



(10) **DE 10 2011 018 500 A1** 2012.10.25

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 018 500.3**

(22) Anmeldetag: **23.04.2011**

(43) Offenlegungstag: **25.10.2012**

(51) Int Cl.: **B22F 3/00 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**Karlsruher Institut für Technologie, 76131,
Karlsruhe, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US 2005 / 0 084 407 A1

(72) Erfinder:

**Ghafari, Mohammed, Dr., 64739, Höchst, DE;
Gleiter, Herbert, Prof. Dr., 82166, Gräfelfing,
DE; Hahn, Horst, Prof. Dr., 64342, Seeheim-
Jugenheim, DE; Witte, Ralf, 71711, Murr, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Festkörper, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Festkörper, der eine erste Matrixphase, bestehend aus einer ersten homogenen oder inhomogenen amorphen Struktur, enthält, die einen Anteil an freiem Volumen in Höhe von 1% bis 20%, bezogen auf das gesamte Volumen eines relaxierten amorphen Referenzzustands derselben chemischen Zusammensetzung, aufweist.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Festkörpers und dessen Verwendung als Hochdiffusionsmembran, insbesondere in Lithiumionen-Batterien mit Feststoffelektrolyt, in Hochtemperatur-Brennstoffzellen oder zur Gasseparation. Zum anderen eignen sich erfindungsgemäße Festkörper als Material mit über einen weiten Bereich einstellbaren elektrischen, magnetischen, optischen bzw. mechanischen Eigenschaften.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Festkörper, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.

[0002] Es wäre wünschenswert, Festkörper mit einer reduzierten Dichte bei homogener oder spezifisch inhomogener Dichteverteilung und/oder chemischer Konzentration bereitzustellen. Derartige Festkörper würden einen hohen Anteil an freiem Volumen im Festkörper aufweisen, bedingt durch eine Vergrößerung der atomaren Abstände. Eine derartige Vergrößerung der atomaren Abstände würde eine schnellere Diffusion von Atomen und Ionen im Festkörper ermöglichen, würde dessen thermische Ausdehnung verändern und darüber hinaus elektronische Effekte hervorrufen, mit denen sich die elektrischen, magnetischen, optischen bzw. mechanischen Eigenschaften des Festkörpers festlegen ließen.

[0003] Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung eines Festkörpers, der einen messbaren Anteil an freiem Volumen aufweist, ist das so genannte Schnellabschrecken in einen nicht-relaxierten Zustand. Hierdurch werden nach F. Faupel, W. Frank, H. Mehrer, V. Naundorf, R. Raetzke, H. R. Schober, Rev. Mod. Phys. 80 (2003) 273, freie Volumina von höchstens 0,9 bezogen auf das gesamte Volumen des Festkörpers, erhalten.

[0004] Theoretische Untersuchungen von H. Gleiter, Acta Materialia, 56, 5875 (2008) sowie von D. Sopy, K. Albe, Y. Ritter und H. Gleiter, Appl. Phys. Lett. 94, 191911 (2009) deuten darauf hin, dass sich bei der Temperierung von partikulären amorphen Strukturen das freie Volumen, das ursprünglich in den Grenzschichten lokalisiert ist, zu delokalisieren beginnt, so dass sich größere Bereiche mit einer reduzierten Dichte ausbilden, bis sich nach einer genügend langen Temperierungszeit die Dichte im gesamten Festkörper, bezogen auf die Dichte eines relaxierten Glases, einheitlich verringert.

[0005] Demgegenüber findet in nanokristallinen Materialien nach J. Loeffler und J. Weissmüller, Phys. Rev. B, 52, 7076 (1995), keine analoge Delokalisierung bei einer Temperierung bei Temperaturen statt, bei denen kein signifikantes Kornwachstum auftritt. Die Mikrostruktur dieser Materialien besteht aus nanoskaligen Kristalliten, die durch Grenzflächen über einige interatomare Abstände miteinander verbunden sind.

