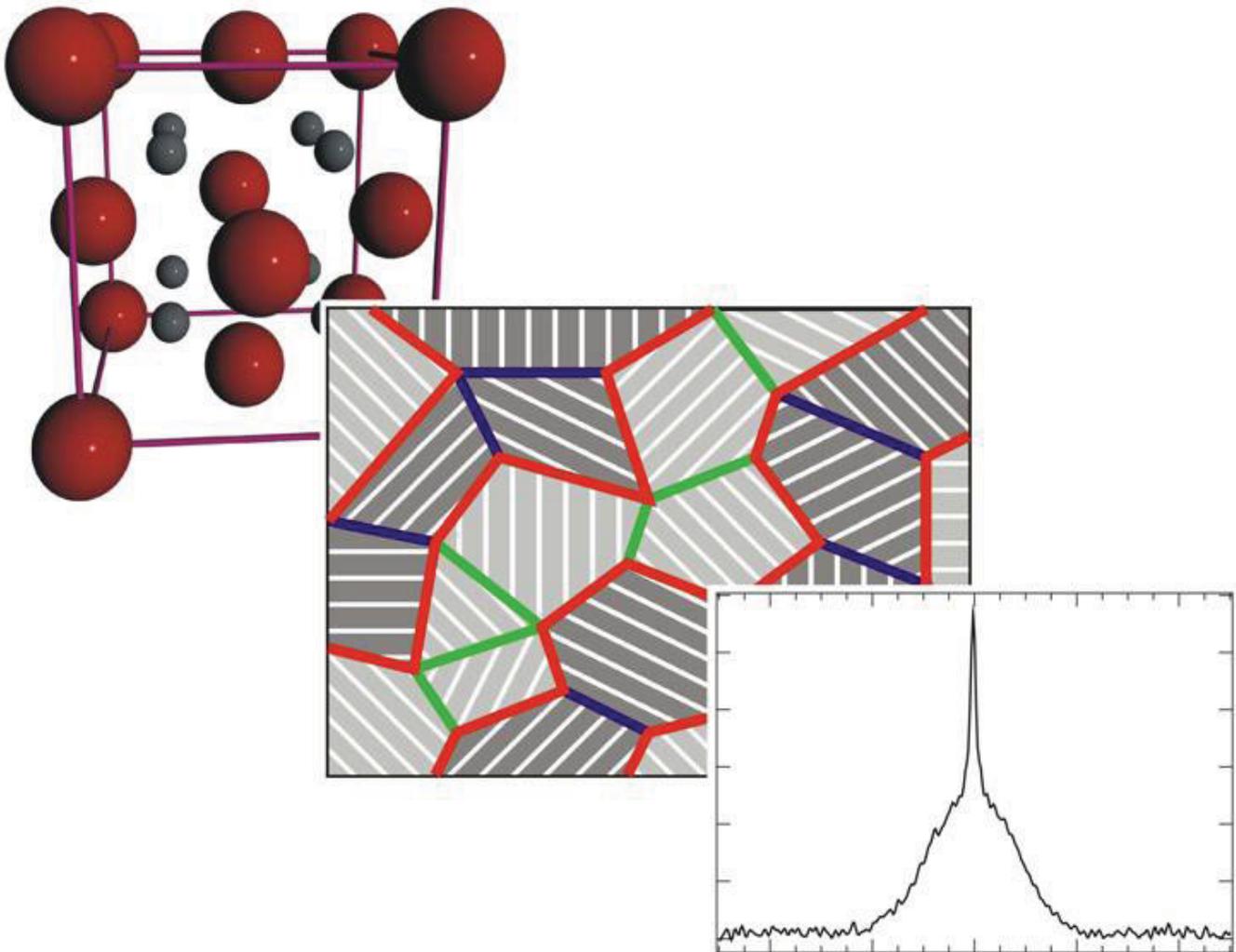


# Perkolation von Grenzflächen in nanokristallinen keramischen Kompositen

## Li-Ionenleitfähigkeit und $^7\text{Li}$ -NMR-Relaxation

---



**Perkolation von Grenzflächen in  
nanokristallinen keramischen Kompositen**

—

**Li-Ionenleitfähigkeit und  
<sup>7</sup>Li-NMR-Relaxation**

Vom Fachbereich Chemie  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

—Dr. rer. nat.—

genehmigte

**Dissertation**

von

**Dipl.-Phys. Sylvio Indris**

geboren am 07.11.1969 in Dresden

**2001**

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

**Indris, Sylvio:**

Perkolation von Grenzflächen in nanokristallinen keramischen Kompositen –  
Li-Ionenleitfähigkeit und <sup>7</sup>Li-NMR-Relaxation - / vorgelegt von Sylvio Indris. -

