

Untersuchungen zur Morphologie und Zusammensetzung von  
0-3 Kompositdielektrika neuartiger Kondensatoren zur  
Energiespeicherung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II

Chemie, Physik und Mathematik

der

Martin-Luther-Universität

Halle-Wittenberg

vorgelegt

von Herrn Jens Glenneberg

geb. am 21. November 1984 in Erfurt

Gutachter:

PD Dr. Hartmut S. Leipner

Prof. Dr. S. Ebbinghaus

Prof. Dr. A. Feldhoff

Datum der Verteidigung – 19.09.2019



# Inhaltsverzeichnis

## Abkürzungsverzeichnis

1. Einleitung .....	- 1 -
2. Theoretische Grundlagen .....	- 6 -
2.1 Energiespeicher .....	- 6 -
2.1.1 thermisch/thermochemische Energiespeicher .....	- 8 -
2.1.2 mechanische Energiespeicher.....	- 10 -
2.1.3 chemische/elektrochemische Energiespeicher .....	- 11 -
2.1.4 elektrische Energiespeicher.....	- 12 -
2.2 klassischer linearer verlustfreier Kondensator .....	- 13 -
2.3 nichtlinearer Kondensator .....	- 16 -
2.4 Dielektrika .....	- 17 -
2.4.1 Bariumtitanat - $\text{BaTiO}_3$ .....	- 17 -
2.4.2 Kalziumkupfertitanat - $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ .....	- 20 -
2.4.3 dielektrische Oxide oder „high-k Materialien“ .....	- 21 -
2.5 Kompositdielektrika.....	- 22 -
3. Experimentelles.....	- 25 -
3.1 Synthese.....	- 25 -
3.1.1 Synthese der $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}\text{O}_3$ - Nanopartikel.....	- 25 -
3.1.2 Synthese $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Nanopartikel.....	- 27 -
3.1.3 Herstellung der Matrices.....	- 29 -
3.1.3.1 Zusammensetzungen der organischen Matrices .....	- 29 -
3.1.3.2 Zusammensetzung und Herstellung der anorganischen Matrices .....	- 29 -
3.1.4 Herstellung der Kompositdielektrika .....	- 31 -
3.1.4.1 Herstellung der organischen Kompositdielektrika.....	- 31 -
3.1.4.2 Herstellung der anorganischen BT(G) Kompositdielektrika .....	- 32 -
3.1.4.3 Herstellung der anorganischen CCTO Kompositdielektrika .....	- 33 -
3.1.5 Fertigung der Kondensatoren .....	- 34 -
3.2 Analytische Methoden.....	- 35 -

3.3 Probenpräparation zur morphologischen Untersuchung.....	- 36 -
3.3.1 Probenpräparation ESEM.....	- 37 -
3.3.2 Probenpräparation (S)TEM.....	- 37 -
4. Ergebnisse und Diskussion .....	- 40 -
4.1 Untersuchung des keramischen Ausgangsmaterials.....	- 40 -
4.1.1 BT-Nanopartikel für organische Matrices.....	- 40 -
4.1.2 CCTO-Nanopartikel für organische Matrices .....	- 44 -
4.1.3 BT-Nanopartikel für anorganische Matrices.....	- 48 -
4.1.4 CCTO-Nanopartikel für anorganische Matrices .....	- 52 -
4.2 Modifikation der keramischen Ausgangspartikel.....	- 55 -
4.2.1 Oberflächenmodifikation der Nanopartikel für organische Matrices .....	- 55 -
4.2.2 Umhüllung der BT-Partikel für anorganische Matrices .....	- 60 -
4.2.3 Umhüllung der CCTO-Partikel für anorganische Matrices.....	- 64 -
4.3 Analyse der 0-3 Kompositdielektrika .....	- 67 -
4.3.1 BT in organischer Matrix.....	- 67 -
4.3.2 CCTO in organischer Matrix .....	- 74 -
4.3.3 BT in anorganischer Matrix.....	- 76 -
4.3.4 CCTO in anorganischer Matrix .....	- 86 -
5. Zusammenfassung .....	- 98 -
Literatur .....	- 103 -
Abbildungsverzeichnis.....	- 112 -
Tabellenverzeichnis.....	- 116 -
Danksagung .....	- 117 -
Lebenslauf.....	- 119 -
Publikationen.....	- 120 -
Eidesstaatliche Erklärung .....	- 122 -



# Abkürzungsverzeichnis

<b>BDEW</b>	Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V.
<b>BET</b>	Brunauer-Emmett-Teller
<b>BSE</b>	Rückstreuelektronen
<b>BT</b>	Bariumtitanat
<b>BTG</b>	Bariumtitanat/germanat
<b>CCTO</b>	Kalziumkupfertitanat
<b>CDC</b>	colossal dielectric constant
<b>EDX</b>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<b>EEG</b>	Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien
<b>EELS</b>	Elektronenenergieverlustspektroskopie
<b>ESEM</b>	Environmental Scanning Electron Microscope
<b>FT ATR IR</b>	Fourier Transform Attenuated Total Reflection Infrarot Spektroskopie
<b>ILBC</b>	internal barrier layer capacitance
<b>Ma%</b>	Masseprozent
<b>PC</b>	Polycarbonat
<b>PFBPS</b>	Pentafluorbenzylphosphonsäure
<b>PVD</b>	Physical vapor deposition
<b>PVDF</b>	Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluoropropylen)
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskopie
<b>SCES</b>	Elektrochemischer Doppelschichtkondensator
<b>SDS</b>	Natriumdodecylsulfat
<b>SE</b>	Sekundärelektronen
<b>SLBC</b>	surface barrier layer capacitance
<b>SMES</b>	supraleitende magnetische Energiespeicher
<b>STEM</b>	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskopie
<b>TEOS</b>	Tetraethylorthosilicat
<b>XRD</b>	Röntgenpulverdiffraktometrie

# 1. Einleitung

Im klassischen Sinn ist Energie ein Ausdruck für die Menge an Arbeit, die ein physikalisches System verrichten kann. Hierbei spielt Energie nicht nur in den Naturwissenschaften eine fundamentale Rolle, sondern ist im alltäglichen Leben eines jeden Menschen omnipräsent. So hat die Menschheit seit frühester Zeit versucht, Energien für sich nutzbar zu machen und in geeignete Formen umzuwandeln. In der heutigen Gesellschaft, welche durch einen stetig ansteigenden Bedarf an Energie, z. B. durch mobile, elektronische Geräte, geprägt ist, nimmt die Wichtigkeit effektiver, elektrischer Stromerzeugung kontinuierlich zu. Hierbei wurden 2017 in Deutschland 548 TWh an Strom erzeugt. Der Strommix bestand dabei aus 13,2% Kernenergie, 38,5% erneuerbaren Energien und zu 48,3% aus Energie, welche über fossile Brennstoffe erzeugt wurde. Gerade in Deutschland wird hierbei der Ausbau der erneuerbaren Energien vorangetrieben. Mit mehr als 210 TWh, die über regenerative Energien erzeugt wurden, konnte 2017 ein neues Maximum erreicht werden [1]. Die mit Beginn der ersten Ölkrise bereits seit 1973 geführte Diskussion über den Einsatz effektiver, regenerativer Energieerzeugungen fand Anfang der 90iger Jahre zum ersten Mal politischen Anklang. Das 1991 geltende Stromeinspeisungsgesetz war das weltweit erste Gesetz, welches Erzeugern von Strom aus regenerativen Quellen, die Einspeisung ihres Stroms in das öffentliche Netz zusicherte. Damit verbunden war, eine Mindestvergütung basierend auf den zwei Jahre zuvor erzielten Stromerlösen. Dieses Gesetz wurde im Jahr 2000 durch das heute novellierte, aber noch immer geltende „Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien“ (EEG) ersetzt [2]. Es sieht den Ausbau regenerativer Energien vor und regelt die priorisierte Einspeisung von Strom aus erneuerbaren Energien ins deutsche Stromnetz, wobei entsprechend der Art der Energieerzeugung feste Vergütungen festgelegt wurden.

Die Bemühungen der Bundesregierung, Energieerzeugung aus regenerativen Quellen zu fördern, zielen zu großen Teilen auf die Unabhängigkeit von fossilen Brennstoffen, wie z. B. Erdgas oder Steinkohle ab. Hierbei steht nicht nur der schonende Umgang mit fossilen Energieträgern im Vordergrund, sondern vielmehr die Vermeidung gefährlicher Treibhausgase ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) [3,4]. Nur unter Vermeidung umweltschädlicher Treibhausgase kann der drohende Klimawandel abgewandt und die Ziele des Pariser Klimaabkommens verwirklicht werden [5]. Zwar werden für den Klimaschutz kostenintensive Investitionen benötigt, dennoch sind die Folgekosten verursacht durch Ereignisse wie Hochwasser oder Ernteauffälle auf lange Sicht deutlich höher als die ursprünglichen Investitionen zur Bekämpfung [6]. Ähnliches gilt für die Stromerzeugung mittels Atomkraft. Hierfür wird angereichertes Uran benötigt, welches aufgrund seiner Radioaktivität eine starke Umweltbelastung darstellt. Hinzu kommen anfallende radioaktive Abfälle sowie Abwässer, für die noch keine zufriedenstellende

Entsorgungslösung gefunden werden konnte. Zudem gelten Atomkraftwerke, trotz aller technischen Sicherheitsmaßnahmen, noch immer als Sicherheitsrisiko und sind auf lange Zeit gesehen keine Alternative um die nationalen oder internationalen Energieversorgungsprobleme unbedenklich lösen zu können [4]. Auf diesen Tatsachen beruhend, hat die Bundesregierung 2011 den stufenweisen Ausstieg aus der Atomenergie beschlossen. Um den Ausstieg gesetzlich abzusichern wurde im gleichen Jahr das „13. Gesetz zur Änderung des Atomgesetzes“ unterschrieben [7]. Dieses sieht die Abschaltung aller Atomkraftwerke bis 2022 und die Beschleunigung der sog. Energiewende vor.

Die Bemühungen Energieerzeugung mittels fossiler Brennstoffe oder Kernkraft komplett auf regenerative umzustellen, sind am deutlichen Zuwachs erneuerbarer Energie im Strommix zu erkennen (Abb. 1.1).

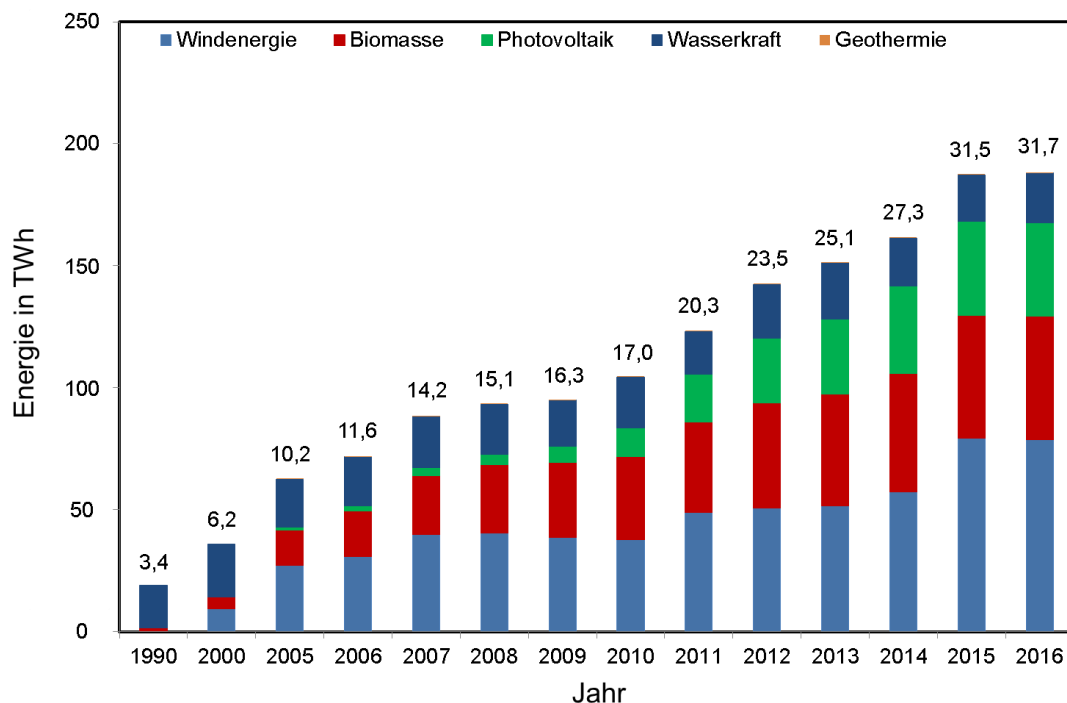


Abb 1.1 Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien und deren Anteil im Strommix (nach [8])

Spielten Anfang der 1990er Jahre erneuerbare Energien eine ausschließlich untergeordnete Rolle, so machen sie heute fast ein Drittel des Strommixes aus. Mit dem steigenden sozialen Umweltbewusstsein und der Umsetzung durch die Politik der Bundesregierung ist der Anteil der regenerativen Energieerzeugung stetig gestiegen. Mit einem Anteil von 31,7% stellen Energien aus erneuerbaren Quellen mittlerweile die wichtigste Form der Energieträger im deutschen Stromnetz dar. Insbesondere die Stromerzeugung mittels Windkraft und Photovoltaik bietet große Möglichkeiten diesen Aufwärtstrend langfristig zu halten und konventionelle Energieträger final zu verdrängen. Entsprechend der Änderung des Strommixes zu Gunsten regenerativer Energie konnten im Jahr 2016 160 Millionen Tonnen

Treibhausgas vermieden werden [8]. Trotz dessen betragen die Treibhausgas-Emissionen in Deutschland 2016 noch immer 905 Millionen Tonnen und sollen bis 2050 bis hin zur weitgehenden Treibhausgas-Neutralität reduziert werden. Um dies zu erreichen, sollen die Anteile an erneuerbaren Energien im Jahr 2025 auf 40 bis 45% ansteigen sowie im Jahr 2035 auf ein Niveau von bis zu 60% gehoben werden [9]. Zusätzlich werden für Privatpersonen derzeit Anreize gesetzt, CO<sub>2</sub>-Emissionen einzusparen. So wurde ein Fördertopf mit 600 Millionen Euro bereitgestellt. Dieser sichert Privatleuten beim Kauf eines reinen Elektroautos 2000 Euro zu. Käufer eines Plug-In Hybrides, d. h. eines Automobils, welches Verbrennungs- und Elektromotor besitzt, bekommen 1500 Euro zugeschrieben. Hierbei wird der gezahlte sog. Umweltbonus durch den jeweiligen Automobilhersteller verdoppelt [10].

Die Verbrennung fossiler Rohstoffe stellt mit 84,9% noch immer den größten Anteil der Treibhausgas-Emissionen [11]. Große Teile werden hierbei bei der Bereitstellung von Energie und Wärme erzeugt. Der Ausbau erneuerbarer Energien stellt eine Möglichkeit dar, diesen Sachverhalt zu minimieren.

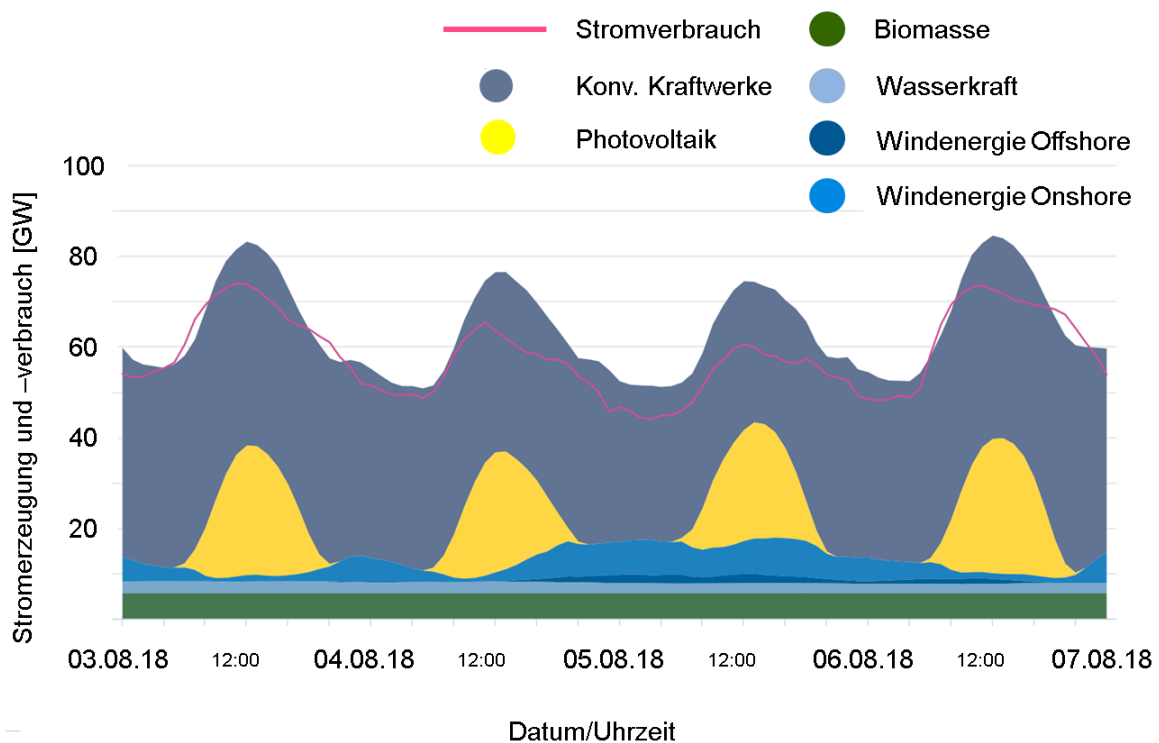


Abb. 1.2 Tageszeitabhängige Stromerzeugung und-Verbrauch (dargestellt nach Daten von [12])

Nichtsdestotrotz bringt die Umstellung der Stromerzeugung auf regenerative Quellen, wie Windenergie und Sonnenenergie auch Risiken mit sich. So darf das Stromnetz zu keiner Zeit in größerem Maße überlastet oder unterversorgt sein, d. h. das Stromnetz sollte sich immer im Gleichgewicht befinden. Mit der Einspeisung von mehr und mehr Strom aus Windkraft- und Solaranlagen ist dieses Gleichgewicht jedoch gefährdet. Da die erzeugte Strommenge dieser

Technologien stark meteorologisch und tageszeitabhängig ist [13], kann trotz heutiger teilweise stündlich gegebener Prognosen, die tatsächlich eingespeiste Menge an Strom nur schlecht abgeschätzt werden. Hinzu kommt, dass auch die, dem Stromnetz entnommene Menge an Energie, zum einen tageszeitlichen und zum anderen sozialen Schwankungen unterliegt. Dieser Sachverhalt wird durch Abb. 1.2 dargestellt. So sind die Stromerzeugung und der Verbrauch innerhalb von vier Tagen dargestellt. Exemplarisch wurde der Zeitraum vom 03. August bis 07. August 2018 gewählt. Es ist zu erkennen, dass auf der einen Seite in Bereichen der Spitzenlast eine Überproduktion an Strom stattfindet und auf der anderen Seite Zeiten existieren in den mehr Strom benötigt wird, als dass er ins Netz eingespeist wurde. Das heißt, besonders fluktuierende Stromquellen wie Wind- und Solarenergie stellen die Netzstabilität vor große Herausforderungen [14-16].

Um Schwankungen im Stromnetz auszugleichen und großflächige Stromausfälle zu vermeiden können effektive Energiespeicher eingesetzt werden [17]. Diese können in Zeiten der Überproduktion überschüssige Energie zwischenspeichern und in Zeiten von Spitzenlast diese wieder ins Netz einspeisen. Nur mit Hilfe innovativer, sicherer und zuverlässiger Speicher lässt sich der Ausbau von regenerativen Energien realisieren und die Produktion von Strom mittels konventioneller Technologien drosseln. Um die marktwirtschaftliche Basis für den Einsatz solcher stationären Speichertechnologien zu gewährleisten, müssen diese kostengünstig sein ( $< 250 \text{ \$/kWh}$ ), lange Lebensdauer besitzen ( $> 15 \text{ Jahre}$ ) und eine hohe Zyklenstabilität aufweisen (mehr als 4000 Tiefenentladungen) [18,19].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem möglichen Einsatz von Kondensatoren auf Basis von 0-3 Kompositdielektrika zur Speicherung von Energie. Aufgrund schneller Lade- und Entladezyklen, niedriger Produktionskosten, hoher Zyklenstabilität, langer Lebensdauern und der Möglichkeit, hohe Ladespannungen zu verwenden, scheinen Kondensatoren eine ideale Lösung für stationäre Energiespeicher zu sein. Geringe Energiedichten, welche der Nachteil klassischer Kondensatoren ist, sollen durch geschickte Kombination von unterschiedlichen Materialklassen verbessert werden.

Ziel dieser Arbeit ist dabei, die von der AG Festkörperchemie bereitgestellten Titanatausgangspulver, Matrices und daraus hergestellten Kompositdielektrika auf ihre Morphologie, Struktur und Zusammensetzung zu überprüfen. Entsprechend der Größe und Verteilung der einzelnen Partikel in der jeweiligen Matrix sowie der Phasenreinheit der Einzelbestandteile ergeben sich unterschiedliche elektrische Leistungsparameter für den finalen Kondensator. Gerade bei hohen Agglomerationsgraden der keramischen Partikel in der jeweiligen Matrix kommt es zur Ausbildung von Leitfähigkeitspfaden innerhalb des Kondensators und somit zur Selbstentladung. Des Weiteren kann es bei Abweichungen von der gewollten Matrixstöchiometrie, durch daraus folgende niedrige Durchschlagsfestigkeiten,

vermehrt zu Kurzschlüssen innerhalb des Kondensators kommen. Um die Herstellungsparameter der Kompositdielektrika mit den resultierenden elektrischen Leistungsparametern verknüpfen zu können, bilden die spektroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit das unabdingbare Bindeglied, um geeignete Strategien zur Verbesserungen der jeweiligen Dielektrika zu ermöglichen. Nur mit genauem Wissen der kristallographischen, morphologischen und strukturellen Eigenschaften der vorliegenden Materialien, kann entsprechend gutes bzw. schlechtes mechanisches oder elektrisches Verhalten erklärt werden. Infolgedessen können Syntheseparameter und Herstellungsstrategien verbessert werden, um elektrische Größen des Kondensators zu optimieren und somit den Einsatz dieser als ideale Energiespeicher zu ermöglichen.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Energiespeicher

Energiespeicher sind aus der heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken. Laut Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V. (BDEW) sind Energiespeicher: „Anlagen, die Energie mit dem Ziel der elektrischen, chemischen, elektrochemischen, mechanischen oder thermischen Speicherung aufnehmen und einer zeitlich verzögerten Nutzung wieder zur Verfügung stellen“ [20]. Dabei ist die Art der möglichen Speicher so unterschiedlich wie deren Anwendungsgebiete. Es existieren verschiedene Möglichkeiten Energiespeicher in Gruppen zu unterteilen [21-27]. Eine der einfachsten Optionen stellt die Unterscheidung in stationäre und mobile Energiespeicher dar. Gerade der Bereich der mobilen Energiespeicher, welcher auf die netzunabhängige Bereitstellung von Energie abzielt, wächst rasant an. Nichtsdestotrotz steigt aufgrund der voranschreitenden Energiewende, die Bedeutung von stationären Energiespeichern stetig an, da große Mengen an Energie zwischengespeichert werden können und müssen. Weiterhin lassen sich Speicher zeitlich und zwar in Kurz- und Langzeitspeicher einteilen. Kurzzeitspeicher dienen dabei hauptsächlich zur Netzstabilisierung oder –aufrechterhaltung, während Langzeitspeichermedien zur Abdeckung von Bedarfsspitzen notwendig sind.

Ein komplexerer Ansatz, dem BDEW folgend, Energiespeicher einzuteilen, ist es sie nach ihrem Speicherprinzip zu unterscheiden (Abb. 2.1.1). So ergeben sich vier größere Gruppen: thermische bzw. thermochemische, mechanische, chemische bzw. elektrochemische und elektrische Speicher [28-30].

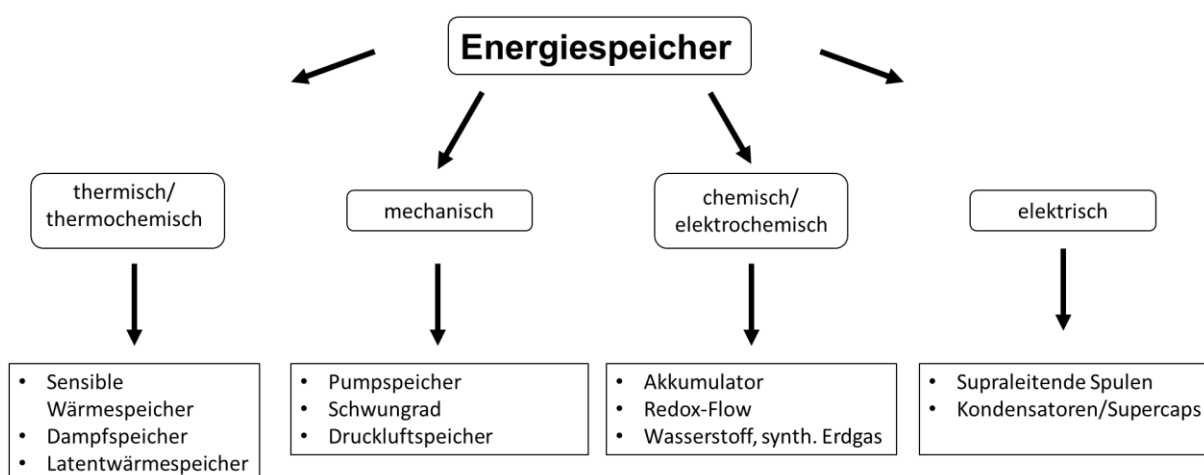


Abb. 2.1.1 Einteilung von Energiespeichern nach ihrem physikalischen Speicherprinzip (nach [28])

Je nach Einsatzgebiet können die entsprechend passenden Energiespeicher ausgewählt werden. Hier spielen technische Kriterien wie Energiedichte, Lebensdauer sowie ausspeisbare

Energie eine wesentliche Rolle. Zudem müssen wirtschaftliche Faktoren beachtet werden, da sich Grundinvestition, Betriebskosten und Wartungsaufwand der einzelnen Systeme stark unterscheiden. Die nachfolgende Tabelle, zieht hierbei einen Vergleich zwischen exemplarisch aufgeführten Speichermedien in Bezug auf ausgewählte technische sowie wirtschaftliche Faktoren.

Tab. 2.1.1 Vergleich von technischen und wirtschaftlichen Parametern unterschiedlicher Speicher (nach [28,31])

	Art des Speicher	spez. Kapazität [kWh/t]	Leistung [MW]	Nutzungs-grad	Speicher-dauer	Investitione n [€/kWh]
mechanisch	Pumpspeicher	1	1–1.000	80%	Tag bis Monate	50
	Druckluftspeicher	2 kWh/m <sup>3</sup>	300	40–70%	Tag	400–800
elektrochemisch	Bleisäure-Batterien	40	skalierbar	85%	Tag bis Monat	200
	Li-Ion-Batterien	130	skalierbar	90%	Tag bis Monat	1000
	Redox-Flow Batterien	25	0,01–10	75%	Tag bis Monat	500
thermisch	sensible Wärmespeicher	10–50	0,001–10	50–90%	Tag bis Jahr	0,1
	Latent-Wärmespeicher	50–150	0,001–1	75–90%	Stunde bis Woche	10–50
	Thermochemische Speicher	120–250	0,01–1	100%	Stunde bis Tag	10–50
chemisch	Wasserstoff	30.000	0,001–1	25–50%	Tag bis Jahr	1000
elektrisch	Super Caps	5,6	20	90–97%	Stunde bis Tage	2180



Wie Tabelle 2.1.1 offenbart, sind sowohl die physikalischen als auch wirtschaftlichen Aspekte der jeweiligen Speichermedien sehr unterschiedlich. Somit kann je nach Anwendungsszenario und zu speichernder Energiemenge auf den optimalen Speicher zurückgegriffen werden. Sollen z. B. größere Mengen Energie (>GWh) über einen längeren Zeitraum gespeichert werden, eignen sich hierbei mechanisch bzw. thermische Speicher. Handelt es sich um kleine Energiemengen, die in kurzer Zeit wieder abgerufen werden sollen, stellen elektrische Speicher, wie Kondensatoren, eine ideale Lösung dar. Eine detaillierte Gegenüberstellung von Kapazität und Speicherdauer ist in Abb. 2.1.2 zu sehen.

Hierbei ist auffällig, dass eine deutliche größere Zahl an Kurzzeitspeichern existiert. Dies liegt zum einen in der Schwierigkeit, Energiemengen über einen längeren Zeitraum verlustfrei zu speichern, begründet. Zum anderen ist die Notwendigkeit, Energiemengen über Jahre hinweg zu speichern einfach nicht gegeben.

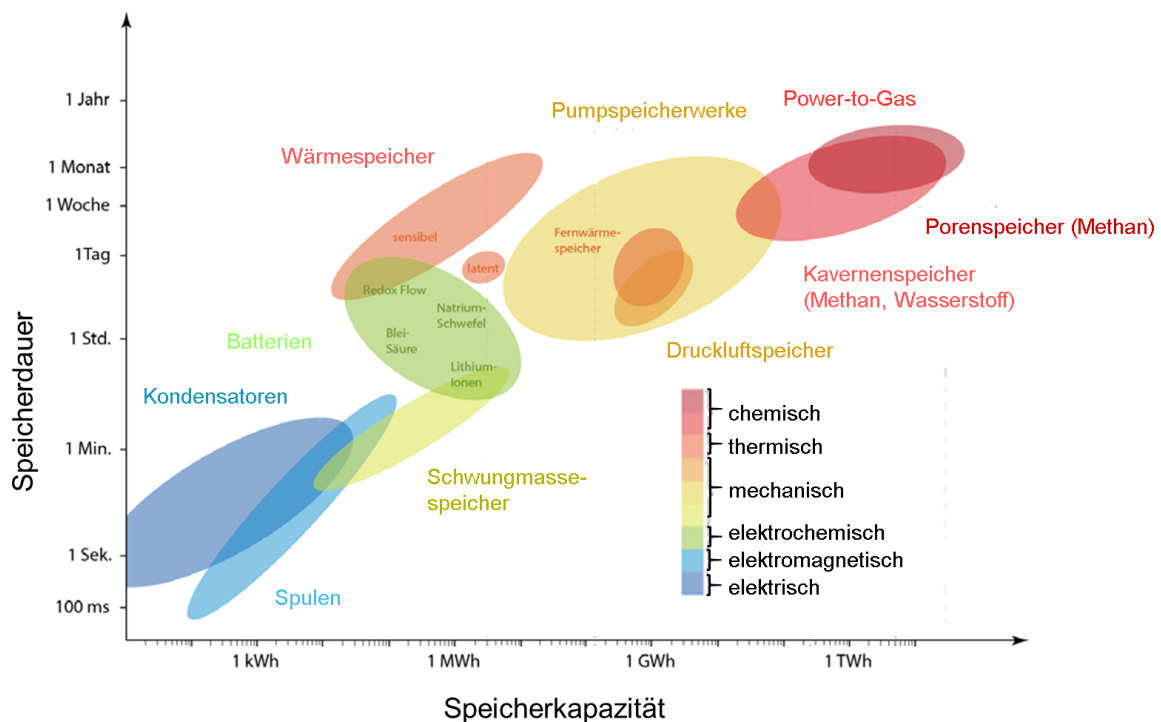


Abb. 2.1.2 Speicherdauer und –kapazität verschiedener Speichertechnologien (nach [32])

Um einen Überblick über die unterschiedlichen Speichermedien zu geben und den Stand der Technik aufzugreifen, werden in den nächsten Kapiteln die jeweiligen Speicher, nach ihrem Speicherprinzip geordnet, detailliert erläutert sowie Vor- und Nachteile beschrieben.

### 2.1.1 thermisch/thermochemische Energiespeicher

Thermische bzw. thermochemische Energiespeicher gewinnen mit dem verstärkten Einsatz von erneuerbaren Energien und deren unzeitigem Erzeugungsangebot immer mehr an Bedeutung. Besonders große Industrieanlagen, welche beträchtliche Mengen an Abwärme

produzieren, bieten großes Potential für thermische Speicher. Grundlegend wird Wärmeenergie in andere Energieformen umgewandelt oder zwischengespeichert und kann dann reversibel wieder abgerufen werden, um z. B. Wasserdampf zu erzeugen [33-38]. Thermische Speicher lassen sich nach folgenden Kriterien klassifizieren: Nutzttemperatur (Niedrig-, Mittel- und Hochtemperaturspeicher), Dauer der Energiespeicherung (Langzeit- und Kurzzeitspeicher) sowie thermodynamisches Speicherprinzip (sensible Wärmespeicher, latente Wärmespeicher und thermochemische Speicher) [39]. Nachfolgend sollen beispielhaft sensible und thermochemische Wärmespeicher erklärt werden.

Der Begriff „sensibler“ Wärmespeicher impliziert, dass der Speicherprozess auf einen messbaren Temperaturunterschied zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz zu latenten Energiespeichern findet kein Phasenübergang des Speichermediums statt. Sensible, thermische Energiespeicher zeichnen sich durch die Verwendung von kostengünstigen Materialien und ihrer hohen Robustheit aus [38]. Die Wahl des Speichermediums basiert zumeist auf der Wärmekapazität des Mediums, der erwarteten Temperaturspanne sowie des verfügbaren Platzangebots [40]. Die Menge an gespeicherter Energie ist dabei proportional zur Temperaturdifferenz ( $\Delta T$ ), der spezifischen Wärmekapazität sowie der Masse des Speichermediums. Es existieren 3 prinzipielle Systeme: zum einen Speicher basierend auf ausschließlich festen (Metalle, Gestein, Salz) oder ausschließlich flüssigen (Wasser, Öle, geschmolzene Salze) Medien. Zum anderen gibt es Flüssigsysteme mit festen Füllmaterialien (Wasser/Kiesel, geschmolzenes Salz/Eisen) [36,38,41]. In Bezug auf die Effizienz von sensiblen Wärmespeichern ist darauf zu achten, dass Wärmeverluste proportional zur Oberfläche, hingegen die gespeicherte Energiemenge proportional des Volumens des Speichermediums ist. Das heißt je größer das Volumen des Speichers desto höhere Effizienzen können erzielt werden. Weiterhin bestimmt das Volumen, ob es sich um einen Kurz- oder Langzeitspeicher handelt. Um unnötige Wärmeverluste gering zu halten werden des Weiteren die Außenwände des Speichers gedämmt.

Für Temperaturen höher 100 °C eignen sich besonders wasserfreie, geschmolzene Salze. Ihre Vorteile sind, hohe Wärmekapazitäten, hohe Dichten, vergleichsweise geringe Kosten, hohe thermische Stabilität, geringe Dampfdrücke und sie sind nicht entflammbar. Nachteilig hingegen sind ihre hohen Schmelztemperaturen, welche in vielen Fällen die Verwendung eines zusätzlichen Heizsystems notwendig macht. Ferner sind die Kosten der eingesetzten Salze zwar gering, jedoch ist die Handhabung von wasserfreien Salzen nicht einfach, da sie stark korrodierend wirken und die Lagerung zusätzliche Kosten verursachen kann. Ein typisches Beispiel für ein Anwendungsszenario ist die Verwendung von sensiblen Wärmespeichern bei Photovoltaikanlagen. Hierbei wird ein nicht-eutektisches Gemisch aus 60 Ma%  $\text{NaNO}_3$  und 40 Ma%  $\text{KNO}_3$  verwendet. Das sog. „Solar Salt“ hat dabei eine

Schmelztemperatur von 240 °C und ist bis zu 550 °C stabil [42-44]. Da in Photovoltaikanlagen ausschließlich Lichtenergie genutzt wird, kann die sonst überflüssige Wärmeenergie mit Hilfe von sensiblen Wärmespeichern nutzbar gemacht werden und entsprechend die Effizienz des Gesamtsystems erhöht werden.

Thermochemische Speicher [45-47] sind unter allen Wärmespeichern diejenigen mit der höchsten theoretischen Wärmespeicherdichte. Es kann nach Reaktions- oder Sorptionssystemen unterschieden werden. Großer Vorteil des thermochemischen Speichers ist die Tatsache, dass Verluste ausschließlich beim „Laden und Entladen“ auftreten. Somit eignen sich thermochemische Systeme besonders für Langzeitspeicherung. Bei Reaktionsspeichern wird Wärmeenergie in Form von chemischer, innerer Energie gespeichert. Hierfür eignen sich reversible Reaktionen mit hohen Reaktionsenthalpien (Laden  $\Delta H > 0$ , Entladen  $\Delta H < 0$ ). Die Reaktionspartner sollten dabei möglichst ungefährlich sein und einen guten Wärmetransport ermöglichen. Leider ist die Entwicklung von thermochemischen Speichern noch nicht weit vorangeschritten und erfordert intensives Forschen bis zur effektiven Marktreife [48].

### **2.1.2 mechanische Energiespeicher**

Mechanische Energiespeicherung ist eine der ältesten Formen Energie zu speichern und wurde in ihrer einfachsten Form bereits mehrere tausend Jahre vor Christus von Töpfern ausgeübt [49]. Nichtsdestotrotz wird auch heute noch Energiespeicherung nach mechanischem Speicherprinzip betrieben. So wird in modernen Anlagen elektrische Energie entweder in kinetische Energie oder potentielle Energie umgewandelt [50-52]. Technologien elektrische Energie in kinetische umzuwandeln bezeichnet man dabei als Schwungräder. Eine Anwendung für die Umwandlung in potentielle Energie stellen Pumpspeicherwerke dar. Diese besitzen derzeit die höchsten, realen Kapazitäten weltweit, was sie zur erfolgreichsten Methode Energie zu speichern macht. In Deutschland existieren über 30 Pumpspeicherwerke, welche Kapazitäten von 40 GWh bei Leistung von 7 GW aufweisen [53]. Weltweit erreicht die Speicherleistung sogar 90 GW [54]. Großer Vorteil dieser Technologie ist ihre Zuverlässigkeit sowie die hohen erzeugten Leistungen. Die Nachteile sind in den hohen Investitionen, im großen Platzbedarf sowie den notwendigen geografischen und geologischen Gegebenheiten zu sehen. So benötigen Pumpspeicherwerke ein bestimmtes Höhenprofil und die geeignete Bodenbeschaffenheit. Zudem sind die ökologischen Folgen beim Bau eines solchen Speichers umstritten.

Das Funktionsprinzip beruht auf zwei miteinander verbundenen, sich auf unterschiedlichen Höhen befindlichen Wasserreservoirs. Ist ein Überschuss an Strom vorhanden, so wird Wasser in das höher gelegene Becken gepumpt [55]. Sollte Energie nötig sein, wird das obere

Becken geleert und eine Turbine mit dem herabströmenden Wasser betrieben. Typische Entladezeiten bewegen sich dabei im Bereich von einer bis acht Stunden.

### **2.1.3 chemische/elektrochemische Energiespeicher**

Chemische Energiespeicherung ist die Speicherung von Energie mit Hilfe chemischer Energieträger [23,56]. So kann überschüssige Energie mit Hilfe von Molekülen mit hoher Energiedichte, wie Wasserstoff oder Methan gespeichert werden. Im Falle der Speicherung mittels Wasserstoff, wird bei Energieüberschuss Wasser über Elektrolyse in Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten. Sobald Lastspitzen auftreten, können der gewonnene Wasserstoff und Sauerstoff wiederum über eine Brennstoffzelle und unter Energieabgabe umgesetzt werden. Vorteile der chemischen Energiespeicherung sind sowohl die einfache Aufbewahrung, als auch der unkomplizierte Transport des Energieträgers. Zudem können hohe Kapazitäten sowie Leistungen erreicht werden. Nachteile birgt die chemische Energiespeicherung in ihren geringen Wirkungsgraden. So gehen selbst bei der etwas effektiveren Speicherung mittels Wasserstoff ungefähr 60% der gespeicherten Energie während der Elektrolyse verloren. Des Weiteren ist die Speicherung mittels Methan umstritten, da es sich um ein Treibhausgas handelt und den Klimawandel stärker beeinflusst als CO<sub>2</sub>.

Eine sehr viel bekanntere und weitaus verbreitete Form der Energiespeicherung ist die elektrochemische. Hierbei wird elektrische Energie in chemische umgewandelt und kann entsprechend über Tage oder Monate gespeichert werden. Elektrochemische Energiespeicher beruhen alle auf dem Prinzip der galvanischen Zelle. Hierbei besteht die galvanische Zelle aus zwei voneinander, räumlich getrennten Halbzellen in denen entsprechend eine Oxidations- (Anode) und Reduktionsreaktion (Kathode) abläuft. Beide Elektroden befinden sich im Elektrolyten, einem ionenleitenden Medium und werden durch den Separator getrennt. Somit besteht die Zelle aus Anode, Kathode, Elektrolyt und Separator. Fügt man diesen funktionellen Bauteilen, technische Bauteile, wie Gehäuse und etwaige Sicherheitskomponenten (z. B. Überdruckventil) hinzu, so erhält man eine Batterie. Allgemein lassen sich galvanische Zellen in drei Gruppen unterteilen. Es gibt, Primärzellen, Sekundärzellen und Tertiärzellen.

Primärzellen zeichnen sich dadurch aus, dass die Entladungsreaktion irreversibel ist, d. h. Primärzellen können nicht mehr elektrisch geladen werden. Trotz des einmaligen Entladeprozesses finden Primärzellen Anwendung. So wird beispielhaft die Zink-Luft-Batterie typischerweise in Hörgeräte eingebaut, da sie eine sehr hohe Energiedichte aufweist und mit einer geringen Selbstentladung von 3% pro Jahr ideal geeignet ist [57].

Sekundärzellen oder Akkumulatoren können, durch eine gegenüber der Entladung gegenläufigen Stromrichtung, wieder neu aufgeladen werden. Typische Beispiele sind der in Automobilen verwendete Blei-Akku oder der Lithium-Ionen-Akkumulator. Letzterer wird in den

meisten mobilen, elektronischen Geräten, wie Laptops oder Handys verwendet und hat seit seiner Markteinführung (1991 Sony) stetig an Bedeutung gewonnen. Vorteile der Lithium-Ionen-Technologie sind das wartungsfreie Arbeiten, die geringe Selbstentladung, hohe Zellspannungen und damit verbunden hohe Energiedichten sowie ein, im Vergleich zu anderen elektrochemischen Speichern, breites Temperaturanwendungsfenster (-40 °C - 80 °C). Nachteile sind die noch immer komplexe und kostenintensive Produktion sowie das hohe Gefahrenpotential. Da in konventionellen Lithium-Ionen-Akkus leicht entflammbare, giftige, organische Flüssigkeiten als Elektrolyt eingesetzt werden, kann es bei falscher Anwendung zu fatalen Explosionen kommen. Dieses Gefahrenpotential zieht zudem strenge Transportregeln nach sich, was die Kosten der Lithium-Ionen-Technologie weiter ansteigen lässt [58-61].

Tertiärzellen werden durch ihren kontinuierlich laufenden Betrieb gekennzeichnet [29,62-65]. Der chemische Energieträger wird dabei nicht in der Zelle gespeichert, sondern kontinuierlich, extern zur Verfügung gestellt. Damit ist die Brennstoffzelle im engeren Sinn kein Energiespeicher, sondern ein Energiewandler. Wie bereits bei der chemischen Energiespeicherung beschrieben, wird der eigentliche Energieträger nur eingespeist.

#### **2.1.4 elektrische Energiespeicher**

Elektrische Energiespeicher sind eher als Kurzzeitspeicher zu betrachten. Sowohl klassische Kondensatoren, als auch Doppelschichtkondensatoren, die sog. Super Caps (SCES) und supraleitende magnetische Speicher (SMES) [66-69], zeichnen sich durch außergewöhnlich schnelle Lade- und Entladeprozesse aus, da elektrische Energie direkt gespeichert wird ohne einen verzögernden Wandlerschritt einzubinden. Zudem können große Leistungsdichten und überdurchschnittliche Effizienzen (~95%) erreicht werden, wobei die einzelnen Systeme praktisch wartungsfrei funktionieren. Großer Nachteil der elektrischen Energiespeicherung, besonders in Bezug auf SCES und SMES sind die hohen Kosten sowie notwendige Forschungsarbeit, um noch effektivere Materialien für diese Technologien zu entwickeln.

Energiespeicherung mittels magnetischen Energiespeichern basiert auf dem Konzept der Supraleitung [70]. Energie wird in einem Magnetfeld, welches durch Gleichstrom in einer supraleitenden Spule erzeugt wird gespeichert. Hierbei können äußerst hohe Leistungen von bis zu 100 MW erreicht werden, wobei das System selbst praktisch ohne Verluste arbeitet und Energie über längere Zeit gespeichert werden kann. Wichtigster Teil des SMES ist das Kühlsystem. Es wird benötigt, um die Supraleitung aufrecht zu erhalten und die Speicherung überhaupt erst zu ermöglichen. Durch die direkte Speicherung von elektrischer Energie, kann der SMES in Sekunden geladen und entladen werden, d. h. Energie wird ohne Verzögerung bereitgestellt. Größte Nachteile der Speicher sind die geringen Energiedichten sowie die

immens hohen Kosten. Für aktuelle SMES ist die Kühlung mit flüssigem Wasserstoff notwendig, da der Supraleiter unterhalb seiner Sprungtemperatur gehalten werden muss. Zwar existieren Supraleiter, welche mit günstigerem, flüssigem Stickstoff gekühlt werden können, jedoch sind diese entweder noch im Forschungsstadium oder aber sehr kostenintensiv.

Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren bilden das Bindeglied zwischen klassischen Kondensatoren und Batterien. Zumeist besitzen Sie hohe Leistungsdichten allerdings, im Vergleich zu Batterien, geringe Energiedichten, was in den niedrigen Zellspannungen ( $\sim 3$  V) begründet liegt. Vorteile der Super Caps sind ihre Robustheit sowie ihre hohe Zyklenzahlen ( $> 500000$  Zyklen) [71-74]. Des Weiteren können sie, wie alle elektrischen Speicher, sehr schnell geladen und entladen werden. Nachteile der Superkondensatoren sind die bereits erwähnt, niedrigen Energiedichten und der durch die Materialkosten verursachte hohe Preis pro Energieeinheit. Ähnlich zu Batterien besteht ein Doppelschichtkondensator aus zwei Elektroden, welche durch ein ionenleitendes Medium (Elektrolyt) getrennt werden. Unter Anlegen einer Spannung bildet sich dabei an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt eine elektrochemische Doppelschicht aus, die wie ein Dielektrikum in einem klassischen Kondensator Ladungsträger speichert. Die erreichbare Kapazität ist hierbei proportional zur Elektrodenoberfläche. In den meisten Fällen werden deswegen Elektroden aus unterschiedlichen Kohlenstoffvariationen verwendet, wie z. B. Graphit, Graphen oder Kohlenstoffnanoröhren. Diese besitzen große aktive Oberflächen und eignen sich hervorragend größere Energiemengen zu speichern [75,76]. Problematisch bei der Herstellung von geeigneten Elektroden ist dabei die fehlerfreie Präparation über große Flächen. Je größer die Elektrodenfläche gewählt wird, desto größer ist zwar die erreichbare Kapazität, aber gleichzeitig steigt die Wahrscheinlichkeit eines Kurzschlusses aufgrund des komplexen Fabrikationsprozesses. Das heißt, elektrochemische Doppelschichtkondensatoren besitzen ein riesiges marktwirtschaftliches Potential, wobei noch viel Arbeit sowohl in die Materialsuche, als auch in die Prozessverbesserung fließen muss, um dieses Potential auszuschöpfen.

Da sich der Inhalt dieser Arbeit mit der Energiespeicherung mittels klassischer Kondensatoren beschäftigt, wird auf diese Art des Energiespeichers und seiner Eigenschaften detailliert in Punkt 2.2 und 2.3 eingegangen.

## **2.2 klassischer linearer verlustfreier Kondensator**

Klassische Kondensatoren gehören zur Gruppe der elektrischen Energiespeicher. Im einfachsten Fall, bestehen sie aus zwei parallelen, elektrisch leitenden Schichten (Elektroden), welche durch eine dünne, elektrisch isolierende Schicht (Dielektrikum) getrennt werden. Wird

eine Gleichspannung angelegt, so kommt es zu einer Ladungstrennung an den jeweiligen Elektroden. Hierbei baut sich eine Spannung auf, welche sich über Zeit der Spannung der Spannungsquelle annähert, wobei mit steigender Spannung der Strom gegen null läuft. Zusätzlich wird aufgrund der Ladungsträger ein elektrisches Feld zwischen den beiden Elektroden aufgebaut, dessen Feldstärke proportional der aufgebauten Spannung ist. Haben sich die Spannung des Kondensators und der Spannungsquelle angeglichen, fließt kein Strom mehr und der Kondensator ist vollständig geladen. Infolgedessen besitzt der Kondensator theoretisch einen unendlich hohen Widerstand, sodass bei der Trennung des Kondensators von der Spannungsquelle die gespeicherte Ladung erhalten bleibt.

Für die Näherung kleiner Feldstärken und einem sich linear verhaltenden Dielektrikums wächst die im Kondensator gespeicherte Ladung  $Q$  proportional zur angelegten Spannung ( $U$ ) an. Damit ergibt sich:

$$Q = C \cdot U \quad (1)$$

Hierbei stellt  $C$  die Kapazität des Kondensators dar und ist eine der wesentlichen Größen zur Abschätzung der Speicherfähigkeit eines Kondensators.

Die Kapazität eines Kondensators hängt stark von den Eigenschaften des verwendeten Dielektrikums ab. Wird ein Dielektrikum zwischen zwei Kondensatorplatten platziert, werden die sich innerhalb des Dielektrikums befindlichen Ladungsträger polarisiert. Hierbei gibt es zwei Arten der Polarisation, zum einen Verschiebungspolarisation und zum anderen Orientierungspolarisation. Unter Verschiebungspolarisation versteht man dabei die Induzierung eines Dipolmomentes durch die Verschiebung der Elektronen gegenüber dem Atomrumpf. Bei Orientierungspolarisation werden ungeordnete, vorhandene Dipole entsprechend gegenläufig im elektrischen Feld ausgerichtet. Das durch die Polarisation sog. Polarisationsfeld, stellt dabei ein Gegenfeld zum elektrischen Feld des Kondensators dar und schwächt es entsprechend. Somit wird die insgesamt Feldstärke  $E$  kleiner. Unter der Annahme, dass

$$E = \frac{U}{d} \quad (2)$$

gilt bei gleichbleibendem Elektrodenabstand  $d$  und gleicher Ladungsmenge  $Q$ , dass entsprechend der sinkenden Feldstärke  $E$  auch die Spannung  $U$  kleiner wird, womit die Kapazität des Kondensators  $C$  größer werden muss. D. h. entsprechend der Formeln (1) und (2), steigt durch das Einbinden eines Dielektrikums und der damit verbundenen Ladungspolarisation die finale Kapazität.

Die Steigerung der Kapazität, basiert dabei auf den Materialeigenschaften und den Dimensionen des Dielektrikums. Bei den Materialeigenschaften spielt die relative Permittivität ( $\epsilon_R$ ) die größte Rolle. Die einheitslose Größe der relativen Permittivität oder auch dielektrische Leitfähigkeit gibt dabei an, in welchem Ausmaß ein Stoff polarisierbar ist.

Hierbei gilt, je höher die relative Permittivität, desto besser die Polarisierbarkeit und letztendlich, desto höher die Kapazität. Die relative Permittivität eines Materials spiegelt hierbei den Quotienten aus seiner eigenen Permittivität  $\epsilon$  und der Permittivität des Vakuums  $\epsilon_0$  wider.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (3)$$

Analog zum Verhalten der Doppelschichtkondensatoren ist die zu erreichende Kapazität zusätzlich von der Elektrodenoberfläche  $A$  abhängig. Die Material- sowie geometrische Abhängigkeit eines Plattenkondensators zeigt sich in:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (4)$$

Großer Vorteil der Energiespeicherung mittels Kondensatoren, ist die große Robustheit der einzelnen Bauteile, da beim Laden und Entladen keine mechanischen Bewegungen durch etwaige chemische Reaktionen stattfinden. Daraus ergibt sich die Möglichkeit einen Kondensator theoretisch unendlich oft zu zyklisieren, da keine energiewandlungsbedingten Alterungserscheinungen auftreten. Zudem können hohe Spannungen verwendet werden, wodurch sich extrem kurze Lade- bzw. Entladezeiten ergeben [77]. Hierbei ist das Limit der Ladespannung nicht wie z. B. in der aktuellen Lithium-Ionen-Technologie durch die Potentialdifferenz der einzelnen Elektroden limitiert, sondern durch die Durchschlagsfestigkeit des Dielektrikums. Ist die elektrische Spannung zu hoch, kommt es zum Überschlag und somit zur spontanen Selbstentladung des Kondensators. Die maximal anlegbare Spannung  $U_{max}$  hängt zusätzlich vom Abstand der Kondensatorplatten bzw. der Dicke sowie des spezifischen elektrischen Widerstandes des Dielektrikums ab. Hierbei gilt, je dicker das Dielektrikum und je höher der elektrische Widerstand, desto höher die Durchschlagsfestigkeit. Dabei hat die maximal anlegbare Spannung besondere Bedeutung für die Performance des Kondensators, da sie quadratisch eingeht. So ergibt sich die maximale elektrische Energie  $W_{el}$  wie folgt:

$$W_{el} = \frac{1}{2} C \cdot U_{max}^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \cdot (E \cdot d)^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot E^2 \cdot A \cdot d \quad (5)$$

Aus dieser Formel ergeben sich mehrere Stellschrauben, um die Energiedichte des finalen Kondensators zu maximieren. Aus materialspezifischer Sicht sollten Dielektrika mit möglichst hohen Permittivitäten und Durchschlagsfestigkeiten verwendet werden. Aus geometrischer Sicht sollten hingegen Elektroden mit großen Flächen sowie dünne Schichten an Dielektrika eingesetzt werden.

