

Oxidische Keramiken als Elektrolyte für Festkörperbatterien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

DISSERTATION

von

Nikolas Schiffmann, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 28.07.2023

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Helmut Ehrenberg

Kurzfassung

Der Einsatz von Feststoffelektrolyten in Lithiumionenbatterien wird als erfolgversprechender Lösungsansatz gesehen, den steigenden Anforderungen an die Energiedichte und die Sicherheit gerecht zu werden. Eine Herausforderung dabei besteht in der Synthese geeigneter Festkörperelektrolyte mit hoher ionischer Leitfähigkeit und in der Integration dieser Werkstoffe als funktionale Elektrolyte innerhalb des Zellaufbaus. Im Fokus dieser Arbeit stehen dafür oxid-basierte Vertreter der Festkörperelektrolyte.

In Bezug auf die Materialentwicklung wird grundlegend untersucht, welche Faktoren für die Derivate der Struktur $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ einen Einfluss auf die Verdichtung und die ionische Leitfähigkeit haben. Dafür wird systematisch sowohl die Größe als auch die Menge der Substitutionsionen in der Struktur mit $\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} und Sc^{3+} variiert. Der Herstellungsprozess dieser Materialien wird ausgehend von der Sol-Gel-Synthese, über die Aufbereitung der Pulver, bis hin zu den Sinterbedingungen der keramischen Proben betrachtet und analysiert. Dabei werden die Zusammenhänge zwischen der Mikrostrukturausbildung, dem Anteil an Fremdphasen und den Eigenschaften der Elektrolyte herausgearbeitet. Zusätzlich werden für das ionisch leitfähigste Material $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, mit einer ionischen Leitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ bei Raumtemperatur, in Bezug auf eine skalierbare Produktion geeignete Prozessparameterbereiche aufgezeigt.

Im Hinblick auf die funktionelle Integration der oxidischen Elektrolyte in einer Feststoffzelle werden die Prozessparameter für die Formgebung mittels Foliengieß- und Replika-Verfahren für die Materialien $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,557}\text{TiO}_3$ erarbeitet. Anschließend werden aus den erhaltenen Grünkörperelementen tragfähige Elektrolytstrukturen co-gesintert, die durch Infiltration mit Aktivmaterialien zu Vollzellen komplettiert werden können. Erste Zyklerversuche bestätigen die prinzipielle Funktion der Festkörperbatterien und geben Hinweise für eine effiziente Gestaltung des Aufbaus.

Abstract

The use of solid electrolytes in lithium-ion batteries is seen as a promising solution to meet the increasing demands in energy density and safety. A challenge is on the one hand the synthesis of suitable solid electrolytes with high ionic conductivity and on the other hand the integration of these materials as functional electrolytes within the cell structure. This study focuses on the oxide-based representatives of solid electrolytes.

With regards to material development, the factors which influence the densification and the ionic conductivity of the derivatives of the structure $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ are fundamentally investigated. For this purpose, the size and the amount of substitution ions in the structure are varied systematically with $\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} and Sc^{3+} . The manufacturing process of these materials is developed and analyzed from the sol-gel synthesis, to the preparation of the powder and the sintering conditions of the ceramic samples. The relationships between the microstructure formation, the fraction of secondary phase and the properties of the electrolytes are identified. Consecutively, as preliminary work for a scalable production, suitable process parameter ranges for the most viable material $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, with an ionic conductivity of $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$, are defined.

Furthermore, with respect to the functional integration of the oxide electrolytes in a solid state cell, the parameters for the shaping technologies tape casting and replica process are established for the materials $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$. Subsequently, load-bearing electrolyte structures are co-sintered from the obtained green body elements, which can be completed to full cells by infiltration with active materials. The first cycling tests confirm the basic function of the solid-state batteries and provide valuable information for an efficient design of future cell structures.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien – Keramische Werkstoffe und Technologien am Karlsruher Institut für Technologie (IAM-KWT, KIT). An dieser Stelle möchte ich denjenigen danken, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein außerordentlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. J. Hoffmann für die wertvolle Unterstützung sowie die ausgewogene Mischung aus wissenschaftlichem Freiraum und fachlicher Anleitung. Die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Institut durchzuführen, bedeutete für mich lehrreiche und spannende Jahre mit einem tiefgehenden Einblick in die Welt der Keramik.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei Frau Dr. rer. nat. E. C. Bucharsky und Herrn apl.-Prof. Dr. K. G. Schell für die tatkräftige und ausdauernde Unterstützung während meiner akademischen Laufbahn bedanken. Ihre konstruktiven Denkanstöße, ihre Tipps und ihre Ratschläge waren für mich stets eine gute Orientierung im komplexen Themenfeld der Festkörperelektrolyte. Ich danke euch für die vielen Jahre, in denen eure Tür stets für mich offenstand.

Außerdem danke ich allen Kollegen am IAM KWT für ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit, sei es durch fruchtbare fachliche Diskussionen, Hilfestellungen im Labor oder technische Unterstützung. Ich danke allen beteiligten Studenten, die im Rahmen ihres Studiums oder als wissenschaftliche Hilfskräfte mit mir zusammengearbeitet haben. Bei allen Projektpartnern in FestBatt möchte ich mich für die wissenschaftliche Zusammenarbeit und den Erfahrungsaustausch bedanken.

Zuletzt gilt mein herzlicher Dank meiner Frau Alina und meiner ganzen Familie, die mich immer unterstützt haben und durch ihren Rückhalt einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	ii
Danksagung	iii
Inhaltsverzeichnis	iv
1 Einleitung	1
2 Kenntnisstand	3
2.1 Lithium-Ionen-Batterie.....	3
2.2 Festkörperelektrolyte	5
2.2.1 Elektrolyte mit NZP-Struktur	9
2.2.2 Elektrolyte mit Perowskitstruktur	13
2.3 Zellkonstruktion einer Feststoffbatterie basierend auf oxidischen Elektrolyten.....	15
2.4 Kommerzielle Feststoffbatterien basierend auf oxidischen Elektrolyten.....	19
2.5 Grundlagen zu den Formgebungsverfahren	21
2.5.1 Folien gießen	21
2.5.2 Replika-Verfahren.....	24
2.6 Zielsetzung der Arbeit	26
3 Experimentelle Vorgehensweise	29
3.1 Materialsynthese	29
3.1.1 Sol-Gel Synthese	29
3.1.2 Misch-Oxid-Route.....	31
3.2 Pulveraufbereitung	31
3.3 Formgebung	32
3.3.1 Tablettenförmige Proben	33
3.3.2 Dünne Folien.....	33
3.3.3 Schwammstrukturen	35
3.4 Aufbau der Elektrolytstrukturen	36
3.5 Aufbau der Testzellen	37
3.6 Eingesetzte Analyseverfahren	38
3.6.1 Spezifischen Pulveroberfläche und Äquivalentdurchmesser.....	38
3.6.2 Dichtebestimmung	39
3.6.3 Dilatometrie.....	39

3.6.4	Diffraktometrie	40
3.6.5	Mikroskopie.....	40
3.6.6	3D Strukturanalyse.....	42
3.6.7	Mechanische Charakterisierung	42
3.6.8	Rheologische Charakterisierung	43
3.6.9	Elektrochemische Charakterisierung	43
3.6.10	Elektrochemische Zellcharakterisierung	47
4	Ergebnisse der NZP-Materialien	48
4.1	Einfluss der Substitutionsionengröße	48
4.1.1	Pulvercharakterisierung	48
4.1.2	Auswirkung auf die Materialeigenschaften	54
4.1.3	Mikrostrukturanalyse.....	58
4.2	Einfluss der Stöchiometrie.....	60
4.2.1	Pulvercharakterisierung	60
4.2.2	Auswirkungen auf die Materialeigenschaften	65
4.2.3	Mikrostrukturanalyse.....	69
4.3	Einfluss der Synthesebedingungen.....	71
4.3.1	Pulvercharakterisierung	72
4.3.2	Auswirkung auf die Materialeigenschaften	74
4.3.3	Mikrostrukturanalyse.....	77
5	Ergebnisse des Zellbaus	82
5.1	Elektrolytstruktur basierend auf LLTO.....	82
5.1.1	Folien.....	82
5.1.2	Schwammstrukturen.....	85
5.1.3	3D-Zellgerüst	88
5.2	Elektrolytstruktur basierend auf LATP	91
5.2.1	Suspensionsentwicklung	91
5.2.2	Folien.....	92
5.2.3	Schwammstrukturen.....	95
5.2.4	3D-Zellgerüst	98
5.3	Festkörperbatterien.....	100
5.3.1	Aufbau der Vollzellen	100
5.3.2	Zyklieren der Vollzellen.....	102
6	Diskussion	105
6.1	Festkörperelektrolyte basierend auf der NZP-Struktur.....	105
6.2	Skalierbarkeit der Materialsynthese	110
6.3	Zelldesign mit oxidischen Festkörperelektrolyten	112
6.4	Aufbau der Vollzellen	118

6.5 Einordnung und Potential des Zellkonzepts	123
7 Zusammenfassung.....	130
8 Anhang	132
Literaturverzeichnis	137
Veröffentlichungen	151
Betreute studentische Arbeiten	152

1 Einleitung

Als mobiler Energiespeicher ist die Lithiumionenbatterie (LIB) ein essenzieller Teil der heutigen Gesellschaft geworden. Da sie fast jedes tragbare Elektrogerät mit Strom versorgt, als Zwischenspeicher dient und in Zukunft unsere Mobilität gewährleisten soll, steigen die Anforderungen an die Energiedichte und die Sicherheit der Batteriezellen stetig. Für den Ionentransport zwischen den Elektroden werden in der wiederaufladbaren LIB im Allgemeinen Lithiumsalze verwendet, die in organischen Lösungsmitteln dissoziiert sind. Damit werden zwar hohe ionische Leitfähigkeiten und eine gute Kontaktierung der Elektroden gewährleistet, aber gravierende intrinsische Nachteile wie Toxizität, leichte Entflammbarkeit, geringe Temperaturstabilität und die Gefahr des Auslaufens im Schadensfall limitieren die Einsatzmöglichkeiten und das Leistungspotential der LIB. Im schlimmsten Fall führen diese Nachteile bei einer Fehlfunktion innerhalb der Zelle zu einer exothermen Reaktion, die in einer explosionsartigen Energiefreisetzung enden kann. Berichterstattungen zu brennenden Handy Akkus und Elektrofahrzeugen verunsichern den Verbraucher und führen zu einer berechtigten Skepsis gegenüber der LIB [1]. Um diese Nachteile zu überwinden, höhere Energiedichten zu realisieren und den stetig steigenden Anforderungen an die Sicherheit gerecht zu werden, müssen neue Batteriesysteme entwickelt werden. Ein Lösungsansatz liegt in dem Konzept der Festkörperbatterie. Hier gibt es keine flüssigen Komponenten, weshalb das System als sicherer gilt und darüber hinaus hinsichtlich der thermischen Randbedingungen toleranter ist. Diese Aspekte könnten gerade im Anwendungsfeld der Elektromobilität die Marktakzeptanz steigern [2,3].

Für die erfolgreiche Implementierung einer rein aus Feststoffen bestehenden Batterie besteht die Herausforderung darin, die Funktion des flüssigen Elektrolyten, also die Leitung der Lithiumionen von einem Elektrodenraum in den anderen, effizient mit einem Feststoff umzusetzen. Bei der Suche nach geeigneten Kandidaten für diese Aufgabe, ha-

ben sich im internationalen Forschungsumfeld vor allem die folgenden drei Materialgruppen der Feststoffionenleiter als vielversprechende Optionen herauskristallisiert: Gruppen der anorganischen Sulfide und Oxide und organischen Polymere. Es wurden viele potentielle Elektrolyte innerhalb dieser Materialgruppen identifiziert, in denen eine hohe Leitfähigkeit der Lithiumionen erzielt werden kann. Jedoch reicht diese Eigenschaft alleine noch nicht aus, um die Materialien erfolgreich in einer Batteriezelle einzusetzen. Jede Materialgruppe bringt ihre spezifischen Vorteile, aber auch Nachteile mit sich, die beim Design eines Zellkonzepts berücksichtigt werden müssen. Außerdem müssen bei der Auswahl der dazugehörigen Aktivmaterialien die Grenzflächenwiderstände und potentielle Reaktionen der Materialien untereinander mit beachtet werden. Auch die Strukturierung der Zelle bringt neue Herausforderungen mit sich. Eine vollständige Benetzung des Aktivmaterials bei gleichzeitig durchgängigen Leitungspfaden, wie es bei einem flüssigen Elektrolyten intrinsisch bereits der Fall ist, muss in der Festkörpervariante mit innovativen Formgebungsverfahren realisiert werden [2,4,5].

In der vorliegenden Arbeit soll ein solches Zellkonzept basierend auf oxidischen Festkörperelektrolyten entwickelt und umgesetzt werden. Dafür wird bei der Verarbeitung der Festkörperelektrolyte die komplette Prozesskette betrachtet. Von der Synthese der Ausgangsmaterialien, über die Formgebung der Elektrolytstrukturen, bis hin zum Aufbau kompletter Zellen werden Prozesswege erarbeitet und entscheidende Parameter identifiziert. Durch eine Kombination verschiedener Formgebungsverfahren werden geeignete Strukturen hergestellt, die den Aufbau von Batteriezellen ermöglichen, die komplett ohne den Einsatz der kritischen Flüssigelektrolyte auskommen. Die Untersuchungen erfolgten am Institut für Angewandte Materialien – Keramische Werkstoffe und Technologien des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projekts „FestBatt“ (Kompetenzcluster für Festkörperbatterien).

2 Kenntnisstand

2.1 Lithium-Ionen-Batterie

Die technische Batterieentwicklung begann bereits im späten 18. Jahrhundert mit den Erfindungen von Alessandro Volta [6]. Das Konzept wurde permanent weiterentwickelt und mit Hilfe der verschiedensten Materialien, wie Blei, Nickel/Cadmium oder Nickel-Metallhydrid, immer neue Stromspeicher entworfen. Spätestens mit der Entwicklung der wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie (LIB) ist der mobile Energiespeicher als essenzieller Teil der heutigen Gesellschaft nicht mehr wegzudenken. Die LIB ist heute in fast jedem tragbaren Elektrogerät zu finden, dient als Zwischenspeicher und soll in Zukunft unsere Mobilität gewährleisten [3]. Die Grundlagen dieser Batterieform wurden in den 1970er und 1980er Jahren von M. Stanley Whittingham, John B. Goodenough und Akira Yoshino erarbeitet, wofür sie 2019 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurden [7].

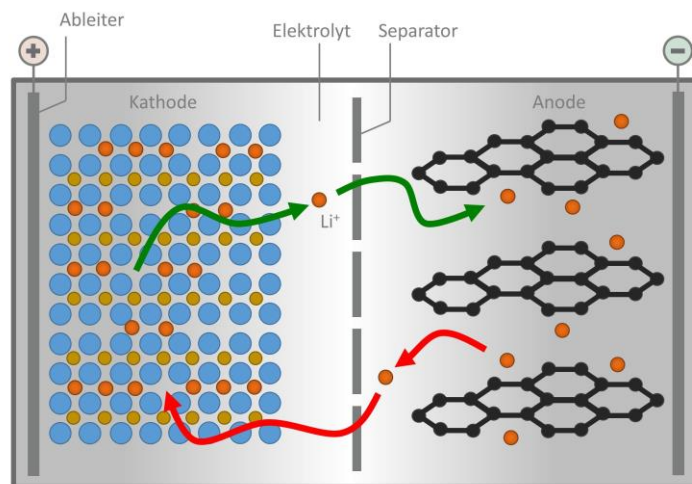


Abbildung 1: Schemazeichnung des Funktionsprinzips der ursprünglichen Lithium-Ionen-Batterien (in Anlehnung an Goodenough et al. [8]).

Das Funktionsprinzip der ursprünglichen LIB ist in Abbildung 1 gezeigt. Die elektrochemische Batterie besteht aus zwei Elektroden, der Anode und der Kathode. Diese sind jeweils über metallische Ableiter elektrisch an einen äußeren Stromkreis angeschlossen. Der Separator bestand anfänglich aus einer Cellulosemembran und trennt die beiden Elektroden

in der Batterie räumlich voneinander. Die gesamte Zelle ist mit einem flüssigen Elektrolyten gefüllt, der dissoziierte Lithiumsalze enthält und damit einen Ionentransport von einer Elektrode zur anderen ermöglicht [8]. Zunächst wurde als Kathodenmaterial Lithium-Cobaltdioxid und als Anodenmaterial Graphit eingesetzt. Beide Materialien agieren dabei als Wirtsgitter, in welche die Lithiumionen (in der Abbildung als rote Punkte dargestellt) ein- und wieder ausgelagert werden können. Beim Laden der Batterie werden die Li^+ -Ionen durch das Anlegen einer Spannung dazu gebracht, sich aus der Kathode über den Elektrolyten zur Anode zu verlagern. Durch ein anschließendes Entladen der Zelle wandern die zuvor im Graphit interkalierten Li^+ -Ionen über den Elektrolyten zurück zur Kathode. Gleichzeitig fließen Elektronen zum Ausgleich der Elektroneutralität von der Anode zur Kathode. Da die beiden Elektroden innerhalb der Zelle durch den Elektrolyten und den Separator elektronisch voneinander isoliert sind, ist dies nur über den Umweg des äußeren Stromkreises möglich, wobei die Elektronen von einem Verbraucher genutzt werden können [9].

Basierend auf diesem ursprünglichen Aufbau wurde die LIB stets weiterentwickelt [10]. Durch Anpassungen in der Kathode, wie beispielsweise der zusätzliche Einsatz von Nickel und Mangan im Aktivmaterial, konnte die Lithiumspeicherfähigkeit in der Elektrode verbessert und damit die Kapazität erhöht werden [11,12]. Durch den Einsatz amorpher Kohlenstoffe oder Lithiumtitanat als Anodenmaterial konnte die Stabilität bei hohen Laderaten verbessert werden [13]. Damit die LIB jedoch den stetig steigenden Anforderungen weiterhin gerecht werden kann, muss neben den Elektroden auch der Elektrolyt weiterentwickelt werden [2,14]. Die im Allgemeinen verwendeten organischen Flüssigelektrolyte sorgen durch eine hohe ionische Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-2} S/cm für einen schnellen Ionentransport zwischen den Elektroden [15,16]. Allerdings bringen diese auch gravierende Nachteile mit sich, denn sie sind leicht entflammbar und umweltschädlich [17,18]. An den Kontaktflächen zu den Elektroden bilden sich oft unerwünschte Reaktionsprodukte, die den Zugang der Lithiumionen zum Aktivmaterial erschweren [19]. Eine Überladung der Batterie kann zu Dendritenwachstum durch den Separator führen und so einen Kurzschluss in der Zelle auslösen [20,21]. Des Weiteren limitiert die chemische Stabilität der flüssigen Elektrolyte die Zellspannung und damit auch die Möglichkeit durch höhere Spannungen die Energiedichte zu steigern [22]. Ein vielversprechender Ansatz für

eine Steigerung der Leistungsfähigkeit der LIB in Bezug auf die Energiedichte, die Lebensdauer und die Betriebssicherheit ist es, die ursprüngliche Bauform mit einem flüssigen Elektrolyten abzuändern und stattdessen einen Feststoff einzusetzen. Die Vorteile werden vor allem darin gesehen, dass durch die Verwendung nicht brennbarer und chemisch stabiler Feststoffe die Sicherheit der Zelle deutlich gesteigert und gleichzeitig die Notwendigkeit für aufwendige Schutzverpackungen reduziert wird. Die Energiedichte könnte durch einen größeren Anteil an Aktivmaterial und höhere Spannungen gesteigert werden. Außerdem könnten durch Elektrolyte, die an Luft stabil sind, die Produktionskosten gesenkt und gleichzeitig die Lebensdauer erhöht werden [2,5,23,24]. Eine Herausforderung besteht darin, Feststoffe zu finden, die einen ausreichend schnellen Lithiumionentransport ermöglichen und gleichzeitig die Elektroden elektrisch isolieren können. Die Materialien müssen chemisch und mechanisch stabil sein, damit an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt der Übergangswiderstand minimal gehalten werden kann. Außerdem muss in einer Feststoffzelle für schnelle Laderaten und hohe Kapazitäten eine Ionenleitfähigkeit auch in die Elektroden hinein realisiert werden. Dafür ist eine große Oberfläche zwischen Elektrolyt und Aktivmaterial notwendig [25–29].

2.2 Festkörperelektrolyte

Um die in Kapitel 2.1 geschilderten Herausforderungen zu meistern und den Aufbau einer Festkörperbatterie zu ermöglichen, besteht die Notwendigkeit der Entwicklung von Ionenleitfähigen, sicheren und gleichzeitig kostengünstigen Elektrolytmaterialien. In der Literatur werden als Festkörperelektrolyte hauptsächlich die anorganischen Materialien aus der Gruppe der Oxide und Sulfide diskutiert. Eine weitere große Gruppe stellen organische Polymere dar, die in der Kombination mit darin gelösten Lithiumsalzen ein Ionenleitfähiges Materialsystem ergeben. Die Ausarbeitung von Manthiram et al. zu den verschiedenen Klassen der Festkörperelektrolyte gibt einen guten Überblick bezüglich der Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Materialien, wenn auch die grobe Zusammenfassung der jeweils unzähligen Einzelmaterialien nur generelle Tendenzen erfassen kann [23]. Die berücksichtigten Materialeigenschaften sind die flächenspezifische Ionenleitfähigkeit, die Ionenselektivität, der flächenspezifische elektronische Widerstand, das elektrochemische Stabilitätsfenster, die thermische Stabilität, die chemische Kompatibilität

mit anderen Zellkomponenten, die mechanischen Eigenschaften, die Prozesskosten zur Herstellung und die Geräteintegration. In Abbildung 2 werden die Stärken der jeweiligen Materialklassen in Form eines Netzdiagramms verglichen.

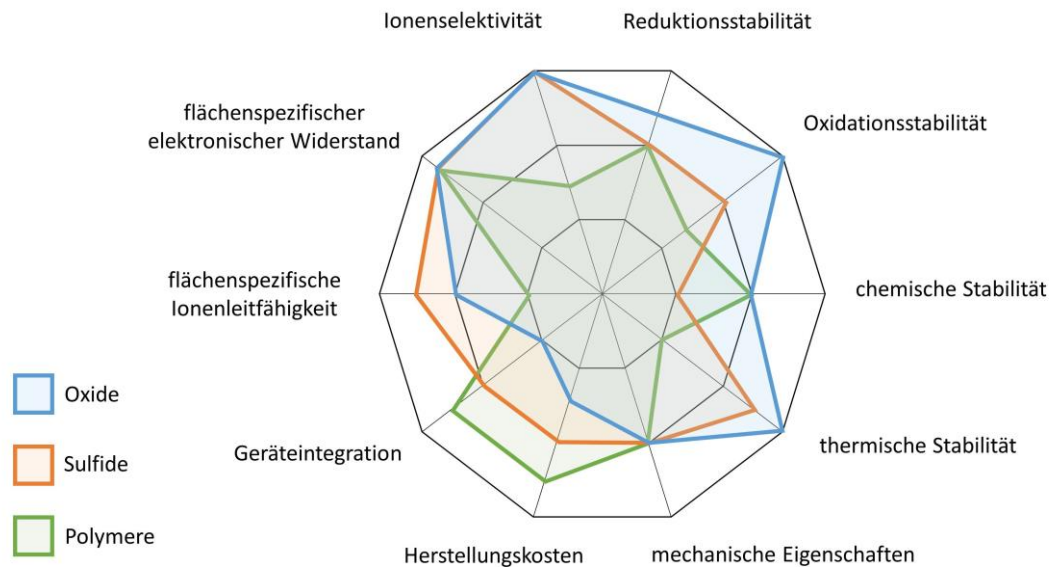


Abbildung 2: Vergleich der Eigenschaften der unterschiedlichen Festkörperelektrolytklassen Oxide, Sulfide und Polymere. (nach Manthiram et al. [23])

In der Klasse der Sulfide werden die höchsten ionischen Leitfähigkeiten im Vergleich der Festkörperelektrolyte erreicht. Die absoluten Werte einzelner Sulfide kommen sogar nahe an die Werte von Flüssigelektrolyten heran. Zusätzlich erreichen die Sulfide, im Vergleich zu den dissoziierten Salzen in einem Flüssigelektrolyt, durch eine hohe Ionenselektivität eine Überföhrungszahl von eins. Zudem können Sulfide bereits als kaltgepresste Tablette hohe Leitfähigkeiten erreichen, wodurch ein aufwendiger Sinterprozess, wie er bei anderen anorganischen Elektrolyten nötig ist, vermieden werden kann. Der große Nachteil der Sulfide liegt in der schlechten Kompatibilität mit anderen Zellkomponenten sowie in der schlechten chemischen und thermischen Stabilität. Schon ein geringer Kontakt mit Wasser führt zur Bildung des hochgiftigen Gases H_2S , weshalb die Verarbeitung unter Schutzgasatmosphäre erfolgen muss [5,30,31]. Begonnen hat die Forschung zu sulfidischen Elektrolyten mit Gläsern aus dem System Li_2S-SiS_2 , die mit verschiedenen Lithiumverbindungen dotiert wurden [32,33]. Eine weitere wichtige Klasse sind kristalline Sulfide, wie zum Beispiel das thio-LISICON (Lithium Superlonic CONductor) Material aus dem System

$\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ [34,35]. Die daraus hergestellte Zusammensetzung $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ erreicht bei Raumtemperatur eine ionische Leitfähigkeit von $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ [36].

Die Polymerelektrolyte haben im Vergleich zu den anorganischen Materialien eine wesentlich bessere Dehnbarkeit und können dadurch gut die Volumenexpansion der Elektroden beim Laden und Entladen abfedern. Durch eine gute Haftung der Polymermembran auf der Elektrodenoberfläche kann der Übergangswiderstand minimiert werden. Die Möglichkeit der skalierbaren und kostengünstigen Herstellung machen die Polymere für eine kommerzielle Anwendung interessant. Allerdings liegen die ionischen Leitfähigkeiten der Polymerelektrolyte deutlich niedriger als bei den anorganischen Vertretern. Zusätzlich schränkt ein schmaleres elektrochemisches Stabilitätsfenster und eine geringere thermische Beständigkeit den Einsatz in Festkörperzellen ein [37–41]. Die Polymerelektrolytentwicklung ergab sich aus der Entdeckung, dass Lithiumsalze in Polyethylenoxid (PEO) gelöst werden können und dort als mobile Ionen zwischen den beweglichen Polymerketten für eine Leitfähigkeit sorgen [42,43]. PEO ist seitdem eine weitverbreitete Grundstruktur, aber auch andere Polymerketten, wie zum Beispiel Polyacrylnitril, Polymethylmethacrylat und Polyvinylidenfluorid, wurden als Grundlage für eine Elektrolytstruktur untersucht [44–46]. Eine deutliche Steigerung der ionischen Leitfähigkeit kann durch das Erstellen von Polymer-Keramik Kompositen erreicht werden. Dabei werden Keramikpartikel in die organische Struktur eingebracht. Diese wirken dort passiv als Weichmacher oder als aktive Füllstoffe mit effizienten Lithiumleitungs Pfaden und verbessern dadurch insgesamt den Lithiumtransport im Kompositelektrolyt [47–49].

In der Gruppe der Oxide können ionische Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-3} S/cm erreicht werden. Die Werte liegen nur knapp unter denen der flüssigen und sulfidischen Elektrolyte. Wie auch bei den Sulfiden ist in der kristallinen Struktur der Oxide, durch eine hohe Ionenselektivität und eine Überföhrungszahl von eins, ein effizienter Transport der Lithiumionen möglich. Die Materialien zeichnen sich sowohl durch eine gute chemische und elektrochemische Stabilität als auch durch eine sehr gute thermische Beständigkeit aus. Im Gegensatz zu den Sulfiden findet bei den Oxiden im Allgemeinen keine Reaktion mit Wasser oder Luft statt, weshalb eine kostengünstigere Herstellung ohne die Verwendung von Schutzatmosphäre realisiert werden kann. Die Herausforderungen für einen Einsatz

der Oxide in einer Festkörperbatterie liegen hauptsächlich in den hohen Prozesstemperaturen, die für ein dichtes und leitfähiges Gefüge notwendig sind, sowie in ihrer spröden Natur, welche die Geräteintegration erschwert. Zusätzlich wird die Leitfähigkeit der polykristallinen Materialien meist durch einen hohen Widerstand an den Korngrenzen limitiert [23,24,50–52]. Die lithiumionenleitfähigen oxidischen Systeme werden üblicherweise anhand ihrer Kristallstruktur in verschiedene Gruppen eingeteilt. Basierend auf der Granatstruktur wurden vor allem die Materialien $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ und $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ wegen ihrer chemischen Stabilität gegenüber Lithiummetall ausgiebig untersucht [53,54]. Das Dotieren mit Al^{3+} stabilisiert zusätzlich die leitfähigere kubische Phase, wodurch Leitfähigkeiten von $3 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ erreicht werden [55]. Trotz der vielversprechenden Stabilität gegenüber Lithiummetall gibt es bei der praktischen Umsetzung des Zellbaus mit Elektrolyten aus der Granatfamilie gravierende Probleme. Das Material ist, entgegen des allgemeinen Trends der Oxide, an Umgebungsatmosphäre nicht stabil und reagiert mit Wasser und Kohlenstoffdioxid aus der Luft. Es bildet sich eine isolierende Li_2CO_3 Schicht auf der Oberfläche, die einen Lithiumtransfer über die Grenzfläche enorm behindert [56,57]. Die NZP-Struktur, welche von Hagman und Kierkegaard nach dem Na^+ -leitenden Material $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ benannt wurde, beschreibt eine weitere Gruppe der Oxidelektrolyte [58]. Die Li^+ leitenden Vertreter entsprechen der Struktur $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$. Durch geschickte Substitution der Kationen innerhalb dieser Struktur können die höchsten Leitfähigkeiten der Oxidelektrolyte erreicht werden. Die letzte größere Gruppe der oxidischen Elektrolyte bilden die Perowskite mit dem Material Lithium-Lanthan-Titanat. Die Struktur besitzt mit $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ eine hohe Kornleitfähigkeit, wird jedoch durch einen hohen Widerstand an der Korngrenze auf eine Gesamtleitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ limitiert [59]. Es ist anzumerken, dass das sowohl in der NZP-Struktur als auch in den Perowskiten enthaltene Ti^{4+} bei Kontakt mit Lithiummetall reduziert wird und daher eine Verwendung der Elektrolyte in direktem Kontakt mit einer Lithiummetallanode im Vergleich zu den Granaten nicht möglich ist. Für die in dieser Arbeit verwendeten oxidischen Festkörperelektrolytklassen sind eine detaillierte Strukturbeschreibung und Erläuterungen zum Li^+ Leitungsmechanismus in den folgenden Kapiteln ausgeführt.

2.2.1 Elektrolyte mit NZP-Struktur

Die Pionierarbeiten an dem Material $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ von Hong und Goodenough weckten mit Na^+ -Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-3} S/cm ein großes Interesse an dieser Kristallstruktur. Jedoch stellte sich heraus, dass eine einfache Substitution von Na durch Li innerhalb des $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Kristallgitters nicht die gleichen hohen Leitfähigkeiten liefert [60]. Erst durch die Substitution des Zr durch kleinere Ionen wie Ti, Ge und Hf konnte eine Modifikation gefunden werden, die eine Leitung der Lithiumionen unterstützt [61]. Außerdem zeigte sich, dass eine zusätzliche Teilsubstitution der vierwertigen Kationen durch dreiwertige Kationen ein effektiver Weg ist, die Ionenleitfähigkeit weiter zu steigern [62,63]. Die Struktur der daraus hervorgehenden Materialien wird in Bezug auf ihren Ursprung heute als NASICON (NATriumSuperIonicCONductor) bzw. NZP-Struktur bezeichnet.

Die rhomboedrische Kristallstruktur mit einer R-3c Symmetrie (Raumgruppe 167) lässt sich allgemein mit $\text{AM}_2(\text{BO}_4)_3$ beschreiben und ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt. Sie baut sich aus MO_6 Oktaedern und BO_4 Tetraedern auf, die an den Ecken über gemeinsame Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Die Kombination von zwei Oktaedern mit drei Tetraedern ergibt insgesamt das $[\text{M}_2(\text{BO}_4)_3]^-$ Grundgerüst, welches wegen seiner Form auch als Laternenstruktur bezeichnet wird. Das negativ geladene Wirtsgitter wird zum Ausgleich der Elektroneutralität durch die A^+ -Ionen stabilisiert, welche jedoch nicht starr mit dem Gitter verbunden sind.

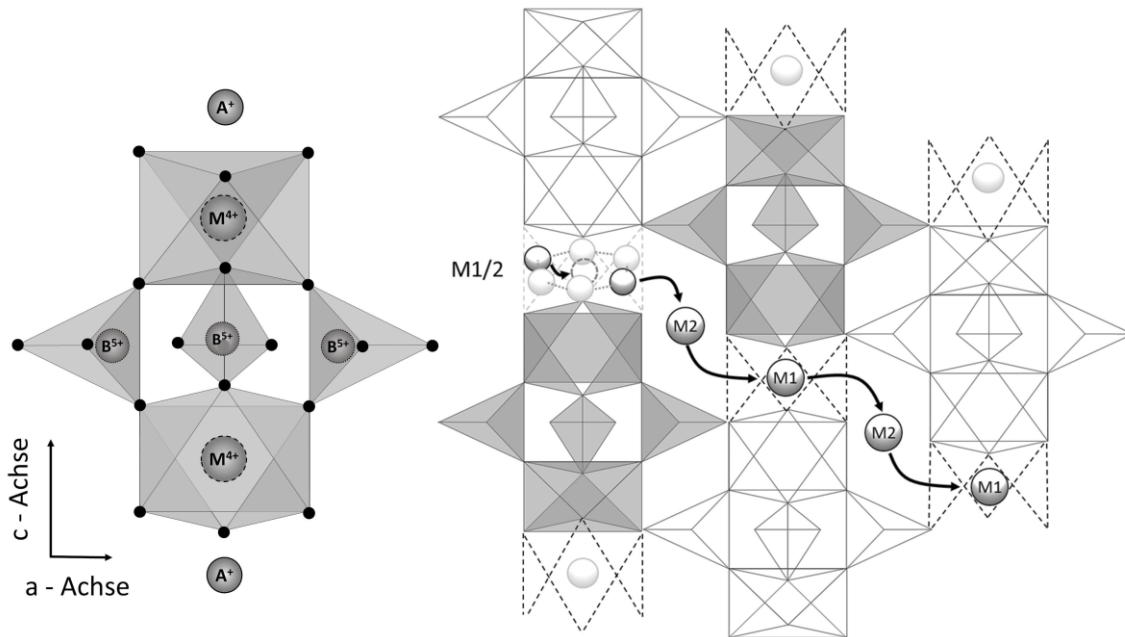


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Aufbaus der NZP-Kristallstruktur mit den entsprechenden Wertigkeiten allgemein beschrieben als $A^+M^{4+}_2(B^{5+}O^{2-}_4)_3$ und des dreidimensionalen Netzwerks aus den Gitterlücken M1 und M2. Die Sauerstoffatome sind für eine bessere Übersicht als kleine schwarze Punkte dargestellt (in Anlehnung an J. Alamo [64]).

Die Ionen befinden sich in verzerrten Oktaedergitterlücken, die entlang der c-Achse oberhalb und unterhalb der einzelnen Laternen liegen. Die Position der Gitterlücke wird in der Literatur als M1 Position bezeichnet und entspricht der Wyckoff Position 6b. Durch eine Teilsubstitution von M^{4+} durch dreiwertigen Kationen entsteht eine negative Ladung im Wirtsgitter, die durch weitere Li^+ ausgeglichen wird. Die zusätzlichen Li^+ verteilen sich auf weitere Gitterlücken (Wyckoff Position 18e), in der Literatur häufig als M2 bezeichnet, die sich auf halbem Weg zwischen den Laternen befinden und so die M1 Positionen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbinden [64].

Neben den Materialkombinationen von $Li_{1+x}M_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ ist $Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ das vielversprechendste System innerhalb der lithiumleitenden NZP-Strukturen. Die Liste der untersuchten Teilsubstitutionen umfasst unter anderem $M = Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}, Y^{3+}, Al^{3+}$ und La^{3+} . Neben der Art der Ionen wurde festgestellt, dass vor allem auch die substituierte Menge und die Herstellungsart einen großen Einfluss auf die erreichbaren Leitfähigkeiten haben. Eine der erfolgreichsten Kombinationen stellt die Teilsubstitution von Al^{3+} in der Stöchiometrie $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ dar. Die Leitfähigkeit der Grundstruktur $LiTi_2(PO_4)_3$ konnte damit um drei Größenordnungen auf nahezu $10^{-3} S/cm$ gesteigert werden [62,63,65,66].

Der Leitungsmechanismus in der NZP-Struktur wurde eingehend untersucht und beruht auf der dreidimensionalen Verknüpfung der Gitterlücken. Im Vergleich zu der anisotropen Ionenleitung in schichtweise aufgebauten Elektrolyten, bei denen es durch nicht übereinstimmende Leitungsebenen an der Korngrenze zu hohen und limitierenden Widerständen kommen kann, werden mit dem isotropen Leitungsnetzwerk in der NZP-Struktur wesentlich höhere Gesamtleitfähigkeiten erreicht. In der $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Grundstruktur sind bevorzugt die niederenergetischen M1 Positionen besetzt. Die durch Substitution mit dreiwertigen Ionen zusätzlich eingebrachten Li^+ verteilen sich auf den energetisch ungünstigeren M2 Positionen. Die Ionenleitung in der Struktur läuft entlang dieser beiden Positionen als Leerstellenmechanismus ab. Durch Analysen an Einkristallen und durch Studien der Leitungspfade mittels Neutronenbeugung konnte gezeigt werden, dass die Besetzung der M2 Positionen die M1 Position destabilisiert und dadurch ein Anteil an Leerstellen auf der M1 Position geschaffen wird. Die Leerstellen auf der M1 Position begünstigen wiederum Platzwechselforgänge in der Struktur und tragen damit zu einer schnelleren Lithiumleitung bei [67–69]. Neuere Untersuchungen anhand atomistischer Modelle konnten mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie zeigen, dass es zwischen der M1 und M2 Position weitere Zwischenpositionen gibt, die in der Struktur bei zunehmender Li^+ Dichte besetzt werden können. In der Gitterlücke um die M1 Position gibt es jeweils sechs weitere Positionen (Wyckoff Position 36f), die je nach Literatur mit M1/2 oder auch mit M3 bezeichnet werden. Die sechs Positionen sind mit leichtem Neigungswinkel in einer dreizähligen Rotationssymmetrie um M1 verteilt. Um eine vakante M1 Position können sich dadurch zwei Lithiumatome auf gegenüberliegenden M1/2 Positionen als Paar in der gleichen Gitterlücke aufhalten. Daraus ergibt sich ein weiterer interstitieller Leistungsmechanismus, bei dem sich ein Lithiumatom aus der Paarbelegung über die M2 Position zu einer bereits einfach belegten M1 Position bewegt. Das zurück gebliebene Lithiumatom findet sich dann im Zentrum der Oktaederlücke auf der zuvor unbesetzten M1 Position ein. Das gewanderte Lithiumatom bildet in der neuen Oktaederlücke mit dem bereits vorhandenen Lithiumatom ein neues Paar auf zwei M1/2 Positionen. Besonders bei der durch dreiwertige Substitutionen erhöhten Lithiumdichte wird davon ausgegangen, dass dieser zusätzliche Leitungsmechanismus zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit beiträgt [67,70]. Eine detaillierte Ausarbeitung zu den Leitungsmechanismen ist in Bezug auf die NZP-Struktur in [71] und mit Fokus auf das Material LATP in [72] zu finden.

Die Aktivierungsenergie, die für die Platzwechselfvorgänge der Lithiumatome notwendig ist, hängt von der Größe der Engpässe ab, die auf dem Weg zwischen Position M1 und M2 zu durchqueren sind. Den Flaschenhals stellen dabei die Seitenflächen der Oktaedergitterlücke dar, in deren Zentrum sich die M1 Position befindet. Die genaue Größe dieser Fläche hängt von der Laternestruktur ab. Die Dimensionen der Laterne wiederum werden durch die Substitutionsatome stark beeinflusst. Zusätzlich kann es je nach Kombination der Wirtsgitteratome zu Verdrehungen entlang der c-Achse und Verkippen der BO_4 Tetraeder kommen, was wiederum einen Einfluss auf die Größe des Flaschenhalses hat [64,73]. Dementsprechend ist es also nur schwer vorherzusagen, welche Substitutionskombination die höchsten Leitfähigkeiten liefern kann.

Neben der hergestellten Stöchiometrie hat auch die erzielte Dichte einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit [74]. Über verschiedene Synthesewege wird versucht ein Ausgangspulver herzustellen, mit dem möglichst dichte Proben gesintert werden können. Neben der Mischoxid-Methode [75] und dem Meltquenching [66] hat sich vor allem die Sol-Gel-Methode als besonders vielversprechend herausgestellt. Viele der Sol-Gel-Routen basieren auf giftigen und leicht entflammaren Lösungsmitteln, was die technische Umsetzung besonders in Bezug auf eine Skalierung erschwert. Von Bucharsky et al. konnte jedoch eine modifizierte, auf Wasser basierende Phosphatroute entwickelt werden, die die Herstellung von hoch reinem NZP-Ausgangspulver ermöglicht [76].

Ein weiterer Aspekt, der die Leitfähigkeit der NZP-Materialien erheblich beeinflusst, ist die Mikrostruktur. Schon in den ursprünglichen natriumbasierten Materialien wurde von Yamai und Ota eine Mikrorissbildung im Gefüge aufgrund einer anisotropen Wärmeausdehnung in der Struktur entlang der a- und c-Achse beobachtet [77]. Dieses Phänomen tritt auch in den lithiumleitenden Materialien auf und wurde in verschiedenen Veröffentlichungen als ein entscheidender Faktor für eine verringerte Ionenleitfähigkeit identifiziert [78–80]. Der Effekt sorgt besonders bei groß gewachsenen Körnern während der Abkühlphase für Verspannungen und bewirkt dort ein ausgeprägtes Mikrorisswachstum. Zusätzlich nehmen die bei der Herstellung gebildeten Fremdphasen einen Einfluss auf die Ionenleitfähigkeit. Untersuchungen von Hupfer et al. zeigen, dass kleine Mengen an AlPO_4 durchaus die Verdichtung der Sinterproben fördern können, jedoch in größeren Mengen als Hindernis der Leitfähigkeit auftreten [79,81].

Insgesamt hängt die ionische Leitfähigkeit der NZP-Materialien also von einer Vielzahl an Einflussfaktoren ab. Neben den verwendeten Substitutionsatomen und der Stöchiometrie, sind die Auswahl der Syntheseroute und die beim Sinterprozess hergestellte Mikrostruktur ausschlaggebend. Alle Faktoren bedingen sich gegenseitig und machen damit die gezielte Herstellung eines sehr gut leitfähigen NZP-Materials zu einer Herausforderung.

2.2.2 Elektrolyte mit Perowskitstruktur

Durch das Ersetzen der A-Position mit La^+ und Li^+ in perowskitischen Erdalkali-Titanaten (ATiO_3) legte Brous et al. den Grundstein für die ersten Perowskite basierend auf der Struktur Lithium-Lanthan-Titanat (LLTO) [82]. Durch erste Studien zur Bandbreite der möglichen Stöchiometrie und die Messung einer ionischen Kornleitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ durch Inaguma et al. weckte das Material Interesse für den Einsatz als Festkörperelektrolyt [83].

Die LLTO Perowskitstruktur (ABO_3) kann im Allgemeinen als Würfel bezeichnet werden. Auf den Ecken, den A-Plätzen, sind die Ionen Li^+ und La^+ verteilt. Das Zentrum des Würfels, der B-Platz, wird durch das Titan besetzt. Die Sauerstoffatome befinden sich jeweils auf den Mitten der Würfelflächen und bilden so TiO_6 Oktaeder, die durch gemeinsame Sauerstoffatome an den Ecken verbunden sind.

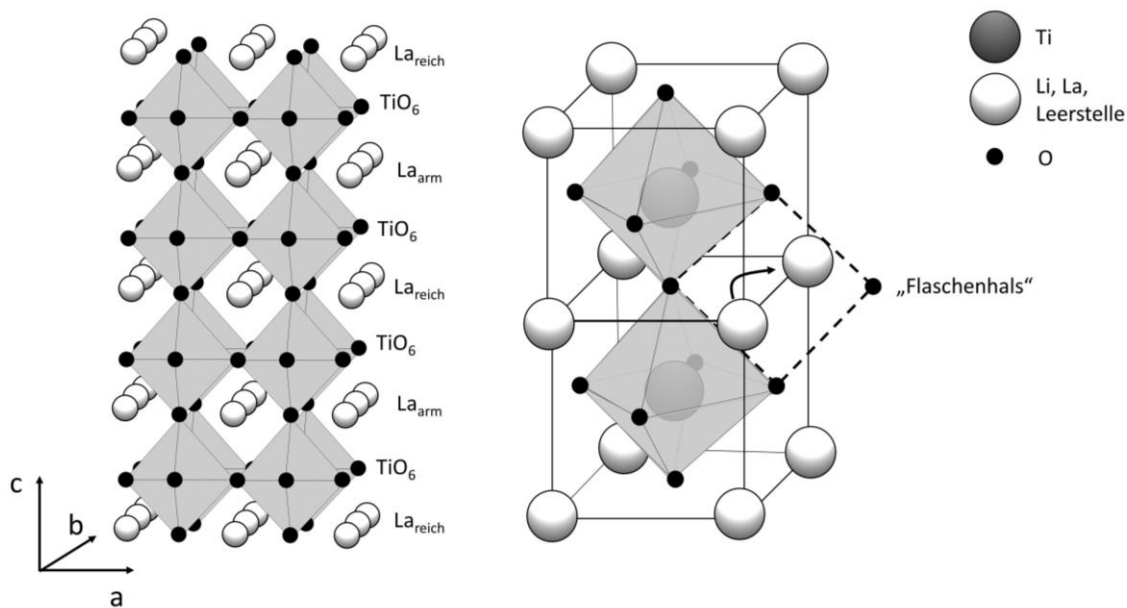


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der tetragonalen LLTO-Struktur und eine Visualisierung des Flaschenhalses für die Platzwechsellvorgänge innerhalb der ab-Ebene. Für eine bessere Übersicht sind die Sauerstoffatome als kleine schwarze Kugeln dargestellt. (in Anlehnung an Stramare et al. [84])

Durch das Besetzen der A-Position mit den heterovalenten Ionen Li^+ und La^{3+} ergeben sich dort gleichzeitig auch Leerstellen. Die Stöchiometrie kann dann mit der Formel $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$ beschrieben werden. Für den Bereich $0,06 < x < 0,15$ kann LLTO als kubische oder auch als tetragonale Phase vorliegen [84]. Die kubische Phase mit der Symmetrie $\text{Pm}3\text{m}$ kann durch Abschrecken von Temperaturen von über $1150\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden. Das Li und La ist dort statistisch auf den A-Plätzen verteilt. Durch ein langsames Abkühlen findet eine Ordnung der A-Plätze in alternierenden Schichten von Lanthan reichen und Lanthan armen ab-Ebenen statt. Die erhaltene tetragonale Phase entspricht der Symmetrie $\text{P4}/\text{mmm}$ [85]. Die alternierenden Schichten der tetragonalen Konfiguration sind in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

Untersuchungen zum Einfluss der Lithiumkonzentration auf die Leitfähigkeit zeigen ein Maximum bei $x = 0,1$ [85,86]. Das Einbringen von Lithium in das $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$ Gitter verändert die Konzentration der Leerstellen auf der A-Position und es befinden sich dann Li, La und Leerstellen auf der A-Position. Die Leitfähigkeit beruht auf dem Leerstellenmechanismus, bei dem Lithiumatome von einem A-Platz zu einer in der ab-Ebene benachbarten A-Platz Leerstelle springen. Wie in Abbildung 4 dargestellt, müssen die Lithiumatome dafür durch einen Flaschenhals, der durch die vier umliegenden Sauerstoffatome begrenzt wird. Die zum Überwinden dieser Barriere nötige Aktivierungsenergie hängt von

der Größe des Flaschenhalses ab. Ein zusätzlicher Faktor für die Leitfähigkeit ist die Verteilung der Atome auf den A-Plätzen. Durch die Ordnung in Lanthan reiche und Lanthan arme Schichten in der tetragonalen Phase entstehen Ebenen mit hohem Anteil an Lithium Atomen und Leerstellen. Durch diese Häufung kommt es zu Perkolationspfaden für den Lithiumtransport, die zusätzlich die Leitfähigkeit erhöhen. Über den Leerstellenmechanismus werden im Korn Leitfähigkeiten von $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm erreicht. Limitiert wird die Leitfähigkeit des LLTO jedoch durch den Widerstand an den Korngrenzen. Durch die zweidimensionale Struktur der Leitungsebenen kommt es an der Korngrenze durch verschiedene Kornorientierungen zu wenig kompatiblen Übergängen [87,88]. Neuere Studien zeigen außerdem, dass die Perowskitstruktur an der Korngrenze nicht aufrechterhalten wird und es zu einer Deformation der TiO_6 Oktaeder sowie einer Verarmung an Lithium in diesem Bereich kommt. Die Korngrenze erreicht damit nur ionische Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-5} S/cm und begrenzt den Lithiumionentransport deutlich [89].

2.3 Zellkonstruktion einer Feststoffbatterie basierend auf oxidischen Elektrolyten

Der Schritt von einer herkömmlichen Lithium-Ionen-Batterie, gefüllt mit einem flüssigen Elektrolyten, zu einer Feststoffbatterie wurde im Labormaßstab bereits von vielen Forschungsgruppen erfolgreich realisiert [23]. Dieser Überblick befasst sich mit Arbeiten, die einen Festkörperelektrolyten aus der Gruppe der Oxide und Lithium interkalierende Kathodenmaterialien verwenden. Die Oxide zeichnen sich durch eine sehr gute chemische und thermische Stabilität bei gleichzeitig hohen ionischen Leitfähigkeiten aus. Die Herausforderung für den Zellbau besteht vor allem darin, mit geeigneten Prozessen und Formgebungsverfahren das Material in Strukturen herzustellen, die eine effiziente Nutzung innerhalb der Zelle sicherstellen.

Die grundsätzliche Eignung der Oxide als Elektrolyt in einer Batterie konnte durch erste Versuche mit Dünnschichtzellen gezeigt werden. Von Kobayashi et al. wurden zum Beispiel auf einer $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) Tablette mit einem Durchmesser von 16 mm und einer Dicke von 1 mm symmetrische Elektroden aus $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP) mit einer Dicke von 20 μm aufgebracht. Diese Zellen konnten bei Raumtemperatur mit einer Stromdichte von 22 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ zyklisiert werden und erreichten dabei eine Entladekapazität von 38 mAh/g [90].

Belous et al. nutzten vergleichbar große Elektrolyttabletten aus LLTO und LATP zum Aufbau von Dünnschichtzellen. Als Anode wurde dabei 20 μm dickes Lithiummetall mit einer Polymerzwischenschicht eingesetzt und als Kathode wurde 20 μm an Chrom- und Kobalt-oxiden als Aktivmaterial aufgetragen. Die maximal erreichte Entladekapazität lag bei einer Stromdichte von 21 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei etwa 20 mAh/g [59]. Bei den aufgebauten Dünnschichtzellen werden jedoch insgesamt nur wenige Milligramm an Aktivmaterial nutzbar gemacht, wodurch die absolute Kapazität der Batterie sehr niedrig ist.

Für eine Steigerung der absoluten Kapazität ist es notwendig, durch dickere Elektroden den Anteil an Aktivmaterial zu erhöhen und gleichzeitig die dazwischenliegende, elektronisch isolierende Schicht aus Festkörperelektrolyt möglichst dünn zu gestalten. Bei dem Einsatz eines flüssigen Elektrolyten benetzt und durchtränkt dieser die Elektroden vollständig. Dadurch sind eine gute Kontaktierung und eine Ionenleitung bis tief in die Elektrode sichergestellt. Bei der Verwendung von Festkörperelektrolyten ist es eine Herausforderung eine ähnlich gute Kontaktierung der Elektroden zu erreichen und eine Ionenleitung bis tief in die Dickschichtelektroden zu gewährleisten. Um ein oxidisches Festkörperelektrolytgerüst herzustellen, das als dünner Separator fungiert und gleichzeitig eine möglichst große Oberfläche für die Kontaktierung der Elektrode besitzt, wurden bereits verschiedene Konzepte der dreidimensionalen Zellkonstruktion im Labormaßstab erarbeitet [91].

Eine Pulvermischung aus Kathodenmaterial und Elektrolyt zu einer Mischkathode zu verpressen ist ein einfacher Weg eine Ionenleitfähigkeit im Kathodenmaterial zu erreichen. Durch ein anschließendes Sintern entsteht eine Elektrode mit einem gewissen Anteil an ionenleitenden Pfaden. Auf diese Weise wurde zum Beispiel von Finsterbusch et al. eine Festkörperzelle mit Tantal dotiertem LLZO als Elektrolytmaterial aufgebaut. Für diese Zelle wurde zunächst eine dicht gesinterte Elektrolyttablette mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Höhe von 0,5 mm hergestellt. Auf die Tablette wurde einseitig ein LiCoO_2 Schlicker aufgetragen, der zu einem Drittel aus Elektrolytmaterial in Pulverform bestand. Nach dem Co-Sintern des Aufbaus betrug die Höhe der Kathodenschicht 25 μm mit einer Aktivmaterialbeladung von 7 mg/cm^2 . Auf der Anodenseite wurde Lithiummetall aufgepresst und die Zelle mit 0,1 mA/cm^2 (entspricht 0,1 C) bei einer Temperatur von 100 °C zyklert. Die maximal erreichte Entladekapazität lag bei 0,84 mAh/cm² [92]. Der

große Nachteil dieser Zellkonstruktion ist der hohe Anteil an Elektrolytmaterial, der in die Kathode eingebracht werden muss, um genügend Leitungspfade zu erhalten. Außerdem ist es notwendig, dass das Elektrolytpulver zusammen mit dem Aktivmaterial gesintert wird, was bei vielen Materialkombinationen zur Bildung von Fremdphasen führt. Deshalb wurden weitere Zellkonstruktionen entwickelt, die auf der Erstellung poröser Strukturen mit durchgehenden Leitungspfaden basieren und erst nach dem Sintern des Elektrolyten mit Aktivmaterial infiltriert werden.