[0006] Ausgehend hiervon ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Festkörper mit einer definierten Struktur und mit festgelegten Atomabständen bereitzustellen, der eine festgelegte Dichte bei homogener oder spezifisch inhomogener Dichteverteilung und/oder chemischer Konzentration auf-

weist. Insbesondere soll ein Festkörper bereitgestellt werden, dessen von der Dichte, Konzentrations bzw. der Struktur abhängigen Größen, vor allem die Festkörperdiffusion sowie die elektrischen, magnetischen, optischen und/oder mechanischen Eigenschaften, sich über einen weiten Bereich einstellen lassen.

[0007] Weiterhin soll ein Verfahren angegeben werden, mit dem sich ein derartiger Festkörper herstellen lässt. Schließlich sollen bevorzugte Verwendungen des Festkörpers genannt werden.

[0008] Diese Aufgabe wird im Hinblick auf den Festkörper durch die Merkmale des Anspruchs 1, im Hinblick auf ein bevorzugtes Herstellungsverfahren durch die Schritte des Anspruchs 6 und im Hinblick auf die vorzugsweise Verwendung durch die Merkmale des Anspruchs 9 oder 10 gelöst. Die Unteransprüche beschreiben jeweils vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung.

[0009] Der erfindungsgemäße Festkörper zeichnet sich aus durch eine erste Matrixphase, die aus einer ersten homogenen oder inhomogenen amorphen Struktur besteht und die einen Anteil an freiem Volumen in Höhe von 1% bis 20%, bevorzugt in Höhe von 2% bis 20%, besonders bevorzugt von 5% bis 20%, aufweist.

[0010] Der Anteil an freiem Volumen bestimmt sich aus dem Unterschied zwischen der im amorphen oder teilamorphen erfindungsgemäßen Festkörper feststellbaren Dichte im Vergleich zur Dichte eines amorphen relaxierten Referenzzustands, der dieselbe chemische Zusammensetzung besitzt. Der Anteil an freiem Volumen im erfindungsgemäßen Festkörper liegt somit deutlich über den Werten, die sich mit herkömmlichen Verfahren wie z. B. im Schnellabschrecken erreichen lassen.

[0011] In einer bevorzugten Ausgestaltung besteht die erste Matrixphase aus metallischen oder nichtmetallischen, vorzugsweise oxidischen, Bestandteilen.

[0012] In einer besonderen Ausgestaltung, besitzt der Festkörper ein Mehrphasengefüge, wobei im Festkörper neben der ersten Matrixphase weiterhin eine zweite Matrixphase vorhanden ist, die

- aus einer zweiten homogenen oder inhomogenen amorphen Struktur oder
- aus Kristallen oder Kristalliten oder
- aus geschlossenen oder offenen Poren oder
- aus einer Mischung (Gemisch) dieser Bestandteile

besteht und die mit der ersten Matrixphase nicht oder nicht vollständig mischbar ist.

[0013] In einer bevorzugten Ausgestaltung besteht die zweite Matrixphase aus einer zweiten homogenen oder inhomogenen amorphen Struktur aus metallischen oder nichtmetallischen, vorzugsweise oxidischen, Bestandteilen. Es ist jedoch nicht erforderlich, dass die zweite Matrixphase selbst eine amorphe Struktur aufweist, in diesem Falle besitzt der gesamte Festkörper eine teilamorphe Struktur.

[0014] Der erfindungsgemäße Festkörper liegt, je nach gewünschter Anwendung, mit offener oder geschlossener Porosität oder vollständig ohne Poren vor. Insbesondere bei Anwendungen in der Gasseparation sind offene Poren unerwünscht, da diese den Transport der Gase durch den Festkörper beeinträchtigen.

[0015] Der erfindungsgemäße Festkörper ist, chemisch betrachtet, homogen oder inhomogen, d. h. er besitzt Konzentrations- oder Dichteschwankungen über das gesamte Volumen sowohl innerhalb der ersten Matrixphase als auch innerhalb der zweiten Matrixphase.

[0016] Ein erfindungsgemäßer Festkörper wird erhalten durch den kontrollierten Einbau von freiem Volumen in dessen bestehende Struktur und behält dessen chemische Zusammensetzung. Vorzugsweise bei metallischen Systemen eignen sich zu dessen Herstellung Verfahren aus der Pulvermetallurgie, während bei nichtmetallischen Systemen hierfür bevorzugt Kompaktions- und/oder Sinter-Verfahren eingesetzt werden.

[0017] In einem bevorzugten Verfahren erfolgt die Herstellung eines erfindungsgemäßen Festkörpers aus einem Pulver, das ganz oder teilweise eine homogene oder inhomogene amorphe Struktur aus Nanopartikeln und Nanoporen besitzt und das vorzugsweise in einem Ultrahochvakuumssystem, d. h. bei einem Basisdruck von 10^{-5} bis 10^{-8} Pa (10^{-7} bis 10^{-10} mbar) einmalig, zweimalig oder auch mehrmalig mit einem Druck im Bereich von 0,1 GPa bis 10 GPa, bevorzugt von 1 GPa bis 5 GPa, beaufschlagt wird.

[0018] Diese Art der Druckbeaufschlagung und die Höhe des gewählten Drucks löst zum einen die Nanoporen auf und/oder erzeugt zum anderen innere Grenzschichten zwischen den Nanopartikeln und erhöht somit den Anteil an freiem Volumen im auf diese Weise gebildeten Festkörper bis zu einer Höhe von 1–20%, bevorzugt 2–20%, besonders bevorzugt 5–20%, jeweils bezogen auf das Volumen des zugehörigen relaxierten amorphen Referenzzustands mit derselben chemischen Zusammensetzung.

[0019] In einer besonderen Ausgestaltung wird ein Pulver eingesetzt, das neben der teilweise homogenen oder inhomogenen amorphen Struktur aus Nanopartikeln und Nanoporen darüber hinaus eine wei-

tere Phase aufweist, die nicht notwendig amorph ist und die

- aus einer zweiten homogenen oder inhomogenen amorphen Struktur oder
- aus Kristallen oder Kristalliten oder
- aus geschlossenen oder offenen Poren oder
- aus einer Mischung (Gemisch) dieser Bestandteile

besteht. Dieses Pulver wird anschließend ebenfalls der oben beschriebenen Druckbeaufschlagung ausgesetzt, wobei auch hier ein erfindungsgemäßer Festkörper erhalten wird, der dann jedoch ein Mehrphasengefüge aus einer ersten Matrixphase und einer zweiten Matrixphase aufweist.

[0020] In einer bevorzugten Ausgestaltung wird das Pulver während oder nach der Beaufschlagung mit Druck bei einer Temperatur oberhalb von Raumtemperatur (20°C) bis unterhalb einer Temperatur, bei der vollständige Kristallisation der Bestandteile des Pulvers einsetzt, temperiert. Diese Temperaturbehandlung besitzt den Effekt, dass sich dadurch die Konzentrations- und Dichtestruktur des Festkörpers zusätzlich beeinflussen lässt.

[0021] Der erfindungsgemäße Festkörper löst zum einen durch das – im Vergleich zu einem amorphen relaxierten Referenzzustand derselben chemischen Zusammensetzung – erhöhte freie Volumen das technische Problem der Festkörperdiffusion, indem deutlich erhöhte Diffusionskoeffizienten ermöglicht werden, und eignet sich daher insbesondere für die Verwendung als Hochdiffusionsmembran z. B. für Lithiumionen-Batterien mit Feststoffelektrolyt, in Hochtemperatur-Brennstoffzellen oder zur Gastrennung.

[0022] Zum anderen eignen sich erfindungsgemäße Festkörper als Materialien, die veränderte elektrische, magnetische, optische und/oder mechanische Eigenschaften aufweisen, die sich über einen weiten Bereich einstellen lassen. In diesem Zusammenhang konnten insbesondere eine erhöhte Duktilität oder – im Vergleich zum relaxierten amorphen Referenzzustand derselben chemischen Zusammensetzung – veränderte magnetische Zustände beobachtet werden.

[0023] Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0024] $\text{Sc}_{75}\text{Fe}_{25}$ -Proben wurden mittels der sog. Inertgas-Kondensation (inert-gas condensation, IGC) nach J. Jing et al., J. Non-Cryst. Solids 113, 167 (1989), und Weissmüller et al., Key Eng. Mater. 77, 161 (1993), hergestellt. Ein Ultrahochvakuumssystem mit einem Basisdruck von 10^{-6} bis 10^{-7} Pa (10^{-8} bis 10^{-9} mbar) wurde hierzu mit hochreinem (99,9999%) Helium bei Drücken von 0,2 bis 1 kPa (2 bis 10 mbar)

gefüllt. Die Scandium-Eisen (Sc-Fe) Legierung wurde durch Lichtbogenschmelzen einer Zusammensetzung $\text{Sc}_{65}\text{Fe}_{35}$ aus reinem Scandium (Sc) und Eisen (Fe) erhalten und aus einer Wolframschale mittels Inertgas-Kondensation (IGC) evaporiert. Das evaporierte Material kondensierte in der He-Atmosphäre in Form von nm großen Kügelchen, die auf der Oberfläche eines rotierenden, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Zylinders gesammelt wurden. Nach erfolgter Evaporation wurde das so erhaltene Pulver vom Zylinder entfernt und in ein Hochdruck-Verdichtungssystem überführt.

[0025] Die Verdichtung der Proben erfolgte in zwei Schritten. Im ersten Schritt wurde hierzu das Pulver im Ultrahochvakuumssystem bei einem Druck von 1,5 GPa für 5 Minuten verdichtet. Die erhaltenen Proben besaßen die Form einer Scheibe mit einem Durchmesser von 8 mm und einer typischen Dicke von 200–400 μm . Die Scheiben wurden aus diesem Einsatz ausgeworfen und in ein Rohr, das geschmolzenes, hochreines Paraffin enthielt, eingebracht und bei 10^{-6} Pa (10–8 mbar) verschlossen. Im zweiten Schritt wurden die Proben dann bei einem Druck von 1,5 GPa oder 3,0 GPa oder 4,5 GPa weiter verdichtet.

[0026] Die atomaren Strukturen sowohl der frisch hergestellten (asprepared) als auch der anschließend temperierten $\text{Sc}_{75}\text{Fe}_{25}$ -Proben wurden danach mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), in-situ Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenstreuung (SAXS, WAXS), lokaler chemischer Analyse und Positronenvernichtungsspektroskopie (PAS) untersucht.

[0027] Hieraus ergab sich, dass in Proben, die im Bereich von Raumtemperatur bis zu 220°C temperiert wurden, die Korrelationslänge von 1,3 nm auf 1,7 nm anwächst. Gleichzeitig nimmt die relative Differenz der Elektronendichten zwischen den glasartigen Bereichen und den Grenzschichten ab. Hieraus folgt, dass das freie Volumen, das ursprünglich in den Poren kondensiert bzw. in den Grenzschichten zwischen den glasartigen Gebieten lokalisiert ist, sich ausbreitet, d. h. delokalisiert, so dass die Breite dieser Grenzschichten zunimmt und sich die Differenz der Elektronendichten zwischen den Grenzschichten und den glasartigen Bereichen verringert.

[0028] Die große Anzahl von Grenzschichten führt zu Eigenschaften des erfindungsgemäßen Festkörpers, die sich von herkömmlichen Gläsern mit derselben chemischen Zusammensetzung unterscheiden. So wurde z. B. gezeigt, dass die hergestellten $\text{Sc}_{75}\text{Fe}_{25}$ -Proben bei Raumtemperatur ferromagnetische Eigenschaften mit einer Sättigungsmagnetisierung, deren Wert oberhalb des Werts von α -Fe liegt, besitzen, während ein herkömmliches ScFe-Glas ein typischer Paramagnet ist.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- F. Faupel, W. Frank, H. Mehrer, V. Naundorf, R. Raetzke, H. R. Schober, Rev. Mod. Phys. 80 (2003) 273 [0003]
- H. Gleiter, Acta Materialia, 56, 5875 (2008) [0004]
- D. Söpu, K. Albe, Y. Ritter und H. Gleiter, Appl. Phys. Lett. 94, 191911 (2009) [0004]
- J. Loeffler und J. Weissmüller, Phys. Rev. B, 52, 7076 (1995) [0005]
- J. Jing et al., J. Non-Cryst. Solids 113, 167 (1989) [0024]
- Weissmüller et al., Key Eng. Mater. 77, 161 (1993) [0024]

Patentansprüche

1. Festkörper, der eine erste Matrixphase, bestehend aus einer ersten homogenen oder inhomogenen amorphen Struktur, enthält, die einen Anteil an freiem Volumen in Höhe von 1% bis 20%, bezogen auf das Volumen des relaxierten amorphen Referenzzustands derselben chemischen Zusammensetzung, aufweist.

2. Festkörper nach Anspruch 1, wobei die erste Matrixphase einen Anteil an freiem Volumen in Höhe von 2% bis 20% aufweist.

3. Festkörper nach Anspruch 2, wobei die erste Matrixphase einen Anteil an freiem Volumen in Höhe von 5% bis 20% aufweist.

4. Festkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, der weiterhin eine zweite Matrixphase, bestehend
– aus einer zweiten homogenen oder inhomogenen amorphen Struktur,
– aus Kristallen oder Kristalliten,
– aus geschlossenen oder offenen Poren,
– oder aus einer Mischung hieraus,
enthält, die mit der ersten Matrixphase nicht oder nicht vollständig mischbar ist.

5. Festkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die erste Matrixphase und/oder die zweite Matrixphase metallische oder nichtmetallische, insbesondere oxidische, Bestandteile aufweist.

6. Verfahren zur Herstellung eines Festkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei ein Pulver, das zumindest teilweise eine homogene oder inhomogene amorphe Struktur aus Nanopartikeln und Nanoporen aufweist, einer Druckbeaufschlagung mit einem Druck im Bereich von 0,1 GPa bis 10 GPa unterzogen wird, so dass sich die Nanoporen durch den Druck auflösen und/oder sich innere Grenzschichten zwischen den Nanopartikeln ausbilden, wodurch ein Festkörper erzeugt wird, der eine erste Matrixphase, bestehend aus einer ersten homogenen oder inhomogenen amorphen Struktur, die einen Anteil an freiem Volumen in Höhe von 1% bis 20%, bezogen auf das Volumen des relaxierten amorphen Referenzzustands derselben chemischen Zusammensetzung, aufweist, enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Pulver, das weiterhin eine zweite Matrixphase, bestehend
– aus einer zweiten homogenen oder inhomogenen amorphen Struktur,
– aus Kristallen oder Kristalliten,
– aus geschlossenen oder offenen Poren,
– oder aus einer Mischung hieraus,
enthält, bereitgestellt und anschließend der Druckbeaufschlagung unterzogen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei das Pulver während oder nach der Druckbeaufschlagung einer Temperierung bei einer Temperatur oberhalb von Raumtemperatur bis unterhalb einer Temperatur, bei der vollständige Kristallisation der Bestandteile des Pulvers einsetzt, unterzogen wird.

9. Verwendung eines Festkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Hochdiffusionsmembran, insbesondere in Lithiumionen-Batterien mit Feststoffelektrolyt, in Hochtemperatur-Brennstoffzellen oder zur Gasseparation.

10. Verwendung eines Festkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Material mit einstellbaren elektrischen, magnetischen, optischen und/oder mechanischen Eigenschaften.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen