2

Band / Volume 361
Calibration and large-scale inversion of multi-configuration electromagnetic induction data for vadose zone characterization
C. von Hebel (2017), ix, 123 pp
ISBN: 978-3-95806-210-8

Band / Volume 362
Process-based modelling of regional water and energy fluxes taking into account measured neutron intensities by cosmic-ray probes
R. Baatz (2017), xvi, 135 pp
ISBN: 978-3-95806-211-5

Band / Volume 363
Quantitative Analyse der Lithiumverteilung in Kathoden- und Elektrolyt-Dünnschichten für Festkörperbatterien
C. Dellen (2017), vi, 161 pp
ISBN: 978-3-95806-214-6

Band / Volume 364
Intragruppentrennung Seltener Erden mittels neuer phosphororganischer Liganden
S. Hadić (2017), VIII, 164 pp
ISBN: 978-3-95806-215-3

Band / Volume 365
Automated Magnetic Divertor Design for Optimal Power Exhaust
M. Blommaert (2017), xxiv, 220 pp
ISBN: 978-3-95806-216-0

Band / Volume 366
PEM-Elektrolyse-Systeme zur Anwendung in Power-to-Gas Anlagen
G. Tjarks (2017), IV, 135 pp
ISBN: 978-3-95806-217-7

Band / Volume 367
Fundamental Insights into the Radium Uptake into Barite by Atom Probe Tomography and Electron Microscopy
J. Weber (2017), IX, 160 pp
ISBN: 978-3-95806-220-7

Band / Volume 368
Entwicklung von elektronenleitenden Schutzschichten gegen die anodische Auflösung von Stromsammlern in neuartigen „Dual-Ionen"-Energiespeichern
G. Teucher (2017), VIII, 120 pp
ISBN: 978-3-95806-222-1

Weitere ***Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich*** unter
http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp

Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 368
ISBN 978-3-95806-222-1