

Dominik Hanft

Aerosolbasierte Kaltabscheidung  
Lithium-Ionen leitender  
Festelektrolytschichten  
mit Granatstruktur

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

**Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften**

**der Universität Bayreuth**

**zur Erlangung der Würde eines**

**Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)**

**genehmigte Dissertation**

**von**

**Dipl.-Ing. Dominik Hanft**

**aus**

**Lichtenfels**

**Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos**

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

**Tag der mündlichen Prüfung: 02.08.2019**

**Lehrstuhl für Funktionsmaterialien**

**Universität Bayreuth**

**2019**



Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 14

**Dominik Hanft**

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

Shaker Verlag  
Düren 2019

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

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

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

Copyright Shaker Verlag 2019

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7044-6

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## **Vorwort der Herausgeber**

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

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

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

Bayreuth im August 2019

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



## Danksagung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Zusammenfassung

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

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

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

Der Fokus der Weiterbehandlung des Pulverwerkstoffes lag auf der Aufbereitung mittels verschiedener Mahlverfahren. Ziel war hier die Nutzbarmachung für die Aerosol-Deposition. Besonderes Augenmerk galt der phasenreinen Weiterverarbeitung der Pulver, um die Bildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  unter Einwirkung von Umgebungsbedingungen zu vermeiden. Hier wurden drei verschiedene Mahlverfahren miteinander verglichen. Trockenmahlen

führt unter diesem Gesichtspunkt zu den reinsten Pulvern, wenngleich Trockenmahlen Nachteile bezüglich der geringen Chargengröße hat. Beim Mahlen in Cyclohexan ist dafür ein nachträgliches Entfernen des Lösemittels erforderlich. Der Strahlmahlprozess erzeugt im Pulver aufgrund prozesstechnischer Gegebenheiten die höchsten Verunreinigungen mit Feuchte und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , bietet aber den Vorteil eines hohen Durchsatzes. Pulver aller drei Herstellungsrouten können mittels Aerosol-Deposition zu Dickschichten verarbeitet werden. Für das in Lösemittel gemahlene und das strahlgemahlene Pulver sind jedoch zusätzliche Temperschritte erforderlich. Der Feuchtegehalt des Pulverwerkstoffes spielt für das Beschichtungsverhalten eine zentrale Rolle. Hohe Feuchtegehalte im Pulver erzeugen lediglich kreideartige Schichten, während Pulver aus nachträglicher Temperaturbehandlung geringe Feuchtegehalte aufweisen und homogene und stabile Schichten ermöglichen. Ein nachträgliches Entfernen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  aus dem Pulver bei erhöhten Auslagerungstemperaturen ( $T > 500\text{ °C}$ ) ist allerdings kontraproduktiv. Der positive Effekt des Mahlens für die Schichtabscheidung wird durch ein beginnendes Sintern und die morphologische Veränderung der Pulver wieder zunichtegemacht.

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

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

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

Basierend auf den erzielten Ergebnissen werden im Schlusskapitel Grundzüge zur aerosolbasierten Herstellung von Feststoff-Batterien und Komponenten erörtert. Möglichkeiten bieten sich neben der Herstellung von Einzelkomponenten, wie der Direktabscheidung von Festelektrolyt-Dickschichten auf Elektrodenmaterialien auch für die Herstellung von Kompositkathoden aus z. B. Ionenleiter, Leitrühr und Aktivkomponente (z.B.  $\text{LiFePO}_4$ ) mittels Aerosol-Codeposition von Pulvermischungen. Aussichtsreiche Ansätze werden anhand explorativer Studien näher erläutert.



## Summary

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

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

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

The focus of the further treatment of the powder material was on the milling treatment to make the powder suitable for the AD process. Particular attention was paid to the phase-pure handling and further processing of the powders in order to avoid the formation of the insulating  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  phase under the influence of environmental conditions. Three different grinding processes were compared here. In terms of contamination, dry-milling leads to

the purest powders with the least amounts of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , although dry-milling has disadvantages with regards to the small batch size. When grinding in cyclohexane, subsequent removal of the solvent is required. The fluidized bed jet-milling process shows the highest impurities of moisture and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  due to the ambient process conditions. However, it offers the advantage of high throughput. Powders from all three production routes can be processed into thick-films by means of AD, whereby additional annealing steps are required for the powder milled in solvent and the jet-milled powder. The moisture content of the powder material plays a central role in the deposition behaviour. High moisture contents in the powder result in chalk-like films, while a reduced moisture content in the powder due to, e.g., subsequent temperature treatment enables homogeneous and stable thick-films. Subsequent removal of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  from the powder at elevated temperatures ( $T > 500\text{ }^\circ\text{C}$ ) is, however, counterproductive, since the positive effect of milling for film deposition is cancelled out by the beginning of sintering and morphological changes of the powder.

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

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

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

Based on the obtained results, the final chapter discusses the basic principles of a possible AD-based production of ASSBs and components. In addition to the production of individual components, such as the direct deposition of solid electrolyte thick-films on electrode materials, there are also possibilities for the production of composite cathodes (e.g. from ion conductors, carbon black, and active electrode components (e.g. LiFePO<sub>4</sub>)) with Aerosol Codeposition of powder mixtures. Promising approaches are explained in explorative studies.



## Inhaltsverzeichnis

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

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

---

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



## 1 Einleitung

Das Speichern elektrischer Energie betrifft den Alltag der Menschen in zunehmendem Maße. Die Elektromobilität ist eines der großen Themen der Gegenwart und näheren Zukunft. Zur Verbesserung der Akzeptanz elektrischer Fortbewegung in der Bevölkerung und der Konkurrenzfähigkeit gegenüber konventionellen Verbrennungsmotoren bedarf es zum einen des Ausbaus der Infrastruktur, um ein flächendeckendes Netz an Ladestationen zu schaffen. Zum anderen ist es geboten, die Reichweite elektrisch betriebener Fahrzeuge durch Erhöhung der Energiedichte derzeitiger Batteriesysteme zu steigern [3] sowie gleichzeitig deren Ladedauer deutlich zu verringern. Andre *et al.* rechnen mit Reichweiten von ca. 480 km, welche zukünftige Batteriesysteme leisten müssen, damit Elektromobilität in der Breite konkurrenzfähig ist [3]. Systeme müssen hierfür in den nächsten Jahren Energiedichten von etwa 700 Wh/l bzw. 300 Wh/kg auf Zellebene erzielen. Ein weiterer entscheidender Aspekt ist die Sicherheit von Batteriezellen in mobilen Anwendungen. Momentan gängige Zellen mit brennbaren Flüssigelektrolyten bergen ein erhebliches Sicherheitsrisiko [4]. Neue Ansätze sind erforderlich, um Lösungen für die genannten Problemstellungen zu bieten. Zur Erhöhung der Energiedichte sind neuartige Elektrodenmaterialien und Konzepte erforderlich, die auch auf Elektrolytseite Innovationen erfordern. Dies bedingt des Weiteren auch die Fertigungstechnik, welche das Prozessieren reaktiver Materialien leisten kann. Metallisches Lithium könnte aufgrund der hohen theoretischen Energiedichte (3860 mAh/g) die Energiedichte von Zellen entscheidend erhöhen [5]. Es gilt daher als aussichtsreiches Anodenmaterial. Ein entscheidendes Hindernis bei der Verwendung von Lithium ist die Dendriten-Bildung und das damit einhergehende potentielle Risiko durch Versagen der Zelle [6–8]. Dieses Problem ist bisher noch nicht zufriedenstellend gelöst. Keramische Festelektrolyte (FE) mit hoher mechanischer und thermischer Stabilität, die zudem nicht brennbar sind, könnten hier einen entscheidenden Lösungsansatz bieten [9–11] und gleichzeitig den Sprung zu hohen Stromdichten bereiten [12,13]. Wegweisende Entwicklungen neuer Materialsysteme in den letzten Jahren lassen keramische und glasartige Festelektrolyte mit hoher ionischer Leitfähigkeit zu den flüssigen Elektrolytsystemen aufschließen [14–17] und bringen somit die Lithium-basierte „All-Solid-State“-Batterie (ASSB) als mögliches Zukunftsmodell in die Startlöcher [12]. Der oxidische Li<sup>+</sup>-Ionenleiter Lithium-Granat mit der allgemeinen

Summenformel  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ist aufgrund der hohen Leitfähigkeiten von bis zu  $1 \text{ mS/cm}$  bei gleichzeitig hoher mechanischer Stabilität einer der aussichtsreichsten Kandidaten unter den Festelektrolyten [18,19].

Neben dem reinen Werkstoff wirkt sich die Prozesstechnologie entscheidend auf die Herstellungskosten und vor allem die finalen Eigenschaften der Zellen aus. Laut aktueller Studien sollte die Schichtdicke der FE-Komponente bei gegebenen Leitfähigkeiten deutlich unter  $100 \mu\text{m}$  liegen [11,20], um den Zellinnenwiderstand so gering wie möglich zu halten und Gewicht einzusparen. Speziell im Falle des Elektrolyten sind die Anforderungen also besonders hoch. Das betrifft den Sicherheitsaspekt (dicht, fehlerfrei, homogen in Dicke und Mikrostruktur sowie mechanisch stabil) und einen geringen flächenspezifischen Widerstand (geringe Dicke, stabile und hochleitfähige bzw. dünne Grenzflächen).

Die Aerosol-Deposition (AD) oder aerosolbasierte Kaltabscheidung als neuartiges Verfahren zur Herstellung keramischer Dickschichten vereint die Eigenschaften von Raumtemperatur-Prozessbedingungen mit den Möglichkeiten der Herstellung dichter Dickschichten ( $2\text{--}200 \mu\text{m}$ ) [1,2,21]. Durch die Prozessbedingungen ergeben sich für keramische Werkstoffe damit grundsätzlich eine Vielzahl neuer Anwendungsfelder und Werkstoffe, wie etwa die Beschichtung von Polymeren und Keramik-Polymer-Komposite oder die Herstellung von Schichten aus niedrig zersetzenden Werkstoffen. Das Verfahren bietet damit einen Lösungsansatz für die Herstellung keramischer Festelektrolyte und erfüllt zumindest theoretisch die Anforderungen an Festelektrolytmembranen.

In dieser Arbeit werden lithiumionenleitende Festelektrolyt-Dickschichten mit Granatstruktur mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellt und deren grundlegende Eigenschaften untersucht. Eine detaillierte Erläuterung der Ziele folgt in Kapitel 3 nach den theoretischen Grundlagen.

## 2 Grundlagen

Im Folgenden werden ausgehend vom Aufbau und den Grundbegriffen einer Batteriezelle die nötigen Anforderungen an Festelektrolyte abgeleitet sowie die Eigenschaften des hier untersuchten Werkstoffes Lithium-Granat dargelegt. Weiterhin werden die Grundlagen und geeigneten Methoden zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften von Festelektrolyten besprochen. Neben dem Werkstoff wird als weiterer wichtiger Punkt dieser Arbeit die verwendete Beschichtungsmethode der aerosolbasierten Kaltabscheidung ausführlich beschrieben. Es erfolgt eine Einordnung des Prozesses und der resultierenden Schichteigenschaften in bestehende Verfahren.

### 2.1 Grundbegriffe und Aufbau einer Batteriezelle

#### 2.1.1 Grundlegender Aufbau und Rolle des Elektrolyten

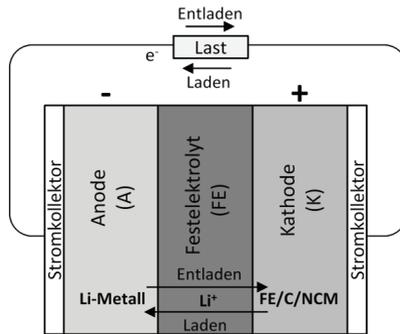
Die Batterie ist ein chemischer Speicher, der im technischen Sinne eine serielle Verschaltung mehrerer galvanischer Halbzellen darstellt. Ist dieser Speicher wieder aufladbar, d. h. kann auch die Umwandlung von elektrischer in chemische Energie erfolgen, so spricht man vom Akkumulator oder der Sekundärzelle [22]. Grundlegende Bauelemente einer Zelle sind die beiden Elektroden und der Elektrolyt sowie die Stromableiter und ein Separator (Abbildung 2.1). Die beiden Elektroden (Anode und Kathode) sind der chemische Speicher der Zelle. Der Elektrolyt dient der Leitung der Ionen, wobei der Separator den direkten Kontakt zwischen den Elektroden verhindert. Bei Verwendung eines Festelektrolyten übernimmt dieser gleichzeitig die Aufgabe des Separators.

Bei Entladung der Zelle (z. B. Li-Zelle) wird die Anode (Li-Metall) oxidiert, wobei erzeugte  $\text{Li}^+$ -Ionen durch den Elektrolyten und die Elektronen  $e^-$  über den Verbraucher zur Kathode wandern. Die Kathode wird dabei reduziert. Im elektrochemischen Sinne würden in Laderichtung des Akkumulators Oxidation und Reduktion an der jeweils entgegengesetzten Elektrode stattfinden und damit ebenfalls die Bezeichnungen Kathode und Anode wechseln. Zur Vereinfachung wird daher nachfolgend, wie auch in der Literatur üblich, die Entladerichtung betrachtet, sodass die negative Elektrode die Anode und die positive Elektrode die Kathode darstellt.

Die Zellspannung  $U$  einer Batteriezelle bestimmt sich aus der Differenz der beiden Halbzellpotentiale  $\varphi_{el}$

$$U = \varphi_K - \varphi_A \quad (2.1),$$

welche wiederum von den ablaufenden Redoxreaktionen bestimmt werden. Die Gleichgewichtsspannung unter Standardbedingungen ergibt sich für Elemente aus der Differenz der Spannungen aus der elektrochemischen Spannungsreihe. Sie wird manchmal auch als elektromotorische Kraft für den Stromfluss bezeichnet [5], obgleich der Begriff nach *IUPAC* nicht benutzt werden sollte. Ohne Belastung stellt sich die Leerlaufspannung  $U_0$  ein. Sie ist abhängig von den jeweiligen Elektrodenmaterialien, vom Ladezustand der Zelle und von der Temperatur.



**Abbildung 2.1:** Potentieller schematischer Aufbau einer Feststoffbatteriezelle mit Stromsammelr, Lithium-Metall-Anode, Festelektrolyt und beispielhaftem Kathodenkomposit aus Festelektrolyt, Ruß und Speicherkomponente  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})_{1-x}\text{O}_2$  (NCM).

Eine Zelle mit Li-Metall-Anode und NCM-Kathode besitzt theoretisch, je nach Zusammensetzung, eine Zellspannung von 3,8–4,2 V [22]. Die Zellspannung von konventionellen  $\text{Li}^+$ -Ionen-Zellen auf Basis von Graphit-Anode und z. B.  $\text{LiCoO}_2$ -Kathode liegt mit 3,7–3,9 V aufgrund des Potentials von Graphit vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  etwas niedriger. Die Kapazität einer Batterie ergibt sich aus der unter den jeweiligen Bedingungen entnehmbaren Ladungsmenge. Bezogen auf Masse oder Volumen der jeweiligen Elektrode ergibt sich die spezifische gravimetrische (mAh/g) oder volumetrische (mAh/l) Kapazität. Die eigentliche gespeicherte Energie  $E_{\text{Zell}}$  in einer Batteriezelle ergibt sich aus dem Produkt der geflossenen Ladung  $Q_{el}$  und der Zellspannung  $U$  (2.2).

$$E_{\text{Zell}} = Q_{el} \cdot U \quad (2.2)$$

Ausgehend von der maximalen gravimetrischen, bzw. volumetrischen Energiedichte der Aktivmaterialien ist die Energiedichte der Zelle aufgrund der passiven Komponenten wie Elektrolyt, Stromableiter, Separator und Überdimensionierung von Elektroden etc.

reduziert. Die Leistung einer Batteriezelle  $P_{el}$  ergibt sich aus dem Stromfluss  $I$  bei einer gegebenen Spannung  $U$ .

$$P_{el} = U \cdot I \quad (2.3)$$

Dabei ergeben sich unter Belastung der Zelle eine Reihe an Überspannungen, wodurch die real nutzbare Klemmspannung niedriger ausfällt als die Leerlaufspannung  $U_0$  [5,22]:

- Diffusionsüberspannungen, welche durch die zugängliche Fläche, bzw. Porosität der Aktivmaterialien beeinflusst wird
- Durchtrittsüberspannungen/Aktivierungsüberspannungen beim Übergang von elektronischer zu ionischer Leitung (beeinflusst durch Grenzflächen zwischen Elektrode und Elektrolyt)
- Ohmsche Überspannungen durch Leitungsverluste in Stromableiter, Elektroden und Elektrolyt

Die ohmschen Verluste des Elektrolyten und speziell des Festelektrolyten liefern hier den entscheidenden Beitrag zum Innenwiderstand einer Batteriezelle. Der flächenspezifische Widerstand ( $ASR$ ) kann als vergleichendes Maß zwischen Systemen herangezogen werden und ergibt sich für dünne Schichten mit homogenem elektrischen Feld aus dem Produkt des ohmschen Widerstands  $R$  und der Fläche  $A$ , bzw. aus der Elektrolytdicke  $t_s$  und der Leitfähigkeit  $\sigma$ .

$$ASR = R \cdot A = \frac{t_s}{\sigma} \quad (2.4)$$

Er ist ein entscheidender Ansatzpunkt für die Verbesserung von Zellen, um die Vorteile neuartiger Elektrodenmaterialien mit hoher Energiedichte bzw. hoher spezifischer Kapazität auch real nutzen zu können.

### **2.1.2 Anforderungen an Festelektrolyte und Hürden für die Umsetzung von Feststoffbatterien**

Aus Blickrichtung der Anwendung ergeben sich Anforderungen, die zukünftige Batteriekonzepte erfüllen müssen, wie etwa eine Steigerung der Energiedichte. Dies kann durch Hochvolt-Kathoden (z. B. Ni/Mn-haltige Spinelle  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  [23]) und durch Anodenmaterialien wie z. B. Lithium (theoretische spezifische Kapazität von 3860 mAh/g) erreicht werden [3,5,12,24]. Unter Umständen sind dazu allerdings komplett neue Materialkonzepte und Architekturen auf Zellebene nötig, was wiederum neue Anforderungen an Elektrolyt und Separator erzeugt [5]:

- Sicherheitsaspekt – Gewährleistung der Separation der Elektroden, Verhindern eines Kurzschlusses und thermischen Durchgehens

- Ionische Leitfähigkeit – hohe ionische Leitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich bei gleichzeitig geringer elektronischer Leitfähigkeit
- Stabilität – Elektrochemische Stabilität im Potentialbereich der Redoxreaktionen der beiden Elektroden und chemische Stabilität gegenüber Komponenten in Kathode, Anode und nächsten Komponenten

Der Sicherheitsaspekt und die Verwendung von Hochvoltmaterialien erfordern Alternativen zu konventionellen Flüssigelektrolyt-Systemen. Dabei haben sich in den letzten Jahren verschiedene keramische und glasartige Festelektrolyte hervorgetan, die sich durch hohe ionische Leitfähigkeiten ( $10^{-4}$ – $10^{-2}$  S/cm) auszeichnen. Zu aussichtsreichen Vertretern gehören unter anderem sulfidische Gläser [17], Phosphate [25], halogenhaltige Antiperowskite [26] und die oxidkeramischen Lithium-Granate [27]. Dabei gibt es bisher noch entscheidende Hürden, die eine Umsetzung von Batteriesystemen mit hoher Energiedichte verzögern:

- Für eine hohe Energiedichte ist kathodenseitig die Entwicklung neuer Hochvolt-Komposite mit hohem Anteil an Speicherkomponente bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung der notwendigen Leistungsdichte (hohe Leitfähigkeit für Ionen/Elektronen bzw. große Oberfläche des Aktivmaterials) erforderlich.
- Ein entscheidendes Hindernis ist die Reaktivität zwischen Elektroden- und Elektrolytwerkstoffen. Aktuelle Studien zeigen, dass auch Festelektrolyte eingeschränkte thermodynamische Stabilität im Potentialbereich von Lithium-Metall und verschiedensten Kathodenmaterialien besitzen [28–30]. Festelektrolyte wie  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$  (LLTO) und  $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$  (LISICON) bilden in Kontakt mit Lithium elektronisch leitende Grenzschichten, sodass die Zersetzung des Werkstoffs kontinuierlich fortschreitet. Lithium-Granat ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) scheint gegenüber Lithium stabil zu sein bzw., wenn überhaupt, nur dünne elektronisch isolierende Grenzschichten zu bilden [31]. Damit ergibt sich möglicherweise die Notwendigkeit stabilisierender Beschichtungen der Elektrolytschicht oder der Aktivkomponente [32]. Um eine hohe Kathodenausnutzung zu erreichen, ist nach aktuellem Stand auch die Implementierung von Festelektrolyt im Kathodenkomposit erforderlich. Die relevante Grenzflächenstabilisierung erstreckt sich damit auch in diesen Bereich.
- Die Neigung von Lithium-Metall zur Dendritenbildung begrenzt bisher die erforderliche Zyklenstabilität von Zellen [9,33]. Weitere Erkenntnisse über die entscheidenden Mechanismen an der Li/Elektrolyt-Grenzschicht sind hier zwingend erforderlich [34,35].

- Allem voran ist für den vorher genannten Punkt das Prozessieren des Festelektrolyten als dichte, stabile Schicht erforderlich, um grundsätzlich dem Dendritenwachstum bei Verwendung von Li-Metall Widerstand zu bieten und das Versagen durch Kurzschluss zu verhindern. Um hohe Energie- und Leistungsdichten erreichen zu können, muss der Elektrolyt in geringer Dicke prozessiert werden, grundsätzlich unter Berücksichtigung der mechanischen Stabilität. Ein möglicher Zielbereich liegt hier zwischen 25 und 100  $\mu\text{m}$  Schichtdicke.

## 2.2 Ionenleitung in Festelektrolyten

Für die theoretischen Betrachtungen der ionischen Leitung des keramischen Festelektrolytwerkstoffes wird hier ein homogener Werkstoff angenommen. Die Leitung erfolgt im Kristallgitter. Die Leitfähigkeit  $\sigma$  ergibt sich aus dem ohmschen Gesetz mit der Stromdichte  $j$  und dem elektrischen Feld  $E$  [36] (S. 302).

$$\sigma = \frac{j}{E} \quad (2.5)$$

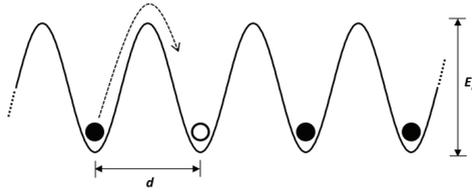
Sie kann auch über die Beweglichkeit  $\mu$  und Anzahl der Ladungsträger  $n$  mit der Elementarladung  $e$  bestimmt werden. [36], (S. 356).

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu \quad (2.6)$$

Tragen unterschiedliche Ladungsträger zur Leitung bei, ergibt sich die Gesamtleitfähigkeit  $\sigma$  aus der Summe der Leifähigkeiten für die unterschiedlichen Spezies im Werkstoff, z. B. Elektronen  $e^-$  und Lithium-Ionen  $\text{Li}^+$ .

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i e \cdot n_i \cdot \mu_i \quad (2.7)$$

Die  $\text{Li}^+$ -Ionenleitung im Festelektrolyten funktioniert über die Bewegung der Ladungsträger im Kristallgitter, wobei die  $\text{Li}^+$ -Ionen durch „Leerstellen-Hopping“ zwischen unbesetzten Gitterplätzen wandern können [37] (S. 15 ff.). Ein Platzwechsel ist nur möglich, sofern die nächste besetzbare Gitterposition nicht bereits durch ein  $\text{Li}^+$ -Ion besetzt ist. Der Platzwechsel zur nächsten Leerstelle wird aufgrund von Abstoßungskräften durch Ionen auf den umgebenden Gitterplätzen erschwert, sodass jeder Platzwechsel eine gewisse Aktivierungsenergie  $E_A$  erfordert (Abbildung 2.2).



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung des Platzwechsels eines  $\text{Li}^+$ -Ions (Punkt) auf eine Leerstelle im Gitter (Kreis) durch Überwinden der Energiebarriere  $E_A$ .

Der Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit  $\sigma$ , der Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Temperatur  $T$  ist in (2.8) beschrieben, mit der Boltzmannkonstante  $k_B$  und dem präexponentiellen Faktor  $A$  [36], (S. 356).

$$\sigma = \frac{A}{T} \cdot e^{\frac{-E_A}{k_B T}} \quad (2.8)$$

In arrheniusartiger Darstellung der Leitfähigkeit  $\log \sigma$  über der reziproken Temperatur  $1/T$  kann die Aktivierungsenergie  $E_A$  aus der Steigung der halblogarithmischen Darstellung berechnet werden.

### 2.2.1 Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie

Um die Leitfähigkeit von Ionenleitern zu bestimmen, kann die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) herangezogen werden. Dabei wird zwischen Elektroden eine elektrische Wechselspannung mit der Amplitude der Spannung  $U_0$  und der Kreisfrequenz  $\omega (= 2\pi f)$  aufgegeben (2.9) und die zugehörige Wechselstromantwort mit der Amplitude  $I_0$  und der Phasenverschiebung  $\varphi$  aufgezeichnet (2.10).

$$U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (2.9)$$

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.10)$$

Daraus kann die komplexe Impedanz  $\underline{Z}(\omega)$  errechnet werden, deren Realteil  $\text{Re}\{\underline{Z}\}$ , Imaginärteil  $\text{Im}\{\underline{Z}\}$ , Betrag  $|\underline{Z}|$  und Phasenverschiebung  $\varphi$  in den Gleichungen (2.11) bis (2.15) definiert sind.

$$\underline{Z}(\omega) = |\underline{Z}(\omega)| \cdot e^{j\varphi(\omega)} = \text{Re}(\underline{Z}(\omega)) + j\text{Im}(\underline{Z}(\omega)) \quad (2.11)$$

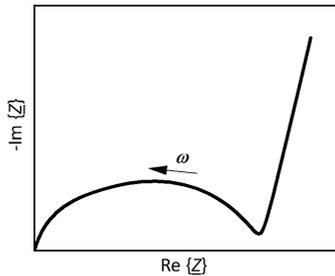
$$\text{Re}\{\underline{Z}(\omega)\} = |\underline{Z}(\omega)| \cdot \cos(\varphi) := Z'(\omega) \quad (2.12)$$

$$\text{Im}\{\underline{Z}(\omega)\} = |\underline{Z}(\omega)| \cdot \sin(\varphi) := Z''(\omega) \quad (2.13)$$

$$|\underline{Z}(\omega)| = \sqrt{(\text{Re}\{\underline{Z}(\omega)\})^2 + (\text{Im}\{\underline{Z}(\omega)\})^2} \quad (2.14)$$

$$\varphi(\omega) = \arctan \frac{\operatorname{Im}\{\underline{Z}(\omega)\}}{\operatorname{Re}\{\underline{Z}(\omega)\}} \quad (2.15)$$

Nachfolgend ist beispielhaft das frequenzabhängige Impedanzspektrum eines Festelektrolyt-Ionenleiters mit blockierenden Elektroden dargestellt (Abbildung 2.3). Im hochfrequenten Bereich ergibt sich ein Halbkreis, der üblicherweise auf die Ionenleitung im Werkstoff zurückzuführen ist. Im Niederfrequenten entsteht ein ansteigender Ast, der üblicherweise vom Effekt blockierender Elektroden herrührt. Der Halbkreis ist daher relevant für die Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit des Werkstoffes. Zur modellhaften Beschreibung ist es sinnvoll, sich die grundlegenden Prozesse der Ionenleitung vorzustellen. Eine Probe besteht grundsätzlich zunächst aus Körnern und Korngrenzen.



**Abbildung 2.3:** Schematische Nyquist-Darstellung des Impedanzspektrums eines Ionenleiters mit blockierenden Elektroden.

Die Ionenleitung durch das Korn und über Korngrenzen hinweg, kann als eine Serienschaltung von Widerständen  $R_i$  angesehen werden, wobei durch die Korngrenzen auch kapazitive Effekte verursacht werden. Die Leitung im Werkstoff, in Nyquist-Darstellung ein Halbkreis (vgl. Abbildung 2.4a), kann damit über eine  $R||C$ -Parallelschaltung beschrieben werden [38] (S. 16).

$$\underline{Z}(\omega)_{R||C} = \frac{R}{1+j\omega RC} \quad (2.16)$$

Jedoch ist das  $R||C$ -Glied nur für den Idealfall passend. Wie in Abbildung 2.3 dargestellt, ergeben sich für den realen Werkstoff Abweichungen von der Form eines idealen Halbkreises. Beispielsweise können Oberflächeneffekte oder eine heterogene Mikrostruktur die Streuung in den elektrischen Eigenschaften der Probe hervorrufen [39,40]. Dies kommt einer Verteilung der Zeitkonstanten  $\tau_i$  der Leitungsmechanismen gleich [38].

$$\tau_i = \omega_{i\max}^{-1} = R_i \cdot C_i \quad (2.17)$$

$\omega_{\max}$  bezeichnet die Kreisfrequenz bei welcher der Imaginärteil der Impedanz sein Maximum hat. In der Nyquist-Darstellung entspricht dies einer Abflachung des Halbkreises. Eine zuverlässigere Anpassung der Messdaten kann durch ein Ersatzschaltbild aus Widerstand und parallelem Constant-Phase-Element (CPE) erreicht werden [38], mit dem CPE-Parameter  $Q$  und dem Parameter  $n$  ( $0 < n \leq 1$ ) [41].

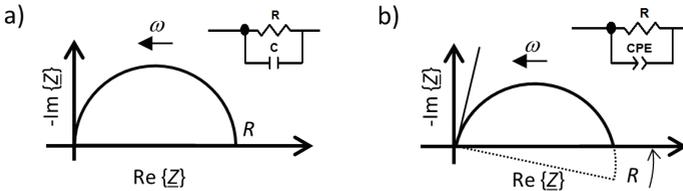
$$\underline{Z}(\omega)_{R||CPE} = \frac{R}{1 + RQ(j\omega)^n} \quad (2.18)$$

Die mathematische Beschreibung entspricht einem um den Ursprung gedrehten Halbkreis (Abbildung 2.4b) [42]. Der Mittelpunkt des Halbkreises liegt damit unterhalb der Abszisse. Für einen Wert von  $n = 1$  ergibt sich wieder ein  $R||C$ -Element. Die effektive Kapazität  $C_{\text{eff}}$  der Parallelschaltung in der Einheit Farad berechnet sich nach [43].

$$C_{\text{eff}} = \frac{(R \cdot Q)^{1/n}}{R} \quad (2.19)$$

Die auf Leitung im Werkstoff beruhenden Verluste lassen sich als die Summe aller materialbedingten Widerstände  $R_i$  und somit als Gesamtwiderstand  $R_{\text{tot}}$  berechnen.

$$R_{\text{tot}} = \sum_i R_i \quad (2.20)$$



**Abbildung 2.4:** Ersatzschaltbildmodell in Nyquist-Darstellung einer a) Parallelschaltung aus Widerstand und Kondensator und b) Parallelschaltung aus Widerstand und Constant-Phase-Element (mit  $0,5 < n < 1$ ).

Die effektive Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{eff}}$ , bzw. der effektive spezifische Widerstand  $\rho_{\text{eff}}$  kann über den ermittelten Widerstand und die Probengeometrie berechnet werden.

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{1}{\rho_{\text{eff}}} = F_{\text{Geo}} \cdot \frac{1}{R_{\text{tot}}} \quad (2.21)$$

Hierfür ist die Kenntnis des Geometriefaktors  $F_{\text{Geo}}$  erforderlich. Ist die Probe als Plattenkondensator aus zwei gegenüberliegenden flächigen Elektroden aufgebaut (Abbildung 2.5a), so entspricht der Geometriefaktor dem Verhältnis aus der Elektrolyt-Schichtdicke  $t_s$  und der Fläche  $A$  der Deckelektrode.

$$F_{\text{Geo,p}} = \frac{t_s}{A} \quad (2.22)$$

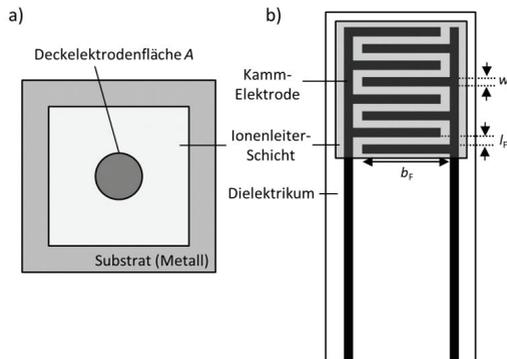
Für Interdigital-Elektroden ist die Berechnung des Geometriefaktors abhängig von der Elektrodengeometrie (s. Abschnitt 4.3) und der Dicke der Festelektrolytschicht [44]. Für die hier verwendeten Abmessungen der Interdigital-Elektroden errechnet sich für Schichtdicken  $> 50 \mu\text{m}$  der Geometriefaktor „unabhängig“ von den geometrischen Größen

$$F_{\text{Geo,IDE}} = \frac{(\epsilon_{r,\text{Subst}} + 1) \cdot \epsilon_0}{C_{\text{leer}}} \quad (2.23)$$

aus der Leerkapazität  $C_{\text{leer}}$  der Interdigital-Elektrode und der relativen Permittivität des Substratmaterials  $\epsilon_{r,\text{Subst}}$  sowie der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0$  [45]. Im Falle geringerer Schichtdicken ( $t_s \ll l_f$ ) ergibt sich die Abhängigkeit von der Geometrie der Interdigital-Elektrode

$$F_{\text{Geo,IDE}} = \frac{l_f}{[(2n_f - 1) \cdot b_f \cdot t_s + 2n_f \cdot w_f \cdot t_s]} \quad (2.24)$$

mit dem Abstand der Elektrodenfinger  $l_f$ , Anzahl der Finger  $n_f$ , Fingerlänge  $b_f$ , der Elektrodenbreite  $w_f$  sowie der Schichtdicke  $t_s$  (Abbildung 2.5b) [46].



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung verschiedener Probengeometrien mit den relevanten Abmessungen zur Bestimmung der Geometriefaktoren für a) Metallsubstrat-Proben mit Festelektrolyt-Schicht und Deckelektrode und b) Interdigital-Elektroden-Struktur mit metallischen Kammelektroden auf einem Grundsubstrat (Dielektrikum) und Festelektrolyt-Deckschicht.

### 2.2.2 Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit über Konstantstrom-Messung

Für die Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit durch Konstantstrom-Messung sind reversible Elektroden erforderlich [5,37]. Die Reaktionen für den Elektronentransfer an den

beiden Elektroden müssen genau entgegengesetzt stattfinden. Die Ladungsträgeranzahl im Elektrolyten ändert sich damit nicht. Es wird davon ausgegangen, dass nur eine ionische Spezies für die Leitung verantwortlich ist. Durch Einprägen eines Stromes kann die Leitfähigkeit mit Hilfe des sich einstellenden Potentials über das ohmsche Gesetz (2.5) unter Berücksichtigung der jeweiligen Probengeometrie berechnet werden.

### 2.2.3 Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit über Hebb-Wagner-Polarisation

Für eine möglichst niedrige Selbstentladung von Zellen ist eine geringe elektronische Leitfähigkeit  $\sigma_e$  des Festelektrolyten erforderlich. Um bei Mischleitern (ionisch und elektronisch) die ionische Leitfähigkeit (speziell hier  $\text{Li}^+$ -Ionenleitung) von der elektronischen Leitfähigkeit (Elektronen und Defektelektronen) trennen zu können, bedient man sich eines Aufbaus mit einer reversiblen und einer blockierenden Elektrode [37,47]. Die reversible Elektrode (z. B. metallisches Lithium) dient als unveränderliches Bezugspotential, wodurch alle Potentialänderungen auf dieses Elektrodenpotential bezogen werden können. Die zweite Elektrode muss blockierend für  $\text{Li}^+$ -Ionen sein, jedoch elektronisch leitfähig und chemisch inert. Entwickelt wurde diese Methode von Wagner und Hebb [48,49]. Bei Anlegen einer Spannung unterhalb der Zersetzungsspannung des Elektrolyten kommt der ionische Strom aufgrund der blockierenden Elektrode zum Erliegen, da keine weiteren Ionen aus der blockierenden Elektrode nachgeliefert werden. Der resultierende stationäre Strom rührt von der elektronischen Leitung her. Der elektronische Strom kann dabei für unterschiedliche Potentiale bestimmt werden. Unter Einbeziehung der Probengeometrie kann die elektronische Leitfähigkeit somit über das ohmsche Gesetz (2.5) berechnet werden.

## 2.3 Der $\text{Li}^+$ -Ionenleiter $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)

Im vorangegangenen Kapitel wurde der  $\text{Li}^+$ -Ionenleiter mit granatartiger Struktur bereits als aussichtsreicher Festelektrolytwerkstoff benannt. Die Struktur und die Eigenschaften des im Folgenden zumeist als Lithium-Granat bezeichneten Werkstoffs werden nun näher erläutert.

### 2.3.1 Zusammenhänge von Kristallstruktur und Leitfähigkeit bei Lithium-Granat

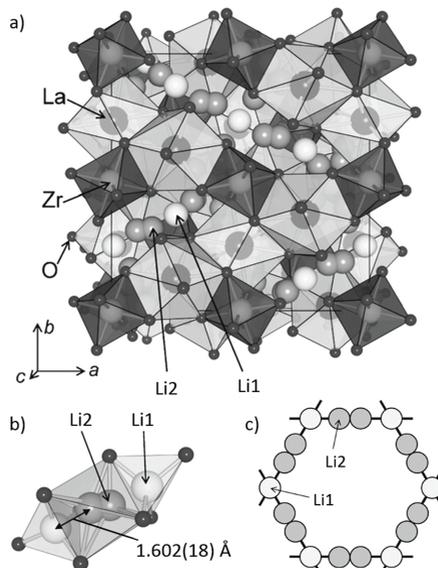
Die Kristallstruktur von Granat ist im Allgemeinen von kubischer Symmetrie in der Raumgruppe  $la-3d$  mit der Summenformel  $A_3^{2+} B_2^{3+} C_3^{4+} O_{12}$ . A, B und C bezeichnen Metalle mit unterschiedlicher Koordination zum Sauerstoff in der Kristallstruktur [50], [51] (S. 441). Das jeweilige Metall-Kation liegt dabei im Inneren der von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen aufgespannten Polyeder vor.

Strukturelle Untersuchungen zu ternären Li-haltigen Granatstrukturen wurden im Jahr 1988 von Mazza an Pulver von  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) [52] sowie von Hyooma *et al.* an Einkristallen [53] veröffentlicht. Für das Pulver ergibt sich eine Struktur kubischer Symmetrie in der Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$  [52]. Dabei sitzen  $\text{La}^{3+}$  auf 8-fach koordinierten Dodekaeder-Plätzen, während  $\text{Ta}^{5+}/\text{Nb}^{5+}$  auf den 6-fach koordinierten Oktaeder-Plätzen sitzen. Da die insgesamt fünf  $\text{Li}^+$ -Ionen nicht alle auf die Tetraeder-Position passen, befindet sich ein Teil dieser Ionen in den Oktaedern. Es wird somit auch von „lithium-stuffed garnets“ gesprochen [54]. In der Granat-Struktur mit drei Lithium-Ionen pro Formeleinheit bleiben diese Positionen unbesetzt [50,55,56].

Erste Untersuchungen zur ionischen Leitfähigkeit der Lithium-Granate wurden von Thangadurai *et al.* durchgeführt [57]. Dabei zeigt der Werkstoff  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) bei Raumtemperatur Leitfähigkeiten um  $10^{-6}$  S/cm. Die Leitung erfolgt in einem dreidimensionalen Netzwerk, wobei die  $\text{Li}^+$ -Ionen auf den Oktaeder-Plätzen einen durchgehenden Leitungspfad aufspannen [56]. Thangadurai *et al.* vermuten daher die Leitung über Leerstellen, wobei die Tetraederplätze vorwiegend als „Quellen und Senken“ für mobile  $\text{Li}^+$ -Ionen dienen. Die Besetzung aneinandergrenzender Tetraeder und Oktaeder im Kristallgitter von  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) führt zu sehr kurzen Li-Li-Abständen mit hohen Abstoßungskräften. Untersuchungen mittels Neutronendiffraktometrie (ND) deuten auf ein „Clustering“ der  $\text{Li}^+$ -Ionen im Gitter hin, wodurch sich Bereiche höherer und niedrigerer Konzentration an  $\text{Li}^+$ -Ionen ergeben [58]. Hierdurch wird die Stabilität der Struktur erhöht. Die Folge ist eine Verzerrung der Oktaeder.

Untersuchungen mittels ND an Granatstrukturen mit niedrigerem Li-Gehalt ( $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$  mit  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Lu}$ ) zeigen, dass in diesem Fall nur die Tetraederplätze mit  $\text{Li}^+$  besetzt sind [50]. Gleichzeitig sind für die gegebene Struktur eine signifikant höhere Aktivierungsenergie und eine Absenkung der Leitfähigkeit zu verzeichnen. Die Oktaederplätze bleiben frei von  $\text{Li}^+$ , was darauf schließen lässt, dass erst bei einem Gehalt größer drei Lithium-Ionen pro Formeleinheit die Oktaederpositionen besetzt werden. O’Callaghan *et al.* variierten durch geeignete Dotierung die Lithiumkonzentration von  $\text{Li}_{3+x}\text{Nd}_3\text{Te}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_{12}$  ( $0,05 \leq x \leq 1,5$ ) (3–5 Atome Lithium pro Formeleinheit) [59]. Die Raumgruppe bleibt hierbei unverändert kubisch. Auf Tetraederpositionen entstehen mit zunehmender Li-Konzentration im Gitter Leerstellen. Damit geht eine Besetzung nunmehr stark verzerrter Oktaederpositionen und die Absenkung der Aktivierungsenergie bzw. eine deutliche Steigerung der ionischen Leitfähigkeit einher. Es konnte somit ein erster Nachweis erbracht werden, dass die Leitung über die verzerrten Oktaeder-Plätze stattfindet. Der Li-Gehalt hat also deutlichen Einfluss auf die Li-Verteilung und damit auf die Leitfähigkeit. Durch Erhöhung des Lithiumgehalts auf bis zu 6 Atome pro Formeleinheit kann diese nochmals gesteigert werden ( $10^{-6}$ – $10^{-5}$  S/cm) [60–62].

Murugan *et al.* synthetisierten als erste Gruppe die nominelle Zusammensetzung  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) in kubischer Kristallstruktur. Damit konnte zum ersten Mal eine Leitfähigkeit  $\sigma > 1 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$  bei Raumtemperatur erzielt werden [14]. In Abbildung 2.6a ist die Struktur des kubischen Kristallgitters der nominellen Zusammensetzung  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  mit den La- und Zr-Koordinationspolyedern und dem dazwischen aufgespannten dreidimensionalen  $\text{Li}^+$ -Netzwerk dargestellt. Dabei sind die theoretischen  $\text{Li}^+$ -Positionen im Untergitter auf Oktaeder- und Tetraederplätzen gezeigt (Abbildung 2.6b,c). Die Positionen sind jedoch nicht voll besetzt.



**Abbildung 2.6:** a) Kristallstruktur von kubischem  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , b) Koordinationenpolyeder von  $\text{Li}1$  auf Tetraeder- und  $\text{Li}2$  auf Oktaederpositionen und c) verknüpfte Li-Positionen der kubischen Kristallstruktur, dargestellt als Schleifenstruktur. Nachdruck aus [63] mit freundlicher Genehmigung der *Chemical Society of Japan*, Copyright 2011.

Versuche zur Wiederholung dieser Ergebnisse erbrachten nicht die angestrebte kubische Struktur, sondern lieferten den Granat in tetragonaler Struktur der Raumgruppe  $I4_1/acd$  mit deutlich niedrigerer Leitfähigkeit ( $10^{-7} \text{ S/cm}$ ) [64]. Nachfolgende Untersuchungen lassen darauf schließen, dass es bei den von Murugan *et al.* synthetisierten Pulvern zu Al-Verunreinigungen im Pulver kam, bzw. eine unbeabsichtigte Dotierung des Werkstoffes durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kalziniertiegel erfolgte [27]. Bei der Präparation besteht die Möglichkeit, dass aufgrund der hohen Sintertemperatur von  $1230 \text{ }^\circ\text{C}$  eine größere Menge Lithium abdampft, was ebenfalls zur Stabilisierung der kubischen Phase

beitragen kann. Zahlreiche Untersuchungen haben sich mit dem Wechsel der Kristallstruktur und der damit einher gehenden Leitfähigkeitsänderung beschäftigt [18,65–67].

Während undotierter Granat ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) bei Raumtemperatur tetragonal vorliegt, erfolgt bei Erhöhung der Temperatur ein Phasenwechsel in die kubische Modifikation [27,68]. Die Stabilität der tetragonalen Phase ohne Dotierung ist auf die Ordnung des  $\text{Li}^+$ -Ionen-Untergitters zurückzuführen. Die tetragonale Phase ist bei Raumtemperatur die thermodynamisch stabile Phase, da hier die Abstoßungskräfte in dem mit  $\text{Li}^+$  „gestopften“ Gitter verringert sind [69].

Wie zuvor erwähnt, wird durch die Zugabe von Al die kubische Struktur stabilisiert. Dreiwertiges  $\text{Al}^{3+}$  besetzt  $\text{Li}^+$ -Positionen im Gitter [70] und ersetzt drei gleichwertige  $\text{Li}^+$ -Ionen in der Kristallstruktur [27,65]. Zum Erhalt der Ladungsneutralität im Gitter entstehen damit zwei  $\text{Li}^+$ -Leerstellen ( $\text{Al}_y\text{Li}_{7-3y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ). Der durch Dotierung mit Al reduzierte Li-Gehalt verringert die Abstoßungskräfte der  $\text{Li}^+$ -Ionen im Gitter und damit auch die Gesamtenergie der Kristallstruktur, sodass die kubische Phase bei Raumtemperatur stabilisiert wird [69]. Mit der Erhöhung der Leerstellenanzahl erhöht sich auch die Mobilität der übrigen  $\text{Li}^+$ -Ionen, was in der höheren Leitfähigkeit resultiert.

Buschmann *et al.* erreichten durch Zugabe von 0,9 % Massenanteil Al zu LLZO Leitfähigkeiten von  $3\text{--}4\cdot 10^{-4}$  S/cm bei Raumtemperatur, wobei Al-freies LLZO nur Leitfähigkeiten von  $1\cdot 10^{-6}$  S/cm ( $E_A = 0,49$  eV) aufweist. Des Weiteren dient das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch die Bildung einer niedrig schmelzenden amorphen Phase als Sinterhilfsmittel [65]. In gesinterten Proben zeigen sich Al-Anreicherungen an den Korngrenzen und im Zuge dessen ein verstärktes Kornwachstum [18,71]. Dabei ergaben Untersuchungen hinsichtlich der Variation des Al-Gehalts, dass ein Optimum bei 0,2–0,4 Atomen Aluminium pro Formel-einheit besteht [72,73]. Die Sintertemperatur kann damit ebenfalls deutlich auf  $1000^\circ\text{C}$  gesenkt werden [74]. Niedrigere Gehalte führen nicht zur vollen Ausprägung der kubischen Phase. Bei höherer Dotierung entsteht eine Al-reiche Nebenphase, wie z. B.  $\text{LaAlO}_3$ .

Weitere Möglichkeiten zur Einstellung des Li-Gehalts und der kubischen Phase ergeben sich durch Variation der Valenz des Ions auf der B-Position. Durch Austausch von  $\text{Zr}^{4+}$  durch  $\text{Ta}^{5+}$  oder  $\text{Nb}^{5+}$  kann ebenfalls die Anzahl an Leerstellen erhöht und damit die Leitfähigkeit gesteigert werden. Laut Adams und Rao ist der entscheidende Ansatz zur Erhöhung der Leitfähigkeit, die  $\text{Li}^+$ -Ionenmigration zwischen Tetraeder- und Oktaederpositionen zu erleichtern [68]. Die Leitung funktioniert durch die über Flächen verbundenen Tetraeder- und Oktaederplätze ( $\text{Li}(1)\text{--Li}(2)\text{--Li}(2)\text{--Li}(1)$ ) (vgl. Abbildung 2.6).

Durch Variation des Tantalgehalts in LLZO kann somit ebenfalls für den gesamten Bereich kubische Granat erhalten werden, sodass sich nominell Kompositionen von

$\text{Li}_{7-z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{Ta}_z\text{O}_{12}$  ( $0,375 \leq z \leq 1,5$ ) einstellen [75]. Laut verschiedener Studien sind für die Stabilisierung der kubischen Phase ca. 0,4–0,6 Li-Leerstellen pro Formeleinheit erforderlich [18,76,77]. Eine geringere Dotierung ( $z = 0,25$ ) führt zu einem polymorphen Zustand aus tetragonaler und kubischer Mischphase [76,77]. Noch höhere Gehalte an Lithium würden wieder zur tetragonalen Phase führen. Damit kann durch Zugabe von Ta auch ohne Al-Zugabe bei 1000 °C vollständig kubisches LLZTO erhalten werden. Leitfähigkeiten von LLZTO durch reine Ta-Dotierung liegen im Bereich  $2\text{--}6 \cdot 10^{-4}$  S/cm [75,78]. Li *et al.* konnten durch kombiniertes Dotieren mit Ta und Al (aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sintertiegel, keine zusätzliche Zugabe) eine Leitfähigkeit von 1 mS/cm erreichen [18]. Bei kombinierter Dotierung mit Al und Ta ergibt sich die nominelle Zusammensetzung  $\text{Al}_y\text{Li}_{7-3y-z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{Ta}_z\text{O}_{12}$ . Die nochmalige Steigerung im Vergleich zu reiner Ta-Dotierung wird mit dem verbesserten Sinterverhalten durch die Al-Zugabe begründet, infolge derer die Verdichtung und die Korngröße zunehmen. Zudem haben die unterschiedlichen Dotierstoffe auch verschiedene Effekte auf die lokale Umgebung der  $\text{Li}^+$ -Ionen auf den Tetraeder- und Oktaederpositionen. Eine Codotierungs-Strategie wird daher als zielführend erachtet [79].

Grundsätzlich hat das Sinterverfahren und auch die Sinter Temperatur einen hohen Einfluss, weil hierdurch die Verdichtung von Sinterkörpern und die Ausprägung der Korngrenzen entscheidend beeinflusst werden kann. Für dotiertes LLZO ist der Bereich um 1 mS/cm nach aktuellem Stand das erreichte Maximum der Leitfähigkeit (Tabelle 2.1). Neben der Al/Ta-Dotierung wird auch Ga-dotiertes LLZO untersucht.  $\text{Ga}^{3+}$  besetzt sowohl Li-Positionen (wie  $\text{Al}^{3+}$ ) als auch  $\text{La}^{3+}$ -Positionen im Gitter [80].

Wie Tabelle 2.1 für verschiedene Beispiele zeigt, bewegt sich die elektronische Leitfähigkeit im Bereich von  $\mu\text{S/cm}$  bis nS/cm und liegt damit ca. vier Größenordnungen unterhalb der ionischen Leitfähigkeit, wodurch eine hohe ionische Transferzahl nahe 1 resultiert. Einen ausführlichen Überblick über weitere Dotierstrategien liefern unter anderem Thangadurai *et al.* [15].

Generell werden in der Literatur verschiedene Syntheserouten für die Herstellung von LLZO genutzt [72,77]. Neben Sol-Gel-Verfahren [81,82] ist die gängigste Synthese die über die Mischoxid-Route aus Metalloxiden und Karbonaten [14,27,62,74,83]. Für die Herstellung von Sinterkörpern wird meist der erste Kalzinierschritt für das Pulver unterhalb von 1000 °C durchgeführt. Für die anschließenden Schritte zur Synthese von Sinterkörpern werden höhere Temperaturen verwendet (1000–1230 °C), um eine ausreichende Verdichtung zu erhalten. Aufgrund des hohen Li-Dampfdruckes hat die Sinter Temperatur ebenfalls erheblichen Einfluss auf den Li-Gehalt und damit auf die Ausprägung der Kristallstruktur [84]. Eine systematische Variation der Sinter Temperatur von Sinterkörpern zeigt ebenfalls, dass der Li-Gehalt in der Struktur mit zunehmender Sinter Temperatur abnimmt. Damit geht ein Phasenwechsel von tetragonal zu kubisch und eine Steigerung

der Leitfähigkeit einher. Bei weiterer Temperaturerhöhung startet die Zersetzung der Struktur ( $T \geq 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Üblicherweise wird aufgrund des Abdampfens bei höherer Temperatur Li im Überschuss (10–20 % rel. Massenanteil) zugegeben. Damit ist letztlich nicht nur aus energetischen Gründen eine Reduktion der Sinter- bzw. Schichtprozess-Temperatur sinnvoll. Aufgrund der hohen Volatilität von Lithium ist die exakte Einstellung der Stöchiometrie bei der Mischoxid-Route äußerst komplex.

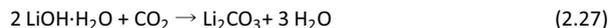
**Tabelle 2.1:** Überblick über verschiedene LLZO-Zusammensetzungen und ihre elektrischen Eigenschaften bei der angegebenen Temperatur  $T_{\text{mess}}$ . <sup>(\*)</sup> Raumtemperatur

Zusammensetzung	$\sigma_{\text{ion}} /$ mS/cm	$\sigma_{\text{el}} /$ $\mu\text{S/cm}$	$E_A /$ eV	$T_{\text{mess}}$ in $^\circ\text{C}$	Referenz
$\text{Al}_{0,24}\text{Li}_{6,24}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{11,98}$	0,4	0,02	0,26	RT*	[72]
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (28 Mol-% Al)	0,4	< 0,2	0,34	25	[66]
$\text{Li}_{6,5}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$	0,61		0,40	27	[78]
$\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$	0,26		0,46	25	[75]
$\text{Li}_{6,625}\text{La}_3\text{Zr}_{1,625}\text{Ta}_{0,375}\text{O}_{12}$ (29 Mol-% Al)	0,52		0,41	25	[75]
$\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_{1,4}\text{Ta}_{0,6}\text{O}_{12}$ (+ Al)	1,00		0,35	25	[18]
$\text{Li}_{6,75}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Nb}_{0,25}\text{O}_{12}$	0,80		0,31	25	[83]
$\text{Li}_{6,25}\text{Ga}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	1,46	0,05	0,25	25	[85]
$\text{Li}_{6,65}\text{Ga}_{0,15}\text{La}_3\text{Zr}_{1,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{12}$	1,80		0,29	27	[86]
$\text{Li}_{6,20}\text{Ga}_{0,30}\text{La}_2,95\text{Rb}_{0,05}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	1,62	0,39	0,26	25	[87]

### 2.3.2 Stabilität von Lithium-Granat

Erste Untersuchungen zur Stabilität von LLZO in Kontakt mit wässrigen Lösungen zeigen einen negative Einfluss auf die Leitfähigkeit des Ionenleiters [82]. Galven *et al.* konnte als Erster die Instabilität unter feuchter Atmosphäre an  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Sn}_2\text{O}_{12}$  bestimmen. Dabei kommt es zum  $\text{Li}^+/\text{H}^+$ -Kationenaustausch, sodass  $\text{Li}^+$  aus der Struktur entfernt und stattdessen  $\text{H}^+$  eingebaut wird. Lithium reagiert unter Aufnahme von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [88,89]. Es konnte beobachtet werden, dass der Ionenaustausch bereits zwischen 100 und 200  $^\circ\text{C}$  zu einer teilweisen Umwandlung von tetragonalem LLZO (t-LLZO) in kubisches LLZO (c-LLZO) führt, was bei unbehandeltem t-LLZO erst bei ca.  $T > 600 \text{ }^\circ\text{C}$  der Fall ist [77,90,91]. Dabei ist

besonders Granat mit hohen Li-Gehalten auf Oktaederplätzen ( $\text{Li} > 3$  Atome pro Formeleinheit) von der Instabilität gegenüber Feuchte betroffen [92]. Mit zunehmendem Ionenaustausch steigt des Weiteren der Gitterparameter. Mit dem Kontakt zu  $\text{H}_2\text{O}$  gehen eine Abnahme der ionischen Leitfähigkeit und der mechanischen Stabilität einher [93]. An Proben aus Langzeitlagerung an Luft wurde neben  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  auch  $\text{La}(\text{OH})_3$  als Zersetzungsprodukt gefunden. Der Mechanismus der Reaktion wird wie folgt am Beispiel eines Ta-dotierten Granats dargestellt [94,95]: Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft adsorbiert an der Kornoberfläche und an Korngrenzen. Es kommt zum  $\text{Li}^+/\text{H}^+$ -Ionenaustausch unter Bildung von oberflächlichem  $\text{LiOH}$ , welches mit  $\text{H}_2\text{O}$  ein Intermediat bildet. Dieses wiederum reagiert in einer Folgereaktion mit  $\text{CO}_2$  unter Freisetzung von Wasser zu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [96].



Die direkte Reaktion mit  $\text{CO}_2$  ohne den Zwischenschritt ist theoretisch möglich, jedoch kinetisch gehemmt [95].

Chen *et al.* sehen in der Reaktivität von LLZO mit der Umgebungsatmosphäre ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ ) unter Bildung von oberflächlichen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Deckschichten einen entscheidenden Beitrag zu den hohen Grenzflächenwiderständen zwischen Lithium-Elektrode und LLZO [97].  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ist bei Raumtemperatur isolierend [98]. Die Reinigung der Oberfläche von derartigen Rückständen ist für hohe Grenzflächenleitfähigkeiten entscheidend. Allerdings wird Lithium durch die Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit LLZO aus der Struktur entfernt [89], sodass dieses nicht mehr für die Leitung zur Verfügung steht und die Leitfähigkeit sinkt [93]. Die genannten Erkenntnisse beschreiben deutlich, dass durch den Kontakt mit Feuchte und  $\text{CO}_2$  eine Verschlechterung der Werkstoffeigenschaften einhergeht. Ein Vergleich feinkörniger und grobkörniger Sinterproben aus Al-dotiertem LLZO zeigt, dass feinkörnige Proben mit effektiv größerem Anteil an Korngrenzphase und damit oberflächlichem Al-Anteil einen geringeren ASR (2.4) aufweisen [95,99], was positiv für den Einsatz wäre.

Verschiedene Publikationen beschäftigen sich mit der nachträglichen Entfernung der  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Schicht. Oberflächlich gebildetes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und andere unerwünschte und nicht ionenleitende Fremdphasen können durch thermische Behandlung deutlich reduziert werden, was wieder zu einer Verringerung des Grenzflächenwiderstandes zwischen Li und LLZO führt [100,101]. Dies spiegelt sich auch in einer deutlichen Verbesserung des Benetzungsverhaltens wider. Untersuchungen zeigen, dass hierdurch auch die Stabilität gegen Dendriten-Wachstum erhöht wird. Entscheidend für das Erreichen hoher Stromdichten ist vor allem eine homogen leitfähige Grenzfläche zwischen Elektrode und

Elektrolyt [102]. Zur Vermeidung isolierender Deckschichten untersuchen verschiedene Publikationen Möglichkeiten zur gezielten Modifikation der Grenzfläche durch Applikation von Dünnschichten. Erfolge zur Reduzierung des *ASR* konnten sowohl mit nm-dicken Goldschichten [102] als auch mit Deckschichten aus ZnO [103], Si [104] und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [105] erzielt werden. Neben dem passivierenden Effekt, der das Handling der Schichten vereinfacht, kann damit die Benetzbarkeit mit Li-Metall verbessert werden.

### 2.3.3 Aktueller Stand zur Herstellung von Schichten aus Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>

Die meisten Grundlagenuntersuchungen zu elektrischen Eigenschaften von Lithium-Granat wurden an Pulvern und Sinterkörpern durchgeführt. Dabei ergeben sich entscheidende Änderungen der elektrischen Eigenschaften durch das Prozessieren von Schichten. Je nach Herstellungsprozess und eventuell damit verbundener thermischer Nachbehandlungsschritte ist im Weiteren auch das thermische Ausdehnungsverhalten der Schichten entscheidend. Erste Untersuchungen wurden von Hubaud *et al.* [106] geliefert. Thermisch induzierte Spannungen, z. B. durch Unterschiede im Ausdehnungsverhalten miteinander verbundener Schichten, können zur Beeinträchtigung der Integrität der Schicht, zur Rissbildung und verminderter Stabilität führen [107]. Daher ist bei einer erforderlichen thermischen Behandlung von Schichtverbunden (z. B. bei Elektroden-Elektrolyt-Verbund) die Abstimmung des Ausdehnungsverhaltens der Schichten erforderlich.

Insgesamt haben die Publikationen zur Untersuchung von Granateigenschaften hinsichtlich des Schichtprozessierens in den letzten Jahren stark zugenommen. Die meisten Arbeiten behandeln Dünnschichtverfahren, wie die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD), Pulsed-Laser-Deposition (PLD) [108–115], Atomic-Layer-Deposition (ALD) [116] oder Sputtern [117–119]. Lobe *et al.* konnten 2 µm Schichten mittels RF-Sputtern herstellen. Die Leitfähigkeit dieser Schichten liegt bei  $\approx 10^{-4}$  S/cm, wobei hier Substrattemperaturen von ca. 650 °C notwendig sind. Weitere Verfahren sind CVD-Verfahren [120] und Nassbeschichtungstechniken, wie Sol-Gel-Rotations- [121,122], Tauch- [123] und Schlickerbeschichtungsmethoden [124]. Mit letzterer konnte eine zyklisierbare Zelle erzeugt werden. Die Leitfähigkeiten der Elektrolytschicht<sup>1</sup> bei Raumtemperatur lagen allerdings lediglich im Bereich von  $10^{-6}$  S/cm bei einer Schichtdicke von ca. 5 µm [124].

Aufgrund der geringen Abscheideraten und Schichtdicken, die mit Dünnschichtverfahren hergestellt werden können, ist ein Einsatz dieser Verfahren nur für die Herstellung von Dünnschichtzellen praktikabel. Komposit-Elektrolyte aus Polymerfolie wie Polyethylenoxid (PEO) oder Polyacrylnitril (PAN) und LLZO bieten mögliche Alternativen

---

<sup>1</sup> Mischung aus Lithium-Granat, Leitsalz und Binder

[125,126]. Buvana *et al.* erreichen Leitfähigkeiten von ca.  $2 \cdot 10^{-4}$  S/cm für Folien aus PEO+LiClO<sub>4</sub> mit 20 % Massenanteil Granat (250–300 µm Dicke) [127]. Die Entwicklung von Kompositschichten auf Basis von PEO mit Leitsalzkomplexen und Granatadditiv zeigt dabei Fortschritte. In Bezug auf Leitfähigkeiten von Kompositfolien mit 100–150 µm Dicke konnten Werte  $> 10^{-4}$  S/cm erzielt werden [128]. Yoshima *et al.* konnten zyklrierbare Feststoffvollzellen mit nur 3 µm dickem Elektrolyten in bipolarer Bauweise herstellen. Granat-Partikel wurden hierfür mit PAN-basiertem Gel-Polymer-Elektrolyten überzogen [129].

Die Herstellung rein keramischer Folien zeigt ebenfalls Fortschritte. Mittels Foliengießen sind Schichtdicken im zweistelligen µm-Bereich erzielbar [130,131]. Bezüglich des Zelldesigns kommt die Arbeit von Xu *et al.* einer möglichen, zukünftig praktikablen Variante bereits sehr nahe [132]. Dabei wurde mittels Foliengießen eine Mehrlagenstruktur von drei Elektrolytlagen (porös|dicht|porös) geschaffen. Mit ca. 60 µm Dicke liegt die dichte Elektrolyt-Mittelschicht bereits im möglichen Zielbereich von geringem flächenspezifischen Widerstand aufgrund geringer Dicke bei gleichzeitig ausreichender Stabilität. Hitz *et al.* konnten mit einem ähnlichen Dreilagenaufbau dichte Granat-Mittelschichten mit ca. 10 µm Schichtdicke herstellen [133].

Neben dem etablierten Prozess des Foliengießens, welcher allerdings immer mit einem Sinterschritt verbunden ist, gibt es auch erste Studien zur Herstellung von LLZO-Schichten mittels Aerosol-Deposition. LLZO-Schichten können im zweistelligen µm-Dickenbereich hergestellt werden [134]. Die geringe Leitfähigkeit der Schicht ist mit  $10^{-8}$  S/cm bei 140 °C möglicherweise durch Feuchteinwirkung bedingt. Höhere Leitfähigkeiten von  $2 \cdot 10^{-6}$  S/cm konnten für AD-LLZO-Schichten an anderer Stelle erreicht werden [135].

Wie der Überblick zeigt, hat der Herstellungsprozess enormen Einfluss auf die Schichteigenschaften und damit auf die späteren Eigenschaften einer Feststoffzelle, vor allem aber auch auf deren Mikrostruktur. Neben der Schicht-/Foliendicke und Leitfähigkeit als grundlegende Eigenschaften ist für die Umsetzung in eine Feststoffzelle generell die mechanische Unversehrtheit und Fehlerfreiheit des Festelektrolyten erforderlich. Die Anzahl an Studien, die das Zyklierverhalten unter „anwendungsnahen“ geometrischen Aspekten (Folie, Dickschichten) analysieren, ist derzeit noch nicht ausreichend.

#### **2.4 Die aerosolbasierte Kaltabscheidung**

In diesem Kapitel erfolgt eine kurze Einordnung des Verfahrens in die prozesstechnische Landschaft der Schichtherstellungsverfahren sowie eine ausführliche Erklärung des Prozessablaufs und der Anlagenkomponenten. Entscheidende Prozessparameter und die

Schichteigenschaften, die sich aus den Prozessbedingungen und dem Beschichtungsmechanismus ergeben, werden erläutert.

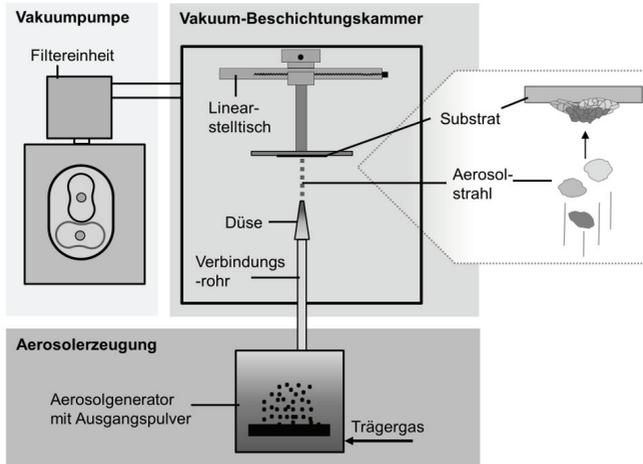
#### 2.4.1 Einordnung des Beschichtungsprozesses

Mit Schichtdicken von unter 1  $\mu\text{m}$  bis mehreren 100  $\mu\text{m}$  ist die aerosolbasierte Kaltabscheidung den Dickschichtverfahren ( $> 1 \mu\text{m}$ ) zuzuordnen, bedient aber auch den Übergangsbereich zu den Dünnschichtverfahren ( $< 1 \mu\text{m}$ ) [136,137]. Im Vergleich zu den gängigen Dünnschichtverfahren, wie CVD, PVD und *Spin Coating*, besitzt die Aerosol-Deposition deutlich höhere Schichtaufwachsraten ( $\text{mm}^3/\text{min}$ ) [21,138,139]. Eine entscheidende Abgrenzung von vielen anderen Verfahren ist, dass der Prozess ohne jegliche Zufuhr thermischer Energie abläuft. Weder Gasstrom noch Pulver müssen vorgeheizt werden, um dichte keramische Schichten zu erzielen [140]. Damit grenzt sich die Aerosol-Deposition wiederum von den gängigen Dickschichtverfahren für keramische Werkstoffe, wie z. B. dem Foliengießen, dem thermischen Spritzen, dem Kaltgasspritzen oder dem Siebdruck ab. Es ist möglich, auch niedrigschmelzende oder sich bei höheren Temperaturen zersetzende Werkstoffe zu keramischen Schichten abzuscheiden [141]. Gerade bei Anwendungen, in denen neben Schichtdicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich auch die Dichtheit der Schichten erforderlich ist, also z. B. bei der Herstellung keramischer Feststoffelektrolytseparatoren, wird momentan oftmals der Foliengießprozess herangezogen [142]. Je nach Werkstoff sind aufgrund der notwendigen Verdichtung von Grünfolien hohe Prozesstemperaturen erforderlich, wobei hier üblicherweise das Problem der Schwindung besteht. Zudem besteht bei höheren Temperaturen die Gefahr des Zersetzens und des Abdampfens volatiler Elemente. Die genannten Merkmale ergeben eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten für das AD-Verfahren [21], von Funktionsschichten für Gassensoren [141,143–147] über Verschleißschutz- und elektrische Isolationsschichten [138,139,148–151], Supraleiter [152–154], Magnetwerkstoffe [155,156], Thermoelektrika [157,158], Thermistorschichten [159–161], Piezoelektrika [162–164], optisch aktive Materialien [165,166], Kompositschichten aus Werkstoffmischungen [167,168] oder Brennstoffzellenanwendungen [107,161,169–175]. Auch auf dem Gebiet der Akkumulatoren gibt es Studien zur Abscheidung von Anodenmaterialien (Si [176–178],  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  [179],  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [180,181]), verschiedenen keramischen Festelektrolyten (LATP/LAGP) [182–184], LLZO [134,135,185],  $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$  (LLT) [186]) und Kathodenschichten ( $\text{LiFePO}_4$  [187–189],  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  (LVO) [190],  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  [191–193],  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [194],  $\text{LiCoO}_2$  [195] und Komposite [24,193]).

#### 2.4.2 Beschichtungsanlage und grundlegender Beschichtungsvorgang

Die Beschichtungsanlage besteht aus den drei Grundkomponenten Vakuumbeschichtungs-kammer, Vakuumpumpe und der Aerosolgeneration (Abbildung 2.7). Der Beschichtungs-

vorgang der aerosolbasierten Kaltabscheidung findet in der Beschichtungskammer unter Grobvakuum (ca. 1–10 mbar) statt. Zur kontinuierlichen Evakuierung der Beschichtungskammer wird meist eine ein- oder zweistufige Vakuumpumpe verwendet, um bei den gegebenen Volumenströmen ein konstantes Druckniveau und damit reproduzierbare Prozessbedingungen zu erhalten.



**Abbildung 2.7:** Grundlegende Komponenten und schematischer Aufbau der Aerosol-Depositions-Anlage.

In der Einheit zur Aerosolerzeugung werden die keramischen Partikel in ein Aerosol überführt [21]. Die einfachste Ausführung ist ein Behälter, der das keramische Pulver enthält und von einem Trärgas durchströmt wird [139,141]. Das gebildete Wirbelbett wird durch eine zusätzliche Rüttelbewegung homogenisiert. Ein Teil der Pulverpartikel wird als Aerosol durch die Rohrverbindung und über eine Düse zur Beschichtungskammer befördert. Die geregelte Zugabe von Trärgas in Verbindung mit der Düse als maßgebendem Strömungswiderstand führen zu einem konstanten Unterschied im Druckniveau von Aerosolerezeuger (z. B. 250 mbar) und Vakuumkammer ( $\leq 10$  mbar). Als Düse kommen neben einfachen konvergenten Düsen [21,167] auch *deLaval*-Düsen zum Einsatz [196,197]. Durch die Querschnittsänderung werden das Trärgas und die darin befindlichen Partikel beschleunigt. Nach Austritt aus der Düse impaktieren die Partikel mit mehreren hundert m/s auf dem Substrat, zerbrechen oder deformieren und bilden eine nanokristalline, dichte Schicht [2,198,199]. Durch Bewegung des Stellisches mit dem Substrat über der Düse (meist als Schlitzdüse ausgeführt) ergibt sich eine flächige Beschichtung. In Abhängigkeit der Beschichtungsdauer kann damit die Schichtdicke variiert werden [153].

### 2.4.3 Vom Partikel zur Schicht – Beschichtungsmechanismus und Einfluss des Pulverwerkstoffs auf den Beschichtungsprozess

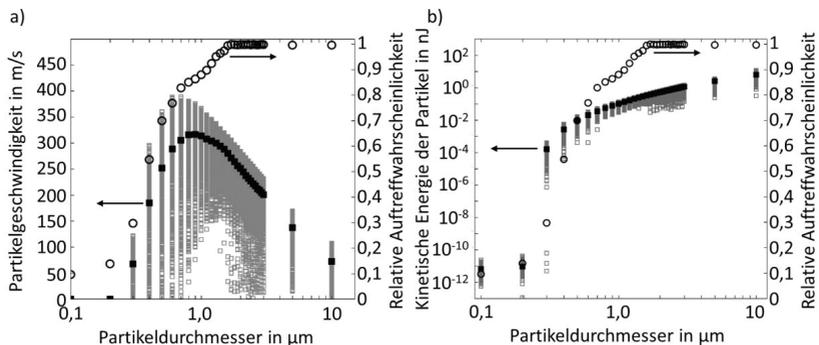
Ähnlich anderen Pulverbeschichtungsverfahren, wie dem Kaltgasspritzen oder thermischen Spritzverfahren, wird den Partikeln über das Trägergas kinetische Energie zugeführt. Im Gegensatz zum thermischen Spritzen kommt es nicht zum Aufschmelzen der Partikel [2,137]. Beim Kaltgasspritzen wird der Gasstrom vorgewärmt und üblicherweise mit deutlich höheren Vordrücken gearbeitet, um die kinetische Energie der Partikel zu steigern [200]. Die Aerosol-Deposition ist ein vollständig kaltes Verfahren. Die Energie, die zum Bruch oder der Deformation der Partikel für die Schichtbildung aufgebracht werden muss, kommt einzig aus der kinetischen Energie der Partikel [2]. Thermische Effekte spielen hierbei vermutlich keine Rolle, da die beim Aufprallen auftretenden Temperaturen laut Simulationen für ein Aufschmelzen der keramischen Partikel viel zu niedrig sind [1]. Beim Aufprall der Partikel treten lokal konzentrierte Spannungsspitzen auf. Diese Kräfte könnten ausreichen, um Risse zu induzieren und zum Zerbrechen und Verformen der Partikel zu führen [2,201,202]. Die Mechanismen, die beim Partikelaufrall ablaufen und zum Entstehen einer Schicht beitragen, sind aufgrund der hohen Geschwindigkeiten und Größenskalen von wenigen  $\mu\text{m}$  bis nm schwer zu erfassen. Atomistische Simulationen zur Kollision von Einzelpartikeln mit Oberflächen deuten darauf hin, dass mit zunehmender Partikelenergie Gleitebenen aktiviert werden, die Kristallstruktur gestört wird und Deformation und Gitterfehler entstehen [203–206]. Simulationen von Daneshian *et al.* zeigen ebenfalls Partikeldeformation unter Bildung unterschiedlich orientierter kristalliner Bereiche [207].

Wie genau die Bindung von Partikel und Substrat bzw. zwischen Partikeln in der Schicht zustande kommt, ist nicht vollständig geklärt. Allgemein scheint die Ausprägung einer dichten Schicht vom Aufbrechen und von einer gewissen Deformationsfähigkeit der Partikel abzuhängen [1,2]. Kompressionsdruckversuche an defektfreien einkristallinen  $0,3 \mu\text{m}$  großen Partikeln zeigen, dass diese durchaus plastisches Deformationsverhalten zeigen können, wobei einkristalline Partikel mit vielen Defekten ein sprödes Bruchverhalten zeigen [202]. Akedo *et al.* gehen davon aus, dass frische, nicht abgesättigte Oberflächen, die beim Aufbrechen der Partikel entstehen, für den Bindungsmechanismus maßgeblich sind [2,208]. Des Weiteren gibt es Hinweise auf die Ausbildung chemischer Bindungen zwischen Substrat und den ersten Partikeln [209]. Als grundlegend wichtig wird die Ausbildung einer ersten Verankerungsschicht angesehen, welche die Haftung zwischen Substrat und darauf aufbauender Schicht vermittelt [210]. Diese kann je nach Substrat- und Partikelhärte mehr oder weniger ausgeprägt (zwischen  $50 \text{ nm}$  und  $700 \text{ nm}$ ) und rau sein [211]. Die Deformation und Konsolidierung der Partikel erfolgt laut Lee *et al.* durch den sogenannten „Hammering-Effect“ nachfolgend impaktierender Partikel mit ausreichend

kinetischer Energie [210,212–215]. Diese verdichten die unterliegende Lage an Partikeln weiter. Der Gesamtmechanismus wird daher als „*Room Temperature Impact Consolidation*“ (RTIC) oder im Deutschen als Raumtemperaturaufprallverfestigung bezeichnet [1,2]. Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten konnte mittels Röntgendiffraktometrie in Abhängigkeit der Überfahrtenzahl in der Schicht eine kontinuierliche Reflexverbreiterung und Verschiebung zu niedrigeren Winkeln verzeichnet werden. Dies entspricht einer zunehmenden Verringerung der Kristallitgröße bzw. der Zunahme von Spannungen im Kristallgitter sowie einer Vergrößerung der Gitterzelle. In der abgeschiedenen und konsolidierten Schicht liegt die Kristallitgröße im ein- bis zweistelligen nm-Bereich [212].

Beim Kaltgasspritzen wird die Partikelgeschwindigkeit als entscheidendes Kriterium für die Bindung und Schichtbildung angesehen [216]. Für die Aerosol-Deposition liegen Partikelgeschwindigkeiten und -energien deutlich niedriger (150–550 m/s [1,217–219]). Dies liegt zum einen an den geringeren Gasvordrücken und der Raumtemperatur und zum anderen an den deutlich niedrigeren Partikelgrößen. Prozessübliche Partikelgrößen liegen zwischen 0,2  $\mu\text{m}$  und 2  $\mu\text{m}$ , wobei, bedingt durch die gängigen Mahlverfahren, auch feinere und gröbere Partikel im Ausgangspulver vorhanden sein können. Damit Partikel aus diesem Größenbereich auf der Substratoberfläche abgeschieden werden können, müssen diese eine ausreichend hohe kinetische Energie besitzen. Auf dem Substrat bildet sich an der Stelle des auftreffenden Gas-/Aerosolstrahls ein Bereich erhöhten Gasdruckes (Staudruckzone) aus. Entscheidend dafür, dass die Partikel die Oberfläche des Substrates erreichen können, ist daher unter anderem, dass diese Staudruckzone auf dem Substrat durch die Vakuumbedingungen in der Beschichtungskammer verringert wird. Bei höherem Druck würden die Partikel ansonsten stark abgebremst bzw. abgelenkt werden [2]. Strömungssimulationen zeigen, dass die Staudruckzone auf dem Substrat für Partikel mit einem Durchmesser  $< 100$  nm quasi nicht zu überwinden ist. Aufgrund der geringen Massenträgheit werden diese vor Erreichen des Substrats abgelenkt und folgen dem Gasstrom [199]. Simulationen im Rahmen einer Masterarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth zeigen genau dieses Verhalten [219]. Simuliert wurde die Ausbildung der Gasströmung in der Schlitzdüse und dem darauffolgenden Gasraum (Normvolumenstrom ca. 5,8 l/min, Druckdifferenz vor und nach der Düse  $\Delta p = 186$  mbar,  $p_{\text{Kammer}} = 7,5$  mbar). Die konvergente Düse (Schlitzdüse  $10 \times 0,5$  mm<sup>2</sup>) befindet sich in einem Abstand von 5 mm zum Substrat. Als Trägergas wurde  $\text{N}_2$  verwendet. Zur Begrenzung des Rechenaufwandes wurde nur ein Viertel der symmetrischen Düsengeometrie simuliert. Rückkopplungseffekte vom Partikel auf die Gasströmung wurden nicht mit berücksichtigt. Es wurden jeweils 1000 Partikel der Dichte von  $\text{Al}_2\text{O}_3$

( $3,94 \text{ g/cm}^3$ ) in die Strömung entlassen<sup>2</sup>. Abbildung 2.8a zeigt die Geschwindigkeitsverteilung in Abhängigkeit der Partikelgröße zum Zeitpunkt der Kollision mit dem Substrat sowie die Auftreffwahrscheinlichkeit von Partikeln. Die grauen, offenen Quadrate in der Abbildung geben die Geschwindigkeit der einzelnen impaktierenden Partikel an. Der Mittelwert ist als schwarzes Quadrat dargestellt. Die Auftreffwahrscheinlichkeit als die relative Anzahl an Partikeln, die am Substrat ankommen, ist für die jeweilige Partikelgröße als Kreis dargestellt. Die Bedingungen sind gut vergleichbar mit üblichen Sprühbedingungen und die Partikelgrößenverteilung deckt den Größenbereich der in Realversuchen verwendeten Pulver ab.



**Abbildung 2.8:** a) Partikelgeschwindigkeit (offene Quadrate), Mittelwert der Geschwindigkeit (schwarze Quadrate) und relative Auftreffwahrscheinlichkeit (Kreise) von Partikeln verschiedener Größe bei Kollision mit dem Substrat. b) Energie von Partikeln (schwarze Quadrate) und Mittelwert der Energie von Partikeln verschiedener Größe (offene Quadrate) sowie die relative Auftreffwahrscheinlichkeit (Kreise) bei der Kollision mit dem Substrat nach [219]<sup>3</sup>.

Für die gegebenen Bedingungen zeichnet sich im Mittel ein deutliches Geschwindigkeitsmaximum von ca.  $300 \text{ m/s}$  für Partikel im Bereich um  $1 \mu\text{m}$  ab. Auch in der Literatur sind derartige Geschwindigkeitswerte zu finden [1,220]. Kleinere Partikel hingegen werden durch den Staudruck vor dem Substrat abgebremst. Bedingt durch Düsenform und -länge sinkt die mittlere Partikelgeschwindigkeit aufgrund von Massen-

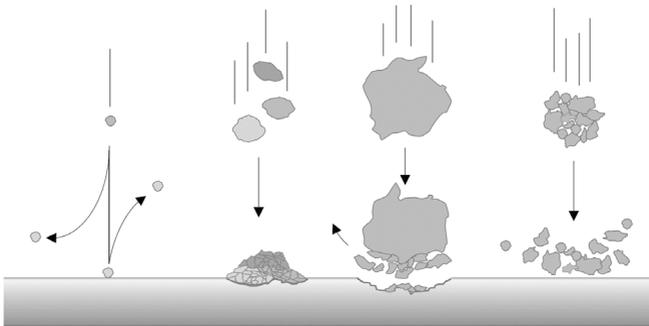
<sup>2</sup> Simulation mit *Comsol Multiphysics 5.3*. Partikel wurden in dieser Simulation in einer Fläche von  $1 \text{ mm}^2$  im Zentrum der Düse entlassen, um Überlagerungen durch Randeffekte der Düse zu minimieren.

<sup>3</sup> Masterarbeit von Philipp Nieke: „Simulationsbasierte Betrachtung der aerosolbasierten Kaltabscheidung von Keramiken“, Februar 2018, Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Prof. Dr.-Ing. R. Moos. Vielen Dank an dieser Stelle an Phillip Nieke für die zur Verfügung gestellten Ergebnisse.

träglichkeit und dem vorgegebenen Beschleunigungsweg für Partikel größer als  $1\ \mu\text{m}$  wieder ab. Gleichzeitig steigt die relative Auftreffhäufigkeit der Partikel im gezeigten Bereich kontinuierlich an. Während bei Partikelgrößen bis  $300\ \text{nm}$  nur wenige Partikel auftreffen, kollidieren nahezu alle  $2\ \mu\text{m}$  großen Partikel mit dem Substrat.

Die kinetische Energie der Partikel (Abbildung 2.8b) erscheint sehr niedrig, was allerdings in Anbetracht der geringen Partikelgröße und Masse nachvollziehbar ist. Die Energie steigt demnach über Größenordnungen mit dem Partikeldurchmesser an. Der Bereich der Partikelgeschwindigkeit stimmt mit anderen Veröffentlichungen experimenteller Natur überein [2] und gibt damit ein Indiz für die hohe Relevanz der Partikelgröße um  $1\ \mu\text{m}$  für den Beschichtungsprozess.

Abbildung 2.9 stellt den Effekt verschiedener Partikelgrößen auf das Beschichtungsverhalten schematisch dar. Während kleine Partikel ( $< 100\ \text{nm}$ ) in vereinzelter Form das Substrat nicht erreichen, bzw. die Energie für die Umwandlung in Bindungsenergie nicht ausreicht, kommt es für größere Partikel ebenfalls zu keiner Schichtbildung. Vielmehr können diese aufgrund der hohen kinetischen Energie, ähnlich dem Sandstrahleffekt, das Substrat bzw. die bereits abgeschiedene Schicht schädigen [147,212,221]. Grundsätzlich spielen für diese Effekte auch die mechanischen Eigenschaften des Beschichtungswerkstoffes, wie Härte und Bruchzähigkeit sowie die Materialeigenschaften des Substrates eine wesentliche Rolle. Partikel im mutmaßlich geeigneten mittleren Größenbereich ( $\approx 0,2$  bis  $2\ \mu\text{m}$ ) kommen hingegen für das angesprochene Deformations- und Verdichtungsverhalten in Frage.



**Abbildung 2.9:** a) Schematische Darstellung des Bruchverhaltens von Partikeln verschiedener Größe und kinetischer Energie bei Kollision mit der Substratoberfläche.

Das Deformationsverhalten der Partikel ist abhängig von deren Kristallinität. Verschiedene Experimente konnten zeigen, dass neben der Partikelgröße auch die Kristallitgröße einen entscheidenden Einfluss hat [147]. Anhand von beispielhaften Experimenten mit  $\text{CeO}_2$

unter gezielter Variation der Kristallitgröße der Pulver wurde deutlich, dass eine Mindestkristallitgröße von ca. 200 nm erforderlich ist, um Schichten mittels des RTC-Mechanismus abzuschneiden [170]. Unterhalb dieses Wertes ergeben sich lediglich kreideartige Schichten. Eine funktionierende Abscheidung von Partikeln äußert sich in einer reduzierten Kristallitgröße in der abgeschiedenen Schicht im Bereich weniger zehn Nanometer. Als Anforderung für die Bildung einer stabilen Schicht wird die Erzeugung dieser Nanokristallite bzw. frischer Oberflächen für die Bindung angesehen. Hierfür ist eine gewisse Energie (pro neu gebildeter Oberfläche) erforderlich, welche im Falle der Aerosol-Deposition nur aus der Umwandlung kinetischer Energie in Bruchenergie kommen kann. Die notwendige Energie für die Bildung der Nanokristallite und frischen Oberflächen steigt damit auch stark mit der Partikelgröße. Der Geschwindigkeitsverlauf aus Abbildung 2.8a lässt vermuten, dass unter den gegebenen Bedingungen die Energie für große Partikel zu gering für den Beschichtungsmechanismus ist, sodass diese nicht über den RTC-Mechanismus in die Schicht eingebaut werden.

Das Verhalten von Agglomeraten muss differenziert betrachtet werden. Als loser Verbund absorbieren Partikel die kinetische Energie bei der Kollision mit dem Substrat, sodass keine ausreichende Verdichtung stattfinden kann [222]. Je nach Aufbau der Agglomerate, Größe der Primärpartikel und den Bindungskräften zwischen den Partikeln, können raue Oberflächen [212], kreideartige Schichten [2] oder auch verdichtete Schichten (bei Verwendung von Aggregaten/Granulaten) [223,224] resultieren. Für letzteren Fall werden vermutlich auch nur Bruchteile der Granulate in der Schicht gebunden, während der restliche Verbund verdichtend auf die Schicht wirkt. Eine mangelhafte Verdichtung von Partikeln erzeugt Fehlstellen, welche sowohl die Festigkeit der Schichten herabsetzen, als auch funktionelle Eigenschaften verschlechtern [222].

Mit abnehmender Partikelgröße nimmt die Agglomerationsneigung von Partikeln erheblich zu [225] (S. 141 ff.). Für Primärpartikelgrößen im  $\mu\text{m}$ - und sub- $\mu\text{m}$ -Bereich, welche bevorzugt bei der Aerosol-Deposition Verwendung finden, besteht damit ein großes Agglomerationsproblem. Oberflächenladungen, Van-der-Waals-Wechselwirkung und die Bildung von Feuchtebrücken sind für die Agglomeration verantwortlich. Neben trockener Lagerung der Pulver ist für gute Schichteigenschaften somit ein effizientes Vereinzeln/Dispergieren der Partikel erforderlich, um die negativen Effekte der Agglomeration auf das Beschichtungsverhalten vermeiden zu können [153,226].

#### **2.4.4 Weitere Einflussgrößen auf das Beschichtungsverhalten**

Wie erwähnt, hängen die Schichteigenschaften entscheidend von den Pulvereigenschaften wie Partikelgröße und -verteilung, Feuchtegehalt, Agglomeration etc. ab. Durch Trocknen und Sieben kann dies beeinflusst werden [169,227,228]. Studien

beschreiben zudem, dass sich die Abscheiderate durch geeignetes Mahlen als Vorbehandlung der Pulver erhöhen lässt [229]. Dies ist vermutlich darin begründet, dass die durch Mahlen eingebrachten Defekte zu einem einfacheren Aufbrechen der Partikel und dadurch eventuell bereits bei geringerer Partikelgeschwindigkeit zur Schichtbildung führen.

Geht man von einer kritischen Geschwindigkeit der Partikel als entscheidendem Faktor für den Abscheideerfolg aus, so sind die Düsenart und die Düsengeometrie zwei wichtige Einflussgrößen [196]. Der Energieübertrag vom Gas auf die Partikel ist u. a. abhängig von den gasdynamischen Eigenschaften der Gassepezies. Neben dem Volumenstrom und den Druckverhältnissen spielt das Trägergas selbst und dessen Schallgeschwindigkeit eine wichtige Rolle bei der Übertragung der Energie auf die Partikel [230].

Des Weiteren hat der Substratwerkstoff entscheidenden Einfluss und bedingt das Ausmaß an Schichtspannungen und die mikrostrukturellen und funktionellen Eigenschaften der Schicht [148,176,231–233]. Mechanische Eigenschaften wie die Härte und die Substratrauheit bestimmen darüber, wie ausgeprägt die Ankerschicht als „Haftvermittler“ ausfällt [138,210,234]. Die Aerosol-Deposition ist ein gerichtetes Beschichtungsverfahren. Dementsprechend werden Welligkeiten im Substrat direkt auf die Schicht abgebildet. An steilen Flanken ergeben sich geringere Abscheideraten, was grundsätzlich in inhomogenen Schichtdicken resultiert. Eine reale Schicht variiert dabei zusätzlich in Dicke und Rauheit, selbst bei einem ebenen Substrat. Zeitliche Schwankungen der Aerosolkonzentration und –zusammensetzung, z. B. durch Aufagglomeration, Druckschwankungen und Düsenprofilungenauigkeiten können ursächlich sein.

## 2.5 Schichtanalyse mittels Röntgendiffraktometrie

Naturgemäß gehen mit der Deformation und dem Zerbrechen der Partikel während des Aufpralls und der nachfolgenden Konsolidierung ausgeprägte makroskopische Schichtspannungen sowie Störungen des Kristallgitters einher [2,21]. Dies kann bis zur Phasenumwandlung oder Teilamorphisierung führen [235,236]. Zur Bestimmung der Schichteigenschaften ist die Röntgenbeugung ein geeignetes Verfahren. Ein monochromatischer Röntgenstrahl bestimmter Wellenlänge  $\lambda$  trifft auf die Probe und wird an parallelen Gitterebenen mit dem Netzebenenabstand  $d$  reflektiert. Nach der Bragg-Gleichung (2.28) kommt es für parallel einfallende, reflektierte Strahlen bei einem Bragg-Winkel  $\theta$  (Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene) zur konstruktiven Interferenz und somit zu einem Intensitätssignal (Bragg-Reflex) am Detektor [51] (S. 160 f). Die natürliche Zahl  $n$  gibt dabei die Beugungsordnung an.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2.28)$$

Das Intensitätssignal ist somit abhängig vom Winkel und vom Abstand paralleler Gitterebenen im Kristall. Für Pulver mit zufälliger Kristallorientierung, ergibt sich somit ein Intensitätsverlauf über den Winkelbereich von  $2\theta$  mit den Reflexen an charakteristischer Position. Durch Vergleich mit Referenzkarten für die verwendete Wellenlänge lässt sich somit der vorliegende Stoff identifizieren. Die Intensität des jeweiligen Reflexes ist abhängig von der Anzahl kohärent streuender Gitterebenen, steigt also zum einen mit der Kristallitgröße, zum anderen auch mit dem jeweiligen Phasenanteil. Somit können Massenverhältnisse zwischen enthaltenen kristallinen Phasen bestimmt werden.

Die Verringerung der Kristallitgröße ist anhand der Verbreiterung der jeweiligen Reflexe messbar. Eine Reflex-Verbreiterung kann aber auch von Verspannungen im Gitter herrühren, z. B. hervorgerufen durch Dotierung oder mechanische Beanspruchung. Eine Trennung der beiden Anteile ist möglich, da die beiden Anteile Kristallitgröße und Gitterdehnung verschiedene Winkelabhängigkeiten besitzen [237].

Aufgrund des beschriebenen Schichtbildungsmechanismus bei der Aerosol-Deposition treten üblicherweise eine stark reduzierte Kristallitgröße von wenigen zehn Nanometern zusammen mit der Dehnung des Gitters auf, weshalb diese Analyseverfahren große Relevanz bei der Interpretation der Ergebnisse besitzt.

Unter Vorgabe möglicher enthaltener Verbindungen kann für Pulver und Schichten mittels Rietveld-Verfeinerung die Zusammensetzung und der Massenanteil der enthaltenen Phasen bis auf ca. 2 % Massenanteil genau bestimmt werden. Mit der Methode wird das Röntgendiffraktogramm iterativ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst [238]. Zu Grunde liegen verschiedene Formfunktionen, welche die Reflex-Form auf kristallographische Eigenschaften und messtechnische Gegebenheiten zurückführen. Über die Reflexform und -verteilung lassen sich somit die Atomkoordinaten sowie Informationen über die kristallographische Vorzugsorientierung und die Kristallitgröße gewinnen. Für Mischungen aus verschiedenen Phasen kann auch eine quantitative Analyse erreicht werden.

### 3 Zielsetzung und Vorgehensweise

Wie in der Einleitung bereits verdeutlicht, gilt die Feststoffbatterie aufgrund der erhofften Vorteile in Bezug auf Sicherheit und nutzbarer Strom- und Energiedichten als potentieller Kandidat für zukünftige elektrische Energiespeicherlösungen, z. B. in der Elektromobilität. Eine Grundvoraussetzung hierfür sind stabile und hoch leitfähige Festelektrolyte. Die Synthese und Prozesstechnologie für Lithium-Granat Festelektrolytmembranen über Hochtemperatur-Sinterprozesse sind äußerst diffizil und energieintensiv. Die aerosolbasierte Kaltabscheidung könnte hier entscheidende Vorteile haben, da aufgrund des Beschichtungsmechanismus prinzipiell keine Temperaturbehandlung zur Verdichtung der Schicht erforderlich ist.

In dieser Arbeit soll in einem ersten Schritt unter Beachtung der grundlegenden Syntheseliteratur kubischer Granat hergestellt werden. In einem zweiten Schritt soll eine Anpassung der Pulver durch geeignete Mahltechnik erfolgen, sodass das behandelte Pulver mittels Aerosol-Deposition zu Schichten abscheidbar ist. Hierbei soll das Beschichtungsverhalten des Pulvers evaluiert werden. Insbesondere soll aber auch geklärt werden, ob sich eine Vorbehandlung durch verschiedene Mahlprozesse auf den Fremdphasenanteil im Pulver und in der Schicht auswirkt. Im Gegensatz zu konventioneller Sintertechnik, bei der eine durch Luftkontakt gebildete  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Phase wieder zersetzt werden kann, würde die gebildete Fremdphase bei der Aerosol-Deposition in der abgeschiedenen Schicht verbleiben. Dies gilt es so weit als möglich zu vermeiden.

Für die hier angestellten grundlegenden Untersuchungen wird eine vorerst isolierte Betrachtung der Schichten verfolgt, ohne Kombination mit weiteren Aktivmaterialien. Erzeugte Schichten sollen hinsichtlich Mikrostruktur, Zusammensetzung sowie grundlegender mechanischer Eigenschaften analysiert werden. Ein Fokus dieser Arbeit wird sich auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten erstrecken. Hier gilt es zunächst die ionische und elektronische Leitfähigkeit abgeschiedener Schichten mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie und Polarisationsmessungen zu identifizieren und für ein tiefes Verständnis die Zusammenhänge zu den morphologischen Eigenschaften zu entwickeln. Des Weiteren soll auch die Möglichkeit der Zyklierung mit Li-Metall-Anoden untersucht werden.

Aus der Literatur ist bekannt, dass mittels Aerosol-Deposition prozessierte Funktionsschichten direkt nach der Abscheidung eine deutlich verringerte elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Daher soll im Anschluss an die grundlegenden Untersuchungen direkt abgeschiedener Schichten auch die Möglichkeiten einer thermischen Nachbehandlung und der Einfluss auf die Leitfähigkeit und die morphologischen Eigenschaften evaluiert werden.

Zuletzt soll das Potential der AD-Methode und die Möglichkeiten, die sich durch die Prozesstechnologie ergeben, auf eine breitere Basis gestellt werden. In Form explorativer Ansätze sollen Möglichkeiten zur Implementierung der Aerosol-Deposition in eine zukünftige Prozesskette zur Fertigung von Feststoffbatterien aufgezeigt werden. Konkrete Vorgehensweisen sind aufgrund der Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten von Materialien und Prozessschritten und deren Detailtiefe zum Zeitpunkt der Arbeit noch nicht absehbar. Daher beschränkt sich dieser Abschnitt darauf, grundlegende Prozessschritte und Abläufe skizziert darzustellen.



## 4 Experimentelle Durchführung

Im folgenden Kapitel wird die Synthese von Lithium-Granat sowie die Vorbereitung des Pulvers mit verschiedenen Mahlverfahren für den Beschichtungsprozess ausführlich beschrieben. Neben der verwendeten Beschichtungsanlage für die Herstellung von AD-Schichten werden auch die verwendeten Charakterisierungs- und Analysemethoden erklärt.

### 4.1 Synthese und Weiterverarbeitung von Lithium-Granat

Ziel ist die Herstellung möglichst reinphasigen kubischen Granats und dessen Weiterverarbeitung in einem folgenden Mahlschritt für die Abscheidung mittels Aerosol-Deposition. Hierfür wurde im Laufe der Arbeit die Werkstoffzusammensetzung variiert.

#### 4.1.1 Werkstoffsynthese über die Mischoxidroute

Aus den zahlreichen Methoden der Literatur zur Herstellung von Lithium-Granat ( $\text{Al}_y\text{Li}_{7-3y-2}\text{La}_3\text{Zr}_{2-2}\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ) wurde hier ausschließlich die Synthese über die Mischoxidroute betrieben. Die Edukte (s. Tabelle 4.1) wurden für die stöchiometrische Einwaage vorgetrocknet.  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  wurden mindesten 24 h lang bei 120 °C im Trockenofen getrocknet.  $\text{La}_2\text{O}_3$  wurde aufgrund der Neigung zur Bildung von  $\text{La}(\text{OH})_3$  mindestens 3 h lang bei 1000 °C getrocknet.

**Tabelle 4.1:** Ausgangsstoffe für die Synthese von Lithium-Granat

Edukte	Hersteller	Reinheit / %
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	<i>Almatis</i>	99,80
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	<i>Alfa Aesar</i>	99,00
$\text{La}_2\text{O}_3$	<i>Alfa Aesar</i>	99,90
$\text{ZrO}_2$	<i>Alfa Aesar</i>	99,70
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	<i>Alfa Aesar</i>	99,85

Den stöchiometrisch eingewogenen Pulvermischungen wurde ein Überschuss von 10 bis 20 % Massenanteil  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zugegeben, um das Abdampfen von Lithium während des Kalzinierschrittes auszugleichen. Die Mischung wurde mit VE-Wasser (vollentsalzt) versetzt und in einer Planetenkugelmühle *Pulverisette 5 (Fritsch GmbH)* homogenisiert ( $400 \text{ min}^{-1}$ , 3 min, 4 Wiederholungen). Anschließend wurde das Wasser im Rotationsverdampfer (Hei-VAP, *Heidolph Instruments GmbH*) bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  und 200 mbar abgezogen und die homogenisierte Rohmischung nach einem Mörsersschritt mindestens 12 h lang bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  nachgetrocknet. Das Kalzinieren erfolgte 6 h lang bei Maximaltemperaturen zwischen  $900$  und  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  (chargenabhängig) im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel bzw. auf Pt-Folie mit Aufheiz-/Abkühlrate von  $100 \text{ }^\circ\text{C/h}$  im Kammerofen (*P320, Nabertherm GmbH*) unter Umgebungsluft. Das kalzinierte Pulver wurde bei noch erhöhter Temperatur (ca.  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) aus dem Ofen genommen und direkt in einer Glovebox (*Glovebox Systemtechnik GmbH*) unter  $\text{N}_2$ - oder Ar-Atmosphäre und einem Taupunkt  $\leq -50 \text{ }^\circ\text{C}$  bis zur weiteren Verwendung gelagert.

Neben selbst synthetisierten Granat-Pulvern (s. oben beschriebenen Routen) wurden auch Pulver verwendet, die von anderer Stelle zur Verfügung gestellt wurden<sup>4</sup>. Die Homogenisierung der stöchiometrisch eingewogenen Pulver (mit Überschuss an  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  von 10 % Massenanteil) erfolgte hier in einem Rotationsdispersiergerät mit 2 mm  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln ( $3000 \text{ min}^{-1}$ , 113 W, 30 min) ebenfalls in  $\text{H}_2\text{O}$ , gefolgt von Trocknen mittels Rotationsverdampfer und dem Entfernen der Restfeuchte bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  im Ofen. Sofern nicht anders erläutert, erfolgte das anschließende Kalzinieren auf Au-Folie in Umgebungsluft unter den gleichen Temperaturbedingungen wie die selbst durchgeführte Synthese. Die Pulver wurden in einer Ar-gespülten Glovebox (Taupunkt  $< -65 \text{ }^\circ\text{C}$ ) bis zur weiteren Verarbeitung verschlossen gelagert.

Tabelle 4.2 fasst die synthetisierten Pulver in ihrer nominellen Zusammensetzung  $\text{Al}_y\text{Li}_{7-3y-z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{Ta}_z\text{O}_{12}$  zusammen, die sich bei Zugabe der Dotierstoffe Ta und Al ergibt. Neben Pulvern mit ausschließlich Al-Dotierung von  $y = 0,2$  wurde bei nachfolgenden Pulvern sowohl der Al-Gehalt von  $0,2 \leq y \leq 0,4$  bei gleichzeitiger Zugabe von Ta ( $z = 0,3$  und  $0,5$ ) variiert. Für die Pulver wurden Kalziniertemperaturen von  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  gewählt.

---

<sup>4</sup> LLZO-Pulver verschiedener Stöchiometrie wurden von Michael Butzin und Dr. Christine Engel (*Robert Bosch GmbH*) synthetisiert und für die Beschichtungsversuche zur Verfügung gestellt. Danke an Dr. Christine Engel für die Bereitstellung der Daten zur Werkstoffsynthese.

**Tabelle 4.2:** Zusammensetzungen und Kalziniertemperaturen ( $T_{\text{Kalz}}$ ) synthetisierter Granat-Pulver

Nominelle Zusammensetzung	Synthese	$T_{\text{Kalz}} / ^\circ\text{C}$
$\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	extern	900/1000/1100
$\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{6,1}\text{La}_3\text{Zr}_{1,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_{12}$	extern	900
$\text{Al}_{0,25}\text{Li}_{5,75}\text{La}_3\text{Zr}_{1,7}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$	intern	1000
$\text{Al}_{0,3}\text{Li}_{5,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$	intern	1000
$\text{Al}_{0,4}\text{Li}_{5,3}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$	extern/intern	900/1000

#### 4.1.2 Mahlverfahren zur Aufbereitung der Pulver für die Aerosol-Deposition

Verschiedene Vorgehensweisen wurden untersucht, um zum einen ein für die Beschichtung geeignetes Pulver herzustellen und zum anderen einen möglichst phasenreinen kubischen Granat zu erhalten. Um die Reaktion mit Feuchte zu vermeiden, wurde beim Mahlen in der Planetenkugelmühle neben Mahlen in Lösemittel auch ein Trockenmahlen untersucht. Bei der Handhabung des Mahlgutes in der Route mit Lösemittel ist der Kontakt mit Umgebungsluft und damit mit Feuchte nicht zu vermeiden. Des Weiteren wurden auch Pulver in einem Strahlmahlprozess verarbeitet.

Für den Standardmahlprozess wurde eine Planetenkugelmühle mit  $\text{ZrO}_2$ -Mahlbecher verwendet (Tabelle 4.3). Gemahlen wurde in Cyclohexan. Der Feuchtegehalt von Cyclohexan ist vergleichsweise niedrig ( $\approx 0,15 \text{ mg/g Cyclohexan}$ ) [239]. Der Mahlschritt in Lösemittel wurde extern durchgeführt<sup>5</sup>.

Nach dem Mahlen wurde das Lösemittel im Rotationsverdampfer entfernt und das resultierende Pulver anschließend im Vakuum bei  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  3 h lang getrocknet. Zusätzlich wurde bei manchen Pulvern noch ein weiterer Behandlungsschritt zur Trocknung bei 500 bis  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  im Kammerofen unter Umgebungsluft verwendet. Das Pulver wurde bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  entnommen und nochmals bei  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet und bis zur weiteren Nutzung in der Glovebox gelagert.

<sup>5</sup> Aufbereitung der Pulver bei der Robert Bosch GmbH von Michael Butzin und Dr. Christine Engel. Vielen Dank an dieser Stelle.

**Tabelle 4.3:** Parameter für das Mahlen von Granat in Cyclohexan mittels Planetenkugelmühle

Behälter / Kugeln	stabilisiertes ZrO <sub>2</sub> , 250 ml / stabilisiertes ZrO <sub>2</sub> , 10 mm
Lösemittel	Cyclohexan
Drehzahl	255 min <sup>-1</sup>
Mahldauer	2 h

Alternativ zum Lösemittelmahlen wurden Pulver auch trocken gemahlen (Tabelle 4.4). Das Befüllen des Mahlbehälters (ca. 20 g Pulver) erfolgte in der Glovebox. Das Mahlen an sich erfolgte in zwei Schritten mit unterschiedlichen Becherdrehzahlen. Die Pulver wurden nach dem Mahlvorgang in der Glovebox gelagert.

**Tabelle 4.4:** Parameter für das Trockenmahlen von Granat-Pulver mittels Planetenkugelmühle

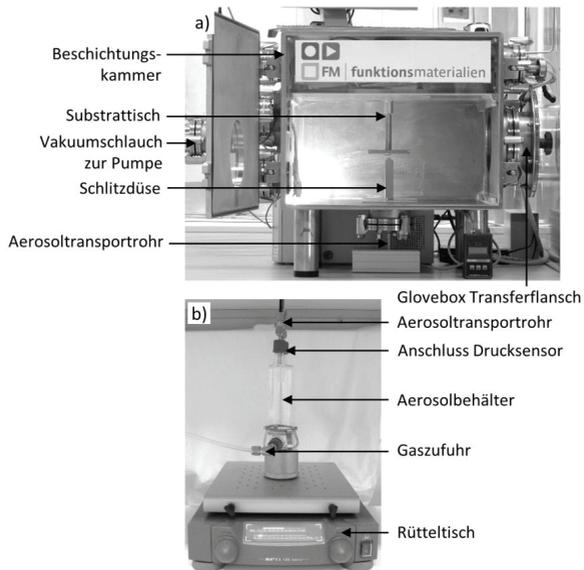
Behälter / Kugeln	stabilisiertes ZrO <sub>2</sub> , 250 ml / stabilisiertes ZrO <sub>2</sub> , 10 mm
Drehzahl	120 min <sup>-1</sup> (Schritt 1) 100 min <sup>-1</sup> (Schritt 2)
Mahldauer	65 Min. je Schritt
Wiederholungen	13 x 5 Min. je Schritt (mit Richtungswechsel)

Die Strahlmahlung erfolgte in einer Fließbett-Gegenstrahlmühle *Picojet*<sup>6</sup> mit Sichterrad<sup>6</sup>. Sie hat den Vorteil, dass das Produkt weniger mit Abrieb von z. B. Mahlkugeln oder der Behälterwand verunreinigt wird, da die Zerkleinerung durch Partikel-Partikel-Prall erfolgt. Ein angeschlossenes Sichterrad variabler Drehzahl dient der Einstellung der Partikelgrößenverteilung des Produkts. Gemahlen wurde in N<sub>2</sub>. Beim Rückgewinnen des Mahlprodukts aus der Mühle und für die Dauer des Transports war der Kontakt mit Umgebungsluft nicht zu vermeiden. Die Pulver wurden anschließend ebenfalls in der Glovebox gelagert.

<sup>6</sup> Durchgeführt bei der Firma *Hosokawa Alpine AG, Augsburg*

## 4.2 Beschichtungsanlage für die Aerosol-Deposition

Grundlegende Komponenten für das Verfahren der aerosolbasierten Kaltabscheidung sind die Aerosolerzeugung, die Vakuumbeschichtungskammer und die Vakuumpumpe. Abbildung 4.1 zeigt die Beschichtungsanlage mit der Aerosolerzeugung, welche für die hier gezeigten Ergebnisse verwendet wurde. Bei dieser Ausführung der Aerosolerzeugung wird das Trägergas über Massenflussregler (MFC, *Bronkhorst High-Tech B.V.*) in einen Wirbelbetherzeuger geleitet (Abbildung 4.1b). Dieser besteht aus einem vakuumstabilen Glasbehälter mit poröser Glasfritte (Individualanfertigung) auf einem Rütteltisch (*130 Basic, IKA®-Werke GmbH*) zur homogenen Durchmischung des Wirbelbetts. Das Pulver befindet sich oberhalb der Glasfritte, während von unterhalb das Trägergas (z.B.  $N_2$ ,  $O_2$ , He, Ar etc.) zugegeben wird. Es entsteht ein Wirbelbett, aus dem Teile des Pulvers mit dem Gasstrom ausgetragen werden. Über ein Verbindungsrohrstück wird das Aerosol in eine konvergente Schlitzdüse ( $10 \times 0,5 \text{ mm}^2$  Auslassquerschnitt) geleitet. Aus der Düse wird das Aerosol in die Vakuumbeschichtungskammer (Individualanfertigung) beschleunigt.



**Abbildung 4.1:** Beschichtungsanlage für die aerosolbasierte Kaltabscheidung mit den Komponenten a) Vakuumbeschichtungskammer und b) Aerosolerzeugung. Im Versuchsstand ist die Aerosolerzeugung direkt unterhalb der Vakuumkammer angebracht.

Die Düse bietet dem Aerosol den größten Strömungswiderstand und bestimmt maßgeblich den Druckgradienten zwischen Aerosolerzeugung und der Vakuumkammer. Die Druckmessung erfolgt sowohl im Wirbelbetherzeuger als auch in der Vakuumkammer.

Oberhalb der Düse sind Linearversteller für eine Verfahrbewegung in  $x/y$ -Richtung befestigt. Der Substrattisch mit der Probe ist hängend angebracht. Der Abstand zur Düse kann ebenfalls eingestellt werden. Der zweistufige Vakuumpumpenstand *Ruta WAU 1001+SV300B* (*Leybold GmbH*) erzeugt für die verwendeten Trägergas-Massenströme ein konstantes Vakuum in der Beschichtungskammer  $\leq 1$  mbar.

Neben der beschriebenen Standardaerosolerzeugung wurde in Einzelfällen auch ein weiteres Aerosolgenerator-System mit größerem Pulver-Vorratsbehälter genutzt. Das System arbeitet nach dem Funktionsprinzip aus [240]. Ergebnisse, die mit diesem System produziert wurden, sind an entsprechender Stelle im Ergebnisteil gekennzeichnet.

Da der Festelektrolytwerkstoff mit Luftfeuchte reagiert, wurde besonders auch bei der Vorbereitung des Beschichtungsprozesses auf trockene Bedingungen Wert gelegt. Im Folgenden wird der Ablauf eines Beschichtungsversuches beschrieben: Das Ausgangspulver wird in der  $N_2$ -gespülten Glovebox in den Wirbelbetreiber gefüllt. Dieser wird verschlossen ausgeschleust, auf dem Rütteltisch fixiert und an die Gasversorgung und Vakuumkammer angeschlossen. In Vorbereitung des Beschichtungsprozesses werden die Vakuumbeschichtungskammer und alle Verbindungen mit Inertgas gespült, bzw. durch Evakuierung gereinigt und die Beschichtungsanlage anschließend wieder mit trockenem Gas geflutet. Erst nach diesem Schritt wurden die Verbindungen zum Pulverbehälter geöffnet, um eine Kontamination des empfindlichen Pulverwerkstoffs mit Feuchte zu vermeiden. Nach erneuter Evakuierung der Anlage wurden Rütteltisch und Trägergaszufuhr eingeschaltet und die Verfahrbewegung der Linearstellische für eine flächige Beschichtung gestartet. Nach beendetem Beschichtungs Vorgang wurde die Vakuumkammer mit Inertgas auf Raumdruck geflutet. Tabelle 4.5 gibt den für die Beschichtungsversuche genutzten Prozessparameterraum an. Um eine gewisse Schichtdicke zu erzielen, ist entsprechend ein mehrmaliges Überfahren der Beschichtungsfläche erforderlich.

**Tabelle 4.5:** Verwendete Prozessparameter für die aerosolbasierte Kaltabscheidung

Trägergasart	$N_2, He, Ar$
Düse	10 x 0,5 mm <sup>2</sup> Schlitzdüse
Volumenstrom $\dot{V}_{ae}$	3–10 Normliter/min
Verfahrgeschwindigkeit $v_s$	0,1–10 mm/s
Düsenabstand $d_{D-S}$	2–10 mm

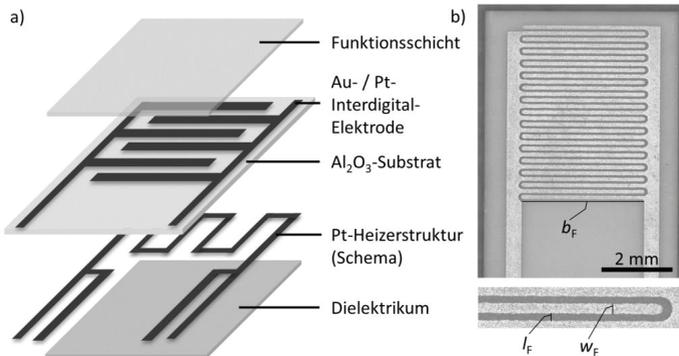
Aufgrund unterschiedlicher Aerosolkonzentration [147] und Abscheideeffizienz kann die Abscheiderate und die Schichtdicke stark mit den Prozessparametern und mit dem verwendeten Pulver variieren. Die Abscheiderate  $r$  (4.1) ist definiert als das erzeugte Schichtvolumen in der jeweiligen Beschichtungszeit, wobei  $t_s$  die Schichtdicke,  $b_D$  die Düsenbreite,  $v_s$  die Verfahrgeschwindigkeit und  $n_W$  die Anzahl an Überfahrten bezeichnet. Es wird davon ausgegangen, dass, aufgrund des geringen Abstandes der Düse zum Substrat die Düsenbreite mit der Breite der erzeugten Schicht übereinstimmt. Die Düse wird dabei senkrecht zur Schlitzrichtung bewegt. Die Abscheiderate wird üblicherweise in der Einheit  $\text{mm}^3/\text{min}$  bzw.  $\mu\text{m}\cdot\text{mm}^2/\text{min}$  angegeben.

$$r = \frac{t_s}{n_W} \cdot b_D \cdot v_s \quad (4.1)$$

Die Beschichtungskammer ist über einen Transferflansch mit einer Glovebox verbunden. Proben können nach dem Beschichtungsvorgang ohne Luftkontakt in die Glovebox transferiert und dort elektrisch charakterisiert werden (s. Abschnitt 4.4.8). Mit diesem Vorgehen kann der Kontakt von Pulver und Schichtproben mit Umgebungsatmosphäre vermieden werden.

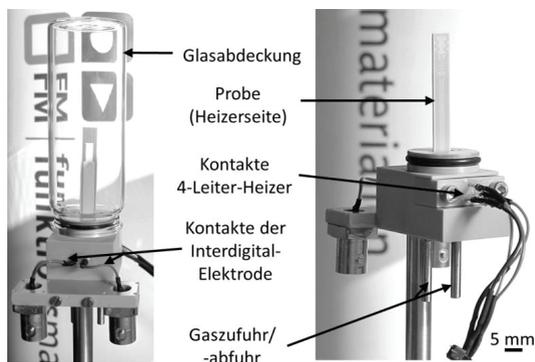
### 4.3 Beschichtungssubstrate, Probenhandhabung und Temperaturnachbehandlung

Für die unterschiedlichen Analysemethoden und für die Weiterbehandlung der Proben wurden Beschichtungsversuche auf verschiedenen Substratmaterialien durchgeführt. Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften wurden siebgedruckte Interdigital-Elektroden (IDEs), auch als Kammelektrodenstruktur bezeichnet, aus Platin und Gold verwendet (s. Abbildung 4.2). Als Substratwerkstoff für den Siebdruck diente Rubalit 708 S ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Reinheit: 96 %;  $R_a \approx 0,32 \mu\text{m}$ ) bzw. Rubalit 710 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Reinheit: 99,6 %;  $R_a \approx 0,11 \mu\text{m}$ ). Die Probengeometrie mit der Kammelektrodenstruktur hat den Vorteil, dass kein weiterer Prozessschritt zum Aufbringen einer Deckelektrode auf der AD-Schicht notwendig ist, um die elektrischen Eigenschaften zu messen. Da jeder weitere Schritt der Handhabung und des Transports eine aufwändige Verpackung der Beschichtungsproben erfordert, da ansonsten die Gefahr der Alterung durch Feuchteinwirkung besteht, kann auf diese Weise effektiv die Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie des abgeschiedenen Festelektrolyten „unverfälscht“ bestimmt werden. Die Siebdruckstrukturen sind ca.  $5 \mu\text{m}$  dick. Die einzelnen Elektrodenfinger besitzen einen Abstand  $l_F \approx 100 \mu\text{m}$  und eine Breite  $w_F \approx 100 \mu\text{m}$ . Die Gesamtstruktur besteht aus  $n_F = 28$  Fingern der Länge  $b_F = 4,2 \text{ mm}$ . Die Beschichtung erfolgt im Bereich der Kammstruktur. Unter Berücksichtigung der geometrischen Abmessungen können elektrische Kenngrößen wie die Leitfähigkeit aus den Messdaten errechnet werden (s. Abschnitte 2.2.1 und 4.4.8).



**Abbildung 4.2:** a) Schematische Explosionsdarstellung des Aufbaus planarer Zweileiter-Interdigital-Elektroden mit Beschichtung im Bereich der Elektrodenstruktur und rückseitig aufgebrachtem Widerstandsheizter und b) Bild einer Au-Siebdruck-Interdigital-Elektrode.

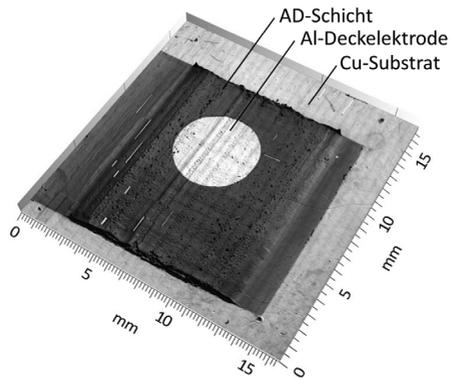
Zur thermischen Behandlung sind die IDEs rückseitig mit einer resistiven Platin-Heizerstruktur (Vierleiter) versehen, die im Bereich der Kammelektrodenstruktur ein homogenes Temperaturprofil erzeugt. Über eine vorausgehende Kalibrierung mittels Pyrometer werden Temperatur und Widerstand der Heizerstruktur abgeglichen. Die Probe wird hierzu stehend in den in Abbildung 4.3 gezeigten Probenträger eingespannt und über Federkontaktstifte kontaktiert. Der Probenträger kann über eine Glashaube abgedichtet und über zwei unterhalb sitzende Rohrleitungen definiert mit Gas gespült werden. Der gezeigte Aufbau dient sowohl zur Temperaturbehandlung der Probe als auch zur elektrischen Vermessung der Funktionsschicht.



**Abbildung 4.3:** Probenträger für das Tempern und das elektrische Vermessen beschichteter Interdigital-Elektroden.

Zur Überprüfung der Temperaturverteilung im Bereich der Interdigital-Elektrode und der Beschichtung wurden Wärmebildaufnahmen von beheizten Interdigital-Elektroden im Temperaturbereich zwischen 300 und 800 °C erstellt. Die Aufnahmen zeigen, dass im gesamten Temperaturbereich ein homogenes Temperaturprofil im Bereich der Beschichtung vorliegt. Ausführliche Erläuterungen hierzu sind im Anhang A.1 zu finden.

Neben den IDE-Strukturen für die Messung mit blockierenden Elektroden wurden auch Schichten auf polierten Stahl- und Kupfersubstraten (20 mm x 20 mm x 1 mm) abgeschieden. Die Struktur mit Deckelektrode kommt der Geometrie einer späteren Anwendung näher, vor allem da hiermit das elektrische Feld wie auch später in der Anwendung durch die Schichtebene verläuft (im Vergleich zum Verlauf in der Ebene bei der Verwendung von Interdigital-Elektroden). Die für die elektrische Charakterisierung benötigte Deckelektrode wurde im Falle blockierender Elektroden aufgesputtert (z. B. Aluminium<sup>7</sup>, Gold<sup>8</sup>). Abbildung 4.4 zeigt eine 3D-Mikroskop-Aufnahme einer LLZO-Schicht auf Kupfer mit aufgesputterter Al-Deckelektrode.



**Abbildung 4.4:** 3D-Darstellung einer Lasermikroskopaufnahme eines Kupfersubstrates mit Granat-Beschichtung und Al-Deckelektrode.

Für Messungen mit aktiver Elektrode wurde metallisches Lithium verwendet. Lithium-Folie (*Alfa Aesar*, 1 mm Dicke, 99,9 % Reinheit) wurde hierfür beidseitig mittels eines Skalpellens oberflächlich gereinigt, anschließend in benötigter Größe ausgestanzt und auf die

---

<sup>7</sup> Al-Beschichtung mittels Aufdampfen wurde am Lehrstuhl Experimentalphysik II (Prof. Dr. Anna Köhler) der Universität Bayreuth durchgeführt. Dank an Dr. Fabian Panzer und Julian Kahle für die Beschichtung.

<sup>8</sup> Aufspütern von Au-Deckelektroden in der Optikwerkstatt der Universität Bayreuth. Dank gilt Klaus Müller für die Durchführung.

Probe gepresst. Die Präparation wurde in einer Ar-gespülten Glovebox (< 5 ppm O<sub>2</sub>, < 5 ppm H<sub>2</sub>O) durchgeführt.

Die Temperaturbehandlung der Metallsubstratproben wurde grundsätzlich vor dem Aufbringen der jeweiligen Deckelektrode durchgeführt, um mögliche Reaktionen von Festelektrolyt und Elektrodenwerkstoff zu vermeiden. Hierfür wurde ein von der Glovebox zugänglicher und gasspülbarer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rohröfen verwendet, sodass die Proben ebenfalls ausschließlich kontrollierter Atmosphäre ausgesetzt waren.

Des Weiteren wurden für Untersuchungen mittels Röntgenbeugung vereinzelt auch Si-Wafer (*CrysTec GmbH*, Berlin) der Orientierung (911) als Substrate verwendet.

#### 4.4 Charakterisierungsmethoden für Pulver und Beschichtungen

Die Untersuchungsmethoden, die in dieser Arbeit zur Charakterisierung der Eigenschaften von Substratwerkstoffen, Pulvern und Schichten verwendet wurden, sind im Folgenden näher beschrieben.

##### 4.4.1 Thermogravimetrie (TG)

Granatpulver wurden mittels Thermogravimetrie auf die enthaltene Menge an volatil Phase untersucht. Darüber lassen sich Rückschlüsse für die Pulversynthese von reinphasigem Lithium-Granat ziehen. Die Probe von wenigen Mikrogramm wird dabei in einer N<sub>2</sub>-gespülten (200 ml/min) TG-Apparatur (*Exstar 6300, Hitachi Ltd.*) aufgeheizt (10 °C/min) und der relative Massenverlust bzw. die Verlustrate in Abhängigkeit der Temperatur gemessen<sup>9</sup>. Beim Beschicken der Analyseapparatur ist ein kurzer Kontakt der Probe mit Luft nicht zu vermeiden. Der Massenverlust kann z. B. auf Abdampfen von oberflächlich anhaftendem H<sub>2</sub>O, Kristallwasser oder auf die Zersetzung von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zurückgeführt werden. Anhand einer Vergleichsmessung mit nachgeschalteter Massenspektroskopie (MS) (*Jupiter STA 449 C* und *QMS Aeolos 403 C, Erich NETZSCH GmbH*) können gasförmige Zersetzungsprodukte stofflich identifiziert werden<sup>10</sup>. Messungen wurden zwischen Raumtemperatur und 900 °C durchgeführt.

---

<sup>9</sup> Die Proben wurden am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess) analysiert. Mein Dank gilt Dr. Michel Krannich und Dr. Marie-Luise Anke für die Durchführung der Messungen.

<sup>10</sup> Die Messungen erfolgten am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung der Universität Bayreuth. Mein Dank gilt Dipl.-Ing. (FH) Ingrid Otto für die Planung und Durchführung der Messungen.

#### 4.4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Methode wurde zur mikrostrukturellen Untersuchung von Pulvern und Schichten herangezogen<sup>11</sup>. Für Pulver lässt sich dabei ein guter Eindruck von Partikelform und -größenverteilung erlangen, welche maßgeblich das Beschichtungsverhalten beeinflussen. Des Weiteren kann für Schichtproben insbesondere auch über Materialkontrast mittels BSE-Detektor eine qualitative stoffliche Unterscheidung erreicht werden. Für die Probenpräparation war die Vermeidung von Feuchteeinwirkung auf die Proben notwendig. Pulverproben wurden entsprechend in der Glovebox vorbereitet. Für Schichtproben wurden des Weiteren neben der Schichtoberfläche vor allem Bruchproben verwendet, da die Präparation von Schliffen Schäden durch Kontakt mit Feuchte/Wasser an der zu begutachtenden Oberfläche erzeugt. Die Aussagekraft von Bruchflächen ist allerdings aufgrund der mechanischen Beanspruchung der Probe begrenzt. Zur besseren Kenntlichmachung von Schichtporosität und Mikrostruktur wurden daher vereinzelt auch Schichtproben mittels der *Focused-Ion-Beam*-Methode (FIB) präpariert<sup>12</sup>.

#### 4.4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Charakterisierung der kristallinen Phase von Granat-Pulvern und Schichten wurden diese mittels Röntgenbeugung untersucht<sup>13</sup>. Damit können grundlegende Erkenntnisse über die Kristallinität und die Kristallstruktur gewonnen werden. Des Weiteren kann insbesondere die Identifikation von Nebenphasen und der unterschiedlichen kristallinen Modifikationen des Lithium-Granats erfolgen.

Die Messungen wurden an einem Bruker D8 Advance von *Bruker AXS* mit Bragg-Brentano Geometrie, Ge-K $\alpha$ 1-Monochromator und 1D-Lynxeye-Detektor durchgeführt. Die Vermessung von Pulvern erfolgte als kompaktierte Schüttung im Messbereich von  $2\theta = 10\text{--}60^\circ$  bei einer Schrittweite von  $0,02^\circ$  und  $0,4\text{ s/Schritt}$  mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5406\text{ \AA}$ ). Neben Messungen bei Raumtemperatur wurden *In-situ*-Hochtemperaturmessungen an Schichten in N<sub>2</sub> durchgeführt (Hochtemperaturkammer HTK-1200N). Die

---

<sup>11</sup> Aufnahmen wurden am Institut für Makromolekülforschung (BIMF) erstellt. Mein Dank gilt Martina Heider und Angelika Mergner.

<sup>12</sup> Die FIB-Präparation von Schichtproben wurde am Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe der Universität Bayreuth (Prof. Dr.-Ing. habil. Uwe Glatzel) durchgeführt. Mein Dank gilt Werner Reichstein und Dr. Michael Terrock für die aufwändige Probenpräparation.

<sup>13</sup> Messungen wurden am Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe (Prof. Dr.-Ing. habil. Uwe Glatzel) durchgeführt. Mein Dank gilt Dr.-Ing. Lars Fuhrmann, Dr.-Ing. Sonja Kinzel und Dr.-Ing. Peter Kellner für die Einweisung in die Anlage.

Schichten wurden schrittweise bis 800 °C mit 10 °C/min aufgeheizt und vor jeder Messung 30 min lang bei der jeweiligen Temperatur belassen.

Die Auswertung gewonnener Daten wurde mittels der Rietveld-Verfeinerungsmethode der Software *X'Pert Highscore Plus (Malvern Panalytical Ltd.)* mit Pseudo-Voigt-Fit-Funktion unter Verwendung der ICCD-Datenbank *PDF-4+ 2015* durchgeführt. Bei der Verfeinerung wurde die Höhenfehlerkorrektur verwendet. Für Pulver wurden Skalierung, Einheitszellparameter sowie Profilparameter angepasst und die jeweiligen quantitativen Phasenanteile identifiziert. Für Schichten wurden zusätzlich Kristallitgröße und Mikrodehnung mitbestimmt. Die verwendeten *PDF*-Karten sowie Abweichungen von der genannten Vorgehensweise sind an entsprechender Stelle benannt.

#### 4.4.4 Profilometrie und 3D-Laser-Scanning-Mikroskopie

Die Oberflächenrauheit ist ein wichtiger Parameter zur Klassifizierung der Güte von Schichten. Zur Beurteilung der Rauheit werden der arithmetische Mittenrauwert ( $R_a$  für Linienprofil,  $S_a$  für Fläche) und die gemittelte Rautiefe ( $R_z$  für Linienprofil,  $S_z$  für Fläche) verwendet. Für Festelektrolytschichten wird durch die Rauheit im Besonderen das elektrische Feld in der Schicht und der lokale Schichtwiderstand und dadurch z. B. auch die Homogenität des Lithium-Platings beeinflusst. Neben der Rauheits- und Schichtdickenanalyse mittels Tastschnittgerät zur Erstellung von Linienprofilen mittels *Mahr Perthometer S2 (Mahr GmbH)* wurde auch ein 3D-Laser-Scanning-Mikroskop *LSM 800* der *Carl Zeiss AG* zur Flächenanalyse verwendet. Neben dem arithmetischen Mittenrauwert  $R_a$  und der gemittelten Rautiefe  $R_z$  können hiermit auch die korrespondierenden Flächenrauwerte  $S_a$  und  $S_z$  bestimmt werden. Der Laserstrahl (Wellenlänge  $\lambda = 405$  nm) wird durch ein Objektiv fokussiert und rastert eine Fläche (Kachel) der Probe ab, welche sich auf einem Dreiachs-Verfahrtisch befindet. Das von der Probe reflektierte Licht wird durch einen weiteren Strahlengang des Objektivs zurück auf den Detektor geleitet und dort registriert. Dabei ist die rückgestreute Intensität maximal, wenn sich der analysierte Punkt im Fokus befindet. Durch Höhenverstellung (z-Ebenen-Positionierung) der Probe kann so ein Stapel an z-Ebenen für die gesamte abgerasterte Fläche erzeugt werden, wodurch sich für jeden Messpunkt der  $x,y$ -Position ein höhenabhängiger Intensitätsverlauf ergibt. Dessen Maximum kann mittels Spline-Interpolation bestimmt werden, sodass sich für jeden gemessenen Punkt aus dem Intensitätsverlauf die Höhenposition ermitteln lässt. Das Vermessen der Probe und die topographische Auswertung erfolgen mit der Software *ZEN blue 2.3 (Carl Zeiss AG)*. Mit der Wahl eines geeigneten Objektivs kann sowohl hohe Genauigkeit (50x-Objektiv) oder die Untersuchung großer Schichtflächen (20x-Objektiv) bei verkürzter Messzeit erreicht

werden. Die Auswertung und Darstellung der topographischen Daten erfolgt mittels Software *Confomap*<sup>®</sup> (Carl Zeiss AG).

#### 4.4.5 Mikrohärtemessung

Die Härte ist ein vergleichsweise einfach bestimmbarer mechanischer Kennwert. Er wird von den Materialeigenschaften selbst, der Porosität und der Mikrostruktur des Werkstückes beeinflusst [241]. Die Härte dient in dieser Arbeit als Maß für die mechanische Stabilität der Schichten. Zur Einordnung kann ein Vergleich mit Literaturwerten erfolgen. Speziell im Falle von Beschichtungsproben ist auf eine ausreichende Dicke der Proben zu achten, da bei zu dünnen Proben bzw. bei zu tiefem Eindringen (aufgrund zu hoher Prüfkraft) die mechanischen Eigenschaften des Substratwerkstoffes die Messung beeinflussen [241].

Für die Messung wurde ein Mikrohärtemesssystem *Fischerscope H100* (Helmut Fischer GmbH) mit Vickers-Pyramide als Prüfkörper verwendet<sup>14</sup>. Im Lastbereich von 0,4–1000 mN ist auch die Messung dünner Schichten möglich. Die Härtebestimmung erfolgt nach dem Prinzip der Martenshärtemessung. Dabei wird eine Kraft mit vorgegebener Rampe aufgegeben und die Eindringkurve aufgezeichnet. Über die aufgegebenen Kraft  $F$  in Newton sowie die Eindringtiefe  $h$  bzw. die zugehörige Eindringfläche  $A_s$  des verwendeten Prüfdiamanten kann die Härte  $H$  in N/mm<sup>2</sup> nach Gleichung (4.2) berechnet werden:

$$H = \frac{F}{A_s} = \frac{F}{26,43 \cdot h^2} \quad (4.2)$$

#### 4.4.6 Verfahren zur Bestimmung der Wärmeausdehnung

Das thermische Ausdehnungsverhalten ist entscheidend für das Auftreten thermisch induzierter Spannungen und das Versagen von Schichten bei Temperaturbeaufschlagung. Dies gilt vor allem bei Kontakt oder Verbindung von Materialien, die sich in ihrem Ausdehnungsverhalten unterscheiden. Das Ausdehnungsverhalten wurde hier zum einen mittels Röntgenbeugung durch Bestimmung der temperaturabhängigen Gitterzellkonstanten an Schichten untersucht. Des Weiteren wurde die Längenänderung von Granat-

---

<sup>14</sup> Messungen wurden am Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe (Prof. Dr.-Ing. habil. Uwe Glatzel) der Universität Bayreuth durchgeführt. Dank gilt Hans Lassner-Meisel für die Einweisung in die Prüfanlage.

Sinterkörpern mittels Schubstangendilatometer (402E/7, *Netzsch GmbH*) im Temperaturbereich bis 900 °C untersucht<sup>15</sup>.

#### **4.4.7 Analyse der Partikelgrößenverteilung**

Wie bereits in Abschnitt 4.4.2 erwähnt, dient u. a. die Partikelgrößenverteilung als wichtiger Indikator für das Beschichtungsverhalten eines Pulvers. Zur Bestimmung der Größenverteilung wurden Pulver in Wasser mit Ultraschall dispergiert und mit einem *Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.)* vermessen<sup>16</sup>.

#### **4.4.8 Elektrische Charakterisierungsmethoden**

Im Folgenden sind der Aufbau und die Durchführung der verwendeten elektrischen Charakterisierungsmethoden erläutert. Zur Bestimmung elektrischer Kenngrößen der Granatbeschichtungen wurden neben der elektrochemischen Impedanzspektroskopie auch Polarisationsmessungen mit Gleichstrom und Gleichspannung durchgeführt.

#### **Elektrochemische Impedanzspektroskopie**

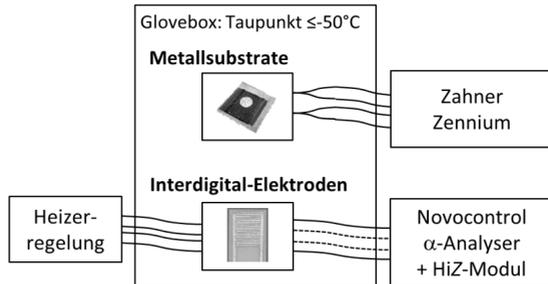
Die Grundlagen zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie sind in Kapitel 2.2.1 aufgeführt. Abbildung 4.5 zeigt schematisch den Messaufbau für die unterschiedlichen Probenarchitekturen. Messungen an IDE-Strukturen (Zweileiter und Vierleiter [242]) wurden mittels *Novocontrol  $\alpha$ -Analyser (Novocontrol Technologies GmbH)* mit zusätzlichem Hochimpedanzmodul (HiZ) durchgeführt. Die Temperaturbehandlung und die anschließende Vermessung der Proben erfolgten in Glovebox-Atmosphäre. Beschichtete Interdigital-Elektroden, die einer Temperaturbehandlung unterzogen wurden, wurden sowohl direkt nach der Abscheidung als auch nach der Temperaturbehandlung elektrisch vermessen. Die Temperaturbehandlung beschichteter Interdigital-Elektroden erfolgte über eine rückseitige, siebgedruckte Platin-Heizerstruktur (s. Abschnitt 4.3). In 100 °C-Schritten wurden die Proben stufenweise bis zur jeweiligen Maximaltemperatur  $T_{\max}$  mit einer Heizrate von 25 °C/min (5 Minuten Haltezeit je Temperaturstufe) aufgeheizt und bei  $T_{\max}$  20 Minuten lang ausgelagert. Das Abkühlen erfolgte nach gleichem Profil.

---

<sup>15</sup> Die Messungen wurden am Lehrstuhl für keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth (Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel) durchgeführt. Vielen Dank an Dipl.-Ing. (FH) Sven Scheler für das Durchführen der Messungen.

<sup>16</sup> Messungen zur Partikelgrößenverteilung an Pulvern wurden am Lehrstuhl Technische Mechanik und Strömungsmechanik (Prof. Dr. rer. nat. habil. Nuri Aksel) durchgeführt. Dank gilt Gabriele Jena für die Durchführung der Messungen.

Der Pt-Widerstandsheizer ist für Temperaturen  $> 300\text{ °C}$  ausgelegt. Zur temperaturabhängigen EIS-Messung der beschichteten IDEs um die Raumtemperatur wurde daher ein anderer Aufbau verwendet. Die Temperaturaufgabe erfolgte über ein Peltierelement unter Temperaturkontrolle mittels eines Thermoelements. Die Temperaturmessung erfolgte direkt im Bereich der Beschichtung. Temperaturabhängige Messungen beschichteter IDEs wurden zwischen  $-20\text{ °C}$  und  $+110\text{ °C}$  durchgeführt, ebenfalls in Glovebox-Atmosphäre.



**Abbildung 4.5:** Anlagenschema für die elektrische Charakterisierung verschiedener Probenarchitekturen mit Festelektrolytbeschichtung.

Die Charakterisierung von Granat-Schichten auf Metallsubstraten erfolgte im Zweielektrodenaufbau mittels *Zahner Zennium* (*Zahner-elektrik GmbH*) um die jeweilige Leerlaufspannung  $U_0$  zwischen den beiden Elektroden (Zellspannung ohne Belastung). Die planaren Proben mit blockierenden Elektroden wurden in Zweielektrodenanordnung vermessen. Die Kontaktierung der Probe erfolgt dabei über Federkontaktstifte.

Die Temperaturbehandlung dieser Proben erfolgte in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohröfen, mit Zugang zur Glovebox. Das Auslagern der Proben erfolgte mit Aufheiz- und Abkühlraten von  $5\text{ °C/min}$ .

Die temperaturabhängige Impedanzspektroskopie an Granat-beschichteten Metallproben erfolgte in einem Helium-Kryostaten (*Oxford Instruments*) im Temperaturbereich von  $-60\text{ °C}$  bis  $+80\text{ °C}$ <sup>17</sup>. Während des Probentransfers in den Kryostaten konnte der Kontakt mit Luft nicht vermieden werden. Die anschließende Messung erfolgte in inerter Atmosphäre. Abweichungen von den beschriebenen Messbedingungen und Parametern

<sup>17</sup> Durchführung der Messungen am Lehrstuhl für Experimentalphysik II, Prof.in Dr. Anna Köhler. Mein Dank gilt Dr. Fabian Panzer für die Einweisung in den Messaufbau.

sind an entsprechender Stelle beschrieben. Tabelle 4.6 fasst die für die verschiedenen Probenarchitekturen verwendeten Messparameter und Messaufbauten zusammen.

Die EIS-Messdaten der temperaturabhängigen Messung mittels Kryostaten wurden um induktive und kapazitive Anteile, bedingt durch den Messaufbau, nachträglich korrigiert (Anhang A.2). Die Analyse der EIS-Daten und die Anpassung der Ersatzschaltbilder an die Messdaten (vgl. Abschnitt 2.2.1, S. 8 ff.) erfolgte mit der Software *ZView®* (*Scribner Associates Inc.*). Die Berechnung der Leitfähigkeit erfolgt wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben.

**Tabelle 4.6:** Messparameter für die elektrochemische Impedanzspektroskopie an beschichteten Interdigital-Elektroden und Metallsubstraten

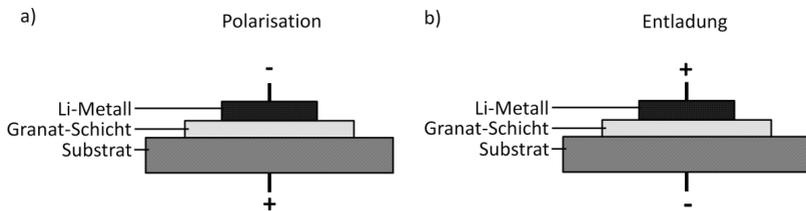
<b>Proben- architektur</b>	IDE (Au, Pt)	Cu LLZO Al Stahl LLZO Au Cu LLZO Li
<b>Anregungsspannung <math>U_{\text{eff}}</math></b>	25 mV	25 mV
<b>Frequenzbereich<sup>18</sup></b>	10 MHz bis 0,1 Hz	4 MHz bis 0,1 Hz
<b>Messgerät</b>	<i>Novocontrol <math>\alpha</math>-Analyzer</i>	<i>Zahner Zennium</i>

### Polarisationsmessungen und Zyklerversuche mit Lithium-Metall-Elektrode

Neben der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wurden auch Polarisationsmessungen zur Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit und Gleichstrommessungen zur Untersuchung von Zellen mit Li-Metall-Elektrode durchgeführt. Die Grundlagen zur Polarisation und zur Konstantstrom-Messung sind in den Kapiteln 2.2.2 und 2.2.3 erläutert. Bei der Charakterisierung mit einer Li-Metall-Elektrode wurde die Elektrode flächig durch Federkraft auf die Probe gepresst. Das Lithium wurde zuvor oberflächlich gereinigt und in der erforderlichen Größe ausgestanzt. Die gesamte Präparation erfolgte unter Argon-Atmosphäre in einer Glovebox. Die verwendete Messzelle ist im Anhang in Abbildung A.7 näher beschrieben. Die Substratseite wurde dabei als Arbeitselektrode verschaltet. Im Falle von Zyklerversuchen mit Lithium wurde als Substrat Kupfer verwendet, während bei

<sup>18</sup> Bei Messung im Bereich der Netzfrequenz können Störungen im Impedanzspektrum auftreten. Daher wurde der Messpunkt, welcher den 50 Hz am nächsten liegt nicht mitgemessen.

Polarisationsmessungen mit Gold-Elektroden auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten verwendet wurden. Die auf der abgeschiedenen Granat-Schicht platzierte Li-Metall-Elektrode bildet im Zwei-Elektroden-Aufbau somit die Gegen- und Referenzelektrode. Die Polarisationsmessung erfolgt potentiostatisch. Durch Anlegen der Spannung  $U$  mit negativem Potential am Lithium wird die Zelle polarisiert und der transiente Strom gemessen (Abbildung 4.6a). Die  $\text{Li}^+$ -Ionen werden zur Lithium-Elektrode hin verschoben. Deren Bewegung kommt aufgrund zunehmender Polarisation zum Erliegen. Der Strom nimmt einen abklingenden Verlauf an, dessen asymptotischer Grenzwert aus dem Strom der Elektronen und Löcher herrührt. Über das ohmsche Gesetz kann somit die elektronische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{el}}$  bestimmt werden.



**Abbildung 4.6:** Schematische Darstellung der a) Polarisation einer Beschichtungsprobe für die Hebb-Wagner-Messung und der b) galvanostatischen Entladung.

Die Zyklerversuche mit Li-Metall-Elektrode wurden galvanostatisch, also durch Vorgabe eines Stromes anstelle einer Spannung und entsprechend, im Vergleich zur Polarisation, mit entgegengesetzter Potentialrichtung durchgeführt (Abbildung 4.6b). Durch Anlegen eines positiven Potentials auf Anodenseite, kommt es anodenseitig zur Oxidation des Lithiums an der Grenzfläche zum Ionenleiter und kathodenseitig zur Reduktion und Abscheidung des Lithiums auf der Kupferseite. Nach erfolgreichem Verschieben von Lithium liegt demnach eine Zelle mit symmetrischer Elektrodenanordnung  $\text{Li}|\text{LLZO}|\text{Li}$  vor. Durch Umpolen und Umkehren der eingepprägten Stromrichtung kann Lithium wieder in die entgegengesetzte Richtung verschoben werden. Dadurch kann unter anderem der Gleichstromwiderstand  $R_{\text{DC}}$  und die Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{\text{DC}}$  der gesamten Zelle bestimmt werden. Tabelle 4.7 fasst die für Polarisation und Zyklerversuche verwendete Anordnung zusammen.

**Tabelle 4.7:** Parameter für Polarisation- und Zyklerversuche mit der Spannung  $U$ , der Leerlaufspannung  $U_0$ , und dem Lade- bzw. Entladestrom  $I$ .

<b>Messverfahren</b>	Polarisation	Zyklisierung
<b>Probenarchitektur</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{Au} \text{LLZO} \text{Li}$	$\text{Cu} \text{LLZO} \text{Li}$
<b>Anregung</b>	$U > U_0$ $U_0 > 0 \text{ V}$	Entladen: $I < 0 \text{ A}$ Laden: $I > 0 \text{ A}$ $U_0 > 0 \text{ V}$
<b>Anregung</b>	potentiostatisch	galvanostatisch
<b>Messgerät</b>	Zahner Zennium	

## 5 Herstellung von Granat-Pulvern für die Aerosol-Deposition

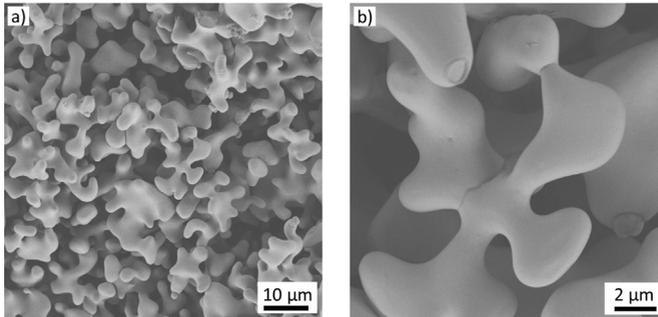
Dieses Kapitel behandelt die Synthese von Granat und die geeignete Weiterverarbeitung für die Aerosol-Deposition. Ziel ist es, kubischen Granat möglichst phasenrein herzustellen, da dieser im Vergleich zur tetragonalen Phase eine höhere ionische Leitfähigkeit besitzt (vgl. Abschnitt 2.3.1). Weiterhin soll der Anteil an Nebenphasen wie  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bei der Weiterverarbeitung so niedrig wie möglich gehalten werden. Neben der Phasenreinheit steht aus prozesstechnischer Sicht die Abscheidbarkeit der hergestellten Pulver im Vordergrund. Daher werden im ersten Teil dieses Kapitels die Einflüsse verschiedener Syntheseparameter untersucht. Unter Berücksichtigung dieser wird anschließend im zweiten Teil dieses Kapitels das Beschichtungsverhalten unterschiedlich gemahlener Pulver evaluiert.

An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass der Fokus der hier gezeigten Untersuchungen nicht auf der Identifikation einer optimalen Stöchiometrie für maximale Leitfähigkeit liegt. Vielmehr dient die Synthese der grundlegenden Stabilisierung der kubischen Phase, um damit eine hohe Grundleitfähigkeit des Pulvers sicherstellen zu können. Dies ist der Ausgangspunkt für die Untersuchungen der Schichtleitfähigkeit.

### 5.1 Stabilisierung der kubischen Granatstruktur

Der Pulverwerkstoff für die Aerosol-Deposition muss phasenrein und in der finalen kubischen Kristallstruktur vorliegen. Eine „Restsinteraktivität“, wie sie unter Umständen für keramische Sinterkörper erwünscht ist, um eine hohe Sinterdichte zu erreichen, ist für den AD-Prozess nicht zielführend. Gleichzeitig steigt mit zunehmender Synthesetemperatur im Kalzinierschritt auch die Gefahr des Abdampfens von Lithium, was durch Überschuss von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in der Einwaage kompensiert werden muss (vgl. Abschnitt 2.3.1). Daher soll bei der Pulversynthese für den AD-Prozess die Pulversynthese bei möglichst niedriger Temperatur stattfinden. Aus der Literatur ist bekannt, dass LLZO der nominellen Zusammensetzung  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  bei Raumtemperatur in tetragonaler Modifikation vorliegt [64]. Um die gewünschte kubische Phase zu erhalten, wurde daher neben der Zugabe der Additive Al und Ta zur Stabilisierung der kubischen Phase auch die Kalzinationstemperatur variiert.

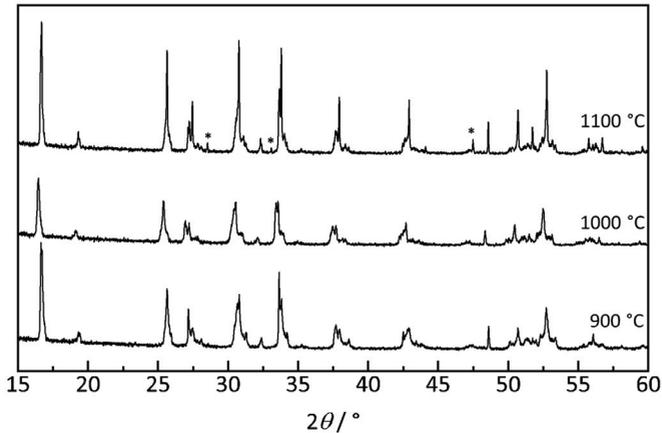
In einem ersten Versuch wurden die Auswirkungen einer Zugabe von Al untersucht. Das LLZO-Pulver wurde stöchiometrisch gemäß der Zusammensetzung  $\text{Al}_y\text{Li}_{7-3y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  mit 0,2 Atomen Al pro Formeleinheit versetzt. Das Pulver wurde im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel mit Deckel bei Temperaturen von 900–1100 °C an Luft kalziniert. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.1 zeigen die rundliche, korallenartige Form der kalzinierten Partikel, was auf eine während der Kalzination auftretende Flüssigphase hindeutet, die vermutlich durch das Schmelzen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $T_m \approx 720$  °C [243]) entsteht.



**Abbildung 5.1:** REM-Aufnahmen eines bei 1000 °C kalzinierten Granatpulvers der nominellen Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .

Beim Vergleichen der Pulver, die bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurden, fällt auf, dass die kalzinierte Pulverschüttung bei 900 °C eine weißliche Färbung besitzt. Nach Kalzinieren bei 1000 °C und 1100 °C ist die Pulverschüttung in Kontakt mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel am Boden und im Inneren der Schüttung immer noch weißlich. An der Oberfläche der Schüttung hingegen tritt eine gelbliche Färbung auf. Die Röntgendiffraktogramme der bei den jeweiligen Temperaturen kalzinierten Pulver sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Darin sind die Beugungsmuster für das Pulver aus dem inneren weißlichen Kern der Schüttung gezeigt. Die Rietveld-Verfeinerung der Daten zeigt, dass sich für alle drei Temperaturen keine rein kubische Granat-Phase ausbildet. Es liegt auch noch tetragonaler Granat vor. In der bei 1100 °C kalzinierten Probe sind auch geringe Mengen an  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  nachweisbar. Dies deutet auf ein temperaturbedingtes Abdampfen von Lithium hin. Die mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmten kristallinen Phasenanteile und zugehörigen Gitterparameter sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die Beschreibung der Zusammensetzung in Form von Volumenanteilen ist an dieser Stelle sinnvoll, da auch die ionische Leitfähigkeit von Volumenanteil der leitfähigen Phase abhängt. Neben den beiden Granatphasen wurde nur für die 1100 °C-Probe eine geringe Menge an  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  Nebenphase gefunden. In der bei 900 °C kalzinierten Probe liegt der Volumenanteil an kubischem Granat bei 71 % und sinkt mit zunehmender Kalzinationstemperatur auf unter 47 % ab, während der Anteil der

tetragonalen Phase in gleichem Maße ansteigt. Der Gitterparameter der kubischen Phase bleibt annähernd konstant, während sich der Gitterparameter der tetragonalen Phase leicht verändert. Eine XRD-Analyse der gelben Pulverpartie zeigt zudem in allen Fällen nochmals einen deutlich erhöhten tetragonalen Phasenanteil.



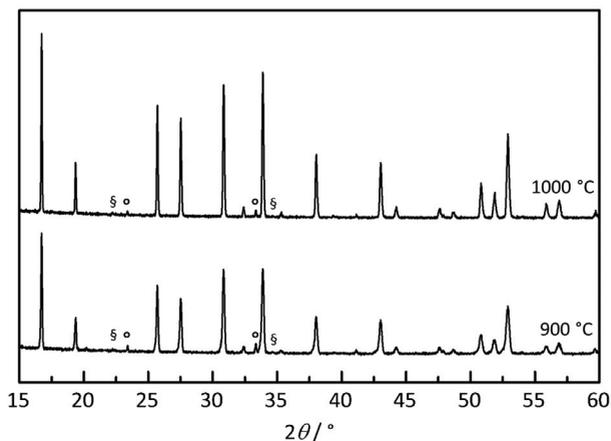
**Abbildung 5.2:** Röntgendiffraktogramme von Granat-Pulvern der nominellen Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  kalziniert bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C; \*  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (PDF 00-017-8159).

**Tabelle 5.1:** Phasenanteile und Gitterparameter der kubischen und tetragonalen Granatphase, bestimmt aus Rietveld-Verfeinerung der bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C kalzinierten Pulver der nominellen Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . Nebenphasenanteil von  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  für 1100°C < 1 % Volumenanteil. Referenzkarten: Tetragonale Granat-Phase (PDF 04-016-9442), kubische Granat-Phase (PDF 04-019-9023),  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (PDF 00-017-8159).

$T_{\text{Kalz}} / ^\circ\text{C}$	Volumenanteil c-LLZO in %	Gitterparameter c-LLZO $a / \text{Å}$	Volumenanteil t-LLZO in %	Gitterparameter t-LLZO $a, c / \text{Å}$
900	71	$a = 12,970$	29	$a = 13,108$ $c = 12,702$
1000	63	$a = 12,970$	37	$a = 13,114$ $c = 12,707$
1100	47	$a = 12,965$	53	$a = 13,066$ $c = 12,775$

Die Versuche zeigen, dass es bei den gegebenen Kalzinertemperaturen für  $\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  zu keiner vollständigen Ausbildung der kubischen Phase kommt. Weiterhin ist eine Temperaturerhöhung nicht von Vorteil, da hierdurch eine zusätzliche Nebenphase entsteht.

In einem weiteren Versuch wurde dem Pulver zu einer nominellen Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,4}\text{Li}_{5,3}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$  neben 0,4 Atomen Al auch 0,5 Atome Ta pro Formeleinheit zugegeben. Die Kalzination erfolgte ebenfalls wieder im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel bei 900 °C und 1000 °C. Die Röntgendiffraktogramme zeigen hier ein anderes Bild (Abbildung 5.3): Bereits ab 900 °C ist die kubische Phase nahezu phasenrein ausgeprägt. Eine weitere Erhöhung der Kalzinationstemperatur auf 1000 °C führt bei Vergleich der Reflexintensitäten der beiden Messungen zu weiterem Kristallitwachstum.



**Abbildung 5.3:** Röntgendiffraktogramm von Granat-Pulvern der nominellen Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,4}\text{Li}_{5,3}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$  (ALLZTO) kalziniert bei 900 °C und 1000 °C. §  $\text{LiAlO}_2$  (PDF-04-009-6438), °  $\text{LaAlO}_3$  (PDF-04-007-2676).

Laut den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in Tabelle 5.2 ist der Volumenanteil der kubischen Phase mit 90,0 % (900 °C) und 91,4 % (1000 °C) ähnlich hoch. Insgesamt sind jedoch in beiden Ansätzen geringe Mengen an Al-haltiger Nebenphase ( $\text{LaAlO}_3$ ) vorhanden.

Im Vergleich zum vorher gezeigten Ansatz mit 0,2 Atomen Al pro Formeleinheit, wurden in diesem Ansatz 0,4 Atome Al pro Formeleinheit verwendet. Mit der Erhöhung des Anteils an Al scheint die Löslichkeitsgrenze von Al in der Granatstruktur überschritten zu sein [72]. Die Anwesenheit der Nebenphase  $\text{LiAlO}_2$  deutet ebenfalls auf einen Überschuss an Aluminium und Lithium hin. Der Überschuss an  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Überschuss von 10–20 %

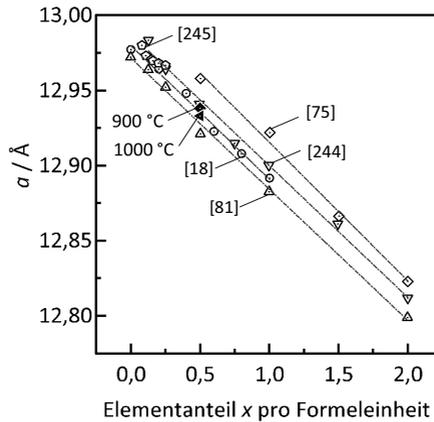
Massenanteil), welcher bei der Einwaage zugegeben wurde, kann daher bei den verwendeten Kalzinertemperaturen vermutlich ebenfalls niedriger ausfallen.

**Tabelle 5.2:** Gitterparameter nach Rietveld-Verfeinerung von Granat-Pulver mit Al ( $y = 0,4$ ) und Ta ( $z = 0,5$ ) für eine nominelle Zusammensetzung von  $\text{Al}_{0,4}\text{Li}_{5,3}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$ . Verwendete Karten:  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (PDF-04-011-3423),  $\text{LaAlO}_3$  (PDF-04-007-2676),  $\text{LiAlO}_2$  (PDF-04-009-6438) und  $\text{Li}_{6,5}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$  (PDF-04-018-9024).

$T_{\text{Kalz}} / ^\circ\text{C}$	Volumenanteil c-LLZO in %	Gitterparameter $a / \text{Å}$	Volumenanteil Nebenphasen in %
900	90,0	$a = 12,938$	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ : 1,6
			$\text{LaAlO}_3$ : 2,0
			$\text{LiAlO}_2$ : 6,4
1000	91,4	$a = 12,933$	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ : 0,9
			$\text{LaAlO}_3$ : 1,2
			$\text{LiAlO}_2$ : 6,5

Der Gitterparameter der kubischen Granatphase von ca. 12,93 Å stimmt mit den Werten aus der Literatur überein [244]. Abbildung 5.4 stellt den Gitterparameter von kubischem Granat in Abhängigkeit des Anteils an Tantal und Niob aus der Literatur und für die hier untersuchte Zusammensetzung mit Tantal dar. Mit zunehmendem Gehalt der Dotierstoffe sinkt der Gitterparameter nach dem vergardschen Gesetz [244].  $\text{Ta}^{5+}$  und  $\text{Nb}^{5+}$  haben den gleichen Effekt. Die Streuung des Gitterparameters in der Literatur lässt sich vermutlich durch die unterschiedlichen Sintertemperaturen erklären. Es wird in der Literatur zumeist die theoretische Zusammensetzung nach Einwaage angegeben.

Durch die Zugabe von Al und Ta kann die kubische Granatphase bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Die erreichte Phasenreinheit von  $\geq 90$  % Volumenanteil (laut Rietveld-Verfeinerung) erscheint für die nachfolgenden Beschichtungsversuche ausreichend. Alle weiteren in Tabelle 4.2 auf S. 35 beschriebenen Zusammensetzungen mit niedrigeren Al-Gehalten und Ta-Gehalten zwischen 0,3 und 0,5 Atomen pro Formeleinheit zeigen ähnlich hohe Gehalte an kubischer Phase von mehr als 88 % Volumenanteil.

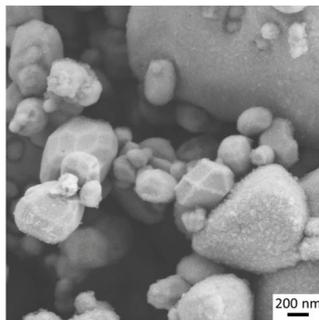


**Abbildung 5.4:** Gitterparameter von Lithium-Granat der nominellen Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,4}\text{Li}_{5,3}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$  für die Kalzination bei 900 °C und 1000 °C als schwarze Symbole und Entwicklung des Gitterparameters bei Zugabe von Tantal ( $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ) [18,75,244], Niob ( $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ) [83] oder Aluminium ( $\text{Al}_x\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) [245].

## 5.2 Anpassung der Pulverherstellung für hohe Phasenreinheit

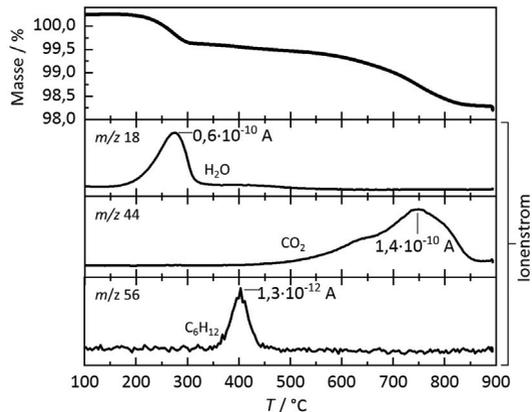
### 5.2.1 Einfluss der Feuchte auf den Werkstoff

Durch REM-Untersuchungen von Granatpulvern, welche an Raumluft gelagert wurden, konnte festgestellt werden, dass die Partikel einen oberflächlichen „Flaum“ besitzen (Abbildung 5.5).



**Abbildung 5.5:** REM-Aufnahme von Granatpartikeln, die für längere Zeit an Raumluft gelagert wurden.

Die oberflächlichen Ablagerungen sind auf frisch kalziniertem Pulver nicht zu erkennen (vgl. Abbildung 5.1) und müssen daher während der Lagerung oder während der Weiterbehandlung durch Reaktion mit der Umgebungsluft entstanden sein. Röntgenographische Untersuchungen liefern keine ausreichenden Informationen über mögliche Nebenphasen, was vermutlich der nanokristallinen oder amorphen Struktur der oberflächlichen Anlagerung geschuldet ist. Aus diesem Grund wurden TG-MS-Analysen<sup>19</sup> an Pulvern durchgeführt, um die Menge und Zusammensetzung dieser Phasen zu bestimmen, sofern es sich um eine volatile Phase handelt. Das Pulver für diese Untersuchung wurde in Lösemittel gemahlen und in der Glovebox gelagert. Die genaue Vorgehensweise der Pulversynthese und Weiterverarbeitung ist in Abschnitt 4.1 beschrieben. Abbildung 5.6 zeigt die thermogravimetrisch bestimmte Massenabnahme und die mittels MS-Analyse identifizierten volatilen Phasen. Für die Untersuchung wurde ein bei 900 °C kalziniertes Pulver mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,4}\text{Li}_{5,3}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$  verwendet, welches nach Standard-Herstellungsrouten in Lösemittel gemahlen und anschließend bei 500 °C getrocknet wurde (vgl. Kapitel 4.1.1).



**Abbildung 5.6:** TG-MS-Analyse eines über die Mischoxidroute synthetisierten und in Lösemittel gemahlene Granatpulvers. Die relative Massenabnahme und das zugehörige Signal des Ionenstromes für unterschiedliche detektierte Spezies ist in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen.

Im Temperaturbereich bis 900 °C nimmt die Masse der Pulverprobe um ca. 1,97 % ab. Die Abnahme erfolgt in zwei Intervallen: Bis ca. 350 °C geht die Massenabnahme nahezu

<sup>19</sup> Die Messung wurde durchgeführt am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung der Universität Bayreuth. Mein Dank geht an Ingrid Otto für die Durchführung und Unterstützung bei der Auswertung.

ausschließlich auf das Entfernen von Wasser zurück ( $\Delta m \approx 0,65 \%$ , 0,6 nA Ionenstrom). Eine weitere geringfügige Abnahme zwischen 350 °C und 450 °C ist auf H<sub>2</sub>O und Kohlenwasserstoffe, vermutlich aus Lösemittelrückständen vom Mahlgang, zurückzuführen. Bei Temperaturen oberhalb von 500 °C geht zudem CO<sub>2</sub> aus dem Pulver verloren ( $\Delta m \approx 1,19 \%$ ).

Neben noch vorhandenem Lösemittel, tritt auch, je nach Mahlprozess, oberflächlich angelagertes Wasser auf, welches als Hydroxid (z. B. LiOH, La(OH)<sub>3</sub>) vorliegen kann [93,94]. Die Freisetzung von CO<sub>2</sub> deutet auf eine Zersetzungsreaktion aus einer Karbonatphase wie Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hin. Aufgrund des Dichteunterschiedes von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu LLZO liegen bei einem Massenanteil an Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> von 1,0 % ca. 2,6 % Volumenanteil im Pulver vor. Es ergeben sich zwei Möglichkeiten als Quelle für Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Granat-Pulver:

- Aufgrund der Zugabe von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Überschuss können noch geringe Mengen an unzersetztem Ausgangsstoff vorliegen.
- Das vorhandene Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kann durch Kontakt von Granat mit Umgebungsatmosphäre gebildet worden sein.

Die Zersetzung von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> setzt bereits oberhalb der Schmelztemperatur von  $T_m \approx 720 \text{ °C}$  ein [243].



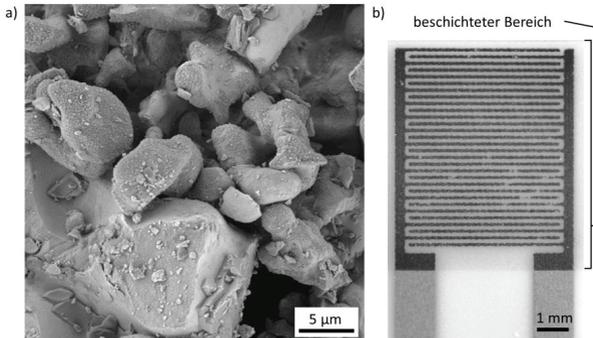
Bei den verwendeten Kalzinationstemperaturen  $T \geq 900 \text{ °C}$  sollte damit kein Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mehr im Produkt vorliegen. Dahingegen ist die erneute Bildung von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.25)–(2.27) unter Anwesenheit von Luftfeuchte, CO<sub>2</sub> und Restmengen an Feuchte im Lösemittel während der Prozesskette wahrscheinlich (Reaktionsweg in Abschnitt 2.3.2).

Neben dem verringerten Anteil an leitfähiger Phase im Pulver spielt die Bildung der Nebenphase vor allem auch bei der Handhabung der AD-Schichten eine entscheidende Rolle, da sich eine isolierende Deckschicht auf dem Festelektrolyten ausbilden kann. Daher ist das Handling der Schichtproben in Inertgasatmosphäre unbedingt erforderlich.

### 5.2.2 Auswirkungen des Mahlschrittes zur Weiterverarbeitung der Pulver

Die Entwicklung der Pulversynthese und dessen Weiterverarbeitung durch Mahlen wurden parallel untersucht. Die hier verwendeten Pulver sind daher zum Teil nicht rein kubischer Phase (Abschnitt 5.1). Dies sollte jedoch auf das Mahlverhalten und auf die Beschichtungsversuche nur einen geringfügigen Einfluss haben. Wie in Abbildung 5.7 dargestellt, ist der synthetisierte Pulverwerkstoff unbehandelt nicht abscheidbar. Das Ergebnis eines Beschichtungsversuches mit kalziniertem Pulver aus 30-minütiger Mörserbehandlung zeigt keinen Beschichtungserfolg. Im Beschichtungsbereich ist zwar eine farbliche Änderung auf der Interdigital-Elektrode erkennbar, jedoch wurde keine Schicht aufgebaut. Vielmehr

kommt es zum Abtrag der Au-Elektrodenstruktur ähnlich dem „Sandstrahlen“. Die Zerkleinerungswirkung der Mörserbehandlung ist begrenzt und die daraus resultierenden Partikel mit bis zu 50  $\mu\text{m}$  noch zu grob für den Beschichtungsprozess [221,246]. Das Pulver wird durch das Mörsern lediglich an einzelnen Sollbruchstellen zerkleinert (vgl. mit Abbildung 5.1).



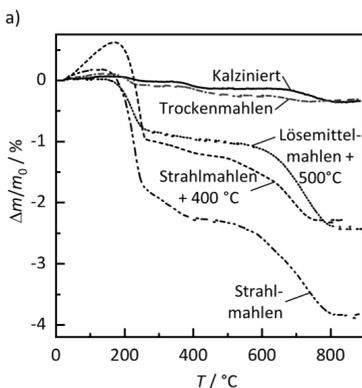
**Abbildung 5.7:** Beschichtungsversuch mit rein gemörsertem Pulver a) REM-Aufnahme von 30 Minuten lang gemörserten Pulverpartikeln und b) IDE-Struktur nach dem Beschichtungsversuch.

Neben Mahlen in Cyclohexan in der Planetenkugelmühle wurden Pulver auch ohne Lösemittel und mittels Gegenstrahlmühle gemahlen. Beim Mahlen ohne Lösemittel wurde darauf geachtet, dass das Mahlgut während des gesamten Mahlprozesses keiner Umgebungsluft ausgesetzt ist. Das Strahlmahlen erfolgte als externe Auftragsmahlung. Ein Luftkontakt beim Transport des Pulvers war in diesem Fall nicht zu vermeiden. Abbildung 5.8a zeigt eine TG-Analyse der auf verschiedene Weisen gemahlene Granat-Pulver. Die TG+MS-Analyse von Seite 57 dient hierbei als Referenzanalyse und Interpretationshilfe. Bei der Messung der Pulver war ein kurzer Luftkontakt bei der Bestückung der Analyseanlage nicht zu vermeiden. Gezeigt ist die relative Massenänderung in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bis zu einer Temperatur von 900  $^{\circ}\text{C}$ . Als Referenz wurde rein kalziniertes Pulver verwendet. Weiterhin wurden ein Pulver aus dem Gegenstrahlmahlprozess (ohne und mit Temperaturbehandlung bei 400  $^{\circ}\text{C}$  in inerter Atmosphäre), ein rein trocken gemahlene Pulver und ein Pulver aus Mahlung in Cyclohexan untersucht. Nach der Mahlung in Cyclohexan erfolgte die Standard-Trocknungsrouten (500  $^{\circ}\text{C}$ , Entnahme bei ca. 300  $^{\circ}\text{C}$ , Vakuumschleusen in Glovebox bei 250  $^{\circ}\text{C}$ , vgl. S. 35 ff.).

Es ergeben sich deutliche Unterschiede in der Massenabnahme der Pulver (Abbildung 5.8b). Das kalzinierte Referenzpulver zeigt mit 0,35 % die geringste Massenabnahme über den gesamten Temperaturbereich. Das Abdampfen der volatilen Phase ist auch hier wieder

in drei Temperaturbereiche unterteilt, was auf das Entfernen von H<sub>2</sub>O, stärker gebundenes H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> aus Karbonatspezies hindeutet. Das trocken gemahlene Pulver zeigt nahezu keinen Unterschied zum kalzinierten Pulver. Demgegenüber zeigt das mittels Strahlmahlen hergestellte Pulver einen deutlichen Massenverlust von insgesamt ca. 4 %. Das in Lösemittel gemahlene Pulver weist einen Masseverlust von etwa 2,4 % auf.

Damit lässt sich sagen, dass das Karbonat definitiv vom Prozessieren des Pulvers herrührt. Laut Abbildung 5.8b ist der Karbonatanteil in lösemittel- und strahlmahlenem Pulver hier in etwa gleich groß, wobei in Letzterem der Wasseranteil noch deutlich größer ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich das Pulver während des Transportes über längere Zeit an Umgebungsatmosphäre befand. Durch die Trocknung des Pulvers bei 400 °C kann eine deutliche Reduktion des Wassergehalts erzielt werden. Cyclohexan besitzt eine relativ geringe Wasseraufnahme von < 0,02 % Massenanteil bei 32 °C [239]. Nach Abschätzung der pro Mahlriegel verwendeten Menge an Cyclohexan (ca. 50 mL) errechnet sich für eine Batchgröße von ca. 50 bis 70 g Pulver eine Masse von ca. 8 mg H<sub>2</sub>O. Dies kann nicht für die Nebenphase > 1 % Massenanteil verantwortlich sein. Jedoch sind nach diesem Schritt noch weitere Schritte an Luft notwendig, um das Pulver für den Beschichtungsprozess nutzen zu können. Zunächst erfolgt eine grobe Entfernung des Lösemittels im Rotationsverdampfer und anschließend eine Trocknung an Luft bei 500 °C (Entnahme aus dem Ofen bei ca. 300 °C und Einschleusen des Pulvers in die Glovebox unter Vakuum bei 250 °C). Selbst die Lagerung in der Glovebox kann zu kontinuierlicher Feuchtaufnahme führen.



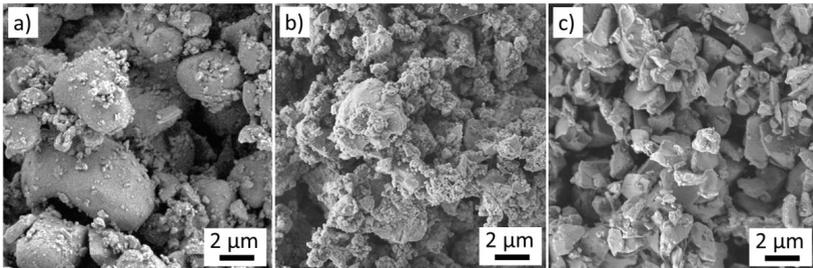
	Relativer Massenverlust in %		
	bis 300 °C	bis 500°C	bis 900°C
<b>Kalziniert</b>	0,04	0,15 (0,11)	0,35 (0,20)
<b>Trockenmahlen</b>	0,10	0,25 (0,15)	0,32 (0,07)
<b>Lösemittel-mahlen + 500°C</b>	0,87	1,02 (0,15)	2,43 (1,41)
<b>Strahlmahlen</b>	1,94	2,36 (0,42)	3,89 (1,53)
<b>Strahlmahlen + 400 °C</b>	1,03	0,71 (0,10)	1,59 (0,88)

Die Differenzwerte zur vorhergehenden Temperatur sind in Klammern angegeben

**Abbildung 5.8:** Thermogravimetrische Analyse unterschiedlich gemahlener Granatpulver mit a) relativer Massenänderung in Abhängigkeit der Temperatur und b) relativer Massenverlust bei der jeweiligen Temperatur.

Die Vermeidung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  kann letztendlich nur durch Trockenmahlen und kurzes Lagern in inerte Atmosphäre gewährleistet werden. Trotzdem sind auch die anderen beiden Mahlverfahren bei erhöhtem apparativen Aufwand prinzipiell in feuchtfreier Atmosphäre durchführbar.

REM-Aufnahmen der auf verschiedene Weise gemahlene Pulver geben Aufschluss über die Partikelform. Das trocken gemahlene Pulver in Abbildung 5.9a enthält neben Feinstpartikeln bis 100 nm vorwiegend runde Partikel. Im Vergleich dazu erscheint die Partikelgröße der in Lösemittel gemahlene Pulver geringer (Abbildung 5.9b). Die  $\mu\text{m}$ -großen Partikel sind ebenfalls rund. Allerdings zeigt sich auch eine erhebliche Menge an agglomeriertem Feinanteil. Im Vergleich zu den kugelmahlene Pulvern ist das strahlmahlene Pulver in Abbildung 5.9c besonders homogen. Die Partikel sind scharfkantig gebrochen mit einer engen Größenverteilung im Bereich von 2  $\mu\text{m}$ .

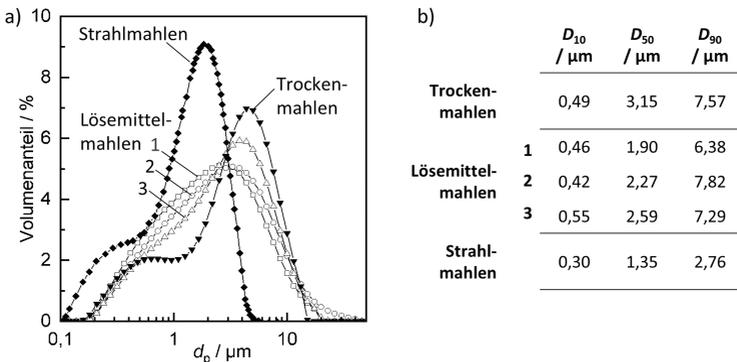


**Abbildung 5.9:** REM-Aufnahmen von Granatpulvern nach a) Trockenmahlen, b) Kugelmahlen in Lösemittel und c) Strahlmahlen.

Die deutlich größeren Partikel beim Trockenmahlen lassen sich auf die Mahlparameter zurückführen. Beim Trockenmahlen tendieren die Pulver stark zum Kompaktieren und Kleben an der Behälterwand und den Kugeln. Um dies zu vermeiden wurde daher eine deutlich geringere Umdrehungszahl ( $100\text{--}120\text{ min}^{-1}$ ) verwendet (Tabelle 4.4, S. 36). Damit sinkt die Anzahl an Stößen und der Energieeintrag durch die Mahlkugeln, wodurch die Partikelgröße nur wenig reduziert wird. Beim Mahlen in Cyclohexan wird insgesamt mehr Energie übertragen, wodurch die Partikelgröße stark verringert wird. Allerdings entsteht hier viel Feinanteil  $< 200\text{ nm}$ , der auch stark agglomeriert ist (Abbildung 5.9b). Diese Partikel sind der Literatur nach zu urteilen nicht zuträglich für einen funktionierenden Beschichtungsprozess nach dem Prinzip der aerosolbasierten Kaltabscheidung [2,199]. Das Zerkleinern der Partikel im Gegenstrahlmahlprozess wird durch Partikel-Partikel-Stöße verursacht. Der Prozess kommt damit ohne zusätzliches Mahlmedium aus, was den Vorteil geringeren Abriebs hat. Die homogene Verteilung der Partikelgröße wird durch die dem

Mahlprozess nachgeschaltete Sichterradstufe eingestellt. Diese begrenzt die Partikelgröße im Produkt nach oben hin.

Die Partikelgrößenverteilung in Abbildung 5.10a gibt die Volumenanteile der Partikelgrößenfraktionen an. Neben einem trocken gemahlene und einem strahlgemahlene Pulver sind drei in Lösemittel gemahlene Pulver eingezeichnet. Sowohl das strahlgemahlene als auch das trocken gemahlene Pulver zeigen eine bimodale Verteilung. Die in Lösemittel gemahlene Pulver hingegen liegen in einem ähnlichen Größenbereich wie das trocken gemahlene Pulver vor, wenngleich beim Mahlen in Lösemittel noch etwas mehr Grobpartikel bis  $40\ \mu\text{m}$  im Pulver enthalten sind. Die in Abbildung 5.10b angegebenen Werte der Summenverteilung zeigen, dass das strahlgemahlene Pulver mit einem  $D_{90}$ -Wert  $< 3\ \mu\text{m}$  deutlich feiner vorliegt als die kugelmahlene Pulver. Die Verteilung ist zu kleineren Partikelgrößen hin verschoben. Das Pulver besitzt damit einen höheren Feinanteil  $< 200\ \text{nm}$ . Es wird dadurch ein anderes Bild vermittelt als es die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.9c vermuten lassen. Diese deuten interessanterweise nicht auf einen hohen Feinanteil hin.



**Abbildung 5.10:** a) Volumenbezogene Partikelgrößenverteilung unterschiedlich gemahlener Granat-Pulver und b) Tabelle der volumenbezogenen Partikelgrößenwerte der Summenverteilung.

Im Strahlmahlprozess wird mehr Energie eingebracht, wodurch eine stärkere Zerkleinerung der Partikel erreicht wird. Durch die Kombination mit dem nachgeschalteten Sichterrad kann die maximale Partikelgröße (hier ca.  $5\ \mu\text{m}$ ) gut begrenzt werden. Allerdings steigt hierdurch auch der Feinanteil, was sich unter Umständen negativ auf das Beschichtungsverhalten auswirken kann. Im Kugelmahlprozess wird hingegen weniger Energie eingetragen. Vor allem die bimodale Verteilung bei der Trockenmahlung deutet dies an. Allerdings ist laut Partikelgrößenverteilung der Feinanteil bei diesem Verfahren geringer. Auch hier zeigen die REM-Aufnahmen aus Abbildung 5.9a,b ein anderes Bild.

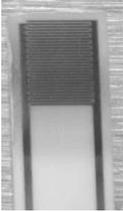
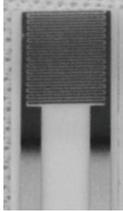
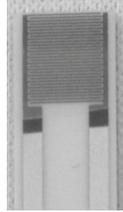
Unter Umständen erzeugt der Kugelmahlprozess stärker kompaktierte und stabile Agglomerate aus Nanopartikeln, sodass mit der Ultraschall-Dispergierung der Pulver vor der Messung der Größenverteilung keine ausreichende Vereinzelnung erreicht werden kann.

### 5.3 Beschichtungsverhalten gemahlener Granat-Pulver

Die unterschiedlich gemahlene Pulver wurden auch auf ihr Beschichtungsverhalten hin untersucht (Anlagenaufbau und Parameter s. Abschnitt 4.2). Um eine Vergleichbarkeit des Beschichtungsverhaltens zu erhalten, wurden alle Beschichtungsversuche mittels des Wirbelbettgenerators durchgeführt. Der Generatorbehälter wurde in der Glovebox befüllt. Eine zusammenfassende Beschreibung des Beschichtungsverhaltens der verschiedenen Pulver ist in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die Schichtdicke ist abhängig von der genutzten Beschichtungszeit und ist hier nicht als die maximal erzielbare Schichtdicke zu verstehen. Die Abscheiderate ergibt sich für diesen Versuch nach Gleichung (2.28). Diese ist jedoch abhängig von der Aerosolkonzentration [153] und bei der verwendeten Wirbelbett-Aerosolzeugung nicht einstellbar. Die Abscheiderate ist daher nur ein grober Richtwert zum Vergleich der Pulverarten.

In Tabelle 5.3 sind beispielhaft vier Schichten und deren Eigenschaften aufgeführt, die aus verschiedenen Pulvern hergestellt wurden. Für die mittels Kugelmühle gemahlene Pulver lassen sich mehrere Mikrometer dicke Schichten herstellen. Die Schichten erscheinen in der gegebenen Dicke transluzent und gleichmäßig, was auf eine homogene Beschichtung mit wenigen Fehlstellen und damit wenigen Streuzentren für Licht im Wellenlängenbereich hindeutet [247]. Die unterliegende Elektrodenstruktur ist noch deutlich erkennbar. Die mit dem strahlgemahlene Pulver hergestellte Schicht ist mehrere 10  $\mu\text{m}$  dick. Allerdings ist diese kreideartig und bildet lediglich eine lose kompaktierte Bedeckung auf dem Substratwerkstoff im Vergleich zu den anderen Schichten mit einer Metallspitze leicht entfernt werden kann. Die Schicht besitzt also keinerlei mechanische Stabilität. Das Pulver ist demnach in dieser Art nicht für den Beschichtungsprozess geeignet. Eine thermische Nachbehandlung bei 400 °C in Inertgas-Atmosphäre ändert das Beschichtungsverhalten deutlich. Auch mit diesem Pulver sind nach der Temperaturbehandlung dicke und dennoch transluzente Schichten herstellbar.

**Tabelle 5.3:** Beschichtungsverhalten und Beschichtungsrate von trocken-, in Lösemittel und strahlgemahlene Granat-Pulvern

	Mahlart			
	Trocken	Lösemittel + 500 °C Tempern	Strahlmahlen	Strahlmahlen + 400 °C Tempern
<b>Schicht- eigenschaften</b>	Optisch Homogen	Optisch homogen	Kreideartig	Optisch homogen
				
<b>Schichtdicke</b> $t_s / \mu\text{m}$	5	6	$\gg 10$	13
<b>Abscheiderate</b> $r / \text{mm}^3/\text{min}$	0,13	0,09	/	0,05

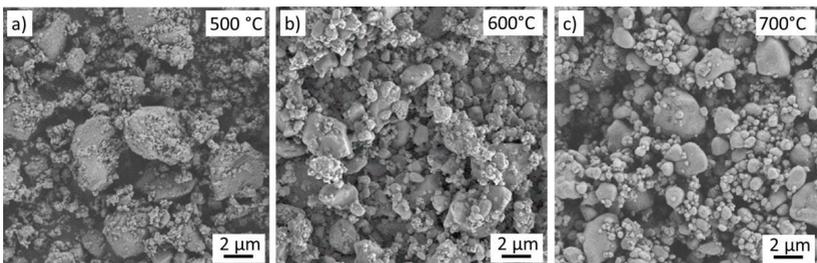
Grundlegende Studien zum Beschichtungsverhalten von Pulvern konnten zeigen, dass der Feuchtegehalt und die Agglomeration von Pulvern einen erheblichen Einfluss auf die Abscheiderate besitzen [227]. Mittels Vorbehandlung durch Mahlen kann grundsätzlich eine Erhöhung der Abscheiderate erzielt werden [229]. In der Literatur dokumentierte Abscheideraten, die in Anlagen mit ähnlichem Aerosolgeneratorkonzept erzielt wurden, liegen etwas höher als die 0,05–0,13  $\text{mm}^3/\text{min}$  (0,2–0,4  $\text{mm}^3/\text{min}$  für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [138,139] bzw. 0,2  $\text{mm}^3/\text{min}$  für  $\text{MgB}_2$  [153]).

Der Einfluss der Pulverfeuchte auf die generelle Abscheidbarkeit ist offensichtlich. Der hohe Feuchtegehalt im strahlgemahlene Pulver wirkt sich erheblich auf das Agglomerationsverhalten aus [225] (S. 141 ff.). Partikel im  $\mu\text{m}$ - und sub- $\mu\text{m}$ -Bereich sind aufgrund ihrer großen Oberfläche hydrophil und bilden Feuchtebrücken zur Verringerung der Oberflächenspannung. Die so erzeugten Agglomerate bilden beim Impaktieren auf dem Substrat nur schlecht kompaktierte, kreideartige Schichten. Die für den gedachten Abscheidemechanismus notwendige Bildung frischer Oberflächen kann nicht stattfinden, da die Energie zum einen in das Zerschlagen der Agglomerate gesteckt wird, zum anderen aber auch mögliche frische Oberflächen direkt durch die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  abgesättigt

werden können. Ein durch Tempern verringerter Feuchtegehalt im strahlgemahlene Pulver bereitet somit die Möglichkeit für eine funktionierende Abscheidung.

Sowohl mit Kugelmahlen als auch mit Strahlmahlen lassen sich Pulver herstellen, die für die Aerosol-Deposition geeignet sind. Das Trockenmahlen bietet darüber hinaus Vorteile bzgl. der geringen Nebenphasenanteile. Allerdings ist der Aufwand aufgrund der geringen Chargengrößen deutlich höher als bei den anderen Mahlverfahren. Daher wurde für das in Cyclohexan gemahlene Pulver sowie für das strahlgemahlene Pulver untersucht, wie sich eine Auslagerung bei erhöhter Temperatur ( $\geq 500\text{ °C}$ ) zur nachträglichen Entfernung von vorhandenem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  auf das Beschichtungsverhalten auswirkt. Aus Abbildung 5.6 (Seite 57) geht hervor, dass die Zersetzung von Karbonat-Spezies erst oberhalb von  $500\text{ °C}$  einsetzt.

Hierfür wurden Beschichtungsversuche mit in Lösemittel gemahlene und bei  $600\text{ °C}$  und  $700\text{ °C}$  im Umluftofen ausgelagerten Pulvern durchgeführt. Die Pulver wurden anschließend direkt in der Glovebox gelagert und keiner weiteren Behandlung unterzogen, um ein nachträgliches Einbringen von Feuchte zu vermeiden. Es zeigt sich, dass sich bereits bei einer Auslagerungstemperatur von  $600\text{ °C}$  keine Schicht ausreichender Dicke mehr herstellen lässt. Das gleiche gilt für die Auslagerung bei  $700\text{ °C}$ . REM-Aufnahmen der Pulver in Abbildung 5.11 zeigen die unterschiedlich ausgelagerten Pulver. Das Partikelwachstum mit zunehmender Temperatur ist klar zu erkennen. Bei  $600\text{ °C}$  beginnt vor allem der Feinanteil deutlich zu versintern; bei  $700\text{ °C}$  erscheint der Anteil an Nanopartikeln deutlich reduziert und die Partikelform runder.



**Abbildung 5.11:** REM-Aufnahmen von in Lösemittel gemahlene Granat-Pulvern mit nachträglicher Tempernachbehandlung bei a)  $500\text{ °C}$ , b)  $600\text{ °C}$  und c)  $700\text{ °C}$ .

Als Grund für die Veränderung des Beschichtungsverhaltens werden zwei Ursachen vermutet: Zum einen ist es wahrscheinlich, dass sich nicht nur der Feinanteil vergrößert, sondern dass sich bereits grobe Sinteraggregate durch Versintern bei  $600\text{ °C}$  bilden. Eine eindeutige Aussage hierzu können die REM-Aufnahmen jedoch nicht liefern. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass die durch die Mahlbehandlung zunächst erhöhte

Abscheiderate des Pulvers wieder verringert wird. Es wird vermutet, dass ein verbessertes Beschichtungsverhalten bei Mahlbehandlung mit dem mechanischen „Vorbrechen“ der Partikel und den damit zusätzlich eingebrachten Fehlstellen in den Partikeln einhergeht. Damit wird vermutlich die nötige Bruchenergie zur Abscheidung und Schichtbildung beim tatsächlichen Beschichtungsvorgang abgesenkt und die Abscheidung erleichtert [229]. Die Nachbehandlung lösemittelgemahlener Granatpulver oberhalb von 600 °C zur Reduktion der  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Phase ist daher keine Option.

Auch das strahlgemahlene Pulver wurde einer nachträglichen Temperaturbehandlung unterzogen. Bereits bei einer Behandlungstemperatur von 500 °C können lediglich 0,5  $\mu\text{m}$  dünne Schichten abgeschieden werden.

Um ausschließen zu können, dass der Beschichtungsprozess an sich keinen Feuchteeintrag in die Schicht verursacht (Leckagen an der Anlage und Proben transfer in die Glovebox), wurden mittels trocken gemahlenem Pulver hergestellte Schichten ebenfalls in der Thermowaage auf ihre Massenabnahme hin untersucht. Die Massenabnahme der Schichten zeigte keinen Unterschied zum Pulver, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass der Beschichtungsvorgang an sich ohne signifikante Feuchteeinwirkung auf die Schicht verläuft.

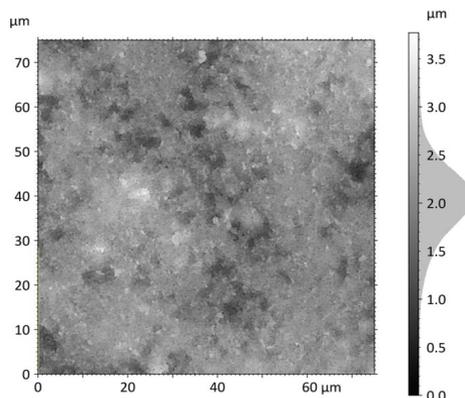
Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Einwirkung von Feuchte und Umgebungsatmosphäre die Bildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Nebenphase begünstigt, was für die Herstellung möglichst phasenreiner Schichten nachteilig ist. Es zeigt sich, dass verschiedene Mahlverfahren zur Herstellung abscheidbarer Granat-Pulver geeignet sind, sich jedoch nicht alle Verfahren für die Herstellung eines phasenreinen Werkstoffs eignen. Mit Blick auf diese Eigenschaften bei gleichzeitig guter Abscheidbarkeit zeigt das Trockenmahlen die besten Ergebnisse. Allerdings ist es vergleichsweise aufwändig, da im Labormaßstab nur geringe Chargengrößen verarbeitet werden können. Mit dem Kugelmahlen in Lösemittel lassen sich größere Mengen Pulver mahlen. Der nachträgliche Aufwand besteht allerdings darin, das Lösemittel wieder so zu entfernen, dass das Pulver abscheidbar ist. Des Weiteren besteht hier keine Möglichkeit, die durch die zusätzlichen Schritte an Luft hervorgerufene Verunreinigung mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wieder vollständig rückgängig zu machen. Der Strahlmahlprozess erlaubt hohe Durchsätze. In der hier praktizierten Nutzung ohne Inertgasatmosphäre ist der Prozess aber mit starkem Feuchteeintrag und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Bildung verbunden, was als Resultat nur kreideartige Schichten zulässt. Durch anschließende Entfernung von Feuchte lassen sich auch mit dem strahlgemahlene Pulver Schichten optisch guter Qualität erzeugen.

## 6 Eigenschaften von Granat-Schichten hergestellt mittels Aerosol-Deposition

In diesem Kapitel werden die mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellten Schichten aus Granatpulver weitergehend analysiert und ihre Eigenschaften, wie z. B. Oberflächenstruktur, die Mikrostruktur des Schichtaufbaus sowie grundlegende mechanische Eigenschaften wie die Härte, bestimmt. Der letzte Teil dieses Kapitels behandelt die elektrischen Eigenschaften der Schichten.

### 6.1 Oberflächenbeschaffenheit von Schichten

Zur ersten Charakterisierung der Beschichtungen werden Rauheitswerte bestimmt (vgl. Abschnitt 4.4.4, S. 44). Diese sind ein Maß für die Homogenität abgedeckter Schichten. Abbildung 6.1 zeigt eine Aufnahme des Oberflächenprofils einer Granat-Schicht (7  $\mu\text{m}$  Dicke) auf Kupfersubstrat mit dem Höhenverteilungs-Histogramm.

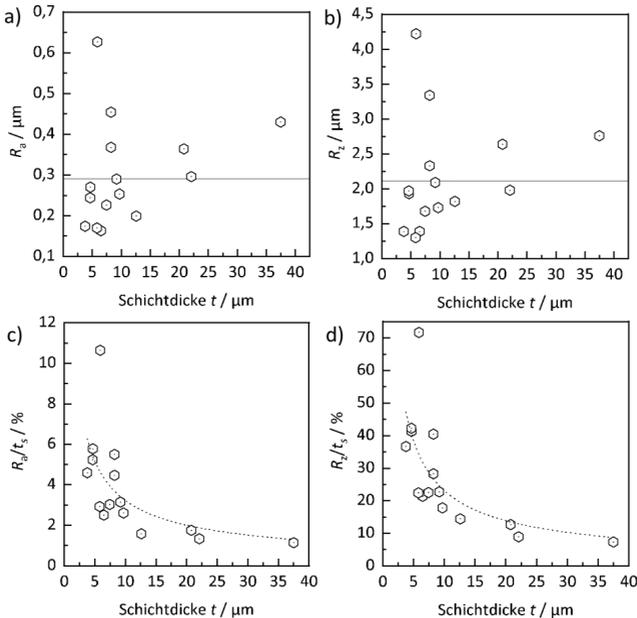


**Abbildung 6.1:** 3D-Laser-Mikroskop-Aufnahme des Oberflächenprofils einer Granat-Schicht (75 x 75  $\mu\text{m}^2$ )

Die gezeigte Schicht besitzt eine Rauheit von  $S_a = 0,28 \mu\text{m}$  und  $S_z = 3,77 \mu\text{m}$ , welche gegenüber der des Kupfersubstrates mit  $S_a = 0,05 \mu\text{m}$ ,  $S_z = 1,91 \mu\text{m}$  leicht erhöht ist. Die

Gleichmäßigkeit des Partikelaustrags im Aerosol ist eine wichtige Einflussgröße auf die Oberflächenrauheit von Schichten. Eine zeitliche Veränderung der Partikelkonzentration im Aerosol kann das Beschichtungsverhalten und somit das Schichtwachstum und die Oberflächengüte der Schicht beeinflussen (vgl. Abschnitt 2.4.4, S. 27).

Für die Beurteilung der Rauheitseigenschaften wurden Rauheitskennwerte an 15 Schichtproben mit Dicken zwischen 3 und 38  $\mu\text{m}$  bestimmt. Im Mittel ergeben sich Rauheiten für den arithmetischen Mittenrauwert  $R_a \approx (0,29 \pm 0,12) \mu\text{m}$  und die gemittelte Rautiefe  $R_z \approx (2,11 \pm 0,75) \mu\text{m}$ . In Abbildung 6.2a,b sind die beiden Rauheitskenngrößen über die Schichtdicke  $t_s$  aufgetragen. Es ergibt sich keine Tendenz, sodass zwischen der Rauheit und der Schichtdicke keine Abhängigkeit besteht. Relevant für die Beurteilung ist letztendlich die Rauheit in Bezug auf die Schichtdicke. Es ergibt sich ein prozentualer Wert der mittleren Schichtdickenabweichung  $R_a/t_s$  bzw. maximalen Schichtdickenabweichung  $R_z/t_s$  (Abbildung 6.2c,d). Tendenziell nimmt der prozentuale Anteil der Rauheit mit zunehmender Schichtdicke ab. Für Schichtdicken ab 20  $\mu\text{m}$  liegt der Anteil von  $R_a$  an der Schichtdicke bei ca. 2 %, der von  $R_z$  bei ca. 10 %.

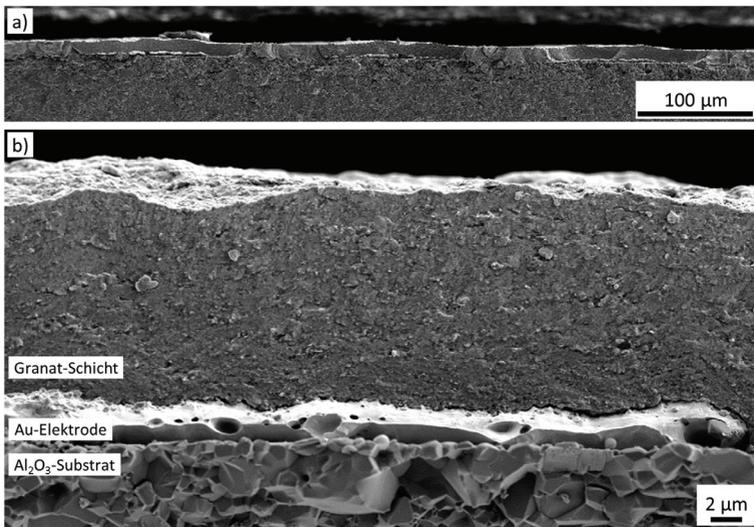


**Abbildung 6.2:** Rauheitskennwerte a)  $R_a$  und b)  $R_z$ , mit Mittelwerten als Linie, in Abhängigkeit der Schichtdicke  $t_s$  von AD-LLZO-Schichten und als auf die Schichtdicke bezogener Wert in Abhängigkeit der Schichtdicke für c)  $R_a$  und d)  $R_z$ .

Anhand der genannten Auftragung können Schichten aus unterschiedlichen Herstellungsprozessen und deren Oberflächenbeschaffenheit vergleichbar gemacht werden. Die Rauheit der Schicht stellt effektiv eine Variation in der Schichtdicke dar und hat somit auch direkten Einfluss auf den lokalen Widerstand der Schicht, bzw. das elektrische Feld in der Schicht. Besonders für den Einsatz als Festelektrolytschicht ist eine möglichst geringe Schichtrauheit erforderlich. Beim Zyklieren von Zellen mit metallischem Lithium als Anode wirkt sich die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke auf das Beschichtungsverhalten von Lithium aus und kann zu lokalen Belastungen der Schicht führen. Starke Schwankungen in der Schichtdicke würden, ähnlich einer inhomogenen und hochohmigen Grenzschicht zum Lithium, das Versagen bei Lade-Entlade-Bbeanspruchung des „Separators“ beschleunigen [102].

## 6.2 Mikrostruktur von Granat-Schichten

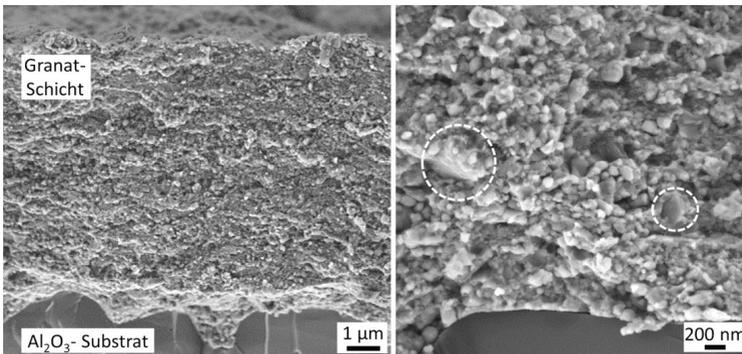
Anhand von REM-Aufnahmen kann die Schichtmikrostruktur beurteilt werden. Die Granat-Schichten wurden hierfür auf unterschiedlichen Substratwerkstoffen abgeschieden. Abbildung 6.3 zeigt ein repräsentatives Bruchbild einer Granatschicht auf Interdigital-Elektrodenstruktur ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat). Dieses Bild steht exemplarisch für eine Schicht, die mittels Wirbelbettgenerator aus strahlgemahlenem und nachträglich bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  in Inertgas getrocknetem Granatpulver hergestellt wurde. Die Schicht wurde vor der Bruchpräparation 30 Minuten lang bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  ausgelagert.



**Abbildung 6.3:** Bruchbild-REM-Aufnahme einer Granatschicht auf einem IDE-Transducer bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Die flächige Beschichtung ist durchgehend und von gleichmäßiger Schichtdicke. Sie zeigt eine homogene Mikrostruktur und besitzt eine Dicke von ca. 13  $\mu\text{m}$  ( $r \approx 0,05 \text{ mm}^3/\text{min}$ ). Trotz der mechanischen Behandlung bei der Bruchpräparation ist ein guter Kontakt zum Substratmaterial erkennbar. Des Weiteren ist die Art und Weise des Bruches ein wichtiges Indiz für die Gleichmäßigkeit des Schichtgefüges. Bei Unregelmäßigkeiten in der Schicht, z. B. durch eingelagerte Partikel und Poren, würde der Bruch entlang dieser Unregelmäßigkeiten verlaufen. Der gerade Bruchverlauf spricht daher für die Homogenität der Mikrostruktur ohne größere Fehlstellen.

REM-Aufnahmen einer weiteren Schicht bei hoher Vergrößerung (Abbildung 6.4) zeigen die nanokristalline Mikrostruktur. Die Schicht steht als exemplarisches Beispiel für eine Schicht, die mit Pulver aus Lösemittelmahlung und anschließender Trocknung bei 500 °C hergestellt wurde. Die im Schichtbild enthaltenen Partikelfragmente besitzen überwiegend eine Größe  $\leq 200 \text{ nm}$ . Vereinzelt mit in der Schicht eingebettet liegen auch gröbere Partikel von mehreren 100 nm vor (weiß markiert). Das Schichtbild deutet darauf hin, dass der für die Aerosol-Deposition postulierte Mechanismus der „kalten Impaktions-Verdichtung“ (RTIC) auch hier überwiegend stattfindet [2]. Durch den Aufprall und das Aufbrechen der Partikel entstehen Partikelfragmente im nm-Bereich, die sich auf dem Substratwerkstoff abscheiden und durch den sogenannten „Hammering-Effekt“ nachfolgend impaktierender Partikel zu einer dichten und homogenen Schicht verdichten lassen [212].



**Abbildung 6.4:** Bruchbild-REM-Aufnahme einer mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellten Granatschicht auf IDE-Substrat. Vorhandene Grobpartikel sind weiß markiert.

Vereinzelt wurden Schichten mittels FIB präpariert. Die in Abbildung 6.5 gezeigte Schicht wurde mit Pulver aus Lösemittelmahlung hergestellt. Die Übersichtsaufnahme (Abbildung 6.5a) zeigt, dass in der Schicht auch größere Poren enthalten sind. Diese besitzen eine horizontale Ausrichtung. Bei höherer Auflösung (Abbildung 6.5b) lässt sich die Mikrostruktur der Schicht gut erkennen. Die Schicht besteht aus Partikeln  $\leq 300 \text{ nm}$ , die

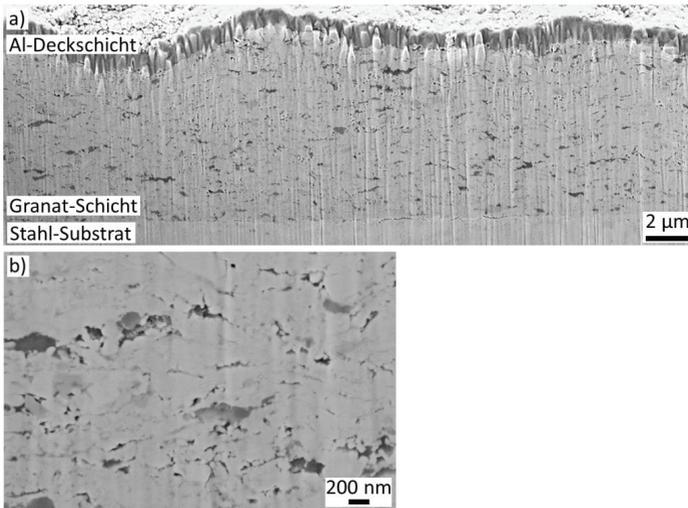
teils gut kompaktiert, teils mit Poren versetzt vorliegen. Auffällig ist, dass die Poren sehr oft in Kombination mit Nanopartikeln unter 100 nm auftreten. Dies lässt die Annahme zu, dass die Porosität auf vereinzelt Einbetten von agglomeriertem Feinanteil zurückzuführen ist [221,222,228]. Dieser wirkt zum einen als Energieabsorber für nachfolgend impaktierende Partikel, sodass deren Aufprall gedämpft wird. Zum anderen werden bei der Konsolidierung derart kleiner Partikel auch keine frischen Oberflächen durch Bruch erzeugt. Eine Auswertung der Porenfläche an den gezeigten Aufnahmen ergibt Porositätswerte von ca. 7,3 %, bei einer Standardabweichung von  $\pm 1,25$  % (Anhang Abbildung A.4). Da vereinzelt Feinstpartikel aufgrund ihrer geringen kinetischen Energie gar nicht bis zum Substrat durchdringen würden, wie bereits in Abschnitt 2.4.3 auf den Seiten 23 ff. erläutert, muss der Einbau von Feinstpartikeln durch die Abscheidung von Agglomeraten passieren. Aus dem gezeigten Beispiel stellt sich die Zerkleinerung von Agglomeraten als ein entscheidender Punkt zur Verbesserung der Schichtqualität und Verringerung der Porosität dar. Für die in dieser Arbeit verfolgte Anwendung als Festelektrolyt ist die Integrität der Schicht für die Separation der beiden Elektroden unbedingt notwendig, was in besonderem in Zusammenhang mit der Nutzung einer Lithium-Metall-Anode und dem damit verbundenen Problem der Dendritenbildung gilt. Um den Dendritenfortschritt zu unterbinden darf die Schicht damit grundsätzlich zumindest keine offene Porosität aufweisen. Zyklerversuche mit Lithium-Elektrode sind in Abschnitt 6.4.3 gezeigt.

Aus Abbildung 6.5 ist erkennbar, dass vorhandene Poren eher in einer lateralen Ausrichtung vorliegen, wodurch sich Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit zwischen der Messung in der Schichtebene zur Messung durch die Schicht ergeben können.

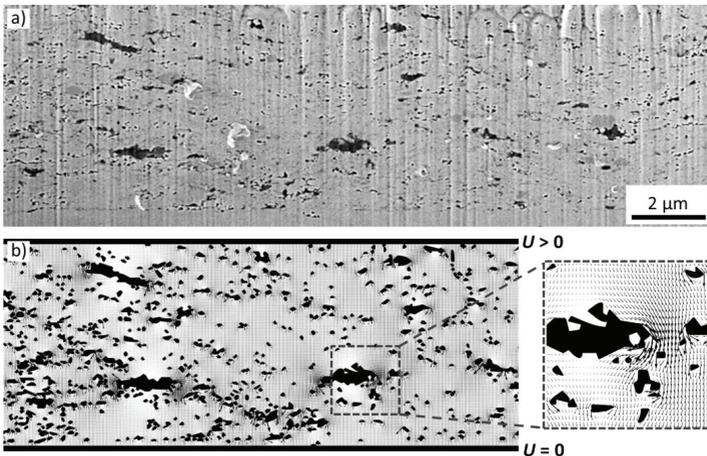
Um den Effekt der realen Struktur auf die Leitfähigkeit zu erfassen, wurde eine Simulation durchgeführt<sup>20</sup>. Hierfür wurde die Aufnahme aus Abbildung 6.6a in ein Schwarzweiß-Bild überführt und der Schicht (weiß) die Leitfähigkeit von LLZO zugewiesen, während den Poren (schwarz) elektrisch isolierende Eigenschaften zugewiesen wurden. Die Simulation erfolgte sowohl mit vertikalem (durch die Schichtebene), als auch horizontalem Spannungsabfall (in der Schichtebene). Als Ergebnis wird der Gesamtwiderstand und die Stromdichteverteilung ausgegeben. Die Pfeile in Abbildung 6.6b zeigen die Stromdichte für die Simulation durch die Schichtebene an.

---

<sup>20</sup> Simulation durchgeführt mit *Comsol Multiphysics 5.3*; Dank gilt Dr.-Ing. Franz Schubert für die Bereitstellung seiner Simulationskenntnisse.



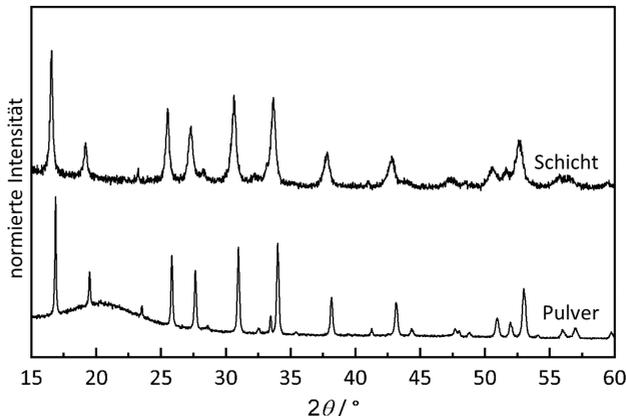
**Abbildung 6.5:** REM-Aufnahme einer mittels FIB präparierten AD-Schicht mit a) Übersichtsaufnahme der Schicht auf Stahl mit Aluminium-Deckschicht und b) Detailaufnahme der Mikrostruktur. Die Schicht wurde aus mit Lösemittel gemahlenem und bei 500 °C getempertem Pulver hergestellt.



**Abbildung 6.6:** Simulation des elektrischen Feldes an der Schichtmikrostruktur einer FIB-Aufnahme. a) REM-Aufnahme einer mittels FIB präparierten LLZO-Schicht und b) Schwarzweiß-Bild der Mikrostruktur mit Poren (schwarz) und Material (weiß). Die Pfeile geben die Richtung des aus der Simulation ermittelten elektrischen Feldes an.

Entsprechend entstehen durch die Porosität Bereiche hoher Stromdichte, die in der Darstellung in Abbildung 6.6b dunkler erscheinen. Im Vergleich zu einem theoretisch fehlerfreien Werkstoff ohne Poren ergibt sich für die gezeigte Schicht mit Poren durch die Schicht ein Widerstand, der effektiv um 25 % erhöht ist. In horizontaler Richtung (in der Schichtebene) ist der Effekt mit ca. 7 % geringer. Es liegt damit eine gewisse Anisotropie durch die laterale Ausdehnung der Poren vor. Auch andere Gruppen konnten eine derartige Texturierung bzw. Orientierung der Schichtmikrostruktur feststellen [248,249].

Zur Überprüfung, ob die kubische Kristallstruktur im Beschichtungsprozess erhalten bleibt, wurden Schichten auch mittels Röntgenbeugung untersucht. Abbildung 6.7 zeigt repräsentativ das Beugungsmuster einer Granatschicht auf Si-Substrat. Als Vergleich ist zusätzlich das Reflexmuster des zugehörigen Pulvers aufgetragen. Die Intensitäten wurden normiert, da die Schicht aufgrund ihrer geringen Dicke deutlich geringere Intensitäten aufweist als das Pulver. Die abgeschiedene Schicht zeigt die gleichen Reflexe wie das Pulver. Es lässt sich feststellen, dass die kubische Kristallstruktur durch den Beschichtungsprozess erhalten bleibt und es zu keinem Phasenwechsel bei der Abscheidung kommt. Die Reflexe sind aber deutlich verbreitert, was eine typische Begleiterscheinung des AD-Beschichtungsprozesses, bzw. des stattfindenden Schichtbildungsmechanismus ist [2,212]. Für die Granatschicht sind die Reflexe zu kleineren Winkeln verschoben. Dies kann durch eine vergrößerte Gitterzelle erklärt werden. Werte aus der Rietveld-Verfeinerung sind in nachfolgender Tabelle 6.1 gelistet.



**Abbildung 6.7:** XRD-Beugungsmuster einer AD-LLZO-Schicht auf Si-Wafer mit Vergleichsmessung an einem Pulver derselben Charge.

Die Verfeinerung zeigt, dass die Gitterzelle in der Schicht mit 12,965 Å deutlich vergrößert ist. Gleichzeitig weisen die Schichten eine deutliche Dehnung des Kristallgitters auf. Die

mittlere Kristallitgröße von ca. 61 nm ist im Vergleich zum Pulver deutlich reduziert. Dies ist auf den Beschichtungsprozess zurückzuführen. Bei der Schichtbildung erfolgt die Umwandlung der kinetischen Energie der Partikel in Bruchenergie beim Aufprall, woraus Fragmente im Bereich von mehreren zehn Nanometern resultieren. Die mechanische Einwirkung, also Aufprall, Fragmentierung und Verdichtung der Partikel und Fragmente durch nachfolgend impaktierende Partikel, induziert Gitterdehnung und -fehler. Dies äußert sich in einer Gitterdehnung und einer deutlich verringerten Kristallitgröße [140,169,250]. In der Tat gibt es auch für Dünnschichtverfahren wie Sputtern ähnliche Beobachtungen, wonach Gitterdehnung und Nanokristallinität mit vergrößerten Gitterzellparameter einher gehen [251].

**Tabelle 6.1:** Gitterdaten aus der Rietveld-Verfeinerung zu Granat-Schicht und Pulverreferenz der nominellen Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{6,1}\text{La}_{3}\text{Zr}_{1,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_{12}$ .

	Gitterparameter $a / \text{Å}$	Gitterdehnung / %	Kristallitgröße / nm
<b>Schicht</b>	12,965	0,53	61
<b>Pulver</b>	12,942	0,23	-

### 6.3 Bestimmung der Schichthärte

Die Härte beschreibt den Widerstand der Schicht gegen das Eindringen eines Prüfkörpers und dient als Indikator für die mechanische Stabilität der Schicht. Die verwendete Messapparatur für die Mikrohärtmessung ist in Abschnitt 4.4.5 beschrieben. Die Bestimmung der Vickershärte erfolgt nach Gleichung (4.2), S. 45. Es wurden Schichten verschiedener Dicke untersucht. Dabei wurde die Prüfkraft so angepasst, dass die Eindringtiefe des Prüfkörpers maximal die Hälfte der Schichtdicke (ca. 2–25  $\mu\text{m}$ ) beträgt, um die Messung nicht durch Einfluss des Kupfer-Substrates zu verfälschen [241] (S. 375). Die ermittelten Härtewerte sind in Tabelle 6.2 angegeben. Insgesamt wurden vier Schichten und ein Sinterkörper vermessen. Näheres zur Herstellung der Sinterkörper ist in Anhang A.5, S. 133 beschrieben. Die vier untersuchten Schichten besitzen Härten von 4,0–5,5 GPa und liegen damit im Vergleich zu den gemessenen Sinterkörpern um ca. 35 % niedriger. Wie in der Tabelle gezeigt, streuen auch die Literaturwerte über einen breiten Bereich. Gründe hierfür sind neben unterschiedlicher Porosität der Probe auch die Kristallitgröße, wobei die genannten Höchstwerte von ca. 9,9 GPa für Sinterkörper mit durchschnittlicher Kristallitgröße von ca. 10  $\mu\text{m}$  und Dichten > 99 % erreicht werden [100].

Die AD-Schichten mit nanokristallinem Gefüge zeigen niedrigere Werte. Allerdings ist, den FIB-Aufnahmen in Abbildung 6.5 nach zu urteilen, auch eine Porosität von ca. 7 % in den Schichten vorhanden, wodurch sich die niedrigeren Werte im Vergleich zu den Literaturwerten begründen lassen. Im Vergleich zeigen auch AD-Schichten aus anderen Werkstoffen, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_3$  ca. 20–50 % niedrigere Härtewerte als die von Sinterkörpern [252].

**Tabelle 6.2:** Härtewerte, bestimmt nach der Vickers-Mikrohärtemessung, für Granatschichten und Sinterkörper und Vergleichswerte zu Sinterkörpern aus der Literatur.

Härte $H$ / GPa		
AD-Schichten	Sinterkörper	Literaturwerte von Sinterkörpern
$4,05 \pm 1,43$	$7,24 \pm 0,91$	$5,2\text{--}6,3$ [19]
$4,69 \pm 1,32$		$6,8\text{--}9,9 \pm 0,5$ [253]
$5,51 \pm 0,97$		
$4,68 \pm 1,20$		

#### 6.4 Elektrische Eigenschaften von Granat-Schichten

Aus den vorangegangenen Untersuchungen geht hervor, dass die kubische Granatstruktur auch nach dem Beschichtungsprozess vorhanden ist, wenngleich die Schicht aus Nanokristalliten besteht und gewisse Mikrospannungen enthält. In diesem Abschnitt werden die elektrischen Eigenschaften der Beschichtungen dargestellt.

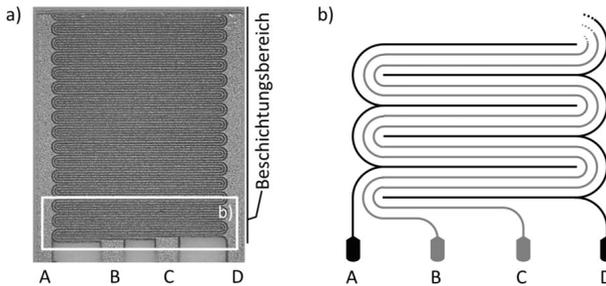
Im Laufe der Arbeit wurden verschiedene Pulverchargen verwendet, die, wie in Abschnitt 4.1, S. 33 ff. gezeigt, auch unterschiedliche Zusätze an Al und Ta aufweisen. Sofern der Ausgangswerkstoff in kubischer Phase vorliegt, liegt die Leitfähigkeit im Bereich von ca.  $\sigma = 10^{-4}$  S/cm [18,75,78]. Mit den ermittelten kristallographischen Daten zu den verwendeten Pulvern kann davon ausgegangen werden, dass Schichten aus diesem Pulver mit kubischer Phase theoretisch derartige Leitfähigkeiten besitzen sollten.

##### 6.4.1 Grundlegende Leitfähigkeitsbeiträge

Die impedanzspektroskopischen Untersuchungen wurden mit unterschiedlichen Transducern durchgeführt. Neben Messungen durch die Schichtebene an Metallsubstrat-Proben wurden für die grundlegende Charakterisierung auch Zweileiter- und Vierleiter-Interdigital-Elektroden verwendet (Messung in der Schichtebene, vgl. Abschnitt 4.3). Diese haben den Vorteil, dass keine weitere Deckelektrode aufgebracht werden muss, sodass die Wahrscheinlichkeit des Feuchteintrags (s. Abschnitt 2.3.2, S. 17) während des zusätzlichen

Prozessschrittes deutlich verringert ist. Neben der Bestimmung der Leitfähigkeit mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie werden auch Zykliversuche mit Lithium-Metall-Elektroden durchgeführt sowie die elektronische Leitfähigkeit der Beschichtungen über Polarisationsmessungen bestimmt.

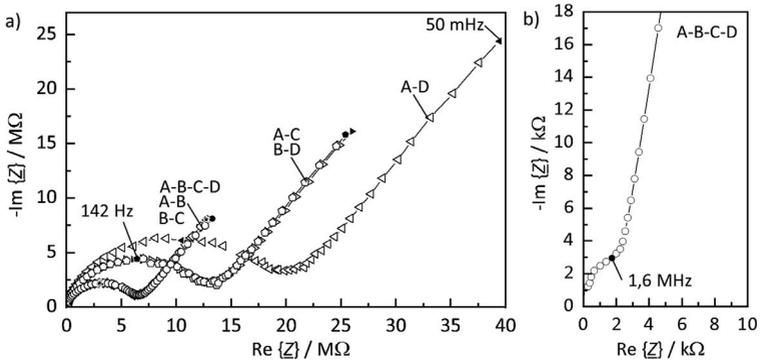
Abbildung 6.8 zeigt den Aufbau einer Vierleiter-Interdigital-Elektrode aus Platin, welche für erste Messungen der Impedanz an Granatschichten verwendet wurde. Aufgrund der komplexen Geometrie des Transducers ist eine präzise Bestimmung der Leitfähigkeit nicht ohne Weiteres möglich. Daher dienen die Messungen lediglich der Identifikation der verschiedenen Beiträge zur Impedanz. Die äußeren Elektroden A und D greifen kammartig ineinander. Die inneren Elektroden B und C mäandrieren zwischen den äußeren Elektroden, wobei die Abstände zwischen den Elektroden gleich sind.



**Abbildung 6.8:** a) Vierleiter-Interdigital-Elektrode mit Platin-Elektroden und b) Schemazeichnung des Elektrodenmäanders mit den äußeren Kammelektroden A und D und den mäandrierenden Elektroden B und C.

Abbildung 6.9 zeigt Impedanzspektren in Nyquist-Darstellung einer mit Granat beschichteten Platin-Vierleiter-IDE. Zwischen den jeweiligen Elektroden A, B, C und D wurden zunächst Zweileitermessungen durchgeführt. Wie aus Abbildung 6.9a ersichtlich ist, ergibt sich für alle Elektrodenkombinationen ein Halbkreis bei Frequenzen von ca. 140 Hz und ein ansteigender Ast bei niedrigeren Frequenzen. Bei einer Verdopplung des Elektrodenabstandes von A–B auf A–C ergibt sich eine Verdopplung des Halbkreisdurchmessers bzw. eine Verdreifachung für A–D. Messungen mit Elektrodenkombinationen gleichen Abstandes (A–B, B–C, C–D) führen zu Halbkreisen gleichen Durchmessers. Aufgrund der Abhängigkeit des Halbkreisdurchmessers vom Abstand der Elektroden, beschreibt der Halbkreis im Impedanzspektrum die Leitung in der Granatschicht. Der annähernd linear steigende Ast im niederfrequenten Bereich des Spektrums deutet auf einen Diffusionsbeitrag hin. Wenn es sich bei dem Ast im Niederfrequenten um einen Beitrag mit Bezug zur Elektrode handelt, so müsste dieser bei der stromlosen Messung in Vierleiteranordnung (A–B–C–D) im Vergleich zur Zweileiter-

anordnung (B–C) verschwinden. Etwaige Polarisierungseffekte an den äußeren Elektroden sollten durch die stromlose Potentialmessung zwischen den inneren Elektroden nicht auftreten [254]. Der ansteigende Ast ist jedoch auch bei der Vierleitermessung noch vorhanden, was darauf hindeutet, dass auch dieser Anteil auf die Leitung im Festelektrolyten zurückzuführen ist. Einen weiteren Beleg hierfür liefern die Zweileitermessungen. Die äußeren Kammelektroden A und D besitzen im Vergleich zu den mäandrierenden Elektroden B und C nur die halbe Länge, bzw. die halbe Elektrodenfläche. Die Elektrodenimpedanz  $Z_e$  der äußeren Kammelektroden  $Z_{e,A}$  und  $Z_{e,D}$  entspricht nach Hagen *et al.* der doppelten Impedanz der inneren Kammelektroden  $Z_{e,B}$  und  $Z_{e,C}$  ( $Z_{e,A} = 2 \cdot Z_{e,B} = 2 \cdot Z_{e,C} = Z_{e,D}$ ) [242]. Folglich müssen die Impedanzspektren von Zweileitermessungen zwischen äußerer und innerer Elektrode (A–B oder C–D) einen größeren Elektrodenanteil ( $3 \cdot Z_e$ ) aufweisen als die Kombination B–C ( $2 \cdot Z_e$ ). Tatsächlich sind die Impedanzverläufe aber nahezu identisch (Abbildung 6.9a), weshalb ausgeschlossen werden kann, dass es sich bei dem ansteigenden Ast um einen elektrodenbezogenen Diffusion- bzw. Polarisationsanteil handelt. Stattdessen skaliert auch der ansteigende Ast, wie der Halbkreis, mit dem Abstand der jeweiligen Elektroden und kann infolgedessen auch dem Festelektrolyten zugewiesen werden.



**Abbildung 6.9:** Impedanzspektren einer Granatschicht auf Platin-Vierleiter-IDE. a) Nyquist-Darstellung verschiedener Zweileiter- und Vierleiter-Messanordnungen und b) Darstellung des Bereichs hoher Frequenzen für die Vierleiter-Messanordnung A–B–C–D. Charakteristische Frequenzen sind als schwarze Punkte dargestellt.

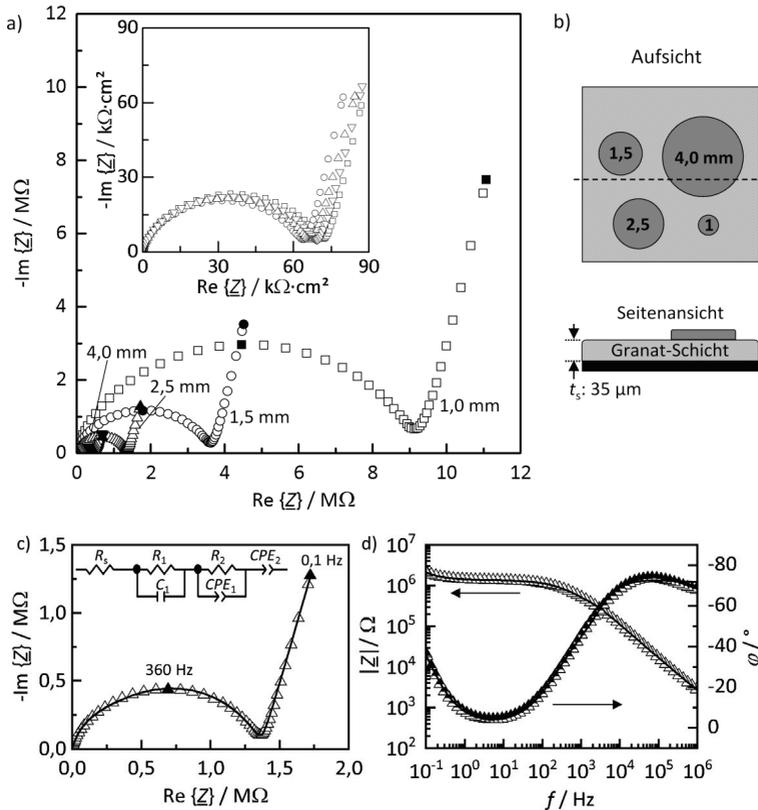
Neben der ionischen Leitfähigkeit besitzt der Granat auch eine gewisse elektronische Leitfähigkeit [66,72]. Diese ist für LLZO um mehrere Größenordnungen kleiner als die ionische Leitfähigkeit. Entsprechende Polarisationsmessungen zur Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit, diskutiert in Abschnitt 6.4.2, belegen dies. Der Ast, der aufgrund seiner charakteristischen Steigung zunächst einem Diffusionsanteil

zugeschrieben wurde, könnte daher auch den Ansatz eines weiteren Halbkreises darstellen, der um ein Vielfaches größer ist als der Halbkreis bei 140 Hz. Für  $\omega \rightarrow 0$  müsste dieser dann wieder auf die Realachse zurückgehen [255]. Eine eindeutige Aussage hierzu kann allerdings an dieser Stelle nicht getroffen werden, da hierfür der Messbereich zu niedrigeren Frequenzen erweitert werden müsste.

In Abbildung 6.9b ist der hochfrequente Bereich der Vierleitermessung dargestellt. Auch hier ist ein Halbkreisansatz erkennbar. Der Frequenzbereich, in dem dieser auftritt, passt gut zu Literaturwerten für die Kornleitung von Lithium-Granat, welche ebenso bei Frequenzen über 1 MHz sichtbar wird [256,257]. Damit würde im Umkehrschluss der große Halbkreis bei ca. 140 Hz dem Beitrag der Korngrenzen entsprechen. Dieser Halbkreis ist mehr als drei Größenordnungen größer als der des mutmaßlichen Korn-Beitrags (Abbildung 6.9b).

Zur Bestimmung einer effektiven ionischen Leitfähigkeit der Beschichtungen wurden Stahlsubstrat-Proben verwendet (Abbildung 6.10), wobei Au-Deckelektroden unterschiedlicher Größe auf die Granat-Schicht aufgesputtert wurden. EIS-Messungen erfolgten durch die Schicht. Abbildung 6.10a zeigt die zugehörigen Spektren. Auch hier ist wieder ein Halbkreis ( $f = 360$  Hz) mit einem ansteigenden Ast zu erkennen. Mit zunehmender Elektrodenfläche sinkt der Halbkreisdurchmesser. Im Einsatz in Abbildung 6.10a ist die mit der jeweiligen Elektrodenfläche multiplizierte Impedanz dargestellt. Es ergeben sich gut übereinstimmende Spektren.

Die gemessenen Spektren wurden mit dem in Abbildung 6.10c gezeigten Ersatzschaltbild angepasst.  $R_s$  beschreibt den Serienwiderstand von ca.  $5 \Omega$ . Um eine qualitativ gute Anpassung zu erreichen, reicht ein  $R||C$ -Glied nicht aus. Ein zusätzliches  $R||CPE$ -Glied wurde daher eingefügt. Beide zusammen ergeben in der als Linie dargestellten Anpassung den Halbkreis. Der ansteigende Ast wurde mit einem weiteren  $CPE$ -Element angenähert. Um den relevanten Materialbeitrag zur ionischen Leitung identifizieren zu können, wird zunächst die effektive Kapazität nach Gleichung (2.19), S. 10 bestimmt. Um entscheiden zu können, ob die Kapazität von einem Materialeffekt des Festelektrolyten oder einem Grenzflächeneffekt (Elektrode–Elektrolyt) herrührt, muss die Kapazität für die beiden Fälle noch mit der jeweiligen Geometrie verrechnet werden. Die Vorgehensweise ist in Anhang A.4 näher erläutert. Für den Beitrag des Ionenleiters ergeben sich aus der Literatur somit längenbezogene Kapazitäten im ein bis zweistelligen pF/cm-Bereich, während für Grenzflächen flächenbezogene Kapazitäten mit  $0,1\text{--}10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  vorliegen sollten [258] (S. 61).



**Abbildung 6.10:** Untersuchung von Granatschichten auf Stahlsubstrat mit Au-Deckelektroden. a) Nyquistdarstellung der gemessenen Impedanz für unterschiedliche Elektrodendurchmesser; ausgefüllte Symbole bei 360 Hz und 0,1 Hz, b) schematische Darstellung der Probe mit runden Au-Deckelektroden unterschiedlicher Größe als Aufsicht und im Schnitt, c) Ersatzschaltbild und repräsentative Anpassung (Linie) der Messdaten (Symbole) für die 2,5 mm Elektrode in der Nyquist- und d) Bode-Darstellung.

Die Ergebnisse der Berechnung nach dieser Vorgehensweise deuten darauf hin, dass  $C_1$  und  $CPE_1$  (s. Ersatzschaltbild Abbildung 6.10c), welche zusammen den Halbkreis repräsentieren, in der Tat auf die Leitung im Festelektrolyten zurückzuführen sind. Für  $CPE_2$ , welches den ansteigenden Ast repräsentiert, ist hingegen keine eindeutige Zuordnung von Material oder Grenzflächeneffekt möglich. Zur Bestimmung der effektiven Leitfähigkeit wird somit die Summe der Widerstände  $R_{\text{tot}} = R_1 + R_2$  verwendet, welche sich aus dem Halbkreis ergeben. Die Berechnung erfolgt nach (2.21) und (2.22) mit der Fläche

A der Deckelektrode ( $A = 4,9 \text{ mm}^2$ ). Für die abgeschiedene Schicht ergibt sich eine effektive Leitfähigkeit von  $\sigma_{\text{eff}} \approx 5,2 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ . Verglichen mit Granat-Leitfähigkeiten aus der Literatur, die an Sinterkörpern bestimmt wurden, ist diese über drei Größenordnungen geringer [14,68,75]. Es ist anzumerken, dass das hierfür verwendete Material zum Teil noch tetragonale Phase enthält<sup>21</sup>. Dabei ist unter der Annahme einer theoretischen Leitfähigkeit von  $10^{-6}$ – $10^{-7} \text{ S/cm}$  für die tetragonale Phase [64] die gemessene Leitfähigkeit selbst für eine Mischung aus beiden Granatphasen zu niedrig. Der Effekt der makroskopischen Porosität, wie in Abbildung 6.6 auf S. 72 gezeigt, kann die deutliche Reduktion der Leitfähigkeit ebenfalls nicht erklären.

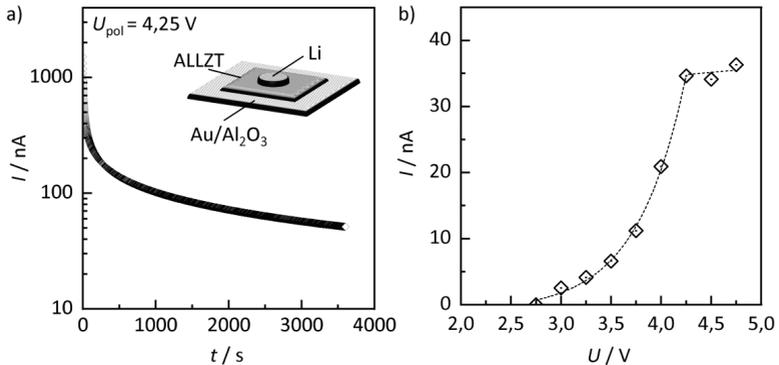
Der Grund für die stark reduzierte Leitfähigkeit liegt damit vermutlich in den Gitterstörungen sowie in der großen Anzahl an Korngrenzen und Nanokristalliten. Die Leitung im Korn erfolgt beim Granat, wie bei vielen anderen keramischen Ionenleitern, über Platzwechsel von  $\text{Li}^+$ -Ionen auf unbesetzte  $\text{Li}^+$ -Gitterplätze (vgl. Abschnitt 2.3.1, S. 12 ff.). Der Platzwechsel der  $\text{Li}^+$ -Ionen im Gitter erfordert eine Aktivierungsenergie. Gitterstörungen und die hohe Anzahl an Korngrenzen, die durch den AD-Prozess entstehen, werden die Energiebarriere noch erhöhen und können somit eventuell die verringerte Leitfähigkeit bei Raumtemperatur hervorrufen. Ausführliche Erläuterungen hierzu werden in Kapitel 7 gebracht und es werden Wege aufgezeigt, wie die Leitfähigkeit um ca. drei Dekaden erhöht werden kann.

#### 6.4.2 Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit

Aufgrund der geringen ionischen Leitfähigkeit der abgeschiedenen Schichten wurde zusätzlich die elektronische Leitfähigkeit überprüft. Hierfür wurden Hebb-Wagner-Polarisationsmessungen an Beschichtungen durchgeführt (Abschnitt 2.2.3). Als Substrat diente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit flächiger Gold-Siebdruckschicht. Die Granatschicht wurde anschließend mit einer Lithium-Metall-Deckelektrode versehen. Lithium-Folie wurde hierfür oberflächlich mit einem Skalpell gereinigt, ausgestanzt und auf die Beschichtung gepresst ( $D_{\text{Li}} = 3 \text{ mm}$ ). Zur Polarisation wurde die Probe mit einer positiven Spannung beaufschlagt (Lithium als Referenzelektrode, Au auf dem positiven Potential, vgl. Abbildung 4.6, S. 49). Die Leerlaufspannung  $U_0$  der Probe betrug 2,53 V. Die Polarisation erfolgte im Spannungsbereich zwischen 2,75 V und 4,75 V. Der Abklingstrom wurde in Abhängigkeit der Zeit eine Stunde lang gemessen (Abbildung 6.11a) und der Grenzwert des Abklingstromes mittels Anpassung mit einer Exponentialfunktion bestimmt.

---

<sup>21</sup> Pulver der nominellen Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  enthält noch > 10 % tetragonale Granatphase



**Abbildung 6.11:** a) Polarisationsstrom bei einer Polarisation mit  $U_{\text{pol}} = 4,25 \text{ V}$  und b) Grenzwert des Polarisationsstroms (extrapoliert) in Abhängigkeit der Polarisationsspannung. Die gestrichelte Linie dient der Verdeutlichung des Trends.

Durch Anlegen der Spannung, in Polarisationsrichtung werden  $\text{Li}^+$ -Ionen zur Li-Elektrode hin verschoben. Der resultierende Strom nimmt aufgrund zunehmender Polarisation einen abklingenden Verlauf an. Der Strom, der aufgrund von  $\text{Li}^+$ -Ionenleitung entsteht, kommt zum Erliegen. Der verbleibende Reststrom stammt nunmehr nur noch von Elektronen und Defektelektroden. Wie Abbildung 6.11b zeigt, nimmt der Grenzwert des Polarisationsstroms mit zunehmender Polarisationsspannung exponentiell zu und erreicht einen Wert von  $34,6 \text{ nA}$  für  $4,25 \text{ V}$ . Der exponentielle Verlauf deutet darauf hin, dass mit zunehmender Spannung  $\text{Li}^+$ -Ionen an der Li-Elektrode aufpolarisiert und dort reduziert werden. Für Spannungen oberhalb von  $4,25 \text{ V}$  bleibt der Strom nahezu unverändert, was auf eine beginnende Zersetzung des Materials hindeuten kann. Mit einem maximalen Strom von  $34,6 \text{ nA}$  bei  $4,25 \text{ V}$  ergibt sich eine elektronische Leitfähigkeit von  $\sigma_{\text{el}} = 1,26 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$ . Literaturwerte von Messungen an Sinterkörpern zeigen elektronische Leitfähigkeiten  $\leq 10^{-7} \text{ S/cm}$  (vgl. Tabelle 2.1) [66,85]. Es zeigt sich aus dem Experiment, dass neben der ionischen auch die elektronische Leitfähigkeit des Werkstoffes durch den Beschichtungsvorgang um mehrere Größenordnungen im Vergleich zur Literatur verringert wird (vgl. Tabelle 2.1, S. 17).

#### 6.4.3 Zyklisierung von Schichten mit Lithium-Metall-Elektrode

Zur Verifikation der Lithiumionenleitung mit aktivem Anodenmaterial wurden Schichten auf Kupfer-Substrat abgeschieden und mit Lithium-Metall-Deckelektrode versehen. Die Charakterisierung der Halbzelle erfolgte in einer Messzelle (s. Abbildung A.7 im Anhang) mit flächigen Stahlkontaktstiften unter Raumtemperaturbedingungen in Argon-Atmosphäre. Zur Vermeidung von Kontaktproblemen bei der Zyklisierung von Lithium wurde

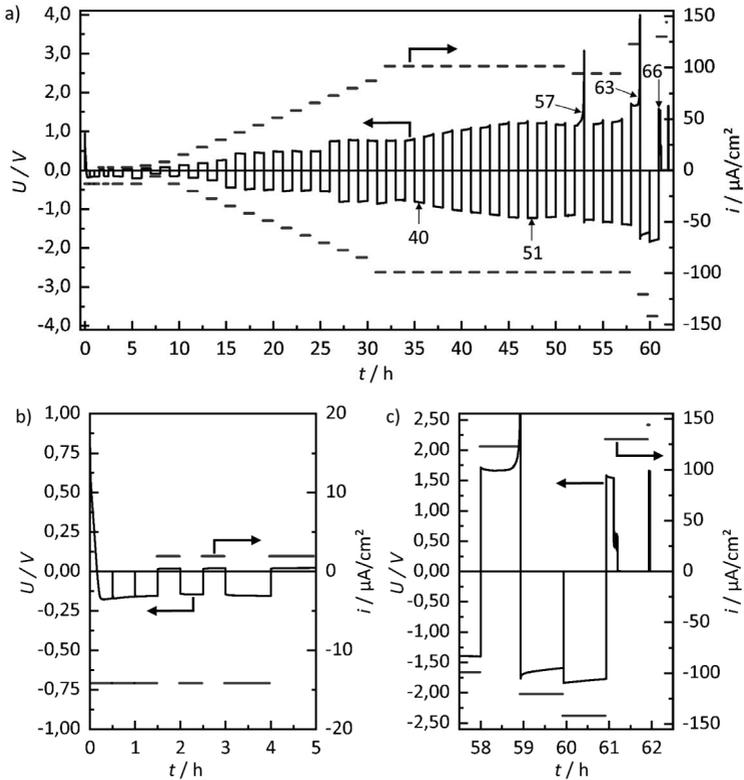
die Probe mittels Feder unter Druck gesetzt. Vor der Assemblierung der Li-Elektrode wurde die Oberfläche der AD-Granatschicht mit Schleifpapier poliert<sup>22</sup> (Siliziumcarbid, 5  $\mu\text{m}$  Korngröße). Wie nachfolgend dargestellt, erfolgte die Charakterisierung in einer Messschleife von Zyklieren mit negativem und positivem eingepprägtem Strom unter Aufzeichnung des Spannungsverlaufs. Nach jedem Schritt wurde ein Impedanzspektrum aufgenommen. Der Aufbau erfolgt in Zwei-Elektroden-Anordnung, sodass Referenz- und Gegenelektrode auf demselben Potential liegen (Lithium, Anodenseite). Kupfer ist damit die Arbeitselektrode (Kathodenseite). Somit wird beim Anlegen eines negativen Stroms Lithium auf der Anodenseite oxidiert und sollte theoretisch in der Grenzfläche zwischen Kupfer und Festelektrolytschicht unter Aufnahme von Elektronen deponiert werden.

Abbildung 6.12 zeigt den Spannungsverlauf über die Zyklierzeit. Die zugehörige Stromdichte ist auf der rechten Achse aufgetragen. Die Granat-Schicht besitzt eine Dicke von ca. 21  $\mu\text{m}$ . Die Leerlaufspannung  $U_0$  beträgt vor dem Start des Zyklierens 2,20 V. Bei Anlegen eines negativen Stroms (im Folgenden als Entladerichtung bezeichnet) wird Lithium auf der Lithium-Seite elektrochemisch oxidiert und auf der Kupferseite aus dem Elektrolyten reduziert und abgeschieden. Im ersten Entladezyklus sinkt die Spannung von einem positiven Wert auf ca. -0,15 V (Abbildung 6.12b). Erste Zyklen wurden mit niedrigen Stromdichten durchgeführt, wobei die Entladeströme zunächst größer als die Ladeströme gewählt wurden, um insgesamt Lithium auf der Kupferseite vorzuhalten und so eine symmetrische Konfiguration von  $\text{Li}|\text{ALLZTO}|\text{Li}$  zu erreichen.

Die Leerlaufspannung liegt nach der ersten Entladung aufgrund des beidseitig vorliegenden Lithiums nahe 0 V. Die Zyklierstromdichte wurde anschließend schrittweise bis auf  $\pm 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ( $A_{\text{Li}} \approx 13,9 \text{ mm}^2$ ) erhöht. Bei der Annahme, dass der gesamte „Pumpstrom“ für die Redox-Reaktionen des Lithiums aufgewendet wird, scheidet sich unter der als eben angenommenen Fläche der Elektrode Lithium mit einer Dickenzunahme von 0,48  $\mu\text{m}/\text{h}$  ab. Der Anstieg der Spannung über die Zyklen bei gleichbleibender Stromdichte ist auf einen Temperatureffekt zurückzuführen. Zwischen Zyklus 40 und Zyklus 51 sinkt die Temperatur der Umgebung von ca. 30  $^\circ\text{C}$  auf 26,5  $^\circ\text{C}$ , wodurch der Elektrolytwiderstand merklich steigt.

---

<sup>22</sup> Siliziumcarbid Schleifpapier, Korngröße: 5  $\mu\text{m}$

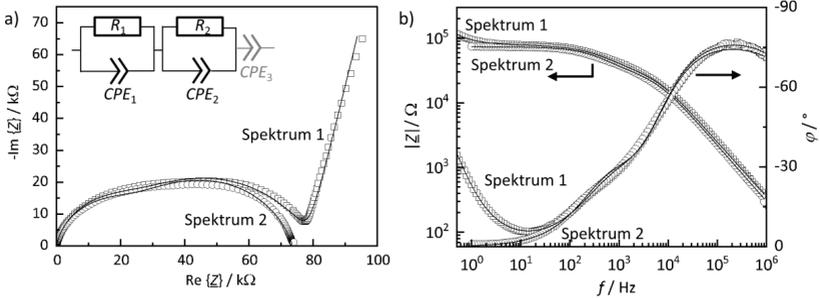


**Abbildung 6.12:** Zyklisierung einer AD-Granatschicht mit Lithium-Elektrode. Spannungsverlauf a) über den gesamten Zeitbereich für die angegebene Stromdichte, b) zu Beginn und c) am Ende der Zyklisierung. (Grundkonfiguration: Cu|ALLZTO|Li, nach Lithium-Zyklisierung: Cu|Li|ALLZTO|Li).

Die Zelle konnte insgesamt ca. 60 h zyklisiert werden. Der starke Spannungsanstieg im Ladezyklus 57 und 63 geht vermutlich auf zunehmende Kontaktverluste zwischen Elektrode und Elektrolyt zurück. Die Zelle ist zu diesem Zeitpunkt noch intakt. In Zyklus 66 fällt die Spannung bei eingepprägtem Ladestrom auf ca. 2 mV ab, was einem Widerstand von 190 Ω entspricht, sodass hier ein Kurzschluss vermutlich aufgrund von Dendritenwachstum vorliegt (Abbildung 6.12c).

Die Entwicklung des Zellwiderstandes im ersten Zyklisierungsschritt kann anhand der Impedanzspektren in Abbildung 6.13a und b nachvollzogen werden. Dort sind die Impedanzspektren der Probe vor (Quadrat) und nach dem ersten Entladeschritt (Kreis) dargestellt. Durch die Abscheidung von Lithium zwischen Kupfer und Festelektrolytschicht liegt nunmehr Lithium zu beiden Seiten der Granatschicht vor. Gleichzeitig verschwindet

der ansteigende Ast im Impedanzspektrum. Da aufgrund der Oxidation an der jeweiligen Lithium-Metall-Elektrode  $\text{Li}^+$ -Ionen nachgeliefert werden können, dominiert damit die  $\text{Li}^+$ -Ionenleitfähigkeit das Leitungsverhalten.



**Abbildung 6.13:** Impedanzspektren in a) Nyquist-Darstellung und Ersatzschaltbild für die Probe und b) Bode-Darstellung der Cu|ALLZTO|Li-Zelle vor (Quadrate) und nach (Kreise) erster Entladung (Cu|Li|ALLZTO|Li) sowie zugehörige Anpassungen (Linien) und Ersatzschaltbild mit zusätzlichem  $CPE_3$  zur vollständigen Beschreibung des Spektrums vor dem ersten Zyklieren.

An dieser Stelle sollen die Anteile der Impedanzspektren im hohen und mittleren Frequenzbereich durch eine Näherung mittels eines Ersatzschaltbildes bestimmt werden. Für die Näherung des Bereichs der Halbkreise wurden daher als Ersatzschaltbild für die Probe zwei  $R||CPE$ -Glieder verwendet<sup>23</sup>. Für das erste Spektrum mit ansteigendem Ast wurde zusätzlich noch ein serielles Constant-Phase-Element verwendet.

Das gemessene Spektrum besteht aus zwei sich überlappenden Halbkreisen. Um den Ursprung dieser beiden Anteile zu bestimmen, erfolgt aus den Daten der Anpassung eine Bestimmung der Kreisfrequenzen und Kapazitäten mittels (2.17) und (2.19). Anschließend werden die  $R||CPE$ -Elemente zu Material- oder Grenzflächeneffekten nach der Vorgehensweise in Anhang A.4 (s. Tabelle A.2, S. 132) zugewiesen. Nach Verrechnung der ermittelten Kapazitäten mit der Geometrie der Festelektrolytschicht bzw. mit der Elektrodenfläche ergibt sich für das erste  $R_1||CPE_1$ -Element mit der Kapazität  $C_{\text{eff}1,b} \approx 17\text{--}18 \text{ pF/cm}$  ein Wert, der gemäß Literatur [258] (S. 61) eindeutig dem Elektrolytwerkstoff zugeordnet werden kann. Der zugehörige Widerstand  $R_1$  mit  $23\text{--}24 \text{ k}\Omega$  ist damit dem Elektrolytwiderstand geschuldet. Die berechnete Kapazität  $C_{\text{eff}2,int} \approx 0,06\text{--}0,13 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$  aus  $R_2||CPE_2$  deutet eher auf einen Grenzschichtbeitrag hin [258] (S. 61), womit der zugehörige

<sup>23</sup> Zur Korrektur des Einflusses induktiver und kapazitiver Anteile der Messzelle wurden Kompensationsmessungen in offener Anordnung und kurzgeschlossener Anordnung des Probenträgers durchgeführt. Die Vorgehensweise der Korrektur ist in Anhang A.2 ausführlich erläutert.

Widerstand  $R_2$ , in der Größenordnung von ca. 50 k $\Omega$ , eher auf den Grenzflächenwiderstand zwischen Festelektrolytschicht und Lithium-Elektrode hindeutet. Dafür spricht auch der Wert der Kreisfrequenz  $\omega_{\max 2} \approx 2$  kHz, welcher den Werten zur LLZO-Lithium-Grenzschicht aus der Literatur ( $\omega \approx 2$  kHz) entspricht [66]. Errechnet man einen flächenspezifischen Widerstand ( $ASR$ ) aus dem zweiten  $R||CPE$ -Glied, erhält man  $ASR \approx 7,0$  k $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>, was ebenfalls den Werten von Buschmann *et al.* (ca. 4,4 k $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>, vgl. [66] und [35]) entspricht. Es kann jedoch an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden, ob die zweite Kapazität  $C_{\text{eff}2,\text{int}}$  der Grenzfläche oder dem Material zugeordnet werden muss. Daher wird der Gesamtwiderstand für die Bestimmung der effektiven Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{eff}}$  verwendet. Der mittels Näherung ermittelte Gesamtwiderstand der Zelle bei 25 °C beträgt ca.  $R_{\text{tot}} \approx 107$  k $\Omega$ . Die hieraus ermittelbare effektive Leitfähigkeit bei Raumtemperatur  $\sigma_{\text{eff},25^\circ\text{C}}$  von  $1,4 \cdot 10^{-7}$  S/cm stimmt sehr gut mit der ermittelten DC-Raumtemperaturleitfähigkeit aus der Konstantstrom-Messung  $\sigma_{\text{DC},25^\circ\text{C}}$  von  $1,5 \cdot 10^{-7}$  S/cm überein. Aus den erhaltenen Werten kann zusammen mit der in Abschnitt 6.4.1 bestimmten elektronischen Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{el}}$  die Transferzahl für Elektronen  $t_e$  und für Li<sup>+</sup>-Ionen  $t_{\text{Li}}$  anhand folgender Gleichungen bestimmt werden:

$$t_e = \frac{\sigma_e}{\sigma_{\text{DC}}} \quad (6.1)$$

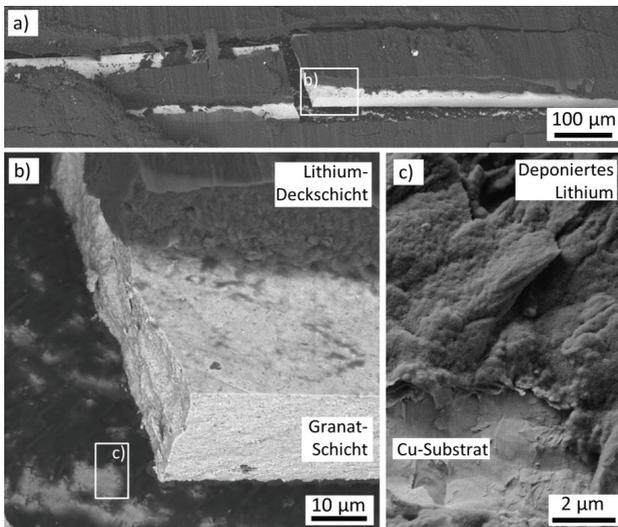
$$t_{\text{Li}} = 1 - t_e \quad (6.2)$$

Es ergeben sich Werte für die Transferzahlen von  $t_e \approx 8,38 \cdot 10^{-3}$  und  $t_{\text{Li}} \approx 0,992$ , d. h. es liegt nahezu reine Li<sup>+</sup>-Ionenleitung vor.

Im Vergleich zu den in den in Abschnitt 6.4.1 gezeigten Messungen an Metallsubstrat-Proben, welche aus tetragonaler und kubischer Mischphase bestanden, liegt die effektive Leitfähigkeit für die hier gezeigte Probe um den Faktor 2,5–7 höher. Das hier verwendete Pulver ( $\text{Al}_{0,25}\text{Li}_{5,75}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$ ) besitzt eine rein kubische Struktur. Sollte es sich bei dem zweiten Halbkreisanteil um einen Grenzflächenbeitrag handeln, so läge die effektive Leitfähigkeit der Schicht nochmals um den Faktor 2–3 höher und der Beitrag der Grenzfläche würde ca. 2/3 des Gesamtwiderstandes ausmachen. Dieser spielt somit eine entscheidende Rolle für den flächenspezifischen Widerstand der Festelektrolytschicht. Noch stärker würde dieser bei einer höheren Leitfähigkeit der Schichten zum Tragen kommen. In der Literatur lassen sich verschiedene Ansätze zur Reduktion des Grenzflächenbeitrages finden. Signifikante Erfolge zeigen vor allem Untersuchungen, welche die Oberflächenkontamination durch Nebenphasen, wie z. B.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , reduzieren. Thermisches oder mechanisches Nachbehandeln [100] und/oder Oberflächenmodifikationen mittels Aufdampfen von wenige Nanometer dicken Schichten [102–105] kann den Grenzflächenwiderstand signifikant reduzieren. Dadurch konnte der

flächenspezifische Widerstand ( $ASR$ ) an Sinterkörpern auf bis zu  $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  vermindert werden [105]. Entscheidend ist auch die Art und Weise, wie das Lithium auf die Probe aufgebracht wird. Die Schicht wurde zuvor in der Glovebox mittels Schleifpapier oberflächlich gereinigt und das Lithium anschließend aufgespresst, aber keiner weiteren nachträglichen thermischen Behandlung unterzogen.

Nach der elektrischen Charakterisierung wurde die zyklirierte Probe gebogen und die gebrochene Granat-Schicht im REM untersucht. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 6.14a-c zeigen die gebrochene Granatschicht und die oben aufliegenden Überreste an Li-Metall, welches durch Luftkontakt reagiert hat. Weiterhin ist das Kupfersubstrat im Materialkontrast und aufgrund der unterschiedlichen Morphologie deutlich vom darauf deponierten Lithium zu unterscheiden (Abbildung 6.14a-c). Die Aufnahmen bestätigen, dass eine Lithium-Deposition auf dem Kupfer stattgefunden hat und die Granatschichten ohne weitere Nachbehandlung mit Li-Metall-Elektrode zykliriert werden können.



**Abbildung 6.14:** REM-Aufnahme der zyklirierten Granat-Schicht, aufgenommen mit BSE-Detektor.

a) Übersicht, b) Detailansicht der Schicht und c) Detailansicht des Substrates (Sekundärelektronen-Detektor).

#### 6.4.4 Einfluss des Trärgases

Wie im Abschnitt zuvor gezeigt, hat das Beschichtungsverfahren einen erheblichen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Schichten. Untersuchungen zum Einfluss der Prozessgasspezies wurden ebenfalls durchgeführt. Dabei wurden Granat-Beschichtungen auf Interdigital-

Elektroden mit He, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> hergestellt und mittels EIS vermessen. Es zeigt sich, dass die Schichten ähnlich dick hergestellt werden konnten (Tabelle 6.3). Auffällig ist, dass vor allem die Proben, die mit He hergestellt wurden, im Vergleich zu den übrigen Proben, dunkel verfärbt sind. Ähnliche Effekte wurden bereits für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SnO<sub>2</sub> beschrieben [147,148]. Dies könnte auf die Bildung von Sauerstoffleerstellen im Granat-Gitter zurückzuführen sein.

**Tabelle 6.3:** Schichtdicken  $t_s$  und Leitfähigkeiten  $\sigma_{\text{eff}}$  von Granat-Schichten, die mit unterschiedlichen Trägergasen hergestellt wurden.

Trägergas	$t_s / \mu\text{m}$	$\sigma_{\text{eff}} / \text{S/cm}$
He	3,3	$4,4 \cdot 10^{-8}$
O <sub>2</sub>	5,2	$2,6 \cdot 10^{-8}$
N <sub>2</sub>	3,2	$2,4 \cdot 10^{-8}$

Die Leitfähigkeiten variieren um einen Faktor zwei zwischen He ( $4,4 \cdot 10^{-8}$  S/cm) und N<sub>2</sub> ( $2,4 \cdot 10^{-8}$  S/cm). In Bezug auf die Leitfähigkeit spielt das Prozessgas damit nur eine untergeordnete Rolle.

Die bisher aufgeführten Untersuchungen zu den elektrischen Eigenschaften abgeschiedener Granat-Schichten lassen sich wie folgt zusammenfassen: Mittels Aerosol-Deposition hergestellte Schichten zeigen ionische Leitfähigkeiten von maximal  $10^{-7}$  S/cm bei Raumtemperatur mit einer ionischen Transferzahl von 0,9988. Im Vergleich zu Leitfähigkeiten von Lithium-Granat aus der Literatur von  $10^{-4}$  S/cm sind die Leitungseigenschaften damit deutlich verringert. Eine Zyklierung der Schichten mit Lithium-Metall-Anode ist möglich. Die erzielbaren Stromdichten sind jedoch gering, da aufgrund der geringen Leitfähigkeit, der flächenspezifische Widerstand der Schicht noch deutlich zu hoch ist. Als prioritär ist daher die Erhöhung der Leitfähigkeit anzusehen. Dies wird in Kapitel 7 betrachtet.

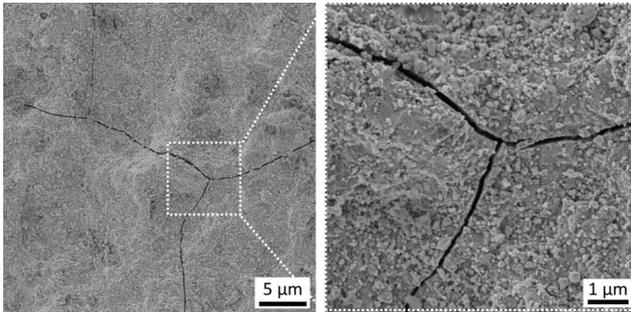
## **7 Einfluss einer Temperaturbehandlung auf die Schichteigenschaften**

Um die im letzten Abschnitt beschriebenen Leitungseigenschaften der abgeschiedenen Schichten zu verbessern, sollen die Gründe für die reduzierte Leitfähigkeit besser verstanden werden. In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass Gitterstörungen und ein nanokristallines Gefüge vorliegen. Durch thermische Auslagerung der Schichten soll eine Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit erreicht werden. Für eine thermische Nachbehandlung ergeben sich zusätzliche Fragestellungen: Welche Temperaturen sind nötig, um eine Verbesserung der Eigenschaften zu erzielen? Was ist bezüglich des thermischen Ausdehnungsverhaltens zu beachten? Wie verhält es sich mit der Stabilität des Werkstoffs bei höheren Temperaturen?

Um diesen Fragen nachzugehen, wurden Beschichtungen auf IDEs und Kupfer-substraten hergestellt, der Ausdehnungskoeffizient bestimmt sowie die elektrischen Eigenschaften mittels Impedanzspektroskopie und die Interaktion mit Substratmaterialien mittels XRD bestimmt.

### **7.1 Thermisches Ausdehnungsverhalten**

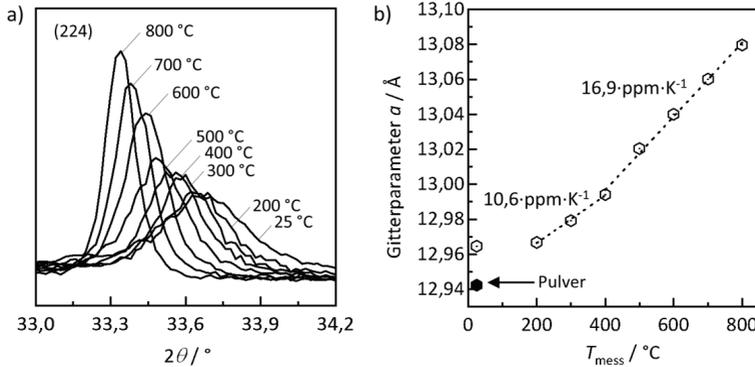
Erste Versuche zur Temperaturbehandlung von Schichten auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigten, dass es bereits ab 300 °C zu ausgeprägten Rissmustern in der Schicht kommen kann (s. Abbildung 7.1). Um das Verhalten von Schichten und Schichtverbunden aus verschiedenen Werkstoffen bei Temperaturbeaufschlagung prognostizieren zu können, ist die Kenntnis des thermischen Ausdehnungskoeffizienten erforderlich.



**Abbildung 7.1:** REM-Aufnahme in Aufsicht einer Granat-Schicht auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Interdigital-Elektrode nach Auslagerung bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

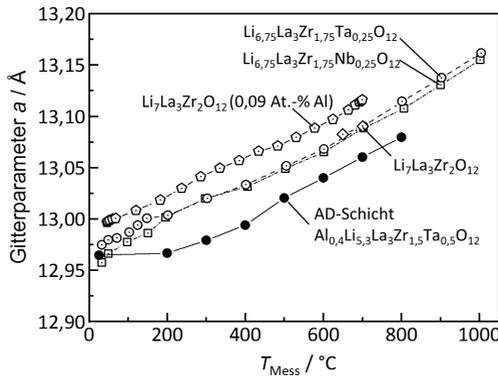
Zur Bestimmung des Ausdehnungsverhaltens an Schichten wurden Messdaten aus einer *in situ* HT-XRD-Analyse im Aufheizzyklus verwendet. Hierfür wurden Schichten auf Si-Wafer der Orientierung (911) abgeschieden. Wie in Abbildung 7.2a beispielhaft am 100 %-Reflex der Granat-Schicht erkennbar ist, sinkt die Reflexposition mit zunehmender Temperatur aufgrund der Ausdehnung des Gitters. Es ist zu beachten, dass sich ebenfalls die Breite des Reflexes ändert. Da die Schicht zuvor keinerlei Temperaturbehandlung erfahren hat, werden sich beim Aufheizen erste Sintervorgänge, die mit Kornwachstum einhergehen, einstellen. Dies führt zu einer Reflexverschmälerung. Die Analyse der Auswirkungen des Tempereffektes werden an anderer Stelle untersucht (s. Abschnitt 7.2, S. 93 ff.). Mittels Rietveld-Verfeinerung am gesamten Diffraktogramm ( $2\theta = 15\text{--}68^\circ$ ) wurde der temperaturabhängige Gitterparameter der Schicht bei den unterschiedlichen Temperaturen bestimmt (Abbildung 7.2b).

Auffällig ist, dass der Gitterparameter der Schicht bei Raumtemperatur (unbehandelter Zustand) deutlich höher liegt als der Wert für das Ausgangspulver. Die nanokristalline Schicht besitzt somit eine größere Gitterzelle als das Pulver. Dieser Effekt wurde bereits zuvor beschrieben (vgl. Abschnitt 6.1, S. 67). Die Werte des Gitterparameters der Schicht von  $200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$  liegen mit dem des Pulvers bei Raumtemperatur in etwa auf einer Geraden (Abbildung 7.2b). Der in diesem Temperaturbereich ermittelte Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) liegt bei  $10,6 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ . Für  $400\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  ergibt sich ein Wert von  $16,9 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ . Der Wärmeausdehnungskoeffizient über den gesamten Bereich ( $200\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ ) beträgt  $15,0 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ . Zwischen Raumtemperatur und  $200\text{ }^\circ\text{C}$  ändert sich die Größe der Gitterzelle nicht. Vermutlich wirkt in diesem Bereich der Effekt der Gitterentspannung der Wärmeausdehnung des Gitters entgegen. Eine Überlagerung der gegenläufigen Effekte würde die konstante Gitterzellgröße in diesem Temperaturbereich bedingen.



**Abbildung 7.2:** a) Reflexverschiebung des ALLZTO-Hauptreflexes (224) im Diffraktogramm der Granat-Schicht aufgrund temperaturbedingter Gitterausdehnung der AD-Schicht und b) der zugehörige Gitterparameter  $a$ , (offene Symbole) sowie der Gitterparameter  $a$  des Ausgangspulvers (schwarzes Symbol). Gestrichelte Geraden geben die lineare Anpassung im Temperaturbereich an.

Ein Vergleich der Gitterparameterentwicklung der AD-Schicht mit Literaturwerten von Sinterkörpern ist in Abbildung 7.3 aufgezeigt. Über einen weiten Temperaturbereich stimmt die Steigung des Gitterparameters mit den Werten aus der Literatur überein. Die unterschiedlichen absoluten Werte lassen sich auf unterschiedliche Zusammensetzungen und Syntheseparameter (Kalzinier- bzw. Sintertemperaturen) zurückführen. Aufgezeigt sind hier nur rein kubische Werkstoffe.



**Abbildung 7.3:** Gitterparameter in Abhängigkeit der Temperatur für eine AD-Granat-Schicht (eigene Messung) und Werte für kubischen Granat aus der Literatur [68,90,106].

Nachfolgend sind in Tabelle 7.1 die Wärmeausdehnungskoeffizienten kubischer Granatphasen gelistet. Ergänzend zu der AD-Schicht wurden auch noch Werte an selbst hergestellten Sinterkörpern (s. Anhang A.5) mittels Dilatometrie ermittelt. Die auf diese Weise gewonnenen Werte stimmen mit ca.  $17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  mit den Analysen aus der HT-XRD-Messung überein. Insgesamt variieren die Werte, je nach Zusammensetzung, in einem Bereich von ca.  $12\text{--}17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

**Tabelle 7.1:** Wärmeausdehnungskoeffizienten für die AD-Schicht und weitere Proben kubischen Granats aus der Literatur mit verschiedenen Zusammensetzungen. <sup>(§)</sup> Daten aus Rietveld-Verfeinerung von HT-XRD-Daten, <sup>(\*)</sup> Daten aus Dilatometermessung.

Nominelle Zusammensetzung	Wärmeausdehnungs- koeffizient / $10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Referenz
$\text{Al}_{0,4}\text{Li}_{5,3}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$	15,0 (200–800 °C)	AD-Schicht <sup>(§)</sup>
$\text{Al}_{0,4}\text{Li}_{5,3}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$	16,9 (400–800 °C)	AD-Schicht <sup>(§)</sup>
$\text{Al}_{0,4}\text{Li}_{5,3}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$	17,0 (200–910 °C)	Sinterkörper <sup>(*)</sup>
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	11,8	[90] <sup>§</sup>
$\text{Li}_{6,75}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Ta}_{0,25}\text{O}_{12}$	14,1	[68] <sup>§</sup>
$\text{Li}_{6,75}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Nb}_{0,25}\text{O}_{12}$	14,8	[68] <sup>§</sup>
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	13,0	[106] <sup>§</sup>
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ + 0,09 At.-% Al	15,5	[106] <sup>§</sup>
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ + 0,16 At.-% Al	16,2	[106] <sup>§</sup>
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ + 0,31 At.-% Al	14,5	[106] <sup>§</sup>

Um nun der zu Beginn dieses Kapitels beschriebenen Problematik der Rissbildung in der Probe durch Temperaturbeaufschlagung zu begegnen, sollten die Wärmeausdehnungskoeffizienten für Schicht und Substratwerkstoff möglichst nahe beieinanderliegen. WAK-Werte für unterschiedliche Materialien sind in Tabelle 7.2 gelistet. Sowohl Kupfer als auch

verschiedene Stähle eignen sich bezüglich ihres Wärmeausdehnungsverhaltens als Substratwerkstoff. Das üblicherweise für Interdigital-Elektroden verwendete  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Rubalit®) hat mit ca.  $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  einen deutlich niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten und führt damit zu Spannungen und Rissen in der Schicht.

**Tabelle 7.2:** Lineare Wärmeausdehnungskoeffizienten mit Temperaturbereich in Klammern für verschiedene Werkstoffe. Messung mit <sup>(\*)</sup> Schubstangendilatometer, bzw. <sup>(§)</sup> mit HT-XRD und Rietveld-Verfeinerung.

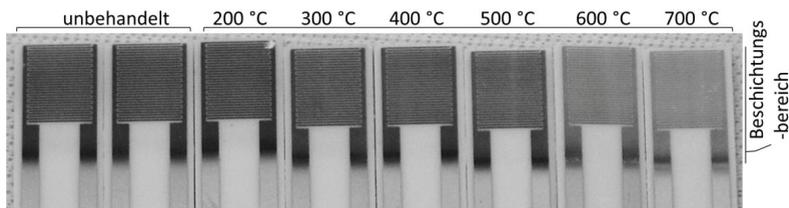
Probe	$\alpha_{\text{lin}} / 10^{-6} / \text{K} (T / ^\circ\text{C})$	Quelle
Stahl - V4A	21,8 (200–700)	(*)
Stahl - V2A	20,3 (200–700)	(*)
Kupfer	19,6 (200–700)	(*)
Gold	14,1 (0–100)	[259]
Rubalit® ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	8,2 (200–800)	(*)
Kapton® (Polyimid)	30 (100–200)	[260]
Silizium (911)	5,9 (25–700)	(§)
Zinn	23,5 (0–100)	[259]
Lithium	56 (0–100)	[259]

Polymerfolien können als Opfermaterialien für die Herstellung freistehender Keramikfolien dienen, besitzen aber üblicherweise einen vergleichsweise hohen Ausdehnungskoeffizienten, wie hier am Beispiel von Kapton® zu erkennen ist. In Bezug auf eine zukünftige Anwendung wäre eine direkte Abscheidung der Schichten auf Lithium auch vorstellbar. Lithium als potentielles Anodenmaterial besitzt mit ca.  $56 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  den höchsten der hier gelisteten Ausdehnungskoeffizienten. Trotz des großen Unterschiedes zwischen den beiden Werkstoffen sollte man eine derartige Vorgehensweise zur Herstellung dichter Schichten nicht außer Acht lassen, da aufgrund der geringen mechanischen Festigkeit von Lithium und der niedrigen Schmelztemperatur von  $T_{\text{m,Li}} \approx 180 \text{ }^\circ\text{C}$  nur geringe Zugspannungen in der AD-Schicht entstehen dürften.

## 7.2 Entwicklung der Schichtleitfähigkeit durch Temperaturbehandlung

### 7.2.1 Untersuchungen an Schichten auf Interdigital-Elektroden

Für die Untersuchung des Einflusses der Temperaturbehandlung auf die Leitfähigkeit wurden Schichten auf Interdigital-Elektroden prozessiert. Für die nachfolgend gezeigten Untersuchungen wurde Pulver mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{6,1}\text{La}_3\text{Zr}_{1,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_{12}$  verwendet<sup>24</sup>. Die Schichtproben wurden gleichzeitig hergestellt, um auf allen Substraten die gleiche Schichtdicke zu erhalten und somit die Proben bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften miteinander vergleichen zu können. Trotz des Unterschiedes im Ausdehnungsverhalten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  soll der Vorteil genutzt werden, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Goldelektroden relativ inert sind. Weiterhin besitzen diese Proben den Vorteil, dass keine weitere nachträgliche Behandlung zum Aufbringen einer Deckelektrode erforderlich ist. Um parallel auch Untersuchungen mittels Röntgenbeugung bei verschiedenen Temperaturen durchführen zu können, wurde eine Beschichtungsprobe auf Si-Wafer (911) hergestellt. Abbildung 7.4 zeigt die beschichteten Interdigital-Elektroden, die bei Temperaturen bis 700 °C ausgelagert wurden. Die Auslagerung geschah nach der in Abschnitt 4.3 auf Seite 39 ff. und Abschnitt 4.4.8, S. 46 beschriebenen Vorgehensweise. Im ungetemperten Zustand sind die Schichten bei der Schichtdicke von ca. 6 µm transluzent. Die Elektrodenstruktur unter der Schicht ist zu erkennen. Für 600 °C und 700 °C ist eine zunehmende Trübung und Weißfärbung der Schichten erkennbar. Diese geht üblicherweise mit einer zunehmenden Anzahl an Fehlstellen einher, welche die Lichtstreuung verursachen.

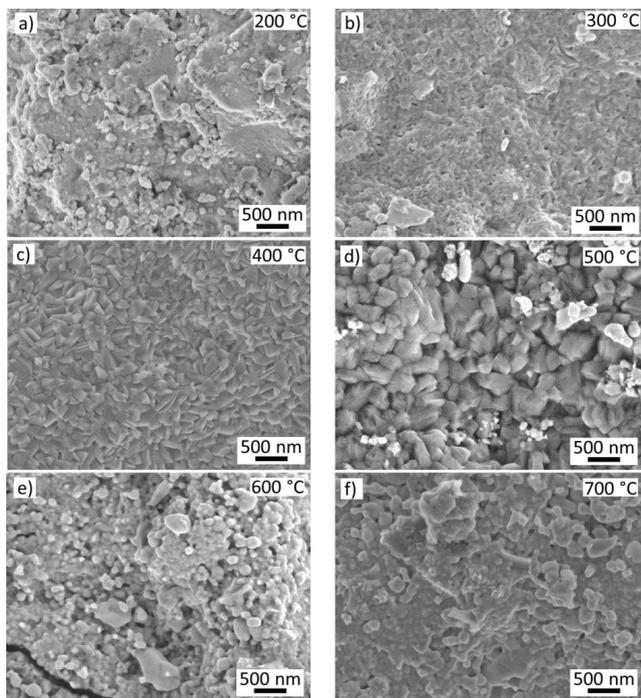


**Abbildung 7.4:** Beschichtete Interdigital-Elektroden nach Auslagern bei unterschiedlichen Temperaturen.

Abbildung 7.5 zeigt REM-Aufnahmen der Oberfläche der bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Schichten. Für die bei 200 °C getemperte Probe ist noch eine für den AD-Prozess typische Schichtoberfläche, mit runden Nanokristalliten und

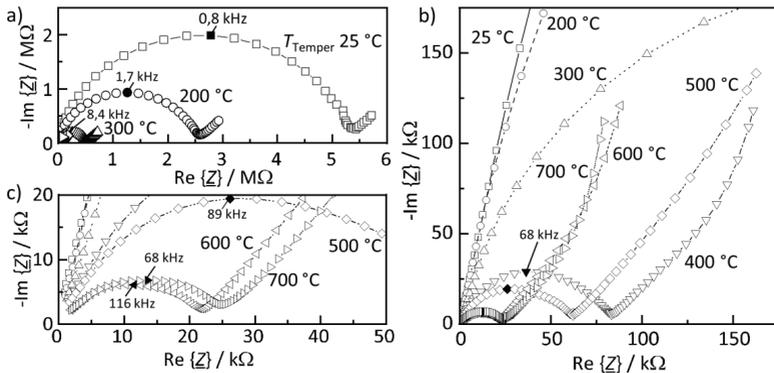
<sup>24</sup> Die Rietveld-Verfeinerung an Pulver-XRD-Daten ergab einen Volumenanteil der kubischen Granatphase von größer 89 %.

vereinzelt Partikeln auf der Oberfläche zu erkennen. Nach Tempern bei 300 °C hingegen entstehen scharfe Nanokristallite, welche bei den folgenden Temperaturen (400 °C und 500 °C) weiterwachsen. Für die Schicht, die bei 600 °C getempert wurde, ist wieder die AD-Oberfläche zu erkennen. Diese wirkt versintert, was sich bei 700 °C fortzusetzen scheint. Die Änderung der Oberflächenstruktur zwischen 300 °C und 500 °C ist vermutlich auf die Bildung der  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Nebenphase zurückzuführen. Die morphologische Änderung ist ein Oberflächenphänomen. Die AD-Struktur im Schichtinneren bleibt erhalten (vgl. Anhang Abbildung A.6). Die Bildung dieser Nebenphase liegt damit höchstwahrscheinlich in der oberflächlichen Reaktion mit Luftfeuchte und  $\text{CO}_2$  während der Temperaturbehandlung begründet (s. auch Abschnitt zu den *In-situ*-XRD-Messungen, Abbildung 7.10, S. 98). Wenngleich die beschichteten Interdigital-Elektroden ausschließlich in der Glovebox (-55 °C Taupunkt) gelagert wurden und auch die Temperaturbehandlung in selbiger stattfand, so wirkt sich wohl auch die Lagerungsdauer auf die Zusammensetzung der Proben aus.



**Abbildung 7.5:** Aufsicht-REM-Aufnahmen von Granatschichten nach Auslagerung bei unterschiedlichen Temperaturen a) 200 °C, b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C und f) 700 °C.

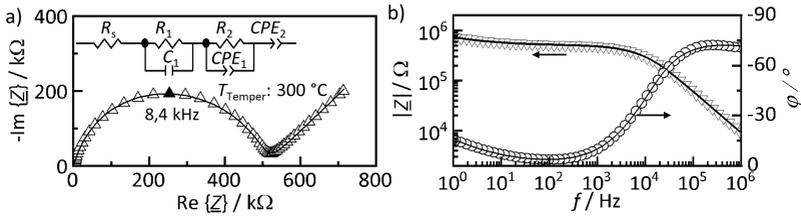
Die Raumtemperatur-Impedanzspektren (Zweileiter-Messung) der unterschiedlich getemperten Proben sind in Abbildung 7.6 Nyquist-Darstellung gezeigt. Die Spektren sind zwischen 2,6 MHz und 1 Hz dargestellt. Wie auch schon für die zuvor gezeigten Spektren enthält das Spektrum der ungetemperten Probe einen Halbkreis mit einem ansteigenden Ast im Niederfrequenten. Mit zunehmender Auslagerungstemperatur verringert sich der Halbkreisdurchmesser bis 600 °C. Nach Auslagerung bei 700 °C hat der Halbkreisdurchmesser wieder leicht zugenommen.



**Abbildung 7.6:** Nyquist-Darstellung der Impedanzspektren bei Raumtemperatur für ausgelagerte Granat-Schichten auf Interdigital-Elektroden mit charakteristischen Frequenzen  $f$ .

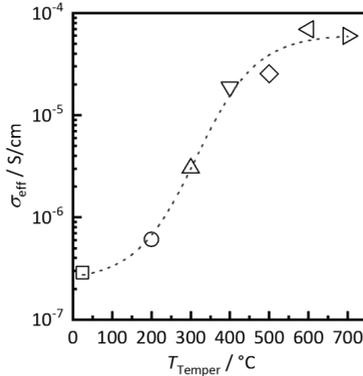
Die Abnahme des Halbkreisdurchmessers kommt einer Verringerung des Elektrolytwiderstandes gleich. Während der Halbkreis für die niedrigen Behandlungstemperaturen noch gleichmäßig und nur geringfügig abgeflacht ist, nimmt die Abflachung zu höheren Temperaturen hin deutlich zu. Dies könnte unter Umständen eine zunehmende Separation unterschiedlicher Leitungsprozesse, z. B. von Korn- und Korngrenzleitung durch die Temperaturbehandlung bedeuten. Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Sinterkörpern in der Literatur zeigen, dass Kornleitungsprozesse in LLZO im MHz-Bereich stattfinden [66,257]. Das Spektrum im Hochfrequenten ist hier nicht ausreichend, um derart schnelle Prozesse mit einem weiteren Halbkreis aufzulösen.

Für die Näherung der Impedanzspektren wird das Ersatzschaltbild aus Abbildung 7.7 verwendet, wobei die beiden Parallelglieder den Halbkreis beschreiben und der ansteigende Ast mit dem  $CPE_2$  beschrieben werden kann.



**Abbildung 7.7:** Impedanzspektrum (Symbole) und Anpassung (Linie) der bei 300 °C getemperten Granat-Schicht in a) Nyquist-Darstellung und b) Bode-Darstellung.

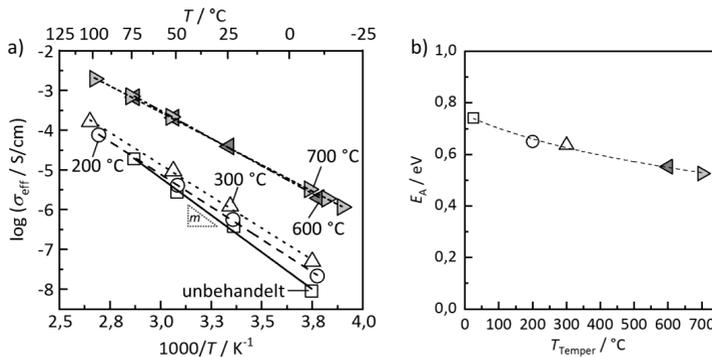
Die Bestimmung des Gesamtwiderstands  $R_{\text{tot}}$  und der effektiven Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{eff}}$  erfolgte nach den Gleichungen (2.20), (2.21) und (2.24). Die Entwicklung der Raumtemperatur-Leitfähigkeit über die Auslagerungstemperatur  $T_{\text{Temper}}$  ist in Abbildung 7.8 dargestellt.



**Abbildung 7.8:** Entwicklung der Raumtemperatur-Leitfähigkeit für ALLZTO-Schichten auf IDEs mit der Auslagerungstemperatur  $T_{\text{Temper}}$ . Die gestrichelte Kurve dient der Veranschaulichung des Trends.

Die berechnete Leitfähigkeit im ungetemperten Zustand liegt bei ca.  $3 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$  und ist damit etwa so groß wie die aus zuvor gezeigten Messungen (vgl. Abschnitt 6.4.3, S. 81 ff.). Insgesamt steigt die effektive Leitfähigkeit durch die Temperaturbehandlung um mehr als zwei Größenordnungen auf ca.  $7 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$  bei 600 °C an. Der stärkste Anstieg ergibt sich zwischen 200 °C und 400 °C. Bei 400 °C ergibt sich bereits ein Wert von ca.  $2 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ . Nach einer Temperaturbehandlung von 600 °C verbleibt in etwa ein Faktor von 7–14 zwischen der erzielten Leitfähigkeit und der Leitfähigkeit des Werkstoffs laut Literatur [18,75]. Die Temperaturbehandlung ist damit ein nützliches Verfahren, um die Leitfähigkeit der Schichten zu steigern.

Neben der Raumtemperaturleitfähigkeit wurde auch die Leitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen  $-20\text{ °C}$  und  $+110\text{ °C}$  untersucht. Mit Hilfe dieser Messungen konnte die Aktivierungsenergie bestimmt werden (s. Abschnitt 4.4.8, S 46). Abbildung 7.9a zeigt die arrheniusartige Darstellung der Leitfähigkeit für die unterschiedlich getemperten Schichten sowie die Entwicklung der Aktivierungsenergie mit der Auslagerungstemperatur (Abbildung 7.9b). Die bei  $400\text{ °C}$  und  $500\text{ °C}$  getemperten Proben wurden während der vorherigen Messungen unbrauchbar, sodass hierfür keine Aktivierungsenergie bestimmt werden konnte.



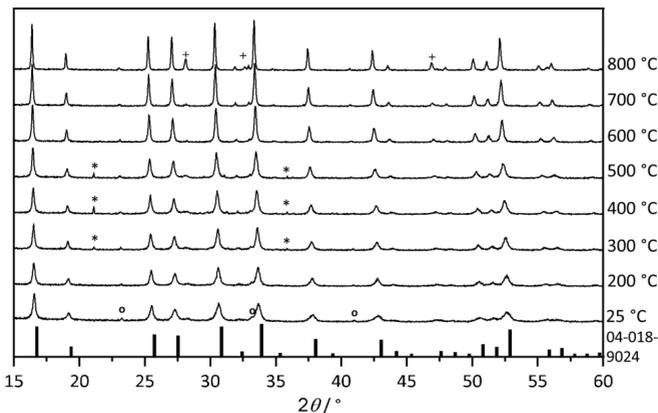
**Abbildung 7.9:** a) Arrheniusartige Darstellung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit mit der Geradensteigung  $m$  für getemperte Granat-Schichten auf Interdigital-Elektroden und b) Entwicklung der Aktivierungsenergie mit der Auslagerungstemperatur  $T_{\text{Temper}}$ . Die gestrichelte Linie dient der Veranschaulichung des Trends.

Die Aktivierungsenergie liegt im ungetemperten Zustand mit einem Wert von ca.  $0,7\text{ eV}$  deutlich über den an Sinterkörpern gemessenen Werten von  $0,49\text{--}0,40\text{ eV}$  für dotierten kubischen Granat [75,257]. Mit zunehmender Auslagerungstemperatur sinkt die Aktivierungsenergie kontinuierlich auf ca.  $0,53\text{ eV}$  ( $T_{\text{Temper}} = 700\text{ °C}$ ) ab. Gleichzeitig steigt die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur deutlich an.

Wie bereits zuvor erwähnt wurde parallel zu den Leitfähigkeitsmessungen auch eine Probe für *In-situ*-XRD-Messungen hergestellt. Die Granat-Schicht<sup>25</sup> auf Silizium-Wafer wurde von Raumtemperatur bis  $800\text{ °C}$  aufgeheizt und in  $100\text{ °C}$ -Schritten im Aufheizzyklus bei der jeweiligen Temperatur vermessen ( $\text{N}_2$ -Atmosphäre, Messparameter siehe Abschnitt 4.4.8, S. 46). Abbildung 7.10 zeigt die Röntgenbeugungsspektren der

<sup>25</sup> Granat-Schicht aus Pulver der nominellen Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,4}\text{Li}_{0,3}\text{La}_{0,3}\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$  hergestellt. Volumenanteil der kubischen Granatphase laut Rietveld-Verfeinerung bei ca. 88 %.

Granatschicht bei der jeweiligen Temperatur. Zum Vergleich ist die Reflexposition der Referenzkarte eingezeichnet. Im Ausgangspulver sind bereits geringe Mengen an  $\text{LaAlO}_3$ -Nebenphase enthalten ( $^\circ$ ).<sup>26</sup> Die Verschiebung der Reflexe der Messung bei Raumtemperatur im Vergleich zur Referenz (PDF-04-018-9024) ist der aufgrund des Beschichtungsmechanismus vergrößerten Gitterzelle geschuldet. Mit zunehmender Mess-temperatur verschieben sich die Reflexe zusätzlich aufgrund der thermischen Ausdehnung des Gitters zu niedrigeren Winkeln (vergleiche Analyse in Abschnitt 7.1). Die kubische Granatstruktur bleibt bis 800 °C bestehen. Bei 300 °C tauchen zusätzliche Reflexe bei  $2\theta \approx 21,1^\circ$  und  $2\theta \approx 35,9^\circ$  auf, welche  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zugewiesen werden können (\*). Diese Reflexe sind bei 600 °C wieder verschwunden.



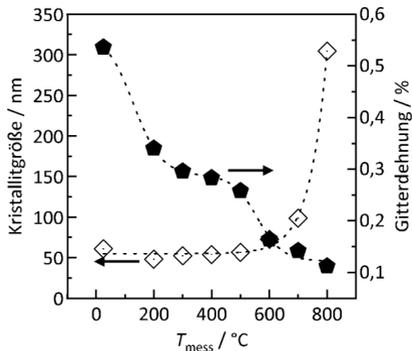
**Abbildung 7.10:** XRD-Spektren einer Granatschicht auf Si-Wafer gemessen bei der jeweiligen Temperatur im Aufheizzyklus mit Lithium-Granat-Referenzkarte PDF 04-018-9024. Die Symbole zeigen die Nebenphasen  $^+$   $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (PDF 00-017-8159),  $*$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (PDF 04-008-5839) und  $^\circ$   $\text{LaAlO}_3$  (PDF 04-007-2767) an.

Das Auftreten der  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Reflexe stimmt auch mit den REM-Aufnahmen aus Abbildung 7.5 überein, die eine zusätzliche Deckschicht zeigen, welche im gleichen Temperaturfenster entsteht, bzw. auch wieder verschwindet. Die TG-MS-Messung zur Pulvercharakterisierung zeigt ebenfalls die Freisetzung von  $\text{CO}_2$  infolge der Zersetzung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ab 500 °C (Abbildung 5.6, S. 57). Durch thermische Nachbehandlung kann somit die Oberfläche des Granates durch die Zersetzung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (vergleiche Reaktionsgleichung (5.1), S. 58) „gereinigt“ werden [100].

<sup>26</sup> Der Übersichtlichkeit halber wurden  $\text{LaAlO}_3$ -Reflexe nur in der Messung bei 25 °C mit Symbolen versehen. Für die Messungen bei höheren Temperaturen wurden diese weggelassen.

Bei 800 °C bildet sich  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO), was möglicherweise dem verstärkten Abdampfen von Lithium geschuldet ist. Weitere HT-XRD-Messungen unter Vakuumbedingungen zeigen, dass der Zerfall des Granates in lithiumfreie Nebenphasen unter Vakuum bereits bei niedrigeren Temperaturen auftreten kann (s. Anhang A.6).

Während des gesamten Temperprozesses nimmt die Reflexbreite des Granates im Diffraktogramm immer weiter ab. Die Reflexe werden schärfer, was auf ein zunehmendes Ausheilen von Mikroverspannungen und Gitterdefekten sowie auf das Kristallitwachstum zurückzuführen ist. Durch Rietveld-Analyse der Daten unter Einbeziehen der genannten ALLZTO-Hauptphase (PDF 04-018-9024) und der identifizierten Nebenphasen wurden die Gitterdehnung und die Kristallitgröße bestimmt. Die Ergebnisse in Abbildung 7.11 zeigen gegenläufige Trends für Kristallitgröße und Gitterdehnung. Mit zunehmender Temperatur steigt die Kristallitgröße in der Schicht an, während die Gitterdehnung zurückgeht.



**Abbildung 7.11:** Entwicklung der Kristallitgröße und der Gitterdehnung in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur. Gestrichelte Linien dienen lediglich der Verdeutlichung des Trends.

Bei genauerer Betrachtung lässt sich feststellen, dass die Gitterdehnung in zwei Schritten reduziert wird. Eine erste Halbierung der Gitterdehnung im Gitter auf ca. 0,3 % findet bis 300 °C statt. Bis 600 °C fällt der Wert auf 0,15 % ab. Das Kristallitwachstum hingegen setzt erst ab 600 °C merklich ein. Die mittlere Kristallitgröße steigt von ca. 60 nm im ungetemperten Zustand auf ca. 390 nm bei 800 °C.

Korreliert man die gezeigte Entwicklung zu Gitterdehnung und Kristallitwachstum mit dem Trend der Leitfähigkeit aus Abbildung 7.8, so lässt sich resümieren, dass die hohe Leitfähigkeitszunahme im Temperaturbereich bis 400 °C vor allem im Abbau der Gitterdeformation begründet liegt. Die sinterbedingte Kornvergrößerung bzw. der Abbau klassischer Korngrenzen durch Kristallwachstum im höheren Temperaturbereich spielt für die Erhöhung der Leitfähigkeit insgesamt eine geringere Rolle. Dieses Phänomen wurde für verschiedene Werkstoffe beschrieben und von Exner zusammengefasst [261].

### 7.2.2 Untersuchungen an Granat-Schichten auf Metallsubstrat

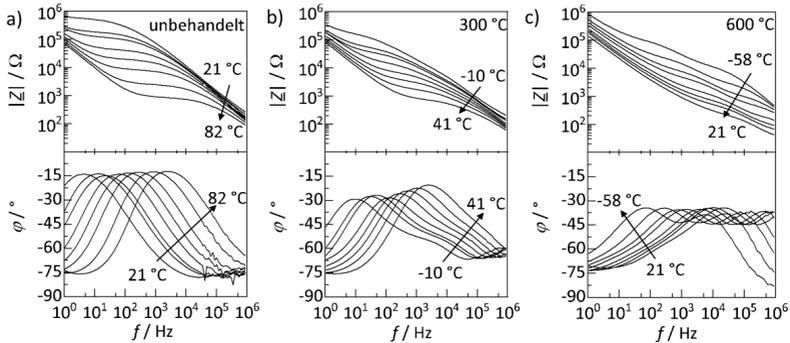
Mit den im letzten Abschnitt gezeigten Untersuchungen konnte die Leitfähigkeit durch eine Temperaturbehandlung erfolgreich erhöht werden. Es stellt sich des Weiteren die Frage, ob für das polykristalline Gefüge in der Schicht eine Trennung der Beiträge aus Korn- und Korngrenzleitung erfolgen kann. Zur Klärung dieser Frage wurden Granat-Schichten bei Temperaturen von  $-120\text{ °C}$  bis  $+80\text{ °C}$  mittels EIS untersucht. So können Leitungsprozesse, die bei Raumtemperatur außerhalb des bei der EIS gemessenen Frequenzbereiches stattfinden, bestimmt werden. Auch diese Versuche wurden an Proben durchgeführt, die zuvor ausgelagert wurden ( $300\text{--}700\text{ °C}$ , Haltezeit: 60 Minuten). Der für die EIS verwendete Aufbau ist in Abschnitt 4.4.8 auf Seite 46 beschrieben. Die Granat-Schichten aus Pulver der nominellen Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,4}\text{Li}_{5,3}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$  wurden auf Kupfersubstraten abgeschieden<sup>27</sup> (Schichtdicke  $t_s \approx 7\text{ }\mu\text{m}$ ) und nachträglich mit einer Al-Deckschicht-elektrode<sup>28</sup> versehen. Beim Einbau der Proben in die Messapparatur konnte Luftkontakt nicht vermieden werden. Der für die EIS relevante Schichtbereich unter der Deckelektrode war jedoch ausreichend vor Umgebungsatmosphäre geschützt, sodass kein Einfluss des kurzen Luftkontaktes zu erwarten war. Die aufgenommenen Messdaten wurden um induktive und kapazitive Anteile, bedingt durch den Messaufbau, nachträglich korrigiert. Die Vorgehensweise dazu ist in Anhang A.2 ausführlich beschrieben.

Die temperaturabhängigen Impedanzspektren der ungetemperten und bei  $300\text{ °C}$  und bei  $600\text{ °C}$  getemperten Proben sind in Abbildung 7.12a-c in Bode-Darstellung abgebildet. Die Impedanz der jeweiligen Probe nimmt mit abnehmender Messtemperatur zu. Für die unbehandelte Probe zeigt sich ein typischer Verlauf in Abbildung 7.12a aus einem frequenzabhängigen (kapazitiven) Anteil des Betrags der Impedanz bei hohen Messfrequenzen, gefolgt von einem frequenzunabhängigen resistiven Anteil. Mit zunehmender Messtemperatur verschieben sich diese Anteile zu höheren Frequenzen. Für höhere Auslagerungstemperaturen wird ein weiterer kapazitiver Anteil sichtbar. Während für die unbehandelte Probe im untersuchten Temperaturbereich dieses Merkmal nur einmal erkennbar ist, tritt es bei der bei  $600\text{ °C}$  getemperten Probe mehrmals auf (Abbildung 7.12c).

---

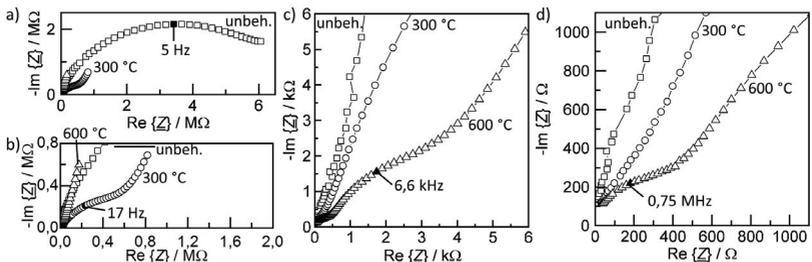
<sup>27</sup> Beschichtungsversuche wurden mit einer alternativen Aerosolerzeugung durchgeführt [240].

<sup>28</sup> Die Temperaturbehandlung erfolgte in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Der Aufdampfschritt zum Aufbringen der Al-Deckelektrode erfolgte in der Glovebox in Argon-Atmosphäre. Die Probe blieb während der gesamten Präparationszeit in Inertgasatmosphäre.



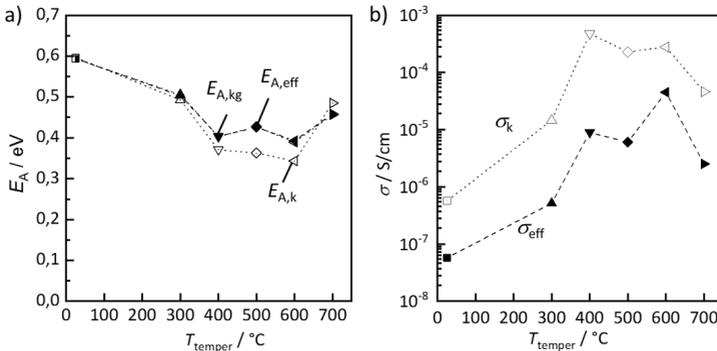
**Abbildung 7.12:** Impedanzspektren bei unterschiedlichen Temperaturen  $T_{\text{mess}}$  für Granatschichten auf Kupfersubstrat in Bode-Darstellung für die a) ungetemperte, b) bei 300 °C und c) bei 600 °C ausgelagerte Probe.

Der in Abbildung 7.12a gezeigte Verlauf entspricht in Nyquistdarstellung wieder einem Halbkreis und repräsentiert die  $\text{Li}^+$ -Ionenleitung über die Korngrenzen als dominierenden Leitungseffekt in der abgeschiedenen Schicht. Für die bei 600 °C getemperte Probe sind mehrere Leitungsprozesse erkennbar, welche für niedrige Messtemperaturen auch deutlich voneinander zu unterscheiden sind. Der Vergleich zwischen den Spektren unterschiedlich getempertter Proben ist auch nochmals in Abbildung 7.13a–d in Nyquist-Darstellung aufgezeigt. Die Darstellung zeigt die Spektren bei gleicher Messtemperatur. Die Temperaturbehandlung bei 300 °C führt zu einer deutlichen Abnahme der Impedanz. Zudem wird für die bei 600 °C getemperte Probe ein zweiter Halbkreis im Hochfrequenten erkennbar. Aufgrund der klaren Trennung der Halbkreise kann somit auch eine Bestimmung der unterschiedlichen Leitungsanteile erfolgen.



**Abbildung 7.13:** Impedanzspektren getempertter Granatschichten auf Kupfersubstrat in Nyquist-Darstellung der ungetemperten und bei 300 °C und 600 °C getemperten Proben bei einer Messtemperatur  $T_{\text{mess}} = -23$  °C.

Die Ergebnisse der Anpassung der Spektren sind in Abbildung 7.14 gezeigt. Aus den temperaturabhängigen Messungen kann die Aktivierungsenergie der Leitungsprozesse für die bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen behandelten Schichten bestimmt werden (Abbildung 7.14a). Die Aktivierungsenergie für den Gesamtleitungsprozess  $E_{A,eff}$  ist mit ca. 0,6 eV im abgeschiedenen Zustand, wie schon für die zuvor gezeigten Messungen an Interdigital-Elektroden, wieder deutlich erhöht, sinkt aber mit zunehmender Auslagerungstemperatur bis 600 °C deutlich ab. Für den kleinen Halbkreis im Hochfrequenten ergibt sich insgesamt noch eine etwas geringere Aktivierungsenergie als für den zweiten Halbkreis bei mittleren Frequenzen.



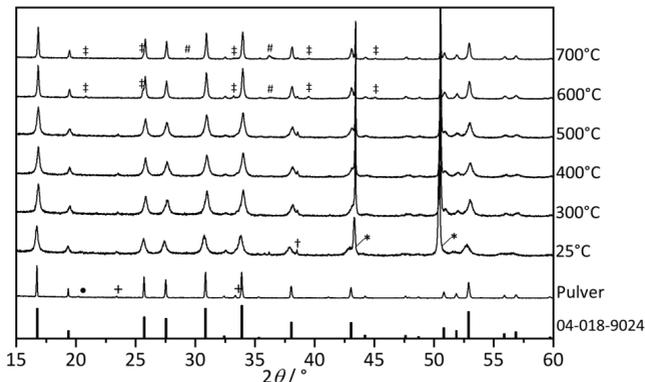
**Abbildung 7.14:** a) Aktivierungsenergie für die Leitung im Korn  $E_{A,k}$ , über Korngrenzen  $E_{A,k,g}$  und Gesamtaktivierungsenergie  $E_{A,eff}$  und b) Entwicklung der Raumtemperatur-Leitfähigkeit  $\sigma_{eff}$  sowie der Kornleitfähigkeit  $\sigma_k$  in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur  $T_{Temper}$ .

Für 400 °C Auslagerungstemperatur liegt für beide Leitungsbeiträge eine Aktivierungsenergie  $\leq 0,4$  eV vor. In der Literatur wurden Aktivierungsenergien für Korn- und Korngrenzleitung an Sinterkörpern der nominellen Zusammensetzung  $\text{Li}_{6,28}\text{Al}_{0,24}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  bestimmt [257]. Es wurden Werte von 0,44 eV für die Korngrenzleitung und etwas geringere Werte von 0,36 eV für die Leitung im Korn festgestellt. Die hier ermittelten Werte für die bei 400–600 °C getemperten Schichten stimmen demnach sehr gut mit der Literatur überein [75,257]. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich beim Beitrag im Hochfrequenten um die Kornleitung und beim zweiten Beitrag respektive um die Leitung über die Korngrenzen hinweg handelt.

Die aus dem Gesamtleitungsprozess bestimmte effektive Leitfähigkeit steigt bis zu einem Wert von ca.  $4,5 \cdot 10^{-5}$  S/cm für 600 °C an und fällt für 700 °C wieder ab (Abbildung 7.14b). Die Werte stimmen mit den Daten aus der Studie an den beschichteten Interdigital-Elektroden überein (vgl. Abbildung 7.8, S. 96). Die Kornleitfähigkeit ist im ungetemperten Zustand ebenfalls deutlich reduziert, wengleich die Daten für Raumtemperatur gleichsam

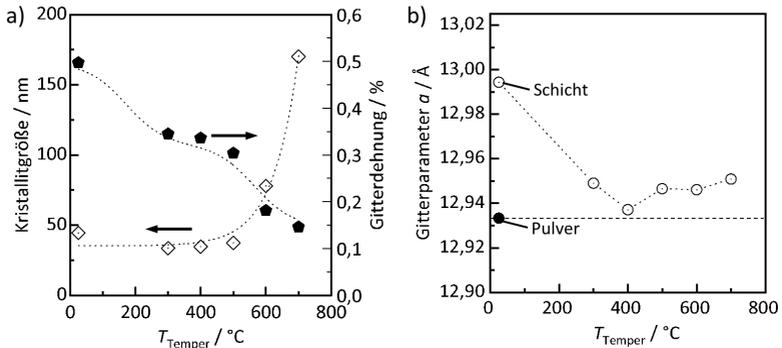
von größerer Unsicherheit geprägt sind, da diese Spektren keine deutliche Trennung der Anteile zulassen. Die Kornleitfähigkeit erreicht bereits durch Tempern bei 400 °C mit ca.  $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$  ihr Maximum. Dies entspricht in etwa den Werten der Gesamtleitfähigkeit aus der Literatur, welche an Sinterkörpern bestimmt wurden [75,78]. Die Kornleitfähigkeit ist damit sozusagen vollständig wiederhergestellt. Dies gilt grundsätzlich unter der Annahme, dass der Kornvolumenanteil im Wesentlichen dem Schichtvolumen entspricht, da für die Berechnung der Leitfähigkeit der Geometriefaktor der Schicht verwendet wird. Bis zu einer Temperatur von 600 °C bleibt  $\sigma_k > 10^{-4} \text{ S/cm}$  und nimmt erst bei 700 °C wieder deutlich ab. Die effektive Leitfähigkeit hat bei 600 °C ihr Maximum, was dem zusätzlichen Versintern der Probe und damit der Verringerung des Korngrenzanteils zugesprochen werden kann.

Während sich die hohe Kornleitfähigkeit vornehmlich durch Ausheilen der Gitterspannungen (bei Auslagerung bis ca. 400 °C) einstellt, ist die Erhöhung der effektiven Leitfähigkeit zwischen 400 °C und 600 °C der volumenmäßigen Zunahme der hochleitfähigen Kornphase bzw. der Verringerung der Korngrenzphase geschuldet. Die Abnahme der Leitfähigkeit nach Tempern bei 700 °C könnte auf eine Zersetzung des Elektrolytwerkstoffs hindeuten. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurden die ausgelagerten Schichten mittels XRD bei Raumtemperatur analysiert (Abbildung 7.15). Die Beugungsspektren zeigen, dass auch für diese Proben eine deutliche Verbreiterung der Reflexe im abgeschiedenen Zustand zu verzeichnen ist. Diese nimmt mit zunehmender Auslagerungstemperatur wieder ab. Die Reflexe für das Kupfersubstrat und die Al-Deckelektrode sind deutlich erkennbar. Bei 600 °C treten zusätzliche Reflexe auf, die den Hauptreflexen von LiCuO (PDF 00-033-0795) und Cu<sub>2</sub>O (PDF 01-078-2076) zugeordnet werden können.



**Abbildung 7.15:** XRD-Spektren der ALLZTO-Schichten auf Kupfersubstrat mit Al-Deckelektrode und der Pulverreferenz  $\text{Al}_{0,4}\text{Li}_{5,3}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$ . Die Auslagerung der Schichten erfolgte bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Bestimmung der verschiedenen Phasen erfolgte mit den Referenzkarten ALLZTO (PDF 04-018-9024), ‡ LiCuO (PDF 00-033-0795), #  $\text{Cu}_2\text{O}$  (PDF 01-078-2076), † Al (PDF 00-004-0787), \* Cu (PDF 00-004-0787), •  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (PDF 04-011-3423) und +  $\text{LaAlO}_3$  (PDF 04-007-2676).

Da die Temperaturbehandlung in  $\text{N}_2$  erfolgte, kommt der Granat als einzige Lithium- und Sauerstoffquelle in Frage. Die auftretenden Reflexe der LiCuO-Phase können somit eventuell durch die Reaktion von Granatschicht und Kupfersubstrat an der Grenzfläche erklärt werden. Für die Aluminium-Deckelektrode tritt dies nicht auf. Sie wurde nach der Temperaturbehandlung aufgebracht. Wie auch schon zuvor in der HT-XRD-Messung gezeigt (S. 99), wurden auch hier durch Rietveld-Verfeinerung Gitterdehnung und Kristallitgröße sowie die Entwicklung der Gitterzelle des Granats analysiert, nun allerdings nach Abkühlen der Probe bei Raumtemperatur (Abbildung 7.16). Die Reduktion der Mikrodehnung in der Schicht sowie die ansteigende Kristallitgröße durch Sintern stimmen mit den zuvor gezeigten Entwicklungen überein (Abbildung 7.11). Der Gitterparameter der abgeschiedenen Schicht weicht mit ca.  $12,994 \text{ \AA}$  vom Wert des Pulverwerkstoffes (ca.  $12,933 \text{ \AA}$ ) ab. Erst nach Auslagerung bei  $400 \text{ °C}$  ist der Wert wieder deutlich an den des Ausgangspulvers angenähert. Durch Behandlung bei höheren Temperaturen entfernt sich der Gitterzellparameter wieder von diesem Wert und wird größer.

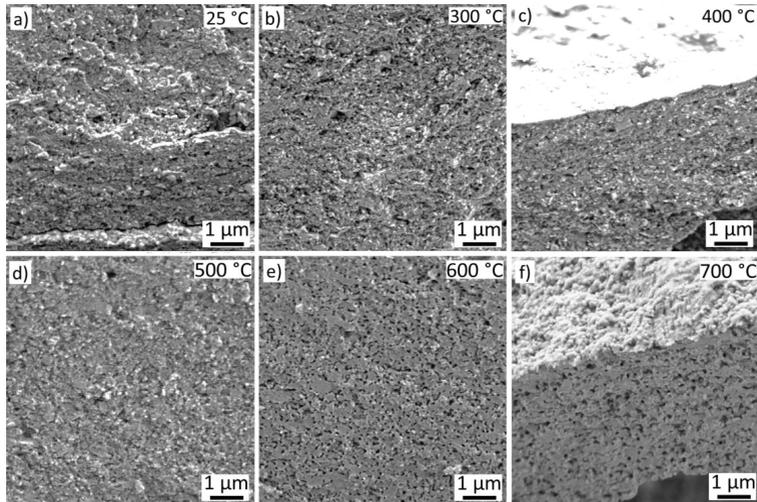


**Abbildung 7.16:** Entwicklung der a) Kristallgröße und der Gitterdehnung in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur  $T_{\text{Temper}}$  und b) Entwicklung des Raumtemperatur Gitterzellparameters  $a$  in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur. Der Referenzwert des Pulvers bei Raumtemperatur ist als schwarzer Punkt und als gestrichelte Linie eingezeichnet. Die Messung erfolgte jeweils bei Raumtemperatur. Gepunktete Linien dienen der Verdeutlichung des Trends.

Die genannten Tendenzen stimmen sehr gut mit den Leitfähigkeitsentwicklungen aus Abbildung 7.14a überein. Die Kornleitfähigkeit wird maximal nach einer Temperaturbehandlung bei 400 °C, wobei sich die Gitterzelle in ihrer Größe an die des Ausgangspulvers annähert. Die gezeigte Untersuchung gibt damit den direkten Zusammenhang von Kornleitfähigkeit und den Gittereigenschaften wieder. Der Grund für den Anstieg des Gitterzellparameters infolge höherer Auslagerungstemperaturen kann nur vermutet werden. Die effektive Leitfähigkeit steigt zwischen 400 und 600 °C noch weiter an, was auf den abnehmenden Korngrenzbeitrag durch zunehmendes Versintern zurückzuführen sein dürfte (Abbildung 7.16a). Allerdings könnte sich hierdurch auch eine Veränderung der Kornzusammensetzung ergeben, beispielsweise durch die Diffusion des zudotierten Al aus dem Korn an die Korngrenzen. Verschiedene Studien zeigen, dass sich Al positiv auf das Sinterverhalten auswirkt. Bei Sinterkörpern ist die Al-Konzentration an den Korngrenzen deutlich erhöht [18,95,99]. Ein durch Diffusion an die Korngrenzen verringerter Al-Gehalt im Korn könnte die Zunahme des Gitterparameters erklären (vergleiche Abbildung 5.4, S. 56 und [245]). Die ab 600 °C abnehmende Leitfähigkeit wird der Bildung einer isolierenden  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Phase und lithiumreicher  $\text{LiCuO}$ -Phasen zugeschrieben, was effektiv einer Extraktion von Lithium aus der Gitterzelle entspricht.

Wie aus REM-Aufnahmen an Bruchbildern ersichtlich (Abbildung 7.17), sind auch die hier gezeigten Schichten bis 500 °C dicht. Ab 600 °C kommt es, bedingt durch zunehmendes Versintern, zur Akkumulation von Nanopores in der Schicht. Der Effekt verstärkt sich noch bei 700 °C. Die sinterbedingte Zunahme der Nanopores im AD-Schichtgefüge

wurde in der Literatur bereits für andere Werkstoffe gezeigt [262]. Selbst bei einer Temperaturbehandlung bis 600 °C konnte im REM keine Rissbildung an Schichten auf Kupfersubstraten festgestellt werden, was die zuvor gezeigten Untersuchungen und die Übereinstimmung des Ausdehnungsverhaltens der Schichten und des Kupfersubstrates bestätigt (vgl. Abschnitt 7.1).



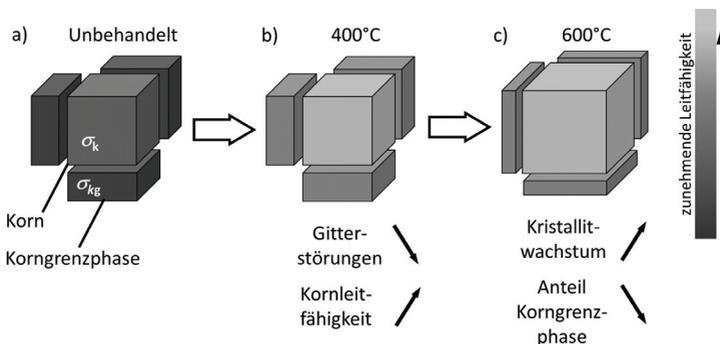
**Abbildung 7.17:** REM-Aufnahmen von Bruchbildern der a) ungetemperten und bei b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C und f) 700 °C getemperten Granat-Schichten auf Kupfersubstraten.

### 7.3 Zwischenfazit zur Entwicklung der Leitfähigkeit durch Temperaturbehandlung

Die zuvor gezeigte Entwicklung der Leitfähigkeit durch die Temperaturbehandlung soll hier nochmals zusammengefasst und anhand eines schematischen Modells beschrieben werden. Im Ausgangszustand liegt eine abgeschiedene AD-Schicht mit nanokristalliner Struktur vor. Bedingt durch den Abscheidemechanismus, dem Aufbrechen der Primärpartikel und der Verdichtung durch kontinuierliches „Hammering“ des Partikelstrahls, liegen die mehrere zehn Nanometer kleinen Fragmente in der Schicht mit erheblich gestörter Kristallstruktur vor. Man kann sich vorstellen, dass die Fragmente durch die Schichtverdichtung und den Hammering-Effekt ein vor allem oberflächlich stark gestörtes Gitter aufweisen. Daher kann man für die Beschreibung der ionischen Leitung in der AD-Schicht davon ausgehen, dass Körner von Korngrenzphase umsäumt vorliegen. Die beschriebene Schichteigenschaft sowie der Effekt der Temperaturbehandlung kann modellhaft mit dem *Brick-Layer-Modell* (s. Abbildung 7.18) beschrieben werden, welches

die Ionenleitung in polykristallinen Werkstoffen mit Korn- und Korngrenzphase vereinfacht darstellt [263–265]. Dabei sind Körner mit der Leitfähigkeit  $\sigma_k$ , im Modell als Würfel dargestellt, voneinander durch dünne Schichten, der Korngrenzphase mit der Leitfähigkeit  $\sigma_{kg}$  (geringer als  $\sigma_k$ ), separiert. Die Leitung zwischen den Körnern erfolgt damit über die Korngrenzen hinweg.

Die ionische Leitung, welche im Granat über Leerstellen funktioniert, ist im gestörten Kristallgitter stark eingeschränkt (dunkelgraue Färbung der Struktur in Abbildung 7.18a), was als Erklärung für die geringe Leitfähigkeit von ca.  $10^{-7}$  S/cm in der abgeschiedenen Schicht dienen kann. Die Ergebnisse aus der Rietveld-Verfeinerung sowie die Leitfähigkeitsmessungen deuten darauf hin, dass durch Auslagern der AD-Schicht bei Temperaturen bis 400 °C die Gitterstruktur und damit die Kornleitfähigkeit bei Raumtemperatur mit Werten von  $10^{-4}$  S/cm nahezu vollständig wiederhergestellt werden kann (Abbildung 7.18b). Einen entscheidenden Hinweis auf den Zusammenhang kann hier die Änderung der Gitterzellkonstante liefern, welche sich durch Temperaturbehandlung wieder an den Wert des Pulvers annähert. Sicherlich wird hierdurch auch die Leitung über Korngrenzen hinweg verbessert. Insgesamt ergibt sich dadurch eine deutliche Erhöhung der effektiven Leitfähigkeit um ein bis zwei Größenordnungen. Eine weitere Erhöhung der Schichtleitfähigkeit wird durch den abnehmenden Korngrenzbeitrag, dargestellt als dünnere Platten, infolge von zunehmendem Kornwachstum (vergrößerter Würfel in Abbildung 7.18c) bei Temperaturen > 500 °C erreicht. Die Ionenleitfähigkeit kann deutlich auf Werte von  $\sigma_{\text{eff}} > 10^{-5}$  S/cm gesteigert werden. Rechnerisch ergibt sich somit für Festelektrolytschichten mit einer Dicke von 10–50  $\mu\text{m}$  ein flächenspezifischer Widerstand ASR von ca. 20–110  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ .



**Abbildung 7.18:** Illustration der Entwicklung der Mikrostruktur bei Temperaturbehandlung von AD-Schichten und Effekt auf das Gitter und die Leitfähigkeit.

Die Möglichkeit die funktionellen Materialeigenschaften bei niedrigen Auslagerungstemperaturen wieder einzustellen, ist ein Merkmal der aerosolbasierten Kaltabscheidung und im Mechanismus der Schichtabscheidung begründet [2]. Die kinetische Energie, mit der die Pulverpartikel auf die Substratoberfläche treffen und zerbrechen, sorgt einerseits für einen innigen Partikel-Partikel-Kontakt in der Schicht und andererseits für die direkte Nachbarschaft „frischer Kornphase“ ohne störende Grenzflächenphasen, wenn auch mit einem hohen Maß an Gitterstörung. Aufgrund des guten Kontaktes der Kristallite in der Schicht kann bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen eine Wiederherstellung der funktionellen Eigenschaften der Schicht erfolgen. Aufgrund der niedrigen Auslagerungstemperaturen ergibt sich in Bezug auf die Herstellung von Verbundschichten aus Kathoden- und Festelektrolytwerkstoff die Möglichkeit einer nachträglichen Temperaturbehandlung. Die Gefahr, dass sich dabei Diffusions- oder Reaktionsgrenzschichten bilden, wird dadurch eingedämmt.

## **8 Explorative Ansätze zur Herstellung einer Feststoffbatterie mittels Aerosol-Deposition**

Die vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, dass Festelektrolytschichten mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellt werden können und die niedrige Leitfähigkeit unbehandelter Schichten durch Auslagern bei moderaten Temperaturen wieder deutlich gesteigert werden kann. Das folgende Kapitel soll Möglichkeiten aufzeigen, wie die aerosolbasierte Kaltabscheidung zur Herstellung verschiedener Komponenten eines Gesamtzellaufbaus genutzt werden kann.

### **8.1 Ansätze zur Nutzung der Aerosol-Deposition als Fertigungstechnologie für Feststoffbatterien**