Hierbei ist zu beachten, dass alle aufgeführten Beziehungen nur für den Fall des linearen verlustfreien Kondensators mit linearem Dielektrikum gelten. D. h. die Kondensatorenergie folgt dem linearen Zusammenhang zwischen Spannung und Ladung, wobei die grafische



Darstellung dieses Sachverhalts als sog. Ladungskennlinie verstanden werden kann (s. Abb. 2.2.1).

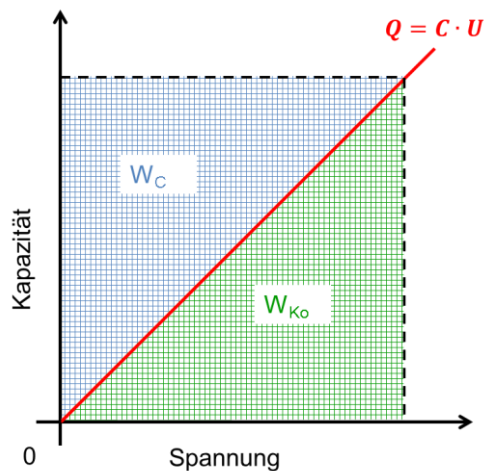


Abb. 2.2.1 Darstellung der Ladungskennlinie (rot) sowie der gespeicherten (blau) und Ko-Energie (grün) im linearen Kondensator

Die Speicherenergie ( $W_C$ ) ergibt sich dabei durch Integrieren der Kondensatorspannung über die Kondensatorladung.

$$W_C = \int_0^{Q_m} U dQ \quad (6)$$

Die dielektrische Ko-Energie wiederum ist als die Differenz der Gesamtenergie ( $W_{el}$ ) und der gespeicherten Energie definiert und berechnet sich nach:

$$W_{Ko} = Q_m \cdot U_m - \int_0^{Q_m} U dQ \quad (7)$$

Wird eine Gleichspannungsquelle an einen linearen Kondensator angeschlossen, entspricht die gesamte elektrische Energie ( $W_{el}$ ) der Summe aus gespeicherter Energie ( $W_C$ ) und Ko-Energie ( $W_{Ko}$ ). So folgt:

$$W_{el} = W_C + W_{Ko} \quad (8)$$

Die dielektrische Ko-Energie oder Verlustenergie besitzt im Fall des linearen Kondensators den gleichen Wert, wie die gespeicherte Energie und kann allgemein als Wärmeenergieverlust angesehen werden [78,79].

### **2.3 nichtlinearer Kondensator**

Im Fall des nichtlinearen Kondensators verläuft die Ladungskennlinie nicht mehr linear. Dieses Phänomen ergibt sich durch die Verwendung nichtlinearer Dielektrika und ist z. B. bei Einsatz von Ferroelektrika anzutreffen.

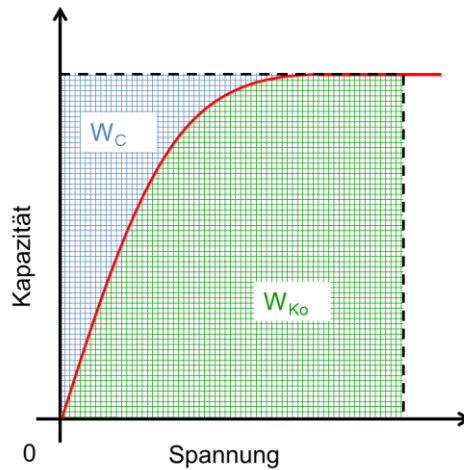


Abb. 2.3.1 Darstellung der Ladungskennlinie (rot) sowie der gespeicherten (blau) und Ko-Energie (grün) im nichtlinearen Kondensator

Wie in Abb. 2.3.1 verdeutlicht, verschiebt sich das Verhältnis von gespeicherter Energie zu Ko-Energie. Zwar gilt noch immer die Beziehung, dass sich die gesamte Energie des Systems (gestrichelte Linie) aus gespeicherter und Ko-Energie zusammensetzt, jedoch verringert sich im Verhältnis zum linearen Kondensator gerade für hohe Spannungen der Anteil der tatsächlich gespeicherten Energie deutlich. D. h. um die Eignung eines Materials für den Einsatz als Dielektrikum abschätzen zu können, ist es nicht ausreichend ausschließlich Kapazitäts- oder Permittivitätsmessungen bei niedrigen Spannungen durchzuführen. Entsprechend muss die Ladungs-Spannungsabhängigkeit des Dielektrikums auch bei hohen Spannungen bestimmt werden, sodass über das Integral aus Gleichung (6) die tatsächlich gespeicherte Energie korrekt berechnet werden kann.

Entsprechend des Ladungskennlinienverlaufs aus Abb. 2.3.1 ist es notwendig Materialien zu finden, welche einen möglichst großen Anteil an speicherbarer Energie besitzen und demzufolge einen geringen Anteil an Ko-Energie.

## 2.4 Dielektrika

Wie aus den Punkten 2.2 und 2.3 hervorgeht, ist die Wahl des Dielektrikums für die Herstellung eines optimalen Kondensators von überaus großer Bedeutung. So werden in den nachfolgenden zwei Kapiteln, die in dieser Arbeit verwendeten dielektrischen Materialien näher erläutert und begründet warum der Einsatz dieser Dielektrika sinnvoll ist.

### 2.4.1 Bariumtitanat - BaTiO<sub>3</sub>

Bariumtitanat (BT) ist bereits seit 1943 für seine hohe Permittivität bekannt und wird seit jeher als Dielektrikum in keramischen Multischichtkondensatoren eingesetzt [80-82]. Die

Elektrokeramik besitzt starke ferromagnetische Eigenschaften, d. h. besonders in der tetragonalen Form des BT kommt es aufgrund der Verschiebung des zentral gelegenen Titan Ions entlang der polaren Achse zu spontaner Polarisation [83]. Hierbei ist die starke Polarisation, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, als Ursache für die hohen Dielektrizitätskonstanten des BT zu sehen. Neben der tetragonalen Modifikation existieren vier weitere polymorphe Formen. Zum einen kristallisiert BT in der kubischen, der erwähnten tetragonalen, der orthorhombischen sowie der rhomboedrischen Modifikation aus [84]. Hierbei besitzen alle Modifikationen Perowskitstruktur ( $ABO_3$ ). Zum anderen kann es ab Temperaturen von 1430 °C zur Ausbildung der hexagonalen Hochtemperaturmodifikation kommen [85].

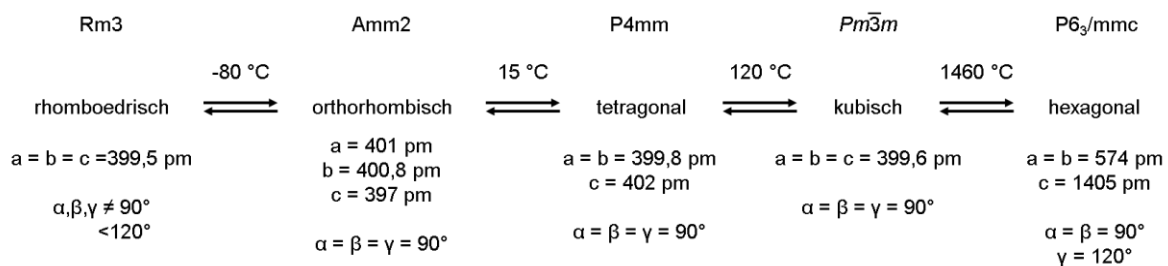


Abb. 2.4.1.1 Raumgruppen, Umwandlungstemperaturen und Strukturparameter der einzelnen BT-Modifikationen

Alle Perowskitmodifikationen sind enantiotrop, d. h. durch Temperaturänderung sind sie ineinander überführbar. Ausgehend von der kubischen Hochtemperaturmodifikation (Abb. 2.4.1.2), lassen sich durch Erniedrigung der Temperatur alle niedriger symmetrischen Modifikationen erreichen [86-89].

Für die Struktur des  $BaTiO_3$  ( $ABO_3$ ) folgt auf Basis der Koordinationsgeometrie folgende Beziehung für die Radiensummen.

$$t_G = R_A + R_O / \sqrt{2(R_B + R_O)} \quad (9)$$

Hierbei stehen  $R_A$  und  $R_B$  für die Ionenradien der Kationen und  $R_O$  für den des Sauerstoffanions sowie  $t_G$  für den Goldschmidtschen Toleranzfaktor. Je nach Radienverhältnis ergeben sich entsprechend Wertebereiche für  $t_G$ , in denen bestimmte Perowskitmodifikationen stabil sind. Entsprechend tritt die kubische Modifikation zwischen  $1 < t_G < 1,07$  auf und stellt die dichteste Kugelpackung dar. Aufgrund der perfekten Symmetrie des kubischen BT befindet sich das Titan Ion im Zentrum des Sauerstoffoktaeders, wobei das Dipolmoment und damit verbunden der ferroelektrische Effekt verloren gehen. Senkt man die Temperatur unter die Curie Temperatur, d. h. die Temperatur ab der, der Ferromagnetismus eines Stoffes verschwindet, kommt es zur Verzerrung der Kristallstruktur und zur Erniedrigung der Symmetrie.

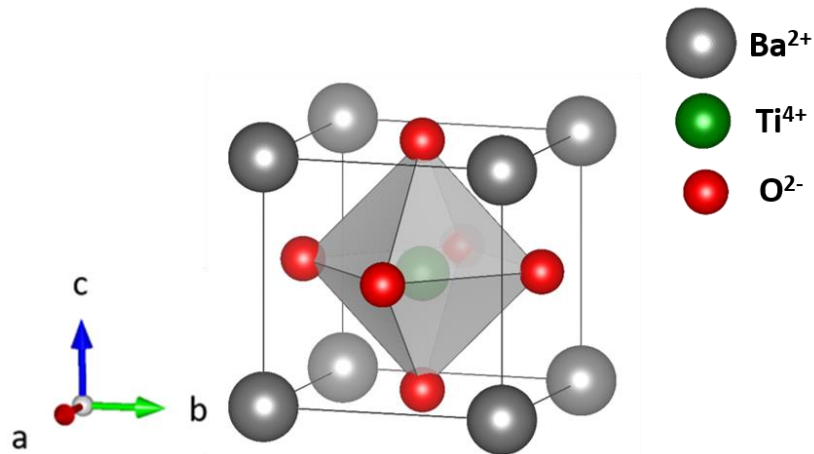


Abb. 2.4.1.2 BT-Struktur in kubischer Modifikation

Innerhalb der tetragonalen Modifikation ist der Toleranzfaktor  $t_G > 1,07$  und es kommt zu einer trigonal-prismatischen Verzerrung des Sauerstoffoktaeders. Hierbei ist das Ausmaß der Polarisierung durch die Verschiebung des Titan Ions und der gegenläufigen Bewegung des Sauerstoff-Oktaeders in c-Richtung am höchsten. Durch Anlegen eines äußeren, elektrischen Feldes lässt sich diese Verschiebung umkehren, wodurch sich BT in Kondensatoren als Energiespeicher nutzen lässt [90].

Neben der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante vom Kristallsystem existiert bei Bariumtitanat eine große Abhängigkeit bezüglich der Korngröße [90-94]. Bei Korngrößen ab  $10 \mu\text{m}$  zeigt BT einen relativ konstanten Dielektrizitätswert von  $\epsilon_r \approx 1700$ . Hierbei steigt der Wert, bei Korngrößen um  $0,7 \mu\text{m}$  auf ein Maximum von  $\epsilon_r \approx 5000$  an, wobei kleinere Korngrößen wiederum zum Absinken der Dielektrizitätskonstante führen. Dieser Effekt ist auf die Korngrößenabhängige Änderung der Gitterkonstante in tetragonalem BT zurückzuführen. Ab Korngrößen größer  $1,5 \mu\text{m}$  kann mit  $(c/a-1) = 1,02\%$  ein konstantes Verhältnis von a- zu c-Gitterkonstante beobachtet werden. Mit Korngrößen kleiner  $1 \mu\text{m}$  verringert sich das Verhältnis auf  $(c/a-1) < 1\%$  [95], wobei mit weiter sinkenden Korngrößen sogar pseudokubisches Verhalten festgestellt wurde, welches zum Verlust der ferroelektrischen Eigenschaften führt [96-101]. D. h. das Maximum der Dielektrizitätskonstante liegt in der Veränderung der Gitterkonstanten und damit verbundenen intrinsischen Spannungen sowie Veränderungen von Domänengrößen innerhalb der Perowskitstruktur begründet.

Um optimale Korngrößen zu erzielen, ist stets ein Sinterprozess notwendig. Dabei können dichte BT-Keramiken erst ab Temperaturen von  $1340 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht werden. Um diesen kostenintensiven Faktor zu minimieren, ist es möglich dem Sinterprozess kleine Mengen an Germanium beizufügen. Hierbei kann das Titan(IV) Ion durch Germanium (IV) substituiert werden. Allerdings geht aus dem  $\text{BaTiO}_3\text{-BaGeO}_3$ -Phasendiagramm hervor [102], dass die

Substitutionsmenge auf 1,8 mol% Germanium limitiert ist, da es bei mehr Germanium zu partieller Mischkristallbildung kommt. Nichtsdestotrotz lassen sich, bei gleichbleibenden ferroelektrischen Eigenschaften auf diesen Weg Sintertemperaturen drastisch senken und für eventuell spätere industrielle Prozesse, Kosten stark reduzieren [103-106].

#### 2.4.2 Kalziumkupfertitanat - $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Kalziumkupfertitanat (CCTO) ist ein weiterer Vertreter der Perowskite. Es kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $\text{Im}\bar{3}$  und hat eine Kantenlänge von 739 pm. Die CCTO-Struktur zeichnet sich im Allgemeinen durch einheitlich verkippte  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder aus. Zusätzlich haben alle  $\text{Cu}^{2+}$  quadratisch-planare Koordination, während  $\text{Ca}^{2+}$  ikosaedrisch koordiniert sind. Dies liegt in den unterschiedlichen Ionenradien der Kationen begründet [107,108]. Rein formell kann der Goldschmidtsche Toleranzfaktor für CCTO mit 0,78 beziffert werden [109]. Hierbei ist allerdings zu sagen, dass CCTO dennoch ein kubisches Kristallsystem ausbildet, da es aufgrund der stark unterschiedlichen Ionenradien von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  zu Jahn-Teller-Verzerrungen innerhalb der Struktur kommt, welche die kubische Modifikation energetisch begünstigt und entsprechend ermöglicht [110].

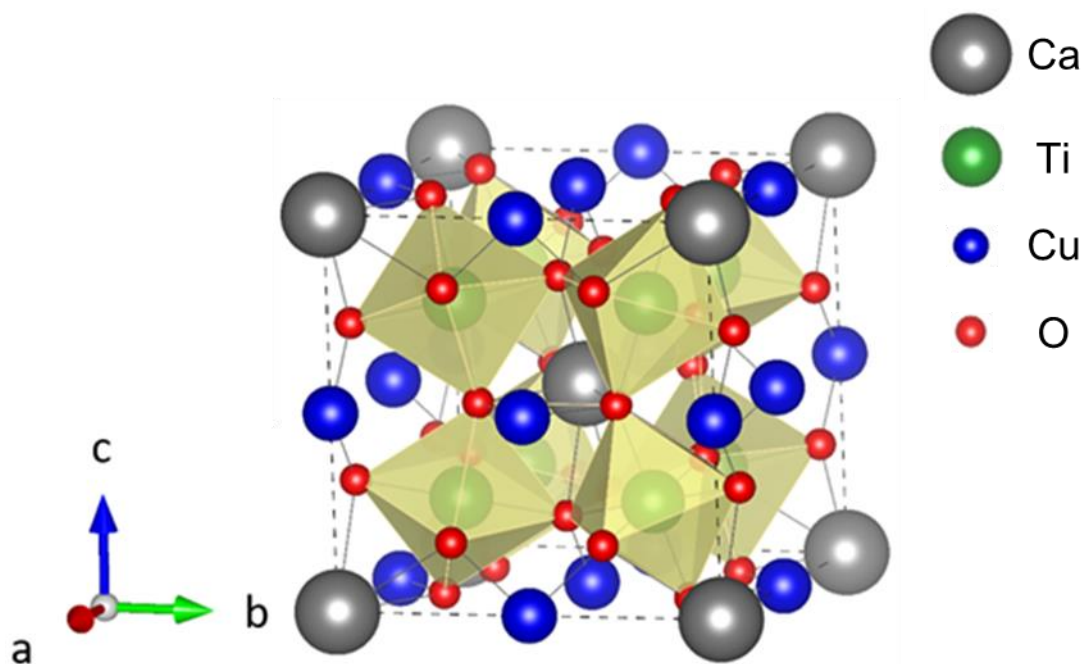


Abb. 2.4.2.1 kubische CCTO-Struktur

Darüber hinaus besitzt CCTO außergewöhnliche dielektrische Eigenschaften. Es ist eines der bedeutendsten Vertreter für den Effekt der „colossal dielectric constant“ (CDC). D. h. CCTO ist kein Ferroelektrikum [111,112], sondern seine hohen dielektrischen Werte von bis zu  $\epsilon_r \approx 10^5$  [108,111,113] beruhen im Gegensatz zu BT nicht auf der Polarisierung im elektrischen Feld, sondern auf unterschiedlichen extrinsischen Phänomenen [114,115]. Die einzelnen Faktoren

sind dabei noch nicht vollständig aufgeklärt und werden noch immer untersucht und diskutiert. Vorteil des CDC-Effektes ist die Stabilität der Dielektrizitätskonstante über einen großen Frequenz- und Temperaturbereich (s. Abb. 2.4.2.2).

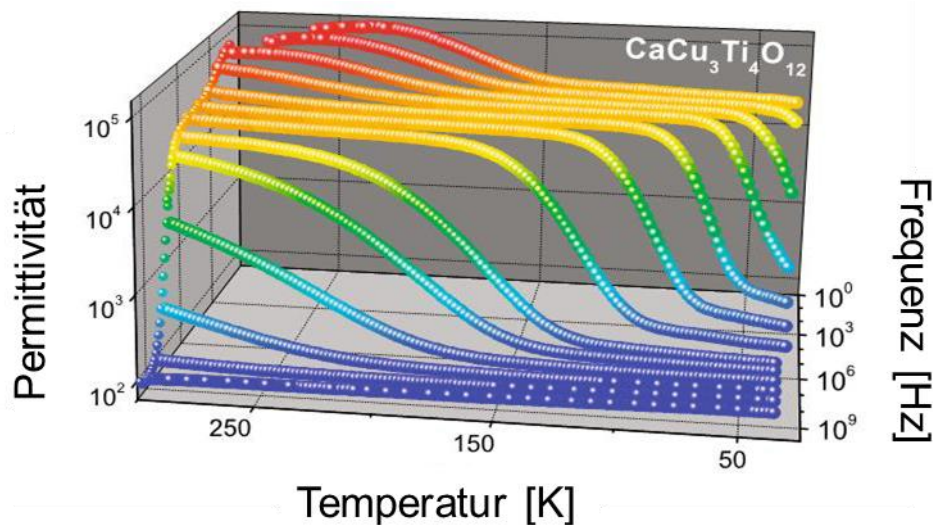


Abb. 2.4.2.2 dielektrisches Verhalten eines CCTO-Einkristalls in Abhängigkeit der Frequenz und Temperatur (nach [116])

Mittels Simulation und unterschiedlichen experimentellen Methoden (Röntgenbeugung, Neutronenbeugung, Impedanzspektroskopie) konnten intrinsische Faktoren als Quelle für die hohen Dielektrizitätskonstanten ausgeschlossen werden. Allgemein akzeptiert sind hingegen extrinsische Mechanismen, welche basierend auf dem sog. „barrier-layer mechanism“ Kristalldefekte wie Domängengrenzen beinhaltet. D. h. in der CCTO-Struktur existieren elektrisch, nichtleitende Zwischenschichten, welche die hohen Permittivitätswerte verursachen. Diese Schichten bilden sich entweder zwischen einzelnen CCTO-Körnern oder Zwillingen aus (internal barrier layer capacitance, IBLC) oder an Grenzflächen zwischen CCTO und Elektrode (surface barrier layer capacitance, SBLC) [111,112,114,116-119]. Aufgrund der stabilen Permittivitätswerte ist CCTO ein beliebtes Material in Kondensatoren. Allerdings kann es aufgrund seiner halbleitenden Eigenschaften [119] nicht ohne Zusätze eingesetzt werden.

### **2.4.3 dielektrische Oxide oder „high-k Materialien**

Ein weiterer, prominenter Vertreter der dielektrischen Materialien sind die sog. „high-k“ Verbindungen. Diese Dielektrika werden zumeist in der Halbleitertechnik angewendet, um die dort auftretenden Leckströme bei verbauten Kondensatoren gering zu halten. Hierbei werden mit Dielektrizitätswerten von 10 - 50 deutlich geringere Werte, als für die beschriebenen Perovskitmaterialien erzielt. „High-k“ Dielektrika können in drei große Klassen eingeteilt werden, wobei von anorganischen, polymeren sowie elektrolytischen Dielektrika gesprochen

werden kann. Typische anorganische Verbindungen sind  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder amorphes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Für die Halbleiterindustrie werden diese Dielektrika in hochreiner, defektfreier Zusammensetzung in Form dünner Schichten (nm) mittels unterschiedlicher physikalischer Abscheidungsverfahren, wie Sputtern oder Atomlagenabscheidung auf die entsprechenden Bauteile aufgebracht.

Die Vorteile polymerer high-k Verbindungen sind ihr geringes Gewicht, ihre mechanische Flexibilität sowie die Möglichkeit bei geringen Temperaturen prozessiert werden zu können. Im Gegensatz zu ihren anorganischen Analoga, besitzen sie jedoch niedrigere Dielektrizitätskonstanten ( $\epsilon_r \approx 10$ ) und müssen, um ähnlich niedrige Leckströme zu ermöglichen in dickeren Schichten ( $\mu\text{m}$ ) abgeschieden werden. Dies erfolgt zumeist über spin- oder dip-coating, wodurch homogene und ebene Lagen ermöglicht werden. Aktuell untersuchte Vertreter sind hierbei Polyvinylalkohol oder Cyanoethyl Polymere.

Elektrolytische Dielektrika bilden, aufgrund unterschiedlich geladener Ionen, eine elektrochemische Doppelschicht an der Grenzfläche Halbleiter/Dielektrikum aus. Die gebräuchlichsten Vertreter sind hierbei ionische Flüssigkeiten, Polyelektrolyte oder Ionengele. Im Gegensatz zu anorganischen oder polymeren Dielektrika, hängt die Kapazität der elektrolytischen Materialien dabei nicht von der Schichtdicke der jeweils verwendeten Verbindung ab, sondern von der Bildung der elektrochemischen Doppelschicht.

Allgemein sind „high-k“ Materialien auf die Anwendung in der Halbleitertechnik beschränkt. Ihre geringen Dielektrizitätswerte und damit verbundenen geringen Energiedichten sowie ihre hohen Material- und Prozessierungskosten machen sie für den Einsatz in großskaligen Energiespeichern unbrauchbar [120].

## **2.5 Kompositdielektrika**

Für einen optimalen Kondensator mit hoher Energiedichte sind mehrere Faktoren von Nöten. Zum einen werden Dielektrika mit hohen Permittivitäten, hohen Durchschlagsfestigkeiten und entsprechend hohen spezifischen, elektrischen Widerständen benötigt. Zum anderen können mit großen Elektrodenflächen und dünnen Dielektrikumsschichten weitere Verbesserungen in Bezug auf die Energiedichte erreicht werden. Werden Dielektrika betrachtet, welche ausschließlich aus  $\text{BaTiO}_3$  oder  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  bestehen, so können besonders die materialspezifischen Anforderungen nicht erfüllt werden. Zwar besitzen beide Materialien äußerst hohe Permittivitäten von bis zu  $\epsilon_r \approx 10^5$  [108,111,113], können aber aufgrund ihrer hohen, elektrischen Leitfähigkeit und entsprechend geringer Durchschlagsspannung [119] nicht ihr volles Potential ausschöpfen. Durch Kombination der beiden keramischen Dielektrika mit anderen Materialien können die erwähnten Nachteile ausgeglichen werden. Zur Herstellung



entsprechender Kompositdielektrika können zwei generelle Strategien verfolgt werden. Einerseits stellen dielektrische, organische Polymere eine attraktive Materialklasse für die Herstellung von Kompositen dar, andererseits können amorphe, anorganische Beschichtungen zum gewünschten Ziel führen.

Dielektrische Polymere haben den Vorteil, dass sie sich leicht verarbeiten lassen und durch ihre mechanische Flexibilität große Anwendungsmöglichkeiten besitzen. Zudem besitzen sie hohe Durchschlagsfestigkeiten und hohe spezifische Widerstände [121-123]. Nachteilig sind ihre geringe Temperaturbeständigkeit und niedrigen Permittivitäten. Ziel der Kombination von keramischen und polymeren Dielektrika zu sog. 0-3 Kompositen, ist es die jeweiligen Vorteile zu verknüpfen, um möglichst hohe Leistungsfähigkeiten zu erzielen [124]. Um dies zu erreichen, sind nicht nur die physikalischen Parameter der Einzelkomponenten von tragender Rolle, sondern auch die Morphologie des finalen Komposits. Entsprechend der Terminologie eines 0-3 Komposits [125] (Abb.2.5.1) sollten punktförmige BT- oder CCTO-Nanopartikel im Idealfall ohne Agglomeration in eine Polymermatrix eingebettet sein. Hier entsprechen Nanopartikel, welche keinerlei Ausdehnung noch Verbindung zu anderen Nanopartikeln haben der 0-Komponente, während die Polymermatrix aufgrund ihrer dreidimensionalen Ausdehnung die 3-Komponente darstellt. Um Leitfähigkeitspfade, welche zu steter Selbstentladung des Kondensators führen würden, zu verhindern ist eine strenge Isolation der keramischen Partikel notwendig. Um die Separation der einzelnen Nanopartikel zu gewährleisten, können diese zusätzlich oberflächenmodifiziert werden, wobei dies ausführlicher in Kapitel 3.1.3.1 und 3.1.4.1 erklärt wird.

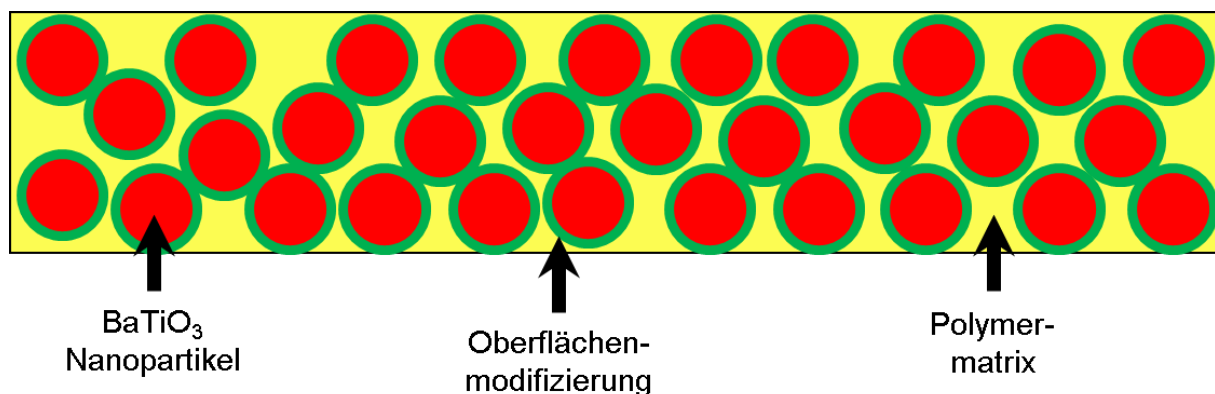


Abb. 2.5.1 exemplarischer, prinzipieller Aufbau eines 0-3 Kompositdielektrikums aus BT-Partikeln in einer Polymermatrix

Weiterhin ist aus morphologischer Sicht darauf zu achten, dass die Schichtqualität der Polymermatrix durch den Einbau der keramischen Partikel nicht vermindert wird. So muss durch geeignete Wahl der Synthese- und Prozessparameter Rissbildung im Polymer unterdrückt werden, da diese die Durchschlagsfestigkeit des Komposits drastisch reduzieren



würde. Neben der Isolation der Nanopartikel ist die homogene Verteilung dieser innerhalb der Matrix von wesentlicher Bedeutung. Zum einen können bei gleichförmiger Verteilung [126] die mechanischen Eigenschaften des Komposits über das komplette Volumen des Dielektrikums aufrechterhalten werden und zum anderen ergibt sich eine homogene Feldstärkenverteilung im Dielektrikum. Da Polymer und Nanopartikel starke Unterschiede in ihrer Permittivität aufweisen, führt ein Ungleichgewicht in ihrer Verteilung zu starken Unterschieden in der elektrischen Feldstärkenverteilung [127,128]. Dies hätte wiederum negative Auswirkungen auf die Gesamtpermittivität des Komposits und somit eine Verschlechterung der Energiedichte des Kondensators zur Folge.

Ein weiterer Ansatz Kompositdielektrika mit erhöhten Energiedichten zu produzieren ist es die keramischen Partikel in eine anorganische Glasmatrix einzubetten. Vorteil der Einbettung in Glasmatrix ist die hohe Temperaurebeständigkeit des Kompositdielektrikums. Hierdurch können die Keramikpartikel zusammen mit der Matrix versintert werden, was eine gute Einbindung der Partikel in die Matrix bewirkt. Durch den Einsatz einer Glasmatrix wird gleichzeitig die benötigte Temperatur, um die finale Keramik zu verdichten stark herabgesetzt [129-136]. Zudem kann mit Hilfe geschickter Temperaturregelung die optimale Korngröße für BT-Partikel erreicht werden (s. 2.4.1) [95], um die Permittivität des Dielektrikums zu steigern. Nachteilig an der Einbettung der Oxidpartikel ist der durch den Sinterprozess verursachte erhöhte Energiebedarf sowie hohe Sprödigkeit der finalen Kompositdielektrika. Wie bei der Einbettung der Nanopartikel in Polymermatrix, ist die homogene Verteilung der keramischen Partikel in der Glasmatrix von entscheidender Bedeutung. Zusätzlich spielt die Zusammensetzung sowie die homogene Stöchiometrie der Matrix eine entscheidende Rolle, da nur bei exakter Stöchiometrie über die komplette Matrix die gewünscht hohen Widerstände zur elektrischen Isolation der Oxidpartikel erzielt werden [137].

Aus den erläuterten morphologischen Parametern ergibt sich zu einem großen Teil die Qualität des späteren Kondensators. Dies macht ein genaues Studium der Morphologie sowie der Zusammensetzungen der Einzel- und Kompositmaterialien unabdingbar. Anhand geeigneter Analysemethoden, wie Röntgenbeugung oder elektronenmikroskopischer Untersuchungen, können elektrische Leistungsparameter erklärt werden und Herstellungs- bzw. Verarbeitungsprozesse gegebenenfalls angepasst werden.

## **3. Experimentelles**

### **3.1 Synthese**

Im nachfolgenden Abschnitt sollen alle Schritte, beginnend mit den unterschiedlichen Herstellungsmethoden für die jeweiligen Einzelkomponenten, bis hin zur Fertigstellung der finalen Kondensatoren beschrieben werden.

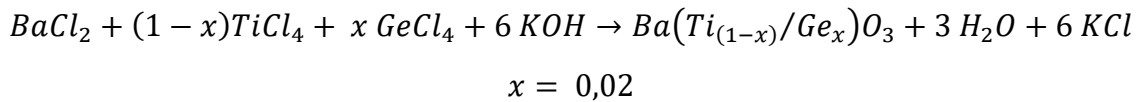
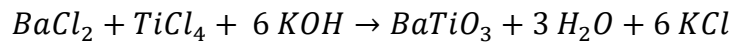
#### **3.1.1 Synthese der $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}\text{O}_3$ - Nanopartikel**

Ziel der Synthese waren nanoskalige, monodisperse sowie tetragonale BT bzw. BTG Partikel. Für die Darstellung dieser, wurden unterschiedliche Syntheseverfahren angewandt. Die Perowskite wurden zum einen über drei nasschemische Verfahren, der Sol-Gel-, der Pechini- und der Oxalat-Synthese hergestellt und zum anderen über konventionelle Mischoxid-Methode. Die jeweiligen BTG Pulver wurden ausschließlich über die Sol-Gel- und die Mischoxid-Methode synthetisiert. Nasschemische Routen besitzen dabei den Vorteil exakter Stöchiometrie der Produkte, da die Ausgangsstoffe auf atomarer Ebene durchmischt werden. Des Weiteren werden nur geringe Reaktionstemperaturen und -zeiten benötigt. Dies führt zu homogener Korngrößenverteilung und zu geringerem Partikelwachstum, da die Ostwaldreifung nur marginalen Einfluss nimmt. Im Gegensatz dazu weisen Pulver, die über konventionelle Mischoxid-Methode hergestellt werden im Allgemeinen deutlich inhomogenere Partikelgrößenverteilungen auf. Zudem sind im Vergleich zu nasschemischen Methoden größere Partikel zu erwarten, da durch den höheren Temperatureintrag verstärktes Kornwachstum auftritt. Zusätzlich ist zu beachten, dass durch höhere Temperaturen die Bildung harter Agglomerate gefördert wird und sich in Folge dessen die Sinteraktivität des Pulvers deutlich reduziert. Trotz der aufgezählten Nachteile wurde die Mischoxid-Methode aufgrund ihrer einfachen Handhabung und ihres großen Probendurchsatzes gewählt. Im Nachfolgenden werden die einzelnen Syntheserouten detailliert beschrieben und die jeweiligen Reaktionsgleichungen aufgeführt.

##### a) Sol-Gel-Methode

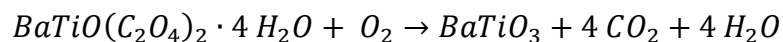
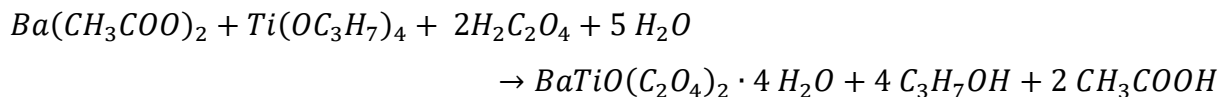
Bei der Sol-Gel-Synthese von  $\text{BaTiO}_3$  [ $\text{Ba}(\text{Ti}/\text{Ge})\text{O}_3$ ] wurden Titan(IV)-chlorid (60 mmol) [Titan(IV)-chlorid (58,8 mmol) und Germanium(IV)-chlorid (1,2 mmol)] in Ethanol bei 0 °C gelöst und eine wässrige äquimolare  $\text{BaCl}_2$ -Lösung (667 mmol/l) langsam zugegeben. Danach wurde durch Zugabe von überschüssiger Kalilauge (10 mol/l) das Reaktionsprodukt stark alkalisch gemacht, wobei zunächst eine klare Lösung entstand (Sol), die bei weiterer Zugabe von Kalilauge erst gelartig erstarrte und schließlich durch Erhitzen unter Rückfluss (6 h) in

Argonatmosphäre zu einer Suspension wurde. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde filtriert, der Feststoff, dreimal mit 50 ml destilliertem Wasser, jeweils zweimal mit 50 ml Ethanol sowie Aceton gewaschen und bei Raumtemperatur an Luft getrocknet [138].



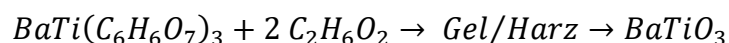
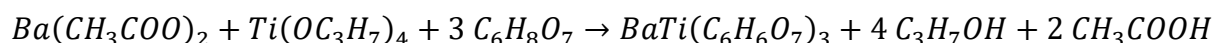
#### b) Oxalat-Methode

Titan(IV)-isopropylat wurde langsam zu einer wässrigen Oxalsäurelösung (molares Verhältnis 1:3) zuge tropft und erwärmt, bis eine klare Lösung entstand. Danach wurde Bariumacetat zugegeben und die resultierende Suspension 1 h erhitzt. Der Feststoff wurde filtriert, dreimal mit 50 ml destilliertem Wasser, zweimal mit 50 ml Ethanol gewaschen und bei Raumtemperatur an Luft getrocknet [139].



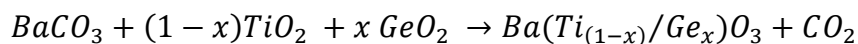
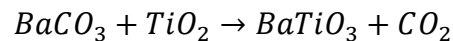
#### c) Pechini-Methode

Zu einer wässrigen Lösung aus Zitronensäure und überschüssigem 1,2-Ethandiol (molares Verhältnis 1:4) wurde langsam Titan(IV)-isopropylat zuge tropft. Das Gemisch wurde auf 80 °C erwärmt und der klaren Lösung Bariumacetat zugesetzt. Nach weiterer Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches auf 120 °C entstand zunächst ein gelbes Gel und nach allmählichem Verdampfen des Lösungsmittels ein braunes Harz, welches im Muffelofen bei 400 °C 2 h getempert wurde. Das resultierende, schwarze Pulver wurde intensiv gemörsert, wobei die vollständige Zersetzung zum weißen Produkt nach 8 h bei 640 °C erfolgte [140].



#### d) Konventionelle Mischoxid-Methode

Bariumcarbonat und Titan(IV)-oxid wurden separat mit destilliertem Wasser und Achatkugeln in PVC-Trommeln 24 h gemahlen, danach filtriert und 2 h bei 500 °C getempert. Die gereinigten und getrockneten Pulver von BaCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> [BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> und GeO<sub>2</sub>] wurden im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis mit Propan-2-ol und Achatkugeln in einer PVC-Trommel 24 h gemischt. Das resultierende Gemenge wurde filtriert, 24 h bei 120 °C getrocknet und 2 h bei 1100 °C kalziniert [104].



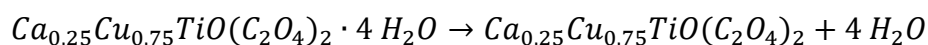
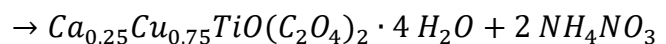
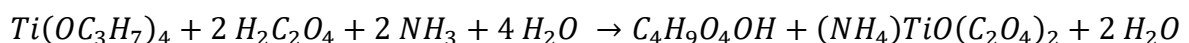
$$x = 0,02$$

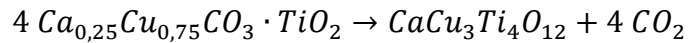
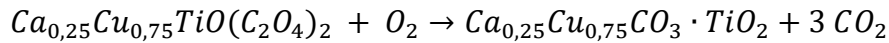
### 3.1.2 Synthese CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>-Nanopartikel

Wie zuvor bei der Synthese der BT/BTG Pulver sollten mit Hilfe unterschiedlicher Herstellungsverfahren monodisperse CCTO-Nanopartikel erzeugt werden. Zu diesem Zweck wurden drei unterschiedliche nasschemische Verfahren verwendet. Die gewählten Methoden, d. h. die Oxalat-, Lactat- und Citrat-Methode, setzen die Bildung eines jeweiligen Precursors voraus, welcher sich bei einem abschließenden Temperaturschritt zum gewünschten CCTO Pulver zersetzt. Im Anschluss werden die entsprechenden Syntheseverfahren näher erläutert.

#### a) Oxalat-Methode

Titan(IV)-isopropylat (100 mmol) wurde unter Erwärmung in wässrig, ammoniakalische Oxalsäure (300 mmol) getropft bis eine klare Lösung entstand. Danach wurden stöchiometrische Mengen von in 50 ml destilliertem Wasser gelöstem Kalzium- und Kupfernitrat hinzugefügt, wobei sich eine türkise Suspension bildete. Diese wurde unter Bildung nitroser Gase eingedampft. Der entstandene Oxalat-Precursor wurde im Muffelofen zunächst bei 400 °C zersetzt. Durch zusätzliche Erhöhung der Temperatur auf 900 °C konnte abschließend die vollständige Umsetzung zu CCTO nach 2 h beobachtet werden [141].





#### b) Lactat-Methode

Entsprechend der gewünschten Zusammensetzung wurden  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (12,5 mmol) und  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$  (37,5 mmol) in einer 50% wässrigen Titan(IV)bis(ammoniumlactato)-dihydroxid-Lösung (50 mmol) gelöst. Die klare, blau-grüne Lösung wurde eingeeengt. Bei weiterem Erhitzen bildete sich ein hochviskoses Gel, welches sich in einer stark exothermen Reaktion zersetzte. Durch Zugabe von Salpetersäure und Harnstoff konnte die Exothermie der Reaktion verstärkt werden, sodass die Reaktionszeit von mehreren Minuten auf Sekunden verkürzt wurde. Der hierbei entstandene lockere Schaum wurde zunächst für 30 Minuten bei 300 °C getempert und abschließend bei 700 °C gesintert [142].

#### c) Citrat-Methode

Für die Citrat-Methode diente Titan(IV)-isopropylat (10 mmol) als Ausgangsmaterial. Dieses wurde unter konstantem Rühren fünf Minuten mit äquimolarer Menge an Acetylaceton vermischt. Anschließend wurde der Lösung zunächst Zitronensäure (10 mmol) und nach 30-minütigem Rühren stöchiometrische Mengen an Kalziumnitrat-Tetrahydrat (2,5 mmol) und Kupfernitrats-Semipentahydrat (7,5 mmol) im Ammoniakalischen hinzugefügt. Es bildete sich eine klare, grüne Lösung, die auf 80 °C erhitzt wurde was zur Bildung eines hoch viskosen, blauen Gels führte. Das Gel wurde 15 Minuten lang bei 450 °C getempert, wodurch sich ein voluminöser und poröser Schaum bildete. Nach Mörsern des Gemenges wurde das Pulver 2h bei 800 °C bis zur vollständigen Umsetzung gesintert [143].

#### d) konventionelle Mischoxid-Methode

Im Falle der Mischoxid-Methode wurde stöchiometrische Mengen Kalziumcarbonat, Kupferoxid und Titanoxid mit Hilfe von Zirkonoxidkugeln für 24 h in Ethanol gemahlen. Anschließend wurde das Gemenge für 8 h bei 900 °C kalziniert. Hiernach wurde das kalzinierte Pulver mit 1 % Polyvinylalkohol in Ethanol für 12 h erneut gemahlen. Die entstandene Suspension wurde gefiltert, getrocknet und abschließend bei 1050 °C für 8 h gesintert [144].

Da die unterschiedlichen Synthesemethoden stark variierende Korngrößen und Agglomerationsgrade produzierten, wurden ausgewählte CCTO-Pulver mit Hilfe von

Zirkonoxidkugeln für vier Stunden bei 300 rpm in Ethanol gemahlen. Ziel war es, die Partikelgröße der jeweiligen Pulver anzugleichen und eventuell auftretende Agglomeration zu unterbinden.

### **3.1.3 Herstellung der Matrices**

Um die gewünscht hohe Durchbruchfeldstärke des späteren Kompositdielektrikums zu garantieren, wurden die synthetisierten BT(G)-oder CCTO–Nanopartikel in verschiedene Matrices eingebettet. Hierbei wurden zwei Strategien verfolgt. Zum einen wurden die Perowskite in eine mechanisch, flexible, organische Matrix eingebracht, wobei die einfache Handhabbarkeit und gute Verarbeitbarkeit des Materials im Vordergrund standen. Zum anderen wurden die Nanopartikel mit anorganischen Glaskeramiken unterschiedlicher Zusammensetzungen ummantelt. Diese weisen bei korrekter Zusammensetzung extrem hohe Durchbruchfeldstärken auf und minimieren oder verhindern, bei idealer Umhüllung der oxidischen Partikel, die Selbstentladung des Kondensators.

#### **3.1.3.1 Zusammensetzungen der organischen Matrices**

Grundlage der organischen Matrices waren Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluoropropylen) (PVDF) und Bisphenol-A-Polycarbonat (PC). Diese Materialien zeichnen sich durch eine, für Polymere hohe Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_{\text{PVDF}} = 8,4 @ 1 \text{ MHz}$  [122],  $\epsilon_{\text{PC}} = 3$  [145]) sowie gute Löslichkeit und damit verbunden einfache Verarbeitbarkeit aus. Um die Agglomeration der Oxidpartikel in der organischen Matrix zu unterdrücken und somit die Schichtqualität zu steigern, wurden zusätzlich zwei verschiedene Dispergieradditive verwendet. Entsprechend wurde den jeweiligen Polymeren Natriumdodecylsulfat (SDS) oder BYK-W 9010 (BYK) beigemischt, um neben mechanischer Behandlung das Dispergieren der Perowskitpartikel in der organischen Matrix auch chemisch zu unterstützen.

#### **3.1.3.2 Zusammensetzung und Herstellung der anorganischen Matrices**

Zur Ummantelung der BT-Partikel wurden drei unterschiedliche Matrices eingesetzt. Diese oxidischen Gläser sollten zum einen die Agglomeration der Nanopartikel verhindern und dienen des Weiteren als Sinteradditiv, um den nötigen Energiebedarf des Sinterprozesses möglichst gering zu halten. Für die finale Matrix wurden lösliche Verbindungen, wie die Nitrate, Acetate oder Säuren der jeweiligen Kationen verwendet. Nachfolgend sind die Namen, Zusammensetzungen sowie die Ausgangsverbindungen der entsprechenden Matrices aufgelistet.

- I) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO-Matrix: 50 Ma% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O]; 50 Ma% MgO [Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O]
- II) E-Glas Matrix: 17,5 Ma% CaO [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O]; 4,5 Ma% MgO [Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O]; 14 Ma% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O]; 10 Ma% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>]; 54 Ma% SiO<sub>2</sub> [Tetraethylorthosilicat (TEOS)]
- III) BBS-Glas Matrix: 30 Ma% BaO [Ba(ac)<sub>2</sub>]; 60 Ma% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>]; 10 Ma% SiO<sub>2</sub> [TEOS]

Die Ummantelung der BT/BTG Ausgangspulver erfolgte mittels Fällungs- oder Sprühtrocknungsverfahren. Diese Methoden werden in Abschnitt 3.1.4.2 näher beschrieben.

Für die Beschichtung des CCTO wurden deutlich mehr Matrices getestet. Da CCTO bei Raumtemperatur eine vergleichsweise hohe Leitfähigkeit von ( $\sigma' = 10^{-2}$  S/cm @ 1MHz [119,146]) aufweist, kann die schnelle Selbstentladung der späteren Kondensatoren ausschließlich durch die vollständige Ummantelung der CCTO-Partikel gewährleistet werden. Es wurden Matrices mit zwei bis fünf Komponenten untersucht. Hierbei spielten die Homogenität, der elektrische Widerstand sowie die nötige Sintertemperatur eine wesentliche Rolle für die Qualität und Performance der Matrix. Aufgrund der teils komplexen Zusammensetzungen wurde jeder Matrix eine Nummer bzw. Abkürzung entsprechend der beinhaltenden Elemente gegeben. Tabelle 3.1.3.2.1 zeigt die Bezeichnung und Zusammensetzungen der jeweiligen Matrices. Als Ausgangsverbindungen wurden hauptsächlich die entsprechenden Kationennitrate verwendet, welche alle in Alkohol löslich sind und sich in ammoniakalischem Milieu leicht zu Metallhydroxiden fällen ließen. Für die Matrixbestandteile Bor- und Siliziumoxid dienten jeweils Borsäure (H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>) und TEOS als lösliche Ausgangskomponenten. Bei Matrices mit hohem Boranteil trat eine Reaktion zwischen den CCTO-Partikeln und der Matrix auf. Um diese Reaktion zu unterbinden oder zumindest zu verlangsamen wurden die CCTO Pulver vor der Ummantelung mit Matrix teilweise mit einer Schicht aus SiO<sub>2</sub> oder  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> überzogen. Dieser Prozess ist in der Tabelle entsprechend gekennzeichnet und wird unter Punkt 3.1.4.3 näher erläutert.

Tab. 3.1.3.2.1 Zusammensetzung der einzelnen anorganischen CCTO-Matrizen

Matrix	Abkürzung	Zusammensetzungen
1	PB	19,52 Ma% PbO; 80,48 Ma% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	BBi//Al	63,4 Ma% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 36,6 Ma% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	SPB	40,12 Ma% SiO <sub>2</sub> ; 28,49 Ma% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 31,37 Ma% PbO
4	PB//Al	84,61 Ma% PBO; 15,39 Ma% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	PBA//Si	72,01 Ma% PBO; 22,39 Ma% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 5,60 Ma% // Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	PBBi //Al	62 Ma% PbO; 33 Ma% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 5 Ma% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	LiSiB	6,77 Ma% Li <sub>2</sub> O; 68,72 Ma% SiO <sub>2</sub> ; 24,51 Ma% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8	BBS	30 Ma% BaO; 60 Ma% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 10 Ma% SiO <sub>2</sub>
9	SPBA //Al	3,5 Ma% SiO <sub>2</sub> ; 80 Ma% PbO; 13 Ma% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 3,5 Ma% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	SPBAZ	3,35 Ma% SiO <sub>2</sub> ; 72,01 Ma% PbO; 13,44 Ma% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 3,35 Ma% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 7,85 Ma% ZnO

### **3.1.4 Herstellung der Kompositdielektrika**

Ziel der Herstellung der Kompositdielektrika war es eine gleichmäßige Verteilung der Titanatpartikel im Matrixmaterial zu erreichen. Nur durch entsprechendes Dispergierverhalten der Titanate in der Matrix konnten etwaig auftretende Leitfähigkeitspfade minimiert oder gar vermieden werden. Im Folgenden soll auf die Fertigung der Kompositdielektrika der verschiedenen Materialsysteme eingegangen werden.

#### **3.1.4.1 Herstellung der organischen Kompositdielektrika**

Um das Agglomerationsverhalten der oxidischen Partikel weiter zu unterdrücken wurden zusätzlich zu denen in Punkt 3.1.3.1 beschriebenen Dispergieradditiven sog. Surfactants verwendet. Hierfür wurden zwei unterschiedliche Phosphonsäuren (n-Octylphosphonsäure-OPS, 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylphosphonsäure-PFBPS) genutzt (Abb. 3.1.4.1.1). Diese heteropolaren Moleküle besitzen eine unpolare Schwanzgruppe und eine polare Kopfgruppe.

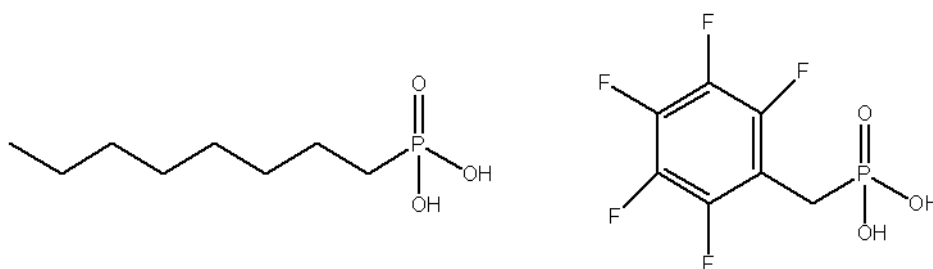


Abb. 3.1.4.1.1 chemische Struktur von n-Octylphosphonsäure (links), 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylphosphonsäure (rechts)



Die polare Kopfgruppe bindet dabei an, aus dem Hydrolyseprozess (3.1.1) resultierende, Oberflächenhydroxylgruppen der jeweiligen Titanate. Die Nutzung der Surfactants bietet zwei große Vorteile. Zum einen wird die Einbindung der hydrophilen Nanopartikel in die hydrophobe Polymermatrix erleichtert, da die Phosphonsäuren mit ihrem heteropolaren Charakter als eine Art Brückenmolekül fungieren. Zum anderen wird die Agglomeration der Titanate stark unterbunden. Die ummantelten Perowskitpartikel stoßen sich sowohl über die Sterik, als auch über die repulsiven, elektrostatischen Kräfte der hydrophoben Schwanzgruppen der gebundenen, langkettigen Phosphonsäuren ab. Für die Oberflächenummantelung wurden beispielhaft 12 g Perowskitpartikel in 300 ml Ethanol für sechs Stunden im Ultraschallbad dispergiert. Hierfür wurden ausschließlich Partikel aus der nasschemischen Syntheseroute verwendet, da diese durch den fehlenden Kalzinierungsschritt besonders viele Oberflächenhydroxylgruppen und somit Bindungsstellen für die Surfactants aufwiesen. Anschließend wurden der ethanolischen Lösung 6 mmol der jeweiligen Phosphonsäuren, gelöst in 50 ml Ethanol, addiert und für eine weitere Stunde im Ultraschallbad dispergiert sowie über Nacht gerührt. Die mit Surfactant beschichteten Nanopartikel wurden mittels einer Zentrifuge vom Alkohol getrennt und jeweils dreimal mit Ethanol gewaschen. Zur Entfernung des überschüssigen Lösungsmittels wurde der Feststoff bei 80 °C unter Vakuum für vier Stunden getrocknet.

Entsprechend des gewünschten Vol%-Anteils wurden in DMF gelöstem PVDF oder PC, ummantelte Nanopartikel hinzugefügt und ggf. SDS oder BYK als Dispergieradditive hinzuaddiert. Um eine ausreichende Durchmischung der jeweiligen Komponenten zu gewährleisten und auftretende Agglomerate zu minimieren, wurde die Kompositdispersion abschließend vier Stunden in einer Kugelmühle mittels Achatkugeln dispergiert.

