

Dominik Hanft

Aerosolbasierte Kaltabscheidung
Lithium-Ionen leitender
Festelektrolytschichten
mit Granatstruktur

Aerosolbasierte Kaltabscheidung Lithium-Ionen leitender Festelektrolytschichten mit Granatstruktur

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Dominik Hanft

aus

Lichtenfels

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen Janek

Tag der mündlichen Prüfung: 02.08.2019

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2019

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 14

Dominik Hanft

**Aerosolbasierte Kaltabscheidung Lithium-Ionen
leitender Festelektrolytschichten mit Granatstruktur**

Shaker Verlag
Düren 2019

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2019

Copyright Shaker Verlag 2019

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7044-6

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

Li-Ionen-Batterien (LIB) mit Festkörperionenleitern und Lithium-Metall-Anoden („All-Solid-State Batteries“) werden aufgrund ihres hohen spezifischen Energiespeichervermögens sowie ihres vorteilhaften Sicherheitsverhaltens als vielversprechende Hochleistungsspeichertechnologie für zukünftige Anwendungen z.B. in Elektrofahrzeugen angesehen. Trotz signifikanter Erhöhung der Forschungsaktivitäten innerhalb der letzten Jahre und Darstellung der technischen Funktionalität von Festkörperbatterien im Labormaßstab, fehlt es immer noch an Technologien für die massenfertigungstaugliche Darstellung der Batterien. Dieser Fragestellung widmet sich diese Arbeit. Es werden Li-Ionen leitende Festelektrolytschichten mit Granatstruktur als Membrane untersucht. Die Festelektrolytschichten werden mit dem Verfahren der aerosolbasierten Kaltabscheidung hergestellt.

Bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung wird ein Prozessgas durch eine Pulverschüttung hindurchgeleitet. Dadurch entsteht ein Pulver-Aerosol, welches durch eine Druckdifferenz vom Aerosolzeuger in die Vakuumkammer befördert wird. Dort wird das Pulver-Aerosol durch eine Düse auf mehrere hundert m/s beschleunigt und auf das zu beschichtende Substrat gelenkt. Dabei können fest anhaftende, dichte Beschichtungen von etwa 1 µm bis 100 µm Dicke ohne jeglichen Sinterprozess erzeugt werden. Die Funktionseigenschaften der erzeugten Schicht sind dabei prinzipiell ähnlich dem Ausgangsmaterial.

Genau hier setzt die vorliegende Arbeit an. Mittels der aerosolbasierten Kaltabscheidung werden Li-Ionenleitende Festelektrolytschichten aus Lithium-Granat-Pulvern hergestellt, charakterisiert und noch hinsichtlich einer höheren Leitfähigkeit verbessert. Die Arbeit spannt den kompletten Bogen von der Synthese des Pulverwerkstoffs über das Gangbarmachen des Pulvers für die aerosolbasierte Kaltabscheidung und die anschließende Abscheidung der Schichten bis hin zur morphologischen und elektrischen Charakterisierung und gezielten thermischen Nachbehandlung, mit dem Ziel, die ionische Leitfähigkeit noch weiter zu erhöhen. Explorative Konzepte zur Herstellung einer Festelektrolytbatterie mittels der aerosolbasierten Kaltabscheidung beschließen die Arbeit.

Bayreuth im August 2019

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Danksagung

Zunächst möchte ich einige Dankesworte an verschiedene Personen richten, die mich in meiner Zeit am Lehrstuhl begleitet und mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, für die Gelegenheit, dieses spannende Thema in meiner Promotion bearbeiten zu dürfen und für sein mir entgegengebrachtes Vertrauen, ohne welches ich nie an die Möglichkeit einer Promotion gedacht hätte. Vor allem aber auch für die hervorragende Betreuung und das Interesse an meiner Arbeit sowie die vielfältigen Chancen zur fachlichen wie auch persönlichen Weiterentwicklung.

Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen Janek möchte ich ebenfalls besonders danken für die bereitwillige Übernahme der Rolle des Zweitgutachters und die interessanten Diskussionen im Rahmen von Fachtagungen.

Als einen der wesentlichen Initiatoren der Idee zur kalten Prozessierung von Festelektrolyten danke ich Dr. Ulrich Eisele von der Robert Bosch GmbH sowie Dr. Christine Engel und Dipl.-Phys. Michael Butzin, für die immer konstruktive Zusammenarbeit, das Interesse an dem Thema und die Diskussionsfreude in den zahlreichen Besprechungen.