Einen vielversprechenden Zellaufbau zeigen Eongyu et al. mit einem Grundgerüst aus dem Elektrolytmaterial $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Für die Konstruktion der Elektrolytstruktur wird eine Grünfolie mit dem Foliengießverfahren hergestellt. Zusätzlich wird eine hochporöse Schicht mittels Gefrierguss erstellt, deren Porenkanäle hauptsächlich senkrecht zur Fläche ausgerichtet sind. Durch das Co-Sintern der beiden Grünkörper entsteht ein Elektrolytgerüst mit einer 35 μm dicken Separatorfolie und einer 130 μm hohen Porenstruktur. Auf der flachen Seite wird Lithiummetall als Anode kontaktiert und auf der porösen Seite ein Kathodenschlicker basierend auf dem Aktivmaterial $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ infiltriert. Es konnten jedoch nicht die kompletten Poren durch die Infiltration erreicht werden, wodurch die Beladung mit Aktivmaterial bei dem aktuellen Aufbau auf 4 bis 5 mg/cm^2 limitiert ist. Als Abhilfe wird zusätzlich eine aufgeschmolzene Mischung aus Succinonitril und Lithiumsalzen infiltriert, die nach dem Erkalten eine ausreichende Kontaktierung des Aktivmaterials mit dem Elektrolytgerüst sicherstellt. Die so aufgebaute Festkörperzelle wurde zwischen 2,5 V und 4,4 V zyklisiert und liefert bei einer Rate von 0,1 C eine Entladekapazität von etwa 130 mAh/g [93]. Ein ähnlicher Aufbau ist in [94] zu finden, bei dem bereits eine Menge von 15 mg/cm^2 infiltriert werden konnte. Ziel ist es weiterhin die Kapazität der Zelle durch eine optimierte Infiltration mit dem besagten Kathodenschlicker zu erhöhen. Von Eongyu et al. wird abgeschätzt, dass eine Beladung mit Aktivmaterial bis etwa 35-40 mg/cm^2 möglich ist [93].

In der Arbeitsgruppe von K. Kanamura wurde eine weitere Art der Zellkonstruktion entwickelt, die auf einer dreidimensional strukturierten Schicht aus dem Festkörperelektrolyten $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$ basiert. Die quadratische Elektrolytschicht wird in Zusammenarbeit mit dem japanischen Unternehmen NGK Insulators Ltd. hergestellt und hat auf jeder Seite 200 Löcher, die mit einem Abstand von 80 μm gleichmäßig über die Fläche verteilt sind. Die

kubischen Löcher mit einer Kantenlänge $180\ \mu\text{m}$ sind so verteilt, dass die Aussparungen im Querschnitt der Schicht jeweils zwischen Ober- und Unterseite alternieren. Der Elektrolytaufbau wird dicht gesintert und im anschließenden Zellaufbau werden die Löcher auf der einen Seite mit Kathodenpaste und auf der anderen Seite mit Anodenpaste gefüllt. Durch die Kombination von LiCoO_2 und $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ als Anoden- und Kathodenmaterial konnte eine Feststoffvollzelle mit einer Entladekapazität von $7,3\ \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ hergestellt werden [95–97].

Des Weiteren können dreidimensionale LLTO und LATP Elektrolytstrukturen mit Hilfe der Kolloidal-Kristall-Abformungsmethode hergestellt werden [98–101]. Dafür werden in einer Keramiksuspension Polymerpartikel eingebracht. Das Gemisch wird über eine Druckdifferenz auf einer Filtermembran abgeschieden, auf der sich die Polymerpartikel zu einem kolloidalen Kristall anordnen. Zwischen den einzelnen Partikeln bleibt eine Schicht Keramiksuspension zurück. Die etwa $100\ \mu\text{m}$ dicke Membran wird nach dem Trocknen von dem Filter abgelöst und die Polymerpartikel werden ausgebrannt. Zurück bleibt die negative Struktur als Keramikgrünkörper, der anschließend zu einer geordnet makroporösen Elektrolytstruktur gesintert werden kann. In der Literatur werden diese häufig als „3DOM“ (three dimensionally ordered macroporous) Strukturen bezeichnet. Von Kotobuki et al. wurden mit diesem Verfahren LATP Elektrolytstrukturen mit einer Dicke von $100\ \mu\text{m}$ und einer Porengröße von $1,5\ \mu\text{m}$ hergestellt. Für die Herstellung einer Vollzelle wurde eine Schicht mit LiMn_2O_4 als Kathode infiltriert und eine weitere mit $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ als Anode. Die beiden Schichten wurden mit einem Polymerelektrolyten als Separator zu einer Zelle aufgeschichtet und erreichten so eine maximale Entladekapazität von $480\ \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ [98]. Die Herausforderung dieser Elektrolytstrukturen liegt in der Herstellung geeigneter Elektrodenschlicker, die sich in die feinen Poren infiltrieren lassen.

Eine weitere Formgebungsmethode zur Herstellung dreidimensionaler Elektrolytstrukturen ist das Abformen von Fasermembranen. Dafür wird eine Cellulosemembran mit einer Präkursor suspension getränkt und anschließend an Luft kalziniert. Dabei wird die Organik ausgebrannt und das Elektrolytmaterial kristallisiert entlang der imprägnierten Fasern. Durch das Aufsintern des porösen Grünkörpers auf einer dichten Elektrolytschicht kann anschließend ein Kathodenmaterial infiltriert werden. Von Zhang et al. wurde mit dieser

Methode ein LAGP Elektrolytgerüst mit einer Separatordicke von 80 μm und einer Kathodenhöhe von 250 μm aufgebaut. Die Porengröße zwischen den einzelnen Fasern lag bei 20-50 μm und das Infiltrieren mit einem $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ Schlicker ergab eine Aktivmaterialbeladung von 13 mg/cm^2 . Nach dem Aufbringen einer Lithiummetallfolie auf der Anodenseite wurde die Zelle bei 60 °C mit 0,1 C zyklisiert und erreichte dabei eine maximale Entladekapazität von 2,01 mAh/cm^2 [102]. Ein vergleichbarer Aufbau wird in der Arbeitsgruppe von Prof. Wachsman verwendet. Jedoch mit dem Elektrolytmaterial LLZO für eine Lithium-Schwefelzelle. Die maximal erreichte Beladung mit Aktivmaterial betrug dort 10,8 mg/cm^2 [103].

Insgesamt wurden für den Aufbau von Zellen mit Dickschichtelektroden eine Reihe verschiedener Formgebungsmethoden entwickelt. Das Ziel ist stets den Anteil an Elektrolytmaterial in der Elektrode möglichst gering zu halten, aber gleichzeitig genügend durchgehende und leitfähige Pfade zur Ionenleitung bereit zu stellen. Damit soll erreicht werden, dass möglichst das gesamte Aktivmaterial interkaliert werden kann. Eine zusätzliche Herausforderung liegt häufig darin, die porösen Elektrolytstrukturen auch mit ausreichend Aktivmaterial zu infiltrieren.

2.4 Kommerzielle Feststoffbatterien basierend auf oxidischen Elektrolyten

Wie in Kapitel 2.3 zu sehen, gibt es bereits aus der Forschung eine Vielzahl an publizierten Arbeiten, bei denen im Labormaßstab Zellen mit oxidischen Elektrolyten aufgebaut wurden. Im Bereich der kommerziellen Batterieherstellung sind nur sehr wenige Beispiele bekannt, die auf dieser Technologie basieren. Zudem werden Informationen zu verwendeten Materialien und Zellkonzepten öffentlich allenfalls spärlich kommuniziert. Zum Beispiel vermarktet NGK Insulators Ltd. seine Batterieserie „EnerCera“ als Semi-Feststoffzelle mit einer maximalen Kapazität von 27 mAh . Das Unternehmen erklärt, dass nur in der Kathode sehr kleine Mengen an Flüssigelektrolyt zur Kontaktvermittlung eingesetzt werden. In den öffentlichen Präsentationen zu dieser Batterieserie wird jedoch nur angedeutet, dass darin keramische Komponenten enthalten sind. Es werden allerdings keine genaueren Angaben zum verwendeten Festkörperelektrolyten gemacht [104]. Das Batterieunternehmen Quantumscope Corp. veröffentlichte kürzlich ein Zellkonzept, bei dem

erst während des Zyklierens metallisches Lithium direkt auf der Anodenseite eines keramischen Festkörperelektrolyten abgeschieden werden soll. Diese Zellen sollen eine Energiedichte von bis zu 6 mAh/cm^2 erreichen, jedoch sind die Zellen bis jetzt noch nicht kommerziell erhältlich [105].

Eine Ausnahme bildet das Unternehmen TDK Electronics AG, das zu seiner kommerziell erhältlichen Zelle „CeraCharge“ eine Reihe von Informationen veröffentlicht hat. Die Zelle besitzt demnach eine Kapazität von $100 \mu\text{Ah}$ bei einer nominellen Spannung von $1,5 \text{ V}$. Die Energiedichte der $4,4 \text{ mm}$ langen und $1,1 \text{ mm}$ hohen Zelle beträgt $2,5 \text{ mAh/g}$. In der Batterie sind, wie im Querschliff in Abbildung 5 zu sehen, im Dünnschichtaufbau 50 Lagen parallelgeschaltet. Jede Lage besteht dabei aus einer symmetrischen Zelle mit zwei jeweils $4\text{-}5 \mu\text{m}$ dicken Elektrodenschichten aus $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Die Elektroden werden durch eine $15 \mu\text{m}$ dicke Festkörperelektrolytschicht aus dem Material $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ getrennt. Als elektronische Ableiter sind $4 \mu\text{m}$ dünne Kupferschichten eingebracht. Die Zelle wird durch ihren Feststoffaufbau als besonders sicher vermarktet und ist für den Einsatz in verschiedenen elektronischen Kleingeräten oder Sensoren und zur Vernetzung von physischen Objekten im Internet der Dinge gedacht [106].

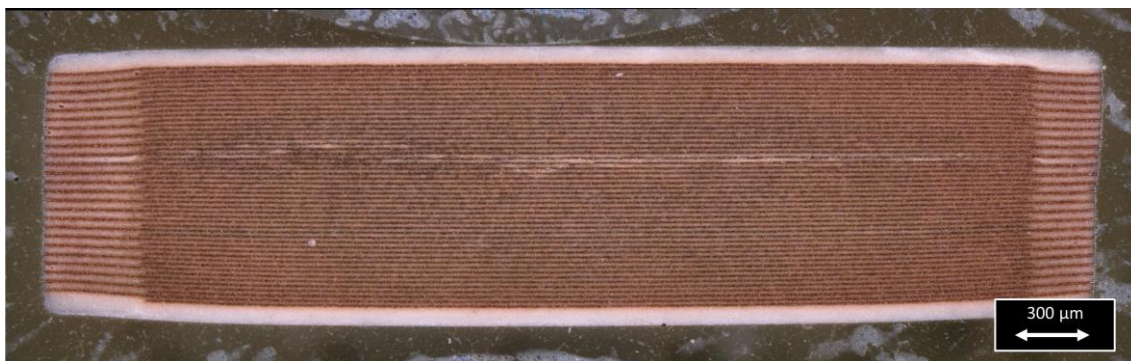


Abbildung 5: Querschliff der Batteriezelle „CeraCharge“ von TDK Electronics AG.

Insgesamt gibt es für den Zellaufbau mit oxidischen Elektrolyten also bereits erste Konstruktionen und Kombinationen. Allerdings beschränkt sich dies weitestgehend auf den Labormaßstab bspw. als Machbarkeitsstudie, weniger auf eine Kommerzialisierung, wie dies von NGK und TDK bereits erfolgt. Für die Umsetzung des in dieser Arbeit verwendeten Konzepts werden verschiedene Formgebungsverfahren eingesetzt, auf deren Grundlagen in den folgenden Kapiteln genauer eingegangen wird.

2.5 Grundlagen zu den Formgebungsverfahren

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln dargelegt wird bei der Zellkonstruktion mit einem oxidischen Elektrolyten eine dichte und dünne Schicht als Separator und eine hochporöse Struktur mit großer Oberfläche für die ionische Kontaktierung des Aktivmaterials benötigt. Für die Erstellung eines entsprechenden Elektrolytgerüsts wird in dieser Arbeit das Foliengießen und das Replika-Verfahren für die Formgebung der keramischen Bauteile verwendet.

2.5.1 Foliengießen

Das Foliengießen ist ein etabliertes Formgebungsverfahren, um kostengünstig und skalierbar dünnflächige keramische Schichten mit einer Dicke im Bereich von 20 μm bis 2 mm herzustellen. Anwendung findet es zum Beispiel bei der Produktion keramischer Kondensatoren und Piezoaktoren, sowie bei der Herstellung der Elektrolytschicht in Festoxidbrennstoffzellen [107]. Das Verfahren lässt sich grundlegend in drei Stufen untergliedern, die als Ablaufschema in Abbildung 6 dargestellt sind. Zunächst wird ein feines keramisches Pulver zusammen mit verschiedenen Additiven in einem Lösungsmittel zu einem homogenen Schlicker verarbeitet. Dieser Schlicker wird anschließend mit einer Raketklinge im sogenannten Doctor-Blade-Verfahren als dünne Schicht auf einem Substrat aufgebracht und trocknet dort zu einem Grünkörper. Zuletzt wird die Folie in Form geschnitten und zu einem Mehrschichtverbund laminiert oder direkt gesintert [108].

Als Ausgangspunkt für den Prozess wird zunächst ein homogener Schlicker hergestellt, der möglichst frei von Agglomeraten und Lufteinschlüssen ist. Für eine hohe Grünkörperdichte ist eine hohe Beladung an keramischem Pulver wichtig, jedoch darf der Anteil nicht so hoch sein, dass er die Gießeigenschaften der Suspension beeinträchtigt. Für eine gute Verarbeitbarkeit beim Foliengießen wird eine Viskosität im Bereich zwischen 0,5 bis 25 Pas angestrebt [108]. Das verwendete Pulver sollte vorher vollständig kalziniert und frei von Agglomeraten sein. Zusätzlich müssen die Pulvereigenschaften gut charakterisiert sein und konstant gehalten werden, da Parameter wie Form, mittlere Größe und Größenverteilung der Partikel die Eigenschaften der Suspension beeinflussen und somit auch das Ergebnis der daraus erzeugten Folien [109].

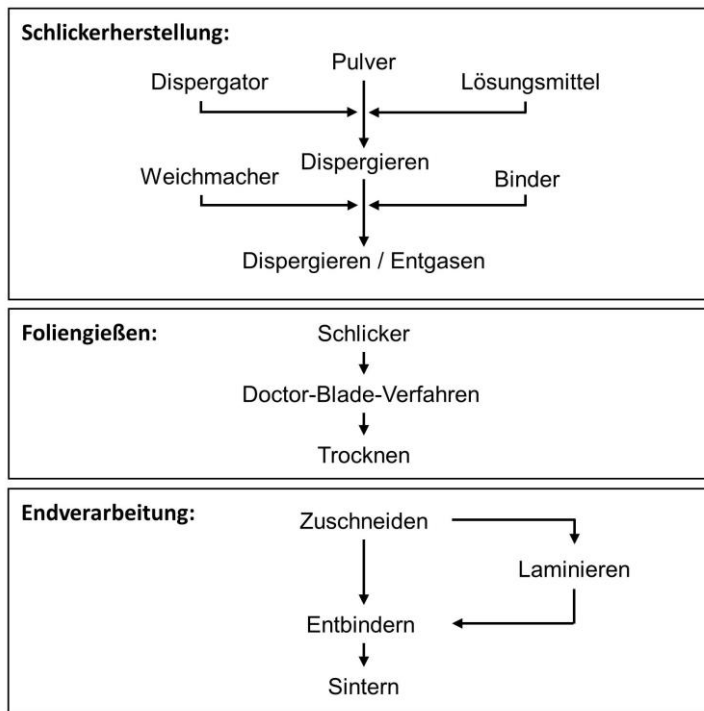


Abbildung 6: Ablaufschema der Produktionsschritte für das Formgebungsverfahren Foliengießen (in Anlehnung an Hellebrand [108]).

Das Lösungsmittel muss so gewählt werden, dass es zu keiner Reaktion mit dem keramischen Pulver kommt, aber gleichzeitig alle organischen Additive gelöst werden. Häufig werden dafür organische Lösungsmittel mit einem niedrigen Dampfdruck eingesetzt, da sich diese beim Trocknen der Folie leicht austreiben lassen [110]. Im ersten Schritt der Schlickerherstellung wird das Pulver unter Energiezufuhr durch Mahlen oder Rühren in das Lösungsmittel eingebracht. Um die homogene Verteilung des Pulvers im flüssigen Medium zu stabilisieren, wird zusätzlich ein Dispergator eingesetzt. Mit diesem kann zum Beispiel über sterische Hinderung an der Partikeloberfläche eine feine Verteilung der Partikel eingestellt werden [111]. Als nächstes wird der Binder in die Suspension eingerührt. Dieser besteht aus langkettigen Polymeren, wie beispielsweise Polyvinylbutyral. Das Polymer Netzwerk erhöht die Viskosität des Schlickers und sorgt in der gegossenen Grünfolie für die Festigkeit. Allerdings können die Polymere nach dem Trocknen der Folie sehr spröde sein, weshalb zusätzlich Weichmacher als Additive mit in die Suspension eingearbeitet werden. Diese stellen die Flexibilität der Grünfolie sicher, indem die Beweglichkeit der Polymerketten erhöht wird und die Haftkräfte zwischen den Kettenmolekülen herabgesetzt werden. Nach dem Einbringen aller Additive wird die Suspension nochmals homogenisiert und durch einen Unterdruck eingearbeitete Luftblasen entfernt [107].

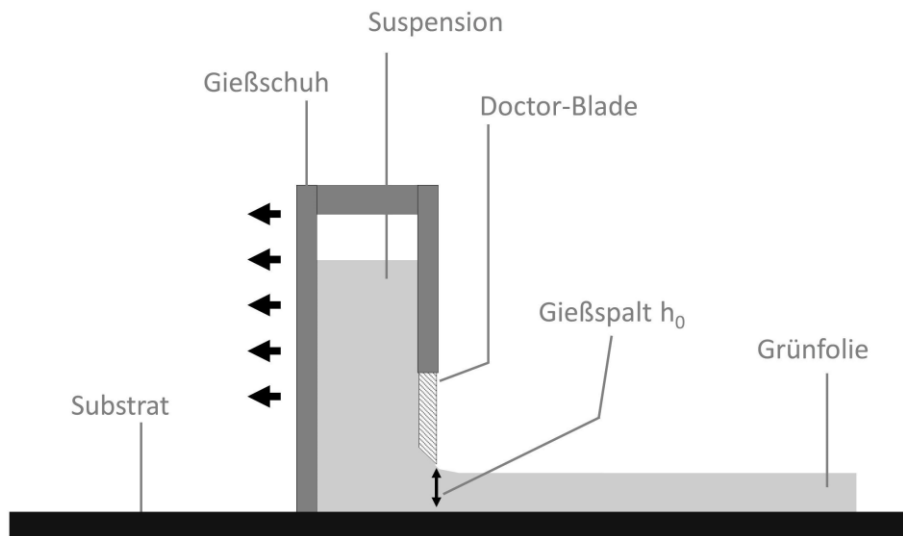


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Doctor-Blade-Verfahrens (in Anlehnung an Hellebrand [108]).

Das Gießen des fertig aufbereiteten Schlickers zu einer dünnen Folie erfolgt gemäß der Doctor-Blade-Methode. Das Verfahren ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt. Als Erstes wird die Suspension in ein Schlickerreservoir gefüllt, das als Gießschuh bezeichnet wird. An der unteren Seite des Gießschuhs tritt der Schlicker durch einen Spalt aus, dessen Höhe durch die Doctor-Blade definiert wird. Industriell wird als Substrat meist Kaptonfolie verwendet, die auf einem Metallband befestigt ist. In einem kontinuierlichen Prozess wird das Substrat mit einer gleichmäßigen Geschwindigkeit bewegt, sodass aus dem fest fixierten Reservoir ein homogener Schlickerfilm aufgetragen werden kann. Im Labormaßstab kann in kleineren Anlagen der Gießschuh über ein fixiertes Substrat bewegt werden. Durch die Relativbewegung des Gießschuhs wird die Suspension flächig auf dem Substrat aufgetragen. Der entstandene Folienfilm wird anschließend zum Trocknen mit Warmluft überströmt. Nach dem Trocknen kann die zurück gebliebene Grünfolie vom Substrat gelöst und zugeschnitten werden. In einer ersten Wärmebehandlung bei etwa 600 °C werden die organischen Anteile der Folie ausgebrannt, bevor diese schließlich gesintert wird [112].

2.5.2 Replika-Verfahren

Diese Formgebungsmethode geht auf die 1963 patentierte Erfindung von Schwartzwalder und Somers zurück, bei der Polymerschwämme als Templat für die Herstellung offenzelliger Keramikbauteile benutzt wurden [113]. Die Methode wird industriell eingesetzt, um offenporöse Keramiken als Filter, als thermische Isolatoren oder als Katalysatoren herzustellen [114]. Das Verfahren lässt sich grundlegend in drei Arbeitsschritte untergliedern, die als Ablaufschema in Abbildung 8 dargestellt sind. Als erster Schritt wird ein keramisches Pulver zusammen mit Additiven und einem Lösungsmittel zu einem Schlicker verarbeitet. Mit dem Schlicker wird anschließend eine offenporöse Templatstruktur beschichtet. Nach dem Trocknen wird die ursprüngliche Strukturvorlage ausgebrannt, wodurch eine, in der Morphologie deckungsgleiche, Grünkörperstruktur zurückbleibt. Diese Struktur wird dann zu einem hochporösen Keramikbauteil gesintert [115].

Analog zum Foliengießen wird auch für das Replika-Verfahren ein homogener Schlicker benötigt, der frei von Agglomeraten und Luftblasen ist. Daher sind die Prozessschritte und verwendeten Additive äquivalent. Die homogene Verteilung des keramischen Pulvers im Lösungsmittel wird ebenfalls mit Hilfe eines Dispergators erreicht. Ebenso können Binder und Weichmacher hinzugefügt werden, um die Viskosität der Suspension einzustellen und um später für Festigkeit und Flexibilität des Grünkörpers zu sorgen. Die Additive werden homogen in die Suspension eingerührt und anschließend eingebrachte Luftblasen durch einen Unterdruck entfernt. Um die Suspension gut infiltrieren zu können und gleichzeitig ein gutes Benetzungsverhalten auf der Struktur zu gewährleisten, ist gerade für feinporige Template ein scherverdünnendes rheologisches Verhalten von Vorteil. Die Menge der zugegebenen Additive sollte daher so gewählt werden, dass die Viskosität der Suspension bei einer Scherung von 100 s^{-1} in einen Bereich von etwa 1-5 Pas abfällt [116,117].

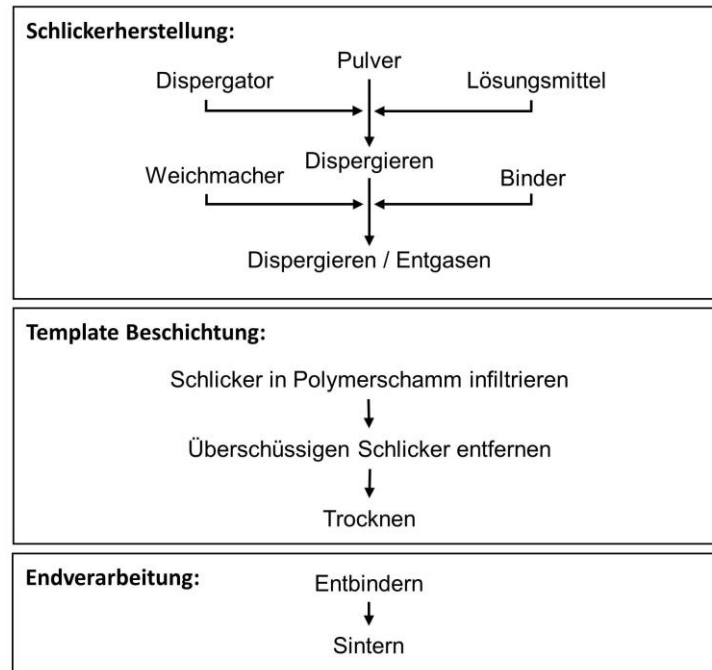


Abbildung 8: Ablaufschema der Produktionsschritte für das Replika-Verfahren (in Anlehnung an Studart et al. [115]).

Die Morphologie der Ausgangsstruktur bestimmt die Charakteristik des späteren keramischen Bauteils. Die Porosität der verwendeten offenzelligen Strukturen liegt dabei typischerweise zwischen 40 % und 95 %. Als Templat werden meist Polymerstrukturen, wie zum Beispiel Polyurethanschäume, verwendet, die in einem ersten Schritt auf die gewünschte Grünkörperform zugeschnitten werden. Wie in Abbildung 9 dargestellt, wird die komplette Struktur mit der keramischen Suspension infiltriert. Dafür wird das flexible Polymertemplat vollständig in die Suspension eingetaucht und komprimiert, um enthaltene Luftblasen auszupressen. Noch in die Suspension eingetaucht, soll sich die Struktur dann langsam wieder ausdehnen, damit alle Poren gefüllt werden. Anschließend wird die überflüssige Suspension, zum Beispiel durch Rollwalzen, aus dem Schwamm entfernt, sodass nur die Stege durchgängig benetzt bleiben, aber keine Poren mehr gefüllt sind. Nach dem Trocknen kann die organische Ausgangsstruktur durch eine Wärmebehandlung ausgebrannt werden. Die Aufheizgeschwindigkeit muss dafür ausreichend langsam gewählt werden, damit durch die bei der Verflüchtigung des Polymers entstehenden Gase keine Risse oder Spannungen im Partikelnetzwerk des Grünkörpers entstehen. Dieser kann anschließend zu einem keramischen Bauteil gesintert werden [118].

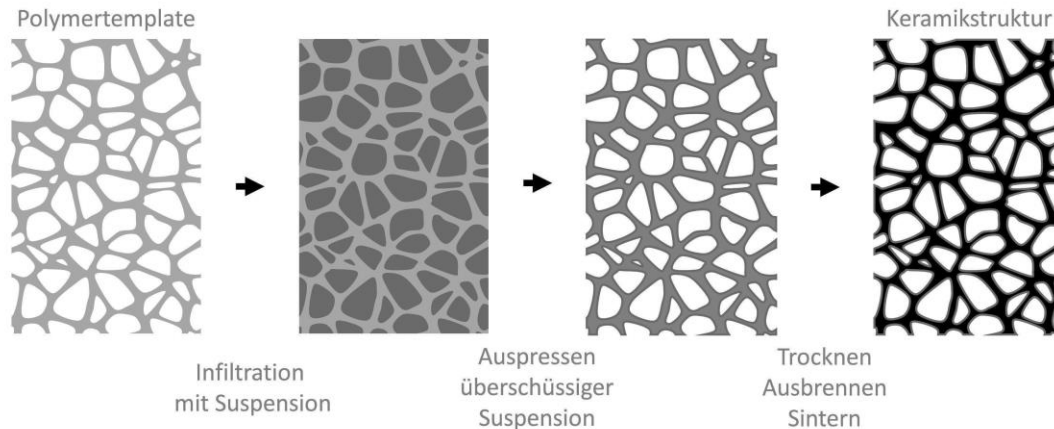


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Replika-Verfahrens (in Anlehnung an Studart et al. [115]).

Besonders gut geeignet ist das Verfahren für offene Netzstrukturen, bei denen eine hohe Permeabilität gewünscht ist [115].

2.6 Zielsetzung der Arbeit

Wie bereits in Kapitel 2.2 dargelegt, eignen sich Materialien aus der Gruppe der oxidischen Festkörperelektrolyte durch die gute chemische und elektrochemische Stabilität, die hohe thermische Beständigkeit und die relativ hohen ionischen Leitfähigkeiten für den Aufbau von Feststoffzellen. Dadurch, dass die Materialien ohne Schutzatmosphäre hergestellt und verarbeitet werden können, ergeben sich aus technischer Sicht große Freiheiten in der Prozessgestaltung, die es wiederum erlauben eine skalierbare und wirtschaftliche Produktion zu realisieren. Der große Nachteil der Oxide ist die hohe Sinter Temperatur, die nötig ist, um ein dichtes Gefüge mit entsprechend hoher ionischer Leitfähigkeit zu erhalten. Das schließt ein Co-Sintern mit den gängigen Aktivmaterialien größtenteils aus und erfordert innovative Konzepte im Batteriedesign. Die Zusammenstellung bereits erarbeiteter Zellkonzepte in Kapitel 2.3 zeigt, dass die Herausforderung vor allem darin besteht, mit geeigneten Formgebungsprozessen eine Struktur herzustellen, die nach dem Sinterprozess effizient und mit einem hohen Füllgrad mit Aktivmaterial beladen werden kann.

Um dieser Herausforderung zu begegnen, soll in dieser Arbeit ein neuartiges Zellkonzept entwickelt und mit oxidischen Elektrolyten aus der Gruppe der Perowskite und NZP-Keramiken umgesetzt werden. Die tragenden Festkörperelektrolytstrukturen sollen die Elektrodenräume elektronisch trennen, einen schnellen Ionenaustausch in der gesamten Tiefe

der Dickschichtelektroden sicherstellen und vor allem eine hohe Beladung mit Aktivmaterial ermöglichen. Als Ausgangspunkt wird dafür zunächst die Synthese der vielversprechenden NZP Struktur analysiert und dabei Prozessparameter identifiziert, die eine maximale Ionenleitfähigkeit gewährleisten und gleichzeitig eine skalierbare Herstellung ermöglichen. Die Trennung der Elektrodenräume soll mit dünnen Keramikfolien realisiert werden, die über den Foliengießprozess hergestellt werden. Dabei kann auf Prozesserfahrungen mit dem perowskitischen LLTO aufgebaut werden [119–121]. Die dreidimensionalen Elektrolytstrukturen für den ionischen Kontakt des Elektrolyten bis tief in das Aktivmaterial sollen mit dem Replika-Verfahren hergestellt werden. Die damit erhältliche multidirektionale Porenstruktur soll eine große Kontaktfläche, eine hohe Beladung und ein einfaches Infiltrieren gewährleisten. Zu untersuchen sind für dieses Konzept die Prozessparameter der einzelnen Formgebungsschritte und ein Verfahren, um aus den einzelnen Bauteilen eine monolithische und funktionale Festkörperelektrolytstruktur zu erhalten. Nach aktuellem Kenntnisstand gibt es bisher keine Feststoffzellen, die die Kombination dieser beiden Formgebungsverfahren für den Aufbau der Elektrolytstruktur verwenden. Deshalb soll in der vorliegenden Arbeit für dieses neuartige Konzept die komplette Prozesskette, beginnend mit der Synthese der Ausgangsstoffe bis hin zum Aufbau von Vollzellen, eingehend untersucht werden.

3 Experimentelle Vorgehensweise

3.1 Materialsynthese

In dieser Arbeit erfolgt die Herstellung der Ausgangspulver für alle auf der NZP-Struktur basierenden Materialien über den Sol-Gel Prozess. Das perowskitische LLTO Pulver wird über die Misch-Oxid-Route hergestellt.

3.1.1 Sol-Gel Synthese

Die Herstellung des $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ Pulvers erfolgt über einen modifizierten Sol-Gel Syntheseprozess, welcher analog zur Beschreibung von Bucharsky et al. durchgeführt wurde [76,122]. Die Ausgangsmaterialien sind $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99%), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck KGaA, 98,5%), $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ (Merck KGaA, 98%) und H_3PO_4 (Merck KGaA, 85%). Diese werden in stöchiometrisch korrekten Anteilen abgewogen. Zunächst wird das Lithiumacetat und das Aluminiumnitrat separat in möglichst kleinen Mengen von deionisiertem Wasser vollständig gelöst. Die Lithiumacetat-Lösung wird danach tropfenweise der Aluminiumnitrat-Lösung hinzugefügt. Mit einem Tropftrichter wird anschließend das Titanisopropoxid kontrolliert in die Anionen-Lösung eingebracht. Da das Titanisopropoxid dabei in einer exothermen Reaktion zu TiO_2 reagiert, muss der Ansatz mit einem Wasserbad gekühlt werden. Ein stetiges Rühren stellt eine homogene Verteilung des ausgefallenen Titandioxids sicher. Im Anschluss daran wird die Phosphorsäure mit einer Pipette hinzugegeben, wodurch sich eine homogene Gelstruktur ausbildet. Um eine vollständige Durchmischung der Ausgangsstoffe auf atomarer Skala zu ermöglichen, wird der Ansatz für einen Zeitraum von 72 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Die Ausgangssalze werden dabei vollständig disproportioniert und deren Kationen können sich an die durch Kondensationspolymerisation der Phosphate entstandenen Ketten anlagern.

Das anschließende Entfernen des verbliebenen Wassers und die Pyrolyse der organischen Bestandteile erfolgt durch eine mehrstufige Wärmebehandlung. Im ersten Schritt wird der Ansatz für sechs Stunden bei 80 °C und im zweiten Schritt für vier Stunden bei 400 °C in einem Entbinderungs-ofen (Typ SR 300-775/11-2, Carbolite Gero GmbH & Co. KG) ausgebrannt. Das nun amorph vorliegende Präkursor-Pulver wird gemörsert, um weiche Agglomerate aufzubrechen. Durch das Kalzinieren in einem Muffelofen (L5/12/P330, Nabertherm GmbH) bei 900 °C für acht Stunden bildet sich aus den Präkursoren eine kristalline NZP-Struktur.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Stöchiometrie auf die Materialeigenschaften erfolgen anhand der $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ Struktur im Bereich von $x = 0,1 - 0,6$. Für die Herstellung wird das Aluminiumnitrat als Kationenquelle durch $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VWR Chemicals LLC, 99,4 %) ersetzt. Zur Untersuchung des Einflusses verschieden großer Substitutionen auf die Eigenschaften der NZP-Struktur wird zusätzlich $\text{Li}_{1,3}\text{Sc}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ hergestellt. Dabei wird $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ChemPur GmbH, 99,9 %) als Kationenquelle verwendet. Das Scandiumnitrat wird vor der Verwendung für eine Woche im Vakuumtrockenschrank bei 70 °C gelagert, um bei der Einwaage die Hydrate vernachlässigen zu können. Die Herstellungsrouten werden, abgesehen von der Substitution durch Eisen(III)chloridhexahydrat beziehungsweise durch Scandiumnitrat, unverändert übernommen.

Neben der Herstellung des stöchiometrisch korrekten $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ Pulvers wird auch die Toleranz dieser Sol-Gel Route gegenüber möglichen Konzentrationsabweichungen der Ausgangsstoffe untersucht. Dafür werden Sol-Gel Chargen entweder mit einem Überschuss oder mit einem Mangel an Phosphorsäure eingewogen. Die Abweichungen liegen im Vergleich zur stöchiometrisch korrekten Menge im Bereich von +7,5 Gew.-% bis -22,5 Gew.-%. Die einzelnen Pulverchargen werden entsprechend der jeweiligen Abweichung an Phosphorsäure benannt. Dabei steht „LATPüb^{xx}“ für einen Überschuss, „LATPst“ für stöchiometrisch und „LATPdef^{xx}“ für ein Defizit. Bei Überschuss und Defizit gibt „^{xx}“ die entsprechende Menge der Über- bzw. Unterschreitung in Gewichtsprozent an.

Eine Auflistung der eingewogenen Ausgangsstoffmengen für alle in dieser Arbeit über die Sol-Gel Route synthetisierten Materialien befindet sich im Anhang.

3.1.2 Misch-Oxid-Route

Die Herstellung des Lithium-Lanthan-Titanat Pulvers ($\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,557}\text{TiO}_3$) erfolgt über die von Schell et al. beschriebene Misch-Oxid-Route [123]. Die Ausgangsstoffe dafür sind Lithiumcarbonat, Li_2CO_3 (Alfa Aesar, 99 %), Lanthanoxid, La_2O_3 (Alfa Aesar, 99,99 %) und Titandioxid, TiO_2 (Sigma-Aldrich Co., 99,9 %). Die Pulver werden in den stöchiometrisch korrekten Anteilen auf eine Gesamtmasse von 150 g eingewogen. Da Lanthanoxid zum Teil Wasser in der Form von $\text{La}(\text{OH})_3$ bindet, wird die Einwaage um 2,5 Gew.-% erhöht. Die eingewogenen Pulver werden zusammen mit 200 ml Isopropanol und 1200 g Mahlkugeln aus Zirkonoxid, mit einem Durchmesser von 2 mm, in einen Polyamid-Becher gegeben. In einem Attritor wird das Pulvergemisch bei 1000 U/min für vier Stunden homogenisiert. Im Anschluss werden die Zirkonoxidkugeln mit Hilfe eines Siebs abgetrennt. Das Isopropanol wird über einen Rotationsverdampfer und durch eine mindestens zwölfstündige Lagerung in einem Vakuumtrockenschrank bei 60 °C vollständig entfernt. Die durch den Trocknungsprozess entstandenen Agglomerate werden in einem Rüttelsieb der Maschenweite 180 µm mit der Hilfe von Zirkonoxid-Kugeln, mit einem Durchmesser von 10 mm, aufgebrochen. Für die Ausbildung der gewünschten Perowskit-Struktur wird das homogenisierte Pulver in einem Muffelofen (L5/12/P330, Nabertherm GmbH) kalziniert. Die Kalzinierungstemperatur von 950 °C wird durch eine kontrollierte Aufheizrate von 10 K/min angefahren und für eine Dauer von acht Stunden gehalten.

3.2 Pulveraufbereitung

Nach der Kalzination der verschiedenen Pulver entspricht die jeweilige spezifische Partikeloberfläche noch nicht den Anforderungen, die für einen effektiven Sinterprozess erforderlich sind. Deshalb werden alle selbst synthetisierten, kalzinierten Pulver in einem Mahlvorgang weiter aufbereitet.

Für die auf der NZP-Struktur basierenden Materialien erfolgt der Mahlprozess in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette 5, FRITSCH GmbH). Es werden 25 g des kalzinierten Pulvers, 100 g Siliziumnitrid Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 2 mm und 75 ml n-Heptan (VWR Chemicals LLC, 99,8 %) in einen Behälter aus Polyurethan eingewogen. Das Mahlmedium n-Heptan wird gewählt, da es stark unpolar ist und so einer Agglomeration des Pulvers vorbeugt. Das Pulver wird für 16 Stunden mit einer Drehzahl von 300 U/min gemahlen. Im Anschluss werden die Mahlkugeln mit einem Sieb und das Mahlmedium mit Hilfe eines Rotationsverdampfers abgetrennt. Das erhaltene Pulver trocknet danach für zwölf Stunden in einem Vakuumtrockenschrank bei 60 °C. Die dabei entstehenden Trocknungsagglomerate werden von Zirkonoxid Kugeln, mit einem Durchmesser von 10 mm, in einem Rüttelsieb mit einer Maschenweite von 180 µm aufgebrochen. Dem Mahlprozess geschuldet, enthält das Pulver stets auch einen gewissen Anteil an Abrieb des Polyurethan-Behälters. Das gemahlene Pulver wird deshalb einer Wärmebehandlung von einer Stunde bei 650 °C unterzogen. Die organischen Anteile werden bei dieser Temperatur ausreichend entfernt, jedoch kommt es noch zu keiner wesentlichen Agglomeration oder Vergrößerung der Pulverpartikel.

Das LLTO-Pulver wird im Attritor bei 1000 U/min für sechs Stunden gemahlen. Wie schon beim Homogenisieren der Ausgangsoxide werden dafür Isopropanol und Zirkonoxid-Kugeln zugegeben. Die Kugeln und das Mahlmedium werden analog abgetrennt und die Trocknungsagglomerate erneut im Rüttelsieb aufgebrochen.

Alle synthetisierten Pulver werden im Anschluss hinsichtlich ihrer Phasenreinheit (Kapitel 3.6.4) und ihrer spezifischen Oberfläche (Kapitel 3.6.1) charakterisiert.

3.3 Formgebung

Zur grundlegenden Charakterisierung der Materialeigenschaften werden tablettenförmige Grünkörper aus den verschiedenen Festkörperelektrolytpulvern gepresst. Die für den Zellbau benötigten Geometrien werden über den Foliengießprozess und das Replika-Verfahren hergestellt.

3.3.1 Tablettenförmige Proben

Zur Herstellung der zylindrischen Grünlinge wird das fertig kalzinierte und gesiebte Pulver in eine Pressmatrize, mit einem Durchmesser von 10 mm, eingefüllt. Das Pulver wird mit einem Druck von 25 MPa uniaxial in der hydraulischen Presse (PW 40, Paul-Otto Weber GmbH) zu Tabletten gepresst. Um eine hohe und homogene Gründichte zu erhalten, werden die vorgeformten Tabletten anschließend in einer kaltisostatischen Presse (KIP 100E, Paul-Otto Weber GmbH) bei 400 MPa und einer Haltezeit von 30 s verdichtet. Die Pulvermenge wird auf eine Grünkörperhöhe von ca. 4 mm eingestellt. Die so erhaltenen Proben werden im Kammerofen (HT 04/17, Nabertherm GmbH) an Luftatmosphäre gesintert, wobei Sintertemperatur und Haltezeit maßgeblich die Eigenschaften beeinflussen. Um den Einfluss von Randeffekten und der Sinteroberfläche zu minimieren, werden die Tabletten vor der Charakterisierung mittels SiC-Schleifpapier planparallel geschliffen. Zunächst erfolgt das Schleifen auf beiden Seiten der Tablette mit einer Körnung von P800, um alle Proben auf eine Höhe von ca. 2 mm zu reduzieren. Durch eine anschließende schrittweise Steigerung der Schleifkörnung auf P4000 wird eine glatte Oberfläche erreicht, die besonders für die Impedanzspektroskopie von Bedeutung ist. Diese sorgfältige Präparation der Charakterisierungsproben ist notwendig, um eine hohe und unter den verschiedenen Materialien vergleichbare Messqualität zu gewährleisten.

3.3.2 Dünne Folien

Das Foliengießen ermöglicht die Herstellung sehr dünner Grünkörper mit großer Fläche. Für diesen Prozess ist das Ansetzen eines Schlickers notwendig, der die Festkörperelektrolytmaterialien homogen verteilt enthält und gleichzeitig frei von Agglomeraten und Luftblasen ist.

Dieser Schlicker wird nach dem von Schröckert et al. [119] beschriebenen Verfahren hergestellt. Dafür wird zunächst der Dispergator Acrylharz (KM3014, Zschimmer & Schwarz Chemie GmbH) und das Lösungsmittel Ethanol (Merck KGaA, 96 %) in einen

Kunststoffbehälter mit einem Volumen von 100 ml gegeben. Um den Dispergator vollständig im Ethanol zu lösen, wird der Ansatz gerührt bis keine Trübung mehr zu erkennen ist. Anschließend wird das keramische Pulver zugegeben. Die Menge des Pulvers richtet sich dabei nach dem Füllgrad c_v , welcher sich aus dem Verhältnis des Pulvervolumens zum Gesamtvolumen berechnet. Das Gesamtvolumen setzt sich aus dem Pulvervolumen und dem Volumen des Lösungsmittels zusammen. Die Volumina der Additive werden in der Berechnung vernachlässigt, da sich die organischen Stoffe im Lösungsmittel lösen. Die Menge des Dispergators beträgt 2 Gew.-% des keramischen Pulvers. Die Verfahrensvorschrift sieht für die LLTO-Folien einen Füllgrad von 20 Vol.-% vor. Für die Herstellung von LAMP-Folien wurde der Füllgrad mit Hilfe von rheologischen Experimenten auf 21 Vol.-% angepasst. Um eine effektive Durchmischung zu erreichen werden zusätzlich fünf Zirkonoxid-Kugeln mit einem Durchmesser von 10 mm zugegeben. Die Suspension wird auf einer Rollenbank (PERFEKT II A/S, H. Welte Ing. GmbH & Co) nach dem Prinzip einer Trommelmühle für 24 Stunden homogenisiert. Im nächsten Schritt werden die für den Zusammenhalt und für die Flexibilität der Folie nötigen Additive hinzugefügt. Deren Mengenangaben beziehen sich auf die Menge des bereits zugegebenen keramischen Pulvers. Es werden 12,5 Gew.-% des Binders Polyvinylbutyral (Mowital B45H, Kuraray Europe GmbH) und 6,25 Gew.-% des Weichmachers Diisononylphthalat (Palatinol N, BASF SE) eingewogen und durch Unterrühren in die Suspension eingearbeitet. Der Ansatz wird erneut für 24 Stunden auf die Rollenbank gegeben, damit sich die Additive homogen in der Suspension verteilen. Um eine blasenfreie Suspension zu erreichen, ist ein weiterer Schritt in einer dual asymmetrischen Zentrifuge (SpeedMixer DAC 700.2 VAC-P, Hauschild GmbH & Co. KG) notwendig. Dort wird der hergestellte Schlicker bei 1000 U/min und einem Druck von 300 mbar für 120 Sekunden homogenisiert und entgast.

Im Labormaßstab werden die Folien in einem diskontinuierlichen Prozess mit dem Filmaufziehgerät (AB3000, TQC GmbH) hergestellt. Der Schlicker wird in das Suspensionsreservoir eines Gießschuhs gefüllt, welcher mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/s über

das Substrat (Cerapeel Q1 (S), Toray Advanced Film Co., Ltd.) gezogen wird. Die Suspension wird dabei über einen 300 µm hohen Spalt am unteren Ende des Gießschuhs kontrolliert auf dem Substrat aufgebracht und bildet dort einen dünnen Film. Durch das Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur trocknet die Suspension zu einer stabilen Grünfolie, die nach Bedarf mit einem Skalpell zugeschnitten und vom Substrat abgezogen werden kann.

3.3.3 Schwammstrukturen

Die dreidimensionalen, offenzelligen Festkörperelektrolyt-Strukturen werden nach dem von Schwartzwalder und Somers patentierten Replika-Verfahren hergestellt [113]. Dabei wird ein offenporöser Polymerschwamm mit einer Keramiksuspension beschichtet. Nach dem Trocknen wird das organische Trägermaterial mit einer Wärmebehandlung ausgebrannt. Es bleibt ein selbsttragendes, hochporöses Keramikelement als Abbild der originalen Polymerstruktur zurück.

Die Herstellung der benötigten keramischen Suspension erfolgt analog zu dem Verfahren, das bereits in Kapitel 3.3.2 für den Ansatz des Schlickers zum Foliengießen angewendet wurde. Als zellulare Template werden Polyurethanschwämme (FoamPartner, Reisgies Schaumstoffe GmbH) mit einer Porengröße von 60 ppi verwendet. Diese Polymerschwämme werden in die Festelektrolytsuspension getaucht. Die Suspension wird gründlich in den Schwamm eingeknetet, um auch die inneren Stege vollständig und homogen zu benetzen. Im Anschluss wird überschüssiges Material aus dem Schaum ausgepresst. Im letzten Schritt löst mehrmaliges Flachdrücken des Schwamms Verklebungen und öffnet Poren, die durch einen Suspensionsfilm geschlossen sind. Das nun homogen beschichtete Polymerelement wird für 24 Stunden bei 40 °C und 60% Luftfeuchtigkeit in einer Klimakammer getrocknet. Zum Ausbrennen der Polymer- und Additivanteile wird die Struktur in einem Entbinderofen (Typ SR 300-775/11-2, Carbolite Gero GmbH & Co. KG) mit einer Heizrate von 2,5 °C/min auf 200 °C, 500 °C und 800 °C mit Haltezeiten von jeweils einer Stunde erhitzt. Die langsame Aufheizrate ermöglicht

den Gasen, die durch das Ausbrennen der Organik entstehen, ein allmähliches Entweichen aus der Keramikstruktur. So kann ein Druckaufbau innerhalb der getrockneten Preform-Stege verhindert werden. Ein Luftdurchsatz im Ofeninneren von ca. 150-200 l/h sorgt für einen konstanten Abtransport der Reaktionsgase. Die so erhaltenen keramischen Strukturen werden anschließend an Luftatmosphäre in einem Kammerofen (HT04/17, Nabertherm GmbH) gesintert.

3.4 Aufbau der Elektrolytstrukturen

Für den Aufbau von Festkörperelektrolytstrukturen als Grundgerüst einer Vollzelle wird ein Schichtaufbau aus zwei Schwämmen, getrennt durch eine mittig platzierte Folie, co-gesintert. Dafür werden runde Scheiben mit einem Durchmesser von 19 mm aus der Grünfolie ausgestanzt. Für die Grünkörperherstellung der Schwammstrukturen werden zylinderförmige Polymertemplate mit einem Durchmesser von 17,5 mm und einer Höhe von 1 cm verwendet. Für den Aufbau eines Zellgerüsts wird eine Folienscheibe zwischen zwei Schwammzylindern aufgeschichtet. Durch ein Ausbrennen und anschließendes Co-Sintern des Schichtaufbaus ergibt sich keine ausreichende Verbindung zwischen den einzelnen Bauteilen. Deshalb ist es notwendig weitere Verfahrensschritte zu implementieren, um die Einzelteile zu einem stabilen Keramikbauteil zu versintern. Eine Möglichkeit ist es, die Grünfolie unmittelbar vor dem Auflegen der Schwammgrünkörper mit der Keramik suspension mittels eines Pinsels dünn zu benetzen, welche auch für die Herstellung der Folie verwendet wurde. So werden die Einzelteile miteinander „verklebt“. Eine weitere Möglichkeit ist es, den trocken gestapelten Schichtaufbau aus Grünkörpern mit einem Gewicht zu beaufschlagen. Dadurch werden die Bauteile während der kompletten Wärmebehandlung mit einem Druck von 0,001 MPa zusammengepresst. Das Ausbrennen der Polymer- und Additivanteile erfolgt dann analog zu den einzelnen Schwämmen im Entbinderungs-ofen (Typ SR 300-775/11-2, Carbolite Gero GmbH & Co. KG). Anschließend werden die keramischen Braunlingsstrukturen an Luftatmosphäre in einem Kammerofen (HT04/17, Nabertherm GmbH) co-gesintert.

3.5 Aufbau der Testzellen

Für einen ersten Test der hergestellten Festkörperelektrolyte LLTO und LATP in einer Batterieumgebung werden Vollzellen aufgebaut. Die Grundstruktur der Zellen besteht aus einer dünnen Elektrolytschicht, auf die gemäß dem Vorgehen in Kapitel 3.4 einseitig ein Elektrolytschwamm des selben Materials aufgesintert wird. Die dünne Keramikschicht wird dabei auf einen Durchmesser von 17 mm gebracht und ein zylinderförmiges Schwammtemplat wird mit einem Durchmesser von 16 mm und einer Höhe von 2 mm mit Keramiksuspension infiltriert. Für beide Materialien wird zum Verbinden der Grünkörper, während der Wärmebehandlung uniaxial ein Druck von 0,001 MPa aufgebracht. Die Struktur aus LLTO wird bei einer Temperatur von 1150 °C und die Struktur aus LATP bei einer Temperatur von 1050 °C co-gesintert. Die Haltezeit beträgt jeweils 60 Minuten.

Als Kathode wird das Aktivmaterial $\text{LiNi}_{0,333}\text{Mn}_{0,333}\text{Co}_{0,333}\text{O}_2$ (NMC111, BASF SE) verwendet. Es wird in Pulverform in das Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon eingerührt. Der so erhaltene Schlicker wird zusätzlich durch den Binder Polyvinylidenfluorid (Solef 5130, Solvay S.A.) stabilisiert und die Additive Ruß (Super C65, Imerys S.A.) und Graphit (ABG 1010, Superior Graphite Co.) geben der Elektrodenmasse eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit. Der Schlicker wird mit einer Pipette in die Schwammstruktur des Elektrolytgerüsts infiltriert. Nach einer Trocknungsdauer von 24 Stunden wird die Oberfläche der Kathodenseite für die spätere Kontaktierung plan geschliffen. Die so hergestellte Halbzelle wird anschließend in eine Glovebox eingeschleust. Unter Schutzgas wird dort eine 500 µm dicke Lithiummetallfolie als Anode aufgebracht. Um jedoch eine direkte Reaktion des Alkalimetalls mit den Elektrolytmaterialien zu verhindern, wird auf die Elektrolytscheibe zunächst eine Schutzschicht aus Polyethylenoxid aufgelegt. Die Membran hat eine Dicke von 300 µm und ist für eine ausreichende ionische Leitfähigkeit mit Lithiumsalzen versetzt. Aus der Lithiummetallfolie wird eine Anode mit einem Durchmesser von 15 mm ausgestanzt und diese nach der Reinigung der Kontaktflächen zusammen mit der Polymermembran als Elektrode aufgebracht. Die so erstellte Vollzelle wird beidseitig mit Edelstahlplättchen kontaktiert und in einem Testzellgehäuse (ECC, EL-Cell GmbH) luftdicht verschlossen.

Der Zusammenbau der Vollzellen in der Glovebox wurde dankenswerter Weise von Herrn Müller am Institut für Angewandte Materialien – Elektrochemische Technologien des KIT durchgeführt. Die Polymermembran wurde für den Aufbau der Testzellen freundlicher Weise von der Forschungsgruppe für Elektrochemische Energiespeichermaterialien des Helmholtz-Instituts Ulm zur Verfügung gestellt. Das zur Infiltration genutzte Kathodenmaterial wurde dankenswerter Weise als fertig aufbereiteter Schlicker vom Institut für Angewandte Materialien – Energiespeichersysteme des KIT bereitgestellt.

3.6 Eingesetzte Analyseverfahren

3.6.1 Spezifischen Pulveroberfläche und Äquivalentdurchmesser

Die Analyse der spezifischen Pulveroberfläche wird mit der 7-Punkt BET-Methode nach Brunauer, Emmett und Teller durchgeführt [124]. Dafür wird eine Pulverprobe zunächst ausgeheizt, um eventuell vorhandene Wasseranlagerungen zu entfernen. Anschließend wird die Masse des trockenen Pulvers exakt bestimmt. Im Gasadsorptionsmessgerät (Nova 2000e, Quantachrome Instruments) wird das Pulver auf 77 K heruntergekühlt und Stickstoff als Messgas im Relativdruckbereich $P/P_0 = 0,05$ bis $0,3$ eingeleitet. Aus der dabei bestimmten adsorbierten Gasmenge und der Pulvermasse wird die spezifische Oberfläche bestimmt. Der Äquivalentdurchmesser der Partikel d kann unter der Annahme einer sphärischen Partikelform mit Hilfe der theoretischen Dichte ρ_{theo} und der spezifischen Oberfläche O_{spez} mit folgender Gleichung (3.1) berechnet werden.

$$d = \frac{6}{O_{spez} \cdot \rho_{theo}} \quad (3.1)$$

3.6.2 Dichtebestimmung

Für die Dichtebestimmung der tablettenförmigen Materialproben wird die Auftriebsmethode nach Archimedes angewandt. Für dieses Immersionsverfahren wird, entsprechend der Norm EN ISO 18754:2022, zunächst die Masse der Probe m_1 im trockenen Zustand ermittelt. Anschließend wird die Probe in Wasser gegeben und mittels Unterdruck die vollständige Penetration der offenen Porosität sichergestellt. Anhand der Temperatur kann die Dichte des verwendeten Wassers ρ_W ermittelt werden. Die scheinbare Masse der getauchten Probe m_2 und die Masse der feuchten Probe m_3 werden bestimmt. Mit Hilfe der Gleichung (3.2) lässt sich dann aus diesen Daten die Dichte ρ_P der Probe berechnen [125].

$$\rho_P = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_W \quad (3.2)$$

Die Dichte der Folienproben wird aus dem Quotienten der Masse und des Volumens bestimmt. Das Volumen wird aus Daten der Flächen- und Höhenmessung angenähert. Dabei wird die Fläche der Folienprobe mit dem Digitalmikroskop (VHX-6000, KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH) bei zwanzigfacher Vergrößerung vermessen. Mit Hilfe eines digitalen Fühlhebelmessgeräts (Atron, HAHN+KOLB Werkzeuge GmbH) wird die Höhe an zehn gleichmäßig über der Folienprobe verteilten Stellen aufgenommen und daraus das arithmetische Mittel berechnet.

3.6.3 Dilatometrie

Mittels optischer Dilatometrie wird das temperaturabhängige Verdichtungsverhalten der Keramikproben untersucht. Dafür werden die Proben im optischen Dilatometer (Tommi plus, Fraunhofer ISC) mit einer konstanten Aufheizrate von 2,5 K/min auf 1100 °C erhitzt. Die Temperatur wird für eine Stunde gehalten und die Probe anschließend wieder abgekühlt. Während der gesamten Wärmebehandlung kann durch die Anordnung einer Kamera mit einer gegenüberliegenden Beleuchtungseinheit die Kontur

der Probe erfasst werden. Durch die Schattenbilder wird die Längenänderung in Breite und Höhe im Vergleich zum Grünkörper aufgezeichnet und die daraus resultierende Verdichtung unter Berücksichtigung der Wärmeausdehnung berechnet. Hierfür werden zylinderförmige Proben mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 5 mm, analog zu der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Pressmethode, hergestellt.

3.6.4 Diffraktometrie

Die Kristallstruktur der hergestellten Pulver und Proben wird mit Hilfe des Röntgendiffraktometers (D8 ADVANCE, Bruker Corp.) untersucht. Die Messungen werden im Winkelbereich 2θ von 10° bis 65° mit einer Schrittweite von $0,01^\circ$ und in einer Zeit von 0,2 s pro Messpunkt mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$ durchgeführt. Die erhaltenen Röntgenbeugungsmuster werden zur Identifikation der enthaltenen Phasen mit Referenzen aus der PDF-2 Datenbank des ICDD (International Center for Diffraction Data) abgeglichen.

An ausgewählten Proben wurden die Fremdphasenanteile mittels Rietveld-Verfeinerung quantitativ bestimmt. Die dazu zusätzlich notwendigen röntgenografischen Analysen wurden von Frau Fritsch am Institut für Angewandte Materialien – Energiespeichersysteme des KIT durchgeführt [126]. Die Proben werden dafür im Pulverdiffraktometer (Stadi P, STOE & Cie GmbH) analysiert. Mittels Mo-K α_1 Strahlung ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$) werden die Beugungsmuster in einer Transmissionsgeometrie und mit einem einzelnen Mythen-I Detektor von $2\theta = 4^\circ$ bis 60° mit einer Schrittweite von $0,3^\circ$ und einer Integrationszeit von 40 s pro Datenpunkt gemessen. Die Auflösungsfunktion wird mit Hilfe einer LaB₆ Referenzprobe bestimmt [127]. Für die Rietveld-Verfeinerungen wird die Software FullProf eingesetzt.

3.6.5 Mikroskopie

Lichtmikroskopische Übersichtsaufnahmen werden mit dem Digitalmikroskop (VHX 6000, KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH) angefertigt.

Die mikrostrukturelle Analyse der gesinterten Folien- und Schwammproben wird mit dem Lasermikroskop (VK-200X, KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH) durchgeführt. Mittels monochromatischem, violetter Laserlicht mit einer Wellenlänge von 408 nm können mit dem Gerät hochauflösende Profilaufnahmen der Bruch- und Oberflächen erzeugt werden.

Die Mikrostruktur der gesinterten Tabletten wird in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) analysiert. Die gesinterten Proben werden dazu in Epoxidharz eingebettet und auf einer Diamantschleifscheibe mit einer Körnung von 20 µm plan geschliffen. Die Oberfläche wird anschließend mit Diamantsuspensionen poliert, wobei die Schleifpartikelgröße stufenweise von 15 µm auf 0,25 µm reduziert wird. Da die Proben und das Einbettmittel elektrisch nicht leitfähig sind, wird die präparierte Oberfläche mit Kupferband kontaktiert, um die über den Elektronenstrahl eingebrachte Ladung abzuführen. Auf eine leitfähige Beschichtung der kompletten Probenoberfläche kann durch den Einsatz des Niedervakuum-Modus verzichtet werden. Die Untersuchungen werden mit dem Sekundärelektronendetektor des Rasterelektronenmikroskops (Nova NanoSEM 450, FEI Deutschland GmbH) mit einem Strahldurchmesser von 4,5 nm und einer Beschleunigungsspannung von 10 kV durchgeführt, was einem Probenstrom von 700 pA entspricht. Zusätzlich wird an ausgewählten Proben mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (XFlash Detektor, Bruker Corp.) eine orts aufgelöste Elementanalyse der Oberfläche durchgeführt.

Die Morphologie der gemahlten Pulver wird ebenfalls im REM betrachtet. Die zu untersuchenden Pulver werden für die Analyse mittels doppelseitigem Kohlenstoffklebeband auf einem Probenträger fixiert. Für eine hohe Auflösung wird ein Ringdetektor (Circular Backscatter Detector, FEI Deutschland GmbH), der das Signal von Sekundär- und Rückstreuelektronen kombinieren kann, in Verbindung mit einer elektromagnetischen Immersionslinse verwendet. Die Messungen werden ebenfalls mit einem Strahldurchmesser von 4,5 nm und einer Beschleunigungsspannung von 10 kV durchgeführt.

3.6.6 3D Strukturanalyse

Die 3D-Mikrostruktur der hergestellten Keramikschwämme kann mit einem hochauflösenden Computertomographen (μ -CT) zerstörungsfrei charakterisiert werden. Beim verwendeten Messgerät (Xradia 520 Versa, Carl Zeiss AG) werden die hochenergetischen Photonen des Röntgenstrahls beim Durchqueren der porösen Probe teilweise gestreut und absorbiert. Dadurch entsteht auf dem Detektorschirm hinter der Probe ein Graustufenbild. Während einer vollen Rotation der Probe um die eigene Achse werden so Schnittbilder angefertigt. Aus diesen Einzelbildern kann mit Hilfe der Rekonstruktionssoftware des Geräts eine dreidimensionale Visualisierung der gescannten Probe erstellt werden. Die untersuchten Proben haben eine Kantenlänge von ca. 1,5 cm. Bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV, einer Energie von 7 W und einer Belichtungsdauer von 1 s können diese mit einer Voxelgröße von 10 μ m dreidimensional aufgelöst werden.

Für die Analyse der Daten wird eine Visualisierungssoftware (VGStudioMax, Volume Graphics GmbH) verwendet. Auf Grundlage der dreidimensionalen Datensätze wird mit dem Modul zur Schaumanalyse die Zellstruktur der Proben quantitativ charakterisiert. Es kann so neben der makroskopischen Gesamtporosität der Probe, eine Verteilung der Porendurchmesser, der Porenanzahl und der Stegbreite ausgewertet werden. Die Leitfähigkeit der dreidimensionalen Strukturen wird nach der Zuweisung von Materialkennwerten mit dem Modul für Transportphänomene simuliert. Eine Schadensanalyse der im Zellaufbau verwendeten dünnen Keramikfolien wird mit einer Simulation zur molekularen Diffusion durchgeführt.

3.6.7 Mechanische Charakterisierung

Für einen direkten Vergleich der aus LATP und LLTO hergestellten Schwammstrukturen in Bezug auf ihre mechanische Stabilität, wird ein weggesteuerter Druckversuch durchgeführt. Dafür werden je drei Prüfkörper mit einer Kantenlänge von 2,5 cm und einer Höhe von 1 cm aus den jeweiligen Materialien nach dem in Kapitel 3.3.3 beschriebenen

Vorgehen hergestellt. Die gesinterten Schwämme werden in die Universalprüfmaschine (BTC-FR 2.5 TN.D09, ZwickRoell GmbH & Co. KG) eingebaut. Nach dem Anfahren einer Startkraft von 0,2 N, wird die Probe mit 1 mm/min komprimiert. Währenddessen wird die vom Prüfkörper entgegengesetzte Kraft mit Hilfe einer Messdose aufgezeichnet.

3.6.8 Rheologische Charakterisierung

Die keramischen Suspensionen werden mit einer Kegel-Platte-Geometrie im Rheometer (HAAKE MARS 60, Thermo Fisher Scientific Inc.) charakterisiert. Die Messvorrichtung wird auf 20 °C temperiert und der Steigungswinkel des Kegels beträgt 2°. Die Apparatur wird während der Messung mit einer Glasglocke abgedeckt, um das Abdampfen des Lösungsmittels zu verhindern. Durch eine Vorscherung für 30 s bei 10 s⁻¹ wird der zu messende Schlicker gleichmäßig zwischen Kegel und Platte verteilt. Nach einer Ruhephase von 30 s werden die Scherraten von 1 s⁻¹ bis 250 s⁻¹ in einem Rampenversuch kontinuierlich gesteigert und anschließend wieder auf 1 s⁻¹ abgesenkt. Das durch die Scherung hervorgerufene Drehmoment wird über die verwendete Geometrie gemessen und als Scherspannung ausgegeben. Das Verhältnis von Scherspannung zu der aufgetragenen Scherrate ergibt die Viskosität des gemessenen Schlickers. Jede Suspension wird drei Mal vermessen, anschließend wird der Mittelwert gebildet.

3.6.9 Elektrochemische Charakterisierung

Die ionische Leitfähigkeit der Festkörperelektrolytproben wird mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie analysiert. Dafür wird zunächst die Geometrie der nach Kapitel 3.3.1 hergestellten tablettenförmigen Proben mit einem digitalen Messschieber vermessen. Anschließend werden zur elektrischen Kontaktierung in einer Sputteranlage (Q150T ES, Quorum Technologies Ltd) die Stirnflächen mit Gold beschichtet. Für eine homogene, ca. 40 nm dicke Schicht wird auf jeder Seite 120 s lang Gold bei einem Strom von 25 mA unter Argon Atmosphäre abgeschieden. Um einen Kurzschluss bei der späteren Messung zu vermeiden, wird die Mantelfläche während des Sputtervorgangs mit

einem Klebeband abgedeckt. Die Analyse wird bei Raumtemperatur im potentiostatischen Modus bei Ruhespannung im Frequenzgang-Analysator (VersaSTAT 4, Ametek Inc.) durchgeführt. Ober- und Unterseite der Probe werden kontaktiert und mit einer sinusförmigen Wechselspannung im Frequenzbereich von 100 mHz bis 1 MHz mit einer Amplitude von 50 mV beaufschlagt. Dabei wird der Wechselstromwiderstand und die Phasenverschiebung frequenzabhängig zur Ermittlung der Probeneigenschaften aufgezeichnet.

Für die Analyse der gesinterten Keramikfolien und Schwammstrukturen kommt der Frequenzgang-Analysator (4294A, Agilent Technologies Inc.) zum Einsatz. Die elektrische Kontaktierung der Folien erfolgt, analog zu den Tabletten, durch ein beidseitiges Besputtern mit Gold. Um einen Kurzschluss zu vermeiden, müssen jedoch anschließend mit einem Skalpell neue Außenkanten gebrochen werden, denn im Gegensatz zu den Tabletten können die extrem dünnen Seiten der fragilen Proben nicht mit Klebeband abgedeckt werden. Für eine möglichst homogene Kontaktierung der offenporigen Oberflächen der Schwammstrukturen werden Goldplättchen eingesetzt, die mit einigen Tropfen Gallium-Indium-Legierung benetzt sind. Diese Kontaktelektroden werden beidseitig auf die zu messende Schwammprobe aufgelegt. Die Messung des komplexen Innenwiderstands der Proben wird mit einer Wechselspannung mit einer Amplitude von 50 mV im Frequenzbereich von 40 Hz bis 5 MHz durchgeführt. Die Geometrie wird erst nach der Messung aufgenommen, um eine Vorschädigung der fragilen Proben zu vermeiden. Die Fläche wird mit dem Digitalmikroskop (VHX-6000, KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH) bei zwanzigfacher Vergrößerung vermessen. Die Höhe wird mit dem digitalen Fühlhebelmessgerät (Atron, HAHN+KOLB Werkzeuge GmbH) an zehn gleichmäßig über der Probe verteilten Messpunkten aufgenommen und gemittelt.

Für alle Proben werden die Messdaten mit der Software ZView (Scribner Associates Inc.) analysiert. Durch das Auftragen aller frequenzabhängig gemessener Impedanzen in der komplexen Ebene erhält man das sogenannte Nyquist-Diagramm. Der Realteil (Z') entspricht dabei dem ohmschen Widerstand, der Imaginärteil (Z'') beschreibt den kapaziti-

ven Einfluss. Die im Material ablaufenden Prozesse zeigen sich dabei in Form von Halbkreisen, die der Parallelschaltung eines ohmschen Widerstands mit einem Kondensator entsprechen. Eine für das perowskitische Material LLTO typische Messung ist als Nyquist-Diagramm in Abbildung 10 a) dargestellt.

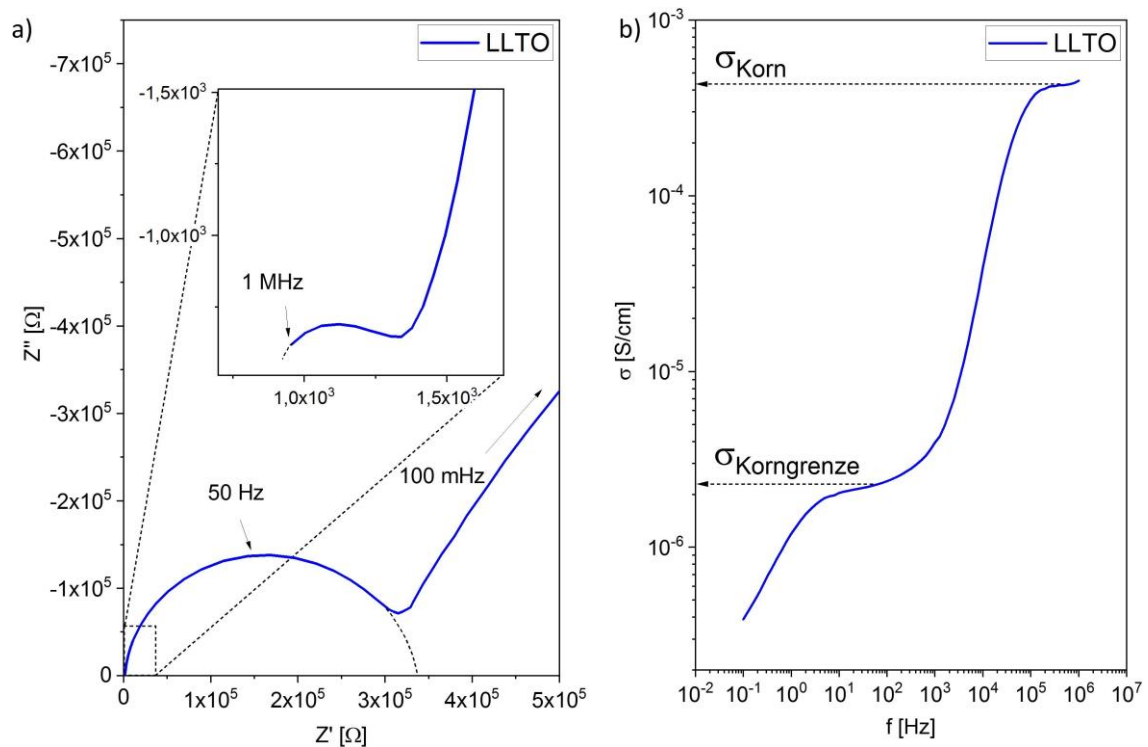


Abbildung 10: a) Nyquist-Diagramm und b) Bode-Diagramm als Beispiel für die Auswertung der ionischen Leitfähigkeit der Perowskit-Proben.

Der bei hohen Frequenzen in der Vergrößerung erkennbare Halbkreis lässt sich dem Prozess der schnellen Bewegung der Li-Ionen innerhalb des Korns zuordnen. Der zweite deutlich größere Halbkreis mit höherem Widerstand wird der Korngrenze zugeordnet [128]. Zuletzt schließt sich bei geringen Frequenzen die sogenannte Warburg-Impedanz an, ein linear ansteigender Bereich, der auf eine Diffusion zurückzuführen ist. Ein direkter Fit der gemessenen Daten mit einem Ersatzschaubild elektrischer Schaltungen ist möglich. Da die Messdaten der in dieser Arbeit analysierten Materialien, wie sie beispielhaft in Abbildung 10 und 11 zu sehen sind, häufig nur Teilstücke der beschriebenen Halbkreise aufweisen, ist ein direkter Fit der Daten mit einem Ersatzschaubild elektri-

scher Schaltungen nur bedingt möglich. Deshalb werden die Messdaten für die quantitative Auswertung der ionischen Leitfähigkeit in die Darstellungsform des Bode-Diagramms überführt. Dabei wird der Realteil der Leitfähigkeit über der Frequenz aufgetragen. Die Berechnung der Leitfähigkeit erfolgt gemäß Gleichung (3.3). Neben dem komplexen Widerstand (Z', Z'') wird zusätzlich die Probengeometrie mit der Höhe l und der Fläche A berücksichtigt, um die spezifische Leitfähigkeit σ zu erhalten.

$$\sigma = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \cdot \frac{l}{A} \quad (3.3)$$

Wie in Abbildung 10 b) zu sehen ist, ergeben sich dabei frequenzunabhängige Plateaus, an denen die ionische Leitfähigkeit als Materialkennwert für den Gleichstromfall abgelesen werden kann [129]. Mit Hilfe der Nyquist-Darstellung und der quantitativen Auswertung im Bode-Diagramm lassen sich so für die LLTO Proben eine ionische Leitfähigkeit im Korn und eine ionische Leitfähigkeit der Korngrenze durch die Zuordnung der Prozesse auswerten.

Eine analoge Auswertung von LATP ist in Abbildung 11 als Beispiel für Materialien vom NZP-Typ dargestellt. Die extrem hohe ionische Kornleitfähigkeit des Materials kann bei Raumtemperatur nur mit einer so hohen Frequenz detektiert werden, dass die Bandbreite der verwendeten Messgeräte nicht ausreicht [130]. Der bei einer Frequenz von 1 MHz gemessene Halbkreis, wie in Abbildung 11 a) zu sehen, wird daher der Korngrenzleitfähigkeit des Materials zugeordnet. Die ionische Leitfähigkeit des Materials wird durch den Widerstand an den Korngrenzen limitiert, weshalb diese Leitfähigkeit als charakteristische Gesamtleitfähigkeit für das Material angesehen werden kann.

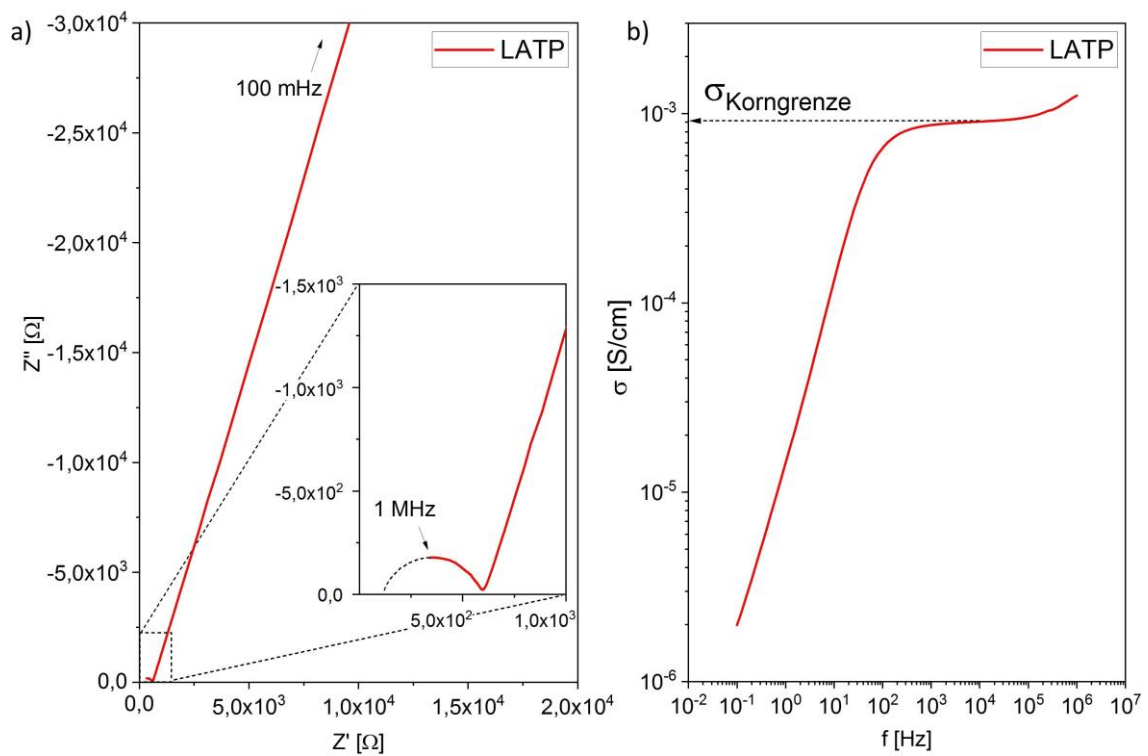


Abbildung 11: a) Nyquist-Diagramm und b) Bode-Diagramm als Beispiel für die Auswertung der ionischen Leitfähigkeit der Proben mit NZZP-Struktur.

3.6.10 Elektrochemische Zellcharakterisierung

Die Testzellen werden mit Hilfe des Batterie-Zyklisierers (VMP3, Biologic Science Instruments Ltd.) geladen und entladen. Für alle Versuche werden die Zellen in einer Klimakammer bei konstanten $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Für den Ladevorgang werden die Zellen zunächst bei einem konstanten Strom bis zu einer Spannung von $4,2 \text{ V}$ aufgeladen. Anschließend wird die Spannung konstant gehalten, bis der Ladestrom einen unteren Grenzwert erreicht oder das Zeitlimit von 100 Stunden überschritten wird. Das anschließende Entladen der Zelle erfolgt bei einem konstanten Strom, bis die Zellspannung das untere Limit von $2,7 \text{ V}$ erreicht hat oder das Zeitlimit von 100 Stunden überschritten wird. Nach einer Ruhepause von 10 Minuten wird der jeweils nächste Zyklus gestartet.

4 Ergebnisse der NZP-Materialien

In diesem Kapitel werden Ergebnisse zu den Materialien vom NZP-Typ vorgestellt. Dabei wurde untersucht, welche Faktoren für die Derivate der Struktur $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ einen Einfluss auf die Verdichtung und die ionische Leitfähigkeit haben. Dafür wurde analysiert wie sich die Größe der Substitutionsionen M^{3+} in der $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ Struktur auf die Eigenschaften auswirkt. Außerdem wurde der Einfluss des in der Stöchiometrie substituierten Titananteils im System $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ betrachtet. Anschließend wurde in Bezug auf eine skalierbare Produktion die Stabilität des Sol-Gel Prozesses genauer untersucht.

4.1 Einfluss der Substitutionsionengröße

Die Teilsubstitution des Ti^{4+} Kations durch dreiwertige Kationen in der Laternenförmigen LTP-Struktur hat, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, einen deutlichen Einfluss auf die Ionenleitfähigkeit des Materials. Für ein besseres Verständnis der genauen Zusammenhänge zwischen den Substitutionsionen und den erreichbaren Eigenschaften soll im folgenden Kapitel zusätzlich der Einfluss der Ionengröße betrachtet werden. Dafür wurde in der $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Struktur das Titan mit den Kationen Al^{3+} , Fe^{3+} und Sc^{3+} substituiert. Im Vergleich zu dem 61 pm großen Ti^{4+} Kation ist das dreiwertige Aluminiumion mit 54 pm deutlich kleiner, das Eisenion liegt mit 65 pm nur leicht darüber und das Scandiumion ist mit 75 pm wesentlich größer.

4.1.1 Pulvercharakterisierung

Die drei Ausgangspulver der $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Struktur wurden mit den Substitutionsionen Al^{3+} , Fe^{3+} und Sc^{3+} gemäß dem in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Sol-Gel Verfahren synthetisiert. Die hergestellten Materialien werden im Folgenden entsprechend ihrer

Substitutionsionen verkürzt mit LAlTP, LFeTP und LScTP bezeichnet. Die mit Aluminiumionen und Scandiumionen substituierten Pulver werden bei einer Temperatur von 900 °C für acht Stunden kalziniert. Die Kalzination des eisenhaltigen Pulvers wurde bei 800 °C für ebenfalls acht Stunden durchgeführt. Die in Abbildung 12 dargestellten Röntgenbeugungsmuster zeigen, dass mit allen Pulvern die gewünschte, NZP-typische Struktur erfolgreich ausgebildet wurde. LAlTP zeigt mit hohen und scharfen Reflexen ein besonders kristallines Pulver. Für LFeTP und LScTP liegt die Intensität der Peaks niedriger und es sind kleine Fremdphasenpeaks zu erkennen, in nachfolgender Abbildung durch gestrichelte Ellipsen hervorgehoben sind.

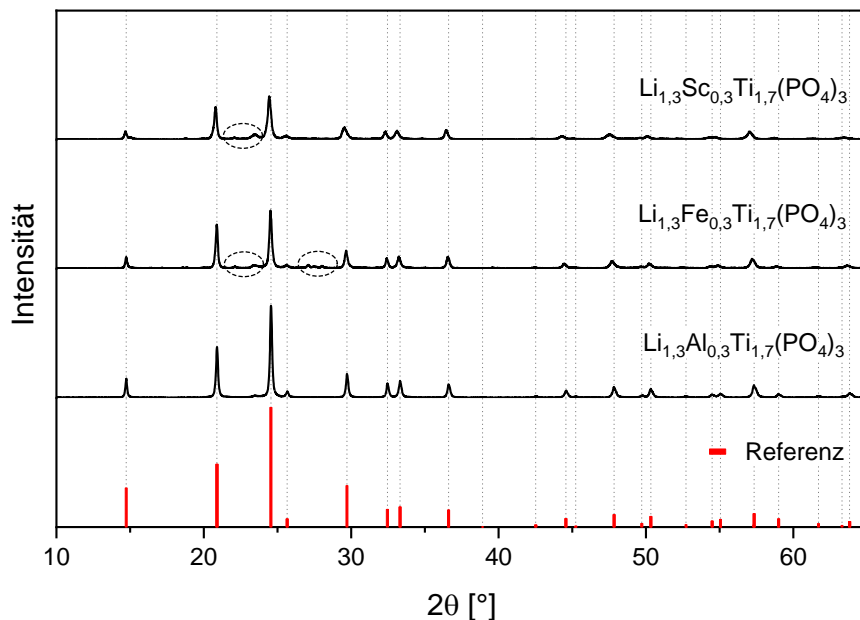


Abbildung 12: Röntgenbeugungsmuster der kalzinierten $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Pulver mit den Substitutionselementen Al, Fe und Sc und vergleichend hierzu die Reflexlagen nach PDF-00-066-0868 [74].

Die mittels Rietveld-Verfeinerung aus den Diffraktogrammen der kalzinierten Pulver bestimmten Gitterparameter der $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Strukturen sind in Abbildung 13 dargestellt. Das Zellvolumen der Einheitszelle steigt mit zunehmender Substitutionsionengröße von $1303,6 \text{ \AA}^3$ bei LAlTP auf $1317,9 \text{ \AA}^3$ bei LFeTP und $1329,8 \text{ \AA}^3$ bei LScTP. Die Einheitszelle vergrößert sich dabei sowohl entlang der a-Achse als auch entlang der c-Achse.

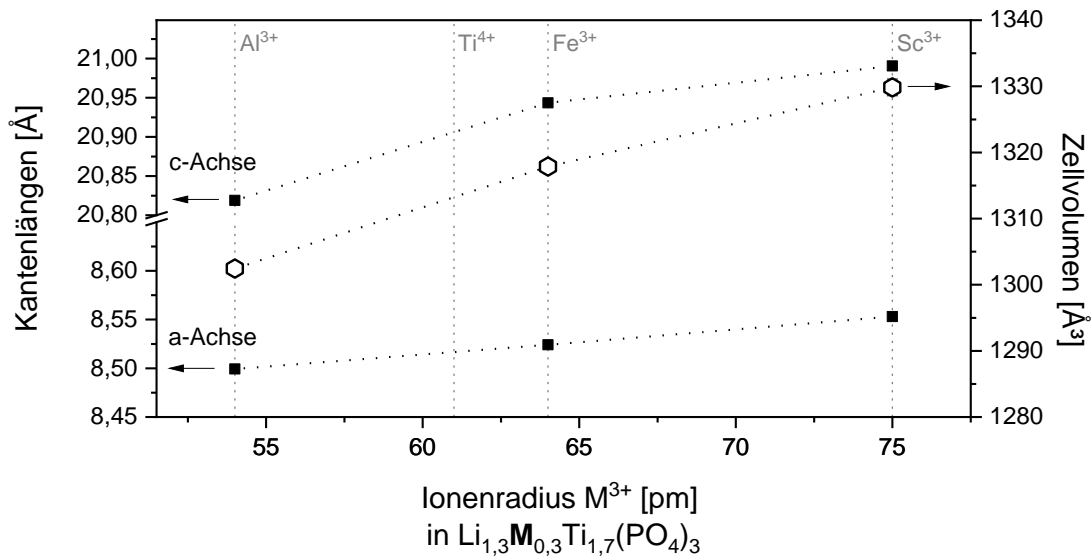


Abbildung 13: Gitterkonstanten und Zellvolumina der kalzinierten $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Pulver mit den Substitutionselementen Al, Fe und Sc.

Im Anschluss an die Wärmebehandlung werden die kalzinierten Pulver mit dem in Kapitel 3.2 erläuterten Mahlverfahren für den anschließenden Sintervorgang aufbereitet. Dabei werden die Pulver für eine Dauer von 16 Stunden in einer Planetenkugelmühle zerkleinert. Im Folgenden ist der Mahlverlauf exemplarisch für das LAMP Pulver im Detail dargestellt.

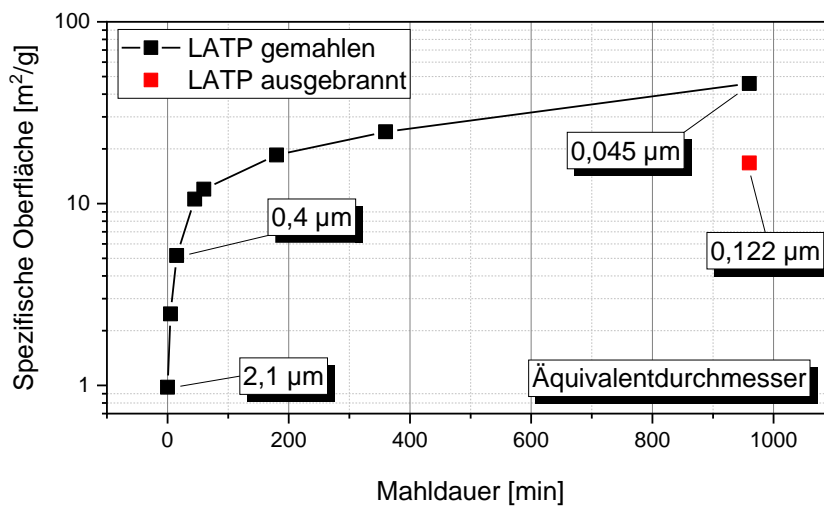
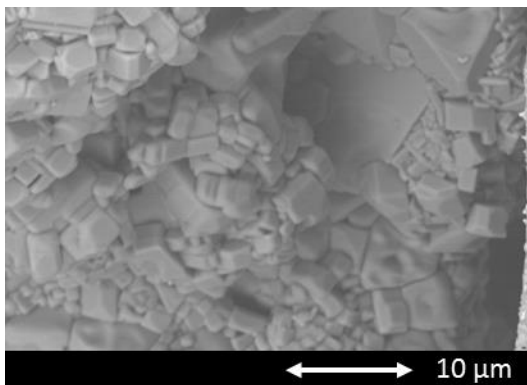
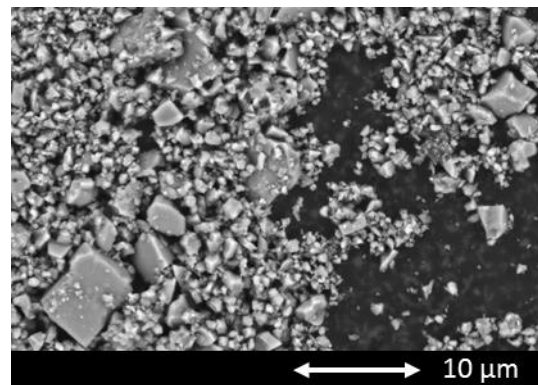


Abbildung 14: Verlauf der spezifischen Oberfläche während des Mahlprozesses mit Angaben des nach Gleichung (3.1) berechneten Äquivalentdurchmessers der Partikel.

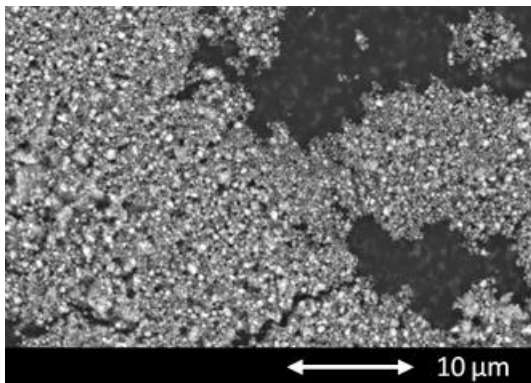
Die Partikelgrößenentwicklung während des Mahlprozesses wurde mit der in Kapitel 3.6.1 beschriebenen Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche berechnet und mittels REM-Bildern überprüft. Der Verlauf der spezifischen Oberfläche ist in Abbildung 14 gezeigt. Das nach der Kalzination gesiebte LATP Pulver hat eine spezifische Oberfläche von $0,97 \text{ m}^2/\text{g}$, was unter der Annahme sphärischer Partikel einem Äquivalentdurchmesser von ca. $2,1 \text{ }\mu\text{m}$ entspricht. Die REM-Aufnahme in Abbildung 15 a) zeigt, dass es sich dabei um Primärpartikel handelt, die durch die Wärmebehandlung bereits zu größeren Agglomeraten versintert sind. Nach einer Mahldauer von 15 Minuten reduziert sich der Äquivalentdurchmesser auf $0,4 \text{ }\mu\text{m}$. Wie in Abbildung 15 b) zu sehen ist, sind die Agglomerate aufgebrochen und die Primärpartikel liegen einzeln vor. Im weiteren Mahlverlauf werden, wie in Abbildung 15 c-d) zu sehen ist, die einzelnen Partikel immer feiner zermahlen. Nach 16 Stunden erreicht die spezifische Oberfläche annähernd ein Plateau im Bereich von $45 \text{ m}^2/\text{g}$, was einem Äquivalentdurchmesser von 45 nm entspricht. Das gemahlene Pulver wird im Anschluss eine Stunde bei $650 \text{ }^\circ\text{C}$ wärmebehandelt, um den organischen Abrieb des Mahlbehälters zu pyrolysieren. Der Äquivalentdurchmesser der Pulverpartikel steigt dabei nur geringfügig auf 122 nm an. Die REM-Aufnahmen e-f) in Abbildung 15 zeigen, dass es zu einer leichten Agglomeration des Pulvers kommt.



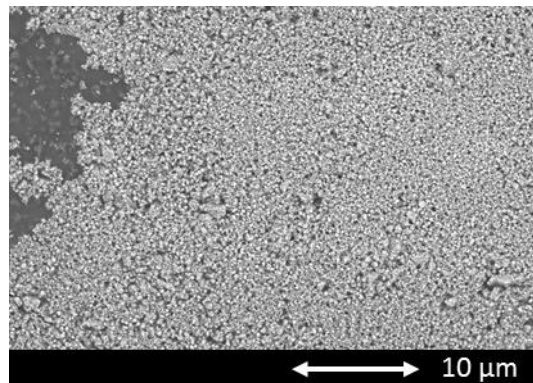
a) bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ für 8 h kalziniertes Pulver



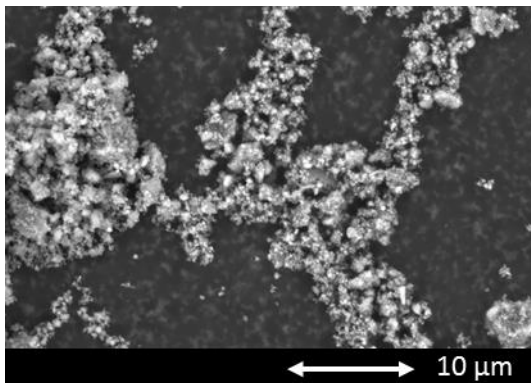
b) Pulver nach einer Mahldauer von 15 Minuten



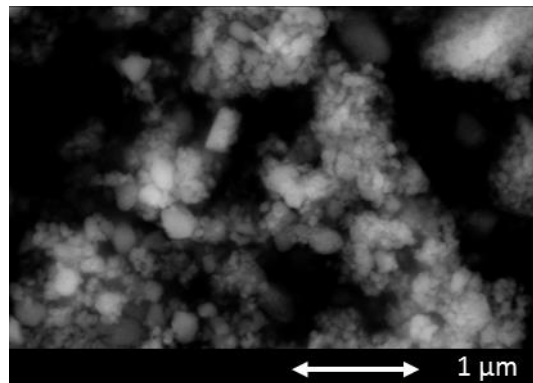
c) Pulver nach einer Mahldauer von 6 h



d) Pulver nach einer Mahldauer von 16 h



e) Gemahltes Pulver nach dem Ausbrennen



f) Nahaufnahme des gemahlten Pulvers nach dem Ausbrennen

Abbildung 15: REM-Aufnahmen des stöchiometrischen LATP-Pulvers nach verschiedenen Stadien der Pulveraufbereitung

Analog zu den gezeigten Daten für das LATP Pulver wurde das Mahlergebnis für LFeTP und LScTP Pulver analysiert. Die mittels BET-Methode bestimmte Pulveroberfläche liegt für LFeTP-Partikel bei $34,4 \text{ m}^2/\text{g}$, was einem Äquivalentdurchmesser von 58 nm entspricht. Das LScTP Pulver lässt sich etwas feiner aufmahlen und erreicht dadurch eine spezifische Oberfläche von ca. $45 \text{ m}^2/\text{g}$, was einem Äquivalentdurchmesser von etwa 45 nm entspricht. Prozessbedingt enthalten alle Pulver, wie bereits beschrieben, organischen Abrieb der Mahlbehälter, der durch eine weitere Wärmebehandlung entfernt wird. In Abbildung 16 sind die spezifischen Oberflächen der fertig aufbereiteten Ausgangspulver dargestellt. Alle drei Pulver vergrößern sich durch die abschließende Wärmebehandlung leicht und die spezifische Oberfläche reduziert sich jeweils um

ca. $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Damit ergibt sich für LFeTP ein Äquivalentdurchmesser von 200 nm. LATP und LScTP erreichen nach der vollständigen Pulveraufbereitung einen Äquivalentdurchmesser von etwa 130 nm.

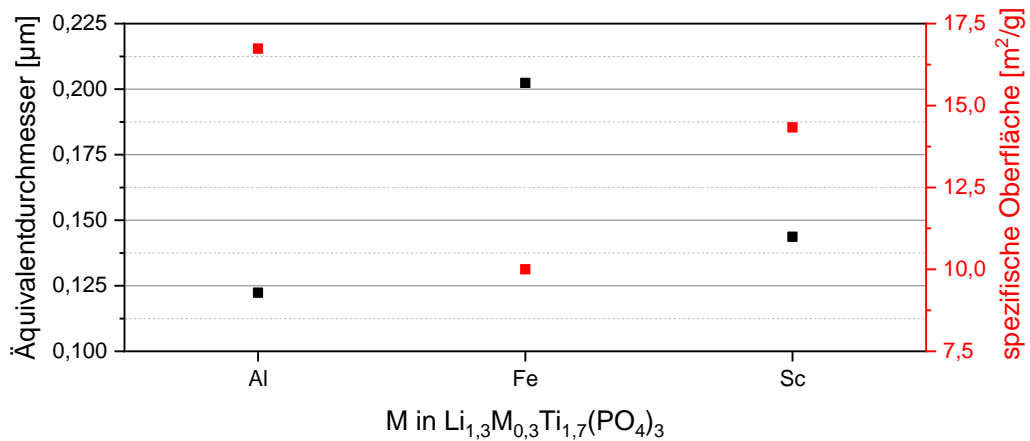


Abbildung 16: Spezifische Oberfläche und daraus berechneter Äquivalentdurchmesser für die $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Pulver mit den Substitutionselementen Al, Fe und Sc nach dem Ausbrennen der Mahlrückstände.

Die über die BET-Methode bestimmten Partikelgrößen können auch für LFeTP und LScTP in ihrer Größenordnung durch die in Abbildung 17 dargestellten REM-Aufnahmen der Pulver bestätigt werden. Die REM-Aufnahmen der LScTP-Pulverpartikel zeigt analog zum LATP Pulver eine relativ homogene Partikelgrößenverteilung. Im größeren LFeTP-Pulver sind einzelne, größere Partikel mit einem Durchmesser von einigen hundert Nanometern zu erkennen.

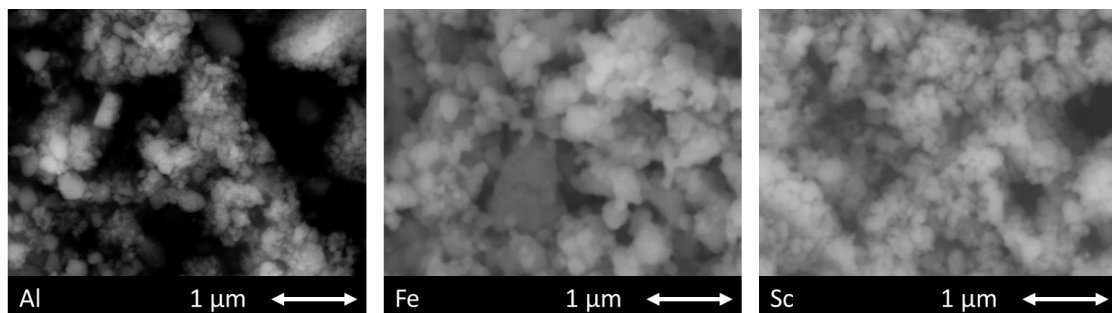


Abbildung 17: REM-Aufnahmen der $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Pulver mit den Substitutionselementen Al, Fe und Sc nach dem Ausbrennen der Mahlrückstände.

4.1.2 Auswirkung auf die Materialeigenschaften

Die synthetisierten und aufbereiteten $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Pulver wurden für die Sinterexperimente, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, zu Tabletten gepresst. Die nach dem isostatischen Pressen erreichte relative Gründichte liegt bei allen drei Varianten bei ca. 60 %. Die Auswirkung der verschiedenen Substitutionsionen auf das Sinterverhalten wird mittels Dilatometer analysiert. Das Verdichtungsverhalten der Proben wurde, wie in Kapitel 3.6.3 beschrieben, optisch ausgewertet und ist in Abbildung 18 zusammen mit der sich daraus ergebenden Verdichtungsrate dargestellt. Die LScTP und LATP Proben, deren Substitutionsionengröße deutlich von der des Titans abweicht, zeigen bereits bei Temperaturen um 735 °C bzw. 810 °C die höchste Verdichtungsrate. Die maximal erreichte Schrumpfung liegt bei beiden Proben bei einem Wert von etwa 15 %, der bei etwa 800 °C bzw. 900 °C erreicht wird.

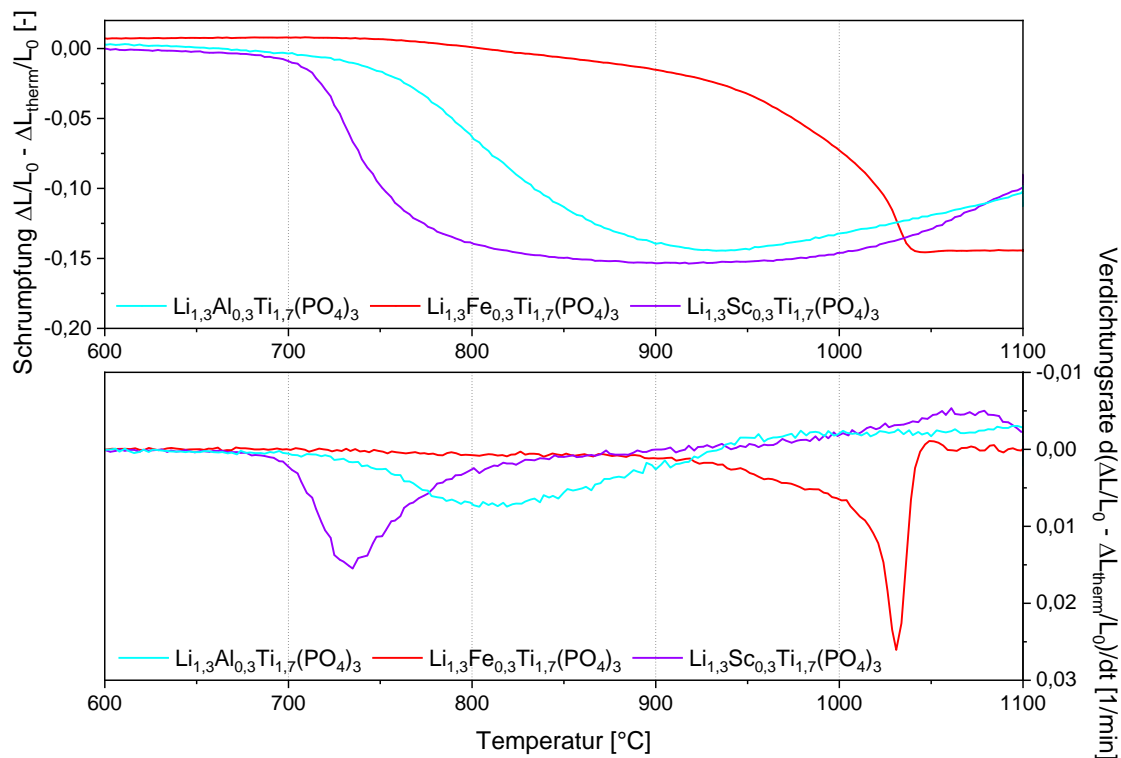


Abbildung 18: Schrumpfung (oben) und Verdichtungsrate (unten) der $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Proben mit den Substitutionselementen Al, Fe und Sc bei einer Ofenfahrt bis 1100 °C.

Im weiteren Verlauf der Dilatometerfahrt auf 1100 °C dehnen sich die Proben wieder aus, sodass nach der kompletten Wärmebehandlung noch eine Gesamtschrumpfung

von ca. 10 % erhalten bleibt. Die LFeTP Probe weist erst ab Sintertemperaturen von 900 °C eine deutliche Verdichtung auf und erreicht die maximale Verdichtungsrate erst bei ca. 1030 °C. Die Schrumpfung durch die Wärmebehandlung liegt hier bei ca. 15 %.

Durch diese deutlichen Unterschiede im Verdichtungsverhalten, wurde der Parameterbereich für die Sinterexperimente mit den $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Proben auf den Temperaturbereich von 700 °C bis 1100 °C erweitert. Die darin in 100 °C Schritten festgelegten Sintertemperaturen wurden mit einer Heizrate von 5 K/min angefahren und jeweils für die Dauer von 10, 30, 60 und 480 Minuten isotherm gehalten. Die Ergebnisse der archimedisch bestimmten relativen Dichte der gesinterten Proben sind in Abbildung 19 zu sehen. Bei den LScTP-Proben zeigt sich bereits bei einer Sintertemperatur von 700 °C, ab einer Haltezeit von einer Stunde, eine Verdichtung auf ca. 75 %. Durch die Erhöhung der Sintertemperatur auf 800 °C steigen die Werte der relativen Dichte bereits über 90 % und erreichen bei 900 °C und einer Haltezeit von 30 Minuten den maximalen Wert von 96,2 %. Bei einer weiteren Erhöhung der Sintertemperatur ergibt sich eine geringere relative Dichte. Ein ähnlicher Verlauf ist für die LATP-Proben zu beobachten. Bei einer Sintertemperatur von 700 °C ist noch keine nennenswerte Verdichtung im Vergleich zur Grünkörperdichte festzustellen. Mit der Erhöhung auf 800 °C steigt die relative Dichte von 72 % bei einer Haltezeit von 10 Minuten auf knapp über 90 % nach einer Haltezeit von 480 Minuten. Die maximale relative Dichte von 97,6 % wird ebenfalls bei einer Sintertemperatur von 900 °C und einer Haltezeit von 30 Minuten erreicht. Im Vergleich zu LScTP sind jedoch nicht nur bei höheren Sintertemperaturen, sondern bereits bei längeren Haltezeiten bei 900 °C wieder geringere relative Dichten zu beobachten. Die gesinterten LFeTP-Proben zeigen bis zu einer Sintertemperatur von 900 °C nur eine minimale Verdichtung und die relative Dichte bleibt unter 65 %. Mit der Erhöhung auf 1000 °C steigen die Werte deutlich an. Nach einer Haltezeit von 10 Minuten wird bereits eine relative Dichte von 79 % erreicht und kann mit einer Haltezeit von acht Stunden auf 88 % erhöht werden. Eine weitere Steigerung der Sintertemperatur auf 1100 °C resultiert in einer relativen Dichte, die unabhängig von der Haltezeit knapp über 90 % liegt. Das Maximum wird mit 93,9 % bei einer Haltezeit von 30 Minuten erzielt.

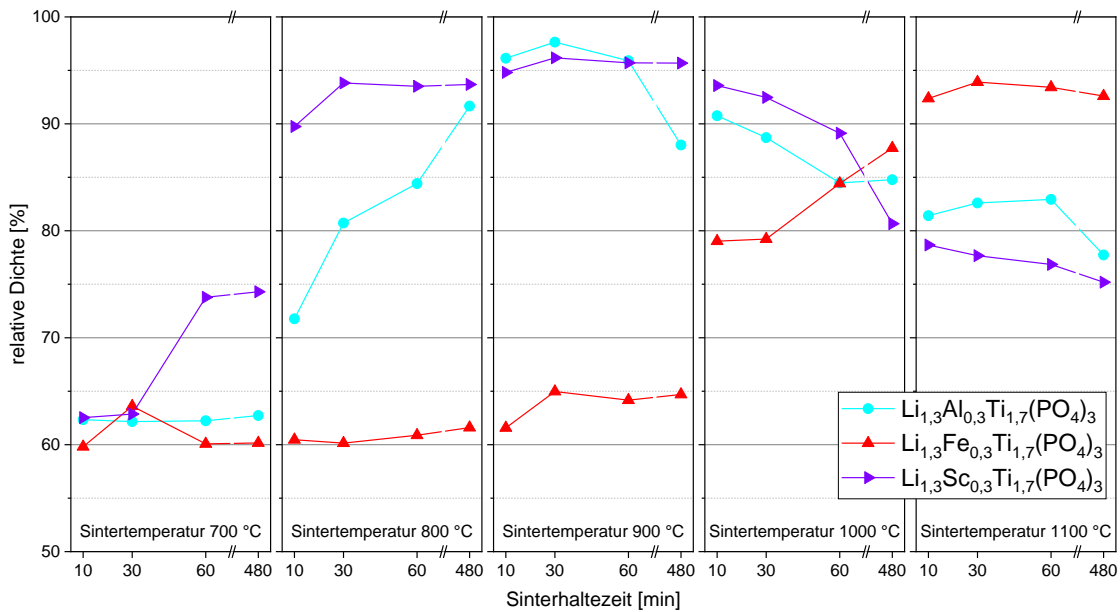


Abbildung 19: Relative Dichte der $\text{Li}_{1.3}\text{M}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ -Proben mit den Substitutionselementen Al, Fe und Sc gesintert bei Temperaturen von 700 °C bis 1000 °C mit Haltezeiten von 10, 30, 60 und 480 Minuten.

In Abbildung 20 sind die mittels Impedanzspektroskopie bestimmten Werte für die ionische Leitfähigkeit der gesinterten $\text{Li}_{1.3}\text{M}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ -Proben analog zur Darstellung der relativen Dichte über der Sintertemperatur und Haltezeit aufgetragen. Für die LScTP-Proben lässt sich eine steigende ionische Leitfähigkeit mit höheren Sintertemperaturen und längeren Haltezeiten feststellen. Ausgehend von Werten um 10^{-6} S/cm bei 700 °C steigen die Werte um zwei Größenordnungen auf ein Maximum von $1,6 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei einer Sintertemperatur von 1000 °C und einer Haltezeit von 60 Minuten. Eine Verlängerung der Haltezeit bei 1000 °C sowie eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur führen zu niedrigeren Werten im Bereich von 10^{-5} S/cm.

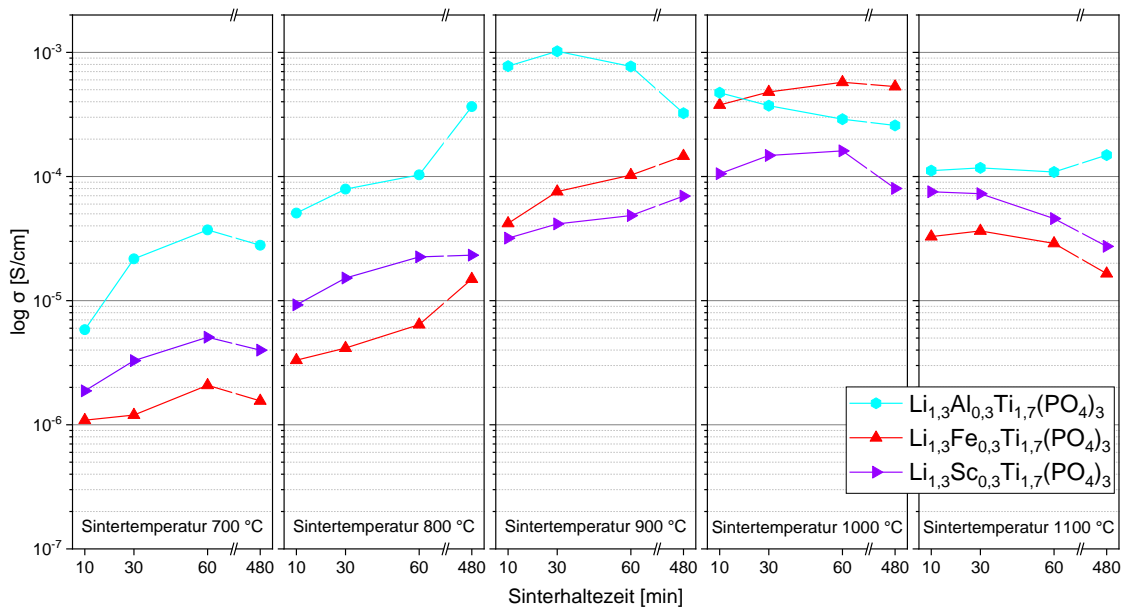


Abbildung 20: Ionische Leitfähigkeit der $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Proben mit den Substitutionselementen Al, Fe und Sc gesintert bei Temperaturen von 900 °C bis 1000 °C mit Haltezeiten von 10, 30, 60 und 480 Minuten.

Ein ähnlicher Verlauf ergibt sich für die LFeTP-Proben. Der maximal ermittelte Wert wird ebenfalls mit den Sinterparametern 1000 °C und 60 Minuten erreicht, er liegt jedoch mit $5,74 \cdot 10^{-4}$ S/cm etwas höher als bei den LScTP-Proben. Durch eine Erhöhung der Sinter-temperatur auf 1100 °C konnte zwar eine weitere Verdichtung der LFeTP-Proben erreicht werden, die ionische Leitfähigkeit fällt jedoch für alle dabei untersuchten Haltezeiten im Vergleich zum Maximalwert um eine Größenordnung ab. Die insgesamt höchste ionische Leitfähigkeit wird mit den LAlTP-Proben erreicht. Nach einem Anstieg der Leitfähigkeit mit steigender Sinter-temperatur wird bei 900 °C und einer Haltezeit von 30 Minuten ein Wert von $1,02 \cdot 10^{-3}$ S/cm erreicht. Durch eine Verlängerung der Haltezeiten bei 900 °C oder bei einer weiteren Erhöhung der Sinter-temperatur sinken die erreichten Werte für die ionische Leitfähigkeit.

In Abbildung 21 sind exemplarisch für die verschiedenen Substitutionsvarianten jeweils die XRD-Daten der Proben dargestellt, bei denen die höchsten ionischen Leitfähigkeiten erzielt wurden. Die Röntgenbeugungsmuster zeigen für alle drei $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Proben, dass die NZP-Struktur auch nach dem Sintervorgang erhalten bleibt. Wie schon

beim Kalzinieren, bleiben auch nach dem Sintern für LScTP- und LFeTP noch kleine Mengen an Fremdphasenpeaks erhalten, die in Abbildung 21 durch gestrichelte Ellipsen hervorgehoben sind.

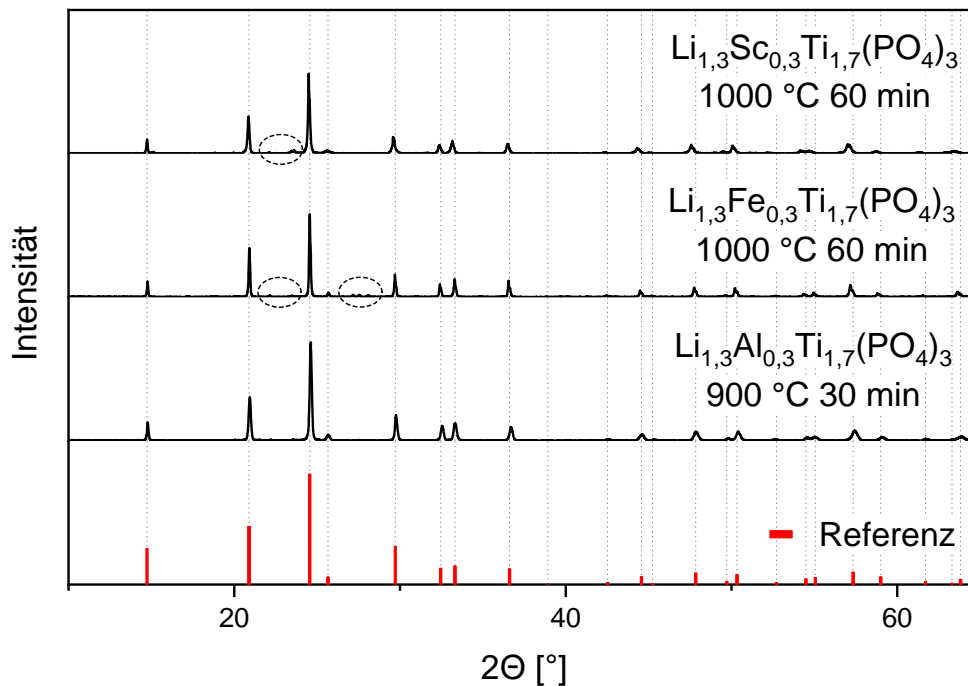


Abbildung 21: Röntgenbeugungsmuster der gesinterten $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Proben mit den Substitutionselementen Al, Fe und Sc.

4.1.3 Mikrostrukturanalyse

Die Variation der Substitutionselemente in der $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Struktur hat einen deutlichen Einfluss auf das Sinterverhalten und die Eigenschaften gezeigt. Die folgenden Abbildungen geben einen Überblick zu den dabei auftretenden Unterschieden in den Mikrostrukturen. Die in Abbildung 22 dargestellte LATP-Probe wurde bei einer Temperatur von 900 °C für 30 Minuten gesintert und erreichte damit die insgesamt höchste ionische Leitfähigkeit. Sie zeigt ein homogenes und relativ dichtes Gefüge mit kleinen und gleichmäßig verteilten Poren. Ein ähnliches Gefügebild ist bei diesen Sinterparametern für die LScTP-Probe zu beobachten, die mit knapp über 96 % relativer Dichte die stärkste Verdichtung in der Versuchsreihe mit Scandium erreichte. Im Vergleich dazu sind

bei 900 °C in den LFeTP-Proben noch einzelne Partikel sichtbar, eine nennenswerte Versinterung ist nicht erkennbar.

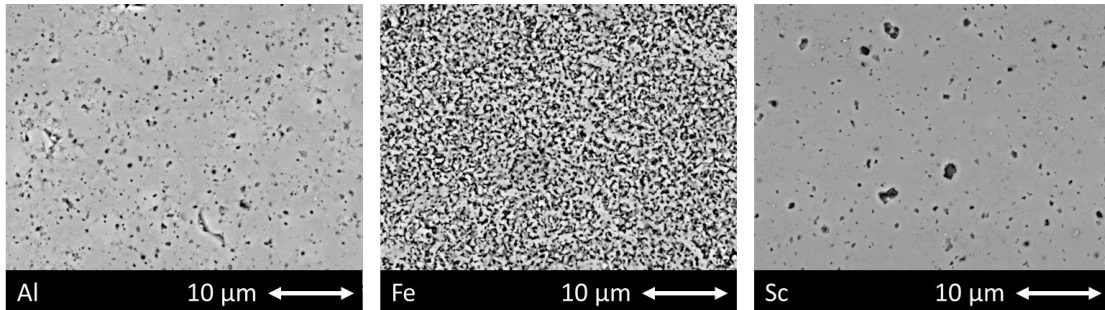


Abbildung 22: Mikrostrukturen der $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Proben mit den Substitutionselementen Al, Fe und Sc, die bei 900 °C und einer Haltezeit von 30 Minuten gesintert wurden.

Durch eine Steigerung der Sintertemperatur auf 1000 °C und eine Verlängerung der Haltezeit auf eine Stunde werden die maximalen ionischen Leitfähigkeitswerte für die Eisen- und Scandium-Varianten erreicht. Die entsprechenden Gefügebilder sind in Abbildung 23 dargestellt. Im Schlifffbild der LFeTP-Probe ist ein Gefüge aus homogen gewachsenen Körnern zu erkennen, das von einem offenporigen Geflecht aus Porenkanälen durchzogen ist. An vielen Stellen sind die einzelnen Körner über breite Sinterhalse miteinander verbunden. Die LScTP-Probe zeigt weiterhin ein homogenes und dichtes Gefüge, aber mit größeren Poren. Die Sintertemperaturen von 1000 °C sorgen in der LATP-Probe für ein starkes Kornwachstum und eine Zerrüttung der Mikrostruktur, die bereits während der Schlifffpräparation immer wieder zu Ausbrüchen führt.

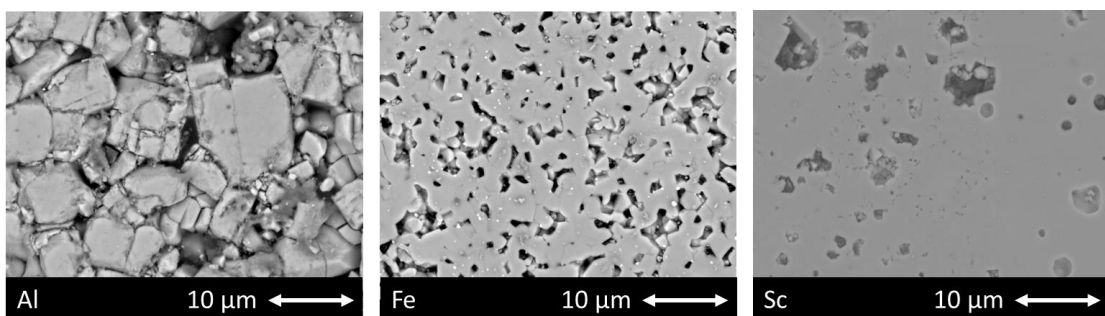


Abbildung 23: Mikrostrukturen der $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Proben mit den Substitutionselementen Al, Fe und Sc, die bei 1000 °C und einer Haltezeit von 60 Minuten gesintert wurden.

Für den Gefügevergleich der bei 1100 °C gesinterten Proben sind größerer Probenausschnitte in Abbildung 24 dargestellt, um die deutlich gewachsenen Körner darzustellen.

Das Gefüge der LTP-Probe zeigt, wie schon zuvor, große Körner und eine zerklüftete Oberfläche. In der Mikrostrukturaufnahme der LScTP-Probe ist deutlich zu erkennen, dass einzelne Körner abnormal wachsen und sich dadurch eine ausgeprägte intragranulare Porosität ausbildet. Noch extremer zeigt sich dieser Trend in der LFeTP-Probe, in welcher bei dieser Vergrößerung ausschließlich ein großes Korn zu sehen ist, das von intragranularer Porosität und zahlreichen Rissen durchzogen wird.

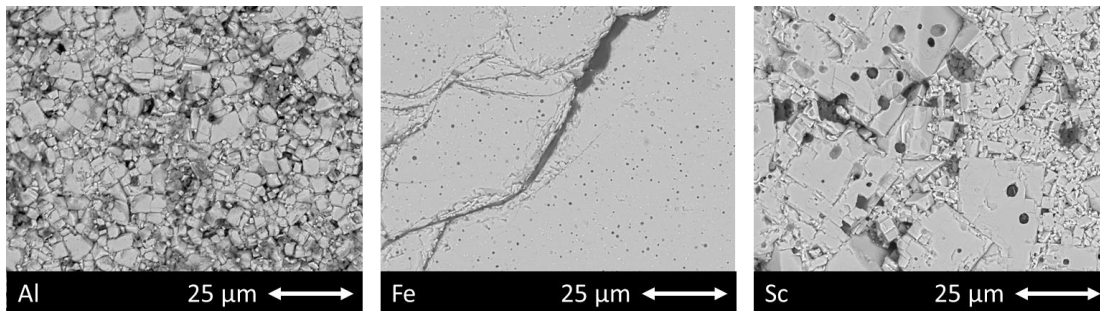


Abbildung 24: Mikrostrukturen der $\text{Li}_{1,3}\text{M}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Proben mit den Substitutionselementen Al, Fe und Sc, die bei 1100 °C und einer Haltezeit von 60 Minuten gesintert wurden.

4.2 Einfluss der Stöchiometrie

Die bereits präsentierten Ergebnisse haben gezeigt, dass in der LTP-Struktur eine Substitution des Titans durch Eisenionen möglich ist und dabei die gewünschten NZP-Struktur ausgebildet wird. Wie sich die Variation des Eisenanteils in der Struktur $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ auf die Eigenschaften des Materials auswirkt und bis zu welchem Anteil Titan durch Eisen ersetzt werden kann, wird im Folgenden untersucht.

4.2.1 Pulvercharakterisierung

Die Pulver mit der $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ Struktur wurden in den Zusammensetzungen von $x = 0,1 - 0,6$ nach dem in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Sol-Gel Verfahren hergestellt. Nach dem erfolgreichen Ausbrennen bei 400 °C liegt das Pulver amorph vor. Die Temperatur für das anschließende Kalzinieren wurde für diese Substitutionsvariante in einer Versuchsreihe evaluiert. Die Kalzinationstemperatur wurde dabei in 100 °C Schritten von

500 °C bis 900 °C erhöht und jeweils für die Dauer von 8 Stunden gehalten. In Abbildung 25 a) ist beispielhaft die Entwicklung des Röntgenbeugungsmusters für das $\text{Li}_{1,3}\text{Fe}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Pulver dargestellt.

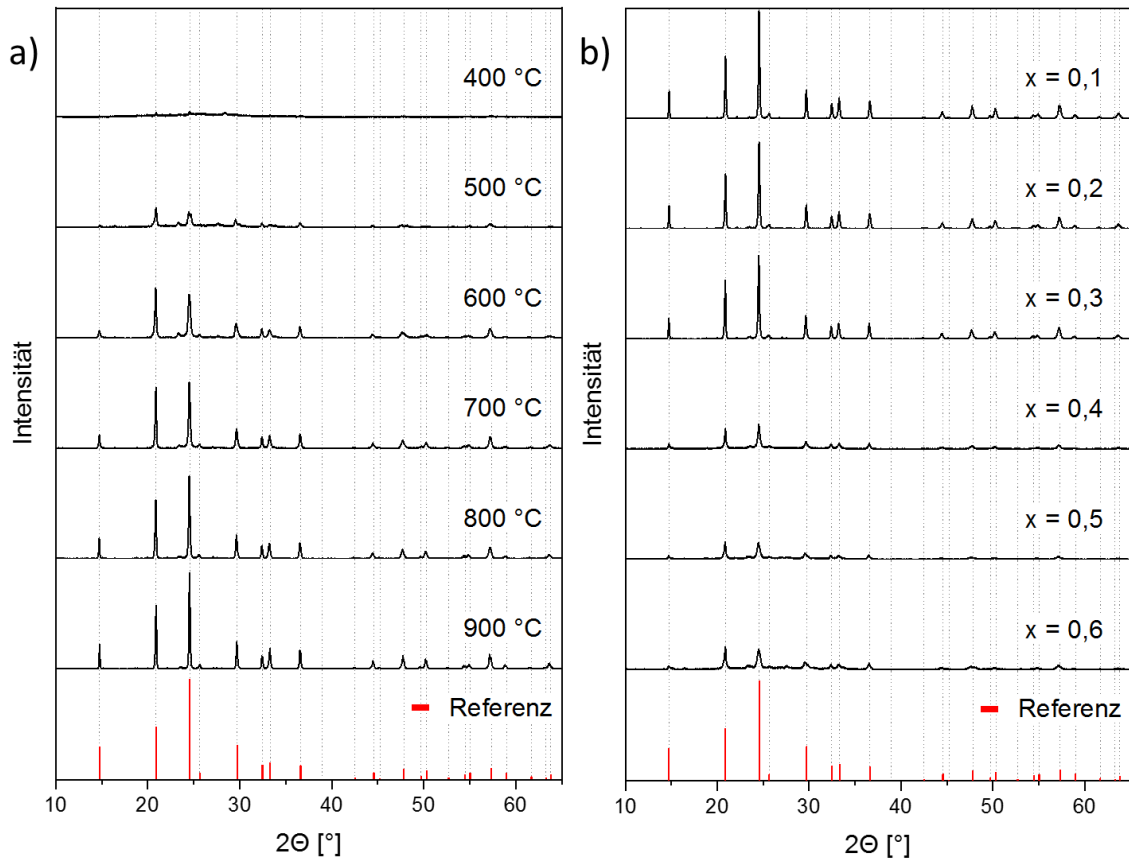


Abbildung 25: a) Röntgenbeugungsmuster der Kalzinationsreihe des $\text{Li}_{1,3}\text{Fe}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Pulvers, b) Röntgenbeugungsmuster der $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ -Pulver kalziniert bei 800 °C für 8 Stunden

Der Vergleich mit dem Referenzspektrum zeigt, dass sich die erwünschte NZP-Struktur bereits bei einer Temperatur von 600 °C deutlich ausbildet. Bis 800 °C werden die Reflexe schärfer und die Kristallinität des Pulvers nimmt zu. Durch eine weitere Erhöhung auf 900 °C ist keine deutliche Verbesserung mehr festzustellen, weshalb die Kalzinationstemperatur auf 800 °C festgelegt wurde. Abbildung 25 b) zeigt die Röntgendiffraktogramme der bei 800 °C für 8 Stunden kalzinierten $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ -Pulver mit der Stöchiometrievariation von $x = 0,1$ bis 0,6. Die Peakpositionen stimmen für alle Variationen mit der rhomboedrischen NZP-Strukturreferenz überein. Ab einem stöchiometrischen Faktor von $x \geq 0,4$ nimmt die Intensität deutlich ab und die Reflexe sind weniger scharf.

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel sind für alle $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ Pulvervarianten kleine Fremdphasenpeaks im Bereich zwischen 20° und 30° zu erkennen.

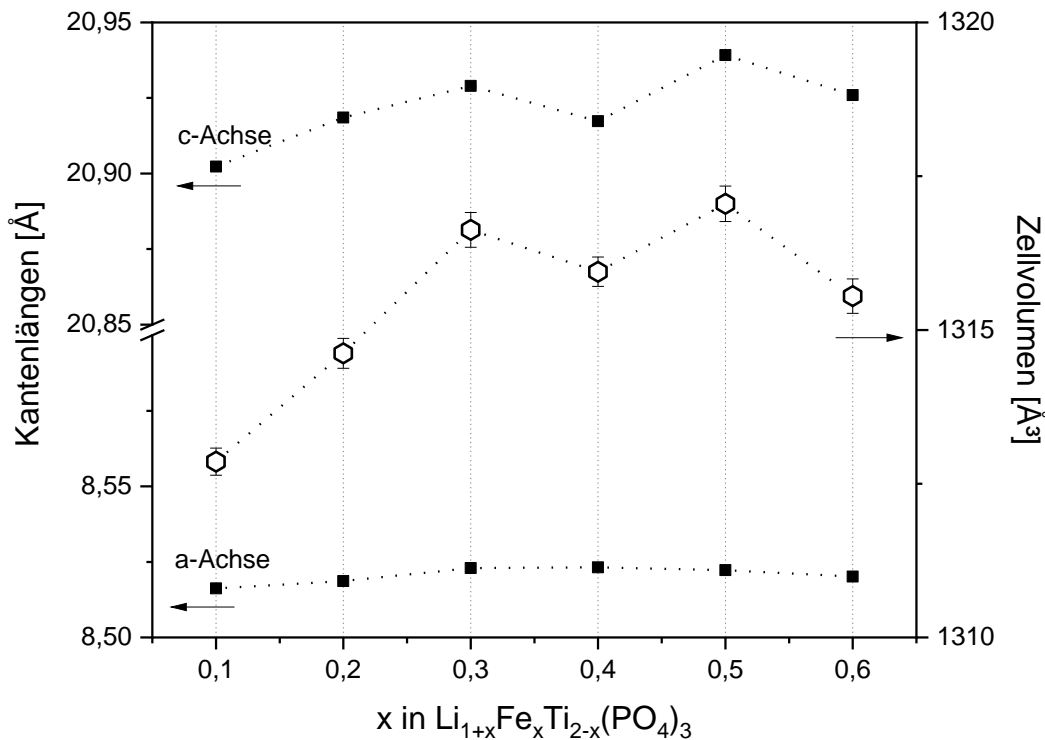


Abbildung 26: Gitterkonstanten und Zellvolumina der kalzinierten LFeTP-Pulver

Die mittels Rietveld-Verfeinerung aus den Diffraktogrammen der kalzinierten Pulver bestimmten Gitterparameter der LFeTP-Strukturen sind in Abbildung 26 dargestellt. Das Zellvolumen der Einheitszelle steigt zunächst mit zunehmendem Substitutionsionenanteil von $1312,8 \text{ \AA}^3$ bei $x = 0,1$ auf $1316,6 \text{ \AA}^3$ bei $x = 0,3$. Die Einheitszelle vergrößert sich dabei sowohl entlang der a-Achse als auch entlang der c-Achse. Für eine weitere Steigerung des Eisenanteils auf $x = 0,4 - 0,6$ bleibt das Volumen der Einheitszelle relativ konstant bei etwa 1316 \AA^3 . Eine leichte Schwankung ist in der Ausdehnung entlang der c-Achse zu beobachten.

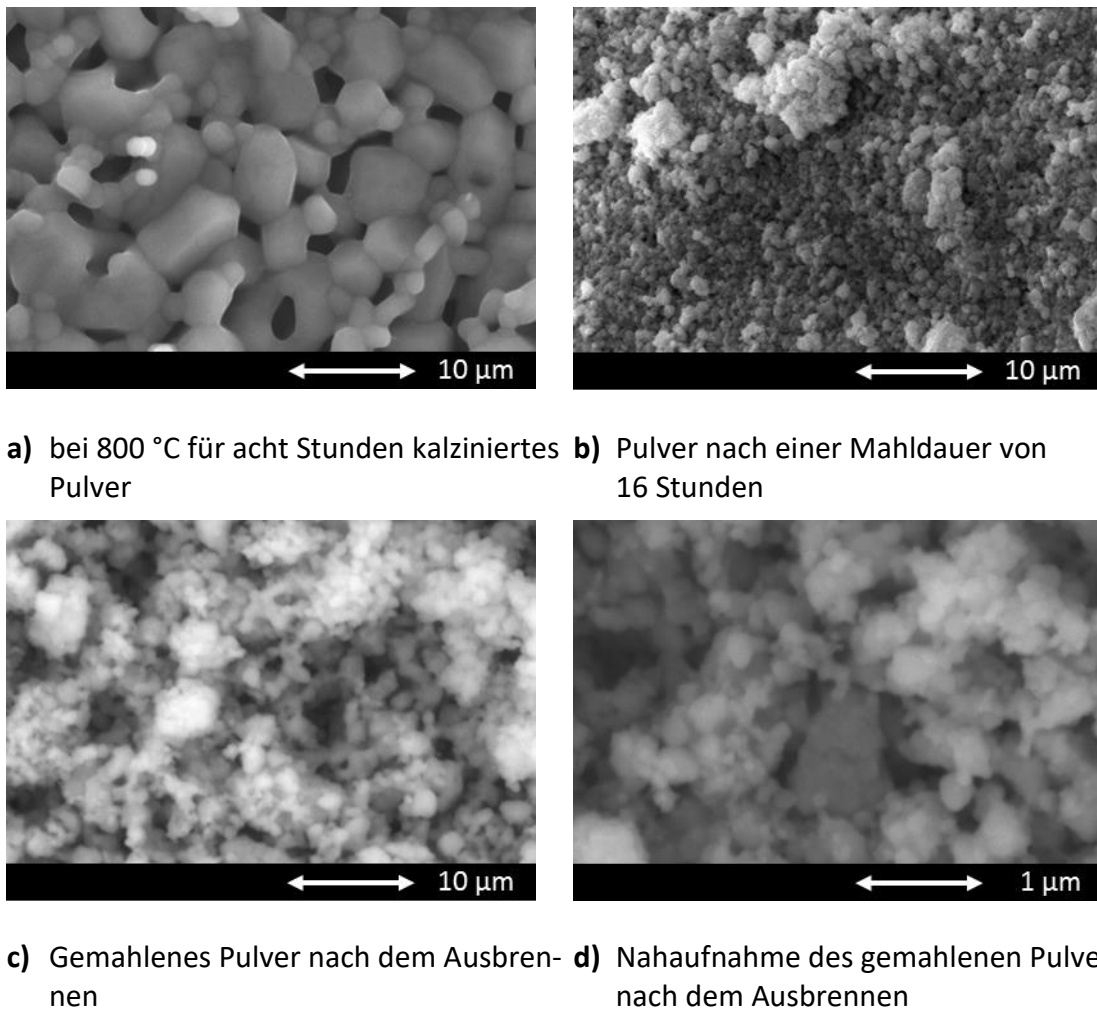


Abbildung 27: REM-Aufnahmen des $\text{Li}_{1,3}\text{Fe}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Pulvers nach verschiedenen Stadien der Pulveraufbereitung

Im Anschluss an die Wärmebehandlung werden die Pulver mit dem in Kapitel 3.2 erläuterten Verfahren gemahlen. In Abbildung 27 a-b) sind REM-Aufnahmen vor und nach dem Mahlvorgang exemplarisch für die Zusammensetzung von $\text{Li}_{1,3}\text{Fe}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ gezeigt. Der mittels der BET-Methode bestimmte Äquivalentdurchmesser der kalzinierten Pulverpartikel liegt bei ca. $0,7 \mu\text{m}$. Nach einer Mahldauer von 16 Stunden wurde für die verschiedenen LFeTP-Stöchiometrien eine spezifische Oberfläche von ca. $30 \text{ m}^2/\text{g}$ gemessen, was einem Äquivalentdurchmesser von etwa 65 nm entspricht. Um den zurückgebliebenen organischen Abrieb der Mahlbehälter vollständig zu entfernen, wird eine weitere Wärmebehandlung bei 650 °C für eine Stunde durchgeführt. In Abbildung 27 c-

d) zeigt sich, dass das Pulver dabei die Partikelgröße nicht ändert. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach dem Ausbrennen der gemahlene Pulver zeigt jedoch deutliche Unterschiede in Abhängigkeit des stöchiometrischen Faktors x auf. Wie in Abbildung 28 dargestellt, steigt der Äquivalentdurchmesser bis zu einem Eisenanteil von $x = 0,4$ nicht über $0,4 \mu\text{m}$, während Strukturen mit höherem Eisenanteil deutlich stärker vergrößern.

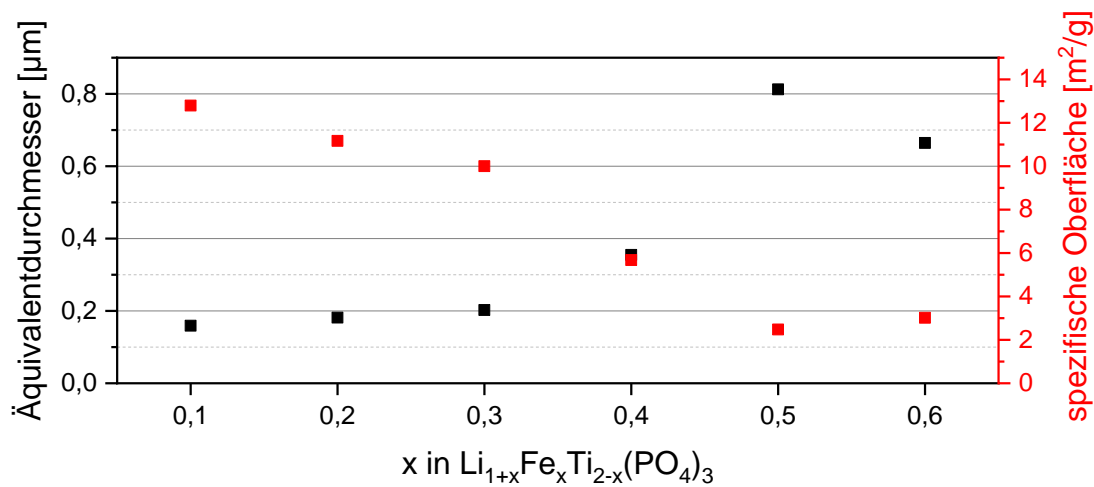


Abbildung 28: Spezifische Oberfläche und daraus berechneter Äquivalentdurchmesser für LFeTP-Pulver nach dem Ausbrennen der Mahlrückstände.

Die Röntgendiffraktogramme der gemahlene und ausgebrannte LFeTP-Pulver sind in Abbildung 29 dargestellt. Während die Intensitäten der kalzinierten Pulver ab einem x -Wert von 0,4 deutlich geringer sind, zeigt sich nach dem Mahlen kein Unterschied in der Höhe der Peaks. Für alle LFeTP-Varianten bleibt die hergestellte NZP-Struktur erhalten. Jedoch lassen sich mit steigendem Eisenanteil Fremdphasenpeaks beim Abgleich mit der NZP-Referenzstruktur erkennen, die in Abbildung 29 beispielhaft für $x = 0,6$ durch gestrichelte Ellipsen markiert sind.

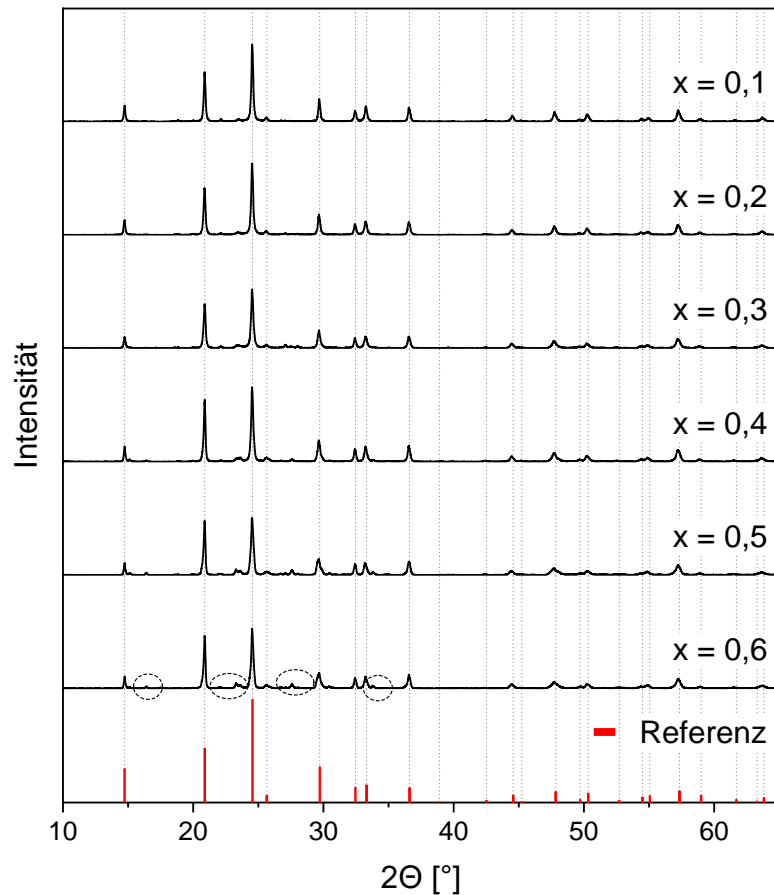


Abbildung 29: Röntgenbeugungsmuster der $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ -Pulver nach dem Mahlen und Ausbrennen.

4.2.2 Auswirkungen auf die Materialeigenschaften

Die erfolgreich synthetisierten und aufbereiteten LFeTP-Pulver wurden analog zum Vorgehen bei den LATP-Pulvern zu Tabletten gepresst. Die dabei erreichte Gründichte liegt für Proben mit $x \leq 0,4$ bei ca. 60 % relativer Dichte. Für Proben mit $x \geq 0,5$ liegt die Gründichte bei ca. 64 % der relativen Dichte. Um das Sinterverhalten der hergestellten Materialien näher zu untersuchen, wurden alle LFeTP-Variationen im optischen Dilatometer analysiert. Dafür wurden, wie in Kapitel 3.6.3 beschrieben, entsprechende Proben hergestellt, die im Dilatometer mit einer Aufheizrate von 2,5 K/min auf eine Temperatur von 1100 °C erhitzt wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 30 dargestellt. Die erzielte Schrumpfung teilt sich für die LFeTP-Proben in zwei Gruppen auf. Proben mit $x \leq 0,4$ schrumpfen um ca. 15 %, während die Proben ab einem Wert von $x \geq 0,5$ zwar während

der Wärmebehandlung um ca. 10 % schrumpfen, diese sich aber bei Temperaturen von über 1050 °C wieder aufblähen, sodass nach der Dilatometerfahrt nur eine Gesamtschrumpfung von ca. 7 % zu verzeichnen ist. Außerdem zeigt die Verdichtungsrate eine deutliche Abhängigkeit vom stöchiometrischen Faktor x . Für $\text{Li}_{1,6}\text{Fe}_{0,6}\text{Ti}_{1,4}(\text{PO}_4)_3$ wird die maximale Verdichtung von 1 %/min bereits bei einer Temperatur von ca. 975 °C erreicht. Mit abnehmendem Eisenanteil steigt kontinuierlich die Temperatur, bei der das Maximum der Verdichtungsrate erreicht wird. Gleichzeitig steigt der absolute Wert für die maximale Verdichtungsrate, sodass für $\text{Li}_{1,1}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{1,9}(\text{PO}_4)_3$ die maximale Verdichtungsrate mit 4 %/min bei einer Temperatur von 1050 °C erreicht wird.

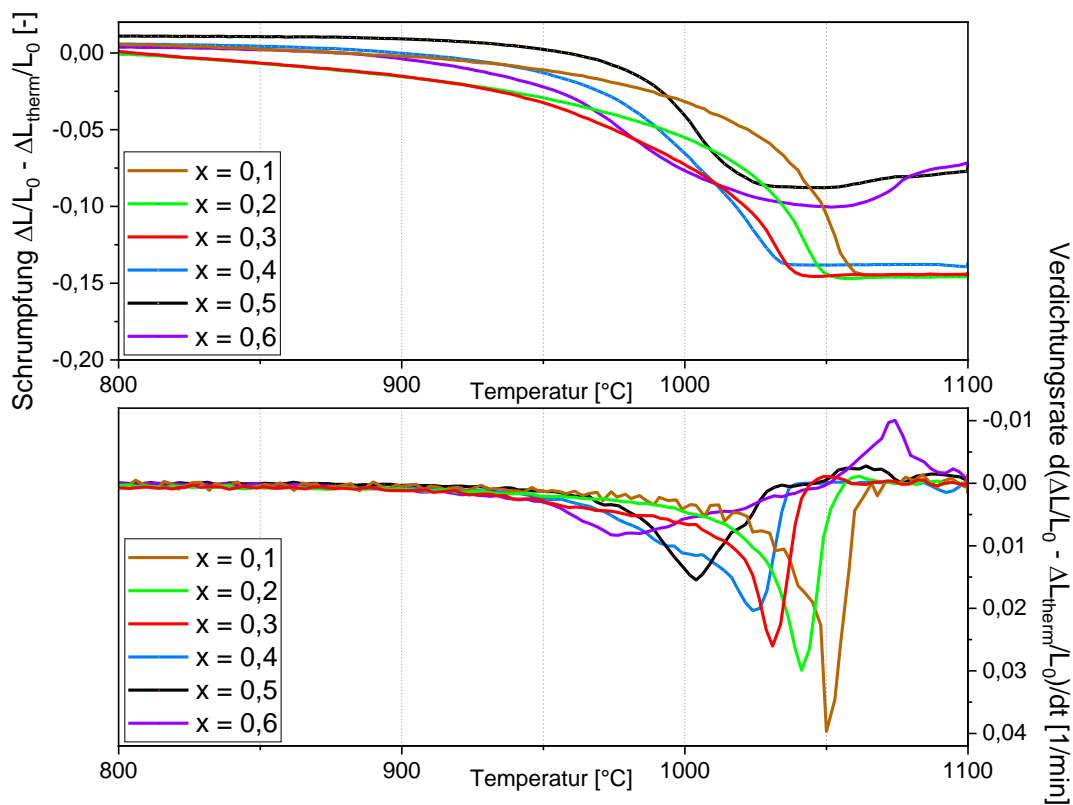


Abbildung 30: Schumpfung (oben) und Verdichtungsrate (unten) der $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ -Pulver bei einer Ofenfahrt bis 1100 °C.

Mit diesen Ergebnissen wurden die Sintertemperaturen für die Analyse der LFeTP-Proben auf den Bereich von 900 °C bis 1100 °C festgelegt und in 100 °C Schritte eingeteilt. Analog zu den LATP Experimenten beträgt die Aufheizrate 5 K/min und für jede Temperatur wurden die isothermen Haltezeiten von 10, 30, 60 und 480 Minuten analysiert.

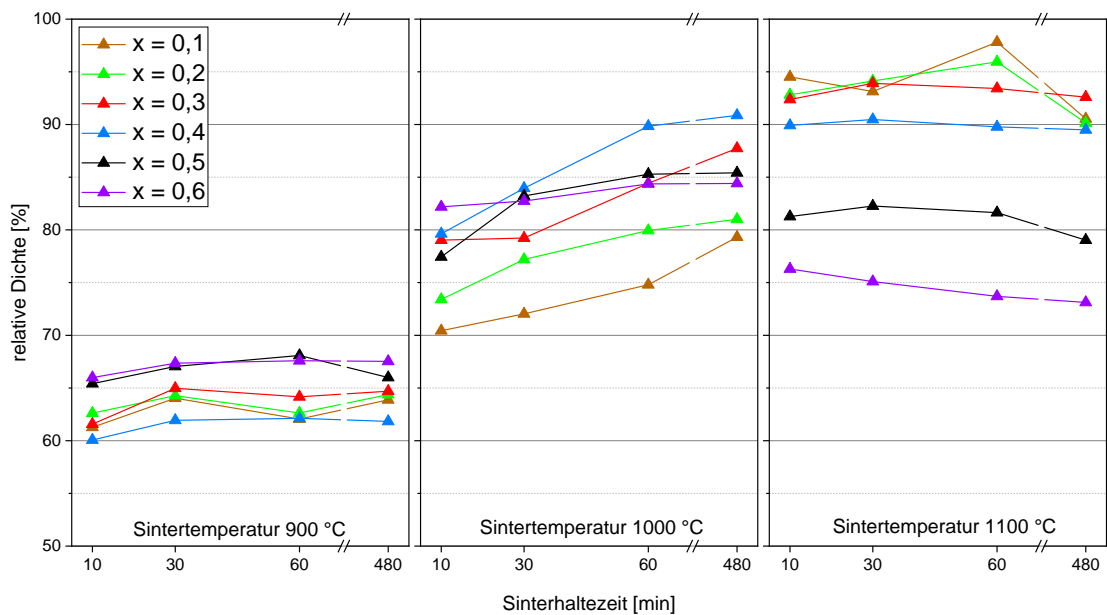


Abbildung 31: Relative Dichte der $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ -Proben, gesintert bei Temperaturen von 900 °C bis 1000 °C und Haltezeiten von 10, 30, 60 und 480 Minuten.

Die relative Dichte der gesinterten Tabletten ist in Abbildung 31 dargestellt. Bei einer Sintertemperatur von 900 °C steigt die relative Dichte bei allen Proben nur um wenige Prozentpunkte im Vergleich zur Gründichte an. Auch die Sinterhaltezeit hat keinen erkennbaren Einfluss auf die Entwicklung der relativen Dichte. Durch die Erhöhung der Sintertemperatur auf 1000 °C kann bereits nach einer Haltezeit von 10 Minuten eine deutliche Verdichtung der Proben festgestellt werden. Für alle Stöchiometrievarianten ist der Trend zu höheren relativen Dichten durch längere Haltezeiten erkennbar. Der bei dieser Temperatur höchste Wert von 91 % relativer Dichte wird bei einer Haltezeit von 480 Minuten bei der Probe mit stöchiometrischem Faktor $x = 0,4$ erreicht. Durch eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur auf 1100 °C kann für Proben mit $x \leq 0,3$ noch einmal eine deutliche Steigerung auf über 90 % relativer Dichte erzielt werden. Der maximale Wert wird bei der Probe mit $x = 0,1$ nach einer Haltezeit von einer Stunde mit 97,8 % relativer Dichte erreicht. Für die Proben mit einem Eisenanteil von $x = 0,4$ stellt sich unabhängig von der Haltezeit bei 1100 °C eine relative Dichte von ca. 90 % ein. Bei einem stöchiometrischen Faktor von $x \geq 0,5$ führt die Temperaturerhöhung zur Ausbildung von niedrigeren relativen Dichten.

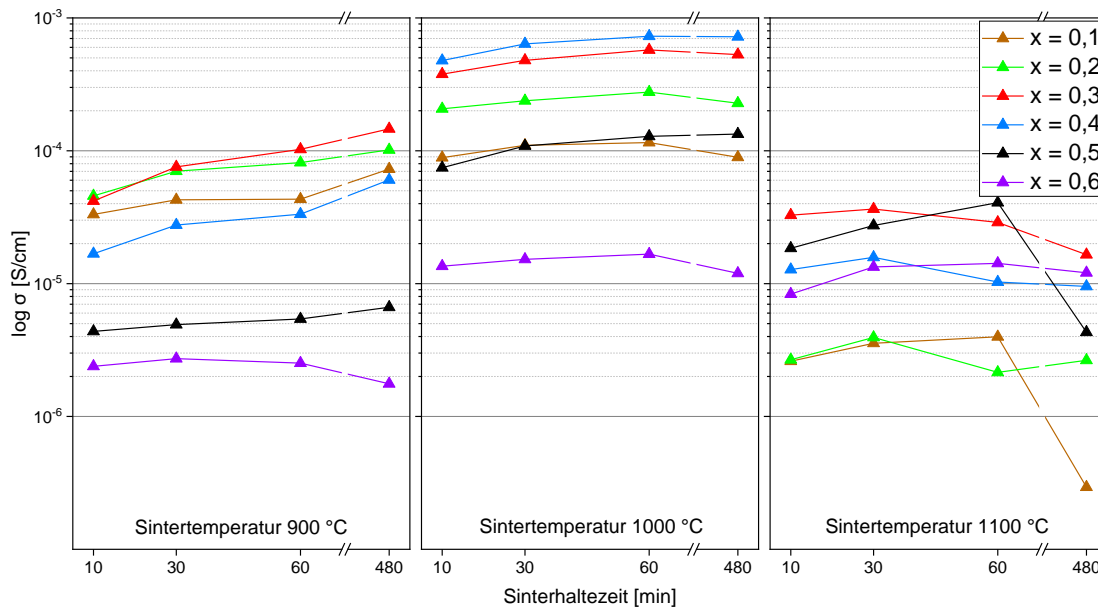


Abbildung 32: Ionische Leitfähigkeit der $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ -Proben, gesintert bei Temperaturen von 900 °C bis 1000 °C und Haltezeiten von 10, 30, 60 und 480 Minuten.

Die durch Impedanzspektroskopie ermittelten ionischen Leitfähigkeiten der gesinterten $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ -Proben mit $x = 0,1 - 0,6$ sind in Abbildung 32 aufgetragen. Nach einer Haltezeit von 10 Minuten bei einer Sinter Temperatur von 900 °C erreichen die Proben mit $x \leq 0,4$ eine ionische Leitfähigkeit in der Größenordnung von $3 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Bei längeren Haltezeiten steigt für diese Proben die ionische Leitfähigkeit weiter an, sodass nach einer isothermen Haltedauer von 480 Minuten Werte im Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$ S/cm erreicht werden. Für die Proben mit $x \geq 0,5$ liegen die Werte der ionischen Leitfähigkeit bei 900 °C deutlich niedriger in der Größenordnung von 10^{-6} S/cm. Die Erhöhung der Sinter Temperatur auf 1000 °C führt bei allen Proben zu einer Steigerung der ionischen Leitfähigkeit. Auch wenn sich die Werte für die unterschiedlichen Haltezeiten nur wenig unterscheiden, gibt es eine leicht steigende Tendenz bis zu einer Haltezeit von einer Stunde. Mit der weiteren Verlängerung auf 480 Minuten stagnieren die Werte oder fallen teilweise. Generell steigen die absoluten Werte mit Erhöhung des stöchiometrischen Faktors von $1 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei $x = 0,1$ auf $7 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei $x = 0,4$. Der Maximalwert für die ionische Leitfähigkeit liegt dort bei $7,3 \cdot 10^{-4}$ S/cm für eine Haltezeit von 60 Minuten. Ein

höherer Eisenanteil führt mit $x = 0,5$ zu Werten um $1 \cdot 10^{-4}$ S/cm und mit $x = 0,6$ zu Werten um $1 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Durch die weitere Steigerung der Sintertemperatur auf 1100 °C findet ein klarer Abfall der Leitfähigkeit um etwa eine Größenordnung statt.

Die Entwicklung der Kristallstruktur durch den Sintervorgang ist in Abbildung 33 beispielhaft für die $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ -Proben dargestellt. Bis zu einer Sintertemperatur von 1000 °C bleibt die NZP-Struktur vollständig erhalten und zeigt nur sehr kleine Fremdphasenpeaks. Nach der Temperaturbehandlung bei 1100 °C ist jedoch eine deutliche Ausbildung von Fremdphasen zu erkennen, die in nachfolgender Abbildung durch gestrichelte Ellipsen hervorgehoben sind.

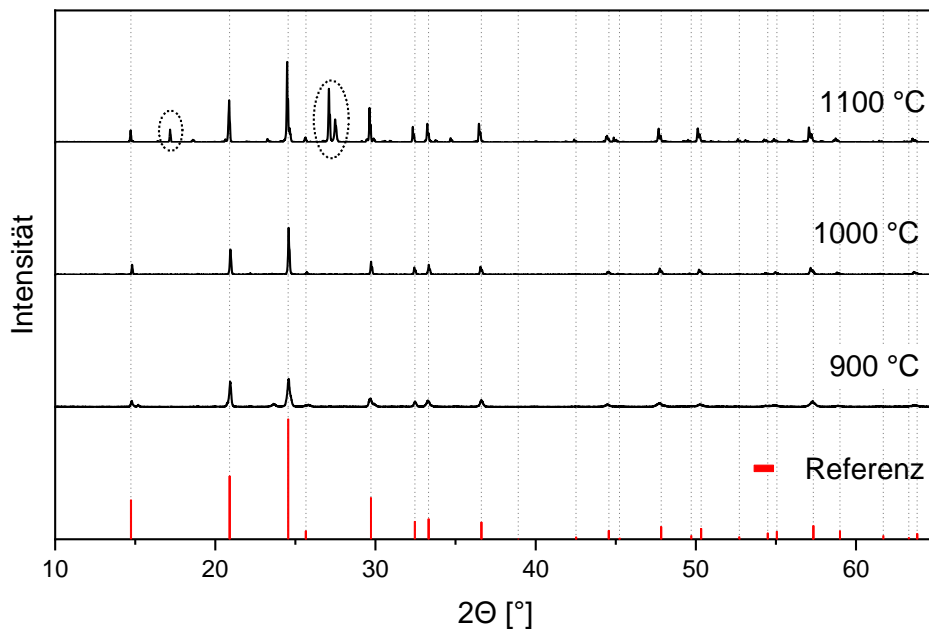


Abbildung 33: Röntgenbeugungsmuster der bei 900 – 1100 °C für je eine Stunde gesinterten $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ -Proben.

4.2.3 Mikrostrukturanalyse

In Abhängigkeit des durch Eisen substituierten Titananteils haben sich im betrachteten Sinterparameterbereich in der $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ -Struktur verschiedene Materialeigenschaften gezeigt. Der folgende Vergleich gibt einen Einblick in die Unterschiede der Ge-

fügeentwicklung gesinterter $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ -Proben. Die höchsten ionischen Leitfähigkeiten wurden für alle LFeTP-Varianten bei einer Sinter Temperatur von 1000 °C und einer Haltezeit von 60 Minuten erreicht. In Abbildung 34 sind die Mikrostrukturen der Proben aus dieser Parameterkombination dargestellt. Bei der $\text{Li}_{1,1}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{1,9}(\text{PO}_4)_3$ -Probe sind kleine Partikel zu sehen, die über Sinterhalse verbunden sind. Mit steigendem stöchiometrischen Faktor x wachsen die Körner immer weiter zusammen und die Korngröße nimmt insgesamt zu. Ab einem Eisenanteil von $x = 0,4$ zeigt sich ein geschlossenes und homogenes Gefüge, bei dem an den Tripelpunkten noch einzelne Poren zu erkennen sind. Mit höheren Eisenanteilen beginnen einzelne Körner deutlich zu wachsen und es kommt zu einer Zerrüttung des Gefüges mit großen Poren zwischen den einzelnen Körnern.

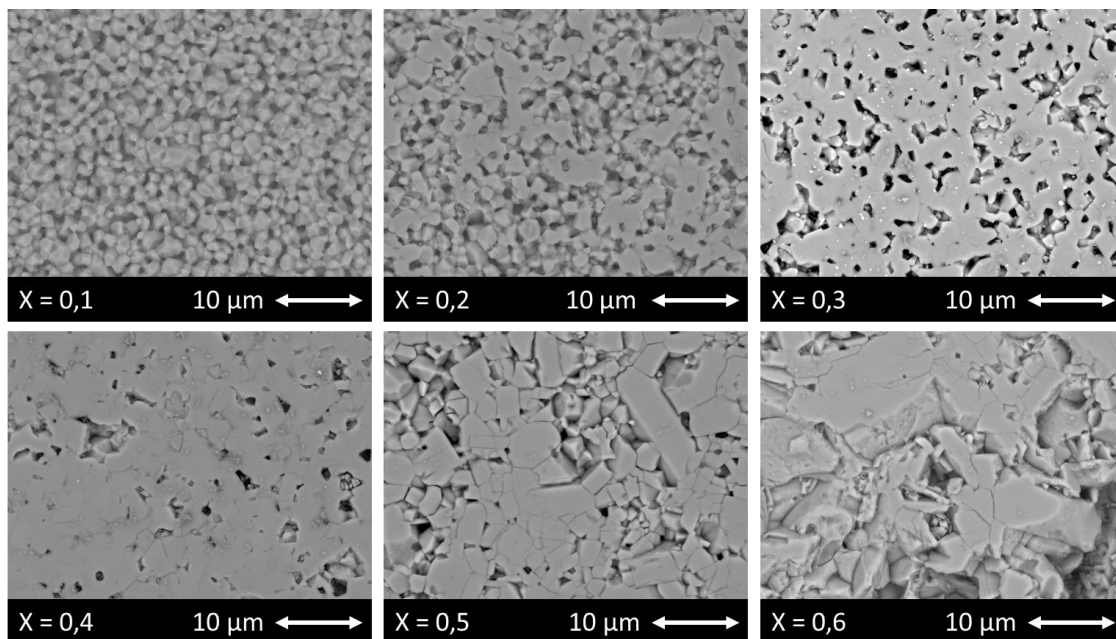


Abbildung 34: Mikrostruktur der $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ -Proben, die bei 1000 °C und einer Haltezeit von 60 Minuten gesintert wurden.

Abbildung 35 zeigt den Mikrostrukturverlauf über verschiedene Haltezeiten für $x = 0,4$, also für das Material $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$, welches bei einer Sinter Temperatur von 1000 °C insgesamt die höchsten Leitfähigkeitswerte erzielt hat. Nach 10 Minuten haben sich bereits deutliche Sinterhalse ausgebildet. Nach 30 Minuten wachsen die einzelnen Partikel

immer weiter zu einem geschlossenen Gefüge zusammen, bis nach 60 Minuten eine homogene Struktur erreicht ist. Mit der Verlängerung der isothermen Haltedauer auf 480 Minuten wachsen die Körner weiter und es sind stellenweise Ausbrüche in der Struktur zu erkennen. Die entsprechenden Leitfähigkeiten sind jeweils in der rechten oberen Ecke der Mikrostrukturbilder aufgeführt.

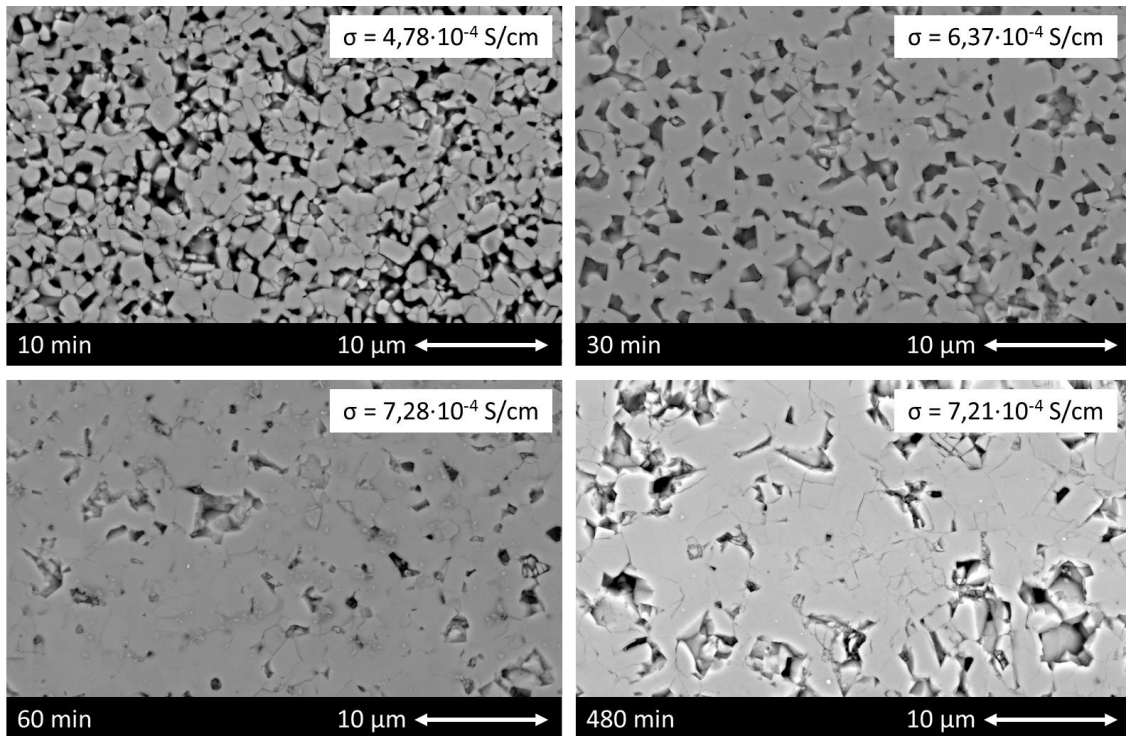


Abbildung 35: Mikrostruktur der $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ -Proben, die bei 1000 °C und Haltezeiten von 10, 30, 60 bzw. 480 Minuten gesintert wurden.

4.3 Einfluss der Synthesebedingungen

Im Labormaßstab wird LATP bereits erfolgreich über die Sol-Gel Route synthetisiert. Um die Qualität und Reproduzierbarkeit der Eigenschaften auch bei größeren Chargen zu gewährleisten, müssen die entscheidenden Verarbeitungsparameter identifiziert werden. In diesem Zusammenhang wird neben den Prozessparametern des Sintervorgangs auch der Einfluss möglicher Konzentrationsschwankungen des eingesetzten Ausgangsstoffs Phosphorsäure untersucht. Eine detaillierte Zusammenfassung dieser Ergebnisse wurde bereits in der Zeitschrift *Ionics* veröffentlicht [126].

4.3.1 Pulvercharakterisierung

Das stöchiometrische LAMP Pulver wird entsprechend Kapitel 3.1.1 hergestellt. Die in Abbildung 36 dargestellten Röntgenbeugungsmuster zeigen die Struktur nach den einzelnen Prozessschritten. Nach der ersten Wärmebehandlung bei 400 °C liegen die Präkursoren amorph vor. Durch das anschließende Kalzinieren bei 900 °C kristallisieren diese zu $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$. Ein Vergleich mit dem Referenzmuster aus der PDF-2-Datenbank bestätigt, dass die angestrebte NZP-typische Struktur erfolgreich ausgebildet ist. Im Anschluss an den Kalzinationsprozess wird das Pulver nach der in Kapitel 3.2 erläuterten Vorgehensweise in der Planetenkugelmühle aufgemahlen, wobei die Kristallstruktur erhalten bleibt.

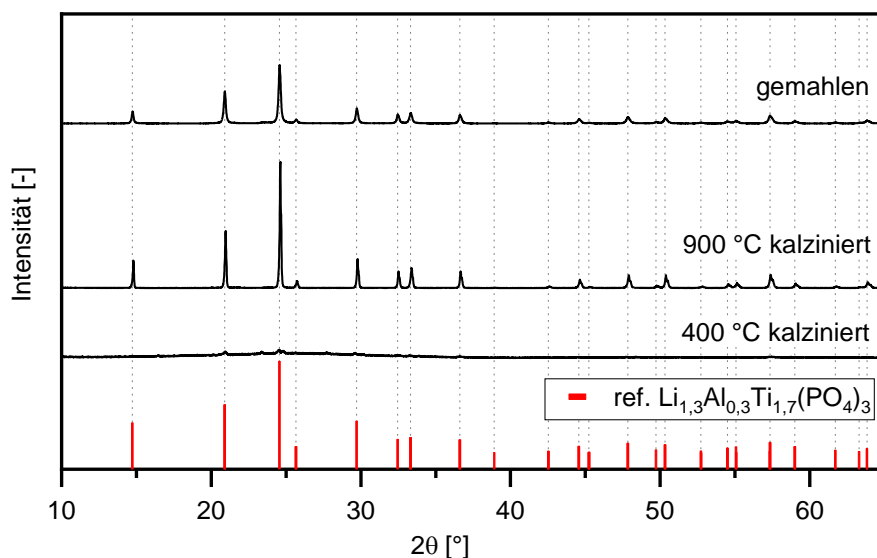


Abbildung 36: Röntgenbeugungsmuster des LAMP-Pulvers aufgenommen nach den einzelnen Prozessschritten und abgeglichen mit der LAMP Referenz PDF-00-066-0868 [74].

Die Herstellung aller weiteren LAMP-Chargen erfolgt ebenfalls nach dem in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Sol-Gel Verfahren. Die Chargen unterscheiden sich dabei in der für die Synthese verwendeten Menge an Phosphorsäure. Der Einfluss auf die Ausbildung der Kristallstruktur ist in Abbildung 37 anhand von Röntgenbeugungsmustern dargestellt. Über den gesamten Bereich von +7,5 Gew.-% bis -22,5 Gew.-% im Vergleich zur stöchiometrisch korrekten Menge an Phosphorsäure (entsprechend als LAMPüb, LAMPdef bzw.

LATPst bezeichnet) kristallisiert das Pulver in der typischen NZP-Struktur. Unterschiede treten bei der Ausbildung verschiedener Zweitphasen auf, die in Abbildung 37 auf der rechten Seite im vergrößerten Ausschnitt markiert sind. Ein Überschuss führt zu Bildung von AlPO_4 , wohingegen ein Defizit in der Ausbildung von LiTiOPO_4 als Zweitphase resultiert.

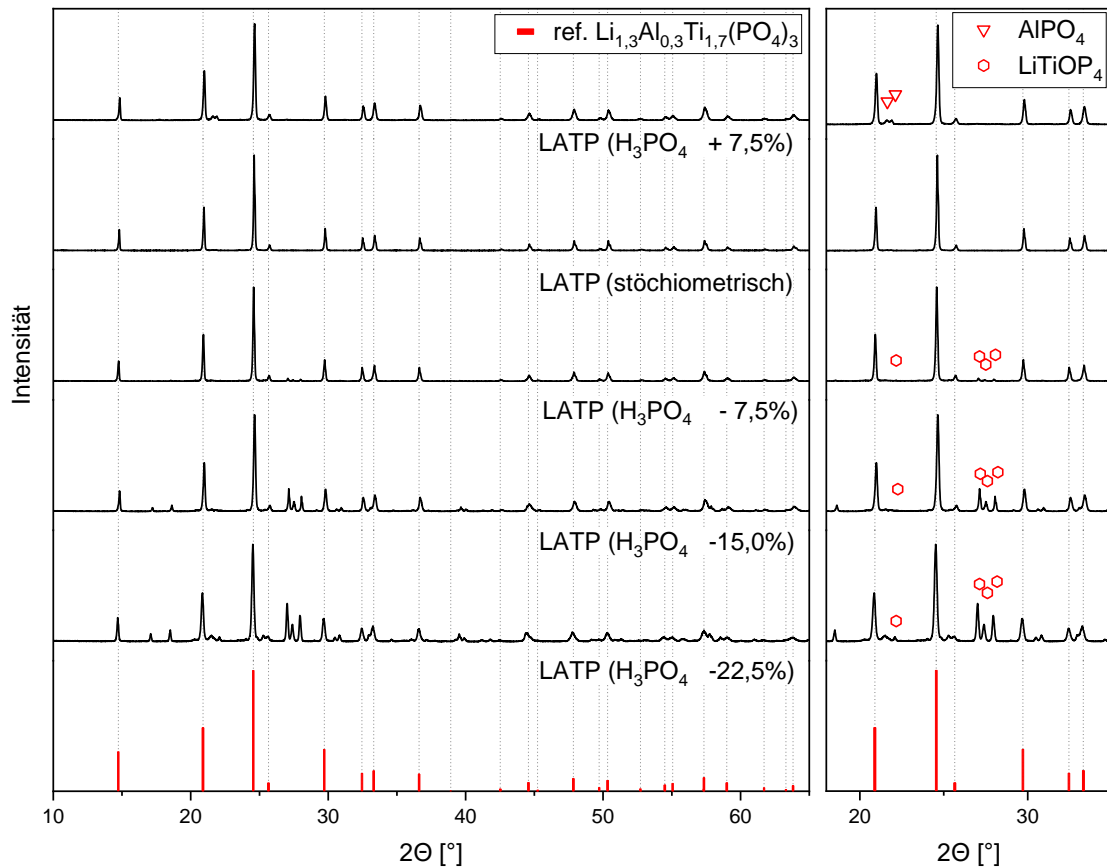


Abbildung 37: Röntgenbeugungsmuster der kalziierten LATP-Pulverchargen, hergestellt mit unterschiedlichen Mengen an Phosphorsäure.

Die mittels Rietveld-Verfeinerungen berechneten Informationen zu ausgewählten LATP-Pulvern sind in Tabelle 1 aufgelistet. Das phasenrein kalziierte LATPst Pulver zeigt die geringste Strukturverspannung in der Pulveranalyse. Für LATPüb^{7,5} kann ein Anteil von 4,7 Gew.-% der Zweitphase AlPO_4 bestimmt werden und es wird ein vergleichsweise größeres Volumen der Elementarzelle beobachtet. Der Anteil an LiTiOPO_4 liegt für das LATPdef^{7,5} Pulver bei 5,6 Gew.-%. Das Zellvolumen der LATPdef^{7,5} Pulver ähnelt dem Zellvolumen des LATPst Pulvers.

Tabelle 1: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der kalziierten LATP-Pulver.

Pulver	Zweitphase [Gew.-%]	Gitterparameter [Å]	Zellvolumen [Å ³]	Strukturverspannung [dD/D · 10 ⁻⁴]
LATPüb ^{7,5}	4.7 (± 0.4) AlPO ₄	a, b = 8.5115 c = 20.8507	1308.2 (± 0.1)	16.6 (± 0.1)
LATPst	-	a, b = 8.5058 c = 20.8112	1303.9 (± 0.4)	11.7 (± 0.1)
LATPdef ^{7,5}	5.6 (± 0.4) Li- TiOPO ₄	a, b = 8.5035 c = 20.8119	1303.3 (± 0.1)	17.8 (± 0.2)

4.3.2 Auswirkung auf die Materialeigenschaften

Die Pulver aller LATP-Chargen wurden analog zum stöchiometrisch hergestellten LATP Pulver gemahlen und aufbereitet. Im Anschluss wurden, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, Tabletten aus den Pulvern gepresst. Die Proben hatten alle eine Gründichte im Bereich von 61 - 63 % relativer Dichte. Das Sinterverhalten wurde in 100 °C Schritten für Temperaturen von 800 °C bis 1100 °C analysiert. Die entsprechenden Sintertemperaturen wurden mit einer konstanten Aufheizrate von 5 K/min angefahren. Für jede Sintertemperatur wurde zusätzlich der Einfluss der Haltedauer mit isothermen Zeiten von 10, 30, 60 und 480 Minuten untersucht.

Die Ergebnisse der Dichtecharakterisierung der gesinterten Proben sind in Abbildung 38 als Dichtekarte dargestellt. Die Zahlenwerte der relativen Dichte für die unterschiedlichen Sintertemperaturen und Haltezeiten sind im Anhang aufgelistet. Die relative Dichte der LATPst-Proben, die bei 800 °C gesintert wurden, steigt von 72 % bei einer Haltezeit von 10 Minuten auf 92 % bei einer Haltezeit von 480 Minuten. Nach nur kurzen isothermen Zeiten bei 900 °C ist eine deutliche Verdichtung auf über 96 % relativer Dichte zu beobachten, wohingegen längeres Sintern und höhere Temperaturen zu weniger dichten Proben führen. Die Tabletten aus LATPüb^{7,5}-Pulver weisen die höchste Dichte mit

maximal 94 % bei kurzen Sinterzeiten bei 900 °C oder bei längerer isothermer Sinterung bei 800 °C auf. Ein deutlich anderes Verhalten zeigt sich bei Proben, die aus LATPdef^{7,5}-Pulver hergestellt wurden. Eine signifikante Verdichtung erfordert eine Sintertemperatur von mindestens 1000 °C. Die relative Dichte erreicht dort nach 10 Minuten einen Wert von 85 % und bei einer Haltezeit von 480 Minuten das Maximum von 98 %. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 1100 °C führt dabei jedoch nicht zu höheren Dichten. Für die Proben der LATPdef¹⁵ und LATPdef^{22,5} Chargen zeigt sich eine ähnliche Charakteristik. Es sind ebenfalls Temperaturen von mindestens 1000 °C für eine Verdichtung erforderlich.

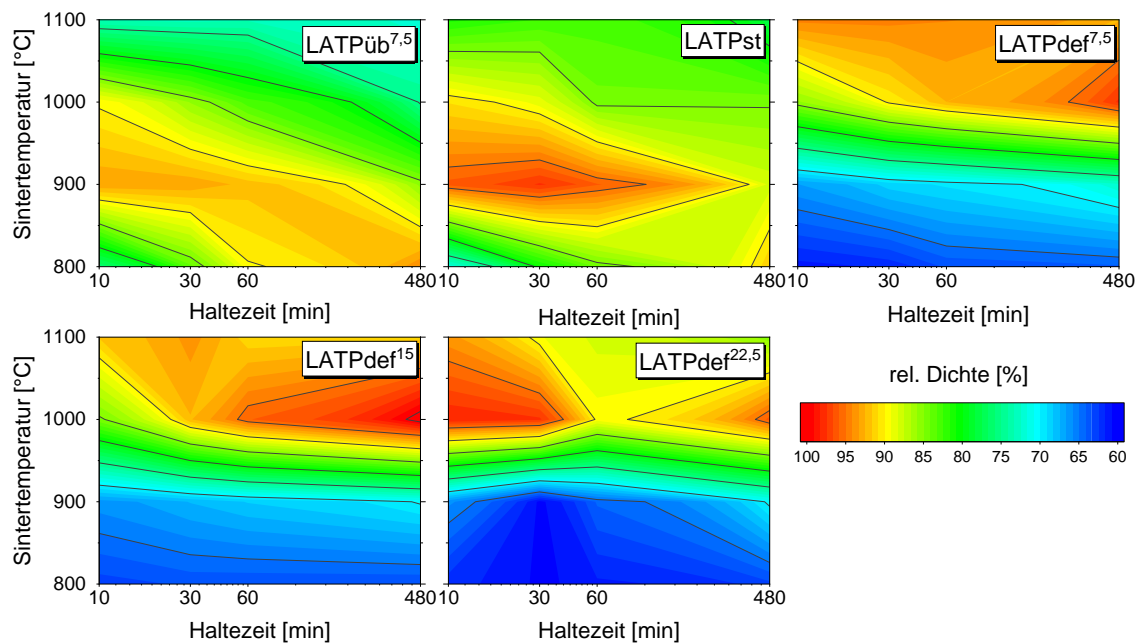


Abbildung 38: Dichtekarten der LATP-Proben für die unterschiedlichen Kombinationen aus Sintertemperatur und Haltezeit [126].

Die röntgenografischen Analysen ausgewählter gesinterter Proben zeigen den Einfluss der Wärmebehandlung auf die Kristallstruktur und die Entwicklung der Zweitphasen. Die mittels Rietveld-Verfeinerung erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die mit LATPst-Pulver hergestellte Probe bleibt auch nach der Wärmebehandlung phasenrein. Allerdings zeigt diese eine deutlich verspanntere Struktur mit einer Ausdehnung der Elementarzelle, die zum größten Teil auf eine Verlängerung der c-Achse zurückzuführen ist. Die Probe aus LATPüb^{7,5}-Pulver weist eine leichte Abnahme des Zellvolumens und eine

Verringerung der strukturellen Verspannungen auf. Die Zweitphase AlPO_4 bleibt erhalten. Die Analyse der gesinterten L ATPdef^{7,5}-Probe zeigt eine geringere strukturelle Verspannung und eine deutliche Kontraktion der Elementarzelle, welche hauptsächlich durch eine Verkürzung der c-Achse bedingt wird. Im Vergleich zum kalzinierten Pulver ist ein Rückgang der LiTiOPO_4 -Phase zu verzeichnen, gleichzeitig ist jedoch nach der Wärmebehandlung TiO_2 als zusätzliche Fremdphase nachweisbar.

Tabelle 2: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen ausgewählter, gesinteter Proben. (Pfeile deuten die Abweichung der gesinterten Proben zum entsprechenden, kalzinierten Pulver an).

Pulver	Zweitphase [Gew.-%]	Gitterparameter [Å]	Zellvolumen [Å ³]	Strukturverspannung [dD/D · 10 ⁻⁴]
L ATPüb ^{7,5} 900°C 480 Minuten	4.14 (± 0.4) AlPO_4	a, b = 8.5078 c = 20.8388	1306.3 ↓ (± 0.1)	11.0 ↓ (± 0.1)
L ATPst 900°C 30 Minuten	-	a, b = 8.5176 c = 20.9248	1314.7 ↑ (± 0.8)	21.6 ↑ (± 0.2)
L ATPdef ^{7,5} 1000°C 480 Minuten	3.5 (± 0.5) LiTiOPO_4 , 1.8 (± 0.4) TiO_2	a, b = 8.4692 c = 20.7187	1287.0 ↓↓ (± 0.01)	11.2 ↓ (± 0.3)

Die Ergebnisse der elektrochemischen Analyse sind in Abbildung 39 analog zur Darstellung der relativen Dichte in Abhängigkeit von Sintertemperatur und Haltezeit im Kartenformat abgebildet. Die genauen Werte der Ionenleitfähigkeit sind im Anhang tabellarisch aufgelistet. Die aus L ATPüb^{7,5} gesinterten Proben zeigen im Allgemeinen eine geringere Ionenleitfähigkeit mit Maximalwerten um $1 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Für Proben aus L ATPst-Pulver wurden die höchsten Ionenleitfähigkeitswerte durch kurze Haltezeiten bei 900 °C erzielt, was mit den hohen Dichtewerten dieser Proben korreliert. Der Maximalwert beträgt $1,02 \cdot 10^{-3}$ S/cm bei einer Haltezeit von 30 Minuten. Höhere Temperatu-

ren oder längere Haltezeiten führen zu geringeren Leitfähigkeiten. Die LATPdef^{7,5}-Proben erzielen erst mit der deutlichen Verdichtung ab 1000 °C auch eine hohe Leitfähigkeit, die mit der Dauer der Haltezeit stetig steigt. Der Maximalwert von $1,09 \cdot 10^{-3}$ S/cm wird für die Probe erreicht, die bei 1000 °C für 480 Minuten gesintert wurde. Obwohl die Dichtewerte der bei 1100 °C gesinterten Proben ebenfalls hoch sind, ist die Ionenleitfähigkeit wesentlich geringer. Für die Proben aus der Pulvercharge LATPdef¹⁵ zeigt sich eine ähnliche Charakteristik im Bereich der analysierten Sinterparameter, allerdings sind die absoluten Leitfähigkeiten geringer. Dieser Trend setzt sich bei den LATPdef^{22,5}-Proben fort, die maximal erzielten Werte liegen hier nur noch im Bereich von $3 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

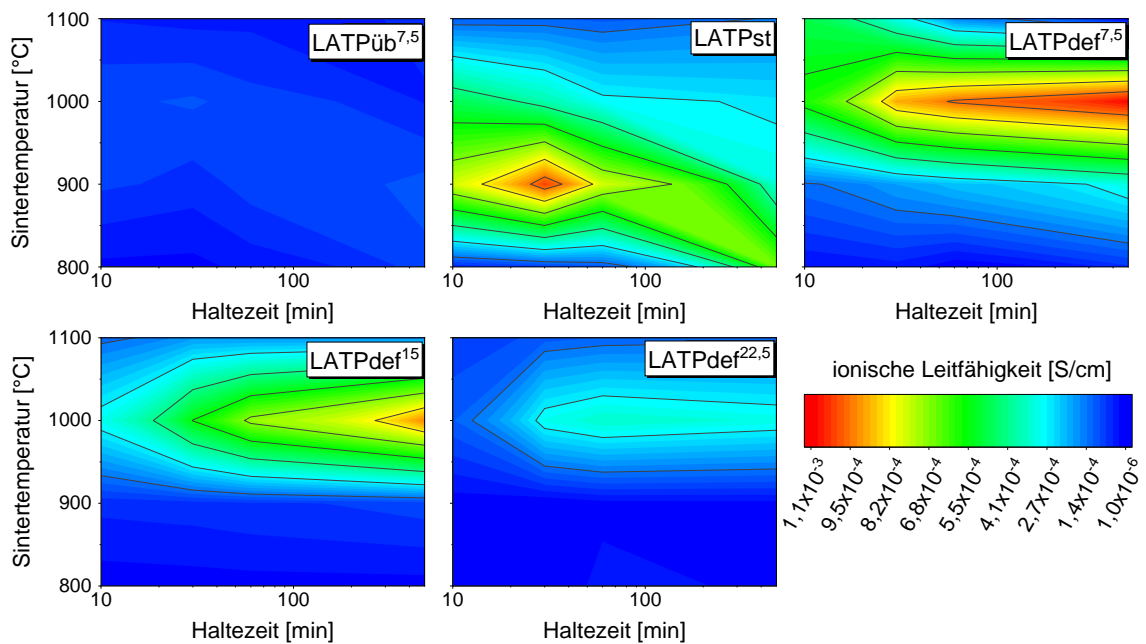


Abbildung 39: Ionenleitfähigkeitskarten der LATP-Proben für die unterschiedlichen Kombinationen aus Sintertemperatur und Haltezeit [126].

4.3.3 Mikrostrukturanalyse

In Abhängigkeit von der zur Synthese verwendeten Menge an Phosphorsäure ergeben sich im betrachteten Sinterparameterbereich signifikante Auswirkungen auf die Materialeigenschaften. Es zeigen sich deutliche Unterschiede beim Phasenaufbau der kalzinier-

ten Pulver, bei der erreichbaren relativen Dichte und bei der erzielbaren ionischen Leitfähigkeit. Um die Zusammenhänge genauer zu untersuchen, wurden die Mikrostrukturen der gesinterten Proben im Rasterelektronenmikroskop analysiert. Der folgende Vergleich gibt einen Einblick in die Gefügeentwicklung bei verschiedenen Phasenzusammensetzungen.

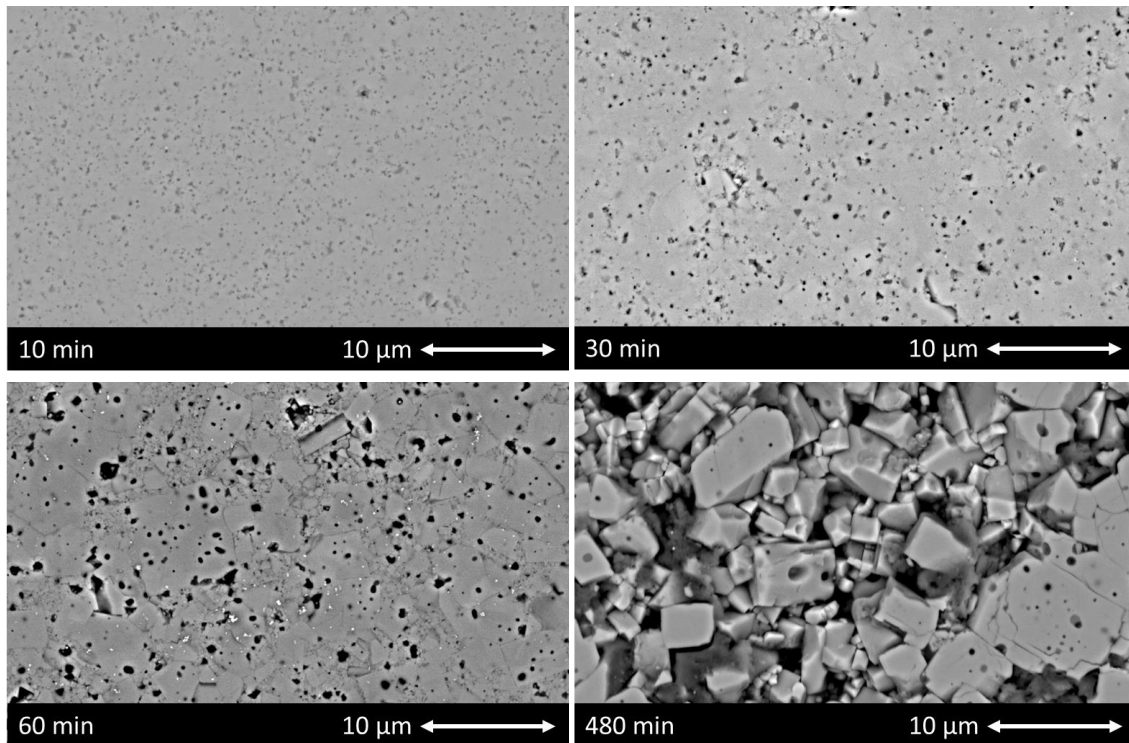


Abbildung 40: Mikrostruktur der LATPst-Proben, die bei 900 °C mit Haltezeiten von 10, 30, 60 und 480 Minuten gesintert wurden.

Die Mikrostrukturentwicklung bei einer Sintertemperatur von 900 °C ist in Abbildung 40 für die phasenreinen LATPst Proben dargestellt. Nach einer Haltezeit von 10 Minuten bildet sich ein homogenes und relativ dichtes Gefüge mit einheitlich kleinen Körnern sowie sehr kleinen und gleichmäßig verteilten Poren aus. Die Homogenität des Gefüges bleibt auch für eine Haltezeit von 30 Minuten erhalten, nur die Körner werden etwas größer. Die Anzahl der Poren ist geringer, jedoch sind sie im Vergleich größer. Nach einstündigem Sintern zeigt sich, dass einzelne Körner wachsen und eine ausgeprägte intragranulare Porosität ausbilden. Dieser Trend setzt sich für noch längere isotherme Zeiten fort, was auf ein abnormales Kornwachstum hindeutet. Bei einer Haltezeit von

480 Minuten ist außerdem die Bildung von Mikrorissen in den größeren Körnern zu erkennen.

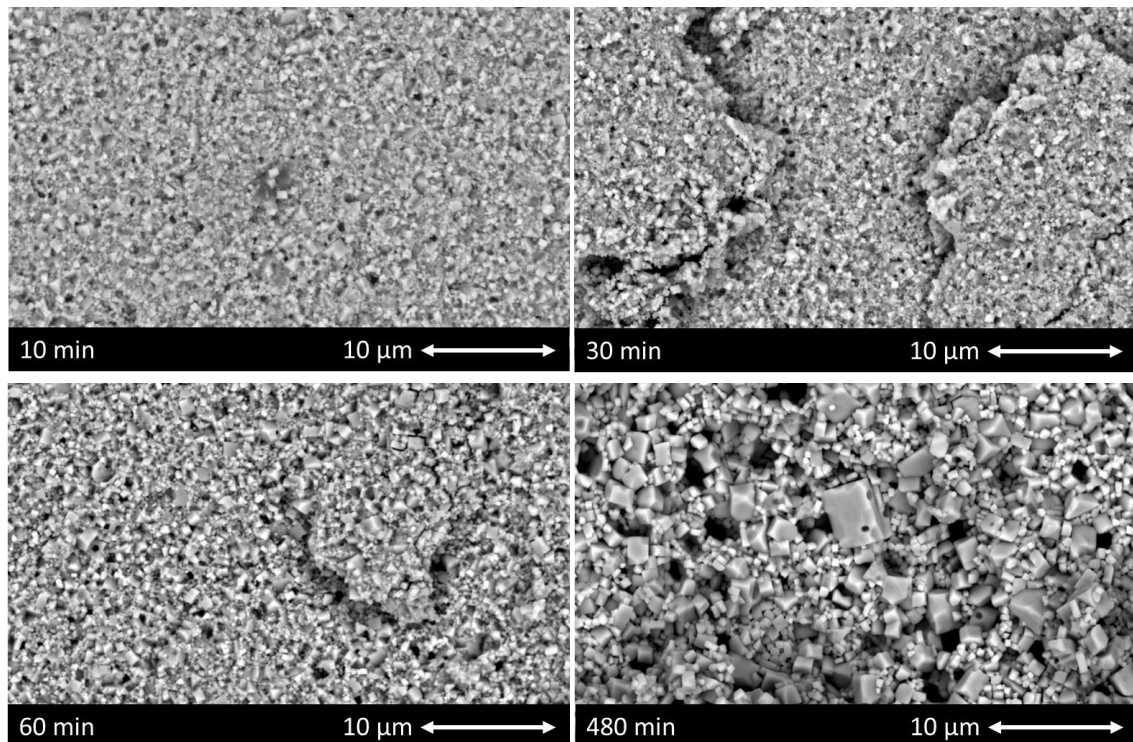


Abbildung 41: Mikrostruktur der LATPüb^{7,5}-Proben, die bei 900 °C mit Haltezeiten von 10, 30, 60 und 480 Minuten gesintert wurden.

Die Gefügeentwicklung der ebenfalls bei 900 °C gesinterten LATPüb^{7,5}-Proben ist in Abbildung 41 dargestellt. Bei einer Haltezeit von 10 Minuten sind homogen kleine Körner zu beobachten. Analog zu der Beobachtung bei den LATPst-Proben, werden die Körner mit zunehmender Haltezeit immer größer. Ein wesentlicher Unterschied ist, dass die Mikrostrukturen eine sehr unebene Oberfläche aufweisen. Dabei handelt es sich um Schäden, die während des Präparationsprozesses entstehen. Beim Schleifen brechen immer wieder kleine Teile aus der Probe, weshalb keine glatt polierte Oberfläche erreicht werden kann. Bei der für 480 Minuten gesinterten Probe sind viele Lücken zwischen den Körnern zu erkennen, aus denen vermutlich bei der Präparation die größeren Körner aus der Oberfläche herausgebrochen sind.

Eine komplett andere Charakteristik zeigt sich bei der Betrachtung der Mikrostrukturen der bei 900 °C gesinterten LATPdef^{7,5-22,5}-Proben. Bei dieser Temperatur findet nur eine

sehr geringe Verdichtung statt und die einzelnen Ausgangspartikel sind noch deutlich sichtbar. Erst bei einer Sintertemperatur von 1000 °C sind bei dieser Phasenzusammensetzung Veränderungen in der Mikrostruktur zu beobachten. In Abbildung 42 werden beispielhaft die Gefüge der LATPdef^{7,5}-Proben dargestellt. Obwohl die Sintertemperatur um 100 °C höher liegt, findet bei einer Haltezeit von 10 Minuten im Vergleich zu den LATPst-Proben nur eine unwesentliche Verdichtung statt. Mit längeren Haltezeiten bilden sich Sinterhalse zwischen den Pulverpartikeln aus. Bei einer Haltezeit von 480 Minuten wird eine homogene Mikrostruktur erreicht. Das Kornwachstum ist gleichmäßig, jedoch im Vergleich zu den LATPst-Proben deutlich geringer.

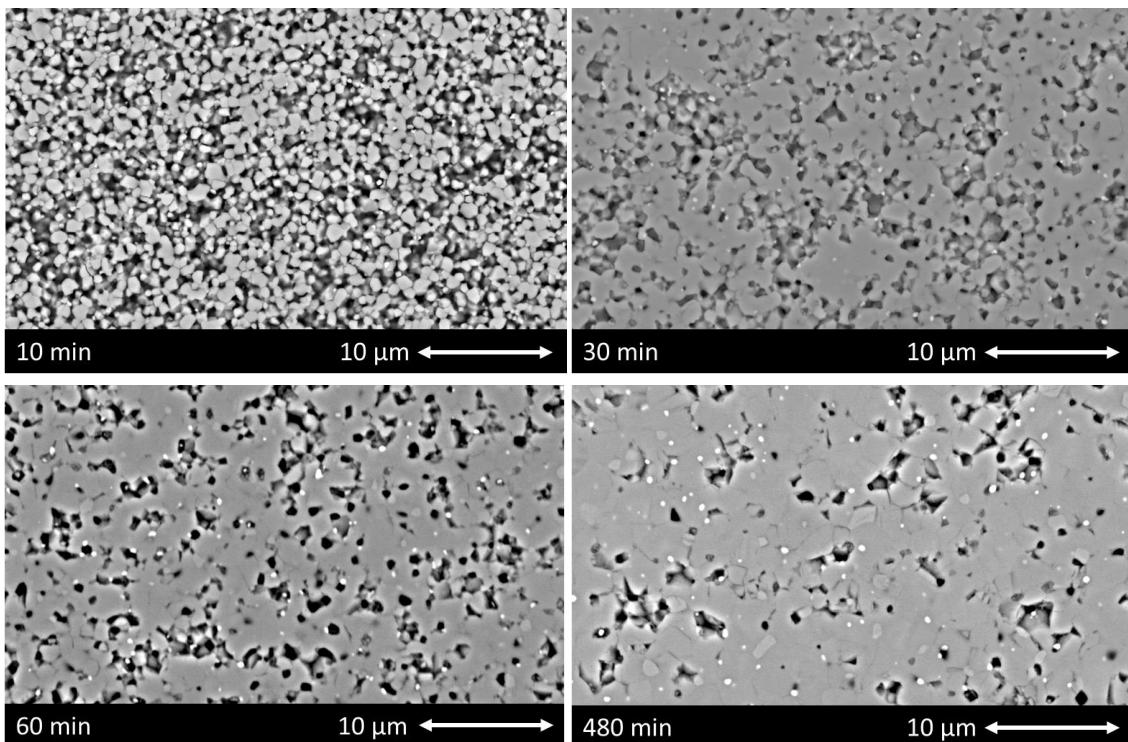


Abbildung 42: Mikrostruktur der LATPdef^{7,5}-Proben, die bei 1000 °C mit Haltezeiten von 10, 30, 60 und 480 Minuten gesintert wurden.

Die Partikel einer Zweitphase sind in allen Gefügebildern der LATPdef-Proben als homogen verteilte helle Punkte sichtbar. Im gesinterten Gefüge liegen diese meist an den Tripelpunkten der Korngrenzen. In Abbildung 43 ist ein EDX-Linienscan der bei 1000 °C für 480 Minuten gesinterten Probe dargestellt. Es ist für den Bereich der Zweitphase ein deutlicher Peak in der Titansättigung bei gleichzeitigem Abfall des Phosphoranteils zu

erkennen. Zusammen mit der in Tabelle 2 aufgeführten röntgenografischen Phasenauswertung dieser Probe können die Ausscheidungen als TiO_2 identifiziert werden.

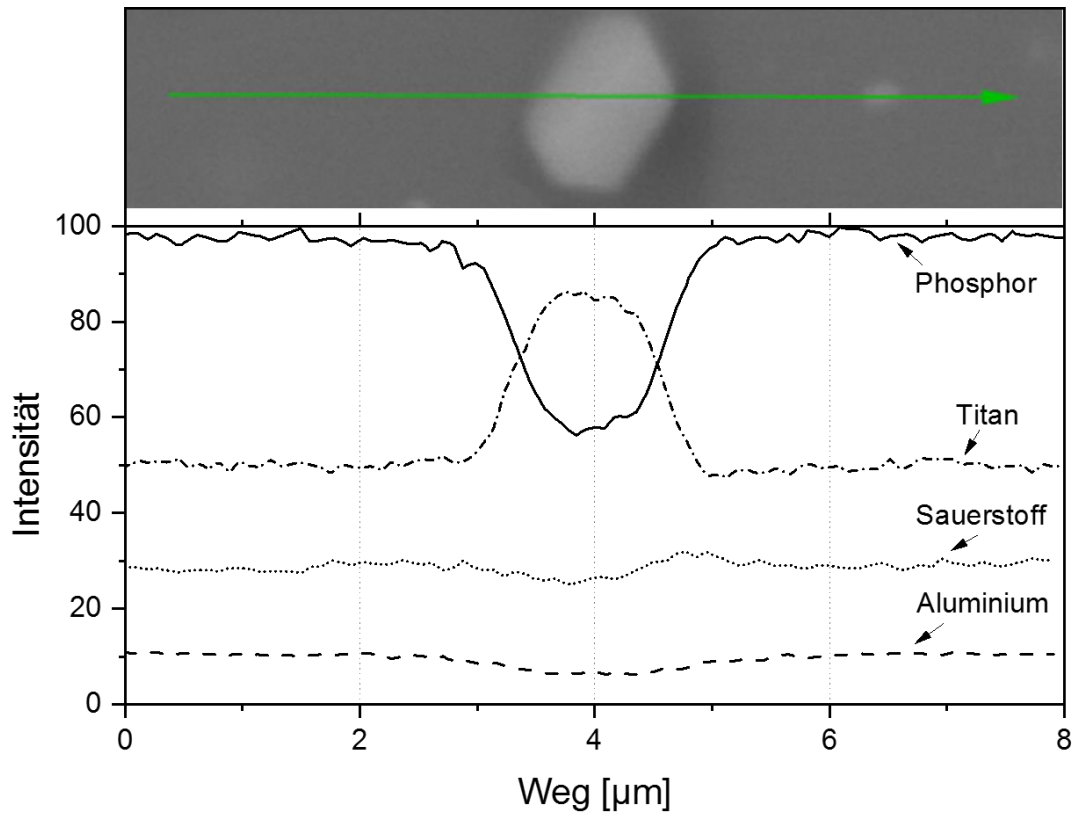


Abbildung 43: EDX-Scan der hellen partikelförmigen Zweitphase im Gefüge einer LATPdef_{7,5}-Probe, die bei 1000 °C für 480 Minuten gesintert wurde.

5 Ergebnisse des Zellbaus

Neben der Optimierung der Materialeigenschaften durch eine gezielte Steuerung der Synthese- und Sinterparameter werden für das Implementieren der Festkörperelektrolyte in einer Batterie verschiedene Formgebungsmethoden benötigt. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zur Entwicklung eines für den Zellbau geeigneten Festkörperelektrolytgrundgerüsts vorgestellt. Diese dreidimensionale Struktur besteht aus einer dünnen Keramikfolie, die die Elektroden der Zelle räumlich und elektronisch voneinander trennt. Zusätzlich sorgen Schwammstrukturen für eine Lithiumionenleitung in den Elektroden bis hin zum Aktivmaterial. Die Prozessentwicklung wird für die beiden oxidischen Elektrolyte $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ (LLTO) und $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) durchgeführt. Außerdem wird untersucht, wie sich die unterschiedlichen Materialeigenschaften auf den Bau und das Zyklieren einer Vollzelle auswirken.

5.1 Elektrolytstruktur basierend auf LLTO

Im folgenden Kapitel werden die Verfahrensschritte für die Konstruktion eines dreidimensionalen Festkörperelektrolytgerüsts, bestehend aus dem Material LLTO, erläutert. Der Ausgangspunkt dafür ist das über die Mischoxid-Route hergestellte Pulver. Nach der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Synthese und der in Kapitel 3.2 erläuterten Aufbereitung liegt das Pulver in der gewünschten Perowskit-Struktur vor und die mittlere Partikelgröße liegt bei einem d_{50} -Wert von 200 nm.

5.1.1 Folien

Die Herstellung dünner Keramikfolien wird mittels des Foliengießprozesses realisiert. Der dafür nötige Schlicker wird gemäß dem in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Verfahren hergestellt. Durch das Aufbringen als Flüssigkeitsfilm trocknet die Suspension auf einem Substrat zu einem homogenen und flächigen Grünkörper. Die Verwendung eines Gieß-

spalts der Höhe 300 μm ergibt dabei eine Grünfoliendicke von ca. 70 μm . Die enthaltenen Additive sorgen für die Stabilität und die Flexibilität der Folie und machen ein Zerschneiden in quadratische Einzelproben, in dieser Arbeit beispielhaft für eine Kantenlänge von 1,5 cm beschrieben, möglich. Die auf diesem Weg erhaltene LLTO-Folienproben wurden anschließend an Luftatmosphäre in einem Kammerofen gesintert. Die Sintertemperaturen wurden von 1050 $^{\circ}\text{C}$ bis 1150 $^{\circ}\text{C}$ in 50 $^{\circ}\text{C}$ Schritten variiert und jeweils Haltezeiten von 10, 30, 60, 240 und 480 Minuten untersucht.

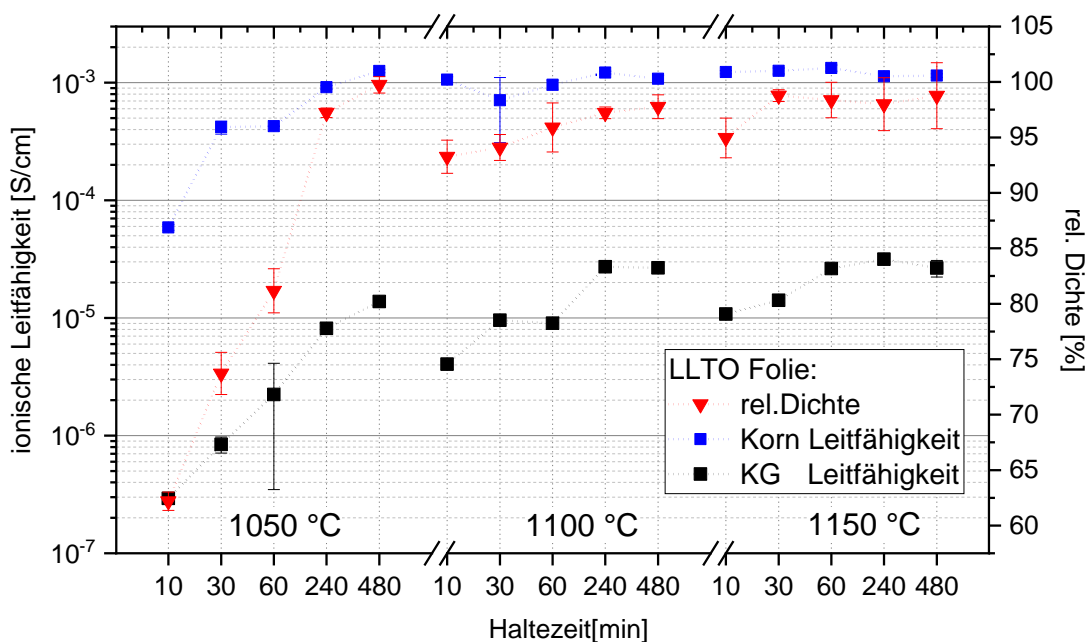


Abbildung 44: Relative Dichte und ionische Leitfähigkeit der LLTO-Folien, gesintert bei Temperaturen zwischen 1050 $^{\circ}\text{C}$ und 1150 $^{\circ}\text{C}$ und Haltezeiten von 10, 30, 60, 240 und 480 Minuten.

Die im untersuchten Prozessfenster erhaltenen Materialeigenschaften sind in Abbildung 44 dargestellt. Während bei kurzen Haltezeiten und einer Sintertemperatur von 1050 $^{\circ}\text{C}$ die relative Dichte mit 65 % nur knapp über der eines ausgebrannten Braunlings liegt, steigt die relative Dichte mit längeren Haltezeiten und erreicht bei einer Haltezeit von 480 Minuten den Maximalwert von 99,7 %. Ab einer Sintertemperatur von 1100 $^{\circ}\text{C}$ wird bereits nach einer Haltezeit von 10 Minuten eine relative Dichte von über 90 % erreicht. Eine längere Haltezeit steigert den Wert auf etwa 98 %. Bei einer Sintertemperatur von 1150 $^{\circ}\text{C}$ wird bereits ab einer Haltezeit von 30 Minuten eine relative Dichte von 98 % erzielt.

Das in Kapitel 3.6.9 erläuterte Analyseverfahren ermöglicht im gemessenen Frequenzbereich für die Perowskit-Proben sowohl eine Auswertung der Kornleitfähigkeit, als auch der Korngrenzleitfähigkeit. Die Kornleitfähigkeit liegt bei allen gesinterten LLTO-Proben, die eine relative Dichte von mindestens 90 % erreichen, bei etwa $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Der Korngrenzanteil der ionischen Leitfähigkeit ist jedoch für das Material limitierend und liegt hier maximal in der Größenordnung 10^{-5} S/cm. Diese Größenordnung wird mit einem Wert von $1,4 \cdot 10^{-5}$ S/cm bei der Sintertemperatur von 1050 °C erst mit einer Haltezeit von 480 Minuten erreicht. Durch eine Erhöhung der Sintertemperatur auf 1100 °C wird das Maximum des Korngrenzanteils bereits nach 240 Minuten mit einem Wert von $2,7 \cdot 10^{-5}$ S/cm erzielt. Bei einer Sintertemperatur von 1150 °C lässt sich bereits nach einer Haltezeit von 60 Minuten mit $2,6 \cdot 10^{-5}$ S/cm ein vergleichbar hoher Wert erreichen.

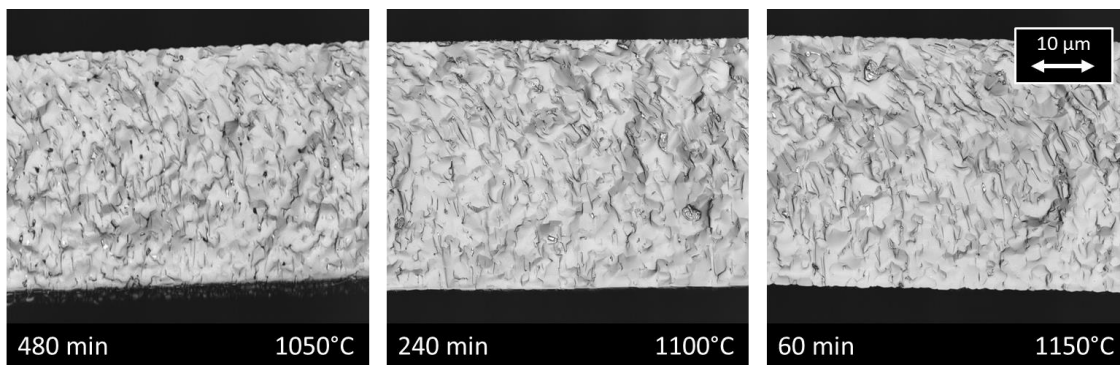


Abbildung 45: Lasermikroskopische Aufnahmen von Bruchkanten der gesinterten LLTO-Folien.

Die Sinterparameterkombinationen 1050 °C / 480 Minuten, 1100 °C / 240 Minuten und 1150 °C / 60 Minuten führen zu vergleichbaren Materialeigenschaften mit einer relativen Dichte von über 97 % und einer ionischen Gesamtleitfähigkeit in der Größenordnung von 10^{-5} S/cm. Für einen Vergleich der Mikrostrukturen sind in Abbildung 45 lasermikroskopische Aufnahmen der Bruchkanten der entsprechenden Proben gezeigt. Bei einer Sintertemperatur von 1050 °C sind vereinzelt kleine Poren erkennbar. Ansonsten zeigen alle drei Proben vergleichbar homogene Gefüge mit Körnern, die tendenziell vertikal zur Folienfläche ausgerichtet sind.

5.1.2 Schwammstrukturen

Für die Herstellung der dreidimensionalen, offenzelligen LLTO-Strukturen wurde das in Kapitel 3.3.3 erläuterte Replika-Verfahren verwendet. Dabei werden quadratische Polymerschäumtemplate mit einer Kantenlänge von 2 cm und einer Höhe von 1 cm mit der bereits beim Foliengießen eingesetzten Suspension vollständig benetzt. Nach dem Trocknen der Suspension und dem anschließenden Ausbrennen des Polymers im Entbinderungs-ofen bleibt ein fragiler Braunling zurück, der in seiner dreidimensionalen Struktur das Templat abbildet. Diese Braunlinge wurden anschließend an Luftatmosphäre in einem Kammerofen gesintert. Für die Sinterparameter wurden die Kombinationen 1050 °C / 480 Minuten, 1100 °C / 240 Minuten und 1150 °C / 60 Minuten gewählt, da mit diesen Parametern bereits stabile, einfach handhabbare Folienproben mit vergleichsweise guter ionischer Leitfähigkeit hergestellt werden konnten.

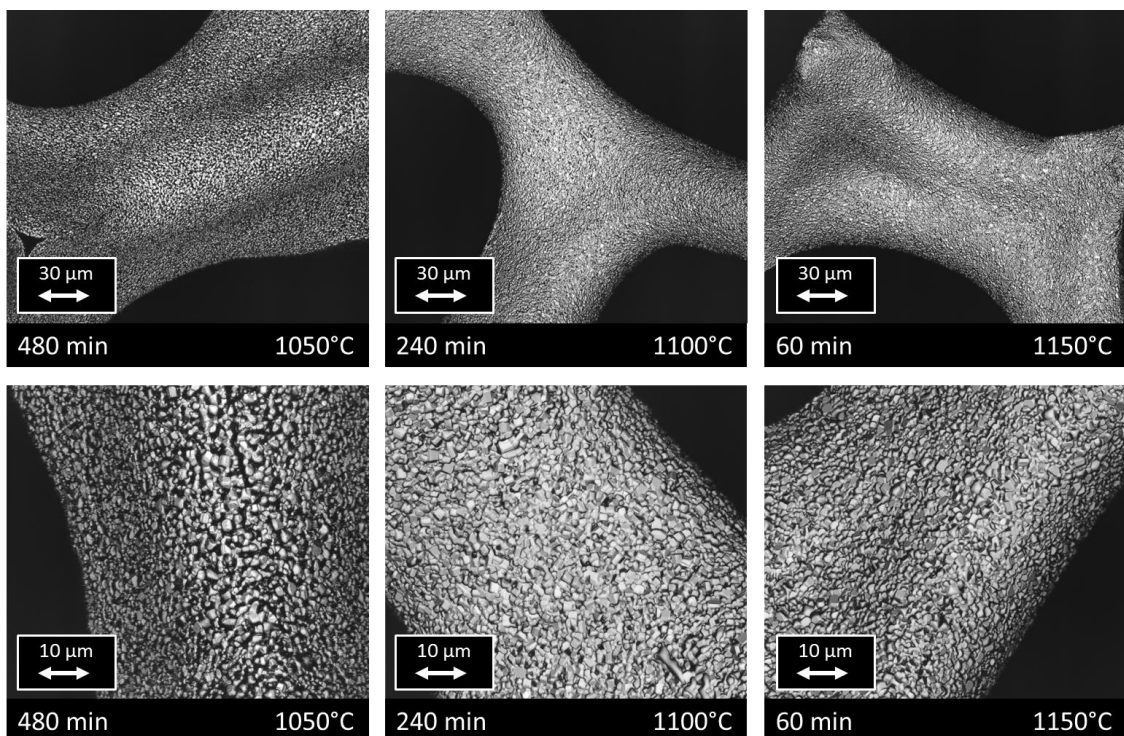


Abbildung 46: Lasermikroskopische Aufnahmen der gesinterten LLTO-Schwammstrukturen.

In Abbildung 46 sind Mikroskopaufnahmen der gesinterten LLTO-Schwammstrukturen dargestellt. Bei einer Sinter Temperatur von 1050 °C und einer Haltezeit von 480 Minuten sind noch einzelne Partikel zu erkennen, die lediglich an Kontaktstellen versintert sind.

Mit höheren Sinteremperaturen nehmen die Poren zwischen den einzelnen Partikeln deutlich ab. Bei einer Sinteremperatur von 1150 °C zeigt sich bereits nach einer Haltezeit von 60 Minuten eine homogene, dicht versinterte Oberfläche.

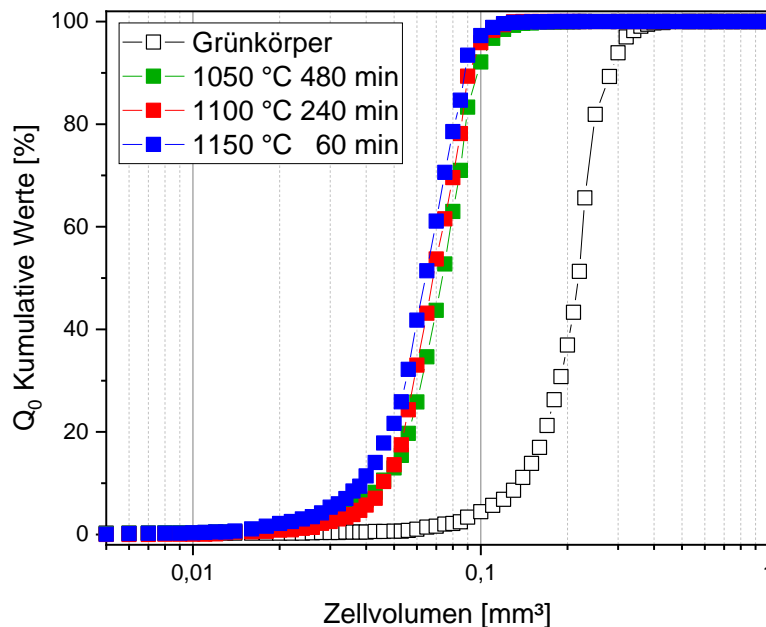


Abbildung 47: Verteilung der Zellvolumen in den gesinterten LLTO-Schwammstrukturen.

Mit dem Lasermikroskop können einzelne Stege der Schwammstruktur betrachtet werden. Eine Gesamtstrukturanalyse der gesinterten LLTO-Proben wurde mit Hilfe des in Kapitel 3.6.6 erläuterten Verfahrens zur dreidimensionalen Visualisierung durchgeführt. Die Struktur besteht aus einzelnen Stegen, die über Kontaktpunkte miteinander verbunden sind und dadurch eine vier bis sechskantige ebene Fläche umschließen. Mehrere dieser Flächen begrenzen wiederum vielflächige Hohlräume, die annäherungsweise als Tetrakaidekaeder beschrieben werden können. Diese Hohlräume werden in der folgenden Charakterisierung als Zellen bezeichnet. Die ursprüngliche Zellgröße der verwendeten Polyurethantemplate beträgt 60 ppi. Das entspricht nach dem Beschichten der Stege mit der LLTO-Suspension und unter der Annahme von sphärisch geformten Zellen einem d_{50} -Wert des Äquivalentdurchmessers von etwa 750 μm . Nach dem Sintern bei einer Temperatur von 1050 °C und einer Haltezeit von 480 Minuten schrumpft der d_{50} -Wert des Äquivalentdurchmessers auf 532 μm . Eine weitere Verdichtung bei höheren Temperaturen führt zu einem Wert von 519 μm bei 1100 °C und 509 μm bei 1150 °C. Einen

Überblick über die Größenverteilung der Zellvolumina ist in Abbildung 47 dargestellt. Die in relativer Anzahl aufgetragene Summenhäufigkeit der einzelnen Zellvolumina zeigt für den Grünkörper, der noch der originalen Templatstruktur entspricht, einen sehr steilen Anstieg im Bereich von etwa $0,22 \text{ mm}^3$. Das spricht für eine sehr homogene Ausgangsstruktur mit einer nur geringen Anzahl an kleineren oder größeren Zellen. Diese homogene Struktur der LLTO-Schwammproben bleibt auch nach dem Sintern erhalten. Durch die stärkere Schrumpfung bedingt, verschiebt sich die Kurve für höhere Sintertemperaturen zu kleineren Zellvolumina und erreicht bei einer Sintertemperatur von 1150 °C den minimalen Mittelwert von $0,06 \text{ mm}^3$.

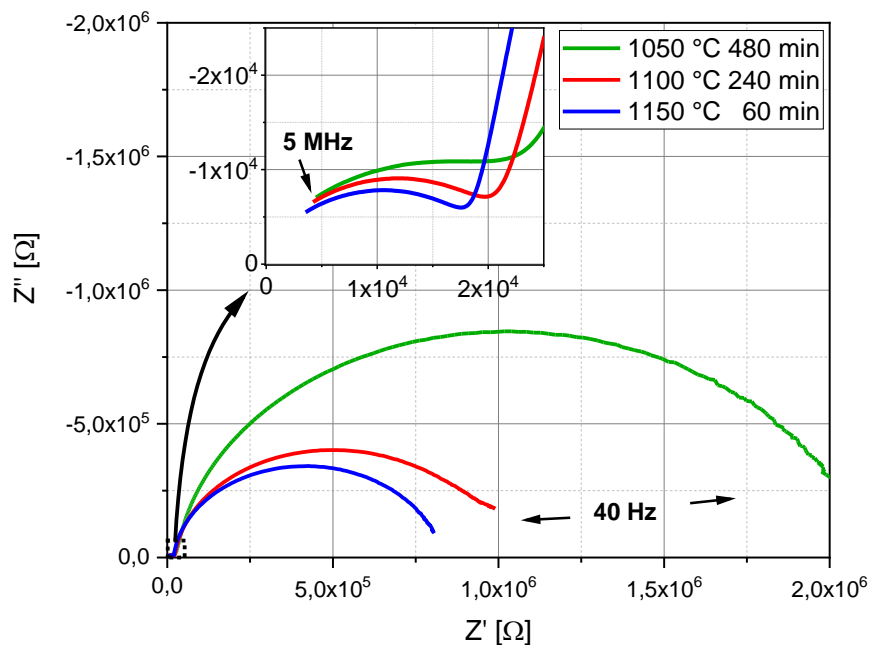


Abbildung 48: Frequenzabhängige Impedanz der gesinterten LLTO-Schwammproben als Nyquist-Diagramm.

Bei der in Abbildung 48 dargestellten Auswertung der elektrochemischen Charakterisierung der LLTO-Schwammstrukturen lassen sich in der im Nyquist-Format aufgetragenen komplexen Impedanz zwei verschiedene Anteile erkennen. Wie bereits bei den Folienproben wird der erste Prozess bei hohen Frequenzen der schnellen Bewegung der Lithionen innerhalb des Korns zugeordnet. Der zweite, deutlich größere Halbkreis mit einem höheren Widerstand wird der Korngrenze zugeschrieben. Im Vergleich der analysierten

Sinterparameter zeigt sich, dass die Kombination aus hoher Sinter Temperatur und kurzer Haltezeit zu einem etwas geringeren Widerstand im Korn und einer deutlichen Reduktion des Widerstands an der Korngrenze führt. Da die genaue Kontaktfläche der verwendeten Elektroden mit den einzelnen Stegen der Schwammstrukturen nur abgeschätzt werden kann, ist eine exakte Berechnung der ionischen Leitfähigkeit für die Schwammstrukturen nicht möglich. Für eine Annäherung der Werte ergeben sich mit der in Kapitel 3.6.6 beschriebenen 3D-Software zwei verschiedene Möglichkeiten, nämlich eine Abschätzung über Geometriedaten oder eine softwaregestützte Analyse der Leitfähigkeit. Über die Geometriedaten aus den dreidimensionalen Scans der Schwammproben kann eine Abschätzung der Kontaktfläche getroffen werden. Damit ergibt sich mit den gemessenen Impedanzwerten für die bei einer Sinter Temperatur von 1150 °C für 60 Minuten gesinterte LLTO-Schwammprobe eine Korngrenzleitfähigkeit von $1,48 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Da der Widerstand in LLTO-Proben an der Korngrenze deutlich höher ist als im Korn, kann die ionische Leitfähigkeit der Korngrenze als limitierend angesehen werden und gibt damit die Gesamtleitfähigkeit der LLTO-Proben vor. Neben der Bestimmung der Probengeometrie ist mit der 3D-Software auch eine Simulation der Gesamtleitfähigkeit basierend auf der eingescannten Struktur möglich, wenn eine Materialeitfähigkeit vorgegeben wird. Für die Sinter Temperatur von 1150 °C mit einer Haltezeit von 60 Minuten wird sowohl für die LLTO-Schwammstruktur als auch für die LLTO-Folie ein porenfreies und homogenes Gefüge erreicht. Deshalb wurde für die Simulation die limitierende Korngrenzleitfähigkeit der LLTO-Folie als Materialeitfähigkeit der 3D-Struktur vorgegeben. Unter dieser Annahme liefert die Simulation mit dem Modul der Transportphänomene eine Gesamtleitfähigkeit von $1,09 \cdot 10^{-6}$ S/cm.

5.1.3 3D-Zellgerüst

Die beschriebenen Formgebungsverfahren für Folien und Schwammstrukturen liefern die beiden grundlegenden Bauteile für ein tragendes LLTO-Festkörperelektrolytgerüst. Im Feststoffzellkonzept werden auf beide Seiten der dünnen Keramikfolie 3D-Strukturen gesintert, die anschließend mit den Aktivmaterialien infiltriert werden können. Das Co-Sintern der einzelnen LLTO-Grünkörper erfolgt nach den in Kapitel 3.4 beschriebenen

Verfahrenswegen bei einer Temperatur von 1150 °C und einer Haltezeit von 60 Minuten. Sowohl durch das „Aufkleben“ der Schwammstrukturen auf die Grünfolie mit Hilfe einer Keramiksuspension als auch durch das Versintern der Einzelteile unter uniaxial aufgebrachtem Druck, ist es möglich eine stabile und zusammenhängende LLTO-Struktur zu erhalten. Für eine genauere Untersuchung wurden 3D Aufnahmen mittels μ -CT erstellt. Auf Grundlage dieser dreidimensionalen Datensätze kann die im Zellaufbau enthaltene Folie zerstörungsfrei auf Schäden untersucht werden. Dafür wird eine molekulare Diffusion durch den offenen Bereich der Struktur simuliert. Die Diffusionsrichtung wird, wie in Abbildung 49 (links) durch Pfeile angezeigt, senkrecht zur Folienebene vorgegeben und die Mantelfläche der zylinderförmigen Probe als undurchlässig definiert.

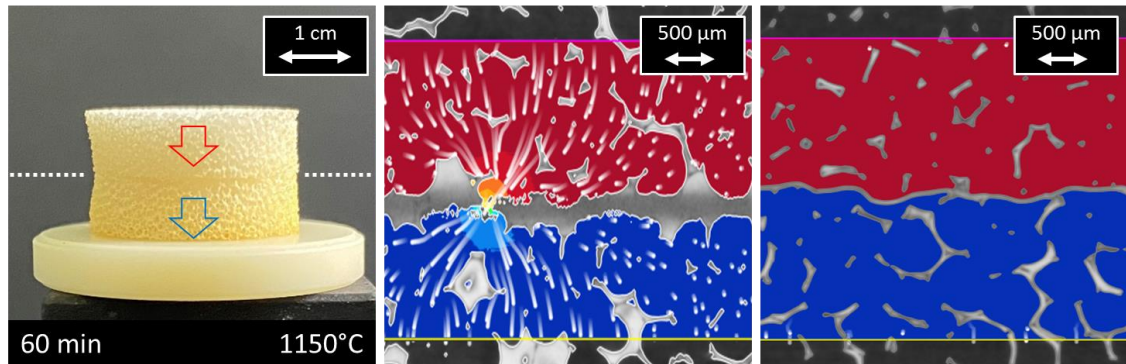


Abbildung 49: Bei 1150 °C für eine Stunde unter Druck gesinterte LLTO-Struktur (links). Ausschnitte der Simulation zur molekularen Diffusion innerhalb des Hohlraums der „aufgeklebten“ Struktur (Mitte) und der unter Druck gesinterten Struktur (rechts).

Das Ergebnis der Simulation ist als Seitenansicht in Abbildung 49 gezeigt. In der Mitte ist die Struktur zu sehen, bei der die Schwammelemente im Grünzustand mit Keramiksuspension aufgeklebt wurden. Die Folie ist horizontal als breites und unregelmäßiges Band zu erkennen. Die Strömungslinien der Simulation zeigen einen Durchfluss von oben durch die Folie nach unten und weisen damit deutlich auf ein Loch in der Folie hin. Insgesamt konnten mit dieser Methode zahlreiche Fehlstellen innerhalb der Struktur identifiziert werden. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 49 auf der rechten Seite die Folie als dünner Streifen in der Mitte zwischen den zwei Schwammstrukturen zu erkennen. Bei dieser, unter Druck versinterten Struktur, sind keine Strömungen durch die Folienebene

hindurch aufgetreten, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass keine Risse oder Fehlstellen vorhanden sind.

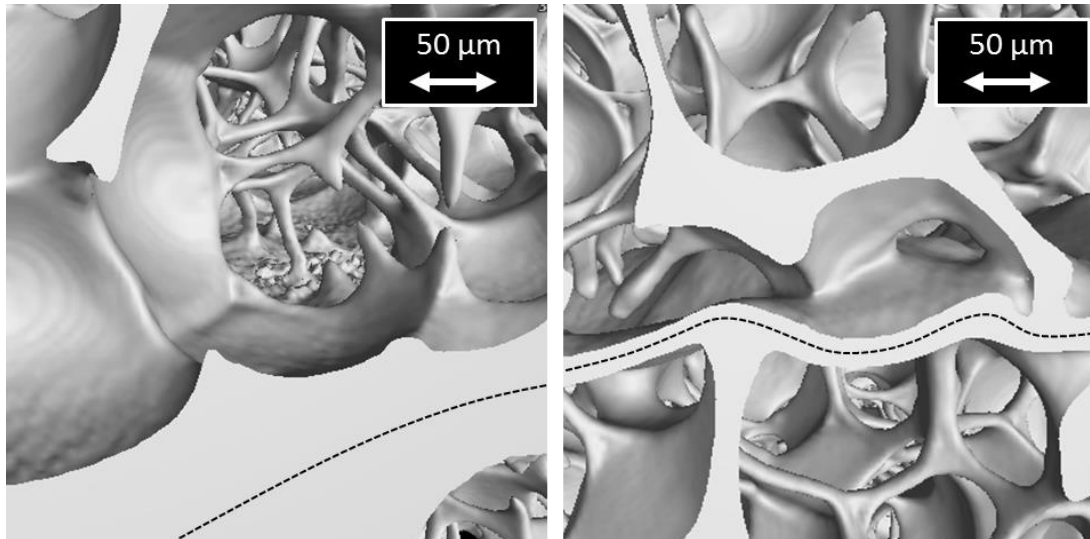


Abbildung 50: Visualisierung der μ -CT Daten im Bereich der Verbindungsstellen zwischen Folie und Schwammstruktur in den gesinterten LLTO-Strukturen: links die „aufgeklebte“ Struktur und rechts die unter Druck gesinterte Struktur (der Verlauf der Folie ist jeweils durch eine gestrichelte Linie markiert).

Neben einer intakten Folie ist eine gute Kontaktierung der Schwammstruktur auf beiden Seiten der Folie für die Zellstruktur notwendig. Die dreidimensionalen Visualisierungen der Verbindungsstellen zwischen Folie und Schwammstruktur innerhalb der beiden gesinterten LLTO-Strukturen sind in Abbildung 50 dargestellt. Auf der linken Seite ist die „aufgeklebte“ Struktur zu sehen, in der die Folie in kegelförmigen Kontaktbereichen mit den einzelnen Stegen verbunden ist. Durch die manuell aufgetragene Keramiksuspension ist die Oberfläche der Folie sehr uneben. Die durch zusätzlichen Druck versinterte Struktur ist auf der rechten Seite abgebildet. Dort ist die Folie ebenfalls an den Kontaktstellen mit den Stegen der Schwammstruktur zusammengesintert, jedoch sind die Kontaktbereiche etwas kleiner.

Die Simulation der ionischen Gesamtleitfähigkeit der gesinterten LLTO-Zellstrukturen erfolgte gemäß dem bereits bei den einzelnen LLTO-Schwämmen verwendeten Vorgehen mittels softwaregestützter Leitfähigkeitsanalyse. Dabei wird für die „aufgeklebte“ Struktur ein Wert von $1,03 \cdot 10^{-6}$ S/cm berechnet. Die unter Druck zusammengesinterte Struktur erreicht einen Wert von $0,73 \cdot 10^{-6}$ S/cm.

5.2 Elektrolytstruktur basierend auf LATP

Im folgenden Kapitel werden die Verfahrensschritte für die Konstruktion eines dreidimensionalen Festkörperelektrolytgerüsts aus dem Material LATP erläutert. Der Ausgangspunkt dafür ist das über die Sol-Gel-Synthese stöchiometrisch hergestellte Pulver. Nach der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Synthese und der in Kapitel 3.2 erläuterten Aufbereitung liegt das Pulver in der gewünschten NZP-Struktur vor und die Partikelgröße entspricht einem Äquivalentdurchmesser von etwa 120 nm.

5.2.1 Suspensionsentwicklung

Für das Foliengießen und das Replika-Verfahren ist die Herstellung einer homogenen Suspension erforderlich. Die Herstellung des Schlickers baut auf der Entwicklung der LLTO-Suspension von Schröckert et al. [119] auf und enthält die gleichen Additive. Die Zusammensetzung der Zusatzstoffe und der Polymeranteile wurde entsprechend der Verfahrensvorschrift beibehalten. Nur der Füllgrad c_v des LATP-Pulvers in der Suspension wird mittels rheologischer Messungen angepasst.

Die Ergebnisse der, wie in Kapitel 3.6.8 beschrieben, durchgeführten scherratenabhängigen Rampenversuche sind in Abbildung 51 gezeigt. Die untersuchten Scherraten von 10 s^{-1} bis 100 s^{-1} entsprechen den mechanischen Belastungen, die während der Formgebungsverfahren zu erwarten sind. Für den gesamten Scherratenbereich steigt die Viskosität bis zu einem Füllgrad von 21 % nur moderat an. Durch eine weitere Erhöhung des Füllgrads steigt die Viskosität deutlich. Eine für die Formgebung ausreichend niedrigen Viskosität bei gleichzeitig möglichst hohem Pulveranteil ist bei einem Füllgrad von 21 % gegeben.

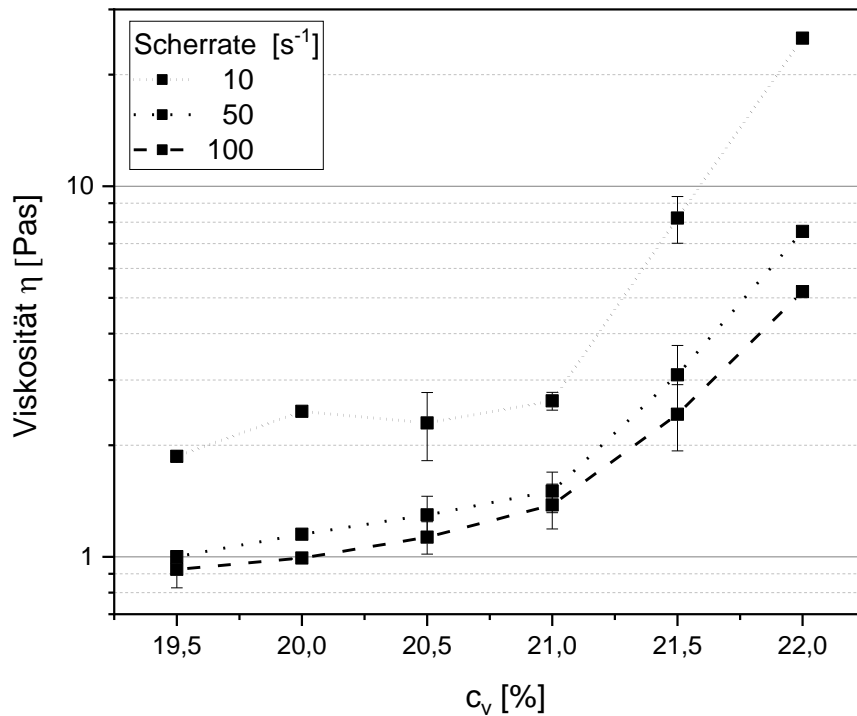


Abbildung 51: Viskosität der L ATP-Suspensionen in Abhängigkeit des Füllgrads.

5.2.2 Folien

Der für das Foliengießen verwendete L ATP-Schlicker wurde mit dem angepassten Füllgrad nach dem im Kapitel 3.3.2 beschriebenen Verfahren hergestellt. Durch die Verwendung eines Gießspalts von 300 μm im Filmaufziehgerät trocknet die Suspension zu einem homogenen Grünkörper mit einer Dicke von ca. 80 μm . Die so erhaltene Grünfolie wird in quadratische Einzelproben mit einer Kantenlänge von 1,5 cm zugeschnitten und an Luftatmosphäre in einem Kammerofen gesintert. Die Sintertemperaturen wurden im Bereich von 900 $^{\circ}\text{C}$ bis 1100 $^{\circ}\text{C}$ mit Haltezeiten von je 10, 30, 60, 240 und 480 Minuten untersucht. Die mit den jeweiligen Sinterparametern erreichten Materialeigenschaften sind in Abbildung 52 aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die relative Dichte bei einer Sintertemperatur von 900 $^{\circ}\text{C}$ nicht über 50 % steigt, die Folie demnach noch als ausgebrannter Braunling vorliegt. Die ionische Leitfähigkeit liegt bei diesen Proben unabhängig von der Haltezeit im Bereich von $3 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$, nur bei der längsten Haltezeit verringert sich der Wert um eine Größenordnung. Durch eine Steigerung der Sintertemperatur

um 100 °C setzt mit längeren Haltezeiten eine Verdichtung der Folien ein, wodurch mit einer Haltezeit von 480 Minuten eine relative Dichte von 68 % erreicht wird. Bei einer Sintertemperatur von 1050 °C liegt die relative Dichte der Folienproben unabhängig von der Haltezeit bei etwa 85 %. Durch die Erhöhung auf 1100 °C wird nach einer Haltezeit von 60 Minuten der Maximalwert der relativen Dichte von 95 % erreicht. Die Auswertung der ionischen Gesamtleitfähigkeit der LAMP-Folienproben zeigt bei den Sintertemperaturen von 1000 °C, 1050 °C und 1100 °C ein sich wiederholendes Muster: Die Werte steigen mit längeren Haltezeiten bis zu einem Maximum bei 60 Minuten bei 1000 °C auf $1,3 \cdot 10^{-4}$ S/cm, bei 1050 °C auf $6,9 \cdot 10^{-4}$ S/cm und bei 1100 °C auf $8,6 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Bei den längeren Haltezeiten von 240 und 480 Minuten hingegen fällt die ionische Leitfähigkeit gravierend ab.

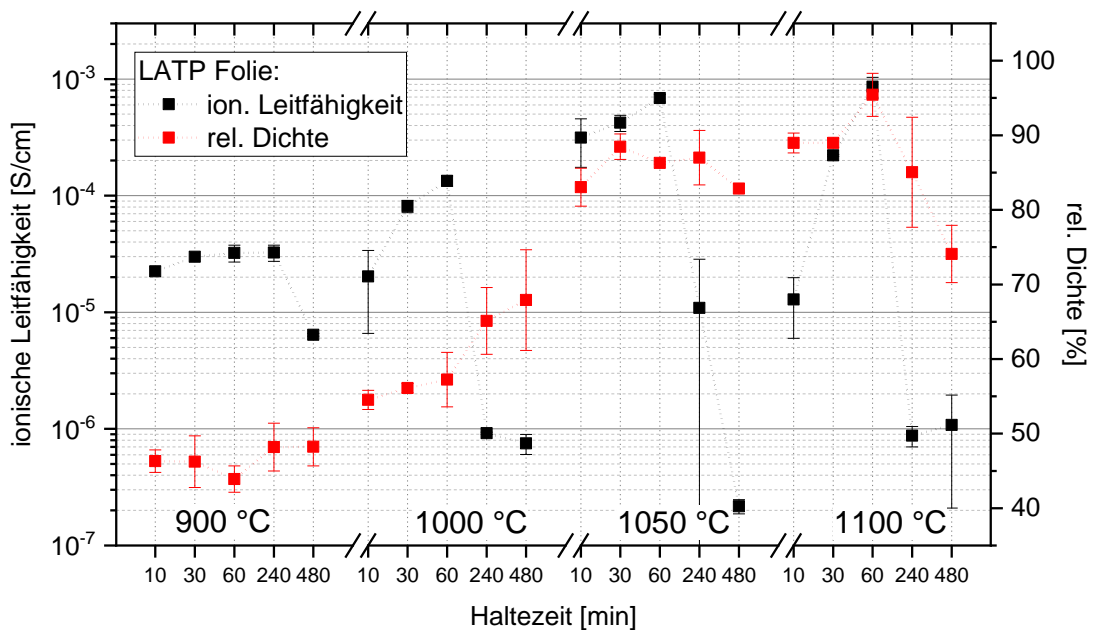


Abbildung 52: Relative Dichte und ionische Leitfähigkeit der LAMP-Folien, gesintert bei Temperaturen zwischen 900 °C und 1100 °C mit Haltezeiten von 10, 30, 60, 240 und 480 Minuten.

Einen Einblick in die Mikrostrukturen der LAMP-Proben mit der jeweils maximalen ionischen Leitfähigkeit geben die in Abbildung 53 dargestellten Bruchkanten. Die mikroskopischen Aufnahmen der jeweils für eine Stunde gesinterten Proben zeigen enorme Unterschiede in der Korngröße. Bei einer Sintertemperatur von 1000 °C liegt die Folie noch als ausgebrannter Braunling vor, bei dem die Pulverpartikel beginnen miteinander zu

versintern. Durch eine Steigerung der Sintertemperatur um 50 °C bildet sich ein homogenes Gefüge mit Körnern in einer Größe von etwa 1 µm aus. Bei einer Sintertemperatur von 1100 °C wachsen die Körner enorm und nehmen mit einem Durchmesser von über 20 µm fast die komplette Foliendicke in Anspruch. Damit einhergehend zeigt sich eine ausgeprägte intragranulare Porosität.

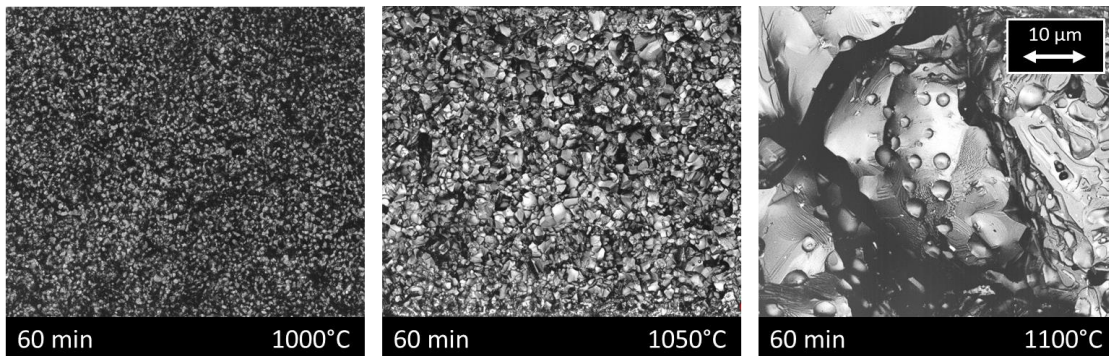


Abbildung 53: Lasermikroskopische Aufnahmen von Bruchkanten der gesinterten LATP-Folien.

Für die Erklärung des drastischen Abfalls der ionischen Leitfähigkeit bei den längeren Haltezeiten ist exemplarisch die Bruchkante der bei 1100 °C für 480 Minuten gesinterten LATP Folie in Abbildung 54 gezeigt. Im mittlere Bereich der Bruchfläche sind weiterhin große Körner mit ausgeprägter intragranularer Porosität zu erkennen.

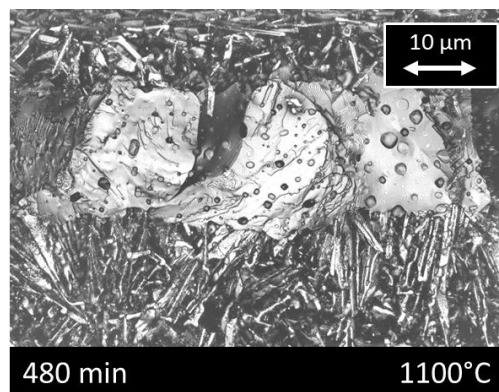


Abbildung 54: Lasermikroskopische Aufnahme der Bruchkante der bei 1100 °C für 480 Minuten gesinterten LATP-Folie.

An den Oberflächen der Folie zeigt sich jedoch mit der Ausbildung nadelförmiger Strukturen eine deutliche Veränderung. Fremdphasenpeaks in der röntgenographischen Analyse der Folienproben lassen sich unter anderem TiO_2 zuordnen und deuten damit auf

einen Zerfall des LAMP hin. Dieses Phänomen wird bei allen LAMP-Folien beobachtet, die für eine Dauer von 240 oder 480 Minuten gesintert wurden.

5.2.3 Schwammstrukturen

Die Herstellung der dreidimensionalen offenzelligen LAMP-Strukturen erfolgte mit dem in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Replika-Verfahren. Analog zur Herstellung der LLTO-Proben werden dabei quadratische Polymerschäumtemple mit einer Zellgröße von 60 ppi und einer Kantenlänge von 2 cm und einer Höhe von 1 cm verwendet. Das Sintern der Proben erfolgt mit den Prozessparametern, mit denen bereits bei den LAMP-Folienproben hohe ionische Leitfähigkeiten erreicht werden konnten: 1000 °C, 1050 °C und 1100 °C mit einer Haltezeit von je 60 Minuten.

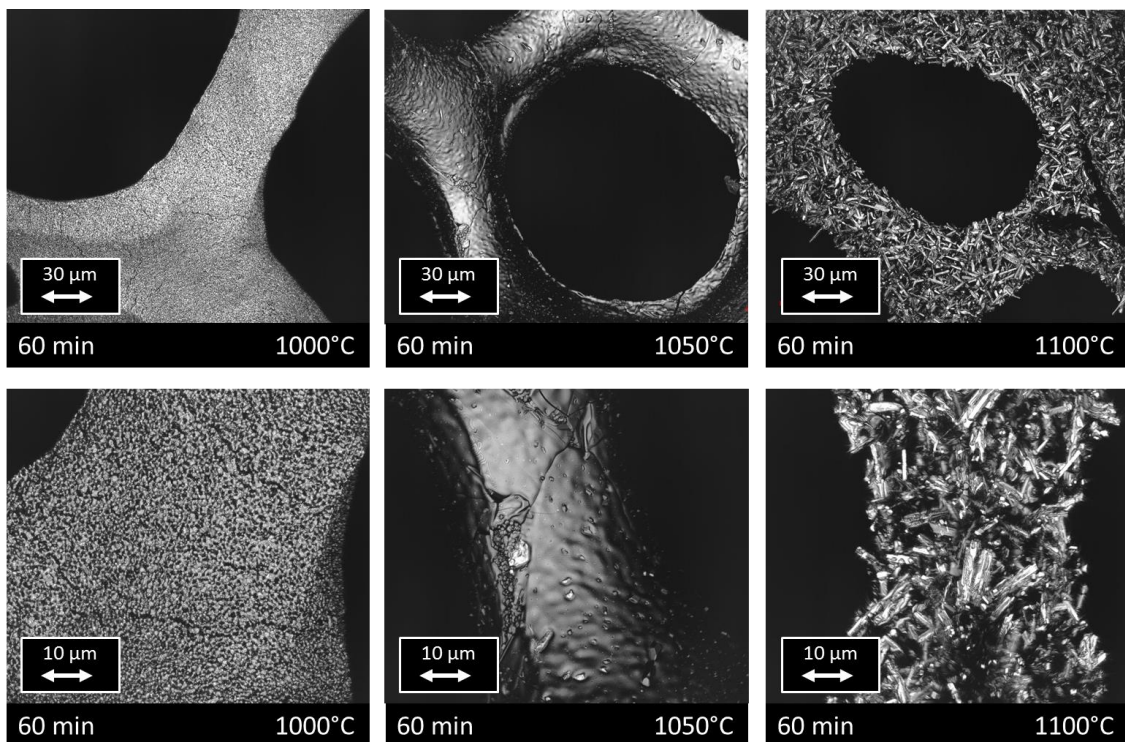


Abbildung 55: Lasermikroskopische Aufnahmen der gesinterten LAMP-Schwammstrukturen.

Die lasermikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 55 zeigen die mit diesen Parametern gesinterten LAMP-Schwammproben. Analog zu den Folien-Proben liegt die Struktur bei einer Sintertemperatur von 1000 °C noch als ausgebrannter Braunling vor, bei dem die

Pulverpartikel beginnen miteinander zu versintern. Durch die Steigerung der Sintertemperatur auf 1050 °C wird bei gleicher Haltezeit bereits ein dicht gesintertes Gefüge mit groß gewachsenen Körnern erreicht. Bei einer Sintertemperatur von 1100 °C lassen sich auf der Oberfläche der L ATP-Schwammstruktur bereits Zerfallserscheinungen des Materials erkennen, die bei den Folienproben erst bei längeren Haltezeiten aufgetreten sind. Die nadelförmig gewachsenen Kristalle wurden durch eine röntgengraphische Analyse ebenfalls als TiO_2 identifiziert.

Die Analyse der Geometrie der gesinterten L ATP-Strukturen erfolgt analog zu den LLTO-Schwammproben mit Hilfe von dreidimensionalen Scans aus dem μ -CT. Unter der Annahme von sphärisch geformten Zellen liegt der d_{50} -Wert des Äquivalentdurchmessers des mit Suspension beschichteten Polymertemplate ebenfalls bei etwa 750 μm . Das entspricht einem durchschnittlichen Zellvolumen von etwa 0,22 mm^3 . Die Größenverteilung der Zellvolumen ist in Abbildung 56 dargestellt.

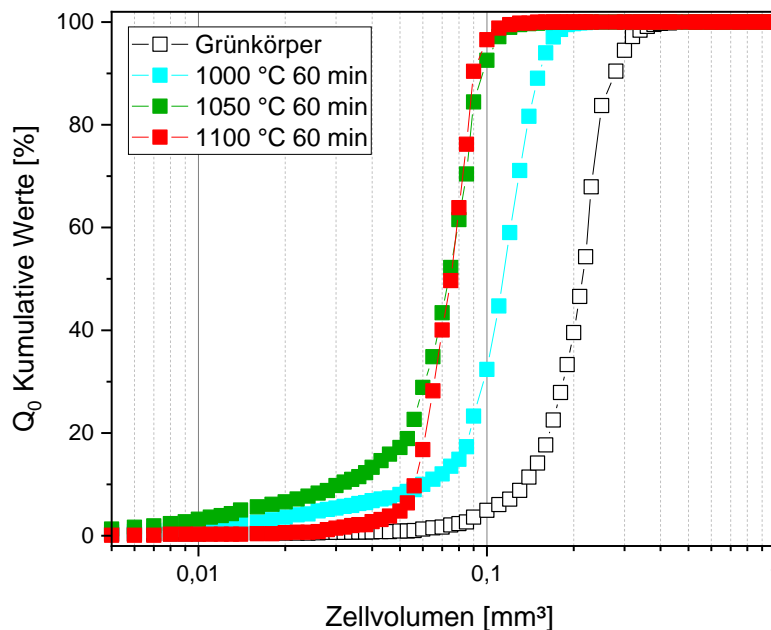


Abbildung 56: Verteilung der Zellvolumen in den gesinterten L ATP-Schwammstrukturen.

Sie zeigt, dass die Grünkörper, durch die Verwendung der Polymertemplate, eine homogene Ausgangsstruktur mit gleichmäßig großen Zellen besitzen. Der Grünkörper schrumpft durch das Ausbrennen der Organik und das anschließende Sintern homogen und behält die gleichmäßige Zellstruktur bei. Der d_{50} -Wert des Äquivalentdurchmessers

verringert sich bei einer Sintertemperatur von 1000 °C auf 618 μm und bei 1050 °C auf 531 μm . Das durchschnittliche Zellvolumen verschiebt sich damit zu 0,11 mm^3 bzw. 0,07 mm^3 . Durch eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur auf 1100 °C kann keine weitere Verdichtung erreicht werden. Der d_{50} -Wert des Äquivalentdurchmessers liegt hier bei 534 μm .

Die elektrochemische Analyse, mit der in Kapitel 3.6.9 beschriebenen Methode, liefert den komplexen Widerstand der LTP-Schwammstrukturen im Frequenzbereich von 40 Hz bis 5 MHz. In Abbildung 57 sind die Ergebnisse als Nyquist-Diagramm dargestellt. Es ist nur ein Halbkreis zu erkennen, der dem Korngrenzwiderstand zugeschrieben wird. Dieser ist für das Material limitierend und kann daher als Gesamtwiderstand angesehen werden. Die Größe des Halbkreises schrumpft durch die Erhöhung der Sintertemperatur von 1000 °C auf 1050 °C um eine Größenordnung. Durch eine weitere Steigerung der Sintertemperatur auf 1100 °C erhöht sich der Widerstand.

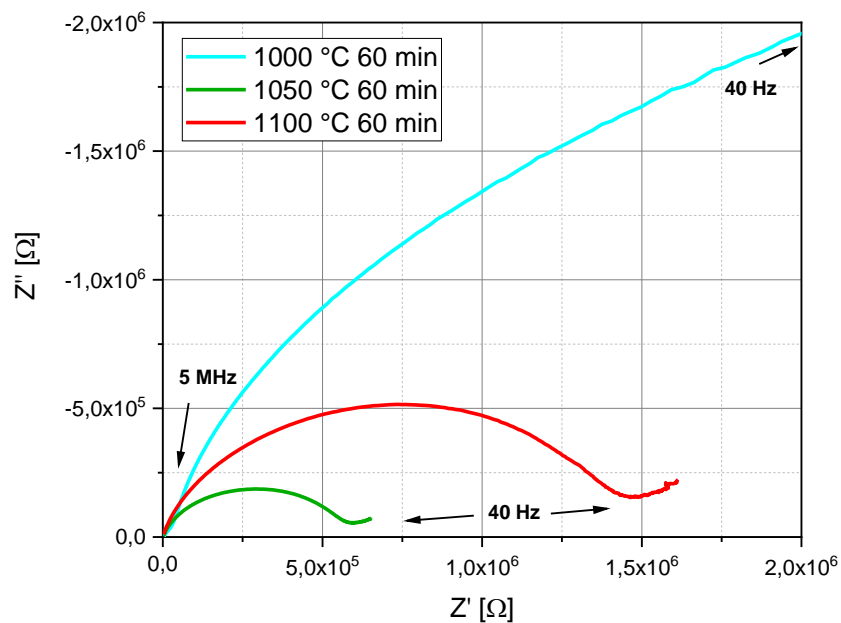


Abbildung 57: Frequenzabhängige Impedanz der gesinterten LLTO-Schwammproben als Nyquist-Diagramm.

Die höchste ionische Leitfähigkeit der LTP-Schwammproben liegt folglich bei einer Sintertemperatur von 1050 °C vor. Der Wert kann jedoch, wie bereits in Kapitel 5.1.2 dar-

gelegt, aufgrund der komplexen Kontaktfläche nur abgeschätzt werden. Die für die Formel (3.3) nötigen Geometriedaten werden mit Hilfe eines dreidimensionalen Scans einer vergleichbaren Schwammprobe angenähert. Damit ergibt sich für die, bei einer Sinter-temperatur von 1050 °C für 60 Minuten gesinterte LATP-Schwammprobe eine Leitfähigkeit von $1,1 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Weiterhin wurde, basierend auf dieser eingescannten Struktur und einer zugewiesenen Materialleitfähigkeit, eine Simulation der Leitfähigkeit mit der Software VGStudio durchgeführt. Dabei ergibt sich ein Wert von $3,16 \cdot 10^{-5}$ S/cm für die Gesamtleitfähigkeit der gesinterten LATP-Probe, wenn dem Vollmaterial des Schwamms die Leitfähigkeit der LATP-Folie zugewiesen wird, die unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurde.

5.2.4 3D-Zellgerüst

Das Co-Sintern der LATP Folie mit den Schwammelementen zu einem Festkörperelektrolytgerüst für eine Vollzelle erfolgt bei einer Sintertemperatur von 1050 °C mit einer Haltezeit von 60 Minuten. Das in Kapitel 3.4 beschriebene Verkleben der einzelnen Bauteile mit der LATP-Suspension liefert nach dem Ausbrennen der Organik einen zusammenhängenden Braunling. Die daraus anschließend gesinterte LATP-Struktur ist in Abbildung 58 (links) gezeigt. Der dreidimensionale Scan der Probe aus dem μ -CT ist in Abbildung 58 (Mitte) visualisiert und zeigt die Verbindung der Folie mit den Stegen der Schwammstruktur. Die Kontaktbereiche sind durch die zusätzlich eingebrachte LATP-Suspension großflächig und erscheinen stabil. Mit der bereits in Kapitel 5.1.3 erläuterten Simulation einer molekularen Diffusion durch das 3D-Model der Probe wird in der Folienebene nach Fehlstellen gesucht. Wie in dem in Abbildung 58 (rechts) exemplarisch dargestellten Ausschnitt der Probe sind in der gesamten Folienfläche Durchflussstellen der simulierten Materialströmung zu erkennen, die deutlich auf Risse und Löcher in der Folie hindeuten.

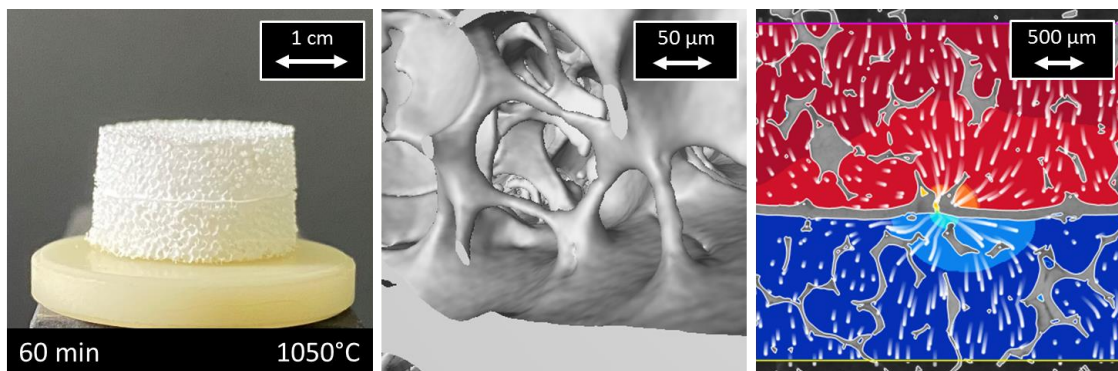


Abbildung 58: „Aufgeklebte“ LTP-Struktur: für eine Stunde bei 1050 °C gesintert (links), dreidimensionale Visualisierung der Verbindungsstellen zwischen Folie und Schwammstruktur (Mitte) und ein Ausschnitt der Simulation molekularer Diffusion im Hohlraum der Struktur (rechts).

Die Wärmebehandlung der zu einem Zellgerüst gestapelten Grünkörper mit Hilfe eines uniaxial aufgetragenen Drucks von 0,001 MPa liefert ebenfalls eine zusammenhängende und fest versinterte Struktur. In Abbildung 59 (links) ist jedoch zu erkennen, dass die ursprünglich zylinderförmigen Schwammelemente unter dem flächig aufgetragenen Gewicht nicht homogen schrumpfen. An den Kontaktstellen zur Sinterunterlage und dem aufgelegten Gewicht wird die Kontraktion teilweise eingeschränkt. Der Kontaktbereich zwischen Folie und Schwammstruktur ist in der Mitte von Abbildung 59 als 3D-Modell visualisiert. Es haben sich Sinterhalse zwischen den einzelnen Stegen und der Folie ausgebildet, die die Bauteile direkt miteinander verbinden. Ein Ausschnitt der Simulation eines Materialflusses durch den Hohlraum der Struktur ist in Abbildung 59 (rechts) gezeigt. In der kompletten Struktur sind keinerlei Strömungslinien durch die Folienebene hindurch aufgetreten. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass bei dieser Sintermethode die Folie intakt bleibt.

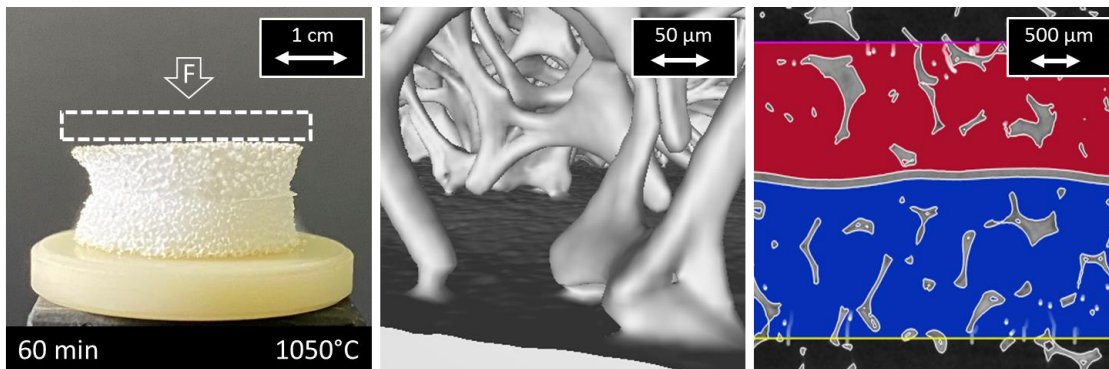


Abbildung 59: Unter Druck versinterte LTP-Struktur: für eine Stunde bei 1050 °C gesintert (links), dreidimensionale Visualisierung der Verbindungsstellen zwischen Folie und Schwammstruktur (mitte) und ein Ausschnitt der Simulation molekularer Diffusion im Hohlraum der Struktur (rechts).

Die Simulation der ionischen Gesamtleitfähigkeit der gesinterten LTP-Zellstrukturen erfolgte an den durch das μ -CT erstellten dreidimensionalen Modellen der Festkörperelektrolytgerüste. Das Vorgehen ist dabei analog zu der in Kapitel 5.1.2 bereits ausführlicher beschriebenen Abschätzung der Gesamtleitfähigkeit der Schwammproben. Mit dem Modul für Transportphänomene wird für die „aufgeklebte“ Struktur eine Leitfähigkeit von $2,3 \cdot 10^{-5}$ S/cm berechnet. Die unter Druck zusammengesinterte Struktur erreicht einen Wert von $5,5 \cdot 10^{-6}$ S/cm.

5.3 Festkörperbatterien

Für den Aufbau von zyklischen Festkörperbatterien mit den hergestellten Elektrolytstrukturen müssen geeignete Aktivmaterialien implementiert werden. Dafür wurde, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, kathodenseitig das Standardmaterial NMC 111 und anodenseitig Lithiummetall eingesetzt. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse des Aufbaus und der Charakterisierung der hergestellten Feststoffzellen vorgestellt.

5.3.1 Aufbau der Vollzellen

Für den in Kapitel 3.5 erläuterten Aufbau der Testzellen wird ein Elektrolytgrundgerüst benötigt, das aus einer Elektrolytfolie als Separator und einer einseitig aufgesinterten Schwammstruktur für die Infiltration der Kathode besteht. Dieses Grundgerüst wird gemäß den Ergebnissen aus Kapitel 5.1 und 5.2 aus der Kombination einer Folie und einer

Schwammstruktur co-gesintert. In Abbildung 60 ist links zu sehen, wie die Kathodenpaste mit einer Pipette auf die Schwammstruktur aufgebracht wird. Aufgrund der hohen Kapillarkraft wird die Suspension augenblicklich in der kompletten Struktur des Schwamms verteilt. Durch die Infiltration mit Aktivmaterial lässt sich mit dem LLTO-Elektrolytgerüst, wie in Abbildung 60 (Mitte) dargestellt, eine stabile Halbzelle herstellen. Dass bei diesem Vorgehen nach dem Trocknen der Paste nur sehr wenige Lufteinschlüssen an der Separatorschicht zurückbleiben, lässt sich in Abbildung 60 (rechts) durch die dünne LLTO-Folie hindurch erkennen.

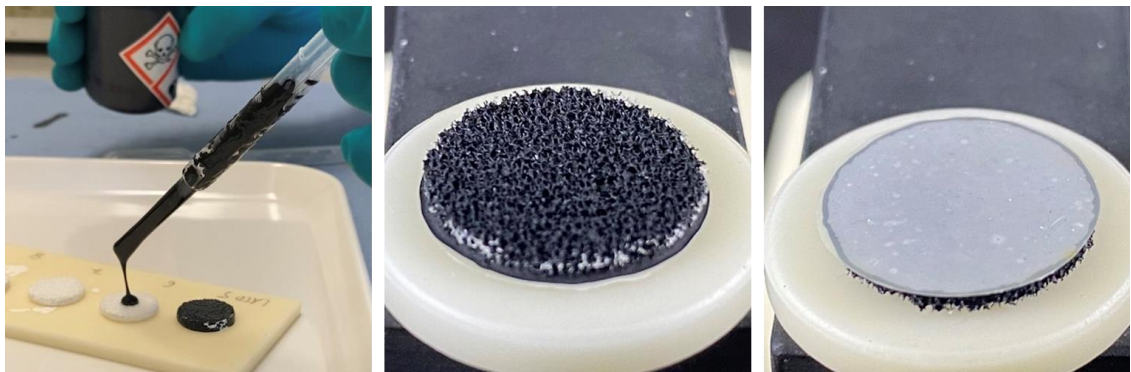


Abbildung 60: Infiltration der Elektrolytstrukturen mit Kathodensuspension (links), Oberseite (Mitte) und Unterseite (rechts) einer infiltrierten LLTO-Halbzelle.

Bei einer analogen Infiltration der Kathodensuspension in eine LAMP-Struktur zerbricht die Halbzelle stets durch die Kräfte, die beim Trocknen der Paste auftreten. Für das Herstellen einer stabilen LAMP-Halbzelle wird deshalb beim Aufbau des Elektrolytgerüsts die Grünfolie durch eine etwas dickere gepresste Grünkörperscheibe ersetzt. Dafür wird eine Tablette mit einem Durchmesser von 17 mm hergestellt und im Grünzustand auf eine Dicke von etwa 350 μm geschliffen. Nach dem Co-Sintern mit der Schwammstruktur entsteht so ein Elektrolytgerüst, das die Trocknungsspannungen der Kathodenpaste auch mit nur einseitig aufgesintertem Schwammstruktur übersteht.

Nach dem Trocknen der Suspension in der Schwammstruktur wird die Kontaktfläche der Kathode plan geschliffen. Bei der LLTO-Zelle kann die Kathode anschließend auf eine Dicke von 1 mm heruntergeschliffen werden. Die Zelle hat damit eine theoretische Entladekapazität von 21 mAh und wird im Folgenden als Zelle 1 bezeichnet. Bei der etwas

fragileren LATP-Zelle, im Folgenden als Zelle 2 bezeichnet, wird die Kathode auf eine Dicke von 1,4 mm gebracht. Die Kathode dieser Zelle hat damit eine theoretische Kapazität von 42 mAh. Zum Vergleich wird zusätzlich noch eine LATP-Zelle ohne eine dreidimensionale Elektrolytstruktur auf der Kathodenseite aufgebaut. Dafür wird die Kathodensuspension direkt flächig auf den Separator aufgetragen und nach dem Trocknen auf eine Schichtdicke von 120 μm plan geschliffen. Die theoretische Entladekapazität der im Folgenden als Zelle 3 bezeichneten Probe beträgt 5 mAh. Nach dem Fertigstellen der Halbzellen werden diese in die Glovebox eingeschleust und dort die Lithiummetallanoden mit der Polymerschuttfolie aufgebracht.

5.3.2 Zyklieren der Vollzellen

Nach dem vollständigen Aufbau der Festkörperbatterien in den luftdicht verschlossenen Testzellgehäusen wurden die Zellen anschließend im Spannungsbereich von 2,7 V bis 4,2 V zyklisiert. In Abbildung 61 ist beispielhaft für einen Zyklus der Verlauf von Strom- und Spannung während des Ladens und Entladens von Zelle 2 gezeigt. Zu Beginn wird stromkontrolliert geladen und ein Wert von 25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ konstant gehalten, bis die Spannung das obere Limit von 4,2 V erreicht. Für den zweiten Teil des Ladevorgangs wird die Spannung konstant bei 4,2 V gehalten. Über einen Zeitraum von 30 Stunden fällt die Ladestromdichte dabei auf einen Wert von 7,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ und bleibt danach bei diesem Plateauwert. Da das untere Stromlimit von 5 μA nicht erreicht wird, greift nach 100 Stunden das Zeitlimit als Abbruchkriterium für die Ladephase und das Entladen der Zelle beginnt mit dem zuvor eingestellten Wert von -7,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Spannung fällt dadurch relativ schnell auf 3,8 V ab, sinkt dann langsam auf 3,4 V und fällt anschließend auf das Abbruchkriterium von 2,7 V.

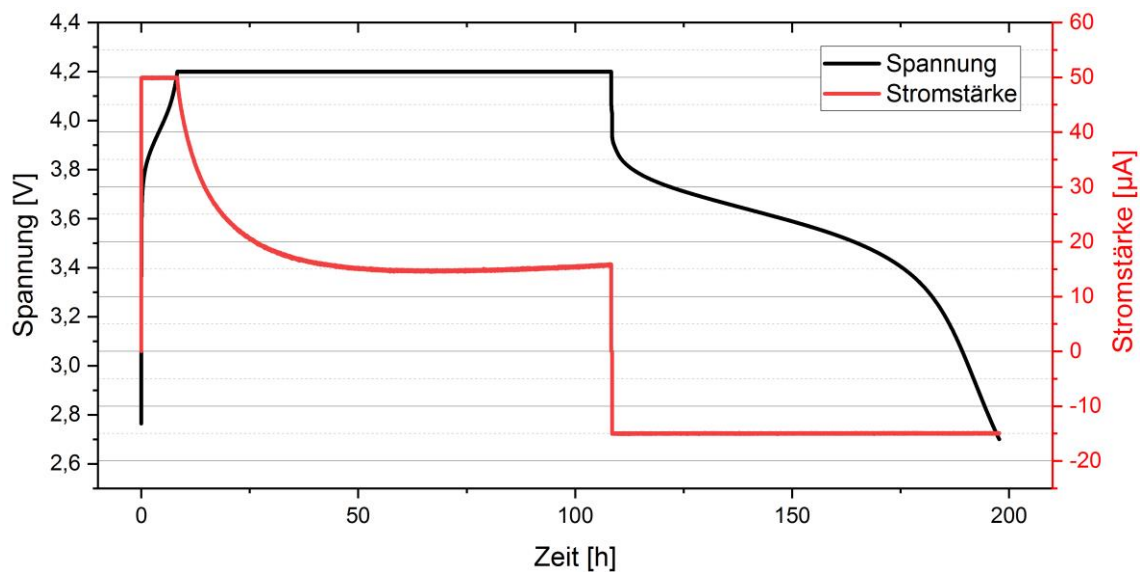


Abbildung 61: Verlauf von Strom und Spannung während des Ladens und Entladens von Zelle 2.

Nach diesem Prinzip des zunächst strom- und dann spannungskontrollierten Ladens mit anschließendem stromkontrolliertem Entladen werden alle drei Zellen zyklisiert. Wegen eines höheren Innenwiderstands in Zelle 1 werden dabei jedoch nur eine Ladestromdichte von 15 nA/cm^2 und ein Entladestromdichte 5 nA/cm^2 erreicht. In Zelle 3 konnte beim Laden und Entladen jeweils eine Stromdichte von $50 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ realisiert werden.

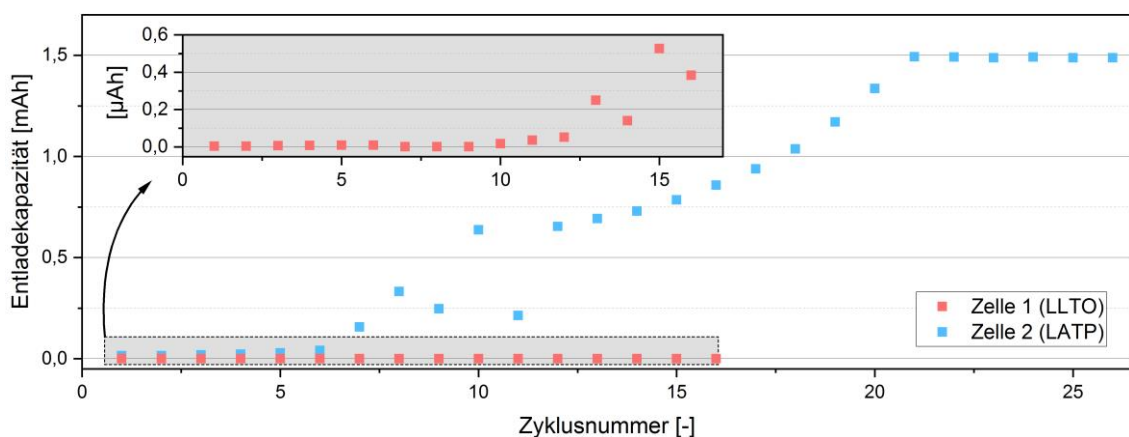


Abbildung 62: Vergleich der Entladekapazitäten der Zellen 1 und 2.

Zunächst werden die Ergebnisse der beiden Zellen verglichen, die mit einer dreidimensionalen Elektrolytstruktur auf der Kathodenseite aufgebaut wurden. Zelle 1 enthält dabei ein Elektrolytgerüst aus dem Material LLTO. Wie in Abbildung 62 zu sehen, ist es für

die ersten 10 Zyklen kaum möglich die Zellen zu Entladen und die Entladekapazität liegt nahe null. Mit weiteren Zyklen steigt die Entladekapazität leicht, liegt aber insgesamt nur in der Größenordnung von Mikroamperestunden. Nach 16 Zyklen ist ein weiteres Zyklieren der Zelle aufgrund eines zu hohen Innenwiderstands nicht mehr möglich. Zelle 2 enthält das Elektrolytgerüst aus dem Material LATP und zeigt für die ersten sieben Zyklen ebenfalls nur sehr geringe Entladekapazitäten. Mit den weiteren Lade- und Entladevorgängen steigt die Kapazität jedoch an und erreicht bei Zyklus 21 einen Wert von 1,5 mAh. Für die weiteren Zyklen bleibt die Entladekapazität stabil bei einem konstanten Wert von 1,5 mAh.

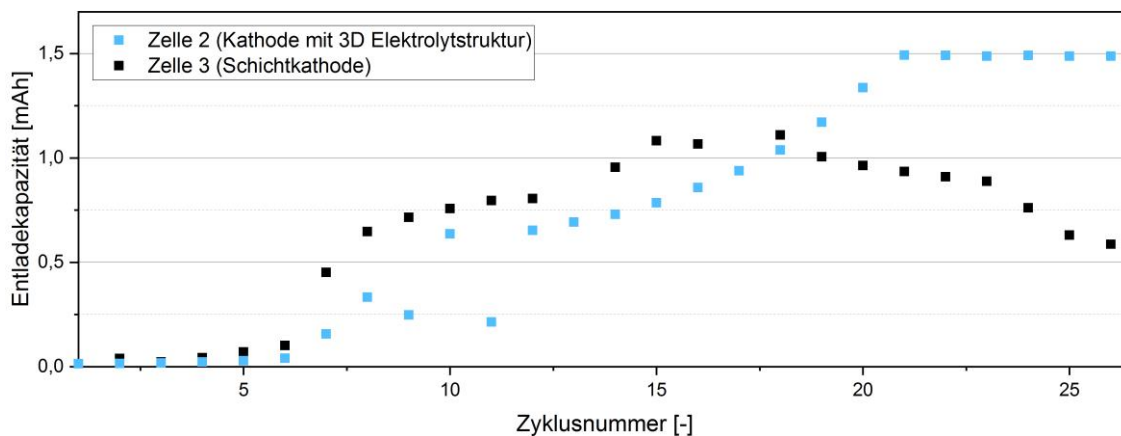


Abbildung 63: Vergleich der Entladekapazitäten der Zellen 2 und 3.

Der Vergleich von Zelle 2 mit Zelle 3 ist in Abbildung 63 gezeigt. Die Zellen enthalten beide das Elektrolytmaterial LATP und sind bis auf die dreidimensionale Elektrolytstruktur auf der Kathodenseite in Zelle 2 analog aufgebaut. Für die ersten 7 Zyklen zeigt Zelle 3, wie auch schon Zelle 2, nur sehr geringe Entladekapazitäten. Mit weiteren Zyklen steigt die Entladekapazität auf ein Maximum von 1,1 mAh bei Zyklus 15 an. Für 2 weitere Zyklen wird ein etwa gleich hoher Wert erreicht, bevor die Kapazität mit den folgenden Zyklen langsam wieder abfällt.

6 Diskussion

Die Ergebnisse der einzelnen Experimente, die zum erfolgreichen Aufbau einer Festkörperbatterie geführt haben, werden im folgenden Kapitel diskutiert und eingeordnet. Wichtig ist, neben dem Einfluss der Materialzusammensetzung, auch die Auswirkungen der Syntheseparameter zu analysieren, um eine skalierbare Herstellung der Festkörperelektrolyte zu ermöglichen. Damit aus dem hergestellten Festkörperelektrolytpulver eine funktionsfähige Zellstruktur aufgebaut werden kann, muss die Frage geklärt werden, wie geeignete Formgebungsverfahren realisiert und die damit erhaltenen Grünkörper zu einem monolithischen Bauteil verdichtet werden können. Eine bedeutende Rolle spielt außerdem die anschließende Infiltration und Kontaktierung des Aktivmaterials für den Aufbau funktionsfähiger Batteriezellen.