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2001

Zugl.: Hannover, Univ., Diss., 2001

ISBN 3-89873-133-2

Referent: Prof. Dr. Paul Heitjans  
Korreferent: Prof. Dr. Armin Bunde  
Tag der Promotion: 30.04.2001

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2001

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung  
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile  
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)  
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2001

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-133-2

„Seltsam verlächelnd schob der Laborant  
den Kolben fort, der halbberuhigt rauchte.  
Er wußte jetzt, was er noch brauchte,  
damit der sehr erlauchte Gegenstand

da drin entstände. Zeiten brauchte er,  
Jahrtausende für sich und diese Birne  
in der es brodelte; im Hirn Gestirne  
und im Bewußtsein mindestens das Meer.“

(aus: Rainer Maria Rilke, „Der Alchimist“)



# Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden nanokristalline keramische Komposite  $(1 - x)\text{Li}_2\text{O}:x\text{B}_2\text{O}_3$  in der Zusammensetzung  $x = 0 \dots 1$  bezüglich der Li-Ionendiffusion untersucht. Die nanokristallinen Komponenten, der schnelle Li-Ionenleiter  $\text{Li}_2\text{O}$  und der Isolator  $\text{B}_2\text{O}_3$ , wurden aus den grobkörnigen Materialien durch Kugelmahlen hergestellt. Mahldauern zwischen 1 Stunde und 16 Stunden ergaben mittlere Teilchengrößen zwischen 40 nm und 20 nm. Die nanokristallinen Pulver wurden bezüglich ihrer Teilchengröße und ihrer thermischen Stabilität mit den Methoden der Röntgendiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie und der Differentiellen Thermoanalyse charakterisiert.

Die Lithiumdiffusion in diesen Kompositen wurde mit den Methoden der Impedanzspektroskopie und der NMR-Spektroskopie am  $^7\text{Li}$ -Sondenkern untersucht. Die Leitfähigkeitsmessungen zeigen ausgehend vom reinen  $\text{Li}_2\text{O}$  eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch Zugabe des Isolators. Dies wird zurückgeführt auf eine erhöhte Leitfähigkeit in der Grenzschicht zwischen den beiden Materialien. Die  $^7\text{Li}$ -NMR-Linienformen deuten auf die heterogene Struktur dieser Materialien mit kristallinen Körnern und strukturell ungeordneten Grenzflächen hin. Die heterogene Struktur spiegelt sich in einer heterogenen Dynamik der Lithiumionen wider. Diese offenbart sich in Abweichungen des Magnetisierungsverlaufs vom einfachexponentiellen Verhalten.

**Stichworte:** Diffusion, Komposite, Nanokristalle

# Abstract

We studied Li ion diffusion in nanocrystalline ceramic  $(1 - x)\text{Li}_2\text{O}:x\text{B}_2\text{O}_3$  composites with  $x = 0 \dots 1$ . The nanocrystalline components, the fast ion conductor  $\text{Li}_2\text{O}$  and the insulator  $\text{B}_2\text{O}_3$ , were prepared by ball milling the coarse grained source materials. Milling times between 1 hour and 16 hours resulted in average grain sizes between 40 nm and 20 nm. The average grain sizes and the thermal stability of the nanocrystalline powders were characterized using x-ray diffraction, transmission electron microscopy and differential thermal analysis.

Li diffusion in these composites was studied with impedance and with NMR relaxation spectroscopy on  $^7\text{Li}$  probe nuclei. Starting from pure  $\text{Li}_2\text{O}$  the conductivity of the composites is increased by adding the insulator. This is explained by an enhanced conductivity in the interfaces between the two materials.  $^7\text{Li}$  NMR lineshapes reveal the heterogeneous structure of these samples with crystalline grains and structurally disordered interfaces. The heterogeneous structure is reflected by the heterogeneous dynamics of the Li ions which can be seen in deviations of the magnetization curves from single exponential behaviour.