#### **3.1.4.2 Herstellung der anorganischen BT(G) Kompositdielektrika**

Neben der Vermeidung von Partikelagglomeraten spielte bei Ummantelung mit anorganischer Matrix die exakte Stöchiometrie des Matrixmaterials eine wesentliche Rolle. Nur bei idealer Zusammensetzung, ohne Auftreten eventueller Nebenphasen, war die hohe Durchbruchsspannung des Kompositdielektrikums zu erreichen. Für die Herstellung der keramischen Kompositdielektrika wurden, die der jeweiligen Matrix zugehörigen Komponenten, in Propan-2-ol gelöst und für sechs Stunden im Ultraschallbad dispergiert. Die Beschichtung der dielektrischen Partikel erfolgte zum einen über Fällungsreaktion und zum anderen mittels Sprühtrocknungsverfahren.

Für das Fällungsverfahren wurde die Suspension bestehend aus der im Ultraschallbad dispergierten Matrixlösung und den BT(G)-Nanopartikeln langsam erwärmt. Durch tropfenweise Zugabe von 10 %-iger Ammoniaklösung wurden die Matrixkomponenten gefällt,

wobei sich ein homogener Matrixfilm um die Partikel bildete. Durch zweistündiges Erhitzen der Lösung wurde die Bildung der Matrix um die BT(G)-Partikel weiter vorangetrieben. Anschließend wurde das gefällte Produkt zentrifugiert und zwei Stunden bei 120°C getrocknet, um das verbliebene Lösungsmittel auszutreiben.

Im Falle des Sprühtrocknungsverfahrens wurde die Partikel-Matrix-Suspension mit Hilfe von Druckluft in einer Sprühdüse zerstäubt und anschließend in einem Zyklon abgeschieden. Vorteil dieser Methode war die Selektivität gegenüber der Partikelgröße, da ausschließlich kleine, vereinzelt Partikel abgeschieden wurden, während größere Partikel oder Agglomerate in der Sprühdüse verblieben. Um mechanische Defekte wie z. B. Spannungen oder Risse in den resultierenden Endmaterialien zu vermeiden, wurden die in einer Matrix eingebetteten Pulver vor der weiteren Verarbeitung zu Pulverkompakten zwei Stunden bei 500 °C getempert, da bei dieser Temperatur der überwiegende Teil der Zersetzung der Matrixkomponenten abgeschlossen war.

Sowohl die aus der Fällungsreaktion erhaltenen, als auch die getemperten Komposite des Sprühtrocknungsverfahrens wurden zu kreisrunden Tabletten mit einem Durchmesser von ca. 5 mm und einer Höhe von ungefähr 2 mm (sog. Grünlinge) gepresst und anschließend im Muffelofen bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert. Ziel des Kalzinierungsprozesses war dabei die Erhöhung der Durchbruchsspannung durch die Zunahme der relativen Dichte des Komposits. Des Weiteren wurde durch den Temperatureintrag das Kornwachstum der BT(G)-Kristallite über Flüssigphasensintern angeregt, wobei die optimale Korngröße von 700 nm erreicht werden sollte. Im Zuge dessen wurden verschiedene Sintertemperaturen getestet und abschließend evaluiert.

#### **3.1.4.3 Herstellung der anorganischen CCTO Kompositdielektrika**

Aufgrund der Reaktion von CCTO mit stark borhaltiger Matrix wurden die CCTO-Partikel zum Teil mit SiO<sub>2</sub> oder α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ummantelt. Die Beschichtung mit SiO<sub>2</sub> erfolgte mit Hilfe des Stöber-Prozesses. Beispielhaft wurden 2 g CCTO in 10 g Isopropanol für 30 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 0,05 g TEOS; 0,5 g NH<sub>3</sub>-Lösung und 3 g H<sub>2</sub>O beigemischt. Die Mischung wurde anschließend drei Stunden bei Raumtemperatur und 30 Minuten bei 80°C gerührt, wobei die ummantelten Partikel anschließend abzentrifugiert wurden. Unter Annahme von 2 µm großen CCTO-Kristalliten sollte sich eine 0,01 µm dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht gebildet haben. Die Schichtdicke der SiO<sub>2</sub>-Ummantelung war dabei abhängig von den Konzentrationen, den Temperaturen und Prozesszeiten.

Wie im Falle der anorganischen BT(G)-Komposite wurden die CCTO-Komposite zu Grünlingen verpresst und im Muffelofen bei unterschiedlichen Sintertemperaturen zu dichten Sinterlingen weiterverarbeitet.

### 3.1.5 Fertigung der Kondensatoren

Zur finalen Herstellung der Kondensatoren wurden neben den jeweiligen Kompositdielektrika zwei zueinander parallele Aluminiumelektroden benötigt. Die Aufbringung und Struktur der Elektroden soll für die einzelnen Materialsysteme im Folgenden erklärt werden.

Im Falle der Proben mit organischer Matrix erfolgte das Auftragen der Elektroden mittels physical vapour deposition (PVD). Mit Hilfe eines thermischen Widerstandsverdampfers (Vakuumtechnik Dresden model B-30) wurde auf jeweils vier 24 x 24 mm Glassubstrate (Abb. 3.1.5.1) eine ganzflächige Elektrode aus Aluminium aufgebracht. Die Dicke der Unterseitelektrode betrug dabei 150 nm bei einer Aufdampfgeschwindigkeit von 1 nm/s. Auf das metallisierte Glassubstrat wurde die Kompositdispersion via spin coating aufgetragen. Die Aufschleuderzeit wurde auf eine Minute festgelegt, während die Aufschleuderraten von 1000 rpm, über 2000 rpm bis zu 3000 rpm variierten. Ziel des spin coating Prozesses war es eine möglichst ebene sowie deckende, als auch dünne Kompositsschicht zu erzeugen. Nachdem die Komposite zunächst an Luft getrocknet wurden, erfolgte ein zwanzigminütiger Trockenschritt bei 50 °C. Um den Kondensator zu vervollständigen wurde mittels Schattenmaske eine strukturierte Oberseitelektrode (2 x 3 mm Quadrate) aus Aluminium thermisch aufgebracht. Hierbei wurde eine deutlich dickere Schicht als für die Unterseitelektrode aufgetragen (350 nm, 1 nm/s), um die Oberflächenrauigkeit des aufgeschleuderten Kompositdielektrikums auszugleichen. Die Schichtdicken der einzelnen Lagen wurden jeweils mittels eines Profilometers (Dektak 150 stylus surface profiler) vermessen.

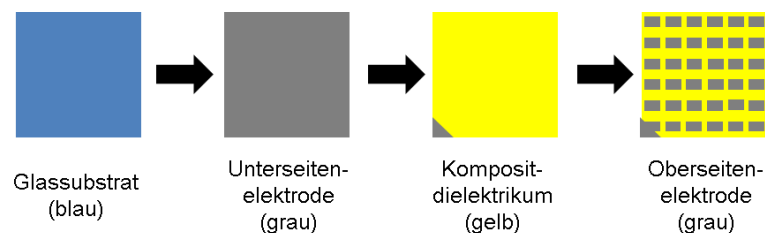


Abb. 3.1.5.1 Schichtreihenfolge bei der Fertigung von Kondensatoren mit organischer Matrix

Betreffend der Kompositdielektrika mit anorganischer Matrix wurden die entsprechenden Sinterlinge mit einer ganzflächigen Ober- bzw. Unterseitelektrode aus Aluminium versehen. Durch leichtes Anpolieren wurden grobe Oberflächenrauigkeiten beseitigt. Um während des Bedampfungsprozesses einen Kurzschluss zwischen den beiden Elektroden zu vermeiden, wurden die Seiten des Sinterlings sorgfältig abgeklebt. Das Auftragen der ungefähr 1 µm dicken Elektroden erfolgte via Sputterdeposition.

## **3.2 Analytische Methoden**

Zur morphologischen und strukturellen Charakterisierung der jeweiligen oxidischen Ausgangspulver und der entsprechenden Kompositdielektrika wurden unterschiedliche Analysemethoden verwendet. Um den kristallinen Phasenbestand der Titanatpartikel zu bestimmen, wurden die Pulver mittels Röntgenbeugung (XRD) untersucht. Basis für Röntgenbeugungsanalyse ist die Wechselwirkung des Röntgenstrahls mit kristalliner Materie, wobei entsprechend der Netzebenenabstände ein Beugungsbild erzeugt wird. Hierfür muß der Abstand der Netzebenen in der Größenordnung der Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls liegen. Die an den regelmäßig angeordneten Atomen gebeugten Wellen werden bei konstruktiver Interferenz entsprechend der Bragg-Gleichung unter dem Winkel  $2\theta$  reflektiert und können detektiert werden. Durch die Analyse der Ausfallwinkel und der jeweiligen Intensitäten, lassen sich so Aussagen zur Anordnung der Atome im Kristall treffen, wodurch Rückschlüsse auf die vorliegenden kristallinen Phasen gezogen werden können. Für die hier vorliegenden Untersuchungen wurde zu diesem Zweck ein Bruker D8 Advance Diffrakometer mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ ) benutzt. Die Schrittweite der Röntgenmessung betrug hierbei  $0,01^\circ$  ( $2\theta$ ). Die aufgenommenen Diffraktogramme wurden mit Hilfe der von Bruker entwickelten EVA Software ausgewertet und analysiert.

Für die mikrostrukturellen Untersuchungen wurden unterschiedliche Elektronenmikroskope verwendet. Elektronenmikroskopie basiert hierbei auf der Wechselwirkung eines fokussierten Elektronenstrahls mit Materie. Durch diese Wechselwirkung entstehen durch elastische oder inelastische Streuprozesse, zahlreiche detektierbare Signale, welche in unterschiedlichen Zonen der sog. Anregungsbirne erzeugt werden. Diese Signale unterscheiden sich zusätzlich in ihrer Energie und können genutzt werden, um verschiedenste Informationen bezüglich der untersuchten Probe zu gewinnen. So werden Sekundärelektronen (SE) mit einer Energie von 50 eV in den obersten Nanometern der Probe erzeugt und ermöglichen die Abbildung der Topographie einer Probe. Durch elastische Streuprozesse erzeugte Rückstreuielektronen (BSE) mit einer Energie von 200 eV werden aus tieferen Regionen der Anregungsbirne emittiert. Hierbei ist die Signalintensität von der Ordnungszahl des Elementes abhängig. Je höher die Ordnungszahl des Elements, desto mehr kommt es zur Rückstreuung und damit zu einer erhöhten Signalintensität. Aus diesem Grund werden BSE-Aufnahmen genutzt, um Unterschiede bezüglich analysierter Materialien oder Elemente zu visualisieren. Eine weitere Möglichkeit die chemische Zusammensetzung einer Probe lokal zu ermitteln, ist die Detektion entstehender Röntgenstrahlung. Diese ist charakteristisch für jedes Element und kann mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalytik bestimmt werden. Durch Zuhilfenahme der Elektronenmikroskopie, lassen sich entsprechend im Hochvakuum, bei Auflösungen bis hin

zur Atomebene, detaillierte Hinweise auf die Zusammensetzung und Morphologie einer Probe gewinnen.

Im Zuge der Charakterisierung der jeweiligen Titanatausgangspulver sowie der hochohmigen Kompositdielektrika wurde ein Philips ESEM XL 30 FEG verwendet. Hierbei wurde für die Darstellung der Ausgangspulvermorphologie, der oberflächensensitive SE-Detektor genutzt, während Querschnittsabbildungen der Komposite mit organischer Matrix sowie Gefügaufnahmen von Sinterlingen mit Hilfe des materialsensitiven BSE-Detektors erstellt wurden. Um genaueren Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der anorganischen Matrices zu erhalten, wurden diese zusätzlich mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Für einen tieferen Einblick sowohl in die Mikrostruktur, als auch in die Zusammensetzung der Einzelkomponenten und finalen Kompositdielektrika wurden neben rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen zusätzlich transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Abbildungen aufgenommen. Hierbei standen zwei Transmissionselektronenmikroskope zur Verfügung. Zur Visualisierung der Oberflächenmodifikation der Titanatpartikel wurde ein VG HB 501 UX Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) mit eingebautem Elektronenenergieverlustspektrometer (EELS) und einer maximalen Beschleunigungsspannung von 100 kV verwendet. Für weitere mikrostrukturelle sowie elementspezifische Analysen wurde ein Philips CM 200 TEM mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und zusätzlicher STEM Einheit und EDX Detektor genutzt. Eine ausführliche Anleitung zur Probenpräparation für die jeweiligen elektronenmikroskopischen Untersuchungen ist in Punkt 3.3 gegeben. Neben den transmissionselektronenmikroskopischen Analysen zur Ermittlung der Oberflächengruppen der Oxidpartikel, wurden diese des Weiteren mit Hilfe von Fourier Transform Attenuated Total Reflection Infrarot Spektroskopie (FT ATR IR) bestimmt. Zu diesem Zweck wurde ein Bruker TENSOR 27 Spektrometer genutzt. Alle Messungen wurden dabei auf einem Diamantkristall an Luft und bei Raumtemperatur durchgeführt. Die frequenzabhängigen relativen Permittivitäten der finalen Kompositdielektrika wurden mittels einer LCR-Präzisionsmessbrücke HP 4284A im Bereich von 120 Hz bis 1 MHz gemessen.

### **3.3 Probenpräparation zur morphologischen Untersuchung**

Um die hauptsächlich elektronenmikroskopische Charakterisierung der Kompositproben zu ermöglichen, war es nötig, geeignete Präparationsmethoden zu ermitteln oder im Falle der TEM-Untersuchungen sogar neu zu entwickeln.

### **3.3.1 Probenpräparation ESEM**

Um Querschnittsabbildungen von  $\text{BaTiO}_3$  bzw.  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben in organischer Matrix zu ermöglichen, wurden diese kryogen, d. h. in einem kurzen Bad mit flüssigem Stickstoff, gebrochen. Um die, durch das verwendete Glassubstrat auftretenden Aufladeeffekte zu minimieren und eine fokussierte, artefaktfreie, elektronenmikroskopische Aufnahme zu gewährleisten, wurde die Bruchfläche der jeweiligen Probe mit Kohlenstoff versehen. Zu diesem Zweck wurden die Proben in handelsübliche REM-Querschnittsprobenhalter eingeklemmt. Die Aufbringung des Kohlenstoffs erfolgte durch thermisches Verdampfen, wobei 30 s bedampft wurde. Dies entspricht einer ungefähren Kohlenstofffilmdicke von 10 nm und sollte daher die Morphologie der Probe nicht verändern. Durch das Abscheiden einer geschlossenen Kohlenstoffschicht auf Probe und Halter, wurden Aufladeeffekte ausgeschlossen und die jeweiligen Proben konnten im Hochvakuum-Modus des verwendeten ESEM untersucht werden.

Im Fall der Komposite mit anorganischer Matrix konnten die Oberflächen der gesinterten Presslinge ohne Vorbereitung abgebildet werden. Im Gegensatz dazu, wurden die Sinterlinge für eine Gefügedarstellung zunächst geschliffen und abschließend poliert. Sowohl für die Oberflächen- als auch für die Gefügedarstellung wurde der environmental-mode des ESEM verwendet. Hierdurch konnte wiederum das Aufladen der Proben unterbunden werden und eine exakte Abbildung der Komponenten wurde ermöglicht.

### **3.3.2 Probenpräparation (S)TEM**

Bei der konventionellen TEM-Präparation der Komposite mit organischer Matrix, traten mehrere Probleme auf. Zum einen reagierten die Polymere der Komposite mit dem bei der klassischen TEM-Präparation verwendeten Lösungsmittel (Aceton) und zum anderen wurde die notwendige mechanische Bearbeitung der Proben durch die hohe Elastizität des Polymers bei Raumtemperatur stark erschwert. Zu diesem Zweck wurde für die Proben mit organischer Matrix eine alternative Präparationsmethode entwickelt, welche im Nachfolgenden ausführlich beschrieben wird.

Essentiell war es, die Proben vor einer Schädigung durch das verwendete Lösungsmittel zu schützen, um eine möglichst artefaktfreie transmissionselektronenmikroskopische Abbildung der Komposite zu gewährleisten. Für die Querschnittspräparation wurde die Probe zunächst mit einem Glasobjektträger verklebt, wobei M-Bind 610 (VPG) als Leim diente. Das Aushärten des Leims erfolgte 30 min bei 70 °C. Anschließend wurde die mechanisch stabilisierte Probe mittels Phthalatklebers auf den Halter einer Diamantdrahtsäge aufgeklebt und konnte in ungefähr 1 mm dicke Streifen gesägt werden. Die einzelnen Schnitte wurden anschließend mittels Wärme vom Träger befreit und zwecks weiterer Bearbeitung auf einen Pyrex-

Glasträger aufgeklebt. Hierfür wurde ein spezielles Klebewachs verwendet. Um die Proben möglichst effektiv und trotzdem schonend zu dünnen, wurden die gesägten Teile aufeinanderfolgend manuell mit 40, 15, und abschließend 5  $\mu\text{m}$  Korundpapier geschliffen. Folgend wurde mit 3 und später 1  $\mu\text{m}$  Diamantpapier feingeschliffen sowie zuletzt die Proben mit 0,05  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension gedimpelt. Um die polierte Oberfläche zu schützen, wurde diese mit einem Pinselstrich M-Bond 610 versehen und durch Aushärten des Leims bei 70 °C versiegelt. Durch eine weitere Temperaturerhöhung auf 80 °C schmolz das Klebewachs und die Probe konnte vom Glaszylinder entfernt werden. Wichtig hierbei war, dass die bereits polierte Seite nicht mit flüssigem Wachs verunreinigt wurde. Danach wurde die Probe zunächst auf einen Kupferring (3,04 mm Außendurchmesser, 1500  $\mu\text{m}$  Innenloch) und anschließend wieder auf den Glaszylinder aufgeklebt und der komplette Schleif- und Polierprozess von der anderen Seite der Probe wiederholt bis die Präparatdicke ungefähr 30  $\mu\text{m}$  entsprach. Die abschließend gedimpelte Oberfläche wurde erneut durch eine dünne Schicht M-Bond 610 geschützt. Durch Erhitzen der Probe auf 80 °C konnte der Pyrex-Glaszylinder entfernt werden. Da die empfindlichen Oberflächen des Polymerkomposits, durch Auftragen einer inerten Kleberschicht geschützt wurden, konnte die Probe mit Hilfe von Aceton vollständig vom verwendeten Klebewachs befreit werden. Mittels Argonionenstrahlätzen (GATAN, Duo mill) wurde die Probe bei 4 kV und 0,5 mA beidseitig unter einem Winkel von 15° behandelt. Hierbei wurde zuerst die M-Bond-Schutzschicht entfernt und das Kompositmaterial bis zur Perforation gedünnt, sodass elektronentransparente Bereiche entstanden.

Für das Präparieren einer Oberflächenprobe, musste das Komposit zunächst vom Glassubstrat getrennt werden. Zu diesem Zweck wurde die jeweilige Probe für zwei Minuten in flüssigen Stickstoff getaucht. Durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat, Elektrode und Komposit konnte die zu untersuchende Schicht (Polymer + BT/CCTO) sehr einfach mit Hilfe eines Skalpells vom Glas befreit werden, wobei die Aluminiumschicht auf dem Glassubstrat verblieb. Anschließend konnte die freistehende Schicht mittels M-Bond 610 auf einen Kupferring (3,04 mm Außendurchmesser, 1500  $\mu\text{m}$  Innenloch) aufgeklebt werden. Das Aushärten des Klebers erfolgte auf einer Heizplatte bei 50-60 °C. Je nach Dicke des Komposits wurde das Polymerkomposit unterschiedlich lang mit Ar-Ionen gedünnt (in Duo-Mill: beidseitig, 4kV, 0,5 mA pro Kanone, 15° Winkel), sodass Perforationsstellen entstanden. Aufgrund der bereits beschriebenen mechanischen Eigenschaften des Polymers wurde unter Stickstoffkühlung geätzt. Je nachdem, ob nur von oben oder nur von unten gedünnt wurde und abhängig davon, mit welcher Seite die Schicht auf den Cu-Ring aufgeklebt worden war, konnten Informationen über den Bereich nahe der Al-Schicht oder den substratfernen Schichtbereich (Oberfläche der Kompositschicht) erhalten werden.

Kompositdielektrika mit anorganischer Matrix, konnten aufgrund ihrer chemischen Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln der klassischen TEM-Probenpräparation unterzogen werden, welche im Nachfolgenden nicht explizit erklärt werden soll.



## **4. Ergebnisse und Diskussion**

Folgend sollen die Ergebnisse bezüglich der Zusammensetzung und Morphologie der jeweiligen Materialien vorgestellt werden. Begonnen wird dabei mit den Untersuchungen an den keramischen Ausgangsmaterialien. Anschließend erfolgt die Charakterisierung der Komposite, welche nach Materialzusammensetzung geordnet sind.

### **4.1 Untersuchung des keramischen Ausgangsmaterials**

Allgemeines Ziel der Synthese des keramischen Ausgangsmaterials, waren phasenreine, monolithische Partikel mit einer engen Korngrößenverteilung. Nach der Synthese sollten wenige Agglomerate vorhanden sein, sodass eine ideale Ummantelung der einzelnen Partikel möglich war. Im Nachfolgenden soll geklärt werden, inwieweit die einzelnen Synthesewege geeignet waren diese Ziele umzusetzen.

#### **4.1.1 BT-Nanopartikel für organische Matrices**

Die BT-Partikel, welche als Ausgangsmaterial für die Komposite mit organischer Matrix dienen, wurden ausschließlich über Sol-Gel-Methode hergestellt. Partikel, welche über die Sol-Gel-Methode synthetisiert wurden, besitzen, durch den nicht notwendigen Temperaturschritt, noch immer oberflächliche Hydroxylgruppen. Diese bieten einen idealen Angriffspunkt für die später verwendeten Surfactants und steigern zusätzlich die Bindung zur umgebenden Polymermatrix. Da die Permittivität der jeweiligen Partikel stark von der Kristallmodifikation und der Korngröße abhängig ist, wurde zunächst das Kristallsystem bestimmt. Zusätzlich konnten anhand von TEM-Abbildungen Aussagen über die Korngrößenverteilung des Ausgangspulvers getroffen werden.

Die Kristallmodifikation des BT wurde einerseits mittels Röntgenbeugung und andererseits über Transmissionselektronenbeugung bestimmt. Abb. 4.1.1.1 zeigt dabei das Röntgenpulverdiffraktogramm eines repräsentativen BT-Ausgangspulvers.

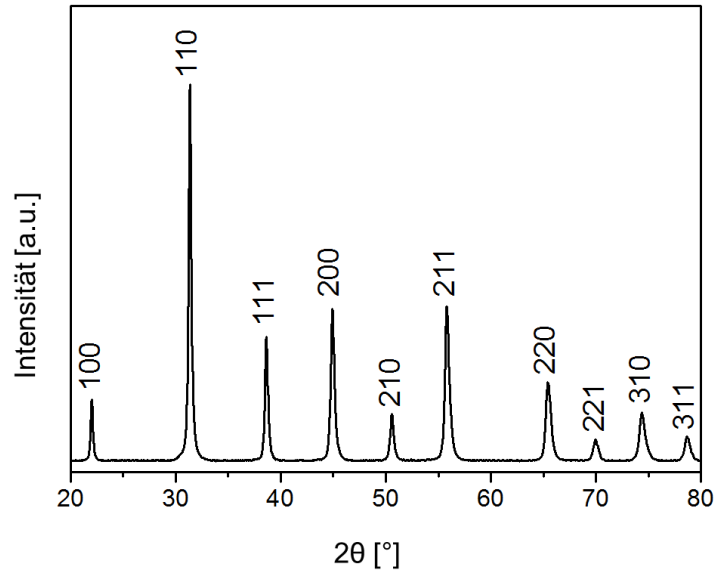


Abb. 4.1.1.1 Röntgenpulverdiffraktogramm eines „pseudo-kubischen“ Sol-Gel BT Pulvers

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen tetragonaler und kubischer Phase, ließen sich die Reflexe nicht eindeutig einer Phase zuweisen. Auf Basis der leicht asymmetrischen Reflexverbreiterung an der rechten Flanke war allerdings davon auszugehen, dass die tetragonale Modifikation vorlag. Da diese Asymmetrie jedoch äußerst schwach ausgeprägt war und der kubischen Modifikation ( $a = b = c$ ) sehr nah kommt, wird im Folgenden von pseudo-kubischer Modifikation gesprochen. Nichtsdestotrotz waren keine Reflexe anderer Phasen erkennbar, was auf die hohe Phasenreinheit des synthetisierten Ausgangsmaterials hinwies. Die deutlich erkennbare allgemeine Reflexverbreiterung war ein zusätzliches Indiz für das Vorliegen geringer Partikelgrößen. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung wurde anhand des (111)-Reflexes eine Kristallitgröße von  $32 \pm 4$  nm bestimmt.

Vergleichbare Ergebnisse, entsprechend der XRD-Resultate konnten mit Hilfe der Transmissionselektronenbeugung getroffen werden.

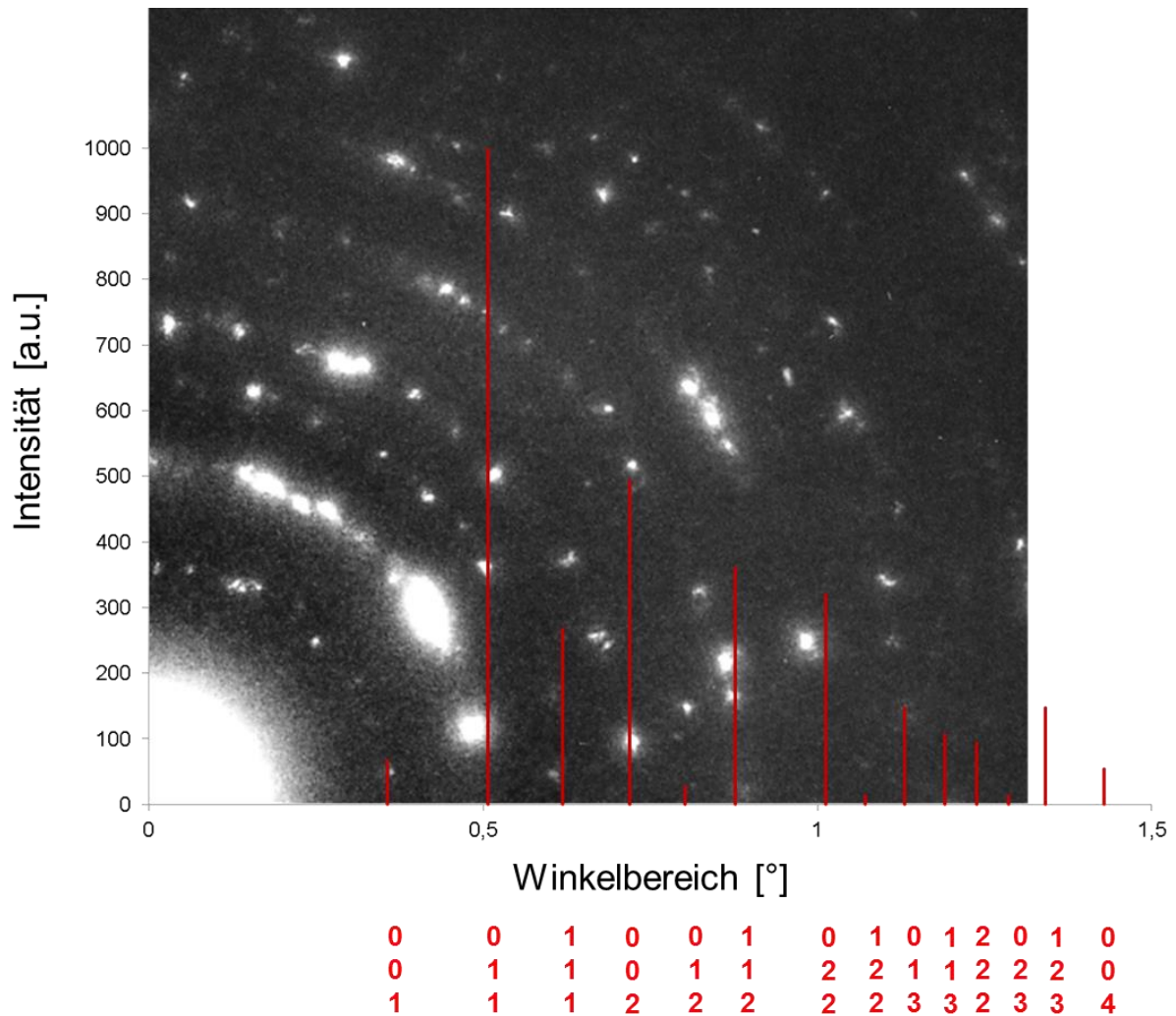


Abb. 4.1.1.2 TEM-Feinbereichsbeugungsabbildung eines BT-Partikels mit entsprechenden Beugungsreflexen und Zuordnung zu jeweiligen Netzebenen

In Abbildung 4.1.1.2 ist die Feinbereichsbeugung eines kubischen BT-Partikels zu sehen. Hier passten Lage und Intensitäten der Reflexe sehr gut mit dem abgebildeten Beugungsmuster überein. Dies sprach für die kubische Modifikation des synthetisierten  $\text{BaTiO}_3$ , wobei laut Röntgendiffraktogramm auch pseudo-kubische Partikel gefunden wurden.

Um die Ergebnisse der Scherrer-Gleichung zu verifizieren, wurden anhand von TEM-Aufnahmen zusätzlich Korngrößenverteilungen bestimmt. Zu diesem Zweck wurden annähernd 1200 Partikel vermessen, um eine ausreichend große Statistik zu haben.

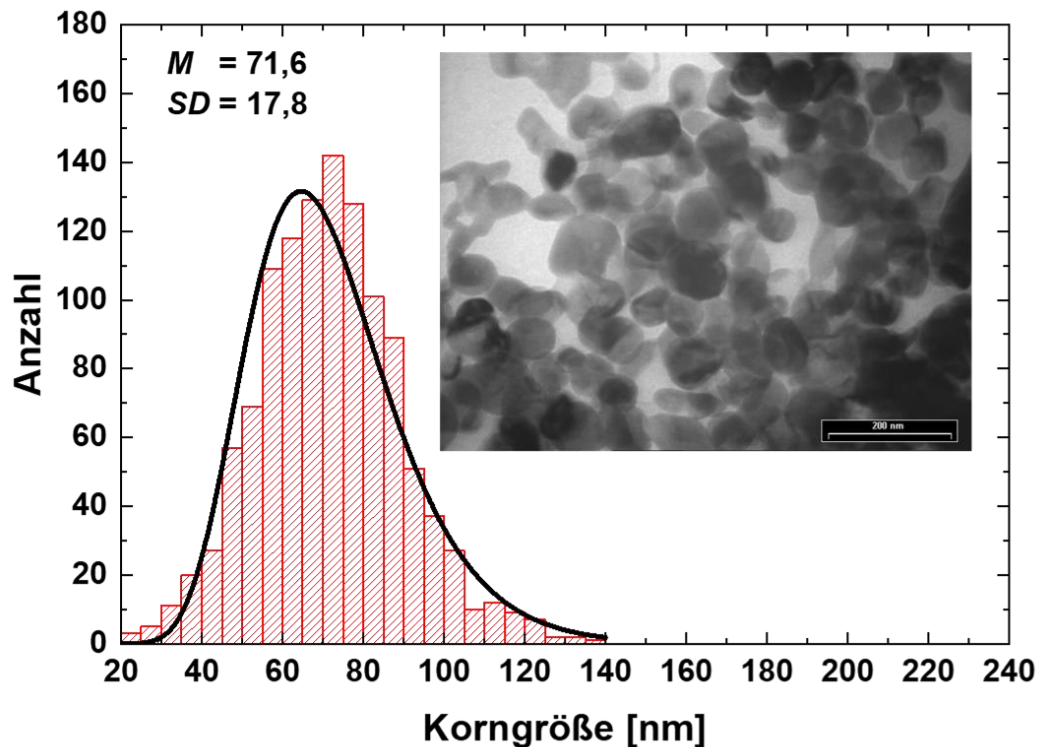


Abb. 4.1.1.3 Korngrößenverteilung der Sol-Gel Nanopartikel, Inset zeigt exemplarische TEM-Aufnahme

Aus Abb. 4.1.1.3 ist deutlich ersichtlich, dass das Maximum der Teilchengrößen nicht bei ungefähr 32 nm lag, wie mittels Scherrer-Gleichung ermittelt, sondern deutlich höher. Hierbei ist zu beachten, dass die Scherrer-Gleichung Aussagen zur Kristallitgröße trifft, während optische Methoden die Größe von Pulverteilchen bestimmen. D. h. einzelne Pulverteilchen können aus Polykristallen mit unterschiedlicher Orientierung bestehen. Dies führt in den meisten Fällen dazu, dass die bestimmte Kristallitgröße kleiner ist als die Pulverteilchengröße, was sich wiederum in den hier gezeigten Ergebnissen widerspiegelt. Nichtsdestotrotz konnte mittels einer logarithmischen Normalverteilungsanpassung ein Durchschnittspartikeldurchmesser von 71,6 nm errechnet werden. Die relativ hohe Standardabweichung von  $\pm 17,8$  nm, ließ darauf schließen, dass das Sol-Gel Pulver eine eher breite Korngrößenverteilung aufwies, wobei dies aber auch auf die anhand von REM- und TEM-Aufnahmen festgestellte Tendenz zur Agglomeration zurückzuführen werden konnte. Dabei handelte es sich aber um sog. weiche Agglomerate, welche mit Hilfe von Ultraschall oder ähnlicher mechanischer Behandlung gelöst werden konnten, sodass die anschließend isolierten Partikel weiterverarbeitet werden konnten.

#### 4.1.2 CCTO-Nanopartikel für organische Matrices

Ziel der Synthese der CCTO-Partikel waren nach Möglichkeit agglomeratfreie, phasenreine CCTO-Nanopartikel. Zu diesem Zweck wurde das CCTO-Ausgangsmaterial, welches in organischer Matrix verarbeitet wurde, über die Lactat-, die Citrat-, die Oxalat- und final über die Mischoxid-Methode hergestellt. Wie in Abb. 4.1.2.1 zu sehen, wiesen die entstandenen Pulver starke morphologische Unterschiede auf.

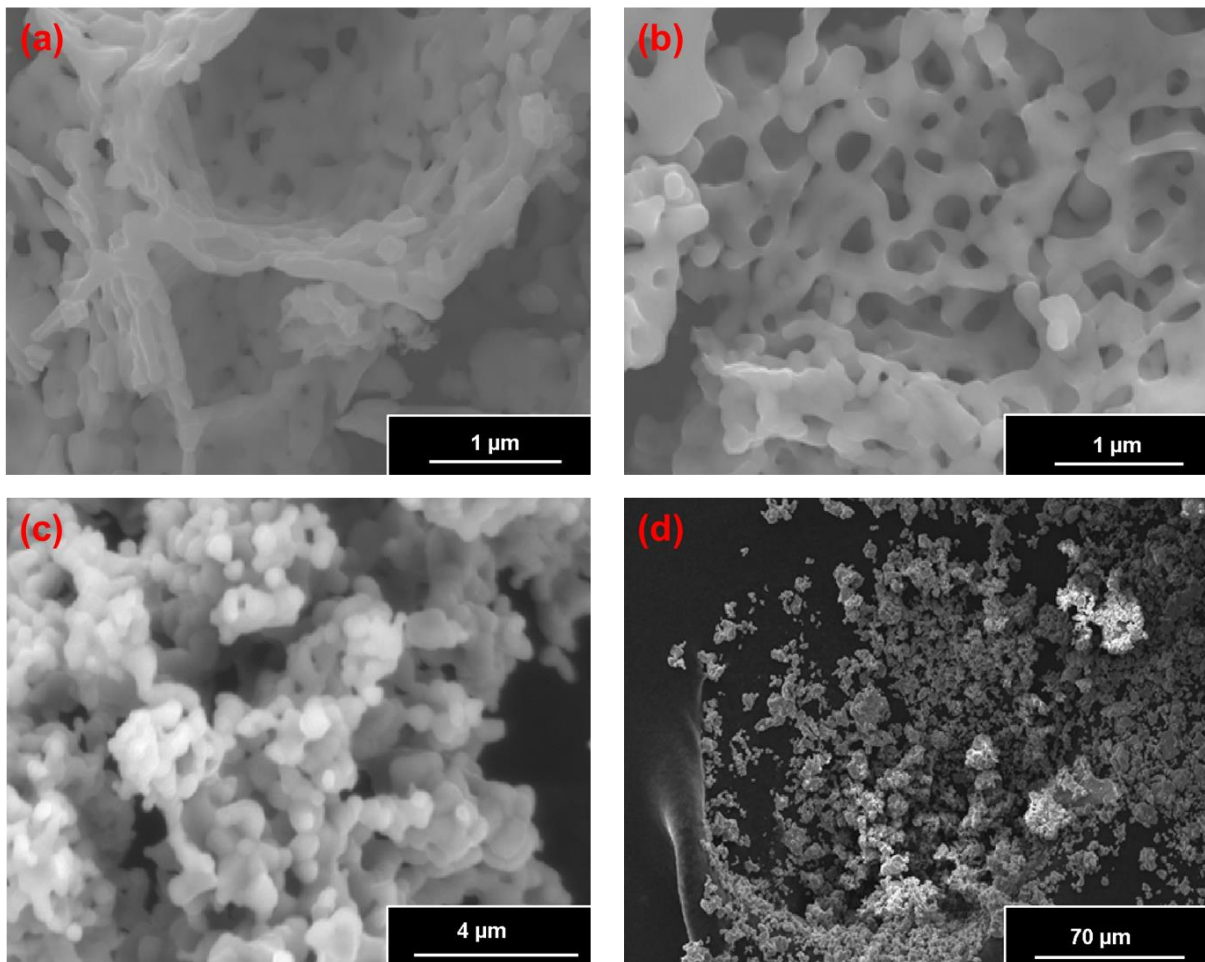


Abb. 4.1.2.1 SE-REM Aufnahmen der jeweiligen CCTO-Ausgangspulver, (a) Citrat-Methode, (b) Lactat-Methode, (c) Oxalat-Methode, (d) Mischoxid-Methode

Bei allen untersuchten Ausgangspulvern war ein hoher Agglomerationsgrad festzustellen. Besonders deutlich, war dies bei den Pulvern der Citrat- und Lactat-Synthese zu sehen. Hier war kein klassisches isoliertes Partikelwachstum erkennbar, sondern es bildete sich ein poröser, lockerer Schaum. Dies ist durch die starke Gasentwicklung (nitrose Gase), bei der Kalzinierung erklärbar. Das schwammartige Geflecht setzte sich dabei aus einzelnen vernetzten Partikeln zusammen. Anhand von REM-Aufnahmen konnten für die Citrat-Methode Partikelgrößen von 100 – 300 nm ermittelt werden, wobei die Partikel stäbchenartige Morphologie aufwiesen. Die Lactatmethode führte zu geringeren Partikelgrößen von etwa



50 – 200 nm. Die abweichenden Partikelgrößen sind dabei auf die unterschiedlichen Sinteremperaturen und Haltezeiten zurückzuführen. Dabei gilt, je höher die Sinter Temperatur und je länger die Haltezeit der jeweiligen Temperatur, desto größer die finale Partikelgröße. Da im Fall der Lactat-Methode die Sinterzeit nur 30 Minuten betrug und die Sintertemperaturen mit 700 °C am niedrigsten waren, ist das Auftreten von kleinen Partikelgrößen nicht verwunderlich. Deutlicher wird der Effekt beim Betrachten der CCTO-Pulver, welche mittels Oxalat- und Mischoxid-Methode hergestellt wurden. Während die Pulver der Oxalat-Methode Korngrößen von 0,5 – 1,25 µm zeigten, wurden aufgrund der hohen Sintertemperaturen und Haltezeit der Mischoxid-Methode (1050 °C für acht Stunden) Partikelgrößen von 2 - 6 µm festgestellt.

Um neben der Korngrößenverteilung zusätzlich Aussagen über die Stöchiometrie der einzelnen CCTO-Pulver treffen zu können wurden, ausgewählte, gemörserte Pulver in Epoxidharz eingegossen und nach der geeigneten TEM-Präparation (s. 3.3.2) mittels TEM-EDX untersucht. Hierbei wurde via EDX-Mapping zunächst die Verteilung der Metallionen überprüft.

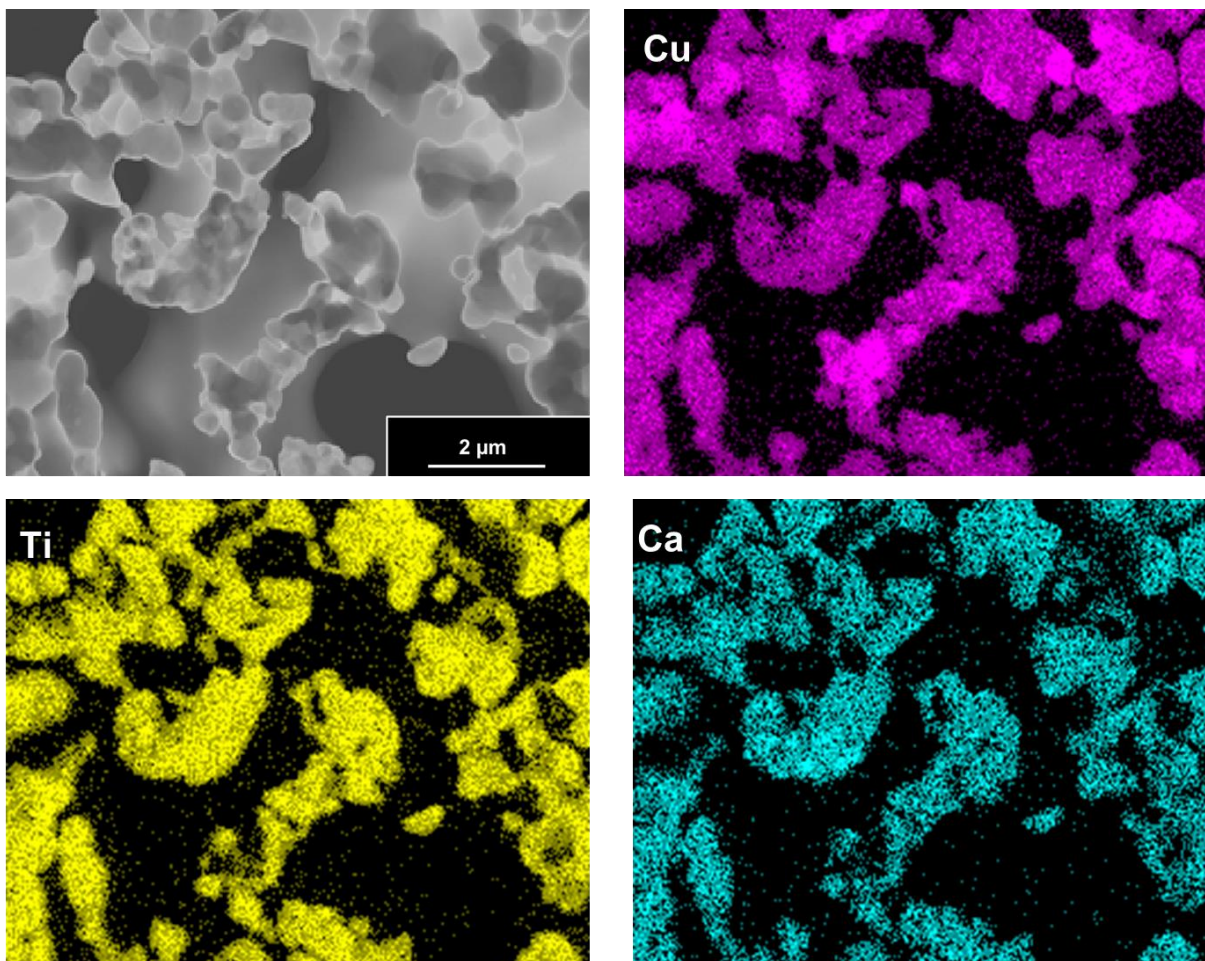


Abb. 4.1.2.2 STEM Dunkelfeld-Abbildung eines exemplarischen CCTO-Pulvers hergestellt mittels Oxalat-Methode und elementspezifische EDX-Mappings

Abb. 4.1.2.2 zeigt ein exemplarisches Elemente-Mapping der für CCTO wichtigen Metallionen. Hierbei fiel auf, dass die Verteilung homogen war und keine Nebenphasen vorzuliegen schienen. Dies traf nicht nur auf die Pulver der Oxalat-Methode zu, sondern auch alle weiteren untersuchten Proben zeigten gleichmäßige Verteilung der entsprechenden Elemente. Weiterhin war auffällig, dass je nach Art der verwendeten Mahlkugeln (Achat, Zirkonoxid) Spuren von Silizium oder Zirkon in den jeweiligen Pulvern nachgewiesen werden konnten. Die gefundenen Spurenelemente, welche im Bereich von 1 – 2 at% lagen hatten allerdings keinen Einfluss auf die Morphologie oder Stöchiometrie des synthetisierten CCTO. Da mit Hilfe eines EDX-Mapping ausschließlich Informationen zum Phasenbestand getroffen werden können, wurden zusätzliche EDX-Spektren aufgenommen. Um eine ausreichende Statistik zu gewährleisten, wurden mehrere Pulver der verschiedenen Synthesemethoden analysiert und pro STEM-Aufnahme zahlreiche Spektren vermessen. Zum näheren Verständnis zeigt Abb. 4.1.2.3 beispielhaft STEM Hellfeld-Aufnahmen der Partikel der unterschiedlichen Synthesemethoden mit eingezeichneten EDX-Messpunkten. Da sich die einzelnen EDX-Spektren, welche zur Berechnung der Stöchiometrie herangezogen wurden, qualitativ kaum unterschieden, ist an dieser Stelle nur ein Beispiel gezeigt.

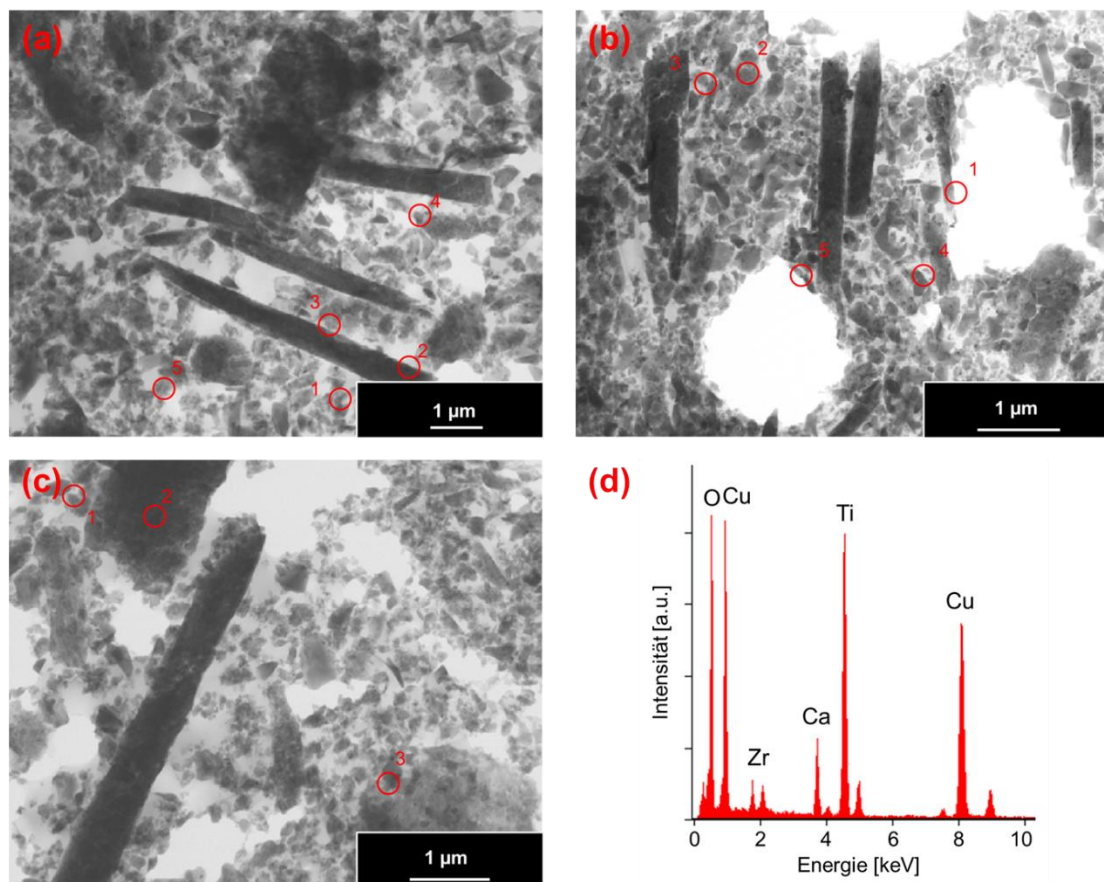


Abb. 4.1.2.3 STEM Hellfeld-Abbildung der gemörserten CCTO-Ausgangspulver (a) Mischoxid-Methode, (b) Citrat-Methode, (c) Oxalat-Methode (rote Kreise markieren beispielhafte EDX-Messpunkte) (d) exemplarisches TEM-EDX Spektrum eines CCTO Pulvers

Beim Betrachten der einzelnen STEM Abbildungen der Ausgangspulver fiel auf, dass die anfänglichen großen Unterschiede bezüglich der Morphologien nicht mehr reproduziert visualisiert werden konnten. Dies kann zum einen an dem zuvor durchgeführten Mörserschnitt liegen, zum anderen aber auch an der jeweils durchlaufenen TEM-Präparation. Alle drei Pulver zeigten bi- oder sogar trimodale Korngrößenverteilung. So existierten neben kleinen Partikeln mit einer Größe von ungefähr 100 nm, stäbchenförmige Partikel mit einer Länge von bis zu 6 µm und blockartige Kristallite mit einer Kantenlänge von ca. 3 µm. Neben ähnlichen Morphologien, wurden anhand der aufgenommen EDX-Spektren, auch ähnliche chemische Zusammensetzungen ermittelt. Tabelle 4.1.2.1 zeigt die berechneten, durchschnittlichen Zusammensetzungen aller Messpunkte. Da je nach Probe 1 – 2 at% Zirkon gefunden wurden, welches auf den Mahlvorgang mit Zirkonoxidkugeln zurückzuführen war, wurden die Zusammensetzungen abzüglich der Zirkonwerte berechnet.

Tab. 4.1.2.1 Ermittelte at% Verteilung und die daraus berechnete Zusammensetzung der jeweiligen CCTO-Ausgangspulver, tiefgestellte Indizes geben den verwendeten Elementpeak wider

	Ca <sub>K</sub> [at%]	Cu <sub>K</sub> [at%]	Ti <sub>K</sub> [at%]	O <sub>K</sub> [at%]	Berechnete Zusammensetzung
Mischoxid	4,9	15,0	17,1	62,4	CaCu <sub>3,1</sub> Ti <sub>3,6</sub> O <sub>12,8</sub>
Citrat	5,1	15,0	19,2	60,8	CaCu <sub>2,9</sub> Ti <sub>3,7</sub> O <sub>11,7</sub>
Oxalat	4,6	14,0	20,2	61,2	CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4,4</sub> O <sub>13,3</sub>

Alle finalen Zusammensetzungen wurden auf einen Kalziumwert von eins normiert. Hierbei zeigte kein Pulver die exakte Stöchiometrie von CuCa<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. Nichtsdestotrotz kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei allen Pulvern um das gewünschte CCTO handelte, da die berechneten Werte, in Anbetracht der zahlreichen Messpunkte, der gewünschten Stöchiometrie sehr nahekommen. Da die einzelnen Messwerte sehr konstant waren und keine stark abweichenden Messwerte ermittelt wurden, konnte die Phasenreinheit des Ausgangsmaterials bestätigt werden. Zusätzlich wurde dies durch homogene EDX-Mappings verifiziert.

Zusammenfassend für die CCTO-Ausgangspulver ließ sich feststellen, dass die Stöchiometrien der einzelnen Pulver gut mit der gewünschten übereinstimmten. Zudem konnten keine Nebenphasen gefunden werden. Bezüglich der Morphologie der Ausgangspulver ist zu sagen, dass alle Pulver trotz stark variierender Korngrößen einen hohen Grad an Agglomeration aufwiesen. Gerade in Bezug auf die hohe elektrische Leitfähigkeit von CCTO war bei der späteren Verarbeitung in die Polymermatrix darauf zu achten, kleine isolierte Partikel zu haben. So mussten alle Pulver nachträglich gemörsert werden, um möglichst geringe Korngrößen aufzuweisen und eventuelle Leitfähigkeitspfade im späteren Kondensator



ausschließen zu können. Aus diesem Grund stellten die Pulver, welche mit Hilfe der Lactat- und der Citrat-Methode hergestellt wurden eine gute Grundlage zur Weiterverarbeitung dar. Nicht nur wiesen sie deutliche geringere Korngrößen als die Pulver der Mischoxid- und Oxalat-Methode auf, sondern konnten aufgrund ihrer schwammartigen, Struktur mittels Ultraschall oder über Mörsern einfach vereinzelt werden. Dies wird jedoch ausführlich in Abschnitt 4.3.2 diskutiert.