6.1 Festkörperelektrolyte basierend auf der NZP-Struktur

Um für den Aufbau einer Festkörperelektrolytbatterie ein oxidisches Elektrolytmaterial mit besonders hoher ionischer Leitfähigkeit einsetzen zu können, wurden verschiedene Materialien basierend auf der vielversprechenden NZP-Struktur genauer untersucht. Wie bereits in Kapitel 2.2.1 dargelegt, können in dem System $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ durch eine Teilsubstitution des Titans mit dreiwertigen Kationen besonders hohe ionische Leitfähigkeiten erzielt werden. Jedoch werden in vielen Studien, die den Substitutionsanteil oder verschiedene Substitutionsionen vergleichen, die identischen Herstellbedingungen und Sinterparameter für alle Variationen eingesetzt [62,63,65,131]. Damit wird in diesen Publikationen beispielsweise hinsichtlich des Sinterns impliziert, dass weder die Temperatur noch die Haltezeit einen Einfluss auf die Performanz des Materials haben. Aber Phänomene wie Mikrorisswachstum oder der Einfluss von Fremdphasen wurden, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, als entscheidende Faktoren für das Erreichen einer hohen ionischen Leitfähigkeit in der NZP-Struktur identifiziert. Diese hängen wiederum stark mit

dem ausgebildeten Gefüge zusammen, welches durch präzise gewählte Sinterparameter so gestaltet werden kann, dass die Korngröße angepasst und die Bildung von Fremdphasen vermieden werden kann. Deshalb wurde dieser Aspekt in der vorliegenden Arbeit bei der Analyse verschiedener Materialien aus dem System $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ genauer betrachtet.

Als Substitutionselemente wurden neben dem in der Literatur bereits eingehend untersuchten Al^{3+} die Kationen Fe^{3+} und Sc^{3+} ausgewählt [62,65,66]. Für alle drei Varianten lässt sich bei einem Anteil von $x = 0,3$ die gewünschte, NZP-typische Struktur erfolgreich ausbilden. Die mittels Rietveld-Verfeinerung analysierten Gitterparameter zeigen, dass sich die Größe der Einheitszelle, versehen mit den unterschiedlichen Substitutionsionen, deutlich unterscheidet. Die daraus resultierenden Verzerrungen der beschriebenen Laternenstruktur könnten große Gitterlücken zwischen den einzelnen Lithiumpositionen erzeugen und somit die Grundlage für eine gute Beweglichkeit schaffen. Bei der Aufbereitung der Pulver fällt auf, dass sich LATP und LScTP im gleichen Mahlverfahren deutlich feiner aufbrechen lassen, als LFeTP. Dies könnte daran liegen, dass im Vergleich zu dem 61 pm großen Ti^{4+} Kation das Aluminiumion mit 54 pm deutlich kleiner und das Scandiumion mit 75 pm wesentlich größer ist. Durch die lokale Verzerrung der Gitterstruktur um die Al- und Sc-Ionen könnten Spannungen im Material bestehen, die ein Aufbrechen begünstigen. Im Gegensatz dazu entspricht das Eisenion mit 65 pm in etwa der Größe des Titanions und verzerrt somit das Gitter deutlich weniger. Die unterschiedlichen Feinheitsgrade der Pulver spiegeln sich auch in der Sinteraktivität bei den Dilatometeruntersuchungen wider. Die maximale Schrumpfung ist zwar bei allen Varianten mit etwa 15 % vergleichbar, allerdings wird die größte Verdichtungsrate von LScTP bei 735 °C bzw. von LATP bei 810 °C erreicht, wohingegen bei LFeTP eine Temperatur von 1030 °C benötigt wird. Eventuell werden auch durch die von Al und Sc in der Struktur zusätzlich eingebrachten Spannungen Diffusionsvorgänge begünstigt und so das Sintern unterstützt. Durch diese Beobachtungen wird deutlich, dass für unterschiedliche NZP-Strukturen individuell ermittelte Sinterparameter benötigt werden. Die Ergebnisse einer breit ange-

legten Sinterstudie mit diesen Materialien sind in Abbildung 19 und Abbildung 20 dargestellt. Wie nach den Dilatometerergebnissen zu erwarten, können mit LScTP und LATP bei 800 °C bis 900 °C bereits dichte Gefüge erreicht werden, wohingegen mit LFeTP erst ab 1000 °C eine relative Dichte von über 80 % erreicht werden kann. Bei der Betrachtung der ionischen Leitfähigkeit lässt sich jedoch nur bei LATP eine Korrelation zwischen hoher Dichte und maximal erzielter Leitfähigkeit erkennen. Der Maximalwert von LATP ist mit $1,02 \cdot 10^{-3}$ S/cm der Höchste in der gesamten Versuchsreihe. LScTP erreicht trotz der höheren relativen Dichte bei niedrigeren Temperaturen erst bei einer Sintertemperatur von 1000 °C und einer Haltezeit von 60 Minuten die maximale Leitfähigkeit von etwa $1,6 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Aufgrund der Analogie zu LATP in der Pulveraufbereitung und dem vergleichbaren Gefüge in der Mikrostrukturbetrachtung liegt die Vermutung nahe, dass die deutlich geringere ionische Leitfähigkeit des LScTP im strukturellen Aufbau begründet ist. Eventuell sorgt das große Substitutionsion für eine Verzerrung der Laternenstruktur, welche die im Kenntnisstand (2.2.1) beschriebenen Engpässe der Bewegungspfade für die Lithiumionen negativ beeinflusst. Es könnte auch sein, dass sich durch den Einbau des Scandiumions die Anzahl der M1/2-Plätze reduziert oder sich diese schlechter besetzen lassen, wodurch die dreidimensionale Wanderung behindert und die Gesamtleitfähigkeit reduziert wird. Positiv fällt dagegen das LFeTP auf, das bei ebenfalls 1000 °C und einer Haltezeit von 60 Minuten mit $5,74 \cdot 10^{-4}$ S/cm deutlich näher an die Leitfähigkeit der Aluminiumvariante herankommt. Da die relative Dichte dabei nur etwa 85 % beträgt und in der Mikrostruktur noch eine ausgeprägte offene Porosität zu erkennen ist, kann für LFeTP weiteres Potenzial vermutet werden. Eine stärkere Verdichtung konnte in dieser Arbeit bei der genannten Stöchiometrie allerdings nur durch eine höhere Sintertemperatur erreicht werden, die aber gleichzeitig zum Zerfall der Struktur und der Bildung von Fremdphasen führt, was mit einem deutlichen Abfall der ionischen Leitfähigkeit einhergeht.

Um das Potential von LFeTP genauer zu untersuchen, wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, bei der zusätzlich zu Sintertemperatur und Haltezeit der Anteil an Eisen von $x = 0,1$ bis $0,6$ in Schritten von $0,1$ variiert wurde. Für alle dabei hergestellten NZP-

Pulver konnte mittels Röntgenbeugung die typische rhomboedrische Struktur nachgewiesen werden. Die Einheitszelle vergrößert sich mit steigendem Eisenanteil, jedoch nur bis zu $x = 0,3$, ab dann bleibt das Zellvolumen relativ konstant, was ein starker Hinweis darauf ist, dass ab dieser Substitutionsmenge Fremdphasen gebildet werden. Mit dem Mahlprozess können bis zu einem Eisenanteil von $x = 0,4$ feine Pulver mit einem Äquivalentdurchmesser unter $0,4 \mu\text{m}$ erreicht werden. Bei den Proben mit höherem Eisenanteil ist das Mahlergebnis deutlich gröber, was durch die zusätzlich vorhandenen Fremdphasen bedingt sein könnte. Beim Sintern zeigt sich, in den Dilatometerkurven in Abbildung 30, ein Trend dahingehend, dass sich das Maximum der Verdichtungsrate mit höherem Eisenanteil zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Dies bekräftigt die zuvor geäußerte Vermutung, dass zusätzliche Verzerrungen in der NZP-Struktur das Sintern positiv unterstützen können. Die absolute Verdichtung der Pulver mit einem Eisenanteil von $x = 0,5$ und $x = 0,6$ liegt jedoch nur etwa bei der Hälfte, von dem was mit Pulvern bis zu einem Gehalt von $x = 0,4$ erreicht wird, was durch die niedrigere Sinteraktivität der größeren Partikel erklärt werden kann. Durch die Analyse der einzelnen Pulver in einer Sinterparameterstudie analog zu den Untersuchungen der verschiedenen Substitutionen wird deutlich, dass mit dem Eisenanteil von $x = 0,4$ das Potential der LFeTP Verbindungen noch einmal weiter ausgeschöpft werden kann, obwohl bereits erste Anzeichen für die Bildung kleiner Mengen an Fremdphase vorliegen. Bei ebenfalls $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und 60 Minuten Haltezeit wird eine relative Dichte von 90 % und ein homogenes Gefüge mit geschlossener Porosität erreicht, was eine maximale ionische Leitfähigkeit von $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ ermöglicht. Eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur oder des Eisenanteiles führt jedoch verstärkt zur Fremdphasenbildung und damit zu geringeren Leitfähigkeiten.

In Abbildung 64 sind die in dieser Arbeit untersuchten NZP-Variationen aus dem System $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (mit $\text{M} = \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Al}$) in das von Aono et al. bestimmte Einphasengebiet der Struktur eingetragen [62]. Dabei wird deutlich, dass sowohl für die mögliche Ionengröße als auch für den substituierbaren Anteil bis an die Grenzen des dort gezeigten Einphasenbereichs gegangen wurde.

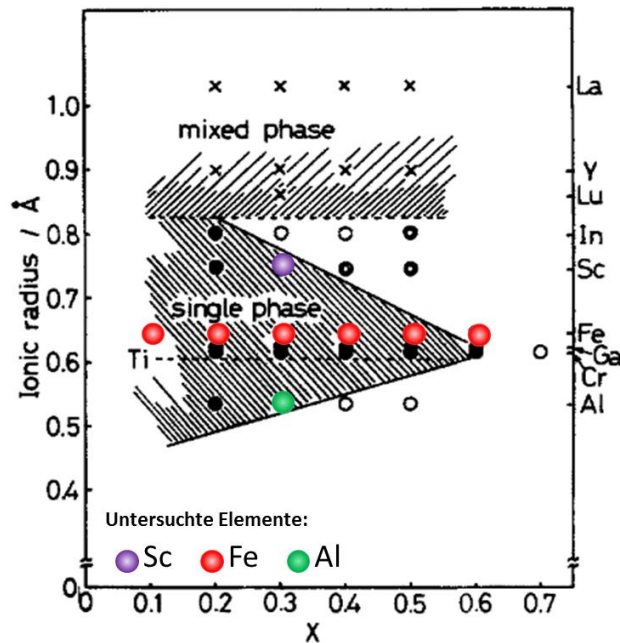


Abbildung 64: Grenzen des Einphasengebiets für das System $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ bestimmt durch XRD Analysen von Aono et al. [62]

Obwohl mit LScTP eine vielversprechende Verdichtung bei niedrigen Sintertemperaturen erreicht werden konnte, führt dies nicht zu hohen ionischen Leitfähigkeiten. Die Ursache dafür wird in der Kristallstruktur vermutet, müsste aber in weiterführenden Untersuchungen detaillierter analysiert werden. In der Verbindung LFeTP lässt sich durch geeignete Sinterparameter und einem Substitutionsanteil von $x = 0,4$ eine hohe ionische Leitfähigkeit von $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ erzielen. Jedoch ist gerade bei höherem Eisenanteil deutlich die Bildung von Fremdphasen zu beobachten, weswegen das von Aono et al. aufgezeigte Einphasengebiet in diesem Bereich nicht bestätigt werden konnte. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass es bei der Analyse verschiedener Substitutionsvarianten durchaus nötig ist die Sinterparameter individuell anzupassen, um jeweils das bestmögliche Ergebnis zu erhalten. Aber es konnte keine Kombination gefunden werden, die höhere Leitfähigkeitswerte erreicht, als die aus der Literatur bekannte Struktur $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$. Deshalb wurde für den in dieser Arbeit durchgeführten Zellbau LATP als Vertreter der NZP-Strukturen ausgewählt. Für zukünftige Untersuchungen zu diesem Thema wäre es jedoch ein interessanter Ansatz in die Struktur Sc und Al parallel einzu-

bauen. Im Mittel könnte so der Substituierte Ionenradius an das Titan angepasst werden. Die Elemente hätten aber den Vorteil als dreiwertiges Ion stabil zu sein, im Vergleich zu Fe und Ti, die Wertigkeitswechsel aufweisen.

6.2 Skalierbarkeit der Materialsynthese

Da der Festkörperelektrolyt $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ zum aktuellen Zeitpunkt hauptsächlich im Labormaßstab synthetisiert wird, soll für die Verwendung des Materials im Zellbau die Skalierbarkeit der angewendeten Syntheseroute betrachtet werden. Dabei wurden vor allem die Auswirkungen möglicher Schwankungen in der Konzentration der Ausgangsstoffe bei der Synthese mittels der von Bucharsky et al. beschriebenen Sol-Gel Route betrachtet [76]. Besonders im Fokus steht dabei die eingesetzte Phosphorsäure, die aufgrund ihrer Hygroskopie eine mögliche Fehlerquelle bei der Einwaage darstellen kann. Durch definierte Abweichungen von den stöchiometrisch korrekten Werten konnte der Einfluss eines Überschusses oder eines Defizits an Phosphorsäure gezielt analysiert werden. Analog zu den bereits diskutierten Sinterversuchen mit NZP-Materialien wird auch bei dieser Versuchsreihe die Sintertemperatur und Haltezeit entsprechend variiert. Die dabei gewonnenen Daten sind als Eigenschaftskarten in Abbildung 38 und Abbildung 39 zusammengestellt. In dieser Darstellung ist deutlich zu erkennen, wie klein das Prozessfenster der Sinterparameter ist, um mit stöchiometrischem LATP eine hohe relative Dichte und ionische Leitfähigkeiten im Bereich von $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ zu erzielen. Bei zu niedriger Sintertemperatur ergibt sich keine ausreichende Verdichtung. Bei zu hoher Temperatur oder zu langer Haltezeit findet ein abnormales Kornwachstum statt. In diesen großen Körnern kommt der Mechanismus der anisotropen Wärmeausdehnung des Materials entlang der a- und c-Achse besonders zum Tragen, wodurch es zu Spannungen im Material und schließlich zur Mikrorissbildung kommt. Mit der Abweichung von der stöchiometrischen Einwaage des Präkursors treten unterschiedliche Fremdphasen im Material auf. Ein Überschuss an Phosphorsäure begünstigt die Bildung von AlPO_4 , was sich vermutlich als dünner Film an den Korngrenzen anlagert und damit den Widerstand für die ionische Leitfähigkeit deutlich erhöht. Diese Vermutung wird dadurch bekräftigt,

dass bei der Präparation der Schliﬀproben und in den Mikrostrukturaufnahmen eine schlechte Anbindung der einzelnen Körner untereinander aufgefallen ist, was mit einer durch Fremdphasenanlagerungen geschwächten Korngrenze zu erklären wäre. Ein Defizit an Phosphorsäure verschiebt die benötigte Sinter Temperatur für ein dichtes Gefüge um 100 °C nach oben. Dafür wird bei längeren Haltezeiten das Kornwachstum und damit die Mikrorissbildung unterdrückt, sodass selbst bei Haltezeiten bis acht Stunden eine hohe ionische Leitfähigkeit im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm gewährleistet ist. Das Kornwachstum scheint durch Fremdphasenanteile unterdrückt zu sein, die als homogen verteilte helle Punkte in den Schliﬀbildern von Abbildung 42 sichtbar sind. Die Annahme, dass es sich dabei um TiO_2 handelt, konnte durch eine EDX-Analyse bestätigt werden. Die Wechselwirkung zwischen Zweitphasenpartikeln und wandernden Korngrenzen ist für keramische Materialien bekannt und wird als Zener-Mechanismus bezeichnet, der das Kornwachstum reduziert [132].

Für eine hochskalierte Produktion des Materials LTP ist es bei phasenreinem Material also möglich, sehr hohe ionische Leitfähigkeiten im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm in einem eng definierten Sinterparameterbereich zu erzielen. Jedoch führen schon kleine Abweichungen in der Konzentration des Ausgangsmaterials Phosphorsäure zu deutlichen Änderungen der Eigenschaften. Ein Überschuss ist unter allen Umständen zu vermeiden, da dadurch die ionische Leitfähigkeit drastisch abnimmt. Ein Defizit an Phosphorsäure erhöht zwar die nötige Sinter Temperatur, führt aber nicht zu Einbußen in der ionischen Leitfähigkeit. Außerdem wird durch eine feindisperse Zweitphase das Kornwachstum verringert, was ein dichtes Gefüge mit kleinen Körnern auch bei langen Haltezeiten ermöglicht. Ein gezieltes Defizit könnte damit sogar als Option genutzt werden, um LTP besser an die Anforderungen anderer Materialien beim Co-Sintern anzupassen. Mit diesen Erkenntnissen ist gezeigt, durch welchen Maßnahmen eine hochskalierte Synthese von LTP kontrolliert werden kann. Das Material ist damit eine geeignete Wahl für den angestrebten Zellbau.

Eine detaillierte Zusammenfassung dieser Ergebnisse wurde in der Zeitschrift *Ionics* veröffentlicht [126]. Zusätzlich wurde in Kooperation mit dem Institut für Angewandte Ma-

terialien – Computational Material Science auf Grundlage dieser Daten maschinelles Lernen für die Auswahl weiterer geeigneter Prozessparameter zur Synthese von LATP implementiert und die Resultate in *Frontiers in Materials* publiziert [133].

6.3 Zelldesign mit oxidischen Festkörperelektrolyten

Die Rahmenbedingungen für den Aufbau einer Festkörperbatterie, basierend auf einem oxidischen Elektrolyten, werden durch die für diese Materialklasse typischen Eigenschaften vorgegeben. Um eine gute ionische Leitfähigkeit zu erhalten ist, wie in Kapitel 4 beschrieben, für diese Materialien generell eine Verdichtung bei Sintertemperaturen von deutlich über 700 °C nötig. Ein Co-Sintern des Elektrolyten mit den in einer Batterie verwendeten Aktivmaterialien würde bei diesen hohen Temperaturen durch irreversible Reaktionen an den Grenzflächen zu einer Zerstörung der Materialien und der Bildung von isolierenden Fremdphasen führen [134–136]. Bei der Umsetzung des in Kapitel 2.6 beschriebenen Zellkonzepts liegt es daher nahe, für die Zellkonstruktion zunächst eine tragfähige Struktur aus Elektrolytmaterial separat dicht zu sintern und diese erst im Anschluss mit dem Aktivmaterial zu infiltrieren. Für eine hohe volumetrische und gravimetrische Effizienz der Batterie ist es das Ziel den Anteil an Aktivmaterial zu maximieren. Beim Design der oxidischen Festkörperstruktur muss zum berücksichtigt werden, dass der Elektrolyt in einer Feststoffzelle die räumliche und elektronische Trennung der beiden Elektrodenräume erfüllen soll. Die Herstellung einer möglichst dünnen und gleichzeitig durchgängigen Separatorfolie aus Elektrolytmaterial sorgt dafür, dass nur wenig Raum eingenommen wird, eine hohe ionische Leitfähigkeit durch kurze Diffusionswege gewährleistet wird und zuverlässig ein Kurzschluss verhindert werden kann. Die dünnen Schichten wurden in dieser Arbeit mittels Foliengießen hergestellt. Außerdem muss der Elektrolyt die Aufgabe der Ionenleitung zwischen den Aktivmaterialien sicherstellen. Die Menge an Aktivmaterial pro Elektrodenseite wird dabei hauptsächlich durch die maximal erreichbare Diffusionslänge aus dem Elektrolyten bis zum Speicherort im Aktivmaterial begrenzt. Eine große Kontaktfläche des Elektrolytmaterials ist daher günstig, um

möglichst viel Aktivmaterial direkt zu kontaktieren und die Diffusionswege kurz zu halten. Die dafür notwendigen dreidimensionalen Strukturen wurden mit Hilfe des Replika-Verfahrens hergestellt. Das Ziel ist es anschließend die Einzelbauteile zu einer monolithischen Elektrolytstruktur zu versintern, die als tragende Struktur im Batteriedesign fungiert und eine möglichst hohe Ionenleitfähigkeit in der Zelle bereitstellt.

Für den Aufbau dieser Struktur wurden zwei verschiedene oxidische Festkörperelektrolyte ausgewählt, um beurteilen zu können, wie sich die Unterschiede in den Eigenschaften innerhalb der Elektrolytklasse auf die Umsetzbarkeit des Konzepts auswirken. Das $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ (LLTO) aus der Gruppe der Perowskite wurde ausgewählt, da es chemisch besonders stabil ist und bei diesem Material auf Erfahrungen in der Formgebung dünner Schichten zurückgegriffen werden konnte [119–121]. Als weiteres Material wurde $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) ausgewählt, da es bei der Analyse der NZP-Materialien in Kapitel 4 die beste ionische Leitfähigkeit gezeigt hat. Der erreichte Wert liegt mit $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ etwa eine Größenordnung über dem des LLTO.

Für die Herstellung der im Zelldesign als Separator benötigten dünnen Folien eignet sich das Foliengießen besonders gut. Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, wird dafür ein Schlicker benötigt. Bei der Verarbeitung des Materials LLTO wird die Verfahrensvorschrift von Schröckert et al. [121] verwendet. Basierend auf rheologischen Messungen (Abbildung 51), konnte das Verfahren so angepasst werden, dass sich diese bei gleichbleibender Additivzusammensetzung auch für das Material LATP eignet und bei einem recht hohen Füllgrad eine homogene Suspension hergestellt werden kann. Mit diesen Suspensionen lassen sich aus LLTO und LATP vergleichbar homogene Grünfolien mit einer Dicke von etwa 70–80 μm gießen. Da sich bereits in der Analyse der NZP-Materialien in Kapitel 4 gezeigt hat, dass schon kleine Abweichungen in den Sinterparametern einen großen Einfluss auf die erzielbare Dichte und ionische Leitfähigkeit haben, wurden die Sinterparameter der Folienproben detailliert untersucht. Für LLTO zeigt sich im betrachteten Temperaturbereich von 1050 °C bis 1150 °C insgesamt der Trend, dass Proben mit einer für das Material hohen ionischen Gesamtleitfähigkeit von 10^{-5} S/cm und einer Dichte

von über 97 % durch eine Erhöhung der Sinter Temperatur bei immer kürzeren Haltezeiten hergestellt werden können. Die Mikrostruktur bleibt dabei vergleichbar homogen. Wie aus den Ergebnissen der Materialanalyse zu erwarten, reagieren die LAMP Folien wesentlich sensibler auf Unterschiede in den Sinterparametern. Im untersuchten Temperaturbereich von 900 °C bis 1100 °C ergeben höhere Temperaturen kompaktere Proben mit bis zu 95 % relativer Dichte und steigenden ionischen Leitfähigkeiten von bis zu $8,6 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Dabei ändert sich jedoch die Mikrostruktur deutlich. Bei 1000 °C liegt nach einer Stunde noch ein Braunling vor. Schon mit einer Erhöhung um 50 °C verdichtet sich das Gefüge zu einer homogenen Struktur mit einer Korngröße von etwa 1 µm und bei 1100 °C sind schließlich abnormal gewachsene Körner mit einem Durchmesser von 20 µm zu beobachten. Es zeigt sich allerdings auch, dass Haltezeiten von über einer Stunde dem Material schaden und eine extreme Verschlechterung der Leitfähigkeit mit sich bringen. Auf der Ober- und Unterseite der LAMP-Folie bildet sich eine isolierende Fremdphasenschicht aus nadelförmigen Kristallen. Ein Vergleich mit den Verwachsungen des Minerals Rutil, Abbildung 65, legt nahe, dass es sich bei der gebildeten Fremdphase um Titandioxid handelt. Die Vermutung wird außerdem in der röntgenographischen Analyse durch Fremdphasenpeaks bekräftigt, die TiO_2 zugeordnet werden können.

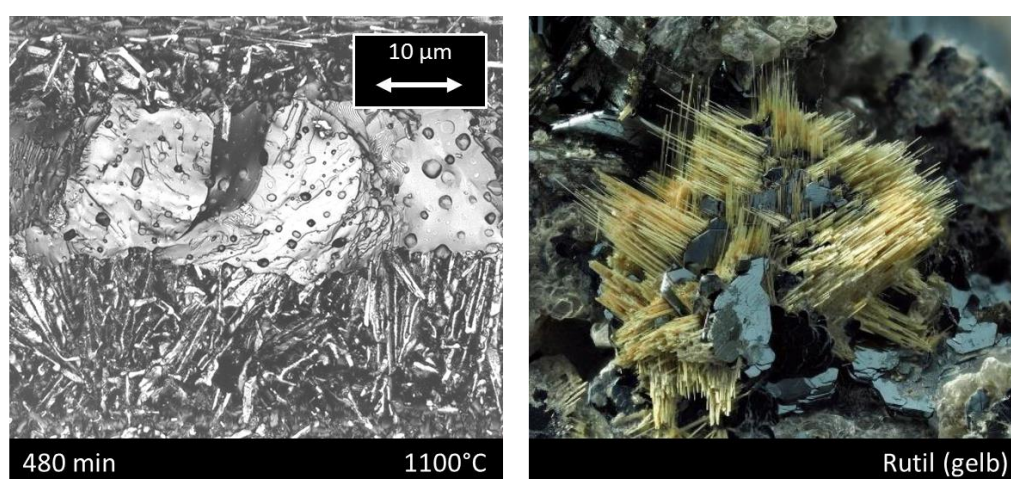


Abbildung 65: Lasermikroskopische Aufnahme der Bruchkante der bei 1100 °C für 480 Minuten gesinterten LAMP-Folien (links) und eine orientierte Verwachsung von Rutil auf Hämatit [137] (rechts).

Die Unterschiede der Sintertemperaturen zu den beim Vollmaterial ermittelten Werten aus Kapitel 4 sind durch die prozessbedingte veränderte Ausgangspartikelpackungsdichte zu erklären. Die tablettenförmigen Vollmaterialproben werden im Herstellungsprozess einem isostatischen Druck von 400 MPa ausgesetzt, was zu einer hohen und homogenen Gründichte von bis zu 63 % führt. Im Vergleich dazu liegt beim Schwamm und der Folie nach dem Ausbrennen der Schlickeradditive eine Braunlingsgeometrie mit einer relativen Dichte von knapp unter 50 % vor. Dieses Defizit von ca. 15 % in der Ausgangspartikelpackungsdichte erfordert höhere Sintertemperaturen und längere Haltezeiten. Gleichzeitig spielt das extrem veränderte Verhältnis von Volumen zu Oberfläche eine wichtige Rolle und kann die Sintertemperaturen nach oben hin limitieren. Denn an der größeren Oberfläche können sich, wie beim L ATP gezeigt, leichter Fremdphasen bilden.

Zur Herstellung der Schwammstrukturen wird, wie beim Foliengießen auch, ein homogener Schlicker benötigt, der frei von Agglomeraten und Luftblasen ist. Um eine möglichst gute Kompatibilität mit den Folien im Bezug auf die Schrumpfung beim späteren Co-Sintern der Bauteile zu gewährleisten, werden für LLTO und L ATP die Suspensionszusammensetzungen direkt vom Foliengießen übernommen. Die in dieser Arbeit als Standard verwendeten Polymerschäumtemplete sind mit einer Zellgröße von 60 ppi klassifiziert, was in etwa einem Zelldurchmesser von 750 μm entspricht. Sowohl mit der LLTO als auch mit der L ATP Suspension lassen sich über das Replika-Verfahren stabile Keramikschwämme mit einer isotropen Porenstruktur herstellen. Die Sinterparameter werden bei beiden Materialien aufgrund der vergleichbar filigranen Strukturen aus den Ergebnissen der Folienexperimente abgeleitet. Für LLTO wurden so die Kombinationen 1050 °C / 480 Minuten, 1100 °C / 240 Minuten und 1150 °C / 60 Minuten festgelegt. Obwohl bei der höchsten Sintertemperatur eine Haltezeit von nur einer Stunde ausgewählt wurde, zeigt sich dort die größte Verdichtung und die homogenste Mikrostruktur. Das Messen und die Auswertung der ionischen Leitfähigkeit gestaltet sich aufgrund der unregelmäßigen und filigranen Geometrie besonders schwierig und die dabei erhaltenen

Werte können deshalb nur als grobe Einordnung im Vergleich zu den quantitativen Auswertungen der Folien und Tablettenproben verwendet werden. Da jedoch mit den in Kapitel 5.1.2 formulierten Annahmen, sowohl über die Abschätzung der Geometrie aus den μ CT-Scans der Schwämme, als auch mit der Simulation der Leitfähigkeit in der 3D-Software sehr ähnliche ionischen Leitfähigkeiten bestimmt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Größenordnung ein guter Richtwert für die tatsächliche Leitfähigkeit der Schwämme ist. Für die leitfähigste LLTO Schwammprobe, gesintert bei 1150 °C, wird so eine Leitfähigkeit von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ S/cm abgeschätzt. Obwohl bei den LATP Proben die Haltezeit auf eine Stunde festgeschrieben und nur die Temperatur variiert wurde, sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Proben deutlich größer als bei den LLTO Versuchen. Bei 1000 °C liegt der Schwamm noch als Braunling vor und bei 1100 °C fängt das Material bereits an sich an der Oberfläche zu zersetzen, wie es schon bei den Folien beobachtet wurde. In dieser Arbeit konnte einzig bei einer Sintertemperatur von 1050 °C eine dichte und homogene Struktur hergestellt werden. Die ionische Leitfähigkeit wurde dabei auf einen Wert von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ S/cm abgeschätzt.

Nach der erfolgreichen Implementierung von Prozessparametern für die Herstellung der Folien und Schwämme liegt die Herausforderung anschließend darin, die Einzelteile zu einer monolithischen Elektrolytstruktur zu verbinden. Wie in Abbildung 66 veranschaulicht, müssen für das Zellkonzept auf beiden Seiten der dünnen Keramikfolie 3D-Strukturen aus dem Replika-Verfahren aufgesintert werden. Die zum Co-Sintern verwendeten Prozessparameter ergeben sich anhand der vorangegangenen Ergebnisse von Folie und Schwamm für LLTO zu 60 Minuten bei 1150 °C und für LATP zu 60 Minuten bei 1050 °C. Sowohl für das Material LLTO als auch für LATP hat sich herauskristallisiert, dass ein mit einem leichten Druck beaufschlagter Stapel der entsprechenden Grünkörper die besten Sinterergebnisse erzielt. Die Strukturen verbinden sich dabei zu einem stabilen Bauteil und in der 3D Analyse der μ -CT Aufnahmen können im Vergleich zu anderen Co-Sintermethoden keine Anzeichen für eine Schädigung der Separatorschicht gefunden werden. In Abbildung 50 und Abbildung 59 ist für den Verbund aus LLTO bzw. LATP deutlich zu erkennen, wie sich Sinterhalse und Kontaktpunkte zwischen den Stegen der 3D-Strukturen und der Keramikfolie ausgebildet haben.

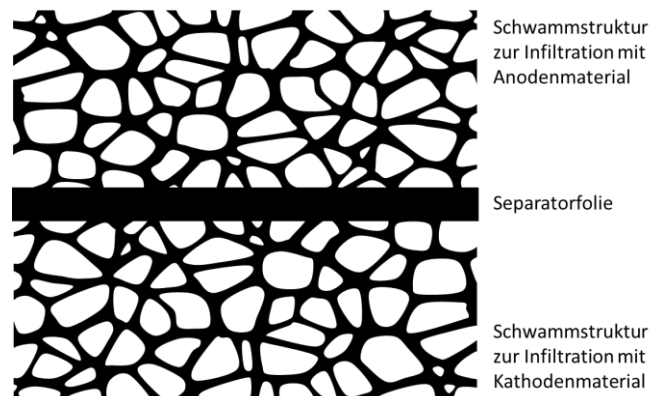


Abbildung 66: Schematischer Aufbau der Elektrolytstruktur

Die Strukturen werden über diese gesinterten Verbindungsstellen mechanisch stabil miteinander verbunden und zeigen, dass sich die Einzelteile aus dem Foliengießen und dem Replika-Verfahren erfolgreich zu einem monolithischen Bauteil fügen lassen. Damit ist sowohl für LLTO als auch für L ATP gezeigt, dass die tragende Elektrolytstruktur des Zellkonzepts grundsätzlich herstellbar ist.

Basierend auf den Erfahrungen, die ionische Leitfähigkeit mit Hilfe der μ -CT Daten für die komplexe Struktur zu simulieren, wurde diese Auswertemethode auch auf die Gesamtstrukturen angewandt. Für beide Materialien liegt die Leitfähigkeit etwa eine Größenordnung unterhalb der für die einfache Schwammstruktur ermittelten Werte. Durch die direkte Gegenüberstellung aller ermittelten ionischen Leitfähigkeiten für LLTO und L ATP in Tabelle 3 wird deutlich, dass sich die im Vollmaterial um eine Größenordnung höhere ionische Gesamtleitfähigkeit des L ATP in allen hergestellten Geometrien widerspiegelt. Insgesamt kann also davon ausgegangen werden, dass das Zelldesign basierend auf L ATP einen deutlich besseren Ionentransport ermöglicht, als dies mit LLTO der Fall ist. Zusätzlich ist die für das Co-Sintern nötige Temperatur um 100 °C niedriger. Allerdings ist bei LLTO, sowohl in der Folie als auch bei der Schwammstruktur, eine deutlich bessere Verdichtung zu beobachten. Dadurch sind die Zelldurchmesser der LLTO-Schwämme, bei gleichen Grünkörpertemplaten, nach dem Sintern um etwa 5 % kleiner und bei der Folie kann mit 98,3 % relativer Dichte von einem annähernd porenfreien Gefüge ausgegangen werden. Damit ist die tragende Elektrolytstruktur aus LLTO deutlich stabiler als die aus L ATP aufgebaute Variante.

Tabelle 3: Gegenüberstellung der Eigenschaften von LLTO und LATP Strukturen.

	LLTO	LATP
Sinterparameter	1150 °C/60 Minuten	1050 °C/60 Minuten
σ_{ion} Folie [S/cm]	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
σ_{ion} Schwamm [S/cm]	ca. $1 \cdot 10^{-6}$	ca. $2 \cdot 10^{-5}$
σ_{ion} Gesamtstruktur [S/cm]	ca. $7 \cdot 10^{-7}$	ca. $5 \cdot 10^{-6}$
Zelldurchmesser d_{50} [μm]	509	531
relative Dichte der Folie [%]	98,3	86

6.4 Aufbau der Vollzellen

Nach dem erfolgreichen Aufbau der tragenden Elektrolytstruktur aus LLTO und LATP können erste Tests mit dem Zelldesign als komplette Batterie durchgeführt werden. Damit aus den hergestellten Festkörperelektrolytstrukturen Vollzellen werden, fehlen vor allem geeignete Aktivmaterialien. Als infiltrierbares Kathodenmaterial wurde mit NMC111 ein etabliertes Standardmaterial verwendet, das bereits als homogener Schlicker mit den nötigen Additiven vom Institut für Angewandte Materialien – Energiespeichersysteme des KIT bereitgestellt werden konnte. Als Anodenmaterial wurde Lithiummetall ausgewählt, um eine möglichst große Zellspannung zu erhalten und um eine reichhaltige und leicht verfügbare Quelle an Lithiumionen in der Zelle zur Verfügung zu stellen. Da Lithiummetall keinen Elektrolytschwamm für eine zusätzliche Ionenleitfähigkeit in der Anode benötigt und auch nicht als Suspension verarbeitet werden kann, vereinfacht sich damit die Elektrolytstruktur für den Aufbau der Testzellen zu einem flächigen Kontakt auf der Anodenseite. Jedoch muss zwischen der Elektrolytschicht und dem sehr reaktiven Lithiummetall eine Schutzschicht in der Form einer Polyethylenoxidmembran eingebracht werden, um eine Reaktion an der Grenzfläche zu verhindern.

Denn sowohl bei LLTO als auch bei LAMP würde sonst das enthaltene Ti^{4+} reduziert werden und es könnten sich elektronisch leitende Mischphasen bilden [138,139].

Mit dem Material LLTO, das sich, wie bereits in Kapitel 6.3 dargelegt, sehr gut zu einem dichten und stabilen Bauteil sintern lässt, ist der Aufbau einer tragfähigen Elektrolytstruktur mit nur einseitig aufgebrachtem Schwamm problemlos möglich. Auch die anschließend aufgebraute Kathodensuspension verteilt sich durch die Wirkung der Kapillarkräfte gleichmäßig im gesamten Kathodenraum und infiltriert die Zellen der Schwammstruktur nahezu vollständig (Abbildung 60).

Ein analoger Aufbau aus LAMP Folie und Schwamm hält den beim Trocknen der Kathodensuspension auftretenden Kräfte nicht stand. Vermutlich reicht die mechanische Stabilisierung des nur einseitig vorhandenen LAMP-Schwamms nicht aus, um die dünne LAMP-Folie dabei intakt zu halten. Bereits bei der Charakterisierung der NZP-Materialien im Allgemeinen als auch bei der Herstellung der Bauelemente in Kapitel 5.2 wurde festgestellt, dass ein vollständiges Verdichten des LAMPs nicht möglich ist.

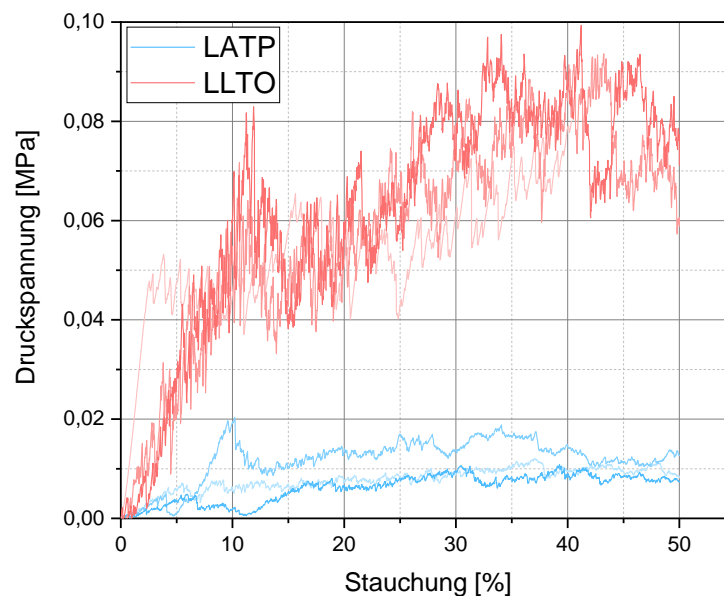


Abbildung 67: Druckspannung-Stauchungs-Diagramm der Schwammproben aus LAMP und LLTO

Zusätzlich sind durch die anisotrope Wärmeausdehnung entlang der a - und c - Achse in der Struktur bereits viele Spannungen vorhanden, die es zusätzlich anfällig für äußere

Einwirkungen machen. Die Vermutung, dass die Probleme des Aufbaus auf die mechanische Stabilität des Materials zurückzuführen sind, wird durch die Ergebnisse eines Druckversuchs an gesinterten Schwammproben bekräftigt (Abbildung 67). Der qualitative Vergleich zeigt, dass ein LLTO-Schwamm einer etwa sechsfach höheren Druckspannung als ein LAMP-Schwamm widersteht, bis es zum großflächigen Zerschlagen der Stege in der Struktur kommt. Um trotzdem Zellen mit LAMP als Elektrolyten aufbauen zu können, wurden dickere Schichten mit einer Höhe von etwa 350 μm als Separator verwendet.

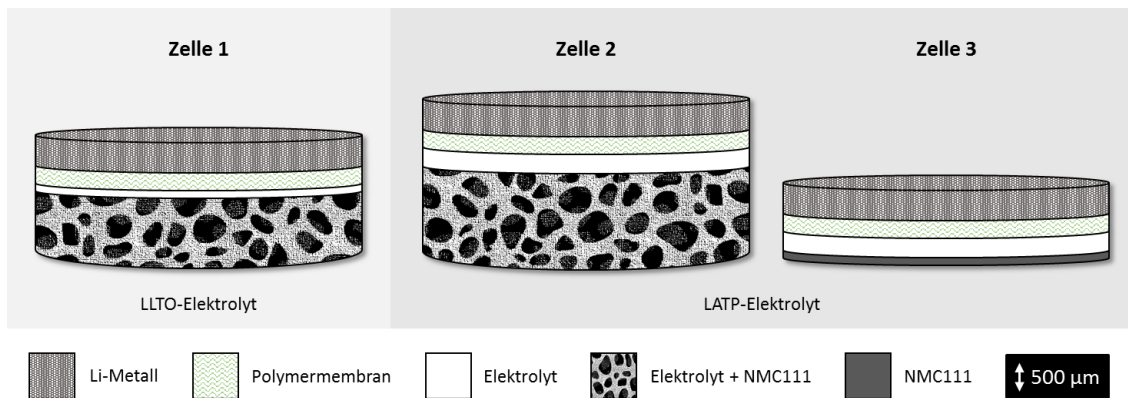


Abbildung 68: Vergleich der aufgebauten Vollzellen.

Ein Vergleich der hergestellten Vollzellen ist in Abbildung 68 dargestellt. Die unterschiedlichen Schichtdicken sind darin entsprechend der Legende skaliert. Es ist deutlich zu erkennen, dass aufgrund der fragileren LAMP Schwammstruktur die Kathodenseite der Zelle 2 nicht im gleichen Maße heruntergeschliffen werden konnte wie bei der LLTO Zelle oder der LAMP Zelle mit einfachem Schichtaufbau. Daraus ergeben sich unterschiedliche Beladungen mit Kathodenmaterial. Die entsprechenden Werte und die beim Zyklieren jeweils erreichten maximalen Kapazitäten der Zellen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Im Vergleich zwischen Zelle 1 und 2 in Abbildung 62 lässt sich der erhebliche Unterschied der Entladekapazitäten nicht alleine durch die etwa halb so hohe theoretische Kapazität in der LLTO Kathode erklären. In Kapitel 6.3 wurde dargelegt, dass sich die um etwa eine

Größenordnung kleinere ionische Leitfähigkeit des LLTO im Vergleich zum LATP auch in allen Bauteilen der Elektrolytstruktur widerspiegelt.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Zellparameter

	Zelle 1	Zelle 2	Zelle 3
Elektrolytmaterial	LLTO	LATP	LATP
theoretische Kapazität der Kathode [mAh]	21	42	5
Kathodenhöhe [μm]	800	1400	120
max. Ladekapazität [mAh]	$8 \cdot 10^{-4}$	2,7	2,3
max. Entladekapazität [mAh]	$5 \cdot 10^{-4}$	1,5	1,1
Entladestromdichte [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	0,005	7,5	50
Entladekapazität [mAh/cm^2]	0,0003	0,75	0,55

Eine Möglichkeit ist also, dass der Ionenaustausch in der LLTO Struktur nicht ausreichend ist, um ein Laden und Entladen der Zelle zu gewährleisten. Es fällt jedoch zusätzlich auf, dass bei beiden Zellen während der ersten Zyklen nur ein minimaler Anteil der Kapazität genutzt werden kann und erst mit steigender Zyklenzahl die Lade- und Entladefähigkeiten der Zellen ansteigen. Eine mögliche Erklärung dafür liefern Ergebnisse aus dem Aufbau einer symmetrischen Li/Polymer/Li Zelle, bereitgestellt durch das IAM-ET. In Abbildung 69 ist in der oberen Grafik zu sehen, dass der Widerstand der Zelle nach dem Kontaktieren mit der Zeit deutlich ansteigt. Gründe für diese Beobachtung könnten eine Feststoff-Elektrolyt-Grenzphase (SEI Bildung) oder eine Passivierung an den Grenzflächen sein. Bei Bestromung der Zelle nimmt der Widerstand, wie in der unteren Grafik zu sehen, deutlich ab. Vermutet wird eine Optimierung der SEI oder eine Homogenisierung der Leitsalzverteilung in der Polyethylenmembran. Diese Beobachtung erklärt die schlechte Performance der Zellen in den ersten Zyklen und den Anstieg der erreichbaren Kapazität mit zunehmender Bestromung. Damit ergibt sich eine weitere mögliche Erklärung, warum die LLTO Zelle wesentlich schlechter geladen werden konnte als die LATP

Zelle: Es könnte sein, dass die niedrigere ionische Leitfähigkeit des LLTO durch den höheren Widerstand eine ausreichende Bestromung der Polymermembran verhindert hat. Damit blieb die erreichbare Stromdichte gering und der Widerstand im Polymer konnte mit fortschreitender Zeit immer weiter anwachsen, was schließlich zum Versagen der Zelle führt.

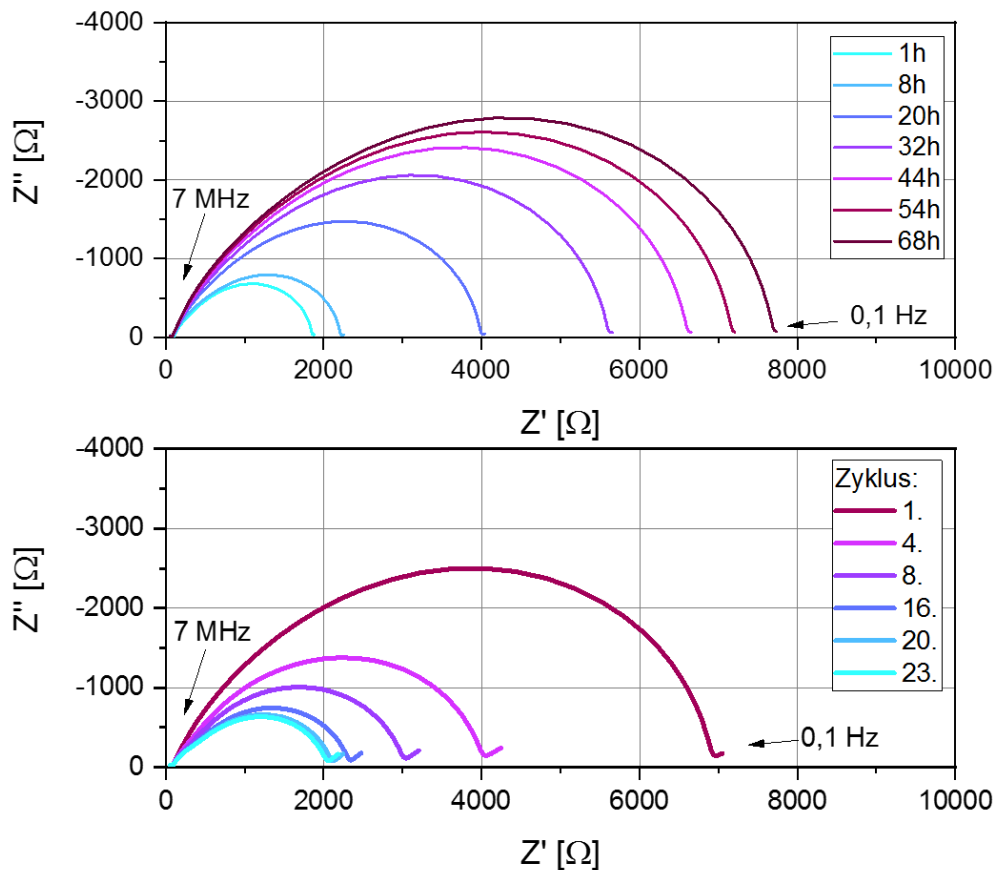


Abbildung 69: Ergebnisse aus dem Aufbau einer symmetrischen Li/Polymer/Li Zelle, bereitgestellt durch das IAM-ET: EIS-Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Kontaktieren der Polymermembran mit Li-Metall (oben), EIS-Messungen nach der Bestromung der symmetrischen Zelle mit $100 \mu\text{A}$ (unten).

Betrachtet man den Verlauf der Entladekapazitäten in Abbildung 63 lässt sich der Effekt des neuartigen Zelldesigns abschätzen. Da bei beiden Zellen die theoretische Kapazität der Kathode deutlich über den erreichten Ladewerten liegt, kann davon ausgegangen werden, dass in beiden Fällen die Menge an Aktivmaterial nicht der limitierende Faktor war, sondern wie viel des vorhandenen Aktivmaterials pro Fläche erreicht werden

konnte. Die erreichbare Entladekapazität in der LATP Zelle mit dreidimensionaler Elektrolytstruktur liegt bei $0,75 \text{ mAh/cm}^2$ und ist somit um 36 % höher als bei der LATP Zelle mit einfachem Schichtaufbau. Diese Verbesserung spricht dafür, dass die zusätzlich vorhandene Elektrolytstruktur eine bessere Verteilung der Lithiumionen bewirkt hat und damit ein höherer Anteil an Aktivmaterial funktionalisiert werden konnte. Außerdem ist bei Zelle 3 eine Verschlechterung der Entladekapazität nach ca. 20 Zyklen zu beobachten, was auf ein Ablösen der Kathodenschicht und eine damit fehlende Kontaktierung zurückzuführen ist. In Zelle 2 mit dreidimensionaler Elektrolytstruktur stellt sich nach ca. 20 Zyklen eine stabile Entladung mit $1,5 \text{ mAh}$ Stunden ein. Die Kontaktierung zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt bleibt also erhalten. Insgesamt konnte die vernetzte Elektrolytstruktur im Kathodenraum die Zellperformance also deutlich verbessern.

6.5 Einordnung und Potential des Zellkonzepts

Die, mit dem in Kapitel 2.6 beschriebenen Zelldesign, erfolgreich aufgebauten Vollzellen sollen nun anhand der erreichten Zellparameter, im Vergleich zu den in Kapitel 2.3 beschriebenen Kenntnisstand, eingeordnet werden. Ein Überblick zu den verschiedenen Festkörperbatterietypen ist in Tabelle 5 zusammengefasst. Verglichen werden die Werte hauptsächlich mit Zelle 2, die mit der dreidimensionalen Festkörperelektrolytstruktur aus LATP auf der Kathodenseite die besten Ergebnisse in dieser Arbeit erreichte. Die Entladestromdichte ist mit $7,5 \mu\text{A/cm}^2$ relativ niedrig und entspricht nur etwa einem Drittel der Stromdichte, die beim Entladen der Dünnschichtzellen von Kobayashi et al. erreicht wurde [90]. Dies könnte an einem schlechteren Übergangswiderstand zwischen LATP und NMC111 im Vergleich zu der von Kobayashi et al. verwendeten Kombination aus LAGP und LVP liegen oder an der Tatsache, dass in der $20 \mu\text{m}$ dünnen Kathode der Dünnschichtzelle die Diffusionswege der Ionen deutlich kürzer sind. Allerdings kann in dem in dieser Arbeit gezeigten Dickschichtdesign mit einer erreichten Entladekapazität von $0,75 \text{ mAh/cm}^2$ zwanzigmal mehr Energie gespeichert werden als in der Dünnschichtzelle, da dort die Beladung der Zelle mit $0,8 \text{ mg/cm}^2$ wesentlich geringer ist. Im Vergleich zu dem Ansatz einer Pulvermischkathode von Finsterbusch et al. konnte

der Anteil des in der Elektrode benötigten Elektrolytmaterials von 33 % auf 10 % reduziert werden [92]. Die in der Mischkathode pro Fläche erreichte Entladekapazität ist mit $0,84 \text{ mAh/cm}^2$ sehr ähnlich. Jedoch ist dafür mit $100 \text{ }^\circ\text{C}$ eine wesentlich höhere Zykliertemperatur notwendig, als die in dieser Arbeit verwendeten $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Das Zelldesign mit einer gefriergegossenen Struktur kommt grundsätzlich dem in Zelle 1 und 2 verwendeten Aufbau sehr nahe, jedoch unterscheidet sich die Porenform in der dreidimensionalen Elektrolytstruktur prozessbedingt.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Zellparameter für verschiedene Festkörperbatteriebeispiele aus der Literatur im Vergleich mit Zelle 1 und Zelle 2.

	Zelle 1 [Kapitel 5.3.2]	Zelle 2 [Kapitel 5.3.2]	Dünnschichtzelle [90]	Pulvermischkathode [92]	Gefriergussstruktur [93]	Geprägte Struktur [97]	Kolloidal-Kristall- Abformungsstruktur [98]	Fasermembranstruktur [102]
Elektrolytmaterial	LLTO	LATP	LAGP	LLZO	LLZO	LLTO	LATP	LAGP
Entladestromdichte [$\mu\text{A/cm}^2$]	0,005	7,5	22	100	87,5	-	-	-
Entladekapazität [mAh/cm^2]	0,0003	0,75	0,035	0,84	0,65	0,007	0,48	2,1
Elektrodenbeladung [mg/cm^2]	69	139	0,8	7	4,5	-	-	13
Elektroden Dicke [μm]	800	1400	20	25	200	180	100	250

Der Gefrierguss erzeugt unidirektionale Poren, die untereinander nur teilweise verbunden sind. Die Infiltration mit Aktivmaterial wird dadurch erheblich erschwert, im Vergleich zu dem mittels Replika-Verfahren erzeugten isotropen und durchgängigen Porennetzwerk. Dies zeigt sich in der resultierenden Beladung, denn in Zelle 2 konnte, gerechnet auf eine einheitliche Schichtdicke, die vierfache Menge an Aktivmaterial infiltriert werden. Die deutlich höhere Entladestromdichte der Gefriergussstruktur lässt sich

damit erklären, dass für eine bessere Anbindung der Elektrolytstruktur eine aufgeschmolzene Mischung aus Succinonitril und Lithiumsalzen in die Porenkanäle infiltriert wurde, die nach dem Erkalten eine ausreichende Kontaktierung des Aktivmaterials mit dem Elektrolytgerüst sicherstellt [93].

Bei der geprägten Struktur wurde eine Entladekapazität von $7 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ mit dem Elektrolytmaterial LLTO erreicht [97]. Damit liegt der Wert etwa beim Zwanzigfachen der Zelle 1, die in dieser Arbeit, aus bereits in Kapitel 6.4 erörterten Gründen, nur bedingt funktionalisiert werden konnte. Die mit Hilfe von Fasermembranen hergestellte Zellstruktur erreicht mit $2,1 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ die dreifache Entladekapazität der Zelle 2, obwohl die Beladung mit Aktivmaterial nur etwa halb so hoch ist. Eine Erklärung dafür könnte das mit NMC622 kapazitiv bessere Aktivmaterial in der Kombination mit der Zyklertemperatur von 60°C sein [102]. Insgesamt war die Umsetzung des neuartigen Zelldesigns aus Kapitel 2.6 besonders mit dem Material LTP in Zelle 2 erfolgreich. Der Vergleich mit anderen publizierten Festkörperelektrolytkonzepten zeigt, dass die hohe Entladekapazität bei Raumtemperatur und die hohe Beladung mit Aktivmaterial wesentliche Vorteile des Zelldesigns sind.

Es fällt jedoch auf, dass die Schichtdicke deutlich überdimensioniert ist und deshalb ein großer Teil der theoretischen Kapazität nicht genutzt werden kann. Dies ist unter anderem der händischen Herstellung der tragenden Elektrolytstruktur geschuldet, die nur begrenzt dünne Schichten mit dem fragilen Material LTP erlaubt. Basierend auf der Analyse der Synthesebedingung von LTP aus Kapitel 4.3 wäre es deshalb auch denkbar eine unterstöchiometrische LTP-Zusammensetzung zu verwenden. Es müsste zwar die Sintertemperatur erhöht werden, aber dann ist eine vergleichbare ionische Leitfähigkeit erreichbar. Der Vorteil wäre vor allem, dass im Vergleich zum stöchiometrischen LTP kein Problem mit dem Kornwachstum auftritt. Die auch bei langen Haltezeiten stabile, feinkörnige Struktur würde eine höhere mechanische Festigkeit mit sich bringen und könnte eventuell eine geringere Degradation der ionischen Leitfähigkeit am Übergang von Schwamm zur Folie bedeuten.

Des Weiteren ist aber auch der Durchmesser der einzelnen Schwammzellen mit $531\ \mu\text{m}$ deutlich größer als die Strukturen der anderen Festkörperelektrolytkonzepte. Mit dem Replika-Verfahren ist es durchaus möglich auch feinere Schwammstrukturen herzustellen, da dafür lediglich eine feinporigere Ausgangsstruktur aus Polymer ausgewählt werden muss. Als erster Test, ob eine feinere Struktur mit der gleichen LATP Suspension herstellbar ist, wurde statt der bisher verwendeten 60 ppi ein Polyurethanschwamm mit 80 ppi als Abformungsmuster verwendet. Damit lässt sich ebenfalls eine stabile Struktur herstellen und der mittlere Zelldurchmesser nach dem Sintern bereits auf $376\ \mu\text{m}$ reduzieren. Unter der Annahme, dass die Lithiumionen nur eine begrenzte Strecke in das Aktivmaterial hineindiffundieren können, würde eine möglichst kleine Schwammzelle ein schnelles und effizientes Laden und Entladen begünstigen. Jedoch bleibt gleichzeitig zu bedenken, dass die Stegdicke für eine ausreichende Stabilität der Struktur nicht beliebig verkleinert werden kann. Deshalb ist zu erwarten, dass der Anteil an Hohlraum, der mit Aktivmaterial gefüllt werden kann, bei Schwämmen mit kleineren Zellen deutlich abnimmt. Daraus ergibt sich ein Zielkonflikt und die Frage, welcher Zelldurchmesser eine ausreichende Erreichbarkeit des Aktivmaterials für die Lithiumionen gewährleistet und gleichzeitig noch eine möglichst hohe Beladung mit Aktivmaterial erlaubt.

Für eine rechnerische Abschätzung dieser Frage wird eine einzelne Zelle der Schwammstruktur modellhaft betrachtet und es werden die folgenden Annahmen getroffen: Vorausgesetzt wird, dass die Ionenleitfähigkeit im Elektrolytmaterial der Stege ausreichend groß ist. Aus dem Aufbau der Dünnschichtzelle, die ohne Elektrolyten in der Elektrode auskommt, lässt sich allgemein ableiten, dass ein Diffusionsweg von $20\ \mu\text{m}$ für die Lithiumionen im Aktivmaterial zurückgelegt werden kann [90]. Die ebenfalls im Schichtaufbau angeordnete Zelle 3 zeigt mit einer Entladekapazität von $1,1\ \text{mAh}$, dass bei einer Entladestromdichte von $50\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sogar eine Strecke von $25\ \mu\text{m}$ überwunden werden kann. Deshalb wird angenommen, dass auch Aktivmaterial in einer Entfernung von $25\ \mu\text{m}$ von einem Elektrolytsteg für Lithiumionen erreichbar ist. Mit Hilfe der dreidimensionalen Analyse der hergestellten Schwammstrukturen konnte ein Verhältnis von 11,2 Flächen pro Zelle bestimmt werden. Da jedoch nicht alle Flächen in der

Schwammstruktur offen sind und auch einzelne Poren innerhalb der Stege von der Software als Zelle erkannt werden, kann davon ausgegangen werden, dass dieses Verhältnis etwas unterschätzt ist. Als Annahme einer repräsentativen Zellgeometrie wird daher der vierzehnfächige Tetrakaidekaeder gewählt. Die Geometrie ist in Abbildung 70 dargestellt und kann nach Gibson und Ashby mit den Formeln (6.1), (6.2) und (6.3) beschrieben werden [140].

Damit lässt sich das Volumen der Stege berechnen V_{Steg} , die eine Zelle begrenzen. Da an jeder Kante drei Flächen aneinanderstoßen, wird für die Berechnung des Zellvolumens V_{Zelle} nur ein Drittel des Stegvolumens abgezogen. Aus dem Verhältnis von Elektrolytmaterial innerhalb der Stege und dem für das Infiltrieren mit Aktivmaterial zur Verfügung stehende Zellvolumen lässt sich der relative Anteil an Elektrodenmaterial p_E in der Schwammstruktur berechnen. Außerdem kann über die abgeschätzte Diffusionslänge von 25 μm der Anteil an Elektrodenmaterial berechnet werden, der von den Elektrolytstegen aus funktionalisiert werden kann. Dieser wird im Folgenden als f_E bezeichnet. Wird nun die Zellgröße kontinuierlich verkleinert, ergeben sich in Abhängigkeit des gewählten Stegdurchmesser d_{Steg} verschiedene Szenarien für den absoluten Anteil an Elektrodenmaterial, das effektiv genutzt werden kann. Der nutzbare Anteil ergibt sich aus dem Produkt von p_E und f_E und ist im Folgenden mit n_E benannt.

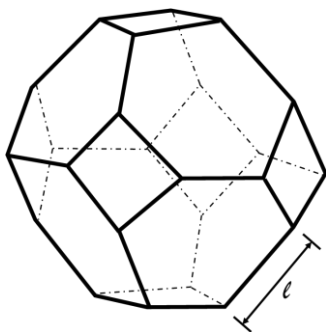


Abbildung 70: Tetrakaidekaeder nach [140]

$$V_{Steg} = 36l \cdot \frac{\pi d_{Steg}^2}{4} \quad (6.1)$$

$$V_{Zelle} = 11,31 l^3 - \frac{V_{Steg}}{3} \quad (6.2)$$

$$p_E = 100 * \left(1 - \frac{V_{Steg}}{3 \cdot V_{Zelle}}\right) \quad (6.3)$$

Die 3D Auswertungen der hergestellten Schwammstrukturen mit 60 und 80 ppi dienen für diese Überlegung als Ausgangspunkt. Anhand dieser Daten konnte festgestellt werden, dass der Stegdurchmesser jeweils etwa 10 % des Zelldurchmessers beträgt. Es muss nun abgeschätzt werden, welcher Stegdurchmesser bei kleineren Zellen realistisch ist. Im besten Fall wird das Verhältnis beibehalten und der Anteil an Elektrodenmaterial p_E pro Zelle bleibt bei 90 %. Eine optimale Nutzung des Aktivmaterials wäre, wie in Abbildung 71 (links) zu sehen, dann bei einem Zelldurchmesser von 50 μm erreicht. Das würde aber gleichzeitig einen Stegdurchmesser von lediglich 5 μm bedeuten. Aufgrund der Erfahrungen aus Kapitel 6.4, dass die LAMP Struktur sehr fragil ist, kann davon ausgegangen werden, dass eine solche Struktur nicht stabil sein wird. Mit der Herstellung des 80 ppi Schwamms konnte bereits gezeigt werden, dass die LAMP Struktur noch stabil ist, wenn die Stege einen Durchmesser von 36 μm haben. Damit wird in einem zweiten Szenario eine Abschätzung für den schlechtesten Fall berechnet. Darin wird für alle kleineren Zellen ein Stegdurchmesser von 36 μm beibehalten, um sicher zu gehen, dass die Struktur stabil bleibt. Damit nimmt der Anteil an Elektrodenmaterial p_E in der Struktur bei kleineren Zellen rapide ab und es wird bereits bei einer Zellgröße von 210 μm ein maximal nutzbarer Anteil n_E des Aktivmaterials erreicht. Zuletzt soll ein Mittelweg aus den beiden zuvor berechneten Grenzfällen gewählt werden, um eine realistische Abschätzung treffen zu können. Dabei wird d_{Steg} von 36 μm bei einem Zelldurchmesser von 376 μm linear auf 20 μm bei einem Zelldurchmesser von 50 μm reduziert. Der Wert von 20 μm wurde gewählt, da basierend auf den Erfahrungen mit gesinterten LAMP Folien, dies die minimale Schichtdicke für freistehend stabile Strukturen ist. Für den Mittelweg ergibt sich ein Zelldurchmesser von 140 μm als ideale Größe mit maximalem n_E . Basierend auf den eigenen Erfahrungen mit der Elektrolytstruktur und der dargelegten Berechnung sollte für zukünftige Elektrolytstrukturen also eine Polymervorlage gewählt werden, mit dem Elektrolytschwämme mit einem mittleren Zelldurchmesser von etwa 140 μm hergestellt werden können. Gleichzeitig sollte die Höhe des Polymertemplats deutlich verringert werden, um dünnere Elektrodenschichten realisieren zu können und so den Anteil an nicht genutztem Aktivmaterial weiter zu verringern.

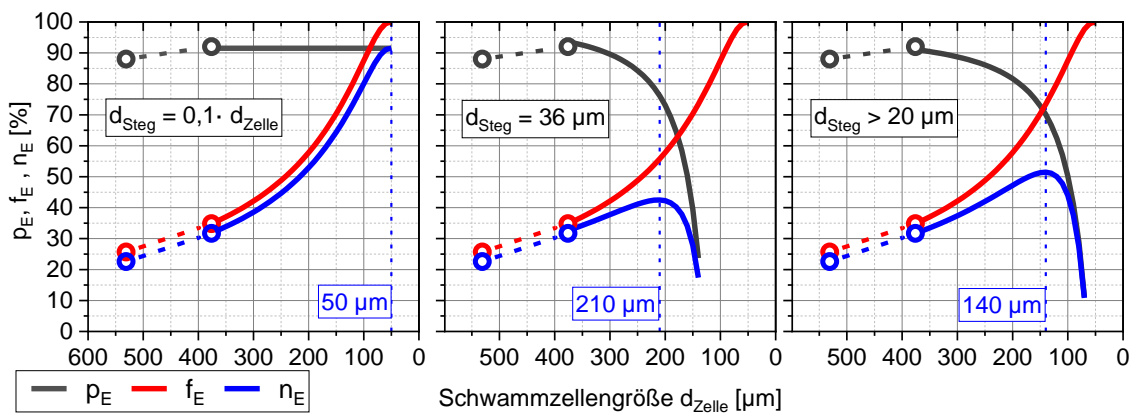


Abbildung 71: Abschätzung des nutzbaren Aktivmaterials in der Schwammstruktur bei unterschiedlichen Annahmen zur Änderung der Stegdicke mit abnehmendem Zelldurchmesser. Die Kreise dienen dem Vergleich der Rechnung mit den gemessenen Datenpunkten der 60 und 80 ppi Schwämme.

Ein weiterer Aspekt, der in Zukunft zur Verbesserung des Zellkonzepts beitragen könnte, liegt in der Auswahl der Aktivmaterialien. Mit Lithiummetall wurde eine Anode mit sehr niedrigem Potential und hoher Kapazität gewählt. Jedoch hat sich gezeigt, dass die dabei nötige Polymerschichtfolie einen großen Übergangswiderstand erzeugt, der erst durch ausreichende Bestromung verringert werden kann. Dies hat vermutlich bei der LLTO Variante ein Zyklieren der Zelle verhindert. Für diesen Fall könnte der Einsatz von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Anode hilfreich sein. Das Potential liegt mit 1,5 V höher als bei Lithium, aber es konnte bereits gezeigt werden, dass ein Co-Sintern mit dem Elektrolyten LLTO ohne die Bildung von Fremdphasen an der Grenzfläche möglich ist [120]. Das lässt eine gute Anbindung und einen niedrigen Übergangswiderstand erwarten. Für den Elektrolyten LATP ist eine Anode aus $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ein vielversprechender Kandidat, der bereits im Dünnschichtkonzept von Kobayashi et al. [90] und im kommerziellen „CeraCharge“ Konzept von TDK erfolgreich Anwendung findet [106]. Auf der Kathodenseite könnten, wie im Fasermembrankonzept von Zhang et al., nickelreichere NMC Varianten dabei helfen die Kapazität zu erhöhen [102]. Aufgrund der guten chemischen Stabilität der oxidischen Elektrolyte kommt auch der Einsatz von Hochvoltspinellen wie $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ in Frage, um trotz des höheren Potentials der Anodenalternativen eine möglichst große Zellspannung zu erhalten.

7 Zusammenfassung

Um die steigenden Anforderungen an die Leistungsdichte und Sicherheit von Lithiumionenbatterien auch in Zukunft erfüllen zu können, sind neue und innovative Konzepte im Zelldesign gefragt. Die intrinsischen Schwachstellen sind aktuell die verwendeten Flüssigelektrolyte, die wegen der Toxizität, der leichten Entflammbarkeit, der geringen Temperaturstabilität und der Gefahr des Auslaufens das Potential der Zellen limitieren. Stattdessen Feststoffelektrolyte in der Batterie zu verwenden wird als erfolgsversprechender Lösungsansatz angesehen. Die Herausforderung liegt darin, eine ausreichende ionische Leitfähigkeit im Elektrolyt zu erreichen und den Feststoff funktional im Zellaufbau zu integrieren. Um diesem Problem zu begegnen wurde in dieser Arbeit ein neuartiges Zellkonzept basierend auf oxidischen Festkörperelektrolyten entwickelt und umgesetzt. Das innovative an der Idee ist die Ionenleitung innerhalb der Elektroden mit schwammartigen Elektrolytstrukturen so zu verbessern, dass Dickschichtelektroden auch in Feststoffbatterien erfolgreich realisiert werden können. Dafür wurde von der Synthese der Ausgangsmaterialien, über die Formgebung der Elektrolytstrukturen, bis hin zum Aufbau der kompletten Zelle die gesamte Herstellungsrouten analysiert und entscheidende Prozessparameter identifiziert.

Bei der Auswahl eines oxidischen Elektrolytmaterials mit besonders hoher ionischer Leitfähigkeit wurde das vielversprechende System $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ genauer untersucht. Die Leitfähigkeit wird dabei entscheidend durch das auf der M_x Position eingebrachte Substitutionsion beeinflusst. Eine ausführliche Analyse verschiedener Optionen hat ergeben, dass mit der Struktur $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ nach individueller Anpassung der Sinterparameter eine maximale ionische Leitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ erzielt werden kann. Zusätzlich konnten durch eine Studie zur verwendeten Sol-Gel Methode mehrere Prozessfenster festgelegt werden, innerhalb derer eine skalierbare Produktion des Elektrolytmaterials möglich ist. Besonders im Fokus standen dabei die Auswirkungen von Abweichungen zum stöchiometrischen Mengenverhältnis bei der Synthese der Ausgangsstoffe und die Identifizierung geeigneter Sinterparameter.

Die Herstellung der für das Zelldesign benötigten, tragenden Elektrolytstruktur wurde mittels Foliengießen und dem Replika-Verfahren umgesetzt. Dabei wurden Prozessverfahren aus vorangegangenen Untersuchungen mit dem perowskitischen Elektrolyten Lithium-Lanthan-Titanat erfolgreich auf die LATP Struktur übertragen und ausgebaut. Mit beiden Materialien wurde das für das Zellkonzept entworfene Elektrolytgerüst erfolgreich hergestellt. Dafür mussten mit dem Replika-Verfahren hergestellte Schwammstrukturen beidseitig auf eine dünne Elektrolytfolie aufgesintert werden, so dass ein monolithisches Bauteil entsteht.

Auf dieser Grundlage wurde mit Lithiummetall als Anode und einem NMC111 Schlicker als Kathode Vollzellen aufgebaut und zyklert. Die auf dem Elektrolyten LATP basierende Zelle hat dabei eine Entladekapazität von $0,75 \text{ mAh/cm}^2$ erreicht und liegt damit 36 % über einer analog im herkömmlichen Schichtaufbau hergestellten Vollzelle. Damit konnte die Idee des Zellkonzepts erfolgreich umgesetzt und bewiesen werden. Bei einem Vergleich des vorgestellten Zellkonzepts mit den in der Literatur bereits veröffentlichten Strukturen stechen vor allem die Entladekapazität bei Raumtemperatur und die Möglichkeit einer hohen Beladung mit Aktivmaterial als Vorteile hervor.

Für zukünftige Untersuchungen zu diesem Zellkonzept wurde abgeschätzt, dass eine Reduzierung der Zellgröße innerhalb der Elektrolytschwämme auf $140 \text{ }\mu\text{m}$ angestrebt werden sollte, um die Effizienz der Batterie zu steigern. Außerdem könnte eine Auswahl von Aktivmaterialien, die noch gezielter auf die Anforderungen einer Feststoffzelle abgestimmt sind, helfen, die Widerstände in der Zelle weiter zu reduzieren.

8 Anhang

Im Folgenden ist eine Auflistung der eingewogenen Ausgangsstoffmengen für die in dieser Arbeit über die Sol-Gel Route synthetisierten NZP-Pulverstöchiometrien aufgeführt (Kapitel 3.1.1). Die angegebenen Einwaagen sind auf 25 g Pulverertrag normiert und auf eine Nachkommastelle gerundet.

Tabelle 6: $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ mit unterschiedlichen Abweichungen der Phosphorsäure im Vergleich zur stöchiometrisch korrekten Menge.

Precursor/ H ₃ PO ₄ -Variation	Li(C ₂ H ₃ O)*H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	H ₃ PO ₄
LATPüb ^{7,5}	8,7	7,4	31,5	20,6
LATPst	8,7	7,4	31,5	19,2
LATPdef ^{7,5}	8,7	7,4	31,5	17,7
LATPdef ¹⁵	8,7	7,4	31,5	16,3
LATPdef ^{22,5}	8,7	7,4	31,5	14,9

Tabelle 7: $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

Precursor/ $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	Li(C ₂ H ₃ O)*H ₂ O	FeCl ₃ *6H ₂ O	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	H ₃ PO ₄
x = 0,1	7,3	1,7	34,7	18,9
x = 0,2	7,9	3,5	32,7	18,8
x = 0,3	8,5	5,2	30,8	18,7
x = 0,4	9,1	6,9	28,9	18,7
x = 0,5	9,8	8,6	27,0	18,6
x = 0,6	10,4	10,3	25,1	18,5

Tabelle 8: $\text{Li}_{1,3}\text{Sc}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$

Precursor	$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	H_3PO_4
$\text{Li}_{1,3}\text{Sc}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	8,6	1,4	31,1	18,9

Entsprechend der in Kapitel 4.3.2 gezeigten Übersichtskarten zur relativen Dichte und der ionischen Leitfähigkeit von verschiedenen LATP Varianten sind im Folgenden die zugrunde liegenden Zahlenwerte aufgeführt.

Tabelle 9: Zahlenwerte der relativen Dichte und der ionischen Leitfähigkeit von LATPüb7,5 für unterschiedliche Sintertemperaturen und Haltezeiten.

rel. Dichte [%]		Haltezeit [min]			
		10	30	60	480
Sintertemperatur [°C]	1100	73,20	72,97	73,20	72,07
	1000	89,72	85,75	82,88	74,74
	900	93,29	93,17	92,09	85,52
	800	75,99	83,93	89,85	94,20
ion. Leitfähigkeit [S/cm]		Haltezeit [min]			
		10	30	60	480
Sintertemperatur [°C]	1100	4,56E-05	3,93E-05	4,08E-05	5,16E-05
	1000	8,92E-05	9,62E-05	7,82E-05	4,49E-05
	900	7,41E-05	5,90E-05	8,17E-05	1,01E-04
	800	1,83E-05	1,68E-05	3,33E-05	8,61E-05

Tabelle 10: Zahlenwerte der relativen Dichte und der ionischen Leitfähigkeit von LATPst für unterschiedliche Sintertemperaturen und Haltezeiten.

rel. Dichte [%]		Haltezeit [min]			
		10	30	60	480
Sinter- tempe- ratur [°C]	1100	81,42	82,60	82,94	77,74
	1000	90,75	88,71	84,48	84,78
	900	96,13	97,64	95,91	88,02
	800	71,77	80,72	84,42	91,66
ion. Leitfähigkeit [S/cm]		Haltezeit [min]			
		10	30	60	480
Sinter- tempe- ratur [°C]	1100	1,11E-04	1,17E-04	1,09E-04	1,49E-04
	1000	4,73E-04	3,72E-04	2,89E-04	2,58E-04
	900	7,74E-04	1,02E-03	7,70E-04	3,23E-04
	800	5,08E-05	7,91E-05	1,03E-04	6,79E-04

Tabelle 11: Zahlenwerte der relativen Dichte und der ionischen Leitfähigkeit von LATPdef^{7.5} für unterschiedliche Sintertemperaturen und Haltezeiten.

rel. Dichte [%]		Haltezeit [min]			
		10	30	60	480
Sinter- tempe- ratur [°C]	1100	94,47	94,47	94,21	92,40
	1000	85,71	90,25	92,50	97,73
	900	66,65	68,74	69,37	72,33
	800	61,28	61,92	63,53	64,03
ion. Leitfähigkeit [S/cm]		Haltezeit [min]			
		10	30	60	480
Sinter- tempe- ratur [°C]	1100	4,80E-04	3,08E-04	1,56E-04	1,18E-05
	1000	5,84E-04	9,04E-04	9,75E-04	1,09E-03
	900	1,32E-04	1,85E-04	2,21E-04	3,20E-04
	800	2,50E-05	3,65E-05	4,82E-06	6,48E-05

Tabelle 12: Zahlenwerte der relativen Dichte und der ionischen Leitfähigkeit von LATPdef¹⁵ für unterschiedliche Sinter Temperaturen und Haltezeiten.

rel. Dichte [%]		Haltezeit [min]			
		10	30	60	480
Sinter- tempe- ratur [°C]	1100	91,77	93,73	91,02	91,36
	1000	84,73	92,42	95,80	100,94
	900	66,30	67,57	68,40	70,20
	800	62,93	63,58	63,50	63,39
ion. Leitfähigkeit [S/cm]		Haltezeit [min]			
		10	30	60	480
Sinter- tempe- ratur [°C]	1100	1,24E-04	1,76E-04	1,73E-04	1,70E-04
	1000	3,03E-04	5,48E-04	7,04E-04	9,36E-04
	900	5,40E-05	5,90E-05	6,59E-05	8,23E-05
	800	1,02E-05	1,26E-05	1,41E-05	1,48E-05

Tabelle 13: Zahlenwerte der relativen Dichte und der ionischen Leitfähigkeit von LATPdef^{22,5} für unterschiedliche Sinter Temperaturen und Haltezeiten

rel. Dichte [%]		Haltezeit [min]			
		10	30	60	480
Sinter- tempe- ratur [°C]	1100	93,61	89,23	88,01	85,29
	1000	98,35	97,70	89,58	96,20
	900	66,06	60,56	64,31	70,41
	800	61,99	60,59	61,47	63,08
ion. Leitfähigkeit [S/cm]		Haltezeit [min]			
		10	30	60	480
Sinter- tempe- ratur [°C]	1100	7,29E-05	1,04E-04	1,16E-04	1,27E-04
	1000	1,12E-04	3,02E-04	3,40E-04	3,07E-04
	900	1,13E-05	1,92E-06	1,47E-05	1,63E-05
	800	3,60E-06	4,23E-06	3,42E-05	5,70E-06

Literaturverzeichnis

- [1] W. Huang, X. Feng, X. Han, W. Zhang, F. Jiang, Questions and Answers Relating to Lithium-Ion Battery Safety Issues, *Cell Reports Phys. Sci.* 2 (2021) 100285. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100285>.
- [2] J. Janek, W.G. Zeier, A solid future for battery development, *Nat. Energy.* 1 (2016) 1–4. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.141>.
- [3] M. Sterner, I. Stadler, *Energiespeicher im Wandel der Zeit*, Springer Vieweg, Heidelberg, 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-662-48893-5_1.
- [4] A. Manthiram, X. Yu, S. Wang, Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 16103. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103>.
- [5] K. Takada, Progress and prospective of solid-state lithium batteries, *Acta Mater.* 61 (2013) 759–770. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.034>.
- [6] A. Volta, On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds, *Philos. Trans. R. Soc. London.* 90 (1800) 403–431. <https://doi.org/10.1098/rstl.1800.0018>.
- [7] NobelPrize.org, The Nobel Prize in Chemistry 2019, (o. J.). <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/> (zugegriffen 12. Dezember 2021).
- [8] J.B. Goodenough, K.-S. Park, The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 1167–1176. <https://doi.org/10.1021/ja3091438>.
- [9] S. Leuthner, Übersicht zu Lithium-Ionen-Batterien, in: *Handb. Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013: S. 13–19. https://doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2_2.
- [10] M. Armand, J.-M. Tarascon, Building better batteries, *Nature.* 451 (2008) 652–657. <https://doi.org/10.1038/451652a>.
- [11] J.W. Fergus, Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 195 (2010) 939–954. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.089>.

-
- [12] J. Jyoti, B.P. Singh, S.K. Tripathi, Recent advancements in development of different cathode materials for rechargeable lithium ion batteries, *J. Energy Storage*. 43 (2021) 103112. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103112>.
- [13] C. Wurm, O. Öttinger, S. Wittkämper, R. Zauter, K. Vuorilehto, Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien, in: *Handb. Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013: S. 45–60. https://doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2_5.
- [14] A. Füßel, *Technische Potenzialanalyse der Elektromobilität*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-658-16696-0>.
- [15] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*. 414 (2001) 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- [16] P.E. Stallworth, J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, C.D. Scheidler, J.J. Immel, S.G. Greenbaum, A.S. Gozdz, NMR, DSC and high pressure electrical conductivity studies of liquid and hybrid electrolytes, *J. Power Sources*. 81–82 (1999) 739–747. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00144-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00144-5).
- [17] J. Kwade, Arno; Diekmann, *Recycling of Lithium-Ion Batteries*, Springer International Publishing AG, Cham, Switzerland, 2018. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-70572-9>.
- [18] M. Chen, J. Liu, Y. He, R. Yuen, J. Wang, Study of the fire hazards of lithium-ion batteries at different pressures, *Appl. Therm. Eng.* 125 (2017) 1061–1074. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.06.131>.
- [19] S. Nowak, M. Winter, Chemical Analysis for a Better Understanding of Aging and Degradation Mechanisms of Non-Aqueous Electrolytes for Lithium Ion Batteries: Method Development, Application and Lessons Learned, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2500–A2508. <https://doi.org/10.1149/2.0121514jes>.
- [20] X. Lin, K. Khosravinia, X. Hu, J. Li, W. Lu, Lithium Plating Mechanism, Detection, and Mitigation in Lithium-Ion Batteries, *Prog. Energy Combust. Sci.* 87 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100953>.
- [21] Q. Wang, B. Mao, S.I. Stolarov, J. Sun, A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies, *Prog. Energy Combust. Sci.* 73 (2019) 95–131. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.03.002>.

- [22] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4417. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>.
- [23] A. Manthiram, X. Yu, S. Wang, Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 16103. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103>.
- [24] C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D.P. Wilkinson, J. Zhang, Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries, *Nano Energy.* 33 (2017) 363–386. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.028>.
- [25] A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Sulfide Solid Electrolyte with Favorable Mechanical Property for All-Solid-State Lithium Battery, *Sci. Rep.* 3 (2013) 2261. <https://doi.org/10.1038/srep02261>.
- [26] J.C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.-H. Chang, N. Pour, S.F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, Y. Shao-Horn, Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 140–162. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00563>.
- [27] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry, A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *J. Power Sources.* 195 (2010) 7904–7929. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.060>.
- [28] Y.-C. Jung, S.-K. Kim, M.-S. Kim, J.-H. Lee, M.-S. Han, D.-H. Kim, W.-C. Shin, M. Ue, D.-W. Kim, Ceramic separators based on Li⁺-conducting inorganic electrolyte for high-performance lithium-ion batteries with enhanced safety, *J. Power Sources.* 293 (2015) 675–683. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.001>.
- [29] Y.-S. Hu, Batteries: Getting solid, *Nat. Energy.* 1 (2016) 16042. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.42>.
- [30] S. Chen, D. Xie, G. Liu, J.P. Mwizerwa, Q. Zhang, Y. Zhao, X. Xu, X. Yao, Sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Structure, conductivity, stability and application, *Energy Storage Mater.* 14 (2018) 58–74. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.02.020>.
- [31] K. Kerman, A. Luntz, V. Viswanathan, Y.-M. Chiang, Z. Chen, Review - Practical Challenges Hindering the Development of Solid State Li Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1731–A1744. <https://doi.org/10.1149/2.1571707jes>.

- [32] J. Kennedy, S. Sahami, S. Shea, Z. Zhang, Preparation and conductivity measurements of $\text{SiS}_2\text{-Li}_2\text{S}$ glasses doped with LiBr and LiCl, *Solid State Ionics*. 18–19 (1986) 368–371. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90142-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90142-6).
- [33] B. Tae Ahn, R.A. Huggins, Phase behavior and conductivity of Li_2SiS_3 composition, *Solid State Ionics*. 46 (1991) 237–242. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90221-V](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90221-V).
- [34] M. Murayama, N. Sonoyama, A. Yamada, R. Kanno, Material design of new lithium ionic conductor, thio-LISICON, in the $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ system, *Solid State Ionics*. 170 (2004) 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.025>.
- [35] R. Kanno, M. Murayama, Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ System, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A742. <https://doi.org/10.1149/1.1379028>.
- [36] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.* 10 (2011) 682–686. <https://doi.org/10.1038/nmat3066>.
- [37] J. Lopez, D.G. Mackanic, Y. Cui, Z. Bao, Designing polymers for advanced battery chemistries, *Nat. Rev. Mater.* 4 (2019) 312–330. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0103-6>.
- [38] H. Wang, L. Sheng, G. Yasin, L. Wang, H. Xu, X. He, Reviewing the current status and development of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries, *Energy Storage Mater.* 33 (2020) 188–215. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.08.014>.
- [39] N.S. Grundish, J.B. Goodenough, H. Khani, Designing composite polymer electrolytes for all-solid-state lithium batteries, *Curr. Opin. Electrochem.* 30 (2021) 100828. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100828>.
- [40] P. Ding, Z. Lin, X. Guo, L. Wu, Y. Wang, H. Guo, L. Li, H. Yu, Polymer electrolytes and interfaces in solid-state lithium metal batteries, *Mater. Today*. 51 (2021) 449–474. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.08.005>.
- [41] X. Yu, A. Manthiram, A review of composite polymer-ceramic electrolytes for lithium batteries, *Energy Storage Mater.* 34 (2021) 282–300. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.10.006>.
- [42] D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide), *Polymer (Guildf)*. 14 (1973) 589. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90146-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90146-8).
- [43] G.S. MacGlashan, Y.G. Andreev, P.G. Bruce, Structure of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)₆:LiAsF₆, *Nature*. 398 (1999) 792–794. <https://doi.org/10.1038/19730>.

- [44] H.S. Choe, J. Giaccai, M. Alamgir, K.M. Abraham, Preparation and characterization of poly(vinyl sulfone)- and poly(vinylidene fluoride)-based electrolytes, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 2289–2293. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00180-M](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00180-M).
- [45] E. Cazzanelli, G. Mariotto, G.B. Appetecchi, F. Croce, B. Scrosati, Study of ion-molecule interaction in poly(methylmethacrylate) based gel electrolytes by raman spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 2379–2382. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00198-N](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00198-N).
- [46] Y.W. Chen-Yang, H.C. Chen, F.J. Lin, C.C. Chen, Polyacrylonitrile electrolytes: 1. A novel high-conductivity composite polymer electrolyte based on PAN, LiClO₄ and α -Al₂O₃, *Solid State Ionics.* 150 (2002) 327–335. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00457-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00457-5).
- [47] W. Wang, E. Yi, A.J. Fici, R.M. Laine, J. Kieffer, Lithium Ion Conducting Poly(ethylene oxide)-Based Solid Electrolytes Containing Active or Passive Ceramic Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 2563–2573. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11136>.
- [48] A.J. Blake, R.R. Kohlmeier, J.O. Hardin, E.A. Carmona, B. Maruyama, J.D. Berrigan, H. Huang, M.F. Durstock, 3D Printable Ceramic–Polymer Electrolytes for Flexible High-Performance Li-Ion Batteries with Enhanced Thermal Stability, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602920>.
- [49] X. Fu, D. Yu, J. Zhou, S. Li, X. Gao, Y. Han, P. Qi, X. Feng, B. Wang, Inorganic and organic hybrid solid electrolytes for lithium-ion batteries, *CrystEngComm.* 18 (2016) 4236–4258. <https://doi.org/10.1039/C6CE00171H>.
- [50] T. Yu, X. Yang, R. Yang, X. Bai, G. Xu, S. Zhao, Y. Duan, Y. Wu, J. Wang, Progress and perspectives on typical inorganic solid-state electrolytes, *J. Alloys Compd.* 885 (2021) 161013. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161013>.
- [51] Y. Ren, K. Chen, R. Chen, T. Liu, Y. Zhang, C.W. Nan, Oxide Electrolytes for Lithium Batteries, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 3603–3623. <https://doi.org/10.1111/jace.13844>.
- [52] J. Schnell, F. Tietz, C. Singer, A. Hofer, N. Billot, G. Reinhart, Prospects of production technologies and manufacturing costs of oxide-based all-solid-state lithium batteries, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 1818–1833. <https://doi.org/10.1039/c8ee02692k>.
- [53] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Fast lithium ion conduction in garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 7778–7781. <https://doi.org/10.1002/anie.200701144>.

- [54] V. Thangadurai, H. Kaack, W.J.F. Weppner, Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M: Nb, Ta), *ChemInform.* 34 (2003) 437–440. <https://doi.org/10.1002/chin.200327009>.
- [55] C.A. Geiger, E. Alekseev, B. Lazic, M. Fisch, T. Armbruster, R. Langner, M. Fechtelkord, N. Kim, T. Pettke, W. Weppner, Crystal chemistry and stability of „ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ “ garnet: A fast lithium-ion conductor, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 1089–1097. <https://doi.org/10.1021/ic101914e>.
- [56] G. Larraz, A. Orera, M.L. Sanjuán, Cubic phases of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: The role of hydration, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 11419–11428. <https://doi.org/10.1039/c3ta11996c>.
- [57] C.W. Ahn, J.J. Choi, J. Ryu, B.D. Hahn, J.W. Kim, W.H. Yoon, J.H. Choi, J.S. Lee, D.S. Park, Electrochemical properties of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -based solid state battery, *J. Power Sources.* 272 (2014) 554–558. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.110>.
- [58] L.O. Hagman, P. Kierkegaard, The Crystal Structure of $\text{NaMe}_2(\text{PO}_4)_3$; Me = Ge, Ti, Zr, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 1822–1832. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.22-1822>.
- [59] A. Belous, G. Kolbasov, L. Kovalenko, E. Boldyrev, S. Kobylanska, B. Liniova, All solid-state battery based on ceramic oxide electrolytes with perovskite and NASICON structure, *J. Solid State Electrochem.* 22 (2018) 2315–2320. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-3943-x>.
- [60] F. Sudreau, D. Petit, J.P. Boilot, Dimorphism, phase transitions, and transport properties in $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, *J. Solid State Chem.* 83 (1989) 78–90. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90056-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90056-X).
- [61] M. Subramanian, R. Subramanian, A. Clearfield, Lithium ion conductors in the system $\text{AB}(\text{IV})_2(\text{PO}_4)_3$ (B = Ti, Zr and Hf), *Solid State Ionics.* 18–19 (1986) 562–569. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90179-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90179-7).
- [62] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1023–1027. <https://doi.org/10.1149/1.2086597>.
- [63] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, Electrical Properties and Sinterability for Lithium Germanium Phosphate $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, M = Al, Cr, Ga, Fe, Sc, and In Systems, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 65 (1992) 2200–2204. <https://doi.org/10.1246/bcsj.65.2200>.
- [64] J. Alamo, Chemistry and properties of solids with the [N₂P] skeleton, *Solid State Ionics.* 63–65 (1993) 547–561. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90158-Y](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90158-Y).

- [65] M. Pérez-Estébanez, J. Isasi-Marín, D.M. Töbrens, A. Rivera-Calzada, C. León, A systematic study of Nasicon-type $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M: Cr, Al, Fe) by neutron diffraction and impedance spectroscopy, *Solid State Ionics*. 266 (2014) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.07.018>.
- [66] J.L. Narváez-Semanate, A.C.M. Rodrigues, Microstructure and ionic conductivity of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ NASICON glass-ceramics, *Solid State Ionics*. 181 (2010) 1197–1204. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.05.010>.
- [67] K. Arbi, M. Hoelzel, A. Kuhn, F. García-Alvarado, J. Sanz, Structural Factors That Enhance Lithium Mobility in Fast-Ion $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) Conductors Investigated by Neutron Diffraction in the Temperature Range 100–500 K, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 9290–9296. <https://doi.org/10.1021/ic400577v>.
- [68] M. Monchak, T. Hupfer, A. Senyshyn, H. Boysen, D. Chernyshov, T. Hansen, K.G. Schell, E.C. Bucharsky, M.J. Hoffmann, H. Ehrenberg, Lithium Diffusion Pathway in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) Superionic Conductor, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 2941–2945. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02821>.
- [69] G.J. Redhammer, D. Rettenwander, S. Pristat, E. Dashjav, C.M.N. Kumar, D. Topa, F. Tietz, A single crystal X-ray and powder neutron diffraction study on NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) crystals: Implications on ionic conductivity, *Solid State Sci.* 60 (2016) 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.011>.
- [70] B. Lang, B. Ziebarth, C. Elsässer, Lithium Ion Conduction in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and Related Compounds Based on the NASICON Structure: A First-Principles Study, *Chem. Mater.* 27 (2015) 5040–5048. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01582>.
- [71] D. Mutter, D.F. Urban, C. Elsässer, Computational analysis of composition-structure-property-relationships in NZP-type materials for Li-ion batteries, *J. Appl. Phys.* 125 (2019) 215115. <https://doi.org/10.1063/1.5091969>.
- [72] D. Pfalzgraf, D. Mutter, D.F. Urban, Atomistic analysis of Li migration in $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) solid electrolytes, *Solid State Ionics*. 359 (2021) 115521. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115521>.
- [73] A. Martínez-Juárez, C. Pecharrromán, J.E. Iglesias, J.M. Rojo, Relationship between Activation Energy and Bottleneck Size for Li Ion Conduction in NASICON Materials of Composition $\text{LiMM}'(\text{PO}_4)_3$; M, M' = Ge, Ti, Sn, Hf, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 372–375. <https://doi.org/10.1021/jp973296c>.

- [74] S. Wang, L. Ben, H. Li, L. Chen, Identifying Li⁺ ion transport properties of aluminum doped lithium titanium phosphate solid electrolyte at wide temperature range, *Solid State Ionics*. 268 (2014) 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.10.004>.
- [75] K. Arbi, S. Mandal, J.M. Rojo, J. Sanz, Dependence of Ionic Conductivity on Composition of Fast Ionic Conductors $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 0.7$. A Parallel NMR and Electric Impedance Study, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1091–1097. <https://doi.org/10.1021/cm010528i>.
- [76] E.C. Bucharsky, K.G. Schell, A. Hintennach, M.J. Hoffmann, Preparation and characterization of sol-gel derived high lithium ion conductive NZP-type ceramics $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, *Solid State Ionics*. 274 (2015) 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.03.009>.
- [77] I. Yamai, T. Ota, Grain Size-Microcracking Relation for $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Family Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 487–491. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03811.x>.
- [78] S.D. Jackman, R.A. Cutler, Effect of microcracking on ionic conductivity in LATP, *J. Power Sources*. 218 (2012) 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.081>.
- [79] T. Hupfer, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, A. Senyshyn, M. Monchak, M.J. Hoffmann, H. Ehrenberg, Evolution of microstructure and its relation to ionic conductivity in $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, *Solid State Ionics*. 288 (2016) 235–239. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.036>.
- [80] K. Waetzig, A. Rost, U. Langklotz, B. Matthey, J. Schilm, An explanation of the microcrack formation in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1995–2001. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.042>.
- [81] T. Hupfer, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M.J. Hoffmann, Influence of the secondary phase LiTiOPO_4 on the properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0; 0.3$), *Solid State Ionics*. 302 (2017) 49–53. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.10.008>.
- [82] J. Brous, I. Fankuchen, E. Banks, Rare earth titanates with a perovskite structure, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 67–70. <https://doi.org/10.1107/S0365110X53000156>.
- [83] Y. Inaguma, C. Lique, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, *Solid State Commun.* 86 (1993) 689–693. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-A](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A).
- [84] S. Stramare, V. Thangadurai, W. Weppner, Lithium Lanthanum Titanates: A Review, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3974–3990. <https://doi.org/10.1021/cm0300516>.

- [85] Y. Harada, Lithium ion conductivity of polycrystalline perovskite $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ with ordered and disordered arrangements of the A-site ions, *Solid State Ionics*. 108 (1998) 407–413. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00070-8).
- [86] H. Kawai, J. Kuwano, Lithium Ion Conductivity of A-Site Deficient Perovskite Solid Solution $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) L78–L79. <https://doi.org/10.1149/1.2055043>.
- [87] O. Bohnke, C. Bohnke, J.L.J. Fourquet, Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate, *Solid State Ionics*. 91 (1996) 21–31. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00434-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00434-1).
- [88] O. Bohnke, The fast lithium-ion conducting oxides $\text{Li}_3\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ from fundamentals to application, *Solid State Ionics*. 179 (2008) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.022>.
- [89] C. Ma, K. Chen, C. Liang, C.W. Nan, R. Ishikawa, K. More, M. Chi, Atomic-scale origin of the large grain-boundary resistance in perovskite Li-ion-conducting solid electrolytes, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1638–1642. <https://doi.org/10.1039/c4ee00382a>.
- [90] E. Kobayashi, L.S. Plashnitsa, T. Doi, S. Okada, J.I. Yamaki, Electrochemical properties of Li symmetric solid-state cell with NASICON-type solid electrolyte and electrodes, *Electrochem. commun.* 12 (2010) 894–896. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.04.014>.
- [91] X. Yang, K. Doyle-Davis, X. Gao, X. Sun, Recent progress and perspectives on designing high-performance thick electrodes for all-solid-state lithium batteries, *eTransportation*. 11 (2021) 100152. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2021.100152>.
- [92] M. Finsterbusch, T. Danner, C. Tsai, S. Uhlenbruck, A. Latz, O. Guillon, High Capacity Garnet-Based All-Solid-State Lithium Batteries: Fabrication and 3D-Microstructure Resolved Modeling, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 22329–22339. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b06705>.
- [93] E. Yi, H. Shen, S. Heywood, J. Alvarado, D.Y. Parkinson, G. Chen, S.W. Sofie, M.M. Doeff, All-Solid-State Batteries Using Rationally Designed Garnet Electrolyte Frameworks, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 170–175. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02101>.
- [94] H. Shen, E. Yi, M. Amores, L. Cheng, N. Tamura, D.Y. Parkinson, G. Chen, K. Chen, M. Doeff, Oriented porous LLZO 3D structures obtained by freeze casting for battery applications, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 20861–20870. <https://doi.org/10.1039/c9ta06520b>.

- [95] M. Kotobuki, Y. Suzuki, H. Munakata, K. Kanamura, Y. Sato, K. Yamamoto, T. Yoshida, Compatibility of LiCoO_2 and LiMn_2O_4 cathode materials for $\text{Li}_{0.55}\text{La}_{0.35}\text{TiO}_3$ electrolyte to fabricate all-solid-state lithium battery, *J. Power Sources*. 195 (2010) 5784–5788. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.004>.
- [96] M. Kotobuki, Y. Suzuki, H. Munakata, K. Kanamura, Y. Sato, K. Yamamoto, T. Yoshida, Effect of sol composition on solid electrode/solid electrolyte interface for all-solid-state lithium ion battery, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 1023–1029. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.008>.
- [97] M. Kotobuki, Y. Suzuki, H. Munakata, K. Kanamura, Y. Sato, K. Yamamoto, T. Yoshida, Fabrication of Three-Dimensional Battery Using Ceramic Electrolyte with Honeycomb Structure by Sol–Gel Process, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A493. <https://doi.org/10.1149/1.3308459>.
- [98] M. Kotobuki, Y. Isshiki, H. Munakata, K. Kanamura, All-solid-state lithium battery with a three-dimensionally ordered $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ electrode, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 6892–6896. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.074>.
- [99] K. Kanamura, N. Akutagawa, K. Dokko, Three dimensionally ordered composite solid materials for all solid-state rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*. 146 (2005) 86–89. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.171>.
- [100] H. Nakano, K. Dokko, M. Hara, Y. Isshiki, K. Kanamura, Three-dimensionally ordered composite electrode between LiMn_2O_4 and $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, *Ionics (Kiel)*. 14 (2008) 173–177. <https://doi.org/10.1007/s11581-007-0180-1>.
- [101] K. Dokko, N. Akutagawa, Y. Isshiki, K. Hoshina, K. Kanamura, Preparation of three dimensionally ordered macroporous $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ by colloidal crystal templating process, *Solid State Ionics*. 176 (2005) 2345–2348. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.05.018>.
- [102] Z. Zhang, S. Chen, X. Yao, P. Cui, J. Duan, W. Luo, Y. Huang, X. Xu, Enabling high-areal-capacity all-solid-state lithium-metal batteries by tri-layer electrolyte architectures, *Energy Storage Mater.* 24 (2020) 714–718. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.06.006>.
- [103] Y. Gong, K. Fu, S. Xu, J. Dai, T.R. Hamann, L. Zhang, G.T. Hitz, Z. Fu, Z. Ma, D.W. McOwen, X. Han, L. Hu, E.D. Wachsman, Lithium-ion conductive ceramic textile: A new architecture for flexible solid-state lithium metal batteries, *Mater. Today*. 21 (2018) 594–601. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.01.001>.

- [104] R. Tanaka, Ultra-compact and thin rechargeable battery that contributes to FHE, (2021). https://energiera.ngk-insulators.com/en/library/re/Flex_Japan_2021_pdf.html (zugegriffen 27. Dezember 2021).
- [105] J. Singh, T. Holme, QuantumScape Next-Generation Solid-State Battery Presentation, (2021). <https://www.quantumscape.com/wp-content/uploads/2021/02/Data-Launch-Updated-Post-Presentation-20210107-2.pdf> (zugegriffen 27. Dezember 2021).
- [106] TDK Electronics AG, CeraCharge®, (2020). <https://www.tdk-electronics.tdk.com/download/2497906/34992408a5ac6711037617262201d5b0/dl-ceracharge-presentation.pdf> (zugegriffen 18. April 2022).
- [107] R.E. Mistler, E.R. Twiname, Tape Casting: Theory and Practice, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 2000.
- [108] H. Hellebrand, Tape Casting, in: Mater. Sci. Technol., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2006: S. 190–265. <https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0192>.
- [109] A. Heunisch, A. Dellert, A. Roosen, Effect of powder, binder and process parameters on anisotropic shrinkage in tape cast ceramic products, J. Eur. Ceram. Soc. 30 (2010) 3397–3406. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.012>.
- [110] R. Moreno, The role of slip additives in tape-casting technology. Part I: Solvents and dispersants, Am. Ceram. Soc. Bull. 71 (1992) 1647–1657.
- [111] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, Dispersionen und Emulsionen, Steinkopff, Heidelberg, 1997. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-59248-5>.
- [112] H. Salmang, H. Scholze, Keramik, Springer Berlin Heidelberg, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-49469-0>.
- [113] K. Schwartzwalder, A.W. Somers, Method of Making Porous Ceramic Articles, U.S. Patent 3,090,094, Flushing Mich., 1963.
- [114] D.J. Green, P. Colombo, Cellular ceramics: Intriguing structures, novel properties, and innovative applications, MRS Bull. 28 (2003) 296–300. <https://doi.org/10.1557/mrs2003.84>.
- [115] A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.J. Gauckler, Processing routes to macroporous ceramics: A review, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 1771–1789. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x>.

- [116] C. Voigt, E. Jäckel, C.G. Aneziris, J. Hubálková, Investigations of reticulated porous alumina foam ceramics based on different coating techniques with the aid of μ CT and statistical characteristics, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2415–2422. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.001>.
- [117] C. Voigt, C.G. Aneziris, J. Hubálková, Rheological characterization of slurries for the preparation of alumina foams via replica technique, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1460–1463. <https://doi.org/10.1111/jace.13522>.
- [118] M. Scheffler, Part 2 Manufacturing, in: P. Colombo (Hrsg.), *Cell. Ceram. Struct. Manuf. Prop. Appl.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2005: S. 31–56.
- [119] F. Schröckert, N. Schiffmann, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M.J. Hoffmann, Tape casted thin films of solid electrolyte Lithium-Lanthanum-Titanate, *Solid State Ionics.* 328 (2018) 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.10.028>.
- [120] N. Schiffmann, F. Schröckert, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M.J. Hoffmann, Development and characterization of half-cells based on thin solid state ionic conductors for Li-ion batteries, *Solid State Ionics.* 333 (2019) 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.020>.
- [121] F. Schröckert, Herstellung dünner Folien aus Lithium-Lanthan-Titanat zur Anwendung als Festkörperelektrolyt, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, 2019. <https://doi.org/10.5445/IR/1000100762>.
- [122] M.J. Hoffmann, K.G. Schell, E.C. Bucharsky, Verfahren zur Herstellung Li-Ionenleitender Lithiumaluminiumtitanphosphate und deren Verwendung als Festkörperelektrolyte, WO/2013/156116, 2013.
- [123] K.G. Schell, F. Lemke, E.C. Bucharsky, A. Hintennach, M.J. Hoffmann, Microstructure and mechanical properties of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.567}\text{TiO}_3$, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 2232–2240. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0516-1>.
- [124] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- [125] Technischen Komitee ISO/TC 206, Hochleistungskeramik - Bestimmung der Dichte und der scheinbaren Porosität (DIN EN ISO 18754:2022-06), 2022. <https://doi.org/https://dx.doi.org/10.31030/3350598>.

- [126] N. Schiffmann, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, C.A. Fritsch, M. Knapp, M.J. Hoffmann, Upscaling of LATP synthesis: Stoichiometric screening of phase purity and microstructure to ionic conductivity maps, *Ionics* (Kiel). 27 (2021) 2017–2025. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-03961-x>.
- [127] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Phys. Condens. Matter.* 192 (1993) 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-l](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-l).
- [128] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, *Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy*, *Adv. Mater.* 2 (1990) 132–138. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>.
- [129] K. Funke, Jump relaxation in solid ionic conductors, *Solid State Ionics.* 28–30 (1988) 100–107. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(88\)80015-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80015-8).
- [130] S. Breuer, D. Prutsch, Q. Ma, V. Epp, F. Preishuber-Pflügl, F. Tietz, M. Wilkening, Separating bulk from grain boundary Li ion conductivity in the sol-gel prepared solid electrolyte $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 21343–21350. <https://doi.org/10.1039/c5ta06379e>.
- [131] C. Vinod Chandran, S. Pristat, E. Witt, F. Tietz, P. Heitjans, Solid-State NMR Investigations on the Structure and Dynamics of the Ionic Conductor $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$), *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 8436–8442. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00318>.
- [132] M.N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [133] Y. Zhao, N. Schiffmann, A. Koeppe, N. Brandt, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M. Selzer, B. Nestler, Machine Learning Assisted Design of Experiments for Solid State Electrolyte Lithium Aluminum Titanium Phosphate, *Front. Mater.* 9 (2022) 1–12. <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.821817>.
- [134] Y. Xiao, Y. Wang, S.H. Bo, J.C. Kim, L.J. Miara, G. Ceder, Understanding interface stability in solid-state batteries, *Nat. Rev. Mater.* 5 (2020) 105–126. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0157-5>.
- [135] L. Miara, A. Windmüller, C.L. Tsai, W.D. Richards, Q. Ma, S. Uhlenbruck, O. Guillon, G. Ceder, About the Compatibility between High Voltage Spinel Cathode Materials and Solid Oxide Electrolytes as a Function of Temperature, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 26842–26850. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09059>.
- [136] Y. Zhu, X. He, Y. Mo, First principles study on electrochemical and chemical stability of solid electrolyte-electrode interfaces in all-solid-state Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 3253–3266. <https://doi.org/10.1039/c5ta08574h>.

- [137] K. Schäfer, Orientierte Verwachsung von Rutil und Hämatit vom Mittelbärg, (2016). www.mineralienatlas.de/viewF.php?param=1461431130. (zugegriffen 24. November 2021).
- [138] P. Hartmann, T. Leichtweiss, M.R. Busche, M. Schneider, M. Reich, J. Sann, P. Adelhelm, J. Janek, Degradation of NASICON-type materials in contact with lithium metal: Formation of mixed conducting interphases (MCI) on solid electrolytes, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 21064–21074. <https://doi.org/10.1021/jp4051275>.
- [139] C. Chen, Ionic conductivity, lithium insertion and extraction of lanthanum lithium titanate, *Solid State Ionics.* 144 (2001) 51–57. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00884-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00884-0).
- [140] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139878326>.

Veröffentlichungen

Auflistung der eigenen wissenschaftlichen Veröffentlichungen:

Tape casted thin films of solid electrolyte Lithium-Lanthanum-Titanate

F. Schröckert, **N. Schiffmann**, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M.J. Hoffmann

Solid State Ionics. 328 (2018) 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.10.028>.

Development and characterization of half-cells based on thin solid state ionic conductors for Li-ion batteries

N. Schiffmann, F. Schröckert, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M.J. Hoffmann

Solid State Ionics. 333 (2019) 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.020>.

Upscaling of LATP synthesis: Stoichiometric screening of phase purity and microstructure to ionic conductivity maps

N. Schiffmann, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, C.A. Fritsch, M. Knapp, M.J. Hoffmann

Ionics (Kiel). 27 (2021) 2017–2025. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-03961-x>.

Machine Learning Assisted Design of Experiments for Solid State Electrolyte Lithium Aluminum Titanium Phosphate

Y. Zhao, **N. Schiffmann**, A. Koeppe, N. Brandt, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M. Selzer, B. Nestler

Front. Mater. 9 (2022) 1–12. <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.821817>.

Oxide ceramic electrolytes for all-solid-state lithium batteries – cost-cutting cell design and environmental impact

A. Schreiber, M. Rosen, K. Waetzig, K. Nikolowski, **N. Schiffmann**, H. Wiggers, M. Küpers, D. Fattakhova-Rohlfing, W. Kuckshinrichs, O. Guillon, M. Finsterbusch

Green Chem. 25 (2023) 399–414. <https://doi.org/10.1039/D2GC03368B>.

Betreute studentische Arbeiten

Luis Wengenmayer, Bachelorarbeit KIT-IAM-KWT, 2019

Entwicklung und Charakterisierung von Schwammstrukturen basierend auf Festkörperionenleitern für Lithium-Ionen Batterien

Betreuer: M. J. Hoffmann

Co-Betreuer: Nikolas Schiffmann, E. C. Bucharsky, K. G. Schell

Pauline Klute, Bachelorarbeit KIT-IAM-KWT, 2020

Realisierung und Charakterisierung verschiedener Formgebungsverfahren für den Festkörperelektrolyten LATP

Betreuer: M. J. Hoffmann

Co-Betreuer: Nikolas Schiffmann, E. C. Bucharsky, K. G. Schell

Annika Eberwein, Masterarbeit KIT-IAM-KWT, 2020

Herstellung und Charakterisierung LTP-basierter Verbindungen mit (Teil-) Substitution von Ti

Betreuer: M. J. Hoffmann

Co-Betreuer: Nikolas Schiffmann, E. C. Bucharsky, K. G. Schell