**Keywords:** Diffusion, Composites, Nanocrystals



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Historisches . . . . .	1
1.2	Zielsetzung . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Diffusion . . . . .	3
2.1.1	Grundbegriffe . . . . .	3
2.1.2	Diffusion in Korngrenzen . . . . .	6
2.2	Materialklassen . . . . .	7
2.2.1	Festkörperelektrolyte . . . . .	7
2.2.2	Nanokristalline Materialien . . . . .	8
2.2.3	Disperse Ionenleiter . . . . .	11
2.3	Experimentelle Methoden . . . . .	12
2.3.1	Impedanz-Spektroskopie . . . . .	12
2.3.2	Kernspinresonanz . . . . .	15
2.4	Theoretische Grundlagen . . . . .	25
2.4.1	Diffusion und Kernspinrelaxation . . . . .	25
2.4.2	Perkolationsmodelle . . . . .	31
2.4.3	Random Walk und Monte Carlo-Simulationen . . . . .	36

<b>3</b>	<b>Aufbau der Messplätze</b>	<b>39</b>
3.1	Röntgenbeugung . . . . .	39
3.2	Der Impedanzmessplatz . . . . .	40
3.2.1	Der Gesamtaufbau für das Gerät HP 4192A . . . . .	40
3.2.2	Die Impedanz-Probenhalterung zum Gerät HP 4192A . . . . .	41
3.2.3	Der Aufbau zum Gerät HP 4191A . . . . .	42
3.3	Der NMR-Messplatz . . . . .	44
3.3.1	Das NMR-Spektrometer . . . . .	44
3.3.2	Der Kryomagnet . . . . .	45
3.3.3	Der NMR-Probenkopf . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Probenmaterialien und -herstellung</b>	<b>49</b>
4.1	Einleitung . . . . .	49
4.2	Verwendete Materialien . . . . .	51
4.2.1	Lithiumoxid $\text{Li}_2\text{O}$ . . . . .	51
4.2.2	Dibortrioxid $\text{B}_2\text{O}_3$ . . . . .	52
4.3	Kugelmahlen . . . . .	53
4.4	Proben für Impedanzmessungen . . . . .	54
4.5	Proben für NMR-Messungen . . . . .	55
4.6	Proben für TEM-Untersuchungen . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Charakterisierung der Proben</b>	<b>57</b>
5.1	Einleitung . . . . .	57
5.2	Dichtemessungen . . . . .	57
5.3	Röntgenbeugung . . . . .	58
5.3.1	Identifikation der Phasen . . . . .	58
5.3.2	Bestimmung der Korngröße . . . . .	58

5.4	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	65
5.5	Differentielle Thermoanalyse . . . . .	69
5.6	Kornwachstum . . . . .	71
5.7	Mechanochemische Reaktionen . . . . .	72
<b>6</b>	<b>Messergebnisse</b>	<b>75</b>
6.1	Leitfähigkeiten . . . . .	75
6.1.1	Der Niederfrequenzbereich 5 Hz bis 13 MHz . . . . .	75
6.1.2	Der Radiofrequenzbereich 1 MHz bis 1 GHz. . . . .	81
6.2	NMR-Relaxationszeiten . . . . .	83
6.3	NMR-Linienformen . . . . .	88
6.4	Separation zweier Relaxationen . . . . .	92
<b>7</b>	<b>Diskussion</b>	<b>101</b>
7.1	Leitfähigkeiten . . . . .	101
7.2	NMR-Untersuchungen . . . . .	103
7.3	Vergleich von Impedanz- und NMR-Resultaten . . . . .	105
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>113</b>
<b>A</b>	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>117</b>
<b>B</b>	<b>Volumenanteile zur Kontinuumsperkolation</b>	<b>121</b>
<b>C</b>	<b>Die benutzten Programme</b>	<b>123</b>
<b>D</b>	<b>Konferenzbeiträge und Publikationen</b>	<b>125</b>
D.1	Posterbeiträge . . . . .	125
D.2	Kurzvorträge . . . . .	125
D.3	Eingeladener Vortrag . . . . .	127

## INHALTSVERZEICHNIS

---

D.4 Publikationen . . . . .	127
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>129</b>
<b>Danksagung</b>	<b>137</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Historisches

Untersuchungen an *nanokristallinen Materialien* haben seit den ersten Arbeiten von Gleiter [1,2] vielen Gebieten der Physik, Chemie und Materialwissenschaften neue Impulse gegeben. Diese Materialien zeigen neuartige makroskopische Eigenschaften im Vergleich zum grobkörnigen Material. Diese beinhalten katalytische, elektrische, mechanische, optische und magnetische Eigenschaften. Neben wissenschaftlichen Fragestellungen begegnen nanokristalline Materialien uns auch im alltäglichen Leben. So sind z.B. nanokristalline SiO<sub>2</sub>-Pulver verantwortlich für das Auftreten von Kugelblitzen [3].

Standen anfangs hauptsächlich metallische Systeme im Vordergrund, sind in letzter Zeit auch keramische Systeme intensiver studiert worden. So lassen sich etwa Keramiken finden, die bei relativ tiefen Temperaturen gesintert werden können oder plastisch verformbar sind.

*Disperse Ionenleiter* sind feste Mischungen eines Ionenleiters und eines Isolators. Einige dieser Systeme zeigen den überraschenden Effekt, dass durch Zugabe des Isolators die Leitfähigkeit des Kompositsystems ansteigt.

Es sind viele solcher Systeme untersucht worden, wobei die mikroskopische Erklärung noch unklar ist. Neben dem Einfluss von Wasser in den Proben wurde auch der Einfluss der Partikelgröße diskutiert [4]. Dieser ist aber bisher äußerst selten systematisch untersucht worden.

## 1.2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit war es, zum ersten Mal die Eigenschaften der nanokristallinen Materialien mit den Merkmalen der Dispersen Ionenleitern zu verknüpfen und ein nanokristallines Kompositsystem aus einem Ionenleiter und einem Isolator herzustellen. In diesem Kompositsystem gibt es einen großen Anteil verschiedenartiger Grenzflächen. Die Variation der Teilchengrößen und der Zusammensetzung des Kompositsystems erlaubt ein Modellieren dieses Netzwerkes von Grenzflächen und somit die Variation der makroskopischen Eigenschaften. Von besonderem Interesse war hierbei die Li-Diffusion in diesen Festkörpern und somit die Li-Ionen-Leitfähigkeit. Materialien mit hoher ionischer Leitfähigkeit finden Anwendung als Festelektrolyte in Gassensoren, Brennstoffzellen und Batteriesystemen. Die Li-Diffusion wurde mit der Impedanzspektroskopie und der NMR-Spektroskopie untersucht. Die Impedanzspektroskopie liefert über die Nernst-Einstein-Beziehung direkt den frequenzabhängigen Diffusionskoeffizienten und die NMR-Relaxationszeiten liefern nuklid- und damit elementspezifisch Aussagen über das Hüpfverhalten der Li-Ionen und damit über die kurzreichweitige Diffusion dieser Ladungsträger. Als Ionenleiter wurde Lithiumoxid  $\text{Li}_2\text{O}$  verwendet. Die einfache Kristallstruktur erleichtert die Interpretation der Messergebnisse. Dies betrifft einerseits die Tatsache, dass in diesem Material nur zwei verschiedene Ionensorten enthalten sind, und andererseits die Gegebenheit, dass alle Li-Ionen auf äquivalenten Plätzen sitzen. In Kap. 2 werden zunächst die Grundlagen zu den Messmethoden und zu den theoretischen Modellen zur Beschreibung von Diffusion in Festkörpern vorgestellt. Der Aufbau der Messplätze ist in Kap. 3 beschrieben. Die Kap. 4 und 5 befassen sich mit der Herstellung bzw. der Charakterisierung der Proben und die experimentellen Ergebnisse und deren Diskussion befinden sich in den Kapiteln 6 und 7.

# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Diffusion

#### 2.1.1 Grundbegriffe

Diffusion ist die Bewegung von Atomen oder Molekülen, welche durch einen Konzentrationsgradienten getrieben wird [5]. Das erste FICKSche Gesetz verknüpft den Teilchenstrom  $\mathbf{j}$  (Anzahl der Teilchen pro Fläche und Zeiteinheit) mit dem Gradienten der Konzentration  $\nabla c$  :

$$\mathbf{j} = -D^{\text{tr}} \cdot \nabla c \quad . \quad (2.1)$$

Die Größe  $D^{\text{tr}}$  wird dabei als *makroskopischer Diffusionskoeffizient* oder *Tracerdiffusionskoeffizient* bezeichnet und ist i. Allg. ein Tensor. Bei isotroper Diffusion wird  $D^{\text{tr}}$  ein Skalar. Geht man davon aus, dass die Teilchen keine chemischen Reaktionen eingehen, also die Teilchenzahl erhalten bleibt, so gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \mathbf{j} = 0 \quad . \quad (2.2)$$

Setzt man dies in Gleichung (2.1) ein, so erhält man das zweite FICKSche Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla (D^{\text{tr}} \cdot \nabla c) \quad . \quad (2.3)$$

## 2. Grundlagen

---

Ist der Diffusionskoeffizient nicht von der Konzentration und damit nicht vom Ort abhängig, so erhält man

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D^{\text{tr}} \cdot \Delta c \quad . \quad (2.4)$$

Falls die Konzentration  $c$  nur in eine Richtung, z.B. die  $x$ -Achse, variiert, resultiert daraus die eindimensionale Gleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D^{\text{tr}} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad . \quad (2.5)$$

Dies ist eine lineare partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung, deren Lösung die Kenntnis der Anfangs- und Randbedingungen erfordert. In der Praxis wird häufig der Fall betrachtet, dass sich die diffundierende Spezies zur Zeit  $t = 0$  in einem dünnen Film an der Oberfläche eines einseitig unendlich ausgedehnten Festkörpers befindet (z.B. bei  $x = 0$ ). Die Konzentration zur Zeit  $t$  ist dann gegeben durch

$$c(x, t) = \frac{M_D}{\sqrt{\pi D^{\text{tr}} t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4D^{\text{tr}} t}\right) \quad . \quad (2.6)$$

Dabei ist  $M_D$  die Teilchendichte (Anzahl der Teilchen pro Flächeneinheit) im dünnen Film zur Zeit  $t = 0$ . Diese Funktion wird häufig benutzt, um das Konzentrationsprofil beim Eindringen radioaktiver Isotope in einen Festkörper zu beschreiben und damit den Diffusionskoeffizienten zu ermitteln.

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird häufig mit einem ARRHENIUSansatz beschrieben [5]:

$$D^{\text{tr}} = D_0^{\text{tr}} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad . \quad (2.7)$$

Hier ist  $D_0^{\text{tr}}$  der präexponentielle Faktor und  $Q$  ist die Aktivierungsenthalpie der Diffusion, hier anzugeben als Energie pro Atom. Beruht in kristallinen Festkörpern die Diffusion auf der Bewegung von Punktdefekten, wie z.B. Leerstellen, so setzt sich die Aktivierungsenthalpie zusammen aus einem Anteil für die Bildung des Defektes und einem Anteil für die Migration dieses Defektes. Solche Aktivierungsenthalpien können

z.B. durch temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen ermittelt werden. Dies ist im Abschnitt 2.2.1 beschrieben.

Die EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Beziehung verknüpft den Diffusionskoeffizienten  $D^{\text{SD}}$  mit dem mittleren Verschiebungsquadrat  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$  der diffundierenden Teilchen [6]. Für den Grenzfall  $t \rightarrow \infty$  erhält man

$$D^{\text{SD}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \cdot \langle \mathbf{R}^2 \rangle \quad . \quad (2.8)$$

Man bezeichnet  $D^{\text{SD}}$  als *mikroskopischen Diffusionskoeffizienten*, *Selbstdiffusionskoeffizienten* oder *Diffusionskoeffizienten der unkorrelierten Diffusion*. Dieser ist mit dem makroskopischen Diffusionskoeffizienten  $D^{\text{tr}}$  identisch, falls die Bewegung der Teilchen aus unkorrelierten Einzelsprüngen besteht. Abweichungen der beiden Diffusionskoeffizienten voneinander werden durch den Korrelationsfaktor  $f$  beschrieben:

$$D^{\text{tr}} = f \cdot D^{\text{SD}} \quad . \quad (2.9)$$

Dabei gilt immer  $0 \leq f \leq 1$ . Der Fall  $f = 1$  entspricht der unkorrelierten Diffusion. Basiert in einem Festkörper die Diffusion auf diskreten Sprüngen der Länge  $a$ , so erhält man aus Gl. (2.8)

$$D^{\text{SD}} = \frac{a^2}{6\tau} \quad . \quad (2.10)$$

Hier ist  $\tau$  die mittlere Verweilzeit der Ionen (und damit  $\Gamma = \tau^{-1}$  eine mittlere Sprungrate) und  $a$  kann in Festkörpern mit dem Abstand nächster Nachbarn identifiziert werden. Mit den Gl. (2.9) und (2.10) lässt sich also aus den mikroskopischen Größen  $a$  und  $\tau$  der makroskopische Diffusionskoeffizient  $D^{\text{tr}}$  ermitteln. Dies ist die Grundlage von Diffusionsuntersuchungen mit *Monte Carlo*-Simulationen eines Random Walk in Festkörpern [5, 7], wie sie in Abschnitt 2.4.3 vorgestellt werden.

Zwei wichtige experimentelle Methoden zur Untersuchung der Diffusion in Festkörpern sind die Impedanzspektroskopie [8] und die NMR-Spektroskopie [5, 9–13], welche in den Abschnitten 2.3.1 und 2.3.2 beschrieben werden und auch in dieser Arbeit angewendet wurden. Weitere Methoden zur Untersuchung dynamischer Prozesse in Festkörpern sind z.B. die inelastische Neutronenstreuung, die Mößbauer-Spektroskopie und die