#### **4.1.3 BT-Nanopartikel für anorganische Matrices**

Das BaTiO<sub>3</sub>-Ausgangsmaterial für die Komposite mit anorganischer Matrix wurde über vier unterschiedliche Synthesemethoden hergestellt, zum einen über nasschemische Methoden, namentlich der Oxalat-Methode, der Pecchini-Methode sowie der Sol-Gel-Methode und zum anderen über die Mischoxid-Methode. Im Fall der Partikel für die Verwendung mit anorganischer Matrix konnten im Gegensatz zur organischen Matrix, auch Synthesen mit eingebautem Temperaturschritt verwendet werden, da die Anbindung der Matrix nicht über etwaige Hydroxylgruppen gewährleistet werden musste. Hierbei konnten unterschiedlich große Partikel erzeugt werden sowie stark voneinander abweichendes Agglomerationsverhalten und Morphologien festgestellt werden. Eine Agglomeration der Ausgangspartikel sollte dabei unterbunden werden, um eine vollständige Beschichtung dieser gewährleisten zu können. Abb. 4.1.3.1 zeigt exemplarisch jeweils ein Ausgangspulver für die entsprechenden Synthesemethoden.

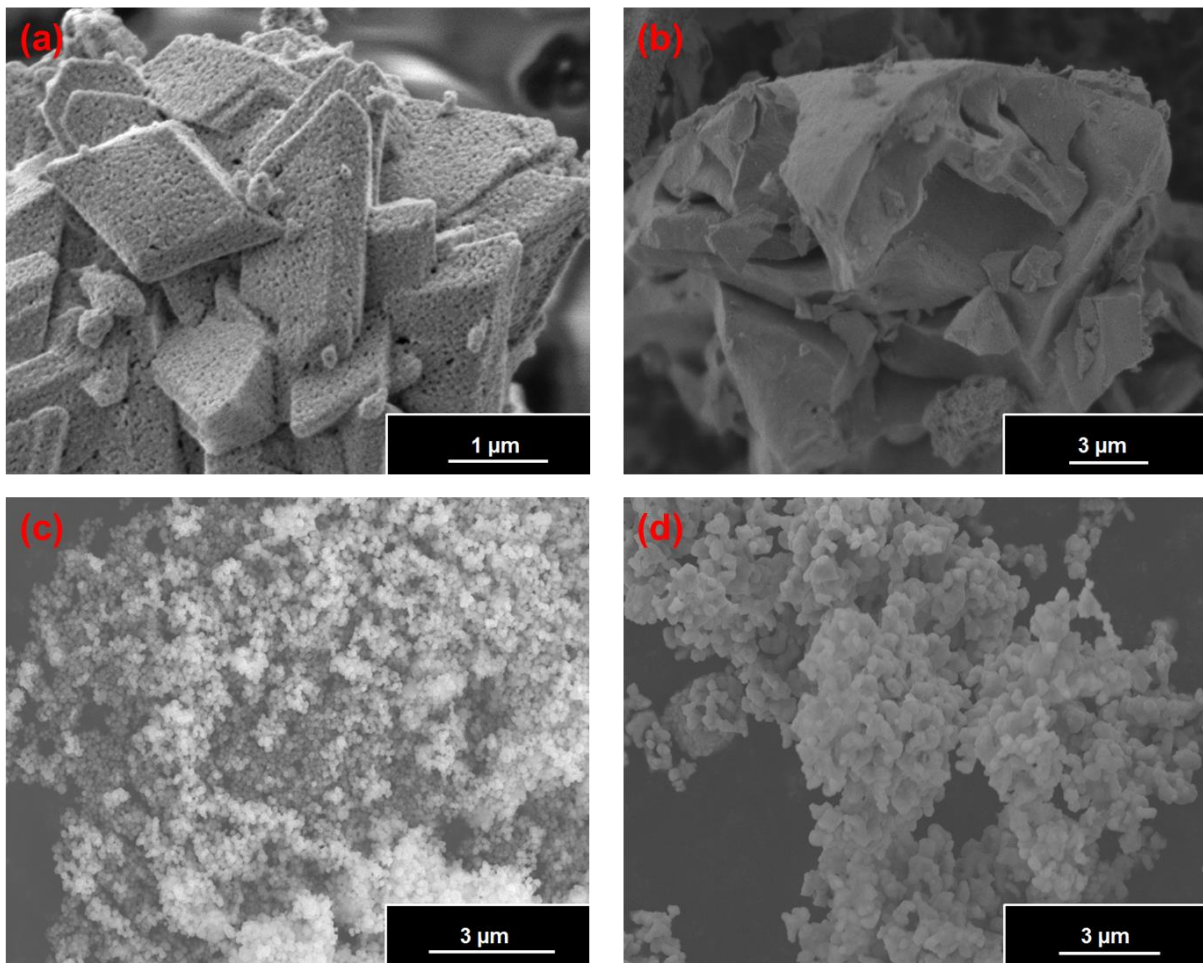


Abb. 4.1.3.1 SE-REM Aufnahmen der jeweiligen BT(G)-Ausgangspulver, (a) Oxalat-Methode, (b) Pechini-Methode, (c) Sol-Gel-Methode, (d) Mischoxid-Methode

Die Partikel, welche über die Oxalat- und Pechini-Methode (Abb. 4.1.3.1 (a) + (b)) hergestellt wurden, tendierten zur Bildung großer Agglomerate. Die Agglomerate die sich während der Oxalat-Synthese formten, hatten dabei rhombische Form und bestanden aus einzelnen Kristalliten mit einer ungefähren Größe von 60 nm. Im Fall der mittels Pechini-Methode hergestellten Pulver konnten große, scharfkantige Brocken beobachtet werden. Hierbei war eine genaue Partikelgrößenbestimmung mit Hilfe des REM nicht möglich. Als Folge der starken Agglomeratbildung wurden die Ausgangspulver der beschriebenen Synthesewege nicht zur Weiterverarbeitung in anorganischer Matrix genutzt. Im Gegensatz dazu, zeigten die via Sol-Gel-Methode hergestellten Partikel (Abb. 4.1.3.1 (c)) kaum Agglomeration. Es konnten sphärische Partikel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 50 nm und einer engen Partikelgrößenverteilung erzielt werden. Ähnlich wie die Sol-Gel Partikel, zeigten die Mischoxid-Ausgangspulver nur eine leichte Tendenz zur Bildung von Agglomeraten. Dennoch, wie schon bei der Synthese der Mischoxid CCTO-Partikel, wurden aufgrund der hohen Sinter Temperatur von 1200 °C sehr große Korngrößen erzeugt. Verglichen mit der Sol-Gel-Methode waren die Partikel der Mischoxid-Methode ungefähr eine Größenordnung größer und

besaßen mit Größen von 200 - 1000 nm eine breite Korngrößenverteilung. Es war allerdings davon auszugehen, dass die jeweilige Kristallitgröße für Mischoxid-Pulver deutlich kleiner war. Hierbei war eine genaue Bestimmung der Kristallitgröße anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen aufgrund des Vorliegens harter Agglomerate nicht exakt möglich. Nichtsdestotrotz um die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zu verifizieren, wurden die Partikelgrößen zusätzlich über Gasphysisorption nach BET (Brunauer-Emmett-Teller) und über XRD mit Hilfe der Scherrer Gleichung bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 4.1.3.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1.3.1 Partikelgrößenbestimmung mittels Elektronenmikroskopie (REM/TEM), Gasphysisorption (BET) und Scherrer-Gleichung (XRD)

Methode	REM/TEM d [nm]	BET d [nm]	XRD d [nm]
Sol-gel	≈ 50	25 – 35	≈ 30
Pechini	–	≈ 65	≈ 35
Oxalat	≈ 60	≈ 85	≈ 30
Mischoxid	200 – 1000	200 – 900	–

Wie Tabelle 4.1.3.1 zeigt konnten die anderen Verfahren die elektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigen. Aufgrund der Partikelgröße war es allerdings nicht möglich für die Mischoxid-Methode exakte Werte mit Hilfe der Scherrer-Gleichung zu errechnen.

Neben der morphologischen Charakterisierung, wurde auch die Zusammensetzung der einzelnen Pulver bestimmt. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie konnte neben der klar erkennbaren pseudo-kubischen Phase des BaTiO<sub>3</sub> noch eine weitere kristalline Nebenphase bestimmt werden. Die in Abb. 4.1.3.2 markierten Reflexe (schwarze Punkte) bei  $2\theta \approx 23,5^\circ$  und  $34^\circ$  konnten BaCO<sub>3</sub>-Verunreinigungen zugeschrieben werden, welche auf bereits bestehende Carbonatverunreinigungen in den Ausgangsstoffen zurückzuführen waren. Des Weiteren war die deutlichen Reflexverbreiterungen der Sol-Gel Reflexe eine Bestätigung der kleinen Partikelgrößen, welche bereits mit Hilfe der Elektronenmikroskopie nachgewiesen wurden. Im Gegensatz dazu, zeigten die Reflexe der Mischoxid-Pulver aufgrund ihrer deutlich größeren Partikelgröße scharfe, schmale Reflexe. Auffällig dabei war, dass die einzelnen BaTiO<sub>3</sub>-Reflexe eine starke Aufspaltung zeigten. Dies charakterisiert das Vorliegen der tetragonalen Modifikation.

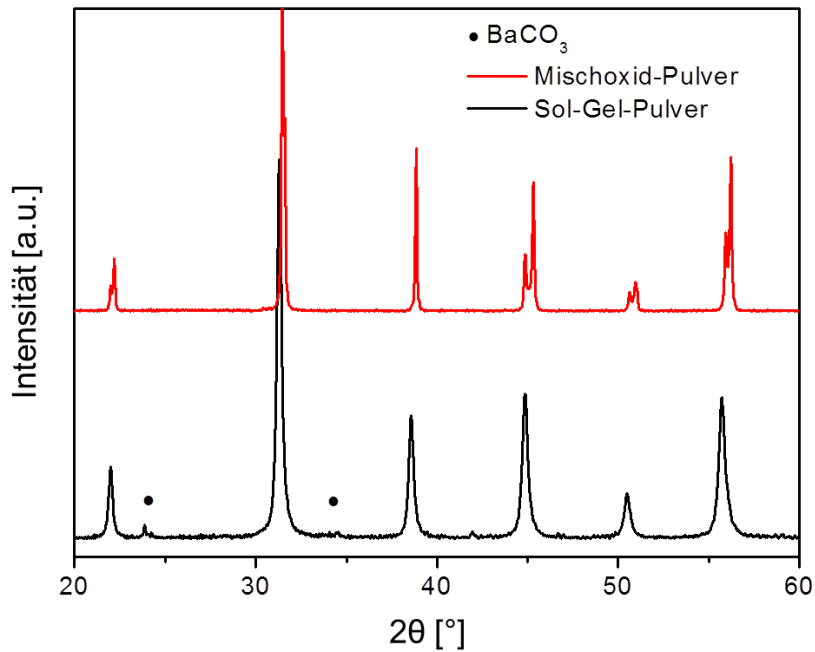


Abb. 4.1.3.2 Röntgenpulverdiffraktogramm eines Sol-Gel BT Pulvers (schwarze Punkte markieren  $\text{BaCO}_3$ -Verunreinigung) und eines Mischoxid-Pulvers

Neben der Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der reinen BT-Pulver, wurden auch die mit Germanium substituierten Pulver analysiert. Hierbei war die Bestimmung des Germaniumgehalts von besonderer Wichtigkeit. Zudem wurde untersucht, ob die pseudo-kubische Modifikation des BT weiterhin existierte. Abb. 4.1.3.3 (a) zeigt ein exemplarisches TEM-EDX Spektrum eines BTG-Pulvers. Mit Hilfe mehrerer Spektren wurden ein durchschnittlicher Ba-Gehalt von 19,6 at%, ein Ti-Gehalt von 20,1 at% ein Germaniumanteil von 0,4 at% und ein Sauerstoffanteil von 59,9 at% ausgerechnet. Dies entsprach einer durchschnittlichen Zusammensetzung von  $\text{BaTi}_{1,02}\text{Ge}_{0,02}\text{O}_{3,06}$ . Somit stimmte die mittels EDX ermittelte Zusammensetzung sehr gut mit der gewünschten Stöchiometrie überein und die, über die Einwaage angestrebten 0,02 mol Germanium, wurden erreicht.

Anhand von TEM-Feinbereichselektronenbeugung wurde zusätzlich untersucht, ob das Kristallsystem der BTG-Partikel durch den Einbau von Germaniumatomen beeinflusst wurde. Wie in Abb. 4.1.3.3 (b) zu sehen ist, passten die Reflexe der pseudo-kubischen Modifikation sehr gut mit dem aufgenommenen Beugungsmuster überein. Dies sprach dafür, dass das Kristallsystem durch die Germanium-Substitution nicht beeinflusst wurde.

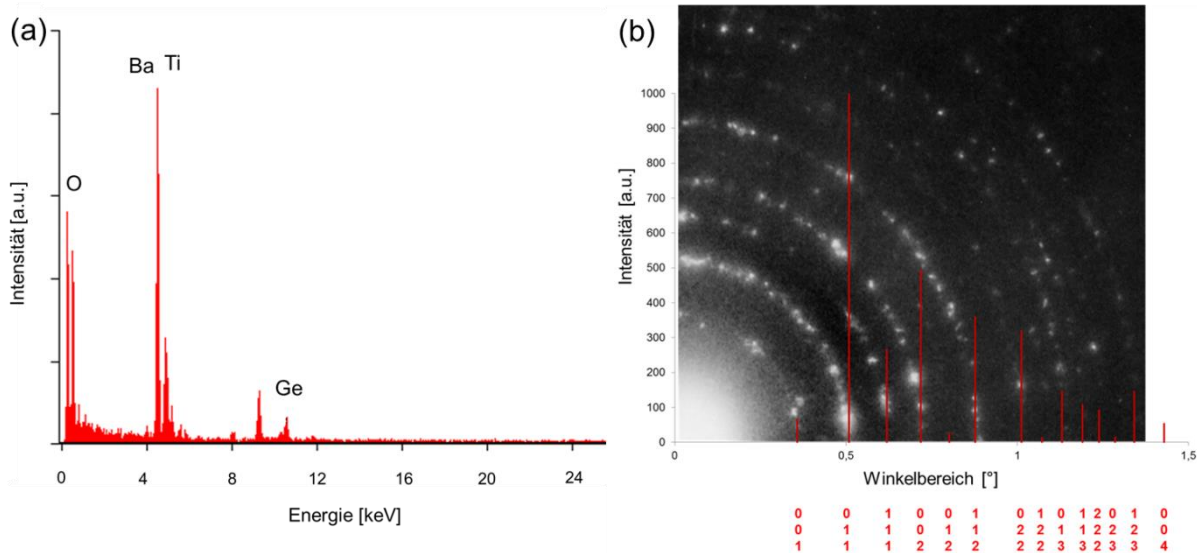


Abb. 4.1.3.3 Analyse der Germanium-substituierten BaTiO<sub>3</sub>-Pulver, (a) exemplarisches TEM-EDX Spektrum, (b) TEM-Feinbereichsbeugungsabbildung eines BTG-Partikels mit entsprechenden Beugungsreflexen und Zuordnung zu jeweiligen Netzebenen

Zusammenfassend für die Synthese der BT-Partikel der anorganischen Matrix ließ sich sagen, dass ausschließlich über die Sol-Gel- und die Mischoxid-Methode geeignete Pulver synthetisiert werden konnten. Dabei zeigten besonders die Pulver der Sol-Gel-Methode, aufgrund ihres geringen Agglomerationsgrades und ihrer engen Partikelgrößenverteilung erhöhtes Potential zur Weiterverarbeitung in den entsprechenden anorganischen Matrices.

#### **4.1.4 CCTO-Nanopartikel für anorganische Matrices**

Die CCTO-Partikel, welche in anorganische Matrices eingebettet wurden, wurden mit Hilfe der Lactat- und der Oxalat-Synthese hergestellt. Genau wie bei der Synthese der Partikel, welche in organischer Matrix verarbeitet wurden, führte auch in diesem Fall die Lactat-Methode, aufgrund der starken Gasentwicklung bei der Synthese, zu einer schaumartigen, porösen Morphologie der CCTO-Kristallite (s. Abb. 4.1.4.1). Die STEM-Aufnahmen zeigten, dass anstatt sphärischer Partikel eher fadenartige Strukturen gebildet wurden. Diese wiederum formten ein stark löchriges Netzwerk aus CCTO-Kristalliten. Die einzelne Kristallitgröße betrug dabei ungefähr 200 - 300 nm, wobei eine genaue Bestimmung wegen des hohen Agglomerationsgrades und der fadenartigen Struktur schwierig war. Anhand von XRD-Experimenten wurde festgestellt, dass sich ab einer Sinter Temperatur von 700 °C neben der CCTO Hauptphase geringe Anteile an CuO, TiO<sub>2</sub> und CaTiO<sub>3</sub> bildeten. Hierbei war insbesondere das CuO als problematisch anzusehen, da CuO eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit besitzt, was im späteren Kondensator zu hohen Leckströmen oder im schlimmsten Fall zum Kurzschluss des Kondensators führen kann. Allerdings spiegelten sich die XRD-Resultate nicht in den STEM-EDX Ergebnissen wider.



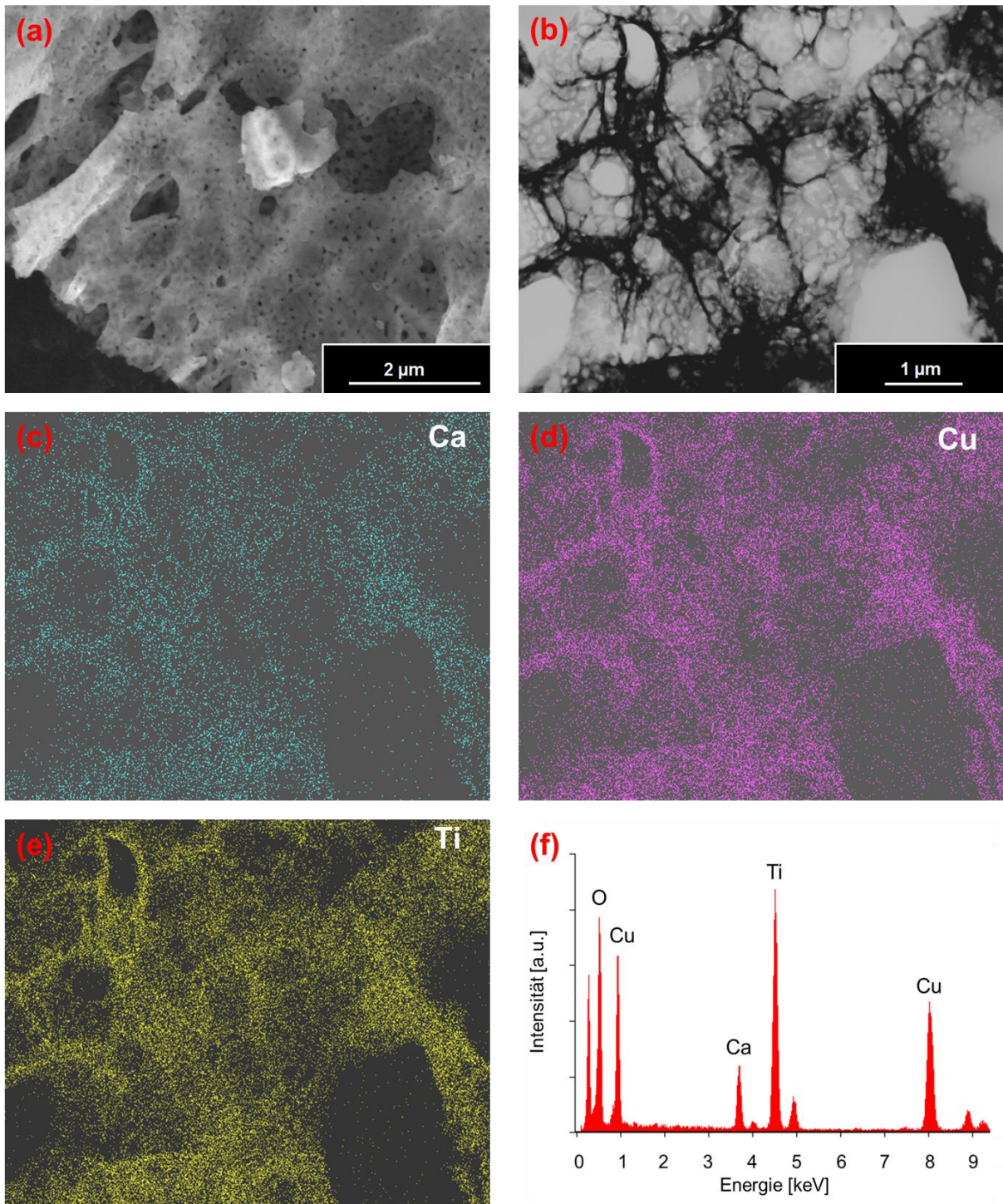


Abb. 4.1.4.1 Analyse der Lactat-CCTO-Nanopartikel für die Verwendung in anorganischer Matrix (a) SE-REM Aufnahme, (b) STEM-Hellfeld Abbildung, (c) STEM-EDX-Mapping für Kalzium, (d) STEM-EDX-Mapping für Kupfer, (e) STEM-EDX-Mapping für Titan, (f) exemplarisches STEM-EDX-Spektrum

So wurde anhand der STEM-EDX Elemente-Mappings eine gleichmäßige Verteilung der Metallionen festgestellt. Lediglich mit Hilfe einer Vielzahl von EDX-Spektren wurde eine leicht abweichende CCTO-Zusammensetzung von  $\text{Ca}_{1,27}\text{Cu}_{2,87}\text{Ti}_{4,03}\text{O}_{12}$  berechnet. Größere Ansammlungen von CuO oder anderen Nebenphasen konnten mittels TEM-Untersuchungen

nicht identifiziert werden. Bezüglich des hohen Agglomerationsgrades wurden die Pulver abschließend für fünf Stunden mit 2 mm großen Zirkonoxidkugeln gemahlen, um möglichst vereinzelte Partikel zu generieren.

Im Gegensatz zu den Pulvern der Lactat-Methode, fand bei der Oxalat-Methode ab einer Temperatur von 900 °C eine vollständige Umsetzung der Ausgangsprodukte zu CCTO statt. Wie Abb. 4.1.4.2 (c) zeigt, waren ausschließlich die Reflexe des gewünschten CCTO zu sehen. Des Weiteren sorgte die erhöhte Sintertemperatur von 900 °C für deutlich größeres Kristallwachstum. So waren die Pulver der Oxalat-Methode mit 200 – 700 nm deutlich größer als die der Lactat-Synthese. Zudem zeigten die Partikel eine stark veränderte Morphologie, da eher harte Agglomerate geformt wurden, welche sich aus sphärischen Partikeln zusammensetzten.

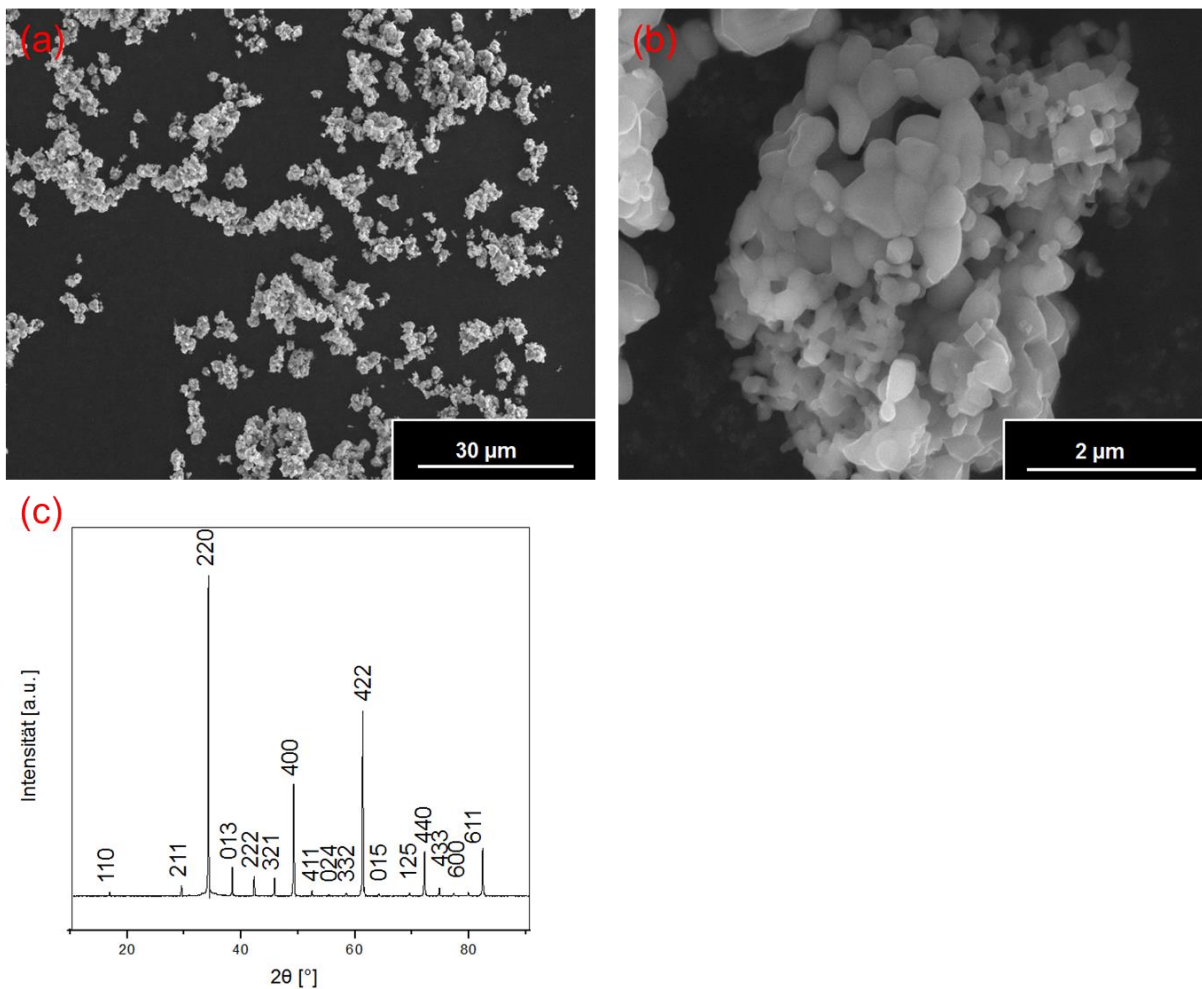


Abb. 4.1.4.2 (a) + (b) SE-REM Aufnahmen der CCTO-Pulver, welche mittels Oxalat-Methode synthetisiert wurden, (c) Röntgenpulverdiffraktogramm eines Oxalat-CCTO-Pulvers

## 4.2 Modifikation der keramischen Ausgangspartikel

Die jeweiligen keramischen Titanatpartikel wurden unabhängig von der zur Weiterverarbeitung genutzten Matrix oberflächlich modifiziert. Allgemein ist zu sagen, dass sowohl bei Partikeln für organische Matrices als auch für Partikel in anorganischer Matrix, das starke Agglomerationsverhalten unterbunden werden sollte. Nur mit vereinzelt, isolierten Partikeln war es möglich Kondensatoren mit hohen Durchbruchsspannungen und final hohen Energiedichten zu erzielen.

### 4.2.1 Oberflächenmodifikation der Nanopartikel für organische Matrices

Die Analyse der Modifizierung der Titanatpartikeloberfläche soll anhand der Ummantelung von BT-Partikeln mit Pentafluorobenzylphosphonsäure exemplarisch gezeigt werden. Hierbei können die anderen Modifizierungsmoleküle und die Modifizierung der CCTO-Partikel als analog betrachtet werden.

Ziel der Ummantelung der BT-Partikel war es, die Agglomeration der Teilchen zu unterdrücken und eine homogene Verteilung dieser in der Matrix zu gewährleisten. Des Weiteren wurden die Oberflächeneigenschaften geändert. So sollte die Kompatibilität zwischen der polaren Oberfläche des Titanatpartikels mit dem unpolaren Polymer erhöht werden. Als Bindungsstellen für die Phosphonsäure dienten dabei aus dem Hydrolyseprozess stammende Oberflächenhydroxylgruppen.

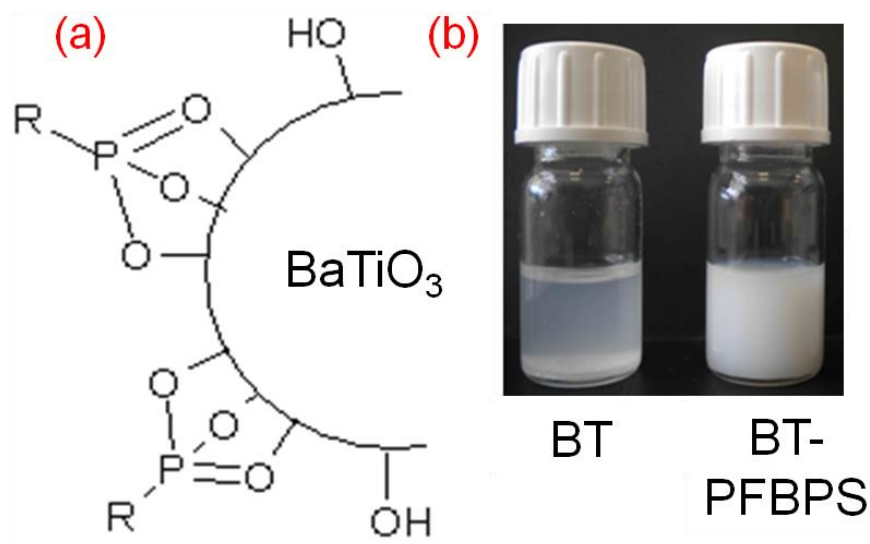


Abb. 4.2.1.1 Oberflächenmodifizierung von BT-Nanopartikeln mit Phosphonsäuren (a) Bindung der Phosphonsäure an Oberflächen-Hydroxylgruppen, (b) unterschiedliches Dispergierverhalten von unbehandeltem BT (links) und oberflächenmodifiziertem BT (rechts)



Dass eine Reaktion zwischen BaTiO<sub>3</sub>-Partikeln und dem Surfactant stattgefunden haben musste, war bereits makroskopisch zu beobachten, da die beschichteten Partikel in der alkoholischen Lösung in einer Art Schwebestellung verharrten und die Lösung eintrübten, währenddessen unbeschichtete Partikel recht zügig sedimentierten und die Lösung klar blieb (Abb. 4.2.1.1 (b)). Diese makroskopische Beobachtung sollte mit Hilfe unterschiedlicher Analysemethoden verifiziert werden. Zusätzlich ergab sich die Fragestellung nach dem Bindungsmodus der Phosphonsäure an den Titanatpartikeln. Mögliche Varianten waren eine mono-, bi- oder tridentale Bindung über die am Phosphor gebundenen Sauerstoffatome zum Metalloxid. Um Aufschluss über die Bindungsart zu erhalten wurden die umhüllten Partikel zunächst mit Hilfe der IR-Spektroskopie analysiert. Abb. 4.2.1.2 zeigt dabei die IR-Spektren des reinen BT, der reinen Phosphonsäure und das des ummantelten BT.

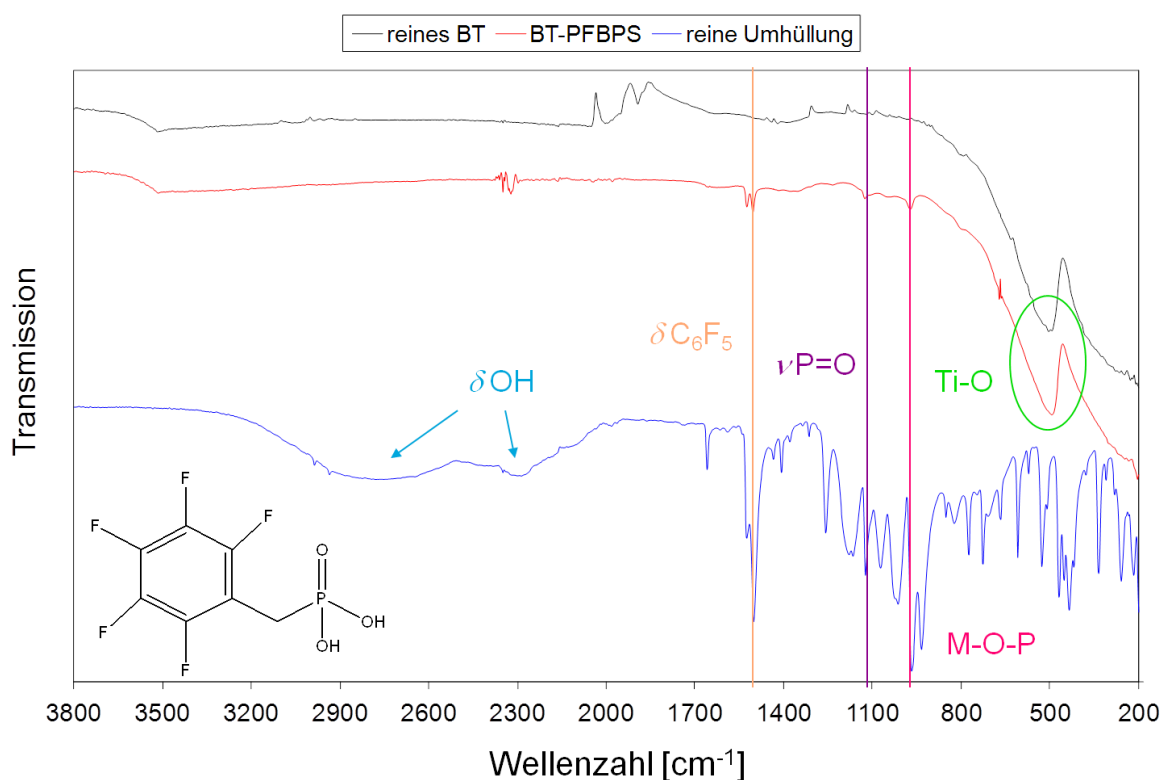


Abb. 4.2.1.2 IR-Spektrum des reinen BT, des ummantelten BT und der reinen Phosphonsäure

Auffällig waren dabei die Ti-O-Banden des BT und des umhüllen BT bei 500 cm<sup>-1</sup>. Diese waren nicht im Spektrum der reinen Phosphonsäure identifizierbar. Zudem war bei 1500 cm<sup>-1</sup> die C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Schwingung des aromatischen Rings der Phosphonsäure erkennbar. Somit konnte zunächst eine Bindung zwischen BT-Partikel und Oberflächenmodifizierung nachgewiesen werden. Wichtig für die Art der Bindung waren die bei 950 cm<sup>-1</sup> und 1100 cm<sup>-1</sup> entsprechenden M-O-P- und P=O-Schwingungen. Anhand dieser Schwingungen und der fehlenden OH-Schwingung beim BT-PFBPS Spektrum konnte die Bindungsart auf zwei Möglichkeiten eingeschränkt werden (Abb. 4.2.1.3 (a)).

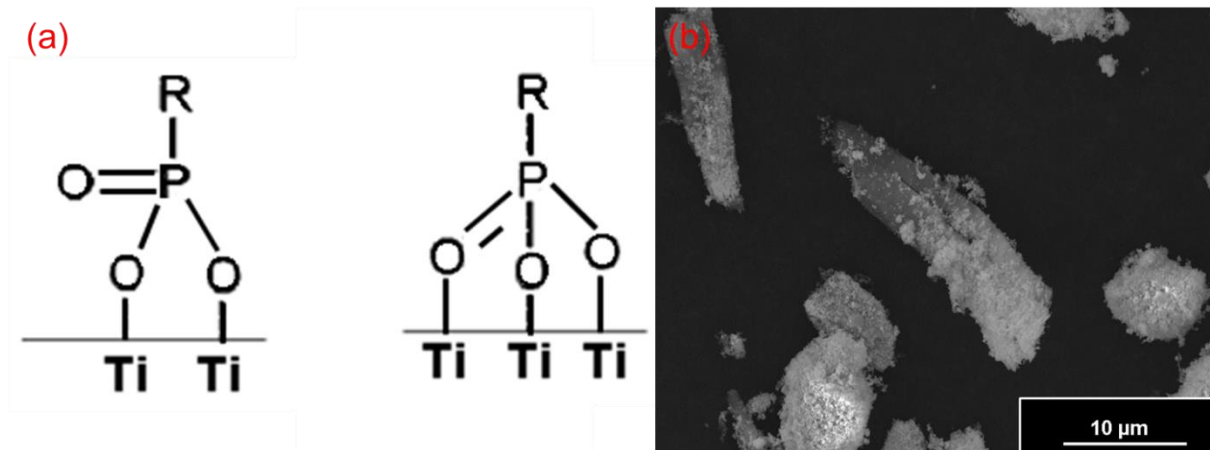


Abb. 4.2.1.3 (a) mögliche Bindungsmodi für die Bindung von PFBPS an BT, (b) SE-REM Aufnahme der Bariumphosphonat Verunreinigung

Nach Einsicht der IR-Spektren konnten die in Abb. 4.2.1.3 (a) zu sehenden bi- und tridentale Bindungsarten bestimmt werden. Leider lieferte die IR-Spektroskopie keinen eindeutigen Beweis, da die Umhüllungskomponente mit den BT-Partikeln eine Fremdphase bildete. Diese konnte mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (Abb. 4.2.1.3 (b)) visualisiert werden. Anhand von EDX-Spektren wurde festgestellt, dass es sich bei der Fremdphase um Bariumphosphonat handelte. Die mehrere Mikrometer großen Nadeln konnten in einem zusätzlichen Waschprozess wieder aufgelöst werden. Dies führte allerdings zu verminderten Säurebedeckungsgraden auf der Oxidoberfläche und zu unvollständiger Absättigung der Oberflächenhydroxylgruppen, was final in erhöhte elektrische Leitfähigkeiten im Dielektrikum resultierte. Daher wurden für spätere Analysen ausschließlich ungewaschene oberflächenmodifizierte Partikel in die organische Matrix eingebaut.

Da die IR-Spektren aufgrund der Verunreinigung keine eindeutigen Ergebnisse lieferten wurde zusätzlich versucht die Phosphonsäure mit Hilfe der Elektronenmikroskopie zu lokalisieren. Die 1 – 2 nm lange, fluorhaltige Umhüllungskomponente (PFBPS,  $M = 262,1 \text{ g mol}^{-1}$ ) konnte aufgrund ihres im Vergleich zu BT ( $M = 233,2 \text{ g mol}^{-1}$ ) niedrigen Massekontrastes zunächst nicht abgebildet werden. Daher wurden zum Zweck der Visualisierung die fünf Fluoratome des aromatischen Rings gegen ein schweres Iodatome substituiert. Aufgrund der gesteigerten Masse der Umhüllungskomponente (Iodbenzylphosphonsäure, IBPS,  $M = 298,0 \text{ g mol}^{-1}$ ), wurde versucht diese mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie sichtbar zu machen. Hierbei entstanden die in Abb. 4.2.1.4 zu sehenden Aufnahmen.

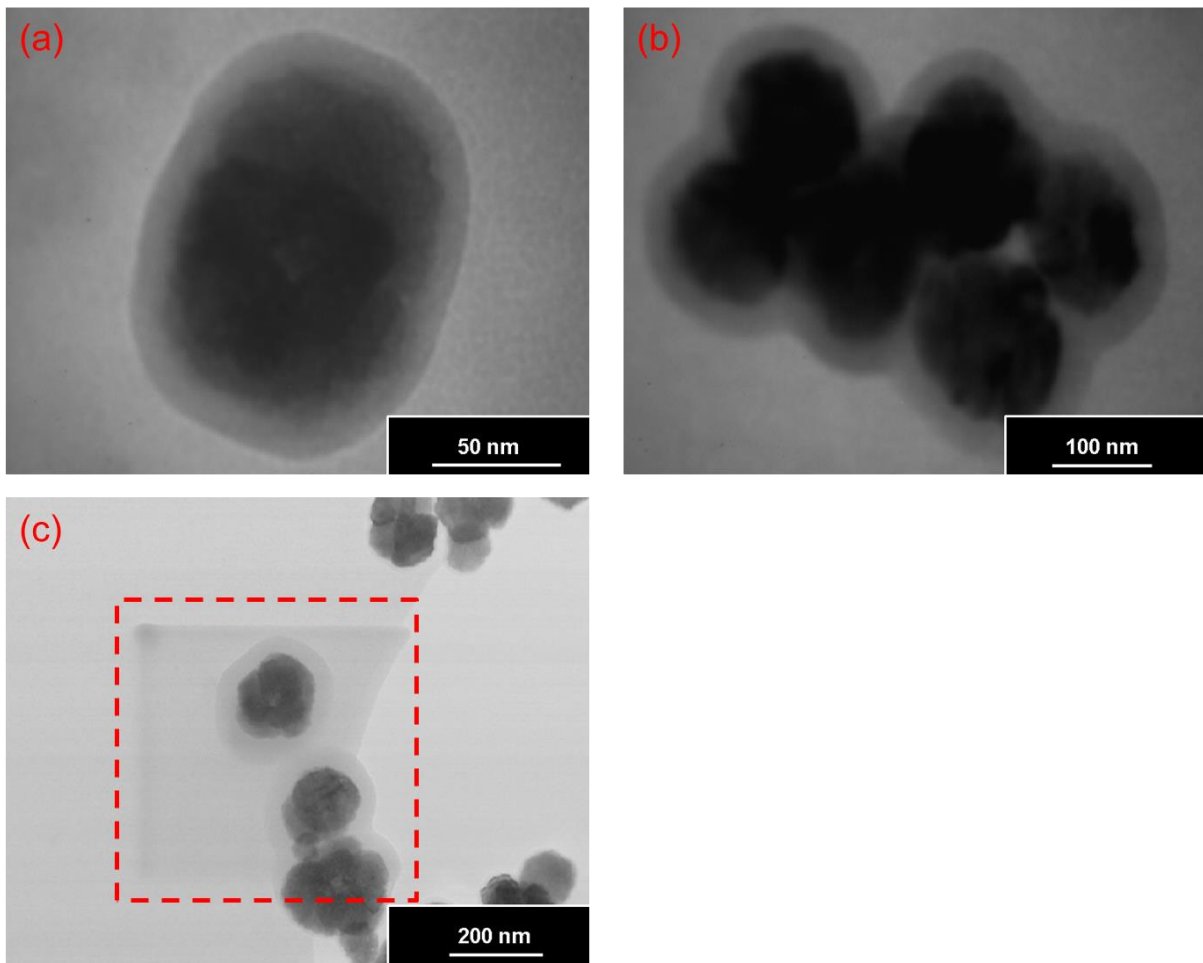


Abb. 4.2.1.4 Untersuchung der IBPS-Umhüllung an BT, (a)+(b) digital aufgenommene TEM-Hellfeld Aufnahme, (c) STEM-Hellfeld Aufnahme mit Messartefakt im roten Bereich

Zunächst schien das Problem der Umhüllungsabbildung gelöst. Abbildungen 4.2.1.4 (a) und (b) zeigten BT-Partikel (dunkler Kontrast) mit einer durchgängig umgebenden Schicht (heller Kontrast). Dabei fiel auf, dass die Umhüllung in der ersten Abbildung ungefähr 10 nm und in der zweiten sogar 25 nm dick war. Da die eigentliche Phosphonsäurenkettenlänge allerdings nur 1 - 2 nm beträgt, konnte es sich bei der Umhüllung nicht um die gesuchte Modifizierungsschicht handeln. Aufschluss über die Herkunft der vermeintlichen Umhüllungsschicht gab Abb. 4.2.1.4 (c). Hier war deutlich zu sehen, dass es sich bei der Schicht um ein Messartefakt handelte. In den Bereichen wo der Elektronenstrahl über die Probe intensiver rasterte (rot gestrichelte Linie), wurde Kohlenstoff deponiert. In den Bereichen, die erst nach Herauszoomen sichtbar waren, wurde wenig bis kein Kohlenstoff abgeschieden. Es handelte sich also um eine in-situ Elektronenstrahldepositionsschicht von Kohlenstoff und nicht um die erhoffte Phosphonsäure. Quellen für den Kohlenstoff waren dabei der für die TEM-Präparation benutzte Kohle-Loch-Film oder die trotz Hochvakuum leicht kohlenstoffhaltige umgebende Atmosphäre, welche durch die verwendete Öldiffusionspumpe hervorgerufen wurde. Zusätzlich wurden die modifizierten Partikel während ihrer Präparation

in Alkohol dispergiert, der als weitere Kohlenstoffquelle fungierte. Der nächste Versuch die Visualisierung der Modifizierungskomponente umzusetzen erfolgte durch TEM-EDX-Spektroskopie. Hierfür wurde zunächst ein TEM-EDX Iod-Mapping aufgenommen (Abb. 4.2.1.5 a). Dabei war klar zu sehen, dass an Positionen an denen sich BT-Partikel befanden, das Iod-Signal anstieg, währenddessen an partikelfreien Stellen ein gleichmäßiges Untergrundsignal vorherrschte. Um das Signal räumlich besser auflösen zu können wurde entsprechend Abb. 4.2.1.5 (b) ein EDX-Linescan für Iod aufgenommen. Wiederum wurde deutlich, dass sobald der Elektronenstrahl über die Partikel rasterte das Iodsignal anstieg.

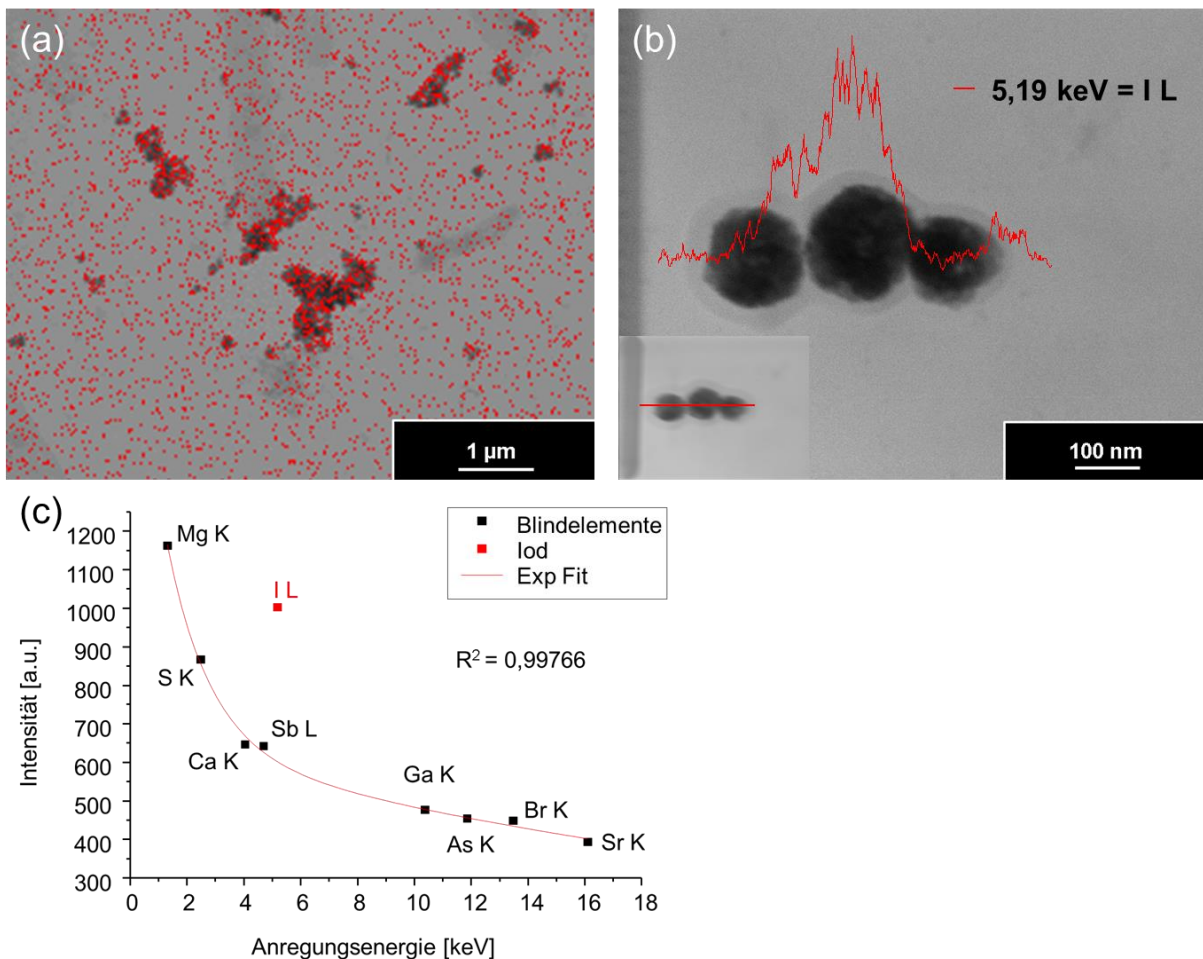


Abb. 4.2.1.5 EDX-Untersuchung zur Umhüllungskomponente, (a) STEM-Hellfeld Aufnahme mit überlagertem EDX-Mapping für Iod, (b) EDX-Linescan für Iod, (c) Auftragung der Anregungsenergie gegen die Bremsstrahlungsintensität

Hierbei war zu klären, ob es sich bei dem detektierten Signal um reales Nutzsignal handelte oder um Hintergrundrauschen. Aufgrund von entstehender Bremsstrahlung kann ein Messsignal verfälscht werden. Die Intensität der Bremsstrahlung ist ordnungszahlabhängig, dabei gilt, je niedriger die Ordnungszahl, desto höher die Intensität der entstehenden Bremsstrahlung. Dies hatte zur Folge, dass sobald der Primärstrahl über die Probe rasterte,

ein Röntgensignal detektiert wurde. Da Bremsstrahlung das komplette Elementspektrum abdeckt, kann so praktisch jedes Element abhängig seiner Anregungsenergie detektiert werden. In diesem Fall musste entsprechend untersucht werden, ob der Anstieg des Iodsignals auf das Vorhandensein der Umhüllungskomponente oder aber auf entstehende Bremsstrahlung zurückzuführen war. Zu diesem Zweck wurden acht weitere Blindsignale aufgenommen. Mit Hilfe der Signalintensitäten der Blindelemente konnte anschließend eine Untergrundkurve aufgenommen werden. Abb. 4.2.1.5 (c) zeigte dabei deutlich, dass alle Blindelementintensitäten auf einer Funktion lagen. Ausschließlich das rot markierte Iodsignal lag deutlich über der charakteristischen Untergrundsignalkurve. Aufgrund des eindeutig nachgewiesenen Iodsignals, war davon auszugehen, dass BT eine stabile Verbindung mit der iodhaltigen Umhüllungskomponente bildete. Weitere Versuche die Umhüllungskomponente eindeutig nachzuweisen scheiterten. So wurde zusätzlich versucht, die Phosphonsäure über die weniger massenabhängige Elektronenenergieverlust-spektroskopie oder mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) nachzuweisen. Beide Methoden führten jedoch im Gegensatz zur EDX-Spektroskopie zu keinen positiven Ergebnissen.

Analog für die Ergebnisse der Beschichtung der BT-Nanopartikel mit PFBPS, konnten auch die Beschichtungsversuche mit OPS gesehen werden. Aufgrund der gleichen Bindungsstellen waren gleiche Bindungsmechanismen zu erwarten. Dies gilt auch für die Bindung der Phosphonsäuren an CCTO. Exakt wie BT besitzt CCTO Oberflächenhydroxylgruppen über die, die jeweiligen Phosphonsäuren binden können.

Wie sich die unterschiedlichen Surfactants auf das Agglomerationsverhalten der keramischen Partikel im späteren Kondensator auswirken, wird ausführlich in Kapitel 4.3 diskutiert.

#### **4.2.2 Umhüllung der BT-Partikel für anorganische Matrices**

Wie in Punkt 4.1.3 beschrieben, wurden ausschließlich die Pulver der Mischoxid- und der Sol-Gel-Methode weiterverarbeitet. Durch Beschichtung der synthetisierten Pulver mit unterschiedlichen Anteilen an BBS- bzw. E-Glas wurde versucht den Agglomerationsgrad der Rohpulver zu senken und eine homogenere Verteilung der Matrixkomponente zu erreichen. Nachfolgend werden die Ergebnisse bezüglich der Morphologie und des Phasenbestandes in Abhängigkeit der verwendeten Matrix aufgeführt.