Bei Dr.-Ing. Stefan Denneler von der Siemens AG möchte ich mich für die zahlreichen Diskussionen im Rahmen des DIAMANT-Projekts und die Darlegung seiner Sicht auf die ADM bedanken.

Für die Unterstützung mit verschiedenen Analyseverfahren danke ich Martina Heider, Dipl.-Ing. Ingrid Otto, Uli Schadeck M.Sc., Dr. Fabian Panzer, Dr.-Ing. Michel Krannich, Dr. Wolfgang Milius, Dr.-Ing. Peter Kellner, Dr.-Ing. Sonja Kinzel, Dr.-Ing. Lars Fuhrmann, Dr.-Ing. Michael Terrock und Werner Reichstein. Des Weiteren danke ich allen Mitarbeitern der Mechanik-Werkstatt der Fakultät für Ingenieurwissenschaften für die stets schnelle und unkomplizierte Hilfe.

Meinen ehemaligen Studenten, Hiwis und Abschlussarbeitern danke ich für die tatkräftige Unterstützung.

Des Weiteren möchte ich mich beim gesamten Lehrstuhlteam für die angenehme Atmosphäre und die gelebte Hilfsbereitschaft bedanken. Bei den akademischen Räten des

Lehrstuhls, Dr. Martin Hämmerle, Dr.-Ing. Gunter Hagen und besonders bei Dr.-Ing. Jaroslaw Kita als Teamleiter der ADM-Gruppe. Besonders erwähnen möchte ich auch Dipl.-Ing. Jürgen Deerberg, der bei Fragen in Sachen Lehrstuhlausstattung sowie der Mess- und Anlagentechnik stets eine Hilfe war. Angelika Mergner danke ich für ihre Verlässlichkeit und Geduld bei Sonderwünschen am REM. Auch bei Monika Röthel möchte ich mich besonders bedanken für ihre Unterstützung in Projektfragen wie auch für ihre manchmal überstrapazierte Geduld in organisatorischen Fragen. Besonderer Dank auch an Dipl.-Ing. Sven Wiegärtner, dem es unter anderem zu verdanken ist, dass es mich an den Lehrstuhl gezogen hat. Meinen geschätzten Freunden und ehemaligen Bürokollegen erster Besetzung, Murat Bektas M.Sc. und Dr.-Ing. Franz Schubert, mit denen mir jede Art Diskussion, ob fachlich oder fachfremd, große Freude bereitet hat. Bei den Bürokollegen der ADM-Gruppe, Dipl.-Ing. Tobias Nazarenus, Dr.-Ing. Michael Schubert, Dr.-Ing. Jörg Exner, Phillip Glosse M.Sc. und Phillip Nieke M.Sc. für das stets angenehme Arbeitsklima und die grundsätzliche Offenheit zum Austausch und zur Diskussion von Ideen. Bei Dr.-Ing. Thomas Ritter und Dipl.-Ing. Julia Lattus, die neben geschätzten Kollegen ebenfalls zu guten Freunden geworden sind. Besonderes bedanken möchte ich mich außerdem bei Dipl.-Ing. Andreas Engelbrecht als aufrichtigen Freund und Kollegen für das Korrekturlesen meiner Arbeit und das „Entwirren“ verschachtelter Sätze.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern und Geschwistern bedanken, die mich während meines gesamten Lebensweges ausnahmslos unterstützt und vor allem auch immer an mich geglaubt haben. Mein letzter Dank gilt meiner Freundin Nina, die mir in den entbehrungsreichen vier Jahren viel Motivation und Kraft gegeben hat.