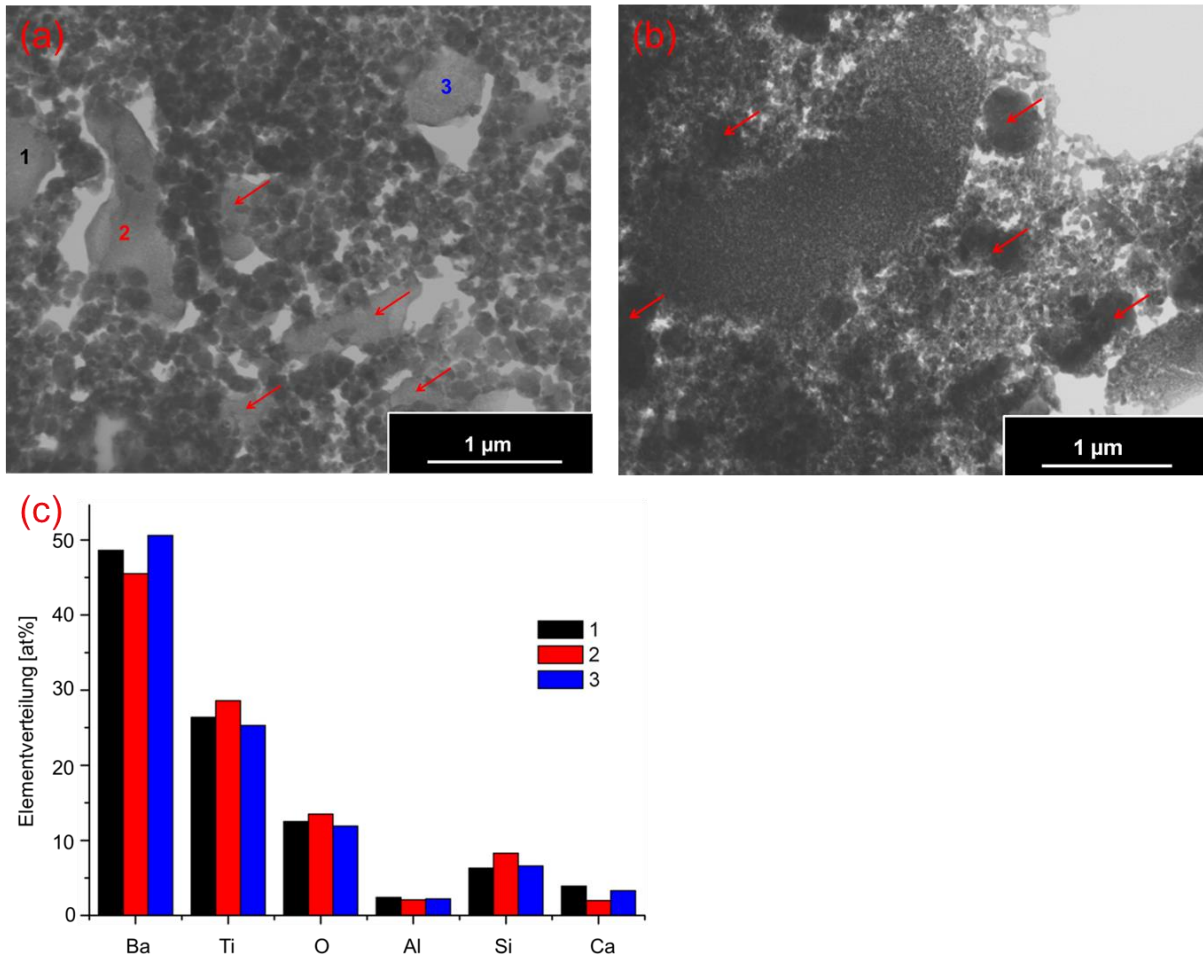


Abb. 4.2.2.1 Analyse der beschichteten Sol-Gel Pulver, Beschichtung mit (a) E-Glas, (b) BBS-Glas, (c) EDX-basierte Elementzusammensetzung des E-Glases

Wie in Abb. 4.2.2.1 dargestellt, zeigten sowohl die E-Glas, als auch die BBS-Glas modifizierten Pulver der Sol-Gel Synthese keine großen Unterschiede. In beiden Fällen hatte die Temperatur von 500 °C keinen Einfluss auf die Morphologie der BT-Partikel. Wie schon die unbeschichteten Partikel hatten die einzelnen Kristallite eine Größe von ungefähr 50 – 60 nm und zeigten eine enge Partikelgrößenverteilung. Der ursprünglich niedrige Grad an Agglomeration konnte beibehalten werden, wobei trotz Einbringung der jeweiligen Matrices noch immer kleine Ansammlungen weicher Agglomerate zu sehen waren und dementsprechend die Agglomeration nicht komplett unterbunden werden konnte. Die Matrices selbst lagen als große amorphe Brocken (rote Pfeile) neben den deutlich kleineren BT-Partikeln vor und zeigten nicht die erwünschte homogene Verteilung. Exemplarisch zeigt Abb. 4.2.2.1 (c) die mittels TEM-EDX bestimmten Zusammensetzungen der E-Glas Matrix. Diese wurde an drei unterschiedlichen Positionen bestimmt und zeigten die homogene Zusammensetzung der Matrix. So wurde der Siliziumanteil mit 7,2 at%, der Kalziumanteil mit 3,0 at% und der Aluminiumanteil mit 2,2 at% bestimmt. Aufgrund der geringen Menge an

Magnesium ( $> 0,1$  at%) konnte kein aussagekräftiges Signal detektiert werden, da der Magnesiumanteil unter der Nachweisgrenze lag. Zusätzlich konnte aufgrund des für das EDX-System verwendeten Berylliumfensters aufgrund von Strahlungsabsorption kein Borsignal detektiert werden. Die zusätzlich detektierten Barium-, Titan- und Sauerstoffsignale resultierten aus den umgebenden BT-Partikeln. Die Verhältnisse der gemessenen Matrixbestandteile waren in gutem Einklang mit den eingewogenen Matrixkomponenten. Zusätzlich wiesen die annähernd gleichen Zusammensetzungen an den jeweiligen Messpunkten auf eine homogene Zusammensetzung des Matrixmaterials hin.

Im Vergleich zu den Pulvern der Sol-Gel-Methode führte die Beschichtung der Mischoxid Pulver zu einer deutlich homogeneren Verteilung der Matrix. Es konnten keine größeren Ansammlungen der Matrixkomponente gefunden werden, da die einzelnen Partikel einheitlich umhüllt wurden. Dies konnte über TEM-EDX Element-Mappings zusätzlich bewiesen werden (Abb. 4.2.2.2). Des Weiteren war auffällig, dass deutlich kleinere Partikel als bei den Ausgangspulvern zu finden waren. Dies lag darin begründet, dass die ursprünglich vorliegenden Agglomerate durch die Ultraschallbehandlung, welche für die Matrixeinarbeitung nötig war, aufgelöst wurden und somit einzelne Kristallitgrößen beobachtet werden konnten. So konnten anstatt von Partikel- bzw. Agglomeratgrößen von 200 – 1000 nm (4.1.3), einzelne Kristallitgrößen von 100 – 300 nm gemessen werden. Diese deutlich engere Größenverteilung und der deutlich gesenkte Agglomerationsgrad, sollten sich im finalen Dielektrikum positiv auf die Performance der Kondensatoren auswirken und werden später ausführlich diskutiert.



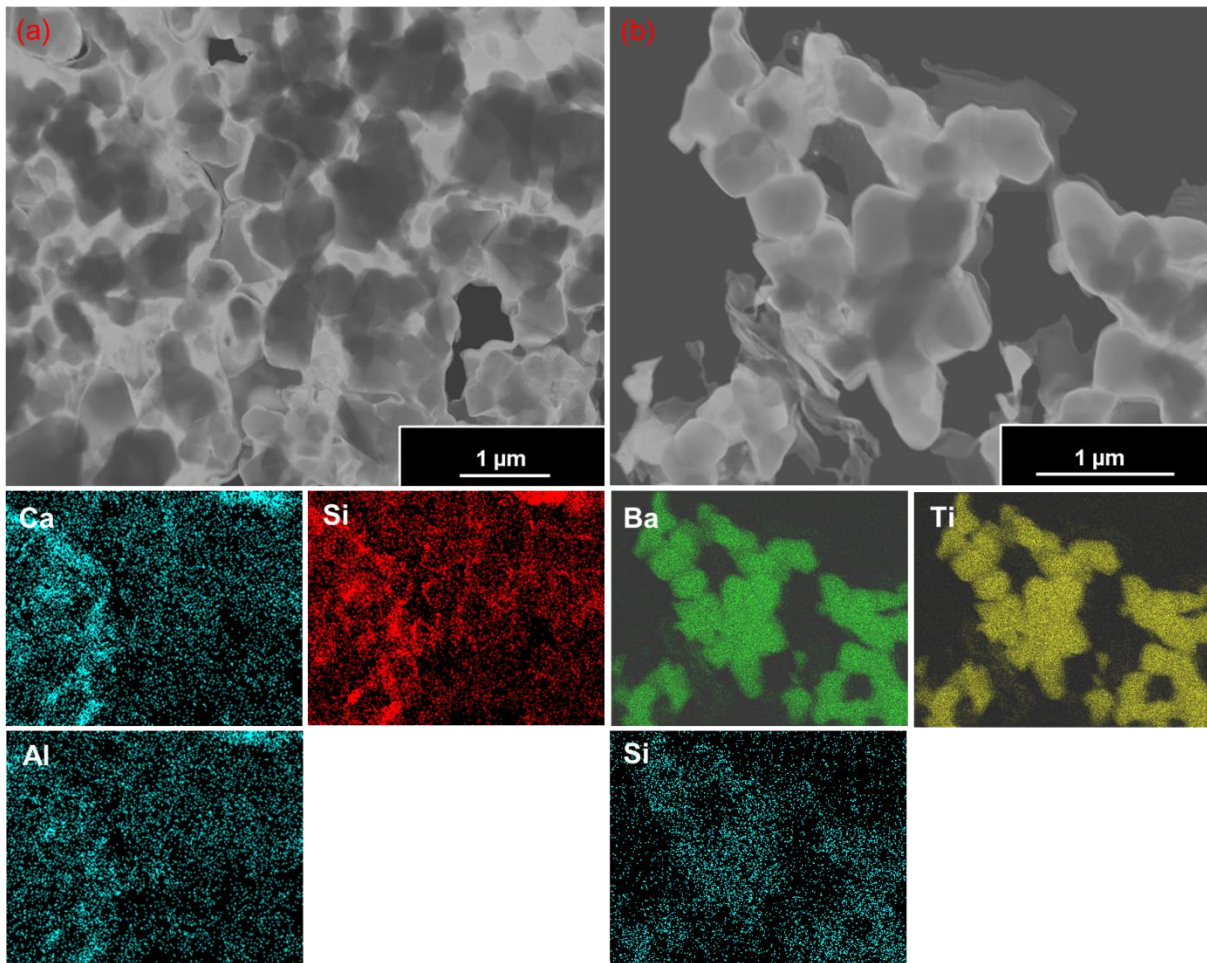


Abb. 4.2.2.2 Analyse der beschichteten Mischoxid Pulver, Beschichtung mit (a) E-Glas und entsprechenden EDX-Element Mappings der E-Glas Matrix (Ca, Si, Al), (b) BBS-Glas und jeweilige EDX-Element Mappings der BT-Partikel (Ba, Ti) und der BBS-Matrix (Si)

Allen Beschichtungen war gemeinsam, dass keine kristallinen Phasen innerhalb der Gläser gefunden werden konnten. Dies deutete darauf hin, dass das Tempern bei 500 °C zum einen ausreichend hoch war, um die ursprünglichen Nitrat- und Carbonatausgangsverbindungen zu zersetzen, aber zum anderen die Temperatur so niedrig war, dass keine parasitären Nebenreaktionen beobachtet werden konnten. Dies soll in Abb. 4.2.2.3 nochmals verdeutlicht werden. Hierbei war zu sehen, dass unabhängig von der Matrix und dem Matrixanteil, sowie des verwendeten Ausgangspulvers, keine kristalline Nebenphase zu erkennen war. Ausschließlich die Pulver der Sol-Gel-Methode zeigten, genau wie im Fall der unbehandelten Pulver leichte Verunreinigungen durch BaCO<sub>3</sub>.



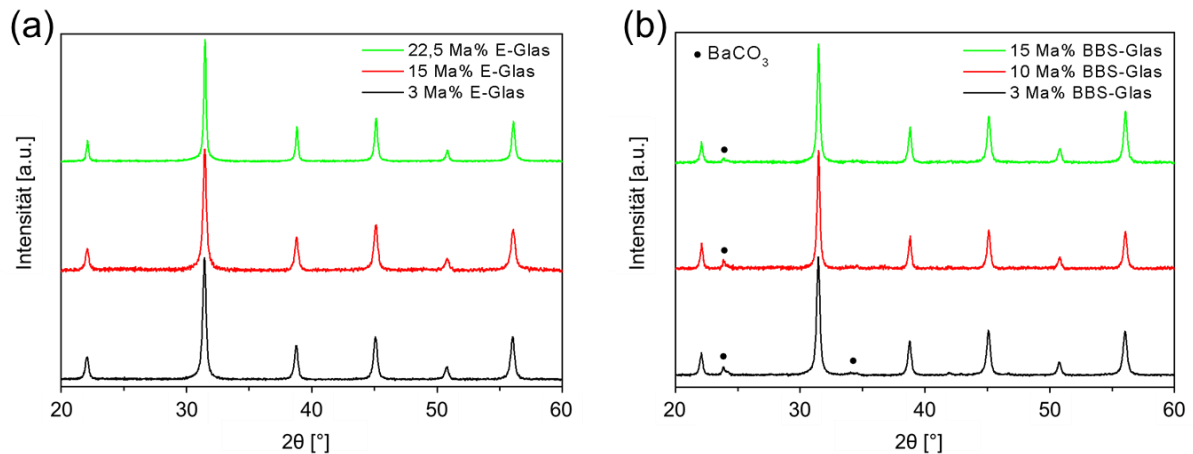


Abb. 4.2.2.3 massenprozentabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme von modifiziertem BT-Pulver, (a) mit E-Glas, (b) mit BBS-Glas

#### **4.2.3 Umhüllung der CCTO-Partikel für anorganische Matrices**

Um die einzelnen CCTO-Partikel der Lactat- und Oxalat-Synthese vor Nebenreaktionen mit der zum Teil stark borhaltigen, anorganischen Matrix zu schützen, wurden diese präventiv mit einer SiO<sub>2</sub>-Schutzschicht ummantelt. Weiteres Ziel war es, den hohen Agglomerationsgrad der Ausgangspulver zu senken und das entsprechende Entstehen von Leitungspfaden im Dielektrikum zu unterbinden.

Bezogen auf die Morphologie der Lactat-Pulver blieb die stark poröse, schaumartige Struktur erhalten (Abb. 4.2.3.1). Da der zur Umhüllung genutzte Stöber-Prozess bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur von 80 °C durchgeführt wurde, war zudem kein Kristallwachstum zu sehen. Aufgrund der stark löchrigen Struktur konnte die SiO<sub>2</sub>-Schicht gut in die Zwischenräume eindringen und die CCTO-Partikel umhüllen. Jedoch war trotz Ultraschallbehandlung und Mahlens der Pulver noch immer ein zusammenhängendes Netzwerk aus Titanat-Kristalliten zu beobachten, sodass ein Herabsenken des Agglomerationsgrades bzw. die Vereinzelung von Partikeln nicht gelang. Nebenreaktionen zwischen CCTO und der SiO<sub>2</sub>-Umhüllung konnten aufgrund der gleichmäßigen EDX-Element Mappings ausgeschlossen werden.

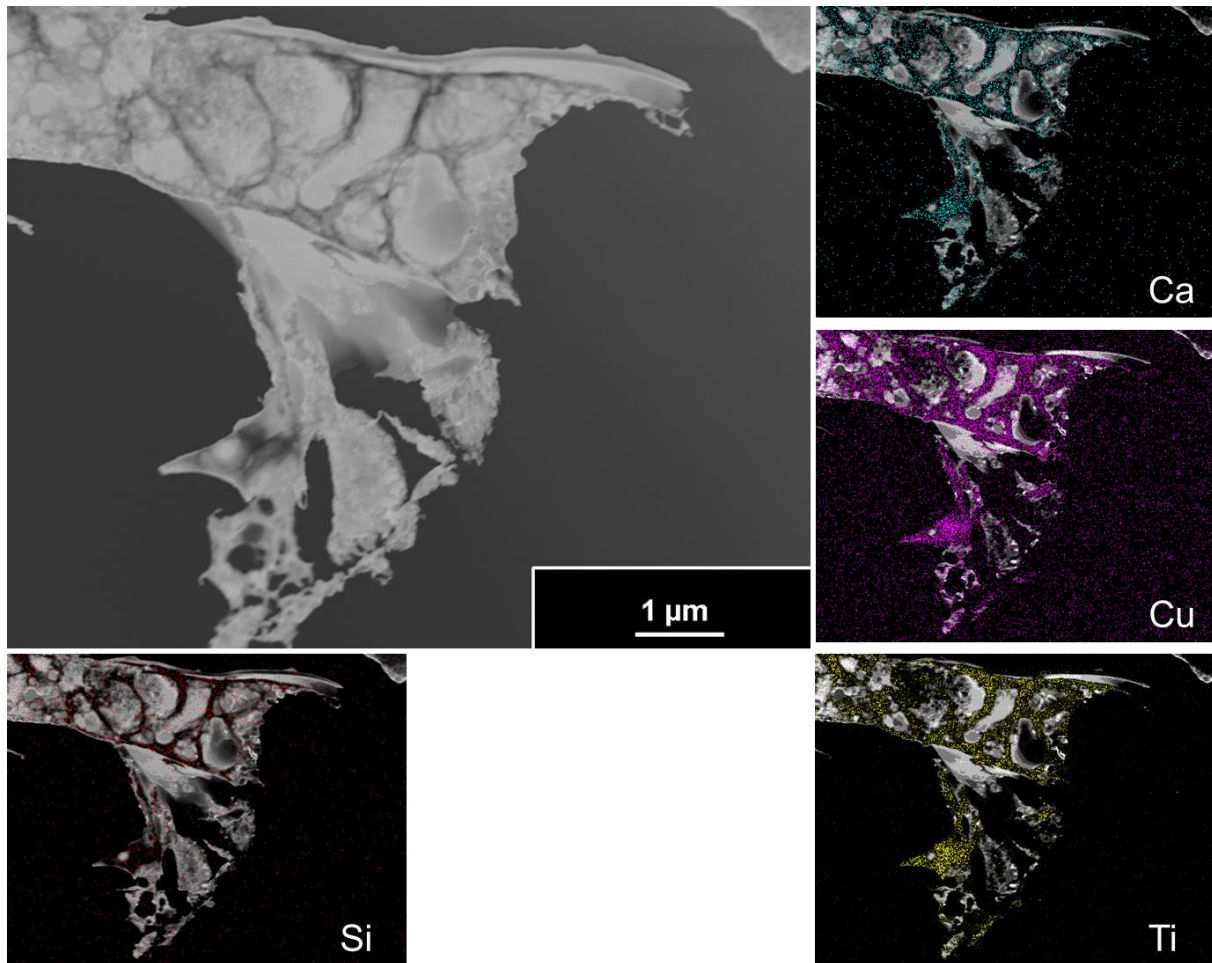


Abb. 4.2.3.1 STEM-Dunkelfeld Aufnahme eines CCTO-Pulvers hergestellt mittels Lactat-Methode mit entsprechenden STEM-EDX Element-Mappings

Für die Pulver der Oxalat-Methode konnten morphologische Veränderungen durch die Beschichtung mit  $\text{SiO}_2$  beobachtet werden. So konnte zum einen der Agglomerationsgrad der Partikel gesenkt werden und zum anderen wurde aufgrund der homogenen Beschichtung der Kristallite die einzelne Partikelgröße erhöht. Weiterhin war eine deutlich engere Partikelgrößenverteilung zu beobachten. In Folge der Umhüllung stieg der Partikeldurchmesser von durchschnittlich 450 nm auf 600 nm an. Die in den Ausgangspulvern zu sehenden harten Agglomerate konnten teilweise aufgelöst werden. Abb. 4.2.3.2 zeigt dabei, dass stattdessen kleine, globulare und eher weiche Partikelansammlungen gebildet wurden. In diesen, wiederum porösen Strukturen, konnte sich das ummantelnde  $\text{SiO}_2$  gut verteilen und eine durchgängige Isolation der einzelnen Partikel wurde gewährleistet. Anhand des zu sehenden TEM-EDX Silizium-Mappings ist zu sehen, dass das Matrixmaterial homogen über die Partikel verteilt wurde und keine Segregation von Partikel und Matrix stattfand.

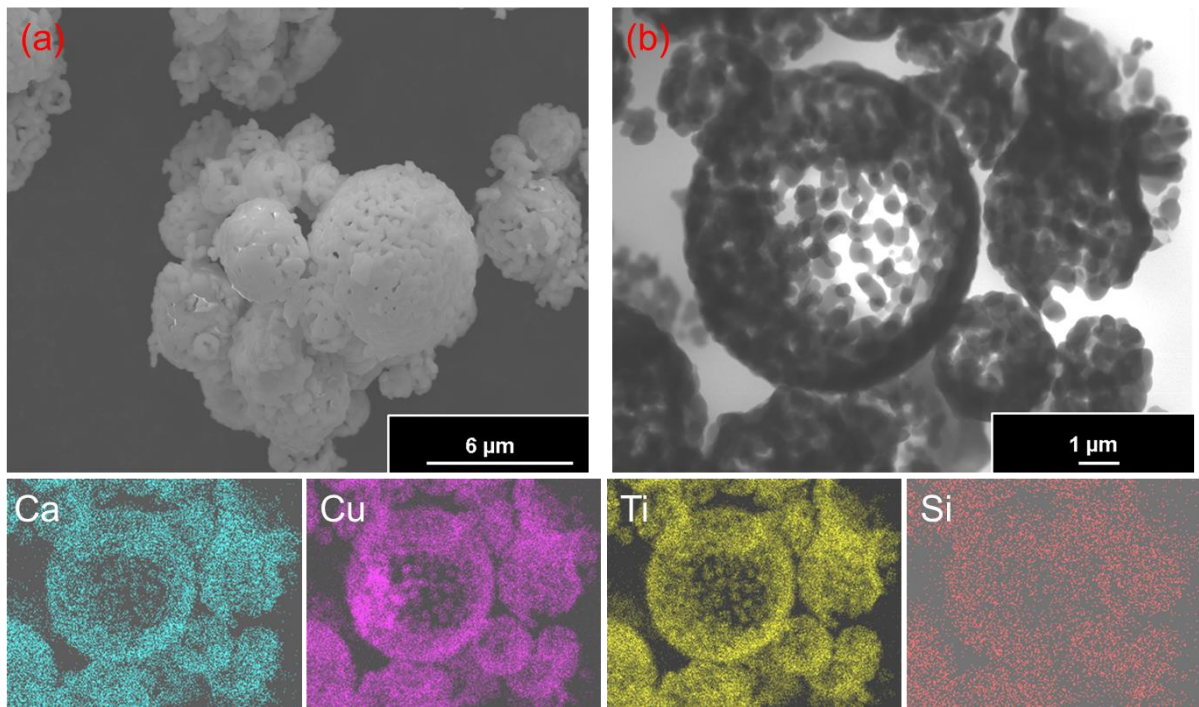


Abb. 4.2.3.2 (a) SE-REM Aufnahme eines CCTO-Pulvers hergestellt über Oxalat-Methode, (b) STEM-Hellfeld Abbildung eines CCTO-Pulvers hergestellt über Oxalat-Methode mit entsprechenden STEM-EDX Element-Mappings

Somit zeigten die Pulver und jeweiligen Beschichtungsversuche der Oxalat-Pulver aufgrund der geringen und darüber hinaus lockeren Agglomeratbildung beste Voraussetzungen in Kompositen verarbeitet zu werden. Die flächendeckende und homogene Verteilung der  $\text{SiO}_2$ -Schicht sollte zusätzlich helfen, das Auftreten von Leckströmen, gerade in Anbetracht der hohen elektrischen Leitfähigkeiten bei CCTO zu verringern oder im besten Fall zu vermeiden.

### **4.3 Analyse der 0-3 Kompositdielektrika**

Allgemeines Ziel bei der Fertigung der Kompositdielektrika war es, eine möglichst homogene Verteilung des keramischen Ausgangsmaterials in den jeweiligen Matrices zu erzielen. Nur so können die Vorteile beider Komponenten ideal verbunden werden. Erst bei optimaler Zusammensetzung des Kompositdielektrikums können die hohe Permittivität der Titanatpartikel und die hohe Durchschlagsfestigkeit der Matrix kombiniert werden, um final hohe Energiedichten zu erzielen. Nachfolgend werden die einzelnen Materialsysteme strukturell, morphologisch und in Anbetracht ihrer Phasenzusammensetzung analysiert, um mögliche Rückschlüsse auf ihre Anwendung als Energiespeicher ziehen zu können.

#### **4.3.1 BT in organischer Matrix**

Im Fall der Komposite mit BT und Polymermatrix wurde grundlegend untersucht inwiefern die einzelnen BT-Partikel in der jeweiligen Matrix verteilt waren. Speziell wurde der Einfluss der Oberflächenmodifizierung und der Dispergieradditive auf Agglomerationsverhalten untersucht. Weiterhin wurden unterschiedliche BT-Füllgrade (Angaben in Volumenprozent) und deren Einfluss auf die Schichtqualität überprüft. Zusammenhänge zwischen strukturellen und dielektrischen Eigenschaften wurden nur grob berücksichtigt, können aber im Detail in bereits veröffentlichten Arbeiten nachgelesen werden [147,148].

Basierend auf fünf unterschiedlichen BT-Füllgraden, der Nutzung von zwei unterschiedlichen Polymeren sowie drei Fällen für ein etwaiges Dispergieradditiv und drei Fällen für eine Oberflächenmodifikation der BT-Partikel ergeben sich 90 mögliche Materialkombinationen. Da die Untersuchung des kompletten Materialspektrums den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde, soll im Nachfolgenden nur ein repräsentativer Teil mit den signifikantesten Abhängigkeiten diskutiert werden.

Mit Hilfe eines spin-coaters konnten die hergestellten Kompositdispersionen (3.1.4.1) auf ein mit Aluminium beschichtetes Gassubstrat aufgebracht werden (3.1.5). Hierbei ergaben sich bis auf die Ausnahme der Bisphenol-A-Polycarbonat Proben, makroskopisch homogene, deckende Filme. Die PC-basierten Kompositdielektrika führten mit steigendem Füllgrad zu defektreichen, brüchigen Filmen, welche sich unabhängig von Dispergieradditiv oder Oberflächenmodifizierung oft vom Substrat lösten. Im Nachfolgenden werden deswegen ausschließlich PVDF-basierte Dielektrika ausführlich analysiert. Die mittels REM-Querschnittsaufnahmen ermittelte Dicke der einzelnen PVDF-Kompositdielektrika betrug 3 - 15  $\mu\text{m}$  bei Oberflächenrauigkeiten von bis zu 0,6  $\mu\text{m}$ . Die starken Unterschiede in den einzelnen Schichtdicken waren auf unterschiedliche BT-Füllgrade zurückzuführen. Je höher der Füllgrad, desto größere Schichtdicken konnten gemessen werden. Leicht sinkende

Schichtdicken konnten hingegen durch den Einsatz von Dispergieradditiven beobachtet werden.

Weiterhin wurde der Einfluss der Dispergieradditive auf die zu vermeidende Agglomerationsbildung untersucht. Diese sollten die Haftung zwischen Polymermatrix und BT-Oberfläche verbessern und entsprechend eine Homogenisierung des Kompositdielektrikums bewirken. Zu diesem Zweck wurden Versuche mit BYK-W 9010 und Natriumdodecylsulfat durchgeführt. Anhand der Querschnittsaufnahmen aus Abb. 4.3.1.1 ließ sich erkennen, dass die benutzten Dispergieradditive keinen positiven Einfluss auf die Schichtqualität hatten. Im Gegenteil, durch die Benutzung von BYK kam es sogar zur Phasentrennung zwischen BT-Partikeln und Polymer. So konnten in Proben mit BYK Bereiche beobachtet werden, an denen ausschließlich Polymer auftrat (rote Pfeile). Zudem kam es durch den Einsatz von Dispergieradditiven vermehrt zu Rissbildung in den jeweiligen Kompositen, was wiederum auf die angesprochene Phasentrennung zurückzuführen war.

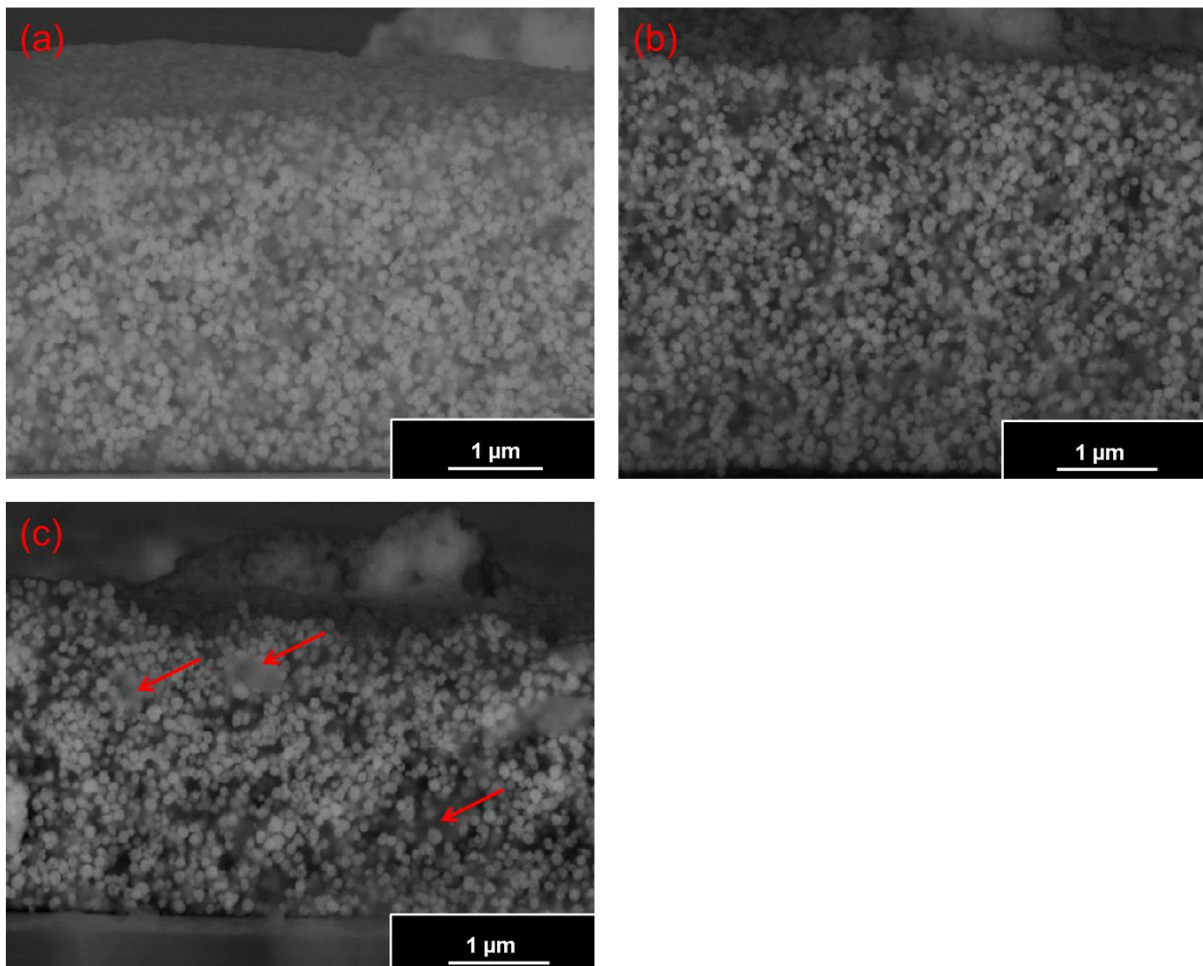


Abb. 4.3.1.1 BSE-REM Querschnittabbildung von (a) BT in PVDF, Füllgrad 30%, ohne surfactant, ohne Dispergieradditiv, (b) BT in PVDF, Füllgrad 30%, ohne surfactant, mit SDS, (c) BT in PVDF, Füllgrad 30%, ohne surfactant, mit BYK (rote Pfeile markieren Polymerausscheidungen)

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die positive Wirkung der Dispergieradditive auf die Homogenität der Kompositschichten ausblieb. Weder konnte das Agglomerationsverhalten der BT-Partikel in den einzelnen Schichten verbessert werden, noch wurde die Homogenität des Kompositdielektrikums positiv beeinflusst. Negativ kommt hinzu, dass es durch Zusatz der Dispergieradditive zu morphologischen Defekten, wie Rissbildung oder Phasensegregation kam, welche sich negativ auf die dielektrischen Eigenschaften auswirkten.

Neben dem Einfluss der Dispergieradditive wurde weiterhin der Einsatz der Oberflächenmodifizierung untersucht (Abb. 4.3.1.2). Dabei ergab sich ein ähnliches Bild wie bei den Dispergieradditiven. Anstatt das Agglomerationsverhalten der BT-Partikel zu verbessern, blieb der Agglomerationsgrad gleich oder wurde sogar schlechter, wie im Fall der OPS-Oberflächenmodifizierung. D. h. die gewünschte Abstoßung der apolaren Schwanzgruppen der Phosphonsäuren und die damit verbundene Abstoßung der BT-Partikel konnte nicht erzielt werden. Zudem konnte eine bessere Verankerung der oberflächenmodifizierten BT-Partikel in der Polymermatrix nicht beobachtet werden, sodass unbehandelte BT/Polymer-Komposite aus morphologischer Sicht die besten Ergebnisse lieferten. Die im Allgemeinen beobachtete Agglomeration der Titanatpartikel konnte durch den Einsatz von Phosphonsäuren nicht unterbunden werden.

Im Vergleich der benutzten Phosphonsäuren, lieferte PFBPS bessere Ergebnisse als OPS. Dies lag wahrscheinlich in der chemischen Ähnlichkeit zur verwendeten PVDF-Matrix begründet. Beide Komponenten waren stark fluoriert und sollten daher eine bessere Wechselwirkung eingehen. Dies spiegelte sich auch in den dielektrischen Eigenschaften wider. Zwar zeigten oberflächenmodifizierte Kompositdielektrika jeweils deutlich schlechtere Permittivitäten als unbehandelte, dennoch ergaben sich für die mit PFBPS-behandelten Komposite im Durchschnitt 10% höhere Permittivitäten als für Proben mit OPS.

Erschwerend bei der Ummantelung mit Phosphonsäuren kam die bereits erwähnte chemische Reaktion zu Bariumphosphonat hinzu. Die bis zu 15  $\mu\text{m}$  langen Nadeln, verursachten schwerwiegende Defekte und sorgten für inhomogene Komposite. Die Fremdphase konnte mit Hilfe eines zusätzlichen Waschschrattes zwar entfernt werden, dies führte jedoch aufgrund von absorbiertem Wasser zu weiteren Schichtdefekten sowie erhöhten Leitfähigkeiten und Leckströmen.



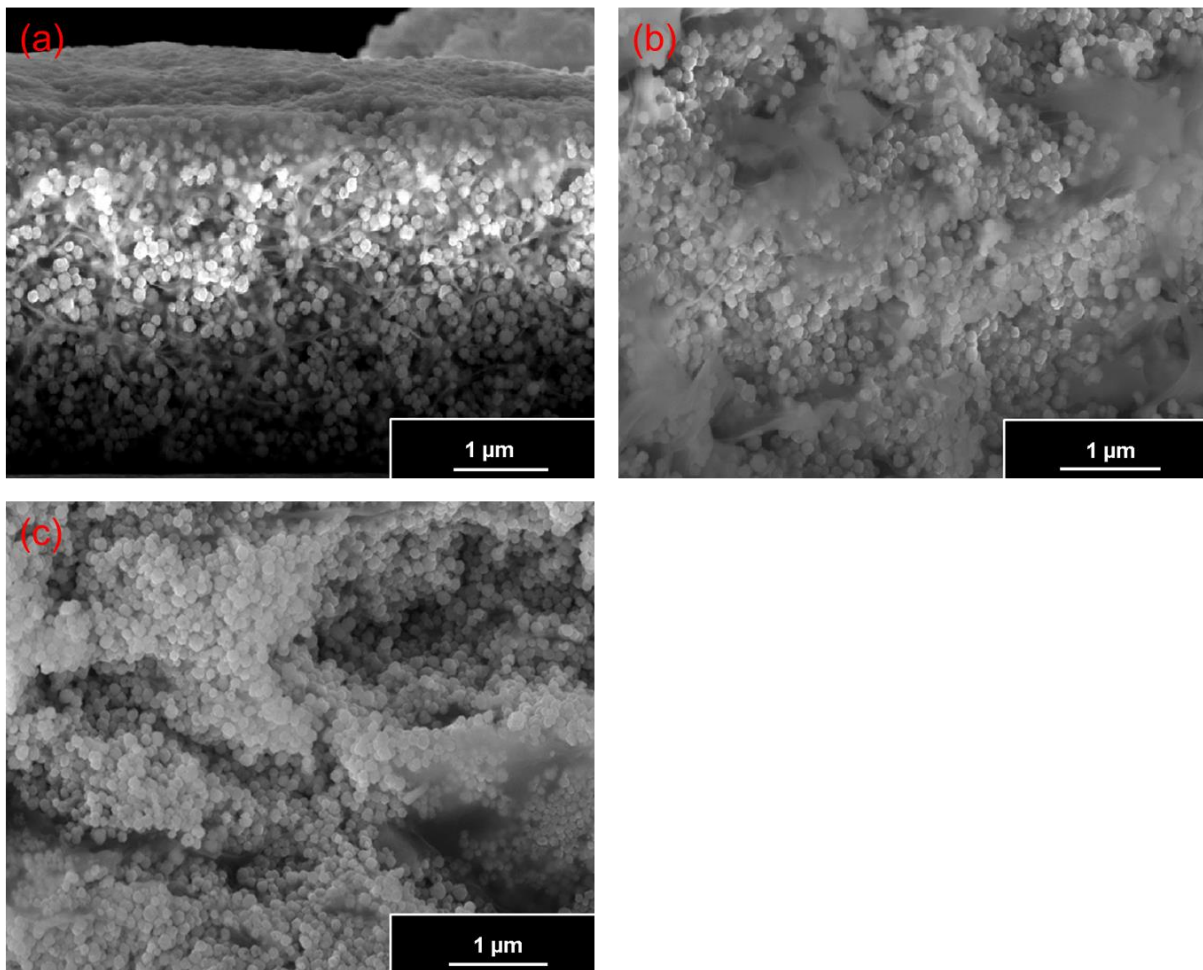


Abb. 4.3.1.2 Einfluss der Oberflächenmodifikation auf das Agglomerationsverhalten, (a) BSE-REM Querschnittabbildung BT in PVDF, Füllgrad 30%, ohne surfactant, ohne Dispergieradditiv, (b) BSE-REM Querschnittabbildung BT in PVDF, Füllgrad 30%, mit PFBPS, ohne Dispergieradditiv, (c) BSE-REM Querschnittabbildung BT in PVDF, Füllgrad 30%, mit OPS, ohne Dispergieradditiv

Neben den Modifizierungsmöglichkeiten durch Surfactants und Dispergieradditiven, hatte der BT-Füllgrad enormen Einfluss auf die Schichtmorphologien und dielektrischen Eigenschaften. So konnten mit steigendem Füllgrad vermehrt Defekte in Form von Rissen und Hohlräumen im Dielektrikum beobachtet werden. Gerade in Kombination von Füllgraden ab 30 Vol% und Surfactants traten, wie in Abb. 4.3.1.3 (a) zu sehen, eine Vielzahl an Defekten (rote Pfeile) auf, welche sich negativ auf die dielektrischen Eigenschaften des Kondensators auswirkten. Basierend auf gesteigerten Füllgraden und dem damit verbundenen sinkenden Polymeranteil, wurde die mechanische Flexibilität des Dielektrikums gesenkt. So konnten während des Trocknungsprozesses, aufgrund des hohen kristallinen Anteils Spannungen innerhalb der Schichten festgestellt werden, die final zur Rissbildung führten. Des Weiteren war zu beobachten, dass die erwähnten Bariumphosphonatverunreinigungen zu zusätzlichen Spannungsrissen führten, da in reinen BT-Polymer-Kompositen deutlich homogenere Schichten erzielt wurden.

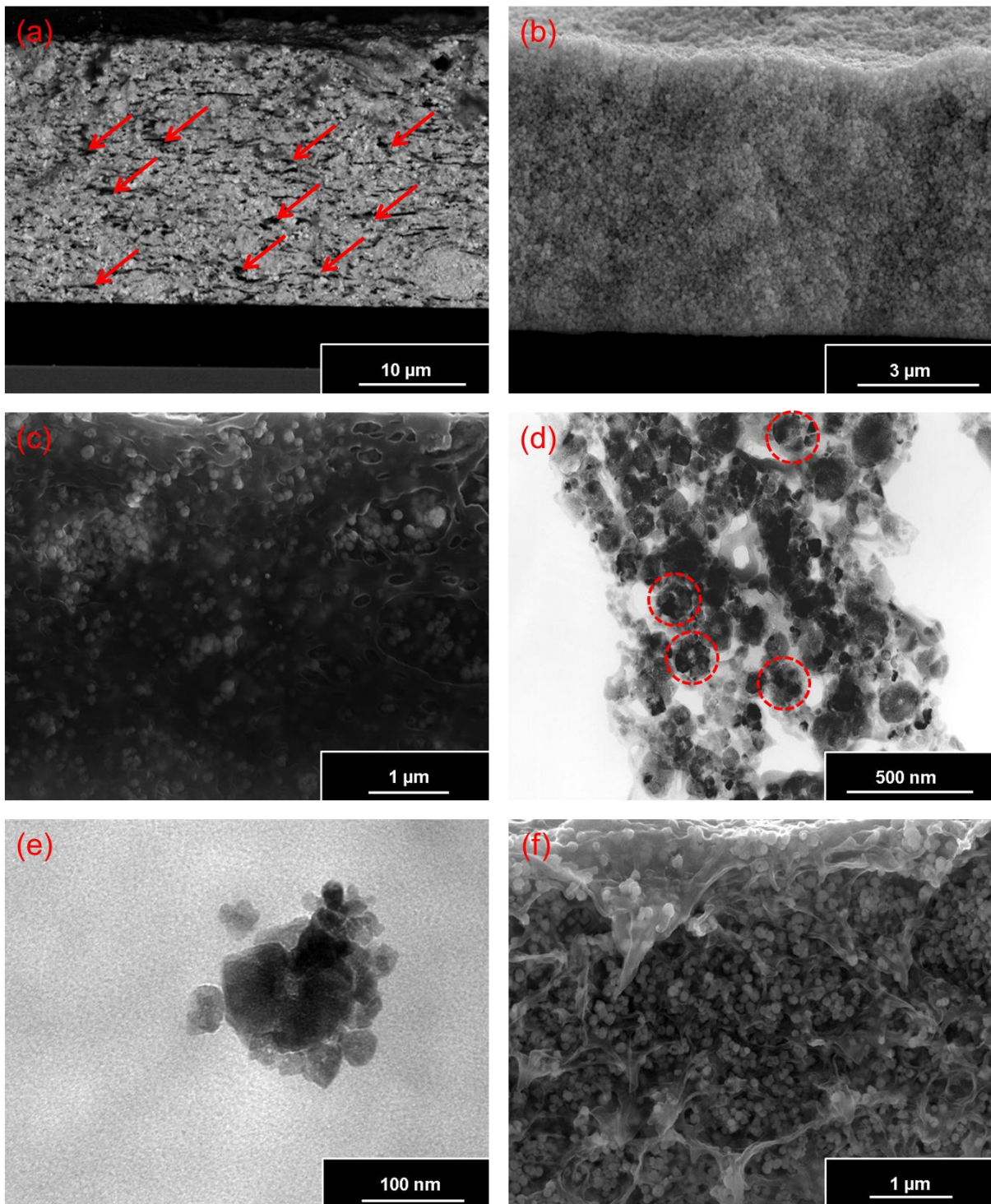


Abb. 4.3.1.3 (a) BSE-REM Querschnittabbildung BT in PVDF, Füllgrad 30%, mit PFBPS, ohne Dispergieradditiv, (b) BSE-REM Querschnittabbildung BT in PVDF, Füllgrad 50%, ohne surfactant, ohne Dispergieradditiv, (c) BSE-REM Querschnittabbildung BT in PVDF, Füllgrad 10%, ohne surfactant, ohne Dispergieradditiv, (d) TEM-Hellfeld Abbildung BT in PVDF, Füllgrad 10%, mit PFBPS, ohne Dispergieradditiv, (e) TEM-Hellfeld Abbildung BT in PVDF, Füllgrad 0,5%, ohne surfactant, ohne Dispergieradditiv, (f) BSE-REM Querschnittabbildung BT in PVDF, Füllgrad 40%, ohne surfactant, ohne Dispergieradditiv



Anders als bei Kompositen mit modifizierten BT-Partikeln konnten bei Kompositen mit unbehandelten BT-Partikeln selbst bei hohen Füllgraden von 50% kaum oder gar keine Defekte entdeckt werden (Abb. 4.3.1.3 (b)). Dies bestätigte die Annahme der spannungsinduzierten Risse durch Verunreinigungen.

Allgemeines Problem bei BaTiO<sub>3</sub>-Kompositen in organischer Matrix war die Agglomeration der einzelnen Nanopartikel. Diese konnte, weder durch den Einsatz zusätzlicher dispergierend wirkender Additive unterbunden werden, noch über geringe Füllgrade. So zeigten Abb. 4.3.1.3 (c) und (d) ein BT-Komposit mit dem niedrigsten untersuchten Füllgrad von 10%. Hierbei fiel auf, dass selbst bei sehr geringen BT-Konzentrationen Agglomerate gebildet und stets blumenartige Cluster (rote Kreise) beobachtet werden konnten. Diese setzten sich zumeist aus einem zentralen BT-Partikel zusammen, welcher von kleineren Partikeln umgeben wurde. Noch deutlicher war der Effekt in Abb. 4.3.1.3 (e) zu sehen. In dem abgebildeten Komposit wurde die Bariumtitanatkonzentration drastisch reduziert. Trotz ausgesprochen geringem BT-Gehalt von 0,5% war noch immer ein hohes Agglomerationsverhalten zu beobachten, wobei sich wiederum typische Clusterformationen ausbildeten. Dies ließ darauf schließen, dass die synthetisierten Sol-Gel Partikel, aufgrund zahlreicher aktiver Oberflächengruppen, eine hohe Affinität zur Agglomeration aufwiesen, welches weder mittels Oberflächenmodifikation noch mit Hilfe von Dispergieradditiven verhindert werden konnte.

Die Möglichkeiten der Modifizierung hatten dabei, wie bereits beschrieben, fast ausschließlich negative Auswirkungen. Aus morphologischer Sicht konnten die besten Ergebnisse mit nicht modifizierten Kompositen erzielt werden. Positives Beispiel hierfür war das Komposit aus Abb. 4.3.1.3 (f). Mit einem Füllgrad von 40% konnte trotz hohem kristallinen Anteils zum einen eine defektfreie, homogene Schicht erzeugt werden, zum anderen konnte eine gleichmäßige Verteilung der BT-Partikel in der PVDF-Matrix generiert werden. Dabei ist zu beachten, dass die Reproduzierbarkeit der einzelnen Proben unter den jeweiligen Laborbedingungen litt. Je nach Umgebungsbedingungen (Luftfeuchtigkeit, Temperatur) konnten unterschiedliche Ergebnisse beobachtet werden. So zeigte z. B. der an Luft durchgeführte Trocknungsprozess, Auswirkungen auf die Schichtmorphologie, wobei zu schnelle Trocknung zu vermehrter Rissbildung führte währenddessen es durch zu hohe Luftfeuchtigkeit zu verstärkter Adsorption von Wasser kam, was final zu deutlich höheren Leckströmen führte.

Nichtsdestotrotz konnten grobe Tendenzen unabhängig der Laborbedingungen bestätigt werden. Ab einem Füllgrad von 30 % war vom Einsatz jeglicher Modifikationen abzusehen, was in der damit verbundenen Entstehung grober Defekte begründet lag. Gerade hinsichtlich der gewollt hohen Permittivität waren jedoch hohe Füllgrade notwendig, denn wie zu erwarten, hatte der BT-Füllgrad einen großen Einfluss auf die Permittivität des Kompositdielektrikums. Unabhängig von gewählten Modifizierungen der BT-Partikel zeigten Komposite mit hohem

Füllgrad, stets höhere Permittivitäten. So zeigt Abb. 4.3.1.4 die füllgradabhängige Permittivität eines mit PFBPS-modifizierten BT/PVDF-Komposits.

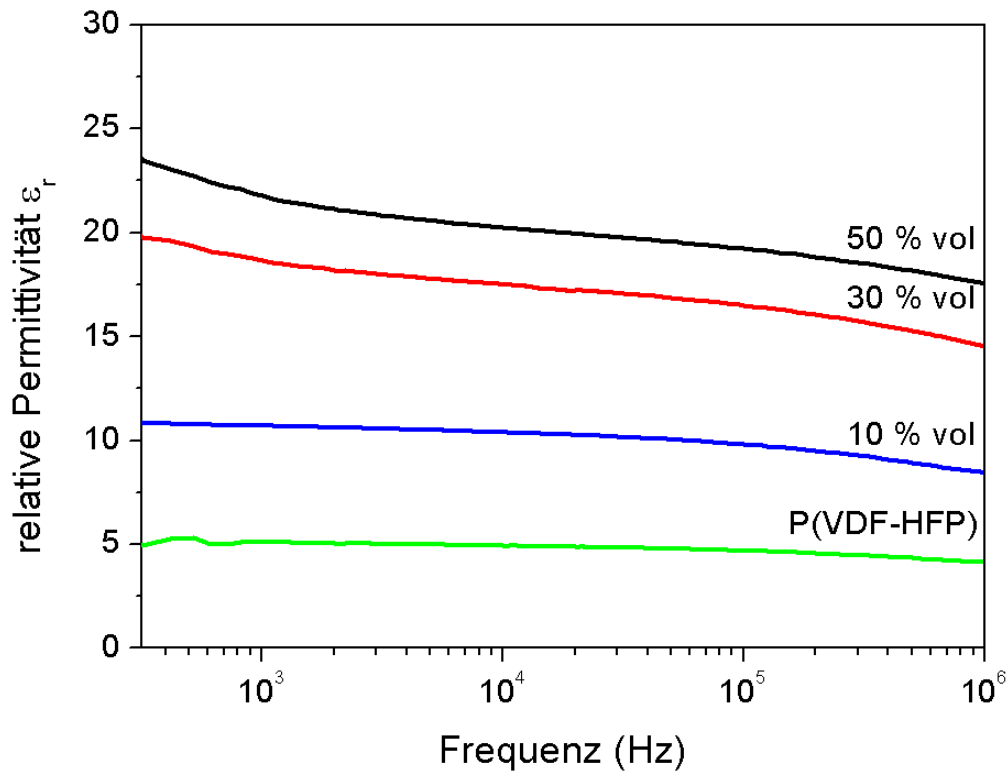


Abb. 4.3.1.4 Füllgradabhängige Permittivität von BT-Kompositdielektrika

Hierbei war klar zu sehen, dass mit steigendem Vol%-Anteil an BT-Partikeln die Permittivität signifikant anstieg. Dabei ist zu erwähnen, dass die Unterschiede bei nicht modifizierten Kompositen deutlich höher ausfielen, da weniger strukturelle Defekte in den Dielektrika beobachtet wurden.

Zusammenfassend für Sol-Gel BT-Partikel in PVDF-Matrix lässt sich sagen, dass es geschafft wurde mittels Rotationsbeschichtung makroskopisch deckende Filme auf ein metallisiertes Glassubstrat aufzubringen. Entgegen jeglicher Erwartung wurden die besten Ergebnisse mit nicht oberflächenmodifizierten BT-Partikeln und ohne den Einsatz zusätzlicher Dispergieradditive erzielt. Gerade für höhere BT-Gehalte führte die Nutzung von Modifikationsreagenzien, aufgrund von Phasentrennung oder Fremdphasenbildung zu strukturellen Defekten. Aus diesem Grund konnten die höchsten Permittivitäten für nicht modifizierte Kompositdielektrika gemessen werden. Hierbei war die Permittivität stark vom eingesetzten BT-Gehalt abhängig. Dabei gilt, je höher der oxidische Anteil, desto höher die Permittivität des entsprechenden Komposits. Positiv zu bemerken war, dass schon durch geringe Füllgrade von 10% eine deutliche Steigerung der Permittivität des ursprünglichen Polymers erzielt werden konnte. Im Maximum konnte für ein unbehandeltes Komposit mit

einem BaTiO<sub>3</sub>-Füllgrad von 50% eine im Vergleich zum reinen Polymer mehr als zehnfache Steigerung der relativen Permittivität festgestellt werden.

#### **4.3.2 CCTO in organischer Matrix**

Bei CCTO-basierten Kompositen in organischer Matrix wurde ausschließlich PVDF als Matrixmaterial verwendet. Alle über Rotationsbeschichtung hergestellten Komposite zeigten Schichtdicken von 6 – 9 µm bei einer maximalen Oberflächenrauigkeit von 0,5 µm. Somit wiesen die CCTO-Komposite im Verhältnis zu den ebenfalls untersuchten BT-Kompositen deutlich höhere Rauigkeiten auf. Dies lag an den, in allen untersuchten Kompositen gefundenen, starken Partikelagglomerationen begründet.

Abb. 4.3.2.1 (a) zeigt exemplarisch ein CCTO-Komposit, wobei die CCTO-Partikel über die Mischoxid-Methode hergestellt wurden. Wie bereits die Untersuchungen der Ausgangspulver ergaben konnten sowohl in den Kompositen, welche CCTO-Partikel der Mischoxid- und der Oxalat-Synthese enthielten, große Agglomeratansammlungen gefunden werden. Somit konnten die harten Agglomerate, welche sich aus den jeweiligen Synthesen ergaben, trotz längerer mechanischer Behandlung nicht aufgelöst werden. Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit war die Isolation der einzelnen Partikel in der Matrix jedoch ein wichtiges Kriterium für die spätere Anwendung des Dielektrikums im finalen Kondensator. D. h. wie schon vermutet, eigneten sich die Pulver der Mischoxid- und Oxalat-Synthese aufgrund ihres hohen Agglomerationsgrades nicht zur Weiterverarbeitung.

Im Gegensatz dazu waren die Pulver der Lactat- und Citrat-Methode aufgrund der vorgefundenen schwammartigen Strukturen vielversprechender. Abb. 4.3.2.1 (b)-(d) zeigen CCTO-Komposite mit unterschiedlichen Füllgraden. Die Titanatpartikel wurden hierbei über die Citrat-Methode hergestellt und mittels PFBPS oberflächenmodifiziert. Im Gegensatz zu BT-Partikeln, welche mit PFBPS unter der Bildung einer Fremdphase reagierten, konnte bei CCTO keine Reaktion festgestellt werden. Entsprechend wurden unabhängig vom CCTO-Gehalt keine Risse oder anderen mechanischen Defekte beobachtet. Trotz gelungener Oberflächenmodifizierung blieb die erhoffte Wirkung des Surfactants aus. In allen Kompositen konnte eine inhomogene Verteilung der CCTO-Partikel beobachtet werden. Selbst bei geringen Füllgraden von 10% war eine deutliche Agglomeratbildung in den jeweiligen Kompositen erkennbar. Zudem wurde nach Mahlen der Lactat – und Citrat-Pulver ein sehr breites Spektrum an Korngrößen und unterschiedlichen Morphologien generiert. Dies führte zusätzlich neben dem erwähnten hohen Agglomerationsgrades zu großen Unregelmäßigkeiten in der Schichtmorphologie.

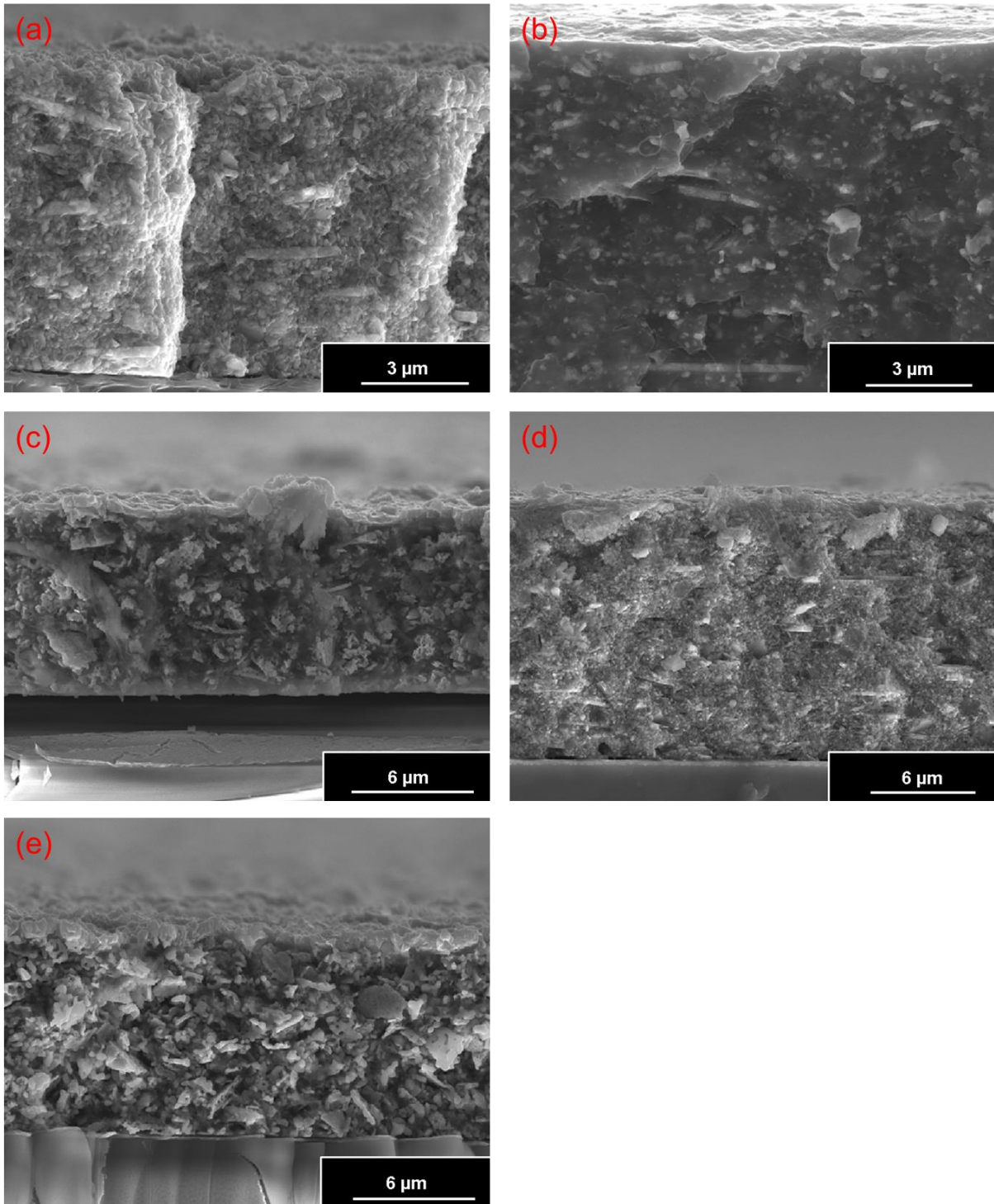


Abb. 4.3.2.1 (a) BSE-REM Querschnittabbildung CCTO hergestellt über Mischoxid-Methode in PVDF, Füllgrad 50%, ohne surfactant, ohne Dispergieradditiv, (b) BSE-REM Querschnittabbildung CCTO hergestellt über Citrat-Methode in PVDF, Füllgrad 10%, mit PFBPS, ohne Dispergieradditiv, (c) BSE-REM Querschnittabbildung CCTO hergestellt über Citrat-Methode in PVDF, Füllgrad 30%, mit PFBPS, ohne Dispergieradditiv, (d) BSE-REM Querschnittabbildung CCTO hergestellt über Citrat-Methode in PVDF, Füllgrad 50%, mit PFBPS, ohne Dispergieradditiv, (e) BSE-REM Querschnittabbildung CCTO hergestellt über Lactat-Methode in PVDF, Füllgrad 50%, mit PFBPS, ohne Dispergieradditiv

Gerade im Hinblick auf die hohen Leitfähigkeiten des CCTO war ein vollständiges Dispergieren der einzelnen Partikel umso wichtiger, da die durch die Agglomeration hervorgerufenen Leitfähigkeitspfade, die Energiedichte der finalen Kondensatoren, aufgrund niedriger Durchschlagsfestigkeiten, stark reduzierten. Die bereits in den TEM-Untersuchungen der Ausgangspulver (4.1.2) analysierten bis zu 10 µm großen platten-oder stäbchenförmigen Kristallite, fanden sich in den Kompositen wieder. Dies sprach für ein unzureichendes Mahlen der Ausgangspulver und wirkte sich weiterhin schlecht auf die Homogenität der Komposite aus. Bei Kompositen mit Füllgraden von 50% waren ausschließlich sehr eng gepackte Partikelansammlungen zu sehen. Gleiches galt für die Pulver der Lactat-Methode (Abb. 4.3.2.1 (e)). Hierbei konnten für die verarbeiteten Pulver der Lactat-Synthese deutlich größere Partikel visualisiert werden. Auch in diesem Fall schien der Mahlprozess nicht die gewünschte Wirkung zu haben, da große plättchenartige Überreste der ehemals porösen, schwammartigen Ausgangspulver zu finden waren.

Wie im Fall der BT-Komposite konnten auch bei den CCTO-Kompositen mit steigendem Oxidgehalt steigende Permittivitäten gemessen werden. Basierend auf den unterschiedlichen Ausgangspulvern, konnten kaum Unterschiede in den Permittivitäten festgestellt werden. Dies lag in den annähernd gleichen Morphologien begründet. Weiterhin zeigten die CCTO-Dielektrika, trotz deutlich höherer theoretischer Permittivität des CCTO-Ausgangsmaterials, kaum eine Verbesserung im Vergleich zu den zuvor beschriebenen BT-Kompositen. Aufgrund der stark agglomerierten Partikel und der breiten Korngrößenverteilung waren zudem deutlich höhere dielektrische Verluste messbar.

Mögliches Ziel bei der Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften von CCTO-Partikeln in organischer Matrix, sollte die bessere Isolation der einzelnen Partikel in der Matrix darstellen. Somit kann das volle Potential der hohen Permittivität des CCTO ausgenutzt werden und gleichzeitig eine akzeptable Durchschlagsfestigkeit erreicht werden. Final sollte dies, im Vergleich zu entsprechenden BT-Kompositen, in deutlich höhere Energiedichten resultieren.

#### **4.3.3 BT in anorganischer Matrix**

Die mit Matrix beschichteten Pulver (4.2.2) wurden bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert. Ziel war es möglichst dichte, kompakte Sinterlinge zu erzeugen. Hierbei sollten die jeweiligen BT-Partikel der Sol-Gel- oder Mischoxid-Methode flächendeckend von der anorganischen Matrix umhüllt werden. Über die Sintertemperatur und -zeit war es möglich das Kornwachstum der BT-Partikel so zu steuern, dass sich eine ideale Korngröße von etwa 700 nm ergab. Diese Korngröße, bei der die laut Literatur höchste Permittivität für BT gemessen werden konnte und die vollständige Ummantelung der vereinzelt Partikel sollten für ideale dielektrische Eigenschaften sorgen. Wichtig für die Matrix war eine homogene

Zusammensetzung bei gleichmäßiger Verteilung. Nur so konnte die Durchschlagsfestigkeit der Kompositdielektrika erhöht werden, um größtmögliche Energiedichten zu erhalten.

Um dies zu gewährleisten wurden drei verschiedene Matrices getestet. Diese waren  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , E-Glas und BBS-Glas. Da die Korngrößen oder das Agglomerationsverhalten der Pulver der Oxalat- und der Pecchini-Methode ungeeignet für eine Weiterverarbeitung waren, wurden ausschließlich die BT-Partikel der Mischoxid- und Sol-Gel-Synthese verwendet.

Unabhängig von der Wahl der Ausgangspartikel zeigte eine Umhüllung mit  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  generell keine guten Ergebnisse. Auf der einen Seite konnte trotz einer sehr hohen Sinter Temperatur von  $1270\text{ }^\circ\text{C}$  keine vollständige Umhüllung der einzelnen BT-Partikel erzeugt werden. Auf der anderen Seite formte sich stattdessen eine kristalline Fremdphase. Diese Fremdphase konnte mittels XRD als  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  identifiziert werden (Abb. 4.3.3.1 (b)). Des Weiteren konnte anhand von REM Oberflächenaufnahmen festgestellt werden, dass die analysierte Spinel Fremdphase in großen, mehrere zehn  $\mu\text{m}$  großen Nadeln auskristallisierte (Abb. 4.3.3.1 (a)). D. h. die eigentlich gewünschte Korundphase konnte nicht erzeugt werden. In Folge von Nebenreaktionen des BT mit dem eingesetzten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und in Kombination mit den hohen Sinter Temperaturen, wurde die  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix als ungeeignet betrachtet. Aufgrund des hohen Anteils an  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  war es nicht möglich die Agglomeration der BT-Partikel zu unterbinden, was folglich zu hohen Leckströmen und final gesehen zur schnellen Selbstentladung des Kondensators führte.

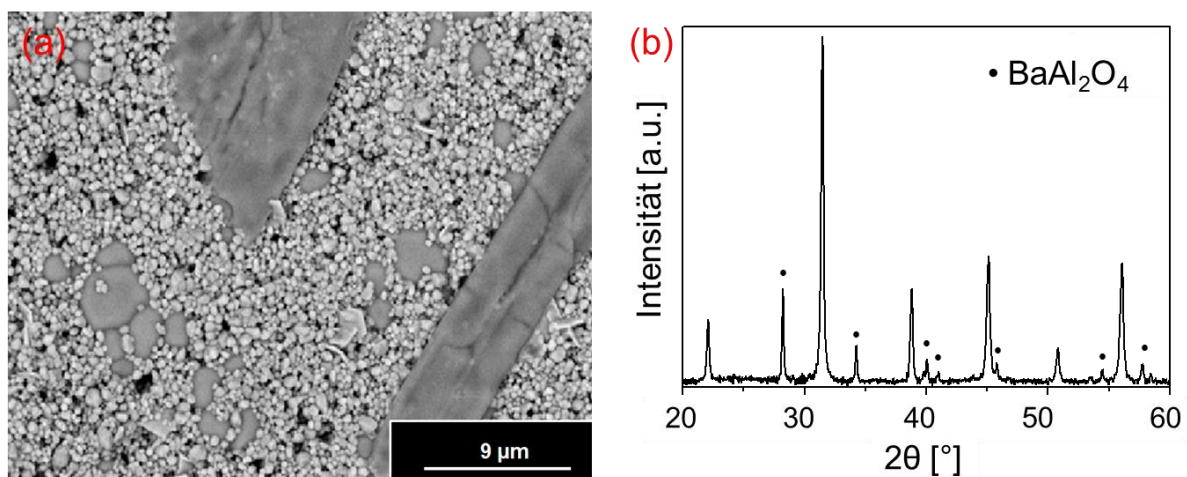


Abb. 4.3.3.1 (a) BSE-REM Oberflächenaufnahme, BT hergestellt über Sol-Gel Methode,  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix, (b) Röntgenpulverdiffraktogramm einer  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichteten BT-Probe mit  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  Fremdphase

Nachfolgend wurden Dielektrika mit E-Glas Matrix untersucht. Hierfür wurde zunächst das Sinterverhalten der BT-Partikel mit 3% E-Glas Matrix analysiert. Wie Abb. 4.3.3.2 (a) zeigt, wurden bereits bei  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  dichte Keramiken geformt. Es konnten Partikelgrößen von



0,4 - 1  $\mu\text{m}$  beobachtet werden, wobei keine eindeutige Umhüllung der einzelnen Kristallite zu sehen war. Bei genauerer Betrachtung der Komposite mittels STEM-Untersuchungen (Abb. 4.3.3.2 (b)) wurde festgestellt, dass sich das Matrixmaterial hauptsächlich in den Zwickelbereichen der Sol-Gel Partikel ansammelte (rote Pfeile) und keine vollständige Umhüllung erzielt werden konnte. Im Fall der Mischoxid-Pulver (Abb. 4.3.3.2 (c)) wurden mit 0,2 – 0,6  $\mu\text{m}$ , trotz leicht höherer Sintertemperaturen von 1200  $^{\circ}\text{C}$ , deutlich kleinere Partikelgrößen erreicht. Zudem wurde eine homogenere Matrixverteilung festgestellt, obwohl die Agglomeration der BT-Partikel aufgrund des geringen Matrixanteils nicht vollständig unterbunden werden konnte.

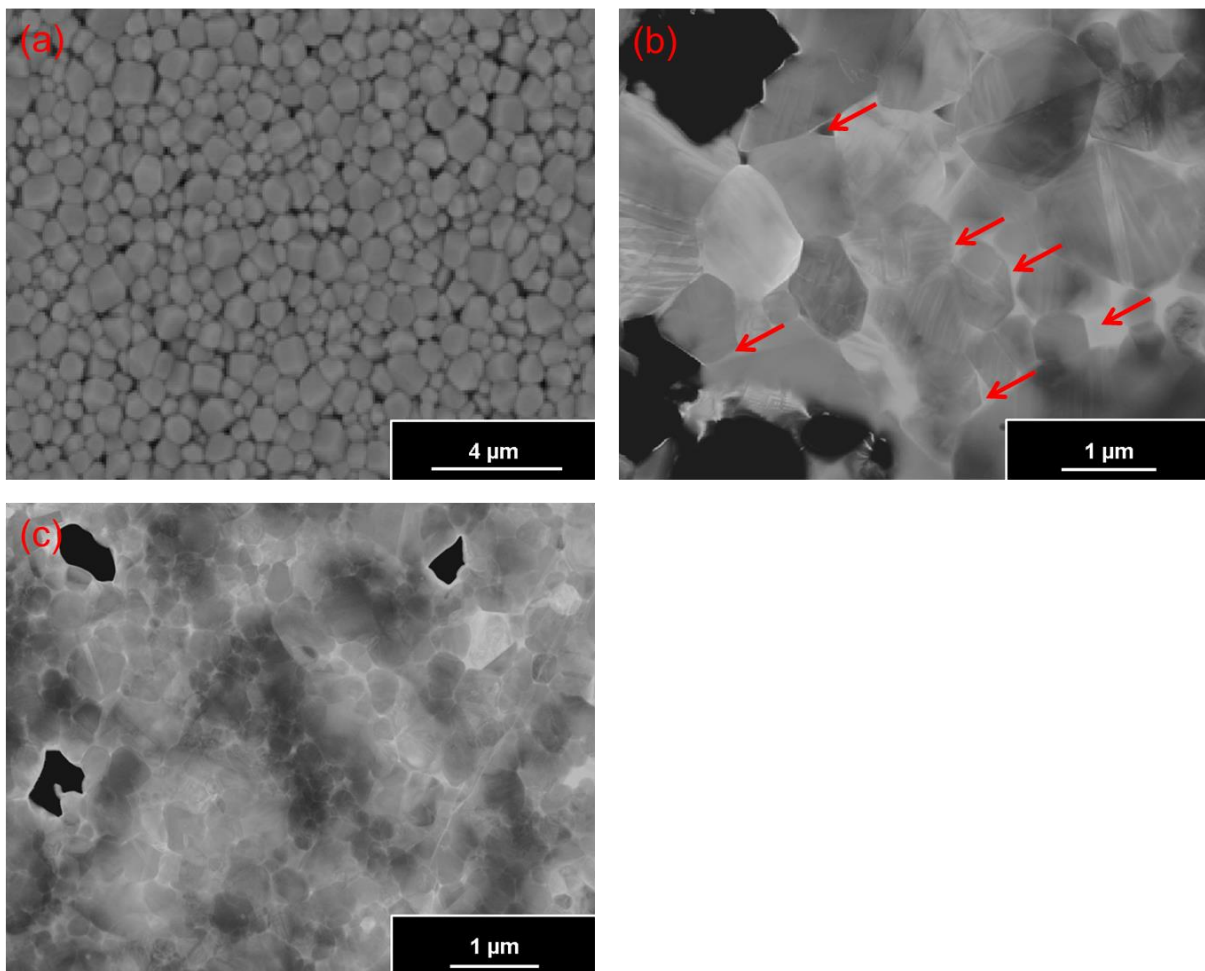


Abb. 4.3.3.2 (a) BSE-REM Oberflächenaufnahme BT hergestellt über Sol-Gel-Methode, 3% E-Glas, 1150  $^{\circ}\text{C}$ , (b) STEM-Dunkelfeld Abbildung BT hergestellt über Sol-Gel-Methode, 3% E-Glas, 1150  $^{\circ}\text{C}$  (rote Pfeile markieren Matrix), (c) STEM-Dunkelfeld Abbildung BT hergestellt über Mischoxid-Methode, 3% E-Glas, 1200  $^{\circ}\text{C}$

Um die vollständige Isolation der Titanatpartikel zu gewährleisten, wurde der Matrixanteil auf 15% erhöht. Abb. 4.3.3.3 zeigt entsprechend ein exemplarisches Komposit mit 15% E-Glas Matrix. Trotz des fünffach höheren Matrixanteils konnte die Agglomeration des BT nicht verhindert werden, da eine sehr inhomogene Matrixverteilung vorherrschte. Auffällig dabei war, dass in Bereichen in denen die Partikel von Matrix umhüllt wurden, deutlich kleinere Partikel als in Bereichen ohne Matrix zu finden waren. Da die jeweiligen Komposite mit Hilfe der Matrix über Flüssigphasensintern hergestellt wurden, konnte es bei isolierten Partikeln nicht zur Rekristallisation und damit verbunden zu Kornwachstum kommen. Dies erklärte zudem die bereits erwähnten kleineren Korngrößen der Mischoxid-Proben mit 3% E-Glas. Aufgrund der besseren Umhüllung wurden trotz höherer Sintertemperaturen kleinere Partikelgrößen als für die Sol-Gel-Pulver erreicht, da Kornwachstum hauptsächlich an Korngrenzen stattfindet.

Über STEM-EDX Element-Mappings wurde weiterhin die Homogenität des Matrixmaterials überprüft. Nicht nur war die Matrixverteilung in den Proben sehr inhomogen, sondern auch die Elementverteilung in der E-Glas Matrix selbst. Bis auf die Siliziumkomponente, welche in allen Teilen des Matrixmaterials zu finden war, wiesen alle anderen Komponenten eine sehr hohe Inhomogenität auf. So kam es nach dem Sinterprozess zur Phasenseparation der jeweiligen Matrixelemente. Entsprechend der EDX-Mappings konnten zudem aufgrund der hohen Sintertemperaturen Nebenreaktionen zwischen BT und der E-Glas Matrix beobachtet werden, da die gemessenen Bariumsignale z. B. teilweise mit den Kalziumsignalen überlagert waren. Hier ist festzuhalten, dass die relativ hohen Sintertemperaturen von mindestens 1000 °C für das Entstehen einer dichten Keramik notwendig waren, da unterhalb dieser Temperaturen nur poröse Komposite erzeugt werden konnten.



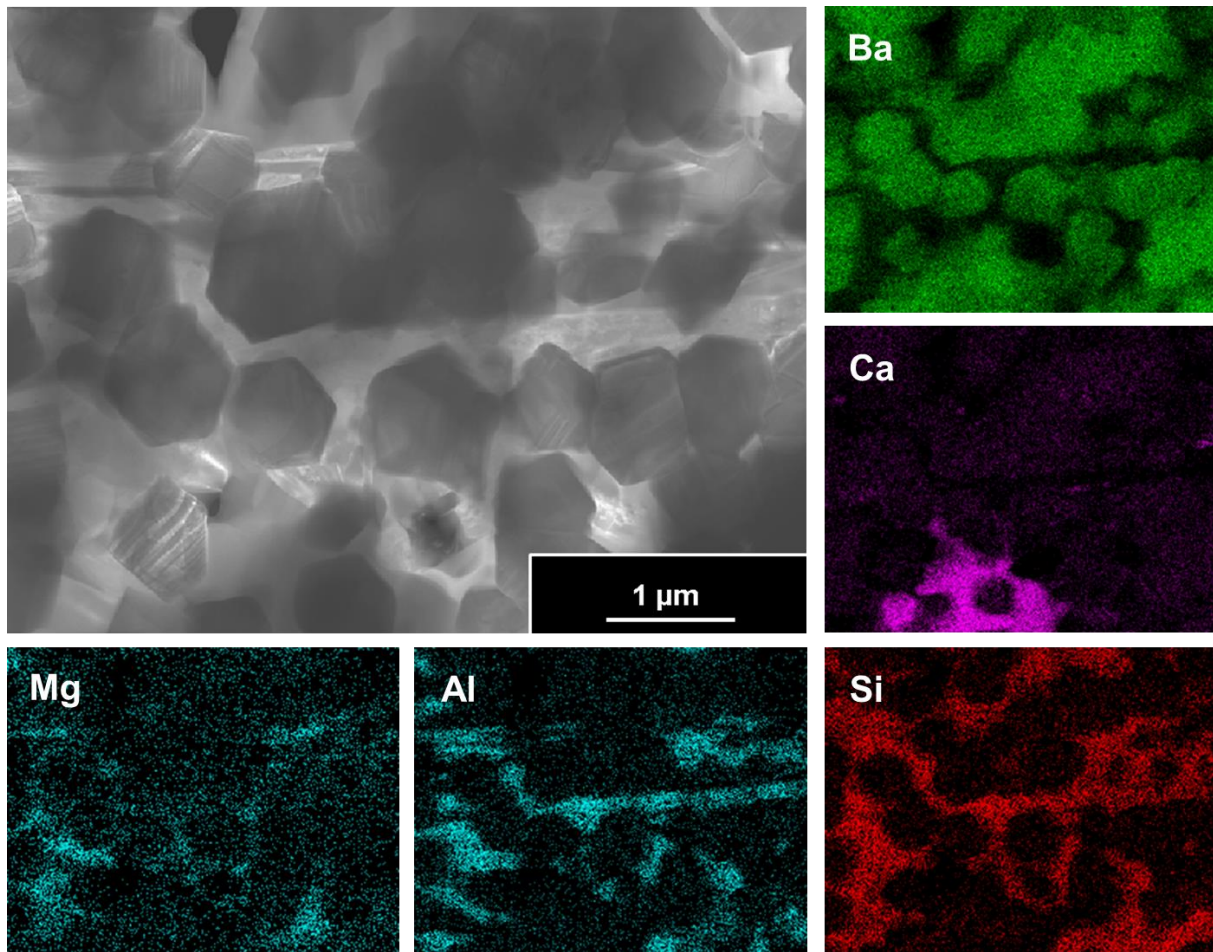


Abb. 4.3.3.3 STEM-Dunkelfeld Aufnahme, BT hergestellt über Sol-Gel-Methode, 15% E-Glas, 1150 °C mit entsprechenden STEM-EDX Element-Mappings

Um weitere Aussagen über die chemische Zusammensetzung und Verteilung der Fremdphasen treffen zu können, wurden zusätzliche BSE-REM Abbildungen (Abb. 4.3.3.4 (a)) mit entsprechenden EDX-Spektren aufgenommen. So konnten anhand des Rückstreukontrastes zunächst mindestens drei unterschiedliche Phasen bestimmt werden. Im hellen Kontrast und damit die im Durchschnitt schwerste Verbindung das Bariumtitanat, danach im mittleren Kontrastbereich die E-Glas Matrix und in dunklen Bereichen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen die Fremdphase oder Fremdphasen. Die kristallinen Nebenphasen konnten anhand von XRD-Experimenten (Abb. 4.3.3.4 (c)). als Fresnoit ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) und Bariumaluminiumsilikat ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) identifiziert werden. Während bei einem Matrixanteil von 3% noch keine Nebenphasen gefunden wurden, waren die Reflexe der jeweiligen Silikate ab einem Matrixanteil von 15% und Sintertemperaturen von 1000 °C deutlich erkennbar. Die Intensitäten der unterschiedlichen Fremdphasen konnte durch die Steigerung der Sinteremperatur auf 1200 °C zusätzlich erhöht werden. Dabei ist zu erwähnen, dass mit Hilfe der XRD Versuche ausschließlich kristalline Nebenphasen bestimmt werden können. Da die Fremdphasen in den aufgenommen EDX-Spektren jedoch immer ein

Magnesiumsignal aufwiesen, ist davon auszugehen, dass weitere amorphe Fremdphasen gebildet wurden.

D. h. da, bei den mit E-Glas beschichteten BT-Partikeln, nicht nur keine vollständige Umhüllung festgestellt werden konnte, sondern auch zusätzliche Nebenphasen auftraten eignete sich die E-Glas Matrix nicht um optimale dielektrische Eigenschaften zu erzielen. Dies wird in Abb. 4.3.3.4 (d) verdeutlicht. Während die Permittivität der reinen BT-Keramik durchaus hoch war, nahm die Permittivität mit steigendem Matrixgehalt drastisch ab. Dies ist zum einen auf die schlechte Isolation oder hohe Agglomeration der BT-Partikel, aber auch auf die starke Tendenz der Nebenphasenbildung bei Nutzung des E-Glases zurückzuführen.

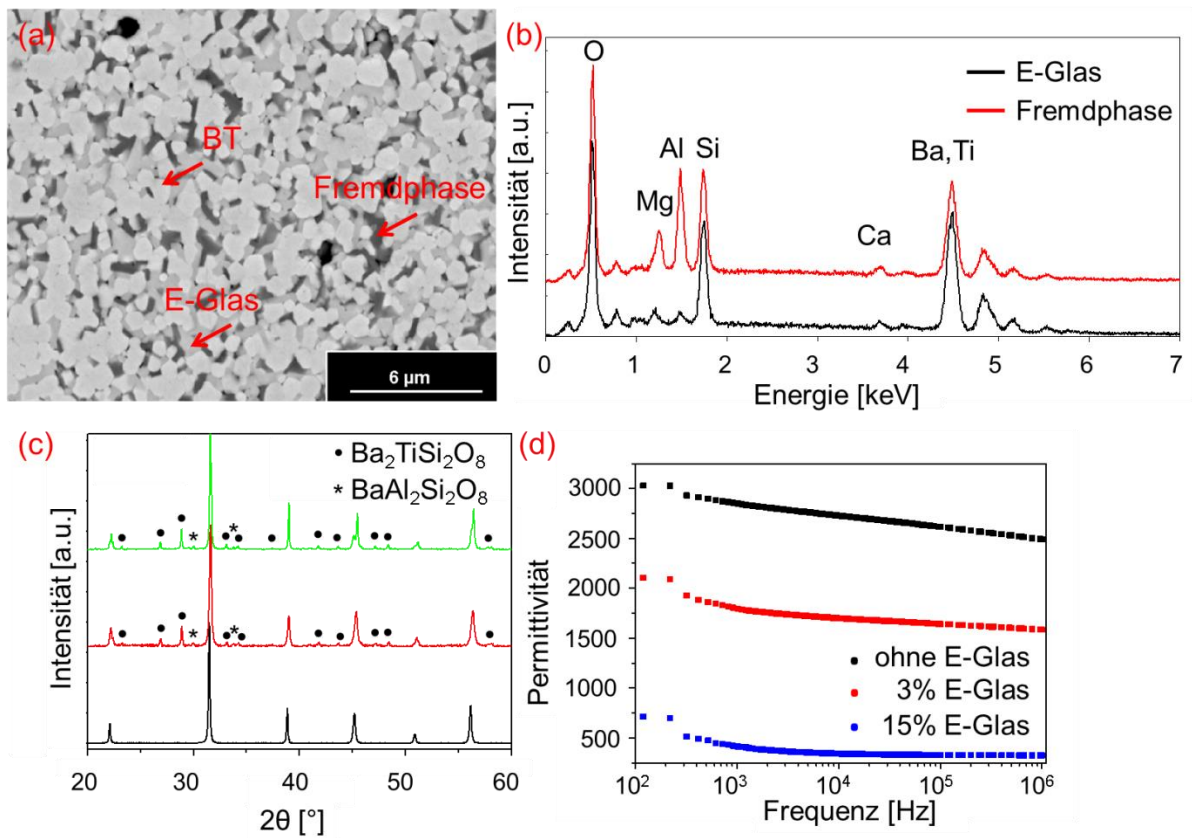


Abb. 4.3.3.4 (a) BSE-REM Gefügedarstellung, BT hergestellt über Sol-Gel-Methode, 15% E-Glas, 1100 °C, (b) REM-EDX Spektren für E-Glas Matrix und Fremdphase, (c) Röntgenpulverdiffraktogramme beschichteter Sol-Gel Proben in Abhängigkeit des Matrixgehaltes und der Sintertemperatur, schwarze Kurve entspricht 3% E-Glas bei 1000 °C, rote Kurve entspricht 15% E-Glas bei 1000 °C, grüne Kurve entspricht 15% E-Glas bei 1200 °C (d) Permittivität in Abhängigkeit der Frequenz und des E-Glas Matrixgehaltes

Zusammenfassend ist von der Nutzung der E-Glas Matrix abzuraten. Die homogene Zusammensetzung aus fünf Matrixelementen konnte nur für einen Matrixanteil von 3% gewährleistet werden. Dieser geringe Anteil reichte allerdings nicht aus um die Agglomeration der BT-Partikel ausreichend zu unterdrücken. Bei notwendig höheren Matrixgehalten, kam es zu Phasentrennung oder Fremdphasenbildung. Zudem zeigten die Permittivitätsmessungen eine starke Abhängigkeit vom Matrixgehalt.

Bei den Analysen der Komposite mit BBS-Glas Matrix konnten im Gegensatz zu Proben mit E-Glas unabhängig vom Matrixanteil und der Sintertemperatur immer homogene Matrixzusammensetzungen beobachtet werden. Allgemein wurden bei der Benutzung der BBS-Glas Matrix bei vergleichbaren Sintertemperaturen kleinere Partikel als bei der Benutzung der E-Glas Matrix generiert. Es ist davon auszugehen, dass durch das in der Matrix befindliche, hochschmelzende BaO der Materialtransport, welcher für etwaiges Kornwachstum nötig war, unterbunden wurde.

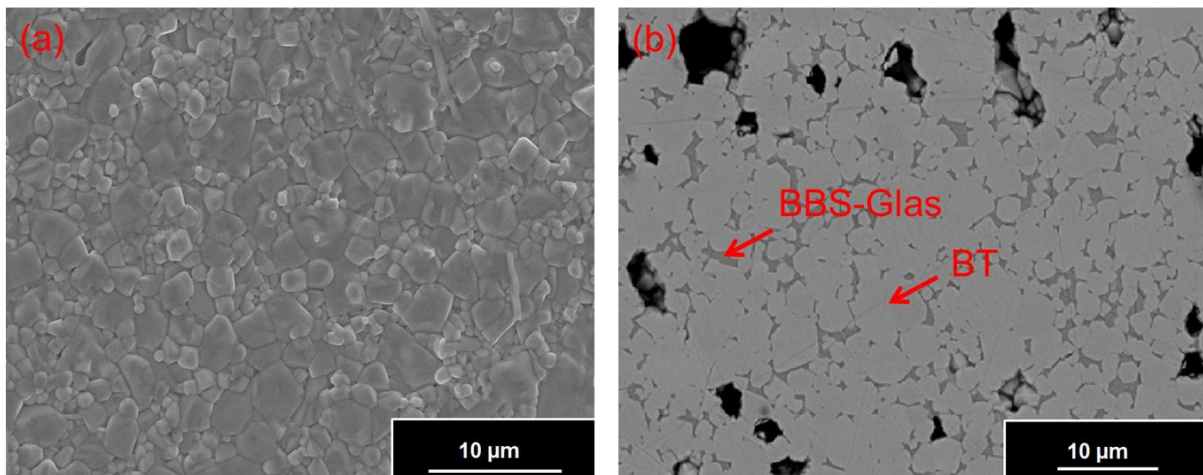


Abb. 4.3.3.5 (a) SE-REM Oberflächenaufnahme BT hergestellt über Mischoxid-Methode, 3% BBS-Glas über Sprühtrocknungsverfahren, 1200 °C, (b) BSE-REM Gefügedarstellung, BT hergestellt über Sol-Gel-Methode, 3% BBS-Glas über Fällungsverfahren, 1000 °C

Nach ausgiebigerer Analyse aller Materialkombinationen und Fabrikationsverfahren, wurden die Pulver der Mischoxid-Synthese und die Umhüllung mittels Fällungsverfahren als ungeeignet betrachtet. Wie Abb. 4.3.3.5 (a) zeigt, führte die Ummantelung der Mischoxid Partikel zu unregelmäßigem oder bimodalem Kornwachstum. Zum einen entstanden nach dem Sinterprozess nadelförmige Partikel, zum anderen konnten sphärische Partikel visualisiert werden. Die sphärischen Titanate teilten sich dabei in kleinere und größere Partikel auf. Kleiner Partikel hatten Größen von 0,6 – 1 µm während größere 2 – 5 µm aufwiesen. Aufgrund der unregelmäßigen Morphologien und Partikelgrößen konnten die Mischoxid Partikel schlecht mit Matrix umhüllt werden und eigneten sich nicht für weitere Untersuchungen. Ähnlich verhielt es sich bei der Ummantelung mit BBS-Matrix mittels



Fällungsmethode (Abb. 4.3.3.5 (b)). Hierbei setzte sich die Kompositkeramik aus globularen, nadelförmigen und plattenartigen Körnern verschiedener Größen zusammen. Aufgrund der stark unterschiedlichen Morphologien und der damit verbundenen schlechten Umhüllung wurden die Pulver der Mischoxid Synthese und die Umhüllung via Fällungsmethode nicht weiterverfolgt.

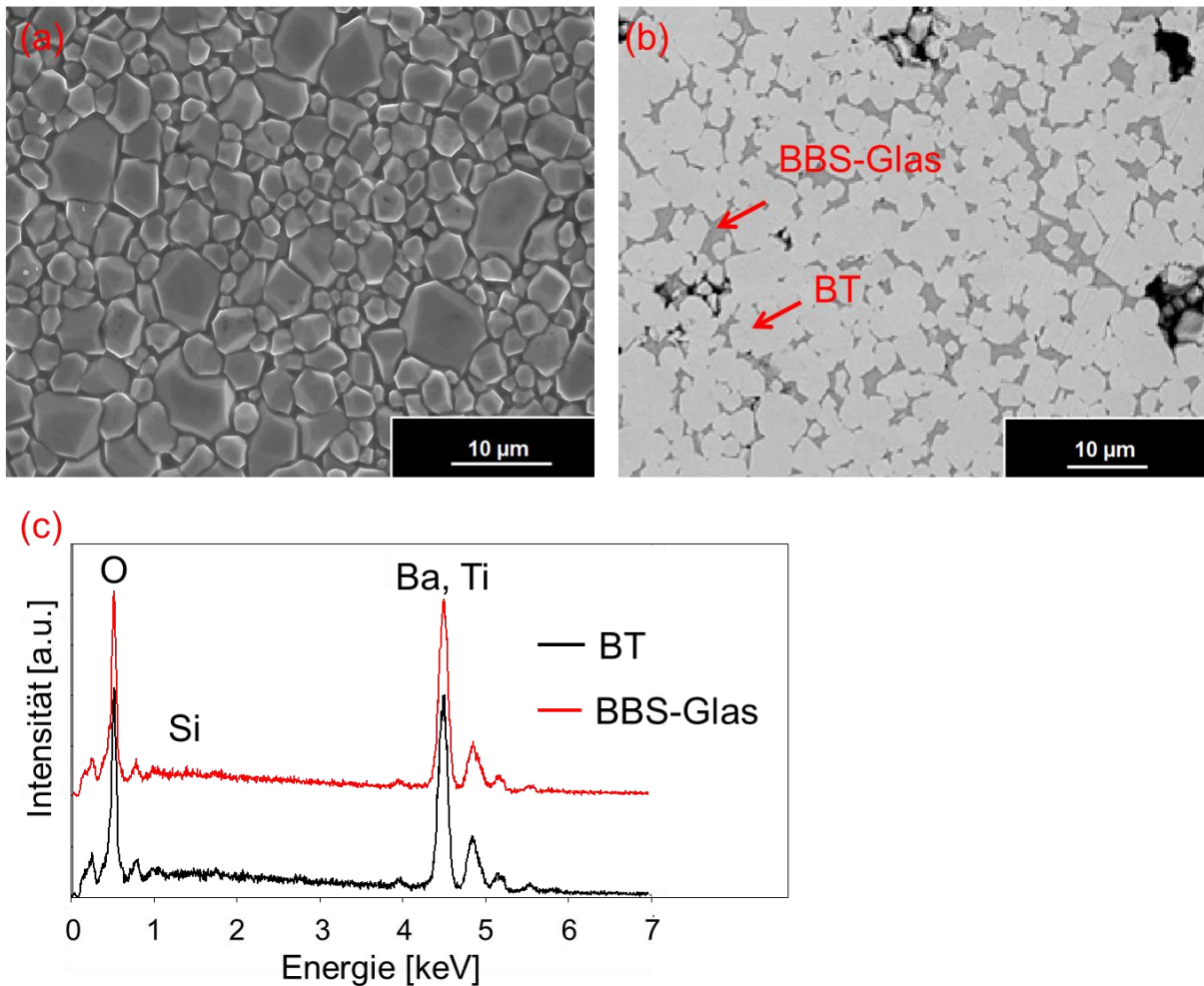


Abb. 4.3.3.6 (a) BSE-REM Obeflächenaufnahme, BT hergestellt über Sol-Gel-Methode, 10% BBS-Glas über Sprühtrocknungsverfahren, 1000 °C, (b) BSE-REM Gefügedarstellung BT hergestellt über Sol-Gel-Methode, 15% BBS-Glas über Sprühtrocknungsverfahren, 1000 °C, (c) REM-EDX Spektren für BBS Matrix und BT-Partikel

Im Gegensatz zu Proben, welche mit Fällungsverfahren ummantelt wurden, zeigten die Sol-Gel Pulver die via Sprühtrocknungsverfahren beschichtet wurden ab Matrixanteilen von 15% deutlich bessere Ergebnisse. Unterhalb von 15% BBS-Matrix konnte zwar eine gute Umhüllung der einzelnen BT-Partikel erzielt werden, allerdings führte die Beschichtung mit 10% Matrix bei 1000 °C zu stark ausgeprägtem bimodalem Kornwachstum. Hierbei wurden große Körner mit Korngrößen von 8 μm und kleine Partikel mit Partikelgrößen von ungefähr 2 μm geformt (Abb. 4.3.3.6 (a)). Weitere Untersuchungen von Keramiken mit 15% Matrix und

gleichen Sintertemperaturen ergaben nach Polieren der Oberfläche eine sehr uniforme Korngrößen- und homogene Matrixzusammensetzung. Dies wird zum einen anhand des einheitlichen Matrixkontrastes im Rückstreubild sichtbar (Abb. 4.3.3.6 (b)) und zum anderen über REM-EDX Analysen (Abb. 4.3.3.6 (c)) bestätigt. Entsprechend konnten mit dem gezeigten BT-Spektrum und der amorphen BBS-Glas Matrix ausschließlich zwei unterschiedliche Phasen bestimmt werden.

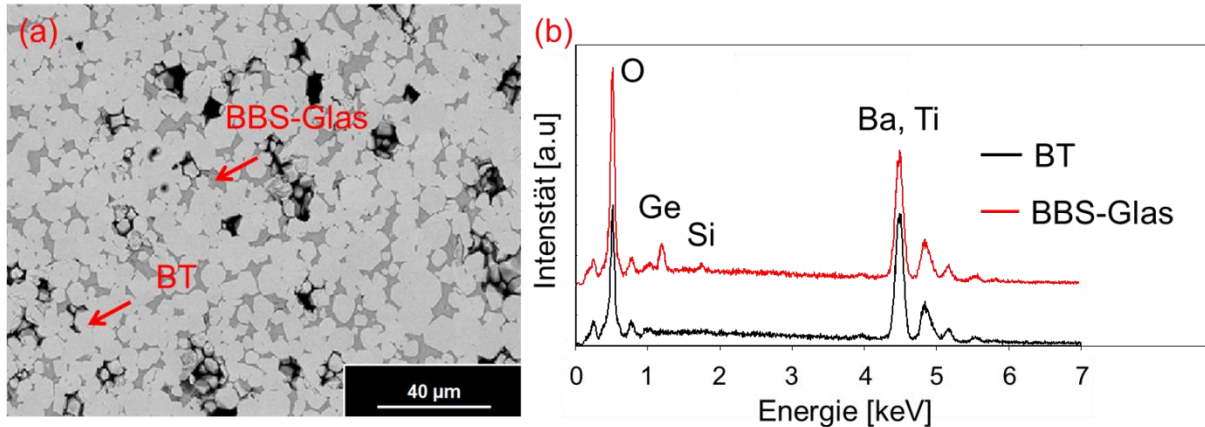


Abb. 4.3.3.7 (a) BSE-REM Gefügedarstellung BTG hergestellt über Sol-Gel-Methode, 15% BBS über Sprühtrocknungsverfahren, 1050 °C, (b) REM-EDX Spektren für BBS Matrix und BT-Partikel

Die besten Ergebnisse wurden mit Germanium als zusätzlichem Sinteradditiv erzielt. Bei leicht höheren Sintertemperaturen von 1050 °C wurde neben einheitlichen Korngrößen von 6 µm zudem eine sehr gute, nahezu perfekte Ummantelung der einzelnen BT-Partikel festgestellt. Wie bereits für die reinen BT-Dielektrika wurde die Reinheit der BTG-Keramiken mittels REM-EDX Untersuchungen analysiert. Dabei konnte im Gegensatz zu den Ausgangspulvern kein Germanium mehr in den ursprünglichen BTG-Partikeln nachgewiesen werden. Dies lag in der höheren Stabilität von BT gegenüber BTG begründet. Basierend auf den hohen Sintertemperaturen diffundierte Germanium aus den BTG-Partikeln in die umliegende Matrix. Vor Sintern der Keramik konnte in der Matrix kein Germanium nachgewiesen werden, während in den BTG-Partikeln ein Anteil von 0,4% Germanium zu finden war (4.1.3). Nach Sintern der Keramiken konnte in den jeweiligen BTG-Partikeln kein Germanium mehr gefunden werden (Abb. 4.3.3.7 (b)), was nicht auf das Vorliegen eines Konzentrationsgradienten zurückzuführen war, sondern auf die geringe Stabilität der BTG-Komponente bei hohen Temperaturen.

Der eindeutige Vorteil der Nutzung des Germaniumsinteradditivs lag in der Möglichkeit deutlich niedrigere Sintertemperaturen zu nutzen und dennoch dichtere Keramiken fertigen zu können. Trotz niedriger Temperaturen von 925 °C konnten dichte Tabletten ( $\rho = 93\%$ ) erhalten werden. Wie Abb. 4.3.3.7 (a) zeigt, konnten Keramiken mit enger Korngrößenverteilung von 0,9 – 1,3 µm synthetisiert werden. Zusätzlich konnte eine gute Umhüllung der BT-Partikel erzeugt

werden, wobei die Agglomeration der Titanatpartikel nicht vollständig unterbunden werden konnte. Um die Zusammensetzung und Homogenität der einzelnen Dielektrikumsbestandteile zu ermitteln wurden unter anderem TEM-EDX Analysen durchgeführt. Entsprechend der in 4.3.3.8 (a) gezeigten Messpunkte (1-5 = BT, 6-9 = BBS-Matrix) wurden die durchschnittlichen Zusammensetzungen der jeweiligen Bestandteile ausgerechnet und in Abb. 4.3.3.8 (c) aufgeführt. Wie bereits bei höheren Sintertemperaturen beobachtet, kam es zur Phasentrennung zwischen Germanium und BT, sodass über die komplette Matrix ein gleichmäßiger Germaniumanteil gemessen werden konnte. Darüber hinaus konnte an allen Matrixmesspunkten eine homogene Zusammensetzung des BBS-Glases ermittelt werden. Mit einer durchschnittlichen, berechneten Zusammensetzung von 3,5% SiO<sub>2</sub>, 17,4% GeO<sub>2</sub> und 79,1% BaO waren die jeweiligen Anteile in gutem Einklang mit den eingewogenen Elementen. Der Boranteil der Matrix konnte, wie bereits vorher erwähnt, aufgrund des für die EDX-Messungen verwendeten Berylliumfensters leider nicht bestimmt werden.

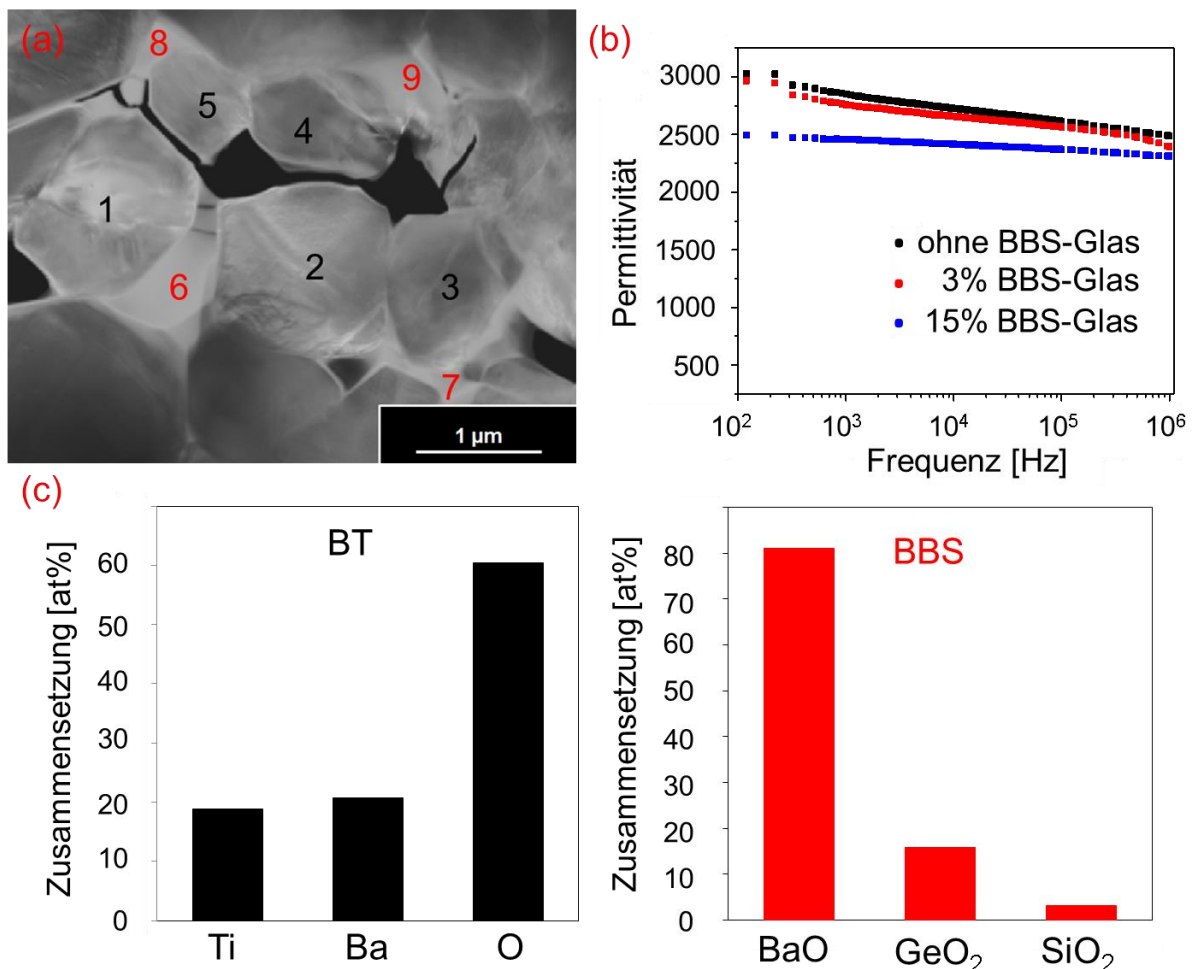


Abb. 4.3.3.8 (a) STEM-Dunkelfeld Aufnahme, BTG hergestellt über Sol-Gel-Methode, 3% BBS über Sprühtrocknungsverfahren, 950 °C, (b) Permittivität in Abhängigkeit der Frequenz und des BBS-Glas Matrixgehaltes (c) durchschnittliche STEM-EDX basierte Zusammensetzung der BT-Partikel und BBS-Glas Matrix aus (a)

Die Sinter Temperatur von 950 °C erwies aufgrund der durchschnittlichen Partikelgrößen von 0,7 – 2 µm als optimal. Zum einen konnten unterhalb dieser Temperatur keine dichten Keramiken erzeugt werden und zum anderen führten höhere Temperaturen zu größeren Partikelgrößen und damit verbunden zu niedrigeren Permittivitäten.

Im Gegensatz zur Ummantelung mit E-Glas wirkte sich die Beschichtung mit BBS-Glas nur leicht auf die gemessenen Permittivitäten aus. In Abb. 4.3.3.8 (b) wird deutlich, dass die Permittivität bei Zunahme des Matrixanteils nur leicht sank, was in Zusammenhang mit geringen Leckströmen auf eine gute Isolation der BT-Partikel hinwies.

Zusammenfassend zeigten die BT bzw. BTG Komposite in anorganischer Matrix sehr unterschiedliches Verhalten. Während eine Ummantelung mit E-Glas oder einer MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix aufgrund der Bildung von Fremdphasen als ungeeignet betrachtet werden konnte, zeigte die Beschichtung mit BBS-Glas vielversprechende Ergebnisse. Gerade die Zugabe von Germanium als Sinteradditiv und das verwendete Sprühtrocknungsverfahren, führte zu dichten Keramiken, wobei die verwendeten Sol-Gel BT-Partikel enge Partikelgrößenverteilung aufwiesen. Die BBS-Glas Matrix zeichnete sich ab Matrixanteilen von 15% durch homogene Zusammensetzung und Verteilung aus und zeigte keine Fremdphasenbildung. Zusätzlich wurde die Permittivität der entsprechenden Dielektrika durch den ansteigenden Matrixanteil nur unwesentlich verschlechtert, was dieses Materialsystem für die Anwendung als Energiespeicher prädestiniert.

#### **4.3.4 CCTO in anorganischer Matrix**

Für die Verarbeitung der CCTO-Partikel in anorganischer Matrix wurden, aufgrund der Untersuchungen der Ausgangspulver, ausschließlich Partikel der Oxalat-Methode verwendet. Wie bereits bei der Umhüllung der BT-Partikel zeigte die Beschichtung mittels Sprühtrocknungsverfahren auch für CCTO die besten Ergebnisse, betreffend Partikelgrößen- und Matrixverteilung.

Aufgrund der Vielzahl der verwendeten Matrices (3.1.3.2) werden im Nachfolgenden ausschließlich Morphologie und Komposition für Matrices mit jeweils zwei (PB-Matrix), drei (SPB-Matrix), vier (SPBA-Matrix) und fünf (SPBAZ-Matrix) Matrixbestandteilen vorgestellt. Um den Phasenbestand der Dielektrika zu überprüfen, wurden die Komposite zunächst im Rückstreukontrast untersucht. Danach wurden die bestimmten Phasen mit Hilfe von REM-EDX auf ihre Zusammensetzung analysiert und die elektrischen Widerstände in Zusammenhang mit den ermittelten Phasen gesetzt.

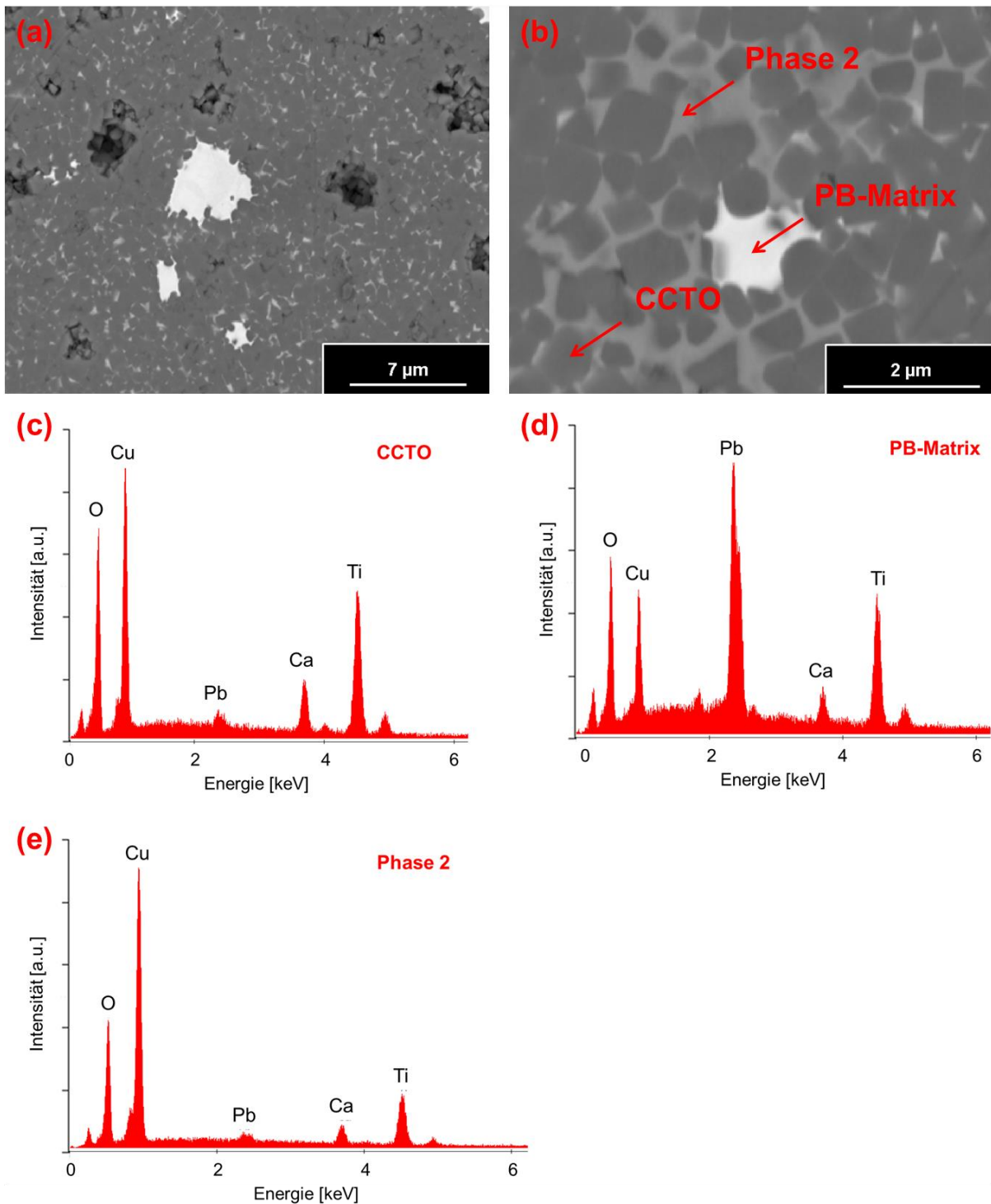


Abb. 4.3.4.1 (a)+(b) BSE-REM Gefügedarstellung, CCTO in PB-Matrix, 950 °C, (c) REM-EDX Spektrum für CCTO, (d) REM-EDX Spektrum für PB-Matrix, (e) REM-EDX Spektrum für Matrix Phase 2

In Abb. 4.3.4.1 (a) + (b) ist ein Komposit aus CCTO und PB-Matrix abgebildet. Die einzelnen CCTO-Partikel zeigten hierbei eine homogene Verteilung in der Matrix und besaßen eine durchschnittliche Partikelgröße von ungefähr 700 nm. Die BSE-Aufnahmen verdeutlichten das Vorliegen von drei unterschiedlichen Phasen. Neben der phasenreinen CCTO-Phase (4.3.4.1 (c)), lag zum einen eine homogene verteilte Phase (4.3.4.1 (d)) vor und zum anderen



Ausscheidungen einer zweiten Phase (4.3.4.1 (e)). Leider handelte es sich bei der homogen verteilten Phase 2 nicht um die gewünschte PB-Matrix, sondern um CuO. Diese unerwünschte Nebenphase konnte zwar die einzelnen CCTO-Partikel hervorragend umhüllen und so für eine gute räumliche Isolation der Partikel sorgen, da CuO allerdings einen sehr guten elektrischen Leiter darstellt, konnte die elektrische Isolation nicht gewährleistet werden. Dies spiegelte sich in den relativ niedrigen elektrischen Widerständen der Kompositkeramik, welche mit  $10^5 - 10^6 \Omega/m$  deutlich unter den Ansprüchen eines guten Dielektrikums lagen, wider. Die eigentliche PB-Matrix umhüllte die Partikel nicht. Sie war zumeist in großen Ausscheidungen zu finden und konnte ihrem Matrixcharakter nicht gerecht werden.

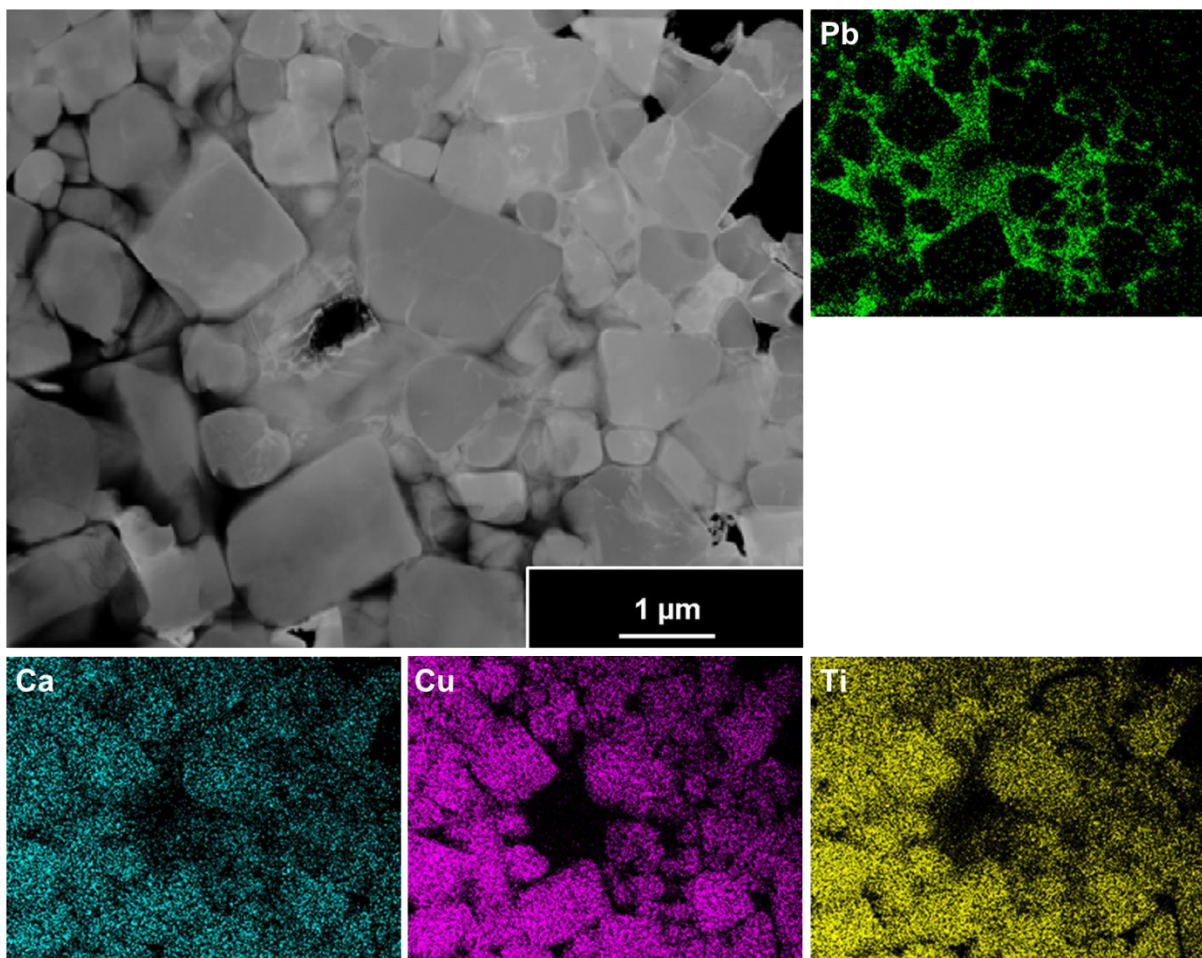


Abb. 4.3.4.2 STEM-Dunkelfeld Aufnahme, CCTO in PB-Matrix und entsprechende STEM-EDX Element-Mappings

TEM-Untersuchungen konnten die mit Hilfe des REM ermittelten Ergebnisse nicht vollständig bestätigen. STEM-Dunkelfeld Aufnahmen und die dazu gehörigen EDX-Element Mappings (Abb. 4.3.4.2) zeigten, dass die einzelnen, im Durchschnitt 1,5 μm großen CCTO-Kristallite von Blei- bzw. Bleiborat-Matrix umhüllt wurden. Die deutlich gestiegenen Partikelgrößen waren dabei ein weiteres Indiz für die gute Umhüllung der Titanatpartikel, da ein besserer

Materialtransport gewährleistet werden konnte. Die mittels REM identifizierte CuO-Phase trat bei den TEM-Untersuchungen nicht auf. Scharf abgegrenzte Konturen innerhalb des Cu-Mappings zeigten, dass kein Kupfer in der Matrix vorhanden war. Dies könnte auf das geringe untersuchte Probenvolumen zurückgeführt werden, ließ aber auch auf die schlechte Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der Kompositdielektrika schließen.

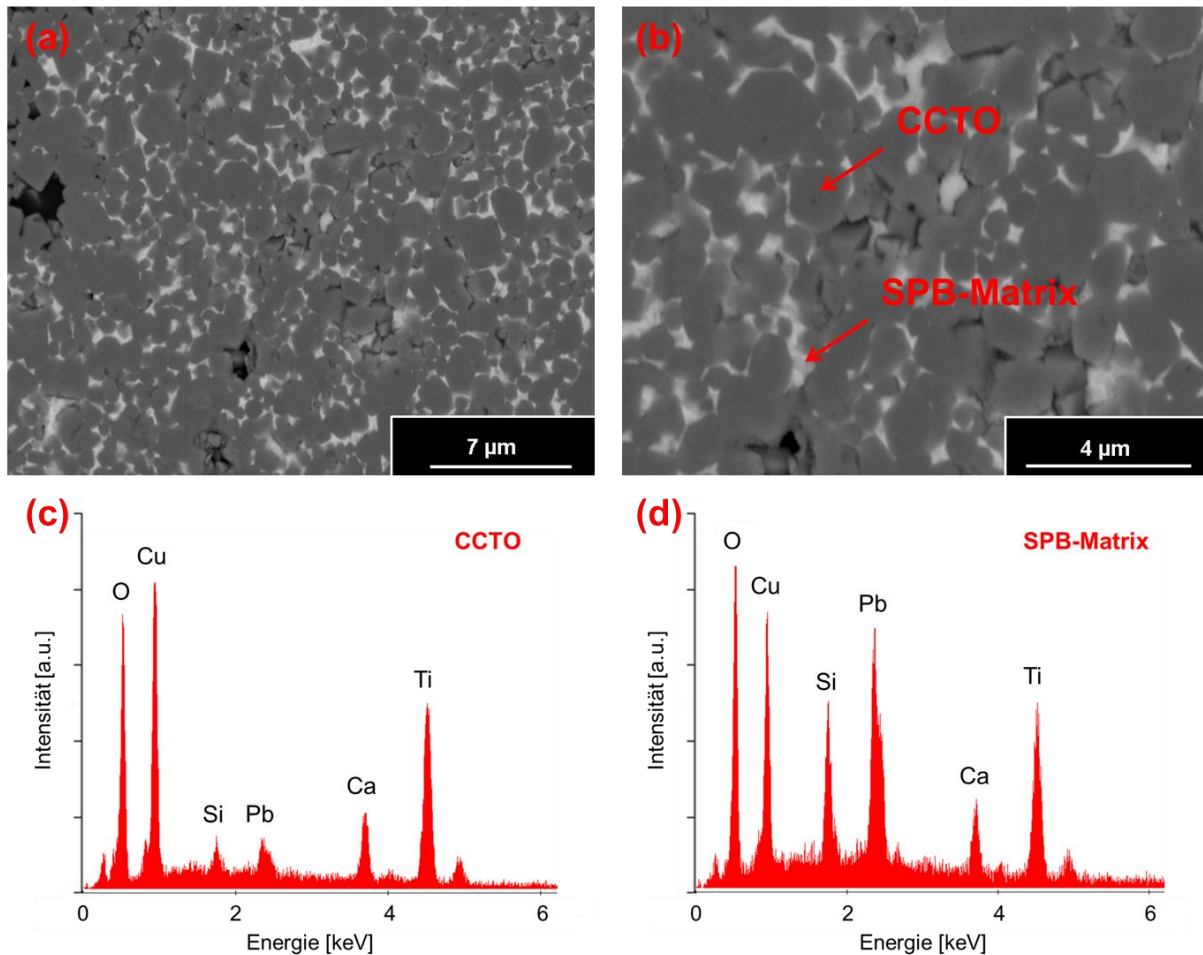


Abb. 4.3.4.3 (a)+(b) BSE-REM Gefügedarstellung, CCTO in SPB-Matrix, 950 °C, (c) REM-EDX Spektrum für CCTO, (d) REM-EDX Spektrum für SPB-Matrix

Die Umhüllung der CCTO-Partikel mit SPB-Matrix führte zu einer deutlich breiteren Korngrößenverteilung. Es lag bimodales Kornwachstum vor, wobei Körner mit einer durchschnittlichen Korngröße von 0,4 μm und Körner mit einer ungefähren Größe von 2 μm gefunden wurden. Trotz der stark abweichenden Partikelgrößen konnte eine homogene Matrixverteilung und somit eine gute Umhüllung der Partikel erzielt werden. Die aufgenommenen REM Abbildungen im BSE Modus (4.3.4.3 (a) + (b)) verdeutlichen das Auftreten von ausschließlich zwei Phasen. Aus REM-EDX Analysen war zu entnehmen, dass es sich bei den zwei Phasen um CCTO und die gewünschte SPB-Matrix handelte. Entsprechend zeigte das Matrixspektrum aus Abb. 4.3.4.3 (d), deutliche Silizium- und



Bleipeaks. Die zusätzlich gemessenen Kupfer- Kalzium- und Titansignale resultierten dabei aus Streustrahlung der umliegenden CCTO-Partikel, da das Anregungsvolumen für die detektierte Röntgenstrahlung zumeist größer war als der gemessene Matrixbereich.

Im Gegensatz zu der zuvor beschriebenen Zweikomponentenmatrix, zeigten Kompositdielektrika mit SPB-Matrix stark erhöhte Widerstandswerte. Mit elektrischen Widerständen um  $10^9 \Omega/m$ , konnten basierend auf der guten Umhüllung der CCTO-Partikel und auf der Phasenreinheit des Dielektrikums deutlich verbesserte Widerstände erzielt werden.

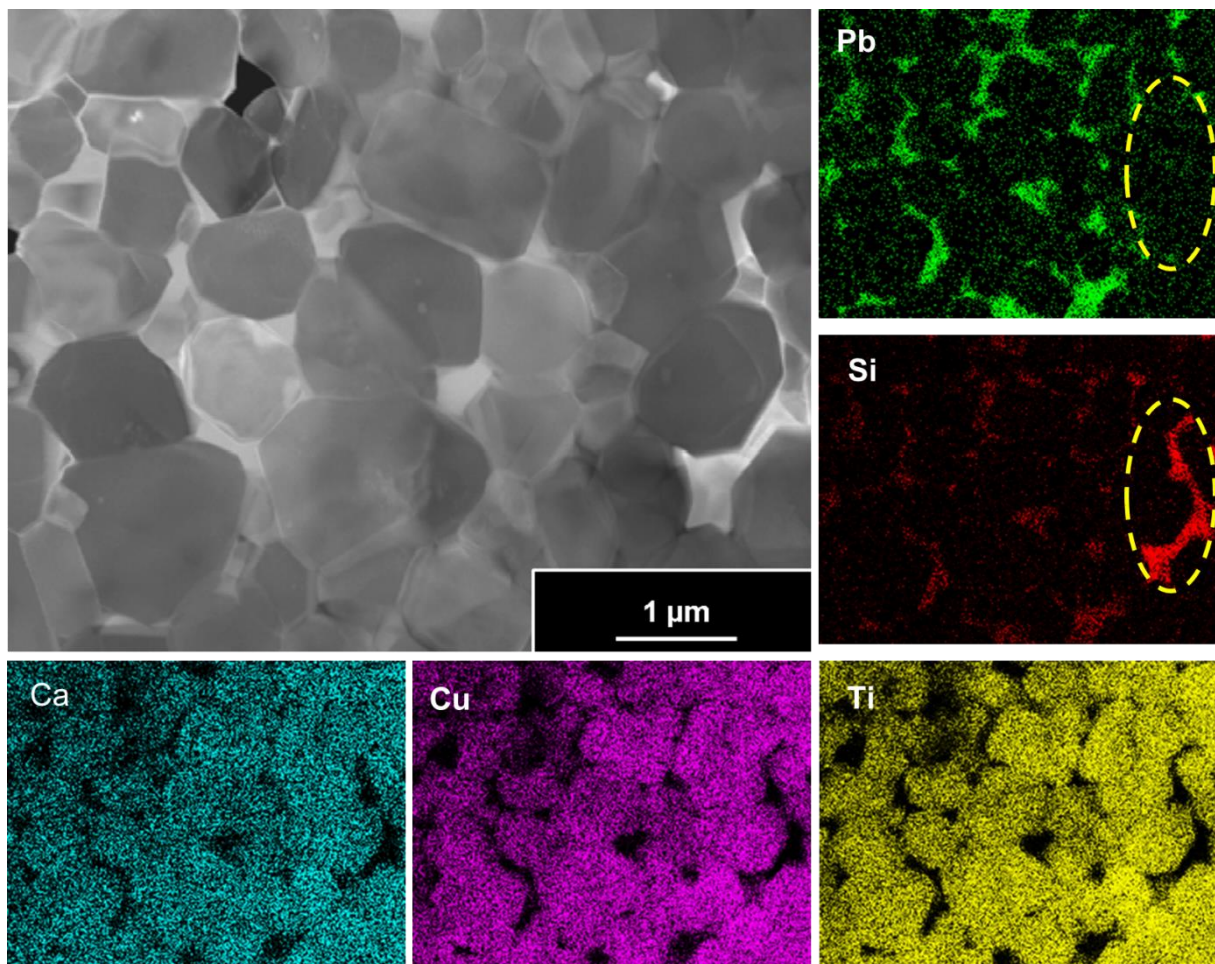
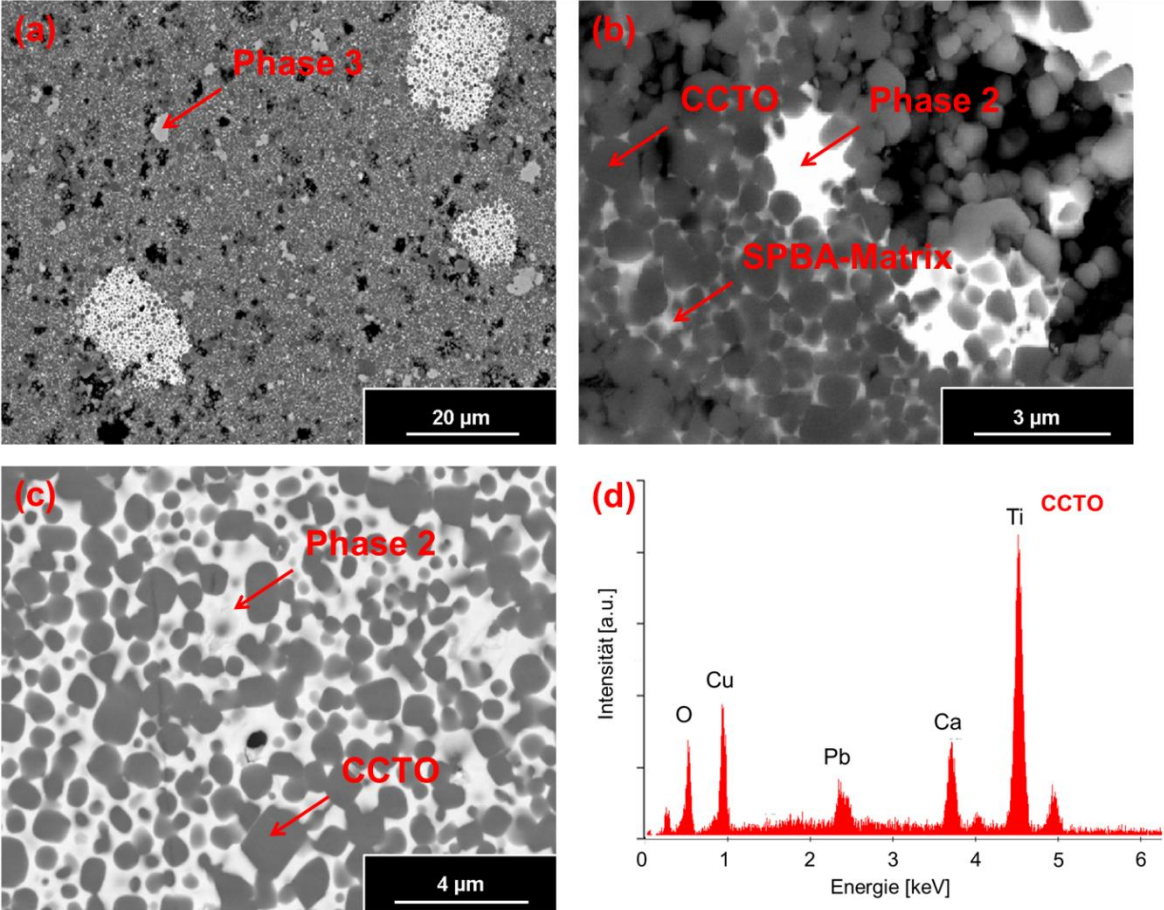


Abb. 4.3.4.4 STEM-Dunkelfeld Aufnahme, CCTO in SPB-Matrix und entsprechende STEM-EDX Element-Mappings

Zur genaueren Betrachtung der Matrixzusammensetzung, wurden ausgewählte SPB-Dielektrika mittels TEM untersucht. Hierbei wurden die via REM ermittelten Ergebnisse zum größten Teil verifiziert. Es lag eine homogene Verteilung der CCTO-Partikel in der Matrix vor. Anhand von Element-Mappings konnten Blei und Silizium in der Matrix identifiziert werden. Die Matrixelement-Mappings zeigten an den meisten Stellen eine Überlappung, was auf die Homogenität des Matrixmaterials schließen ließ. Allerdings wies die Matrix auch leichte

Inhomogenitäten auf. Während an allen Stellen der Matrix in denen ein Bleisignal auftrat, auch immer ein Siliziumsignal zu finden war, war dies umgekehrt nicht der Fall. So zeigte das Silizium-Mapping deutlich Ausscheidungen von reinem Silizium bzw. Siliziumoxid und kein entsprechendes Bleisignal (gelbe Kreise). Nichtsdestotrotz ist festzuhalten, dass die SPB-Matrix aufgrund ihrer guten Umhüllung und der in großen Teilen anzutreffenden Homogenität als Matrixmaterial für CCTO-basierte Dielektrika geeignet schien.



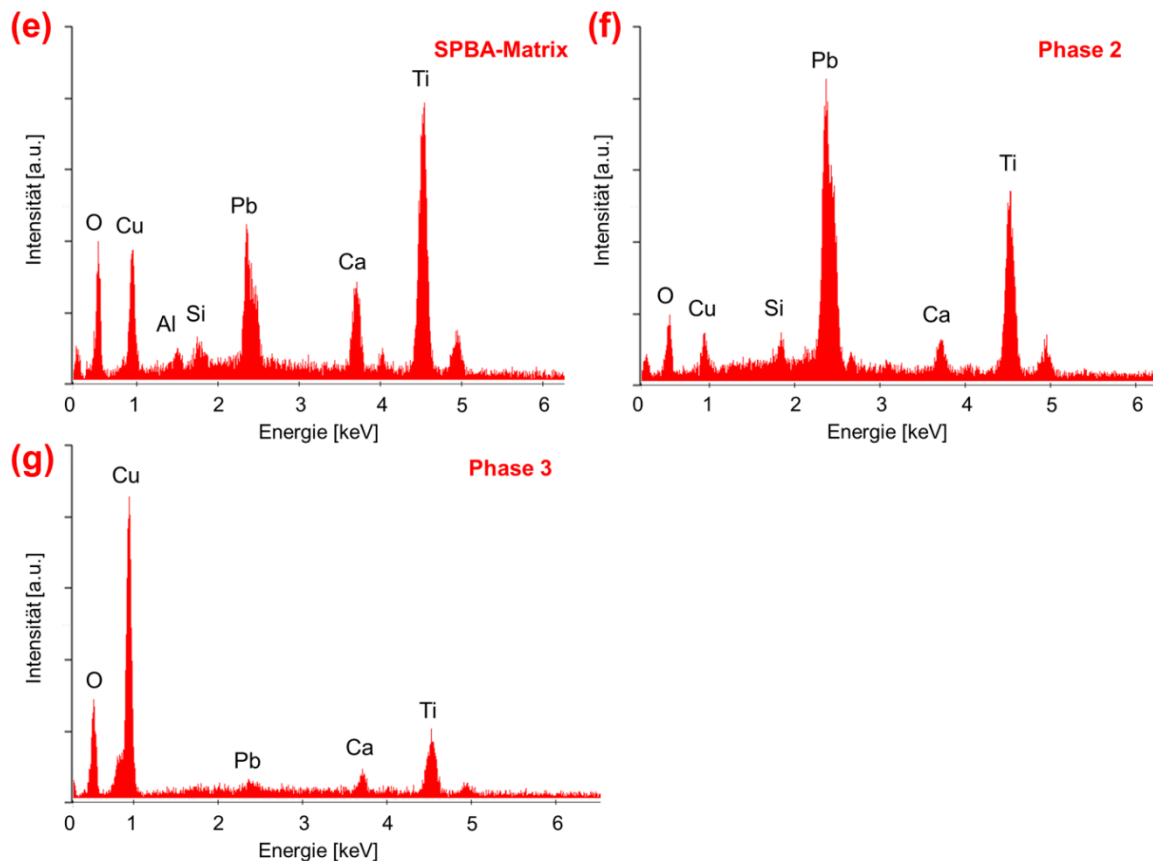


Abb. 4.3.4.5 (a)+(b)+(c) BSE-REM Gefügedarstellung, CCTO in SPBA-Matrix, 900 °C, (d) REM-EDX Spektrum für CCTO, (e) REM-EDX Spektrum für SPBA-Matrix, (f) REM-EDX Spektrum für Matrix Phase 2 (g) REM-EDX Spektrum für Matrix Phase 3

Im Gegensatz zur SPB-Matrix, konnten bei der Verwendung der SPBA-Matrix deutlich schlechtere morphologische Ergebnisse erreicht werden. Bezüglich der Morphologien und des Phasenbestandes ähnelten die untersuchten SPBA-Komposite den Kompositen mit PB-Matrix. Die Komposite zeigten eine enge Partikelgrößenverteilung, wobei die Agglomeration durch Umhüllung mit amorphen Phasen zu einem großen Teil unterbunden wurde. Anhand des Rückstreukontrastes ließen sich vier unterschiedliche Phasen erkennen. Neben der CCTO-Phase (Abb. 4.3.4.5 (d)), konnten wie im Fall der PB-Matrix große Ausscheidungen von Blei bzw. Bleiborat identifiziert werden (Abb. 4.3.4.5 (f)). Aufgrund der hohen Ordnungszahl von Blei und der damit verbundenen hohen Ausbeute an Rückstreuelekttronen erscheinen diese Bereiche besonders hell in der REM-Aufnahme. Anders als im Fall der reinen PB-Matrix, waren die einzelnen Bleiboratausscheidungen deutlich größer (bis zu 20  $\mu\text{m}$ ) und beinhalten CCTO-Körner, wie Abb. 4.3.4.5 (c) zeigte. Im Vergleich zur Zweikomponentenmatrix lag die ebenso vorliegende CuO-Phase (Abb. 4.3.4.5 (g)) nicht in Form einer umhüllenden Phase vor, sondern bildete wie Bleiborat Ausscheidungen, welche zwischen 1 und 6  $\mu\text{m}$  groß waren. Positiv im Gegensatz zur Umhüllung mit reiner PB-Matrix, fiel bei der Umhüllung mit SPBA-



Matrix auf, dass die gewünschte Matrixphase homogen über die Probe verteilt visualisiert werden konnte. Dies sprach trotz des Vorliegens von zwei anderen Fremdphasen für eine gute räumliche und elektrische Isolation der einzelnen CCTO-Partikel und spiegelte sich in hohen Widerständen von  $10^{10} \Omega/m$  wider. D. h. trotz der hohen elektrischen Leitfähigkeit der CuO-Fremdphase, konnten gute Widerstandswerte erzielt werden. Dies liegt im inselartigen Auftreten der Fremdphasen und der homogenen Verteilung der Matrixphase begründet. Nichtsdestotrotz sollten die Widerstände mit Eliminierung der erwähnten Nebenphasen weiter gesteigert werden können.

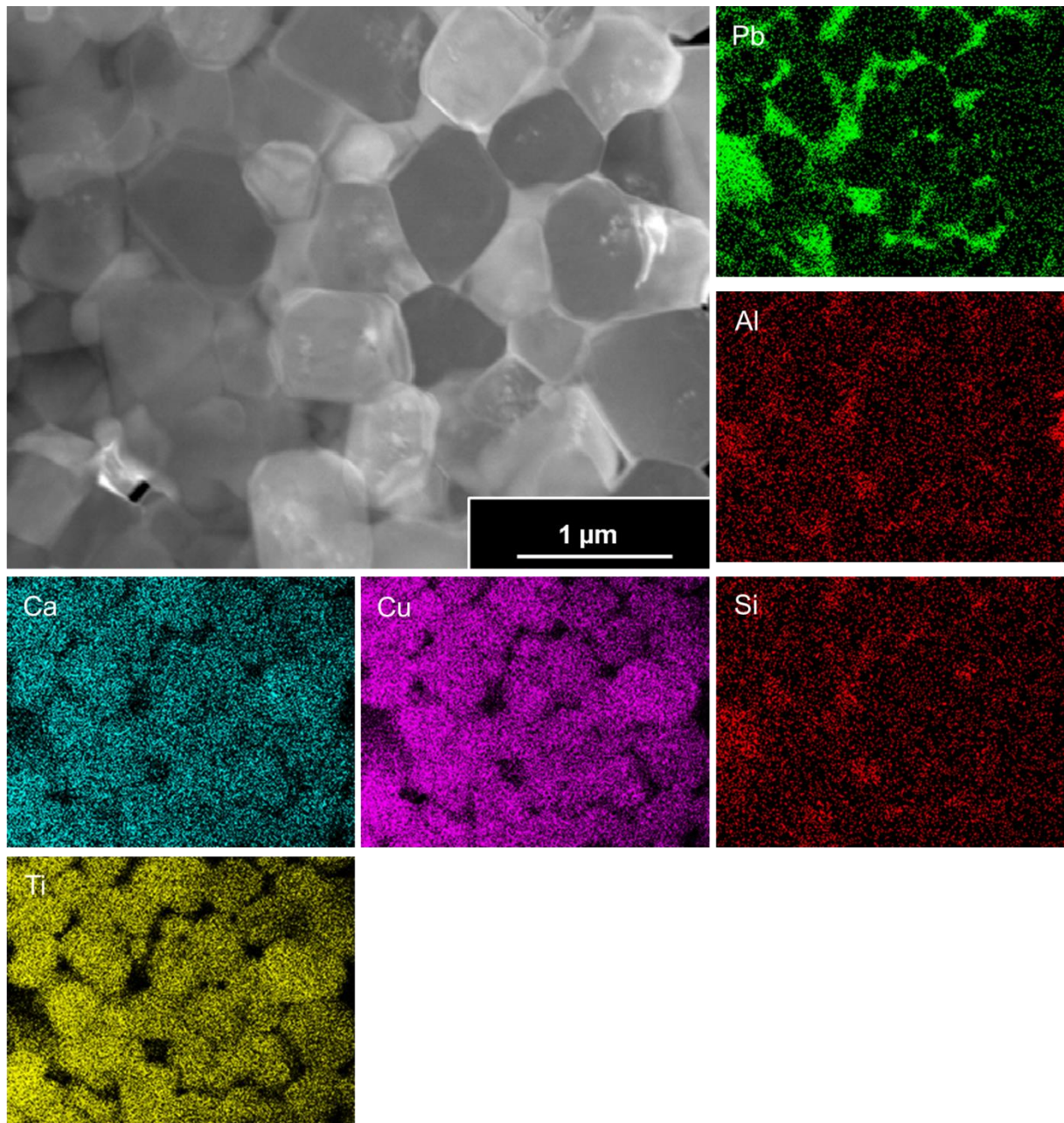


Abb. 4.3.4.6 STEM-Dunkelfeld Aufnahme, CCTO in SPBA-Matrix und entsprechende STEM-EDX Element-Mappings

STEM-Untersuchungen an einer SPBA-Keramik konnten zeigen, dass in ausgewählten Bereichen eine Isolation der CCTO-Partikel durch die SPBA-Matrix gewährleistet werden konnte. Auffällig dabei war die homogene Zusammensetzung des SPBA-Matrixmaterials. Alle Matrixelement-Mappings (Pb, Al, Si) zeigten eine gute Überlappung und keine Zeichen einer eventuellen Entmischung, wie bei der SPB-Matrix gezeigt. Aufgrund guter elektrischer Eigenschaften und konstanter Matrixzusammensetzung zeichnete sich die SPBA-Matrix als geeigneter Kandidat für die weitere Nutzung aus. Durch geeignete Wahl des Temperaturregimes oder der Einwaage der Matrixelemente sollte jedoch in Zukunft das Entstehen von störenden Nebenphasen verhindert werden, um die elektrischen Eigenschaften der SPBA-Keramik weiter zu verbessern und so die Qualität bzw. Effizienz des späteren Bauteils zu steigern.

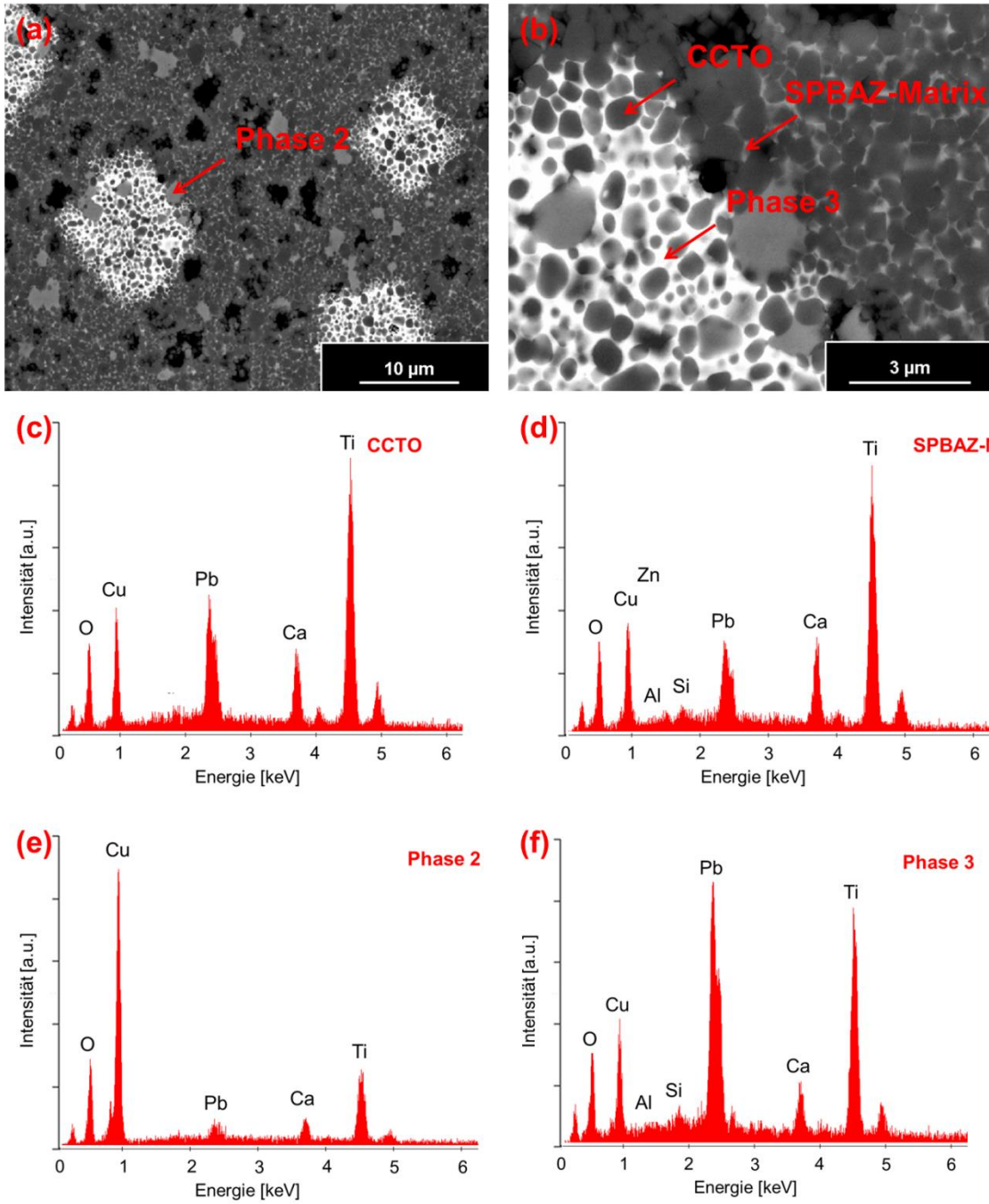


Abb. 4.3.4.7 (a)+(b) BSE-REM Gefügedarstellung, CCTO in SPBAZ-Matrix, 900 °C, (c) REM-EDX Spektrum für CCTO, (d) REM-EDX Spektrum für SPBAZ-Matrix, (e) REM-EDX Spektrum für Matrix Phase 2, (f) REM-EDX Spektrum für Matrix Phase 3



Aus Abbildungen 4.3.4.7 (a) + (b) ging hervor, dass der Phasenbestand der SPBAZ-Keramik sich kaum von der zuvor beschriebenen SPBA-Keramik unterschied. Die Korngrößen der einzelnen phasenreinen CCTO-Kristallite lagen im Bereich um  $0,7\ \mu\text{m}$  und waren homogen über die gesamte Probe verteilt. Die Agglomeration der Körner wurde gut durch die eingesetzte SPBAZ-Matrix (Abb. 4.3.4.7 (d)) unterbunden. Wiederum auffällig waren die zwei Nebenphasen Kupferoxid und Bleiborat, welche in Form von Ausscheidungen vorlagen. Im Vergleich zur SPBA-Matrix erschien der Anteil an Fremdphasen und Elementsegregation jedoch deutlich höher zu sein.

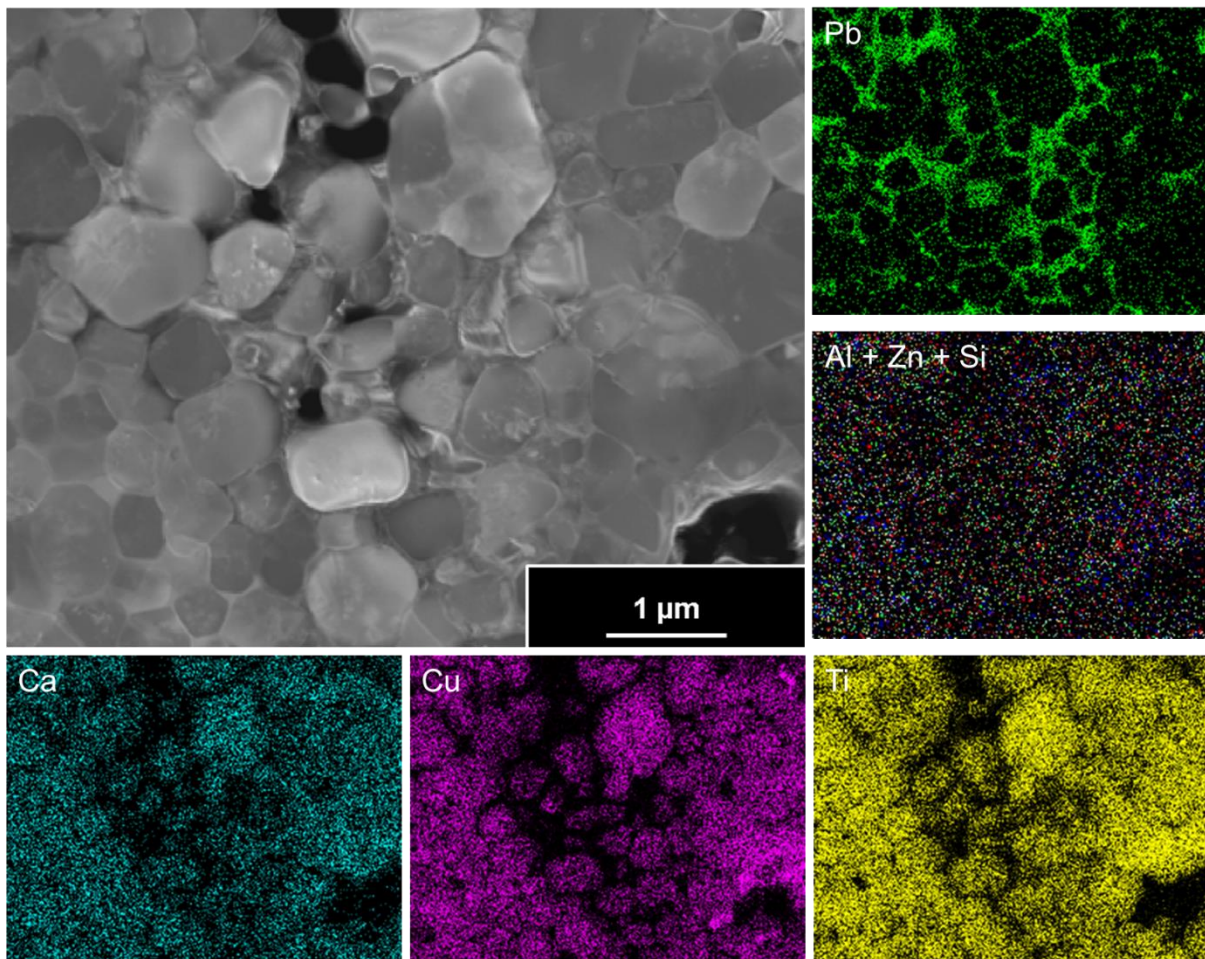


Abb. 4.3.4.8 STEM-Dunkelfeld Aufnahme, CCTO in SPBAZ-Matrix und entsprechende STEM-EDX Element-Mappings

Die nachfolgenden STEM-Analysen konnten diesen Eindruck bestätigen. Zwar zeigten die einzelnen CCTO-Körner nur einen geringen Grad an Agglomeration, allerdings waren Blei bzw. Bleiborat die einzigen homogen verteilten Matrixkomponenten. Alle anderen Matrixelemente außer Blei zeigten eine eher inhomogene Verteilung innerhalb der Matrix. Die Überlagerung der EDX-Mappings der anderen Matrixelemente (Al, Zn, Si) verdeutlichte die Entmischung der einzelnen Elemente. So wurde den einzelnen Elementen jeweils eine Farbe

zugeordnet, Al entspricht dabei rot, Zn wird grün dargestellt und Si blau. Wurden an einem Punkt der EDX-Messung alle drei Elemente detektiert so ergab die Überlagerung der drei Farben einen weißen Punkt. Aus der Überlagerung der Mappings und der geringen Anzahl weißer Messpunkte war zu erkennen, dass keine homogene Verteilung der Matrixelemente vorlag, sondern dass alle drei Elemente nur partiell innerhalb der Matrix zu finden waren. Aufgrund dessen waren die elektrischen Widerstände der PBSZA-Keramiken sehr unterschiedlich und deckten mit  $10^7 - 10^9 \Omega/m$  einen großen Bereich ab.

Zusammengefasst für die CCTO Proben in anorganischer Matrix war zu sagen, dass bis auf wenige Ausnahmen, homogene Korngrößenverteilungen in den einzelnen Proben auftraten, wobei die phasenreinen CCTO-Kristallite stets von einer amorphen Matrix umhüllt waren und so die Agglomeration unterbunden werden konnte.

Größtes Problem der vorgestellten Materialsysteme war die Tendenz zur Bildung von Fremdphasen. Unabhängig von der Anzahl der Matrixkomponenten, kam es mit Ausnahme der SPB-Matrix, stets zur Bildung einer Kupferoxidphase und zur Ausscheidung von Blei bzw. Bleiborat. Besonders die auftretende Kupferoxidphase stellte aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit ein Problem für die Anwendung des Dielektrikums im späteren Kondensator dar. Weiterhin wurden starke Inhomogenitäten in der Matrixzusammensetzung festgestellt. Diese Inhomogenitäten führten zu Unregelmäßigkeiten in den elektrischen Eigenschaften der Matrix, d. h. eine elektrische Isolation der halbleitenden CCTO-Kristallite war nicht vollständig gegeben und führte somit zu erhöhten elektrischen Leitfähigkeiten, was die Anwendung der Keramiken für Kondensatoren unmöglich machte.

Positive Ausnahme war dabei die SPBA-Matrix. Trotz des Ausbildens einer Kupferoxidphase, lagen alle Matrixelemente homogen verteilt vor. Dies spiegelte sich in dem, im Verhältnis zu den anderen Matrices, hohen Widerstand von  $10^{10} \Omega/m$  wider. Somit konnte nachgewiesen werden, dass die SPBA-Matrix als Umhüllungskomponente für CCTO beste Voraussetzungen bildet, ein effizientes Kondensatorsystem aufzubauen.

## **5. Zusammenfassung**

In Zeiten von steigender Nachfrage nach mobiler Unterhaltungselektronik und dem konstanten Ausbau erneuerbarer Energien, stellt die Speicherung von Energie eine große technologische sowie wirtschaftliche Herausforderung dar. Die damit verbundene Wichtigkeit der effektiven Erzeugung elektrischen Stroms aus regenerativen Quellen und deren unsteady Verfügbarkeit, machen die Entwicklung und Stabilisierung des elektrischen Netzes zu einem wesentlichen Schwerpunkt der aktuellen Forschung. Hierbei ergeben sich je nach Anwendungsszenario verschiedene Lösungsmöglichkeiten diese Probleme zu bewältigen.

Eine mögliche Alternative zur Energiespeicherung bilden dabei Kondensatoren mit hohen Energiespeicherdichten. Die Vorteile der Kondensatoren beruhen darauf, dass elektrische Energie nicht auf chemischem, sondern auf physikalischem Weg gespeichert wird. Dies führt zu einer theoretisch unendlichen Anzahl an Lade- bzw. Entladevorgängen, ohne dass merkliche Alterungserscheinungen auftreten.

Zu diesem Zweck wurden neuartige Kondensatoren auf Basis von 0-3 Kompositen entwickelt. Die Dielektrika der entsprechenden Kompositkondensatoren beruhen dabei auf der Einbettung von Nanopartikeln jeweils unterschiedlicher Perowskite ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Ge})\text{O}_3$ ,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) in eine organische oder anorganische Matrix. Ziel war es die positiven Eigenschaften der Perowskite (hohe Permittivität, große Temperaturstabilität) mit denen der Matrix (hohe Durchbruchfeldstärke, geringe elektrische Leitfähigkeit) zu kombinieren.

Größe, Verteilung der Nanopartikel sowie Phasenreinheit der Einzelkomponenten bestimmten weitgehend die elektrischen Eigenschaften und Performance des finalen Kondensators. Aus diesem Grund war die genaue Kenntnis der Mikrostruktur und der Zusammensetzung des Kompositdielektrikums notwendig, um eventuelle Verbesserungen vorzunehmen und elektrische Messwerte richtig einordnen zu können.

Ziel dieser Arbeit war die, zum großen Teil elektronenmikroskopisch durchgeführte, Untersuchung der einzelnen Materialsysteme bezüglich ihrer Mikrostruktur sowie chemischen Zusammensetzung. Hierbei wurden sowohl die Perowskitausgangspulver, die vorgenommenen chemischen Modifizierungen der Ausgangspulver und die Einbettung der Perowskite in die jeweilige Matrix analysiert.

Entsprechend ihrer Zusammensetzung ließen sich die Kompositdielektrika in vier Materialsysteme einteilen. Es wurden BT in organischer Matrix, BT bzw. BTG in anorganischer Matrix, CCTO in organischer Matrix und CCTO in anorganischer Matrix untersucht und auf ihre Eignung als Dielektrikum überprüft.

Die Ausgangspulver für Dielektrika basierend auf BT in organischer Matrix, wurden über die nasschemische Sol-Gel-Methode hergestellt. Es konnten pseudo-kubische, phasenreine BT-Partikel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 70 nm synthetisiert werden. Hierbei zeigten die Sol-Gel Pulver leichte Tendenzen zur Agglomeration, wobei durch Ultraschallbehandlung isolierte Partikel erzeugt werden konnten. Um die Isolation der Titanatkörner in der organischen Matrix weiterhin gewährleisten zu können, wurden die Ausgangspulver mit Phosphonsäuren modifiziert. Zwar konnte eine Ummantelung der BT-Partikel mit Phosphonsäuren eindeutig nachgewiesen werden, allerdings reagierte die Umhüllungskomponente unter Bildung einer Fremdphase mit den BT-Pulvern. Das gebildete Bariumphosphonat kristallisierte in großen Nadeln und verursachte in den späteren Kompositdielektrika schwerwiegende mechanische Defekte. Erschwerend kam hinzu, dass der Einsatz von Surfactants nicht nur nicht zur gewünschten Verbesserung des Agglomerationsverhaltens beitrug, sondern darüber hinaus auch zu reduzierten Permittivitäten. Ähnliches zeichnete sich bei der Nutzung von Dispergieradditiven ab. Weder das eingesetzte BYK-W 9010 noch Natriumdodecylsulfat trugen zur Verbesserung der Schichtqualität bei, da es zu Phasentrennung und Rissbildung kam. Beste Ergebnisse wurden unabhängig vom BT-Füllgrad mit unbehandelten BT-Partikeln in PVDF-Matrix erzielt. Hierbei ergaben sich deckende Filme, welche auf dem verwendeten metallisierten Glassubstrat eine gute Haftung zeigten. Komposite mit Bisphenol-A-Polycarbonat-Matrix konnten aufgrund ihrer mit steigendem Füllgrad anwachsenden Zahl an makroskopischen Defekten nicht überzeugen.

Allgemeines Problem der organischen Komposite war der hohe Agglomerationsgrad der BT-Partikel in der Matrix. Selbst bei äußerst geringen Füllgraden, konnte ein intensives Agglomerieren der Titanatpartikel beobachtet werden. Nichtsdestotrotz zeigten die Komposite mit hohem Füllgrad die höchsten Permittivitäten bei vergleichsweise niedrigen Verlusten. Positiv ist festzuhalten, dass durch die Einbettung von BT-Nanopartikeln in PVDF-Matrix eine deutliche Steigerung der Permittivität im Vergleich zu reinem PVDF zu beobachten war. Des Weiteren vereinfachte sich die Herstellung der Dielektrika aufgrund der entfallenen Modifizierungsschritte erheblich, was den Einsatz der vorgestellten Komposite in großflächigen Anwendungen ermöglicht.

Für Dielektrika basierend auf CCTO und organischer Matrix, wurden die Ausgangspulver über drei nasschemische und die Mischoxid-Methode hergestellt. Alle Pulver wiesen die gewünschte Stöchiometrie jedoch einen hohen Grad an Agglomeration auf. Da die CCTO-Partikel der Lactat- und Citrat-Methode ausschließlich aus weichen Agglomeraten bestanden, wurden diese nach mechanischer Behandlung in die PVDF-Matrix eingebettet. Trotz Mörserns der Pulver und Oberflächenmodifizierung mit PFBPS, wobei es im Gegensatz zu BT, nicht zur

Bildung einer Fremdphase kam, konnte die Agglomeration der CCTO-Kristallite nicht unterbunden werden. Zwar konnte die Permittivität mit Ansteigen des Oxidgehaltes, wie bereits im Fall der BT-Komposite, gesteigert werden, jedoch wurden aufgrund der starken Agglomeration und breiten Partikelgrößenverteilung auch deutliche dielektrische Verluste gemessen. Basierend auf der unregelmäßigen Morphologie und der damit verbundenen niedrigen Durchschlagsfestigkeit der CCTO-Komposite, konnte das volle Potential des Materials nicht ausgeschöpft werden, sodass ohne Optimierung des Materialsystems eine Anwendung als Energiespeicher unmöglich scheint.

Bezüglich der BT(G)-Partikel in anorganischer Matrix zeichneten sich besonders die Pulver der Sol-Gel-Synthese aus. Zwar konnten auch mit Hilfe der Mischoxid-Methode phasenreine Partikel hergestellt werden, aber ausschließlich die Pulver der Sol-Gel-Methode überzeugten durch enge Partikelgrößenverteilung und einen niedrigen Agglomerationsgrad. Um die Durchschlagsfestigkeit des finalen gesinterten Dielektrikums zu erhöhen, wurden drei unterschiedliche Matrices auf ihre Eigenschaften getestet. Hierbei wurden die verwendeten MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und E-Glas Matrices aufgrund ihrer Fremdphasenbildung als ungeeignet betrachtet. Hingegen zeigte die BBS-Glas Matrix ab einem Matrixanteil von 15% zum einen, eine sehr gute Ummantelung der einzelnen Körner und zum anderen konnten uniforme Korngrößen- und homogene Matrixzusammensetzung festgestellt werden. Dabei ist zu erwähnen, dass diese positiven Ergebnisse ausschließlich über das Sprühtrocknungsverfahren erzielt werden konnten, da das Fällungsverfahren zu stark unterschiedlichen Morphologien der BT-Partikel führte. Weiteres positives Merkmal der BBS-Glas Matrix war die geringe Abhängigkeit der Permittivität vom verwendeten Matrixanteil.