Zusammenfassung

Elektrische Speichertechnologien sind ein zentrales Forschungsthema unserer Zeit. Für konkurrenzfähige elektrische Energiespeicher in elektromobilen Anwendungen mit höherer Reichweite sind Batteriesysteme mit höheren Energie- und Leistungsdichten erforderlich. Die Feststoffbatterie (engl. All-Solid-State Battery, ASSB) könnte durch neuartige Elektrodenmaterialien (z.B. Lithium-Metall) die Lösung für hohe Energie- und Leistungsdichten bieten. Dies erfordert insgesamt neue Zellkonzepte. Bezüglich des Sicherheitsaspekts zeigen keramische Festelektrolyte Vorteile gegenüber den brennbaren Flüssigelektrolyten. Allem voran bietet kubischer Lithium-Granat ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) als ein Vertreter der Oxidkeramiken neben hervorragenden mechanischen Eigenschaften auch hohe ionische Leitfähigkeiten. Beim Für und Wider einer großtechnischen Anwendung entscheidet letztendlich vor allem die Prozesstechnik über die Machbarkeit. Speziell für keramische Beschichtungen hat sich in den letzten Jahren die Aerosol-Deposition (AD) oder aerosolbasierte Kaltabscheidung als innovatives Verfahren etabliert. Ihr Alleinstellungsmerkmal ist die Fertigung dichter keramischer Schichten bei Raumtemperatur.

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung ionenleitender Dickschichten aus Lithium-Granat mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung entwickelt. Angefangen bei der Synthese des Pulverwerkstoffs und der Weiterverarbeitung für die AD, werden die grundlegenden funktionellen Eigenschaften charakterisiert sowie durch gezielte thermische Nachbehandlung die ionische Leitfähigkeit optimiert.

Hinsichtlich des Teilaspekts der Pulversynthese lag der Fokus auf der Stabilisierung der kubischen Granatstruktur, welche gegenüber der tetragonalen Kristallstruktur eine deutlich höhere ionische Leitfähigkeit aufweist. Im Vergleich zur konventionellen Herstellung von Sinterkörpern mit Kalzinations- und Sinterschritt ist für die Aerosol-Deposition eine bereits vollständig ausgeprägte kubische Struktur nach dem Kalzinationsschritt erforderlich. Für Temperaturen von 900–1000 °C kann eine Stabilisierung mittels kombinierter Zugabe von $y \geq 0,2$ Al und $z \geq 0,3$ Ta pro Formeleinheit $\text{Al}_y\text{Li}_{7-3y-z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{Ta}_z\text{O}_{12}$ erreicht werden. Bei Zugabe von lediglich $y \geq 0,2$ Al liegt eine Mischphase aus tetragonalem und kubischem Granat vor. Der erzielte Phasengehalt liegt im Bereich ≥ 88 % Volumenanteil.

Der Fokus der Weiterbehandlung des Pulverwerkstoffes lag auf der Aufbereitung mittels verschiedener Mahlverfahren. Ziel war hier die Nutzbarmachung für die Aerosol-Deposition. Besonderes Augenmerk galt der phasenreinen Weiterverarbeitung der Pulver, um die Bildung von Li_2CO_3 unter Einwirkung von Umgebungsbedingungen zu vermeiden. Hier wurden drei verschiedene Mahlverfahren miteinander verglichen. Trockenmahlen

führt unter diesem Gesichtspunkt zu den reinsten Pulvern, wenngleich Trockenmahlen Nachteile bezüglich der geringen Chargengröße hat. Beim Mahlen in Cyclohexan ist dafür ein nachträgliches Entfernen des Lösemittels erforderlich. Der Strahlmahlprozess erzeugt im Pulver aufgrund prozesstechnischer Gegebenheiten die höchsten Verunreinigungen mit Feuchte und Li_2CO_3 , bietet aber den Vorteil eines hohen Durchsatzes. Pulver aller drei Herstellungsrouten können mittels Aerosol-Deposition zu Dickschichten verarbeitet werden. Für das in Lösemittel gemahlene und das strahlgemahlene Pulver sind jedoch zusätzliche Temperschritte erforderlich. Der Feuchtegehalt des Pulverwerkstoffes spielt für das Beschichtungsverhalten eine zentrale Rolle. Hohe Feuchtegehalte im Pulver erzeugen lediglich kreideartige Schichten, während Pulver aus nachträglicher Temperaturbehandlung geringe Feuchtegehalte aufweisen und homogene und stabile Schichten ermöglichen. Ein nachträgliches Entfernen von Li_2CO_3 aus dem Pulver bei erhöhten Auslagerungstemperaturen ($T > 500\text{ °C}$) ist allerdings kontraproduktiv. Der positive Effekt des Mahlens für die Schichtabscheidung wird durch ein beginnendes Sintern und die morphologische Veränderung der Pulver wieder zunichtegemacht.

Die Beschichtungsversuche erfolgten auf Interdigital-Elektroden (IDE) sowie auf metallischen Substraten mit erzielten Schichtdicken von 2–40 μm . Die AD-Schichten zeigen einen innigen Kontakt zum Substratwerkstoff. Rauheiten liegen im Bereich von $R_a \approx 0,29\ \mu\text{m} \pm 0,12\ \mu\text{m}$ und $R_z \approx 2,11\ \mu\text{m} \pm 0,75\ \mu\text{m}$. Mit Blick auf eine Anwendung unter Verwendung aktiver Li-Metall-Anoden ist es notwendig, die Rauheit mit Bezug auf die Schichtdicke zu beurteilen, da diese einen Parameter für die Homogenität der Lithium-Abscheidung darstellt. Mikrostrukturell ergibt sich entsprechend des Beschichtungsmechanismus und der kinetischen Energie der Partikel beim Aufprall ein nanokristallines Gefüge mit Gitterverspannungen und erhöhter Gitterzellkonstante. Die kubische Kristallstruktur bleibt durch den AD-Prozess erhalten. Die erzeugten Schichten zeigen eine homogene Mikrostruktur. All dies deutet auf den Mechanismus der „kalten Schichtkonsolidierung“ (RTIC) hin und stimmt mit gängiger Literatur überein [1,2]. Die Anwesenheit geringer Porosität in der Schicht geht vermutlich auf die Abscheidung und Einlagerung von im Ausgangspulver befindlichen Agglomeraten von Nanopartikeln zurück. Diese sind bei der verwendeten Art der Aerosolherzeugung im Aerosolstrahl enthalten. Insgesamt deuten auch die Härtewerte der Schichten, welche im Bereich von Sinterkörpern und der Literatur liegen, auf einen funktionierenden Prozess der aerosolbasierten Kaltabscheidung hin.

Der Fokus der Arbeit lag auf der elektrischen Charakterisierung der Festelektrolyt-Schichten. Impedanzspektroskopischen Untersuchungen ist zu entnehmen, dass in Schichten ein einzelner Beitrag (Halbkreis in Nyquist-Darstellung) die Leitungseigenschaften dominiert. Bedingt durch Gitterverspannungen und das nanokristalline

Gefüge mit einem hohen Maß an Korngrenzfläche liegt die ionische Leitfähigkeit abgeschiedener Schichten im Bereich von 10^{-7} S/cm. Zyklerversuche in Form einer Halbzelle mit Lithium-Metall-Anode zeigen, dass Schichten auch mit aktiver Elektrode verwendet werden können. Der Fokus der darauffolgenden Untersuchungen lag auf der Wiederherstellung der Leitfähigkeit, welche durch den Beschichtungsprozess, verglichen mit Literaturwerten zu Sinterproben, reduziert ist. Mittels gezielter Temperaturbehandlung bei 400 °C kann dabei die Raumtemperaturleitfähigkeit signifikant auf Werte von 10^{-6} – 10^{-5} S/cm erhöht werden. Die maximal erzielte Raumtemperatur-Leitfähigkeit liegt im Bereich von 4 – $7 \cdot 10^{-5}$ S/cm (getempert bei 600 °C). Die für die Regeneration entscheidenden Effekte sind wieder in der Änderung der Mikrostruktur zu finden. Die auf Gitterplatzwechsel basierende Li^+ -Leitung im Granat (Leerstellen-Hopping) ist auf ein intaktes Gitter angewiesen. Untersuchungen zur Gitterdehnung mittels Röntgenbeugung zeigen, dass ein Großteil dieser Spannungen bis 400 °C bereits abgebaut werden kann. Gleichzeitig kann gezeigt werden, dass die Kornleitfähigkeit durch Behandlungstemperaturen von 400 °C wieder Werte von 10^{-4} S/cm erreicht ($< 10^{-6}$ S/cm im abgeschiedenen Zustand). Die Erholung von bis zu zwei Größenordnungen geht damit maßgeblich auf die Beseitigung der Gitterverzerrung zurück. Die verbleibende Erholung durch Auslagern bei höheren Temperaturen ist mutmaßlich Sintereffekten und der Verbesserung von Korn-Korn-Kontakten zuzuschreiben. In diesen Tendenzen zeigt sich der Vorteil des AD-Verfahrens. Durch die Möglichkeit einer dichten *in-situ*-Prozessierung der Schichten mit bereits innigem Kontakt der Kristallite in der Schicht kann eine deutliche Steigerung der funktionellen Eigenschaften bei niedrigen Auslagerungstemperaturen erzielt werden.

Basierend auf den erzielten Ergebnissen werden im Schlusskapitel Grundzüge zur aerosolbasierten Herstellung von Feststoff-Batterien und Komponenten erörtert. Möglichkeiten bieten sich neben der Herstellung von Einzelkomponenten, wie der Direktabscheidung von Festelektrolyt-Dickschichten auf Elektrodenmaterialien auch für die Herstellung von Kompositkathoden aus z. B. Ionenleiter, Leitrühr und Aktivkomponente (z.B. LiFePO_4) mittels Aerosol-Codeposition von Pulvermischungen. Aussichtsreiche Ansätze werden anhand explorativer Studien näher erläutert.

Summary

Electric energy storage technologies are a central research topic of our time. In order to make battery storage systems, e.g. for electromobile applications, competitive with the current combustion systems in terms of mileage, new cell architectures are required. The All-Solid-State Battery (ASSB) concept could offer the solution for high energy and power densities through novel electrode materials like, e.g., lithium metal. In terms of safety, ceramic solid electrolytes (SE) have advantages over flammable liquid electrolytes. As a representative of oxide ceramics, cubic lithium garnet ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO) offers not only excellent mechanical properties but also high ionic conductivities. Concerning the feasibility of large-scale fabrication, the possibilities and limits of process technologies are ultimately decisive. In recent years, the Aerosol Deposition (AD) process has established itself as an innovative process with the unique selling point of manufacturing dense ceramic coatings and thick-films at room temperature.

In the present work, the fabrication of Li^+ -ion conducting LLZO thick-films by Aerosol Deposition is developed. Starting with the synthesis of the powder material and further processing for aerosol deposition, the basic functional properties are characterized and the ionic conductivity is optimized by thermal post-treatment.

With regard to powder synthesis, the focus was on stabilizing the cubic garnet structure, as this has a significantly higher ionic conductivity than the tetragonal crystal structure. Compared to conventional pellet synthesis with calcination and a subsequent sintering step, the Aerosol Deposition requires a fully developed cubic garnet structure already after the calcination step. For temperatures of 900–1000 °C, stabilization of the cubic garnet phase can be achieved by the combined addition of $y \geq 0.2$ Al and $z \geq 0.3$ Ta in $\text{Al}_y\text{Li}_{7-3y-z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{Ta}_z\text{O}_{12}$. The addition of $y \geq 0.2$ Al without Ta results in phase mixtures of tetragonal and cubic garnet structure. The achieved phase content of cubic LLZO (c-LLZO) is in the range of ≥ 88 % volume fraction.

The focus of the further treatment of the powder material was on the milling treatment to make the powder suitable for the AD process. Particular attention was paid to the phase-pure handling and further processing of the powders in order to avoid the formation of the insulating Li_2CO_3 phase under the influence of environmental conditions. Three different grinding processes were compared here. In terms of contamination, dry-milling leads to

the purest powders with the least amounts of Li_2CO_3 , although dry-milling has disadvantages with regards to the small batch size. When grinding in cyclohexane, subsequent removal of the solvent is required. The fluidized bed jet-milling process shows the highest impurities of moisture and Li_2CO_3 due to the ambient process conditions. However, it offers the advantage of high throughput. Powders from all three production routes can be processed into thick-films by means of AD, whereby additional annealing steps are required for the powder milled in solvent and the jet-milled powder. The moisture content of the powder material plays a central role in the deposition behaviour. High moisture contents in the powder result in chalk-like films, while a reduced moisture content in the powder due to, e.g., subsequent temperature treatment enables homogeneous and stable thick-films. Subsequent removal of Li_2CO_3 from the powder at elevated temperatures ($T > 500\text{ }^\circ\text{C}$) is, however, counterproductive, since the positive effect of milling for film deposition is cancelled out by the beginning of sintering and morphological changes of the powder.

The coating experiments were carried out on interdigital electrodes (IDEs) and on metal substrates. Films of 2–40 μm thickness could be achieved. The AD coatings show an intimate contact to the substrate material and roughness values of $R_a \approx 0.29\text{ }\mu\text{m} \pm 0.12\text{ }\mu\text{m}$ and $R_z \approx 2.11\text{ }\mu\text{m} \pm 0.75\text{ }\mu\text{m}$. With regard to an application with active Lithium metal anodes, it is necessary to evaluate the roughness with reference to the layer thickness, as this represents a parameter for the homogeneity of the lithium deposition (cycling). Microstructurally, films consist of a nanocrystalline structure with lattice stresses and increased lattice constant. This results from the coating process and the occurring high kinetic energies converted to particle fracture. The generated layers show a homogeneous microstructure. The cubic crystal structure remains intact after deposition. All this confirms the mechanism of *Room Temperature Impact Consolidation* (RTIC) and is in good agreement with current literature. The presence of a certain porosity in the layer is probably due to the deposition and embedding of nanoparticle agglomerates in the starting powder. These are unavoidable for the here mainly used type of aerosol generation. Overall, the hardness values of the layers, which are in the range of bulk samples, also indicate a functioning process.

Besides the mentioned results, the focus of this thesis was on the investigation of electrical properties of the films. Impedance spectroscopic (IS) investigations of as-deposited films show a single contribution (semicircle in the Nyquist plot) dominating the conduction properties. Due to lattice stresses and the nanocrystalline microstructure with a high degree of intermediate grain contacts, the ionic conductivity of deposited films is in the range of 10^{-7} S/cm . Investigations with a reversible Li metal anode show that layers can be cycled. The main focus of subsequent investigations was on the recovery of conductivity,

which is significantly reduced by the coating process compared to literature values for bulk samples. By means of temperature treatment, the room temperature ionic conductivity could already be significantly increased to values of 10^{-6} – 10^{-5} S/cm by heat treatment at 400 °C. The maximum room temperature conductivity achieved is in the range of 4– $7 \cdot 10^{-5}$ S/cm (heat treatment at 600 °C). The effects that are decisive for the regeneration can be found in the microstructure. The Li⁺-ion conduction mechanism in the garnet crystal structure, which is based on a hopping mechanism between Li⁺ vacancies, depends very much on an intact crystal lattice. Investigations on lattice strain by X-ray diffraction show that a major part of lattice strain can already be relieved up to 400 °C. At the same time, it can be shown that the grain conductivity reaches values of 10^{-4} S/cm by treatment temperatures of 400 °C ($< 10^{-6}$ S/cm in the as-deposited state). The recovery of up to two orders of magnitude is thus mainly due to the elimination of crystal lattice strain. Remaining recoveries at higher temperatures are due to sintering effects and the improvement of grain-grain contacts through reduction of grain boundary area. These trends show the advantage of AD. Due to the possibility of dense *in situ* processing of the thick-films with already intimate contact of the crystallites in the layer, a significant increase of the functional properties can be achieved already at moderate annealing temperatures.

Based on the obtained results, the final chapter discusses the basic principles of a possible AD-based production of ASSBs and components. In addition to the production of individual components, such as the direct deposition of solid electrolyte thick-films on electrode materials, there are also possibilities for the production of composite cathodes (e.g. from ion conductors, carbon black, and active electrode components (e.g. LiFePO₄)) with Aerosol Codeposition of powder mixtures. Promising approaches are explained in explorative studies.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort der Herausgeber	i
Danksagung	i
Zusammenfassung	iii
Summary	vii
Inhaltsverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Grundbegriffe und Aufbau einer Batteriezelle	3
2.1.1 Grundlegender Aufbau und Rolle des Elektrolyten	3
2.1.2 Anforderungen an Festelektrolyte und Hürden für die Umsetzung von Feststoffbatterien	5
2.2 Ionenleitung in Festelektrolyten	7
2.2.1 Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie	8
2.2.2 Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit über Konstantstrom-Messung	11
2.2.3 Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit über Hebb-Wagner-Polarisation	12
2.3 Der Li ⁺ -Ionenleiter Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ (LLZO)	12
2.3.1 Zusammenhänge von Kristallstruktur und Leitfähigkeit bei Lithium-Granat	12
2.3.2 Stabilität von Lithium-Granat	17
2.3.3 Aktueller Stand zur Herstellung von Schichten aus Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	19
2.4 Die aerosolbasierte Kaltabscheidung	20
2.4.1 Einordnung des Beschichtungsprozesses	21
2.4.2 Beschichtungsanlage und grundlegender Beschichtungsvorgang	21
2.4.3 Vom Partikel zur Schicht – Beschichtungsmechanismus und Einfluss des Pulverwerkstoffs auf den Beschichtungsprozess	23
2.4.4 Weitere Einflussgrößen auf das Beschichtungsverhalten	27
2.5 Schichtanalyse mittels Röntgendiffraktometrie	28

3 Zielsetzung und Vorgehensweise	30
4 Experimentelle Durchführung	33
4.1 Synthese und Weiterverarbeitung von Lithium-Granat	33
4.1.1 Werkstoffsynthese über die Mischoxidroute	33
4.1.2 Mahlverfahren zur Aufbereitung der Pulver für die Aerosol-Deposition	35
4.2 Beschichtungsanlage für die Aerosol-Deposition	37
4.3 Beschichtungssubstrate, Probenhandhabung und Temperaturnachbehandlung	39
4.4 Charakterisierungsmethoden für Pulver und Beschichtungen	42
4.4.1 Thermogravimetrie (TG)	42
4.4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	43
4.4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)	43
4.4.4 Profilometrie und 3D-Laser-Scanning-Mikroskopie	44
4.4.5 Mikrohärtmessung	45
4.4.6 Verfahren zur Bestimmung der Wärmeausdehnung	45
4.4.7 Analyse der Partikelgrößenverteilung	46
4.4.8 Elektrische Charakterisierungsmethoden	46
5 Herstellung von Granat-Pulvern für die Aerosol-Deposition	51
5.1 Stabilisierung der kubischen Granatstruktur	51
5.2 Anpassung der Pulverherstellung für hohe Phasenreinheit	56
5.2.1 Einfluss der Feuchte auf den Werkstoff	56
5.2.2 Auswirkungen des Mahlschrittes zur Weiterverarbeitung der Pulver	58
5.3 Beschichtungsverhalten gemahlener Granat-Pulver	63
6 Eigenschaften von Granat-Schichten hergestellt mittels Aerosol-Deposition	67
6.1 Oberflächenbeschaffenheit von Schichten	67
6.2 Mikrostruktur von Granat-Schichten	69
6.3 Bestimmung der Schichthärte	74
6.4 Elektrische Eigenschaften von Granat-Schichten	75
6.4.1 Grundlegende Leitfähigkeitsbeiträge	75
6.4.2 Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit	80
6.4.3 Zyklisierung von Schichten mit Lithium-Metall-Elektrode	81
6.4.4 Einfluss des Trägergases	86
7 Einfluss einer Temperaturbehandlung auf die Schichteigenschaften	88
7.1 Thermisches Ausdehnungsverhalten	88
7.2 Entwicklung der Schichtleitfähigkeit durch Temperaturbehandlung	93
7.2.1 Untersuchungen an Schichten auf Interdigital-Elektroden	93
7.2.2 Untersuchungen an Granat-Schichten auf Metallsubstrat	100
7.3 Zwischenfazit zur Entwicklung der Leitfähigkeit durch Temperaturbehandlung	106

8 Explorative Ansätze zur Herstellung einer Feststoffbatterie mittels Aerosol-Deposition	109
8.1 Ansätze zur Nutzung der Aerosol-Deposition als Fertigungstechnologie für Feststoffbatterien	109
8.2 Studie zur Herstellung von Kompositkathoden	112
8.3 Anodische Schutzschichten und Effekt der Substrathärte	114
9 Fazit und Ausblick	117
A Anhang	123
A.1 Bestimmung des Temperaturprofils von Interdigital-Elektroden	123
A.2 Kompensationsmessungen für die Impedanzspektroskopie	125
A.3 Weitere Abbildungen	127
A.4 Identifikation von Material- und Grenzflächenbeiträgen aus Impedanzdaten	130
A.5 Herstellung von Sinterkörpern	133
A.6 HT-XRD Messungen	134
Abkürzungen und Symbole	135
Urheberrechtshinweise	140
Literaturverzeichnis	141
Verzeichnis eigener Publikationen	161