Germanium als zusätzliches Sinteradditiv, konnte den Sinterprozess weiter verbessern. So konnten bereits ab vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 925 °C dichte Keramiken erzeugt werden. Des Weiteren blieben die enge Partikelgrößenverteilung und die gute Umhüllung der einzelnen Kristallite bestehen. Bemerkenswert hierbei war, die Phasentrennung zwischen BT und Germanium. Das ursprünglich in den Oxidpartikeln vorliegende Germanium diffundierte dabei vollständig in die umliegende Matrix. Aufgrund der Phasenreinheit, der niedrigen Sintertemperaturen sowie der guten Umhüllung bei enger Korngrößenverteilung stellt das BT(G)/BBS-Glas Materialsystem eine vielversprechende Option für ein geeignetes Dielektrikum im Bereich der Energiespeicherung mittels Kondensatoren dar und sollte weiterverfolgt werden.

Um dies umzusetzen, sollten bei entsprechend gleichbleibendem Materialsystem, d. h. BTG-Partikel in BBS-Glasmatrix, zunächst dünnere Kompositschichten hergestellt werden, da die zuvor fabrizierten, zumeist dicken Tabletten keinem Anwendungsszenario entsprechen. Hierbei sind gängige Beschichtungsverfahren, wie Rakeln oder Schlitzdüsenbeschichtung

denkbar. Vorteil dieser Verfahren ist die Möglichkeit der großflächigen Beschichtung, sowie das genau Einstellen der jeweiligen Schichtdicke der Komposite bei geringem Kostenaufwand. Dabei ist auf die Anpassung der Viskosität der Kompositdispersion und die richtige Parametrisierung des finalen Trocknungs-/Sinterprozess zu achten. Nur bei optimalen Fließeigenschaften, sowie Trocknungsgeschwindigkeiten kann eine rissfreie, homogene und ebene Dielektrikumsschicht erzeugt werden. Bei geeigneter Morphologie und Zusammensetzung, sollten die Komposite anschließend metallisiert werden, um die elektrischen Eigenschaften und final die Energiedichte evaluieren zu können. Ist diese zufriedenstellend kann eine weitere Steigerung der Energiedichte durch das Stapeln einzelner metallisierter Kompositsschichten erzielt werden. Das sog. Stacking verringert dabei die Anzahl kostenintensiver Metallelektroden und macht eine mögliche Anwendung der gestackten Kompositkondensatoren, auf Basis ihrer Langlebigkeit, Sicherheit und geringer Herstellungskosten sehr wahrscheinlich.

Bei der Verarbeitung der CCTO-Partikel in anorganischer Matrix, wurden aufgrund ihrer Phasenreinheit und ihres niedrigen Agglomerationsgrades ausschließlich Pulver der Oxalat-Synthese genutzt. Zur räumlichen und elektrischen Isolation der CCTO-Partikel wurden exemplarisch vier unterschiedliche Matrixsysteme tiefgründig analysiert. Dabei konnten Keramiken mit homogener Korngrößenverteilung und gut umhüllten Kristalliten produziert werden. Gerade in Hinblick auf die elektrische Leitfähigkeit des CCTO, war die Phasenreinheit der umgebenden Matrix von ausschlaggebender Wichtigkeit, um die hohe Durchschlagsfestigkeit des Dielektrikums gewährleisten zu können. Einzig bei der verwendeten SPBA-Matrix konnte eine homogene Verteilung der Matrixelemente in der Matrix festgestellt werden. Gleichzeitig wurden mit CuO und Blei bzw. Bleiborat nichtsdestotrotz Nebenphasen identifiziert, die die Performance des finalen Kondensators stark negativ beeinflussen. Daher ist festzuhalten, dass ohne eine Optimierung des Materialsystems, die Anwendung des CCTO basierten Keramiksystems nicht für eine Anwendung als Energiespeicher zu empfehlen ist.

Allgemein zeigen die BT basierten Systeme bessere Voraussetzungen für die Anwendung in effizienten Energiespeichern. Sowohl BT-Partikel in organischer, als auch in anorganischer Matrix zeigten aufbauend auf ihrer Mikrostruktur und Zusammensetzung, Eigenschaften, die sie zu geeigneten Kandidaten machen. Das hohe Potential der CCTO-Dielektrika konnte aufgrund der jeweilig hohen Agglomeration oder Fremdphasenbildung nicht genutzt werden. Hierbei sollten jedoch die unkomplizierte und günstige Herstellung dieses trotz allem vielversprechenden Materialsystems genug Anreize bieten, die dargestellten Probleme zu lösen und so die Anwendung in Kondensatoren zur Energiespeicherung zu ermöglichen.

Im Zuge etwaiger Optimierungsschritte für ein funktionierendes CCTO-System, sollte die Suche nach einer geeigneten Umhüllungskomponente im Fokus stehen. So stellt die vorgestellte SPBA-Matrix, aufgrund der erzielten hohen Widerstandswerte und konstanten Matrixzusammensetzung zwar eine valide Option dar, sollte aber in Hinblick auf die auftretende Fremdphasenbildung optimiert werden. Um ein besseres Ergebnis in Hinblick auf die vorhandenen Fremdphasenausscheidungen zu erreichen, sollte das Temperaturregime angepasst werden. Zusätzlich kann eine Reaktion von CCTO-Partikeln mit der eingesetzten Matrix und der damit verbundenen Bildung einer CuO-Phase durch das vorangestellte Umhüllen der Perowskitpartikel mit einer entsprechenden Schutzschicht unterbunden werden. Hierfür eignen sich Methoden wie Tauchbeschichtung, sowie geeignete Plasma- oder PVD-Verfahren, um möglichst homogene, dünne Beschichtungen auf die CCTO-Partikel aufzubringen. Die agglomeratfreie Umhüllung der halbleitenden Perovskiteilchen kann demzufolge Leckströme minimieren und gleichzeitig Fremdphasenbildung vermeiden. Nur unter diesen Bedingungen kann ein leistungsfähiges CCTO-basiertes Kompositsystem aufgebaut werden, welches anwendungsorientierte Performance zeigt.

## Literatur

- [1] Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE: Freiburg – Stromreport (2017).
- [2] Erneuerbare-Energien-Gesetz vom 21. Juli 2014, das zuletzt durch Artikel 1 des Gesetzes vom 21. Juni 2018 (BGBl. I S. 862) geändert worden ist, BGBl. I S. 1066. [https://www.gesetze-im-internet.de/eeg\\_2014/EEG\\_2017.pdf](https://www.gesetze-im-internet.de/eeg_2014/EEG_2017.pdf) (abgerufen am: 12.08.2018).
- [3] S. Chu, Y. Cui, N. Liu, Nat. Mater.16 (2017), 16.
- [4] M. Z. Jacobson, M. A. Delucchi, Energy Policy 39 (2011) 1154.
- [5] Übereinkommen von Paris, 12.12.2015  
[https://www.bmu.de/fileadmin/Daten\\_BMU/Download\\_PDF/Klimaschutz/paris\\_abkommen\\_bf.pdf](https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Klimaschutz/paris_abkommen_bf.pdf) (abgerufen am: 12.08.2018).
- [6] Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung DIW: Klimawandel kostet die deutsche Volkswirtschaft Milliarden. DIW Wochenbericht Nr. 11/2007, 74. Jahrgang / 14. März 2007.
- [7] 13. Gesetz zur Änderung des Atomgesetzes vom 31.Juli 2011, BGBl. I S. 1704. [https://www.bgbl.de/xaver/bgbl/start.xav?startbk=Bundesanzeiger\\_BGBl&bk=Bundesanzeiger\\_BGBl&start=//%255B@attr\\_id=%2527bgbl111s1704.pdf%2527%255D#\\_\\_bgbl\\_%2F%2F%25B%40attr\\_id%3D%27bgbl111s1704.pdf%27%5D\\_\\_1534067646962](https://www.bgbl.de/xaver/bgbl/start.xav?startbk=Bundesanzeiger_BGBl&bk=Bundesanzeiger_BGBl&start=//%255B@attr_id=%2527bgbl111s1704.pdf%2527%255D#__bgbl_%2F%2F%25B%40attr_id%3D%27bgbl111s1704.pdf%27%5D__1534067646962) (abgerufen am: 12.08.2018).
- [8] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (Hrsg.), Erneuerbare Energien in Zahlen 2016.
- [9] Umweltbundesamt, Nationale Treibhausgas-Inventare 1990 bis 2016 (Stand 01/2018) und Zeitnahschätzung für 2017 aus UBA Presse-Information. 08/2018 [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/2\\_abb\\_thg-emissionen\\_2018.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/2_abb_thg-emissionen_2018.pdf) (abgerufen am: 08.08.2018).
- [10] Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle, [https://www.bafa.de/SharedDocs/Downloads/DE/Energie/emob\\_bafa\\_flyer.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=4](https://www.bafa.de/SharedDocs/Downloads/DE/Energie/emob_bafa_flyer.pdf?__blob=publicationFile&v=4) (abgerufen am: 08.08.2018).
- [11] Umweltbundesamt, Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990, Emissionsentwicklung 1990 bis 2016. [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/8\\_tab\\_thg-emi-kat\\_2018.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/8_tab_thg-emi-kat_2018.pdf) (abgerufen am: 08.08.2018).



- [12] Agora Energiewende, [https://www.agora-energiewende.de/service/aktuelle-stromdatenagorameter/chart/power\\_generation/03.08.2018/06.08.2018/](https://www.agora-energiewende.de/service/aktuelle-stromdatenagorameter/chart/power_generation/03.08.2018/06.08.2018/), (abgerufen am: 08.08.2018).
- [13] Wirth, H. Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland. Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE: Freiburg 2013.
- [14] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, Chem. Rev. 111 (2011) 3577.
- [15] V. S. Arunachalam, E. L. Fleischer, MRS Bull. 33 (2011) 264.
- [16] D. Ginley, M. Green, R. Collins, MRS Bull. 33 (2008) 355.
- [17] R. Hollinger, B. Wille-Hausmann, T. Erge, J. Sönnichsen, T. Stillahn, N. Kreifels, C. Wittwer. Speicherstudie 2013 - Kurzgutachten zur Abschätzung und Einordnung energiewirtschaftlicher, ökonomischer und anderer Effekte bei Förderung von objektgebunden elektrochemischen Speichern. Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE im Auftrag des Bundesverbandes Solarwirtschaft (BSV Solar): Freiburg (2013).
- [18] X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, I. Vankelecom, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 1147.
- [19] C. P. Grey, J. M. Tarascon, Nat. Mater. 16 (2016) 45.
- [20] Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V., Definition des Begriffes „Energiespeicher“, [https://www.bdew.de/media/documents/Stn\\_20140606\\_Definition-Energiespeicher.pdf](https://www.bdew.de/media/documents/Stn_20140606_Definition-Energiespeicher.pdf), (abgerufen am 01.08.2018).
- [21] F.R. McLarnon, E.J. Cairns, Ann Rev Energy 14 (1989) 241-271.
- [22] J.N. Baker, A. Collinson, Power Eng J 6 (1999) 107-112.
- [23] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, Progress in Nature Science 19 (2009) 291-312.
- [24] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, J. Clarke, Applied Energy 137 (2015) 511-536.
- [25] M. S. Guney, Y. Tepe, Renew. Sust. Energy Rev. 75 (2017) 1187-1197.
- [26] H. Ibrahim, A. Illinca, J. Perron, Renew Sust Energy Rev 12 (2008) 1221-1250.
- [27] H. Lopes Ferreira, R. Garde, G. Fulli, W. Kling, J. Pecas Lopes, Energy 53 (2013) 288-298.
- [28] W. Heenings, J. Linssen, P. Markewitz, S. Voegelé, Institut für Energie- und Klimaforschung Systemforschung und Technologische Entwicklung (IEK-STE), Energiespeicher (2011).

- [29] M. Wietschel, M. Arens, C. Dötsch, S. Herkel, W. Krewitt, P. Markewitz, D. Möst, M. Scheufen, *Energietechnologien 2050 - Schwerpunkte für Forschung und Entwicklung*, Fraunhofer Verlag, Karlsruhe (2010).
- [30] D. Oertel, *Energiespeicher - Stand und Perspektiven*. Berlin (2008).
- [31] A. Hauer, *Energiespeicher - Steigerung der Energieeffizienz und Integration Erneuerbarer Energien*. Report Themen 2010 - Forschung für das Zeitalter der erneuerbaren Energien (Hrsg. Forschungsverbund Erneuerbare Energien, FVEE) (2010) 110 - 114.
- [32] M. Sterner, I. Stadler. *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. 1. Auflage. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg (2014).
- [33] B. Zalba, J. M. Marin, L. F. Cabeza, H. Mehling, *Applied Thermal Engineering* 23 (2003) 251-283.
- [34] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, D. Buddhi, *Renew Sust Energy Rev* 13 (2009) 318-345.
- [35] E. Oro, A. de Garcia, A. Castell, M. M. Farid, L. F. Cabeza, *Applied Energy* 99 (2012) 513-533.
- [36] J. Pereira da Cunha, P. Eames, *Applied Energy* 177 (2016) 227-238.
- [37] F. Agyenim, N. Hewitt, P. Eames, M. Smyth, *Renew Sustain Energy Rev* 14 (2010) 615-628.
- [38] Vortrag: A. Hauer, Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. [https://www.wuerzburg.ihk.de/fileadmin/user\\_upload/pdf/Innovation\\_Umwelt/Vortrag\\_e/Dr.\\_Hauer-Thermische\\_Energiespeicher.pdf](https://www.wuerzburg.ihk.de/fileadmin/user_upload/pdf/Innovation_Umwelt/Vortrag_e/Dr._Hauer-Thermische_Energiespeicher.pdf) (abgerufen 08.08.2018).
- [39] A. Abhat, *Solar Energy* 30 (1983) 313-332.
- [40] G. Li, *Renew Sustain Energy Rev* 53 (2016) 897-923.
- [41] S.Khare, M. Dell'Amico, C. Knight, S. McGarry, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 115 (2013) 114-122.
- [42] N. Pflieger, T. Bauer, C. Martin, M. Eck, A. Wörner, *Beilstein J Nanotechnol.* 6 (2015) 1487-1497.
- [43] B. D'Aquanno, M. Karthik, A. N. Grace, A. Floris, *SciRep* 8 (2018) 10485.
- [44] P. Andreu-Cabedo, R. Mondragon, L. Hernandez, R. Martinez-Cuenca, L. Cabedo, J. E. Julia, *Nanoscale Res Lett.* 9 (2014) 582.

- [45] C. Prieto, P. Cooper, A. I. Fernandez, L. F. Cabeza, *Renew Sustain Energy Rev* 60 (2016) 909-929.
- [46] P. Pardo, A. Deydier, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rougé, M. Cabassud, P. Cognet, *Renew Sustain Energy Rev* 32 (2014) 591-610.
- [47] Y. A. Criado, M. Alonso, J. C. Abanades, *Solar Energy* 135 (2016) 800-809.
- [48] Y. I. Aristov, L. L. Vasiliev, *J Eng Phys Thermophys* 79 (2006) 1214.
- [49] M. E. Amiryar, K. R. Pullen, *Appl. Sci.* 7 (2017) 286.
- [50] Y. A. Gogus, *Energy Storage Systems* (2009).
- [51] E. Mahnke, J. Mühlhoff, *Renews Spez.* (2012) 57.
- [52] P. Denholm, E. Ela, B. Kirby, M. Milligan. The role of energy storage with renewable electricity generation. Technical Report - National Renewable Energy Laboratory NREL/TP-6A2-47187. Colorado (2010).
- [53] Deutsche Energie-Agentur, Analyse der Notwendigkeit des Ausbaus von Pumpspeicherwerken und anderen Stromspeichern zur Integration der erneuerbaren Energien. Abschlussbericht PSW - Integration EE (2010).
- [54] Energy Storage Association (ESA), *Storage Technologies - Past and Present Use* (2011).
- [55] J. S. Anagnostopoulos, D. E. Papantonis, *Renew Energy* 33 (2008) 1685-1694.
- [56] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245-4270.
- [57] S. Müller, F. Holzer, O. Haas, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 895-898.
- [58] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 414 (2001) 359–367.
- [59] M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries*, Springer-Verlag New York (2009).
- [60] Z. Li, J. Huang, B. Y. Liaw, V. Metzler, J. Zhang, *J. Power Source* (2014) 168-182.
- [61] A. Yoshino, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 5798-5800.
- [62] V. Mehta, J. Smith Cooper, *J. Power Source* 114 (2003) 32-53.
- [63] O. Z. Sharaf, M. F. Orhan, *Renew Sustain Energy Rev* 32 (2014) 810-853.
- [64] U. Lucia, *Renew Sustain Energy Rev* 30 (2014) 164-169.
- [65] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, *Int. J. Hydrog. Energy* 35 (2010) 9349-9384.

- [66] H. L. Laquer, F. L. Ribe, D. M. Weldon, Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Boston, Mass. 3.-5. 08. 1971.
- [67] R. W. Boom, H. A. Peterson, IEEE Transaction on Magnetics 8 (1972) 701-703.
- [68] J. D. Rogers, R. I. Schermer, B. L. Miller, J. F. Hauer, Proceedings of IEEE 71 (1983) 1099-1107.
- [69] I. D. Hassan, R. M. Bucci, K. T. Swe, IEEE Transactions on Power Electronics 8 (1993) 237-249.
- [70] S. Hunklinger: Festkörperphysik. 5., akt. Aufl. De Gruyter Oldenbourg, Berlin / Boston (2017).
- [71] W. K. Chee, H. N. Lim, Z. Zainal, N. M. Huang, I. Harrison, Y. Andou, J. Phys. Chem. C 120 (2016) 4153-4172.
- [72] M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang, J. Energ. Eng. 139 (2013) 13-27.
- [73] A. Gonzalez, E. Goikolea, J. A. Barrena, R. Mysyk, Renew Sustain Energy Rev 58 (2016) 1189-1206.
- [74] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 7484-7539.
- [75] V. V. N. Obreja, Physica E 40 (2008) 2596-2605.
- [76] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 797-828.
- [77] P. Ball, MRS Bull. 37 (2012) 802-803.
- [78] E. Philippow, Nichtlineare Elektrotechnik, Akademische Verlagsges. Geest u. Portig, Leipzig (1971).
- [79] S. Paul, R. Paul, Grundlagen der Elektrotechnik und Elektronik 2, Springer-Verlag, Berlin (2012).
- [80] C. Pithan, D. Hennings, R. Waser, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 1 (2005) one.
- [81] A. J. Moulson, J. M. Herbert, Electroceramics: Materials, properties, applications, ed. A. J. Moulson and J. M. Herbert, John Wiley & Sons Ltd., West Susse, 2nd edn., (2003) 159-172.
- [82] P. P. Phule, S. H. Risbud, J. Mater. Sci. 25 (1990) 1169.
- [83] L. Gmelin, R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch, E. Fluck, Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry = Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Hauptband Titan. 8th Auflage. Verl. Chemie: Berlin [u.a.] Vol. 41 (1951).

- [84] Dissertation: Gablenz, S. Sprühtrocknung und Sprühhydrolyse - neue Methoden zur Herstellung von Metalloxiden und zur Modifizierung von BaTiO<sub>3</sub>. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2001).
- [85] H. T. Evans, R. D. Burbank, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 634.
- [86] R. D. Burbank, H. T. Evans, *Acta Cryst.* 1 (1948) 330.
- [87] R. Alsasser, C Janiak, T. M. Klapötke H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, E. Riedel (Hrsg.), Walter de Gruyter, Berlin, New York (2007) 308.
- [88] R. M. Glaister, H. F. Kay, *Proc. Phys. Soc.* 76 (1960) 763.
- [89] K. Kinoshita, A. Yamaji, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 371.
- [90] A. F. Devonshire, *Adv. Phys.* 3 (1954) 85-130.
- [91] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M. T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 024107.
- [92] M. H. Frey, Z. Xu, P. Han, D. A. Payne, *Ferroelectrics* 206 (1998) 337.
- [93] T. M. Shaw, S. Trolier-McKinstry, d P. C. McIntyre, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 263.
- [94] V. Buscaglia, M. T. Buscaglia, M. viviani, L. Mitoseriu, P. Nanni, V. Trefiletti, P. Piaggio, I. Gregora, T. Ostapchuk, J. Pokorny, J. Petzelt, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 2889.
- [95] G. Arlt, D. Hennings, G. de With, *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 1619.
- [96] S. Wada, T. Hoshina, H. Yasuno, S. M. Nam, H. Kakemoto, T. Tsurumi, M. Yashima, *J. Korean Phys. Soc.* 46 (2005) 303-307.
- [97] S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, H. Kawaji, T. Atake, *J. Therm. Anal. Calorim.* 81 (2005) 627–630.
- [98] S. Wada, T. Hoshina, H. Yasuno, M. Ohishi, H. Kakemoto, T. Tsurumi, M. Yashima, *Eng. Mater.* 301 (2006) 27-30.
- [99] T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, S. Wada, M. Yashima, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 054311.
- [100] B. D. Begg, E. R. Vance, J. Nowotny, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 3186–3192.
- [101] T. Hoshina, S. Wada, Y. Kuroiwa, T. Tsurumi, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 192914.
- [102] J. P. Guha, D. Kolar, *J. Mater. Sci.* 7 (1972) 1192.
- [103] K. W. Plessner, R. West, *Proc. Phys. Soc. B* 68 (1955) 1150.

- [104] Dissertation: M. Zenkner Synthese und Charakterisierung polykristalliner und keramischer Proben von BaTiO<sub>3</sub>-BaSnO<sub>3</sub>-BaGeO<sub>3</sub>. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2011).
- [105] R. Köferstein, L. Jäger, M. Zenkner, S. G. Ebbinghaus, Mater. Chem. Phys. 119 (2010) 118.
- [106] P. Baxter, N. J. Hellicar, B. Lewis, J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959) 465.
- [107] S. G. Ebbinghaus, B. Renner, A Weidenkaff, Z. Für Anorg. Allg.Chem. 628 (2002) 2142-2142.
- [108] C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, A. P. Ramirez, Science 293 (2001) 673-676.
- [109] A. A. Levchenko, L. Marchin, Y. Moriya, S. Guillemet-Fritsch, B. Durand, A. Navrotsky, J. Mater. Res. 23 (2008) 1522-1531.
- [110] S. Kawrani, M. Boulos, D. Cornu, M. Bechelany, ChemistryOpen 8 (2019) 922-950.
- [111] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, A. W. Sleight, J. Solid State Chem. 151 (2000) 323-325.
- [112] L. He, J. B. Neaton, M. H. Cohen, D. Vanderbilt, C. C. Homes, Phys. Rev. B 65 (2002) 214112.
- [113] A. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S. Shapiro, State Commun. 115 (2000) 217–220.
- [114] P. Barber, S. Balasubramanian, Y. Anguchamy, S. Gong, A. Wibowo, H. Gao, H. J. Ploehn, H.-C. zur Loye, Materials 2 (2009) 1697–1733.
- [115] L. Ni, X. M. Chen, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 122905.
- [116] P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus, A. Loidl, Phys. Rev. B 70 (2004) 172102.
- [117] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, A. R. West, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 2153-2155.
- [118] P. Lunkenheimer, S. Krohns, S. Riegg, S. G. Ebbinghaus, A. Reller, A. Loidl, Eur. Phys. J. Spec. Top. 180 (2009) 61–89.
- [119] M. Wegener, W. Kunstler, K. Richter, J. Appl. Phys. 92 (2002) 7442-7447.
- [120] B. Wang, W. Huang, L. Chi, M. Al-Hashimi, T. J. Marks, A. Facchetti, Chem. Rev. 118 (2018) 5690-5754.

- [121] H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. 5. Auflage. Springer: Berlin [u.a.] (1998).
- [122] F. Guan, J. Pan, J. Wang, Q. Wang, L. Zhu, *Macromolecules* 43 (2010) 384–392.
- [123] G. G. Raju, *Dielectrics in Electric Fields*. Marcel Dekker Inc.: New York Basel (2003).
- [124] Dissertation: Claudia Ehrhardt *Kompositdielektrika als Energiespeicher*. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2016).
- [125] R. E. Newnham, D. P. Skinner, L. E. Cross, *Mater. Res. Bull.* 13 (1978) 525–536.
- [126] T. Hauke, H. Beige, *Verbundwerkstoffe für Ultraschallwandler*. scientia halensis (1998).
- [127] E. Tuncer, B. Nettelblad, S. M. Gubański, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 4612-4624.
- [128] Dissertation: Pientschke, C. *Numerische Untersuchungen zur Verteilung von Feldgrößen in piezoelektrischen Fasern und inhomogenen Dielektrika*. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2012).
- [129] K. R. Chowdary, E. C. Subbarao, *Ferroelectrics*, 37 (1981) 689.
- [130] I. Burn, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 1398.
- [131] J. M. Haussonne, G. Desgardin, P. H. Bajolet, B. Raveau, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 801.
- [132] G. Desgardin, I. Mey, B. Raveau, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64 (1985) 563.
- [133] A. N. Virkar, S. K. Sundaram, *Trans. Indian Ceram. Soc.* 44 (1985) 71.
- [134] S. K. Sarkar, M. L. Sharma, *Mater. Res. Bull.* 24 (1989) 773.
- [135] S. F. Wang, T. C. K. Yang, W. Huebner, J. P. Chu, *J. Mater. Res.* 15 (2000) 407.
- [136] C. F. Yang, L. Wu, T. S. Wu, *J. Mater. Sci. Lett.* 11 (1992) 1246.
- [137] J. Glenneberg, M. Zenkner, G. Wagner, S. Lemm, C. Ehrhardt, W. Münchgesang, A. Buchsteiner, M. Diestelhorst, H. Beige, S. G. Ebbinghaus, H. S. Leipner, *RSC Adv.* 4 (2014) 61268.
- [138] X. Wang, B. I. Lee, M. Z. Hu, E. A. Payzant, D. A. Blom, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 14 (2003) 495.
- [139] M. Stockenhuber, H. Mayer, J. A. Lercher, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1185-1190.
- [140] Z. Z. Lazarevi, M. Vijatovi, Z. Dohcevi-Mitrović, N. Z. Romcevi, M. J. Romcevi, N. Paunovi, B. D. Stojanovi, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 623–628.



- [141] B. Zhu, Z. Wang, Y. Zhang, Z. Yu, J. Shi, R. Xiong, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 746-748.
- [142] C. Ehrhardt, C. Fettkenhauer, J. Glenneberg, W. Münchgesang, H. S. Leipner, M. Diestelhorst, S. Lemm, H. Beige, S. G. Ebbinghaus, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 2266.
- [143] J. Liu, R. W. Smith, W.-N. Mei, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6020-6024.
- [144] C. Puchmark, G. Rujijanagul, *Ferroelectrics* 415 (2011) 107-112.
- [145] J. T. Bendler, D. A. Boyles, C. A. Edmondson, T. Filipova, J. J. Fontanella, M. A. Westgate, M. C. Wintersgill, *Macromolecules* 46 (2013) 4024-4033.
- [146] W. Li, R. W. Schwartz, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 242906.
- [147] C. Ehrhardt, C. Fettkenhauer, J. Glenneberg, W. Münchgesang, C. Pientschke, T. Großmann, M. Zenkner, G. Wagner, H. S. Leipner, A. Buchsteiner, M. Diestelhorst, S. Lemm, H. Beige, S. G. Ebbinghaus, *Mater. Sci. Eng. B* 178 (2013) 881-888.
- [148] C. Ehrhardt, C. Fettkenhauer, J. Glenneberg, W. Münchgesang, H. S. Leipner, G. Wagner, M. Diestelhorst, C. Pientschke, H. Beige, S. G. Ebbinghaus, *RSC Adv.* 4 (2014) 40321.

# **Abbildungsverzeichnis**

Abb 1.1 Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien und deren Anteil im Strommix (nach [8]).....	- 2 -
Abb. 1.2 Tageszeitabhängige Stromerzeugung und-Verbrauch (dargestellt nach Daten von [12]) ...	- 3 -
Abb. 2.1.1 Einteilung von Energiespeichern nach ihrem physikalischen Speicherprinzip (nach [28])	- 6 -
Abb. 2.1.2 Speicherdauer und –kapazität verschiedener Speichertechnologien (nach [32]) .....	- 8 -
Abb. 2.2.1 Darstellung der Ladungskennlinie (rot) sowie der gespeicherten (blau) und Ko-Energie (grün) im linearen Kondensator.....	- 16 -
Abb. 2.3.1 Darstellung der Ladungskennlinie (rot) sowie der gespeicherten (blau) und Ko-Energie (grün) im nichtlinearen Kondensator .....	- 17 -
Abb. 2.4.1.1 Raumgruppen, Umwandlungstemperaturen und Strukturparameter der einzelnen BT-Modifikationen.....	- 18 -
Abb. 2.4.1.2 BT-Struktur in kubischer Modifikation .....	- 19 -
Abb. 2.4.2.1 kubische CCTO-Struktur.....	- 20 -
Abb. 2.4.2.2 dielektrisches Verhalten eines CCTO-Einkristalls in Abhängigkeit der Frequenz und Temperatur (nach [114]).....	- 21 -
Abb. 2.5.1 exemplarischer, prinzipieller Aufbau eines 0-3 Kompositdielektrikums aus BT-Partikeln in einer Polymermatrix.....	- 23 -
Abb. 3.1.4.1.1 chemische Struktur von n-Octylphosphonsäure (links), 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylphosphonsäure (rechts).....	- 31 -
Abb. 3.1.5.1 Schichtreihenfolge bei der Fertigung von Kondensatoren mit organischer Matrix .....	- 34 -
Abb. 4.1.1.1 Röntgenpulverdiffraktogramm eines Sol-Gel BT Pulvers .....	- 41 -
Abb. 4.1.1.2 TEM-Feinbereichsbeugungsabbildung eines BT-Partikels mit entsprechenden Beugungsreflexen und Zuordnung zu jeweiligen Netzebenen.....	- 42 -
Abb. 4.1.1.3 Korngrößenverteilung der Sol-Gel Nanopartikel, Inset zeigt exemplarische TEM-Aufnahme .....	- 43 -
Abb. 4.1.2.1 SE-REM Aufnahmen der jeweiligen CCTO-Ausgangspulver, (a) Citrat-Methode, (b) Lactat-Methode, (c) Oxalat-Methode, (d) Mischoxid-Methode .....	- 44 -
Abb. 4.1.2.2 STEM Dunkelfeld-Abbildung eines exemplarischen CCTO-Pulvers hergestellt mittels Oxalat-Methode und elementspezifische EDX-Mappings .....	- 45 -
Abb. 4.1.2.3 STEM Hellfeld-Abbildung der gemörserten CCTO-Ausgangspulver (a) Mischoxid-Methode, (b) Citrat-Methode, (c) Oxalat-Methode (rote Kreise markieren beispielhafte EDX-Messpunkte) (d) exemplarisches TEM-EDX Spektrum eines CCTO Pulvers .....	- 46 -

Abb. 4.1.3.1 SE-REM Aufnahmen der jeweiligen BT(G)-Ausgangspulver, (a) Oxalat-Methode, (b) Pechini-Methode, (c) Sol-Gel-Methode, (d) Mischoxid-Methode .....	49 -
Abb. 4.1.3.2 Röntgenpulverdiffraktogramm eines Sol-Gel BT Pulvers (schwarze Punkte markieren BaCO <sub>3</sub> -Verunreinigung) und eines Mischoxid-Pulvers.....	51 -
Abb. 4.1.3.3 Analyse der Germanium-substituierten BaTiO <sub>3</sub> -Pulver, (a) exemplarisches TEM-EDX Spektrum, (b) TEM-Feinbereichsbeugungsabbildung eines BTG-Partikels mit entsprechenden Beugungsreflexen und Zuordnung zu jeweiligen Netzebenen.....	52 -
Abb. 4.1.4.1 Analyse der Lactat-CCTO-Nanopartikel für die Verwendung in anorganischer Matrix (a) SE-REM Aufnahme, (b) STEM-Hellfeld Abbildung, (c) STEM-EDX-Mapping für Kalzium, (d) STEM-EDX-Mapping für Kupfer, (e) STEM-EDX-Mapping für Titan, (f) exemplarisches STEM-EDX-Spektrum .....	53 -
Abb. 4.1.4.2 (a) + (b) SE-REM Aufnahmen der CCTO-Pulver, welche mittels Oxalat-Methode synthetisiert wurden, (c) Röntgenpulverdiffraktogramm eines Oxalat-CCTO-Pulvers.....	54 -
Abb. 4.2.1.1 Oberflächenmodifizierung von BT-Nanopartikeln mit Phosphonsäuren (a) Bindung der Phosphonsäure an Oberflächen-Hydroxylgruppen, (b) unterschiedliches Dispergierverhalten von unbehandeltem BT (links) und oberflächenmodifiziertem BT (rechts) .....	55 -
Abb. 4.2.1.2 IR-Spektrum des reinen BT, des ummantelten BT und der reinen Phosphonsäure .....	56 -
Abb. 4.2.1.3 (a) mögliche Bindungsmodi für die Bindung von PFBPS an BT, (b) SE-REM Aufnahme der Bariumphosphonat Verunreinigung .....	57 -
Abb. 4.2.1.4 Untersuchung der IBPS-Umhüllung an BT, (a)+(b) digital aufgenommene TEM-Hellfeld Aufnahme, (c) STEM-Hellfeld Aufnahme mit Messartefakt im roten Bereich .....	58 -
Abb. 4.2.1.5 EDX-Untersuchung zur Umhüllungskomponente, (a) STEM-Hellfeld Aufnahme mit überlagertem EDX-Mapping für Iod, (b) EDX-Linescan für Iod, (c) Auftragung der Anregungsenergie gegen die Bremsstrahlungsintensität.....	59 -
Abb. 4.2.2.1 Analyse der beschichteten Sol-Gel Pulver, Beschichtung mit (a) E-Glas, (b) BBS-Glas, (c) EDX-basierte Elementzusammensetzung des E-Glases.....	61 -
Abb. 4.2.2.2 Analyse der beschichteten Mischoxid Pulver, Beschichtung mit (a) E-Glas und entsprechenden EDX-Element Mappings der E-Glas Matrix (Ca, Si, Al), (b) BBS-Glas und jeweilige EDX-Element Mappings der BT-Partikel (Ba, Ti) und der BBS-Matrix (Si) .....	63 -
Abb. 4.2.2.3 massenprozentabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme von modifiziertem BT-Pulver, (a) mit E-Glas, (b) mit BBS-Glas.....	64 -
Abb. 4.2.3.1 STEM-Dunkelfeld Aufnahme eines CCTO-Pulvers hergestellt mittels Lactat-Methode mit entsprechenden STEM-EDX Element-Mappings .....	65 -
Abb. 4.2.3.2 (a) SE-REM Aufnahme eines CCTO-Pulvers hergestellt über Oxalat-Methode, (b) STEM-Hellfeld Abbildung eines CCTO-Pulvers hergestellt über Oxalat-Methode mit entsprechenden STEM-EDX Element-Mappings .....	66 -

- Abb. 4.3.1.1 BSE-REM Querschnittabbildung von (a) BT in PVDF, Füllgrad 30%, ohne surfactant, ohne Dispergieradditiv, (b) BT in PVDF, Füllgrad 30%, ohne surfactant, mit SDS, (c) BT in PVDF, Füllgrad 30%, ohne surfactant, mit BYK (rote Pfeile markieren Polymerauscheidungen)..... - 68 -
- Abb. 4.3.1.2 Einfluss der Oberflächenmodifikation auf das Agglomerationsverhalten, (a) BSE-REM Querschnittabbildung BT in PVDF, Füllgrad 30%, ohne surfactant, ohne Dispergieradditiv, (b) BSE-REM Querschnittabbildung BT in PVDF, Füllgrad 30%, mit PFBPS, ohne Dispergieradditiv, (c) BSE-REM Querschnittabbildung BT in PVDF, Füllgrad 30%, mit OPS, ohne Dispergieradditiv  
..... - 70 -
- Abb. 4.3.1.3 (a) BSE-REM Querschnittabbildung BT in PVDF, Füllgrad 30%, mit PFBPS, ohne Dispergieradditiv, (b) BSE-REM Querschnittabbildung BT in PVDF, Füllgrad 50%, ohne surfactant, ohne Dispergieradditiv, (c) BSE-REM Querschnittabbildung BT in PVDF, Füllgrad 10%, ohne surfactant, ohne Dispergieradditiv, (d) TEM-Hellfeld Abbildung BT in PVDF, Füllgrad 10%, mit PFBPS, ohne Dispergieradditiv, (e) TEM-Hellfeld Abbildung BT in PVDF, Füllgrad 0,5%, ohne surfactant, ohne Dispergieradditiv, (f) BSE-REM Querschnittabbildung BT in PVDF, Füllgrad 40%, ohne surfactant, ohne Dispergieradditiv ..... - 71 -
- Abb. 4.3.1.4 Füllgradabhängige Permittivität von BT-Kompositdielektrika ..... - 73 -
- Abb. 4.3.2.1 (a) BSE-REM Querschnittabbildung CCTO hergestellt über Mischoxid-Methode in PVDF, Füllgrad 50%, ohne surfactant, ohne Dispergieradditiv, (b) BSE-REM Querschnittabbildung CCTO hergestellt über Citrat-Methode in PVDF, Füllgrad 10%, mit PFBPS, ohne Dispergieradditiv, (c) BSE-REM Querschnittabbildung CCTO hergestellt über Citrat-Methode in PVDF, Füllgrad 30%, mit PFBPS, ohne Dispergieradditiv, (d) BSE-REM Querschnittabbildung CCTO hergestellt über Citrat-Methode in PVDF, Füllgrad 50%, mit PFBPS, ohne Dispergieradditiv, (e) BSE-REM Querschnittabbildung CCTO hergestellt über Lactat-Methode in PVDF, Füllgrad 50%, mit PFBPS, ohne Dispergieradditiv ..... - 75 -
- Abb. 4.3.3.1 (a) BSE-REM Oberflächenaufnahme, BT hergestellt über Sol-Gel Methode,  $MgO/Al_2O_3$ -Matrix, (b) Röntgenpulverdiffraktogramm einer  $MgO/Al_2O_3$  beschichteten BT-Probe mit  $BaAl_2O_4$  Fremdphase..... - 77 -
- Abb. 4.3.3.2 (a) BSE-REM Oberflächenaufnahme BT hergestellt über Sol-Gel-Methode, 3% E-Glas, 1150 °C, (b) STEM-Dunkelfeld Abbildung BT hergestellt über Sol-Gel-Methode, 3% E-Glas, 1150 °C (rote Pfeile markieren Matrix), (c) STEM-Dunkelfeld Abbildung BT hergestellt über Mischoxid-Methode, 3% E-Glas, 1200 °C ..... - 78 -
- Abb. 4.3.3.3 STEM-Dunkelfeld Aufnahme, BT hergestellt über Sol-Gel-Methode, 15% E-Glas, 1150 °C mit entsprechenden STEM-EDX Element-Mappings ..... - 80 -
- Abb. 4.3.3.4 (a) BSE-REM Gefügedarstellung, BT hergestellt über Sol-Gel-Methode, 15% E-Glas, 1100 °C, (b) REM-EDX Spektren für E-Glas Matrix und Fremdphase, (c) Röntgenpulverdiffraktogramme beschichteter Sol-Gel Proben in Abhängigkeit des Matrixgehaltes und der Sintertemperatur, schwarze Kurve entspricht 3% E-Glas bei 1000 °C, rote Kurve entspricht

15% E-Glas bei 1000 °C, grüne Kurve entspricht 15% E-Glas bei 1200 °C (d) Permittivität in Abhängigkeit der Frequenz und des E-Glas Matrixgehaltes .....	- 81 -
Abb. 4.3.3.5 (a) SE-REM Oberflächenaufnahme BT hergestellt über Mischoxid-Methode, 3% BBS-Glas über Sprühtrocknungsverfahren, 1200 °C, (b) BSE-REM Gefügedarstellung, BT hergestellt über Sol-Gel-Methode, 3% BBS-Glas über Fällungsverfahren, 1000 °C .....	- 82 -
Abb. 4.3.3.6 (a) BSE-REM Obeflächenaufnahme, BT hergestellt über Sol-Gel-Methode, 10% BBS-Glas über Sprühtrocknungsverfahren, 1000 °C, (b) BSE-REM Gefügedarstellung BT hergestellt über Sol-Gel-Methode, 15% BBS-Glas über Sprühtrocknungsverfahren, 1000 °C, (c) REM-EDX Spektren für BBS Matrix und BT-Partikel .....	- 83 -
Abb. 4.3.3.7 (a) BSE-REM Gefügedarstellung BTG hergestellt über Sol-Gel-Methode, 15% BBS über Sprühtrocknungsverfahren, 1050 °C, (b) REM-EDX Spektren für BBS Matrix und BT-Partikel	- 84 -
Abb. 4.3.3.8 (a) STEM-Dunkelfeld Aufnahme, BTG hergestellt über Sol-Gel-Methode, 3% BBS über Sprühtrocknungsverfahren, 950 °C, (b) Permittivität in Abhängigkeit der Frequenz und des BBS-Glas Matrixgehaltes (c) durchschnittliche STEM-EDX basierte Zusammensetzung der BT-Partikel und BBS-Glas Matrix aus (a) .....	- 85 -
Abb. 4.3.4.1 (a)+(b) BSE-REM Gefügedarstellung, CCTO in PB-Matrix, 950 °C, (c) REM-EDX Spektrum für CCTO, (d) REM-EDX Spektrum für PB-Matrix, (e) REM-EDX Spektrum für Matrix Phase 2-	87
-	
Abb. 4.3.4.2 STEM-Dunkelfeld Aufnahme, CCTO in PB-Matrix und entsprechende STEM-EDX Element-Mappings .....	- 88 -
Abb. 4.3.4.3 (a)+(b) BSE-REM Gefügedarstellung, CCTO in SPB-Matrix, 950 °C, (c) REM-EDX Spektrum für CCTO, (d) REM-EDX Spektrum für SPB-Matrix.....	- 89 -
Abb. 4.3.4.4 STEM-Dunkelfeld Aufnahme, CCTO in SPB-Matrix und entsprechende STEM-EDX Element-Mappings.....	- 90 -
Abb. 4.3.4.5 (a)+(b)+(c) BSE-REM Gefügedarstellung, CCTO in SPBA-Matrix, 900 °C, (d) REM-EDX Spektrum für CCTO, (e) REM-EDX Spektrum für SPBA-Matrix, (f) REM-EDX Spektrum für Matrix Phase 2 (g) REM-EDX Spektrum für Matrix Phase 3.....	- 92 -
Abb. 4.3.4.6 STEM-Dunkelfeld Aufnahme, CCTO in SPBA-Matrix und entsprechende STEM-EDX Element-Mappings.....	- 93 -
Abb. 4.3.4.7 (a)+(b) BSE-REM Gefügedarstellung, CCTO in SPBAZ-Matrix, 900 °C, (c) REM-EDX Spektrum für CCTO, (d) REM-EDX Spektrum für SPBAZ-Matrix, (e) REM-EDX Spektrum für Matrix Phase 2, (f) REM-EDX Spektrum für Matrix Phase 3.....	- 95 -
Abb. 4.3.4.8 STEM-Dunkelfeld Aufnahme, CCTO in SPBAZ-Matrix und entsprechende STEM-EDX Element-Mappings.....	- 96 -

## **Tabellenverzeichnis**

Tab. 2.1.1 Vergleich von technischen und wirtschaftlichen Parametern unterschiedlicher Speicher (nach [28,31]).....	- 7 -
Tab. 3.1.3.2.1 Zusammensetzung der einzelnen anorganischen CCTO-Matrizen.....	- 31 -
Tab. 4.1.2.1 Ermittelte at% Verteilung und die daraus berechnete Zusammensetzung der jeweiligen CCTO-Ausgangspulver, tiefergestellte Indizes geben den verwendeten Elementpeak wider..	- 47 -
Tab. 4.1.3.1 Partikelgrößenbestimmung mittels Elektronenmikroskopie (REM/TEM), Gasphysisorption (BET) und Scherrer-Gleichung (XRD) .....	- 50 -

## Danksagung

Mein größter Dank geht zunächst an meinen Betreuer PD Dr. Hartmut Leipner, der trotz meines überaus schlechten Zeitmanagements, mir stets mit seiner schier unendlichen Geduld und seinem Verständnis entgegengekommen ist. Ich verdanke Ihm zum einen, die Möglichkeit an einem spannenden und vielversprechenden Thema im Bereich der Energiespeicherung gearbeitet und zum anderen durch seine freundliche und fürsorgliche Art niemals die Freude an der Wissenschaft verloren zu haben. Seine hilfreichen Anmerkungen und stete Diskussionsbereitschaft haben zu einem großen Teil dazu beigetragen, diese Arbeit zu vollenden und so ein wichtiges Kapitel in meinem Leben abzuschließen.

Vielen Dank Hartmut, dass du niemals die Hoffnung komplett aufgegeben hast.

Weiterer Dank gilt Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus, der als Leiter der AG Festkörperchemie, mit der Herstellung der Kompositdielektrika, nicht nur die Grundlage für diese Arbeit geschaffen hat, sondern sich auch freundlicherweise bereit erklärt hat mein Zweitgutachter zu sein. Seine kritischen und konstruktiven Hinweise haben nicht nur diese Arbeit, sondern das komplette Projekt arbeitsgruppenübergreifend vorangebracht.

PD Dr. Gerald Wagner gebührt mein Dank, weil er mich in die fabelhafte Welt der Elektronenmikroskopie eingeführt hat. Bereits seit dem Abschließen meiner Bachelorarbeit, stand er mir stets mit Rat und Tat zur Seite und hat durch seine Expertise meine Begeisterung für die Erkundung der „kleinsten Dinge“ in der Wissenschaft geweckt.

Aufgrund meiner Leidenschaft für Elektronenmikroskopie möchte ich auch Dr. Frank Heyroth und Frank Syrowatka danken. Beide haben mir eine ausführliche Einweisung in die Elektronenmikroskope und Beschichtungstechnologie des IZM gegeben und somit den Grundstein für mein wissenschaftliches Arbeiten gelegt.

Dr. Bodo Fuhrmann und Sven Schlenker möchte ich für die Einführung in die Reinraumtechnologien danken. Durch Sie weiß ich, dass es möglich ist sich die Reinraumkleidung auch in weniger als 30 Minuten anzuziehen ohne sich dabei komplett zu in sich selbst zu verstricken. Darüber hinaus erinnere ich mich gern an zahlreiche, nützliche Diskussionen aber auch den ein oder anderen weniger wissenschaftlichen „Plausch“.

Das IZM abschließend möchte ich der guten Seele des Instituts, Frau Petra Schmöller danken. Jegliche für mich noch so schwierige Bürokratiefrage konnte von Ihr mit Leichtigkeit beantwortet werden und für die kleinen und großen Problemchen eines Wissenschaftlers hatte Sie immer ein offenes Ohr.

Des Weiteren möchte ich meinen Kooperationspartnern aus der AG Festkörperchemie danken. Dr. Mandy Zenkner, Dr. Claudia Ehrhardt und Dr. Thomas Grossmann haben mit der



Synthese zahlreicher Proben für ausreichend Abwechslung in meinem Mikroskopieleben gesorgt und haben meine Zeit in Halle durch gute Zusammenarbeit und Freundlichkeit bereichert.

Zu gleichem Dank bin ich den Mitarbeitern des Instituts für Physik dankbar. Hierbei sind besonders Prof. Dr. Horst Beige, Dr. Martin Diestelhorst, Dr. Wolfram Münchgesang und Sebastian Lemm hervorzuheben. Dabei waren sie nicht nur für dielektrische Messungen verantwortlich, sondern haben jedes SuperKon-Meeting mit der ein oder anderen Anekdote aufgelockert.

Allen anderen Personen, die keine namentliche Erwähnung fanden und trotzdem ihren Teil dazu beigetragen haben diese Arbeit zu vollenden, sei hiermit auch gedankt. Manchmal waren es die kleinen Dinge und Gesten, die mich motiviert haben dieses große Lebensziel zu erreichen.

- Vielen Dank -

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

---

<b>Name</b>	Jens Glenneberg
<b>Geschlecht</b>	männlich
<b>E-Mail</b>	jgl@uni-bremen.de
<b>Geburtsdatum</b>	21.11.1984
<b>Geburtsort</b>	Erfurt
<b>Familienstand</b>	ledig

## Berufserfahrung

---

<b>seit 01/2019</b>	Projektmanager am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung (IFAM Bremen)
<b>08/2014 – 12/2018</b>	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Forschungsgruppe „Innovative Sensor- und Funktionsmaterialien“ an der Universität Bremen

## Ausbildung

---

<b>11/2010 – 07/2014</b>	Erlangung des Doktorgrades am Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften der Universität Halle/Wittenberg  Dissertation: <i>Untersuchungen zur Morphologie und Zusammensetzung von 0-3 Kompositdielektrika neuartiger Kondensatoren zur Energiespeicherung</i>
<b>10/2008 – 10/2010</b>	Master of Science Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaften an der Universität Leipzig  Masterarbeit: Sb-Bi-Substitutionen in halbleitenden Sulfosalzen des Systems Pb-Sb-S
<b>10/2004 – 09/2008</b>	Bachelor of Science Chemie an der Universität Leipzig  Bachelorarbeit: Synthese und strukturelle Charakterisierung der komplexen Metallsulfide $Pb_{5+x}Sb_{4-x}S_{11-x/2}$ : mit $x=0$ , Boulangerit und $x=0.5$ , Falkmanit
<b>10/2003 – 09/2004</b>	Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
<b>08/1994 – 06/2003</b>	Abitur am Johann-Wilhelm Häßler Gymnasium in Erfurt
<b>07/1991 – 07/1994</b>	Besuch der 20. Grundschule in Gispersleben

## Publikationen

- A. Buchsteiner, M. Zenkner, T. Großmann, C. Ehrhardt, M. Diestelhorst, S. Lemm, W. Münchgesang, C. Pientschke, J. Glenneberg, et al., „Investigation of 0-3 composites for novel capacitors and energy storage“ *Proc. SPIE 8102, Nanoengineering: Fabrication, Properties, Optics, and Devices VIII, 81021A* (2011).
- C. Ehrhardt, C. Fettkenhauer, J. Glenneberg, H.S. Leipner, et al., „BaTiO<sub>3</sub> – P(VDF-HFP) nanocomposite dielectrics – Influence of surface modification and dispersion additives“ *Material Science and Engineering B* 178 (2013) 881-888.
- C. Ehrhardt, C. Fettkenhauer, J. Glenneberg, H.S. Leipner, et al., „BaTiO<sub>3</sub>/P(VDF-HFP) composite films without surface functionalization“ *RSC Adv.* 4 (2014) 40321-40329.
- C. Ehrhardt, C. Fettkenhauer, J. Glenneberg, H.S. Leipner, et al., „A solution-based approach to composite dielectric films of surface functionalized CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> and P(VDF-HFP)“ *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 2266-2274.
- J. Glenneberg, M. Zenkner, H.S. Leipner, et al., „Morphological and microstructural investigation of composite dielectrics for energy storage“ *RSC Adv.* 4 (2014) 61268-61276.
- F. Langer, J. Glenneberg, I. Bardenhagen, R. Kun, „Synthesis of single phase cubic Al-substituted Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> by solid state lithiation of mixed hydroxides“ *Journal of Alloys and Compounds* 645 (2015), 645, 64-69.
- F. Langer, I. Bardenhagen, J. Glenneberg, R. Kun, „Microstructure and temperature dependent lithium ion transport of ceramic-polymer composite electrolyte for solid-state lithium ion batteries based on garnet-type Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>“ *Solid State Ionics* 291 (2016) 8-13.
- J. Glenneberg, F. Andre, I. Bardenhagen, F. Langer, J. Schwenzel, R. Kun, „A concept for direct deposition of thin film batteries on flexible polymer substrate“ *Journal of Power Sources* 324 (2016), 324, 722-728.
- I. Bardenhagen, J. Glenneberg, F. Langer, M. Busse, R. Kun, „Preparation of three dimensional LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/carbon composite cathodes via sol-gel impregnation and their electrochemical performance in lithium-ion battery application“ *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016) A2539-A2544.
- J. Glenneberg, I. Bardenhagen, F. Langer, M. Busse, R. Kun, „Time resolved impedance spectroscopy analysis of lithium phosphorous oxynitride – LiPON layers under mechanical stress“ *Journal of Power Sources* 359 (2017) 157-165.

F. Langer, M. S. Palagonia, I. Bardenhagen, J. Glenneberg, F. La Mantia, R. Kun, „Impedance Spectroscopy Analysis of the Lithium Ion Transport through the  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{P}(\text{EO})_{20}\text{Li}$  Interface“ *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017) A2298-A2303.

M. Gockeln, S. Pokhrel, F. Meierhofer, J. Glenneberg, M. Schowalter, A. Rosenauer, U. Fritsching, M. Busse, L. Mädler, R. Kun, „Fabrication and performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  Li-ion battery electrodes using combined double flame spray pyrolysis and pressure-based lamination technique“ *Journal of Power Sources* 374 (2018) 97-106.

M. Gockeln, J. Glenneberg, M. Busse, S. Pokhrel, L. Mädler, R. Kun, „Flame aerosol deposited  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  layers for flexible thin film all-solid-state li-ion batteries“ *Nano Energy* 49 (2018) 564-573.

## **Eidesstaatliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit, „Untersuchungen zur Morphologie und Zusammensetzung von 0-3 Kompositdielektrika neuartiger Kondensatoren zur Energiespeicherung“, selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Des Weiteren erkläre ich hiermit, dass die Dissertation an keiner anderen wissenschaftlichen Einrichtung eingereicht wurde.

Bremen, den 12.12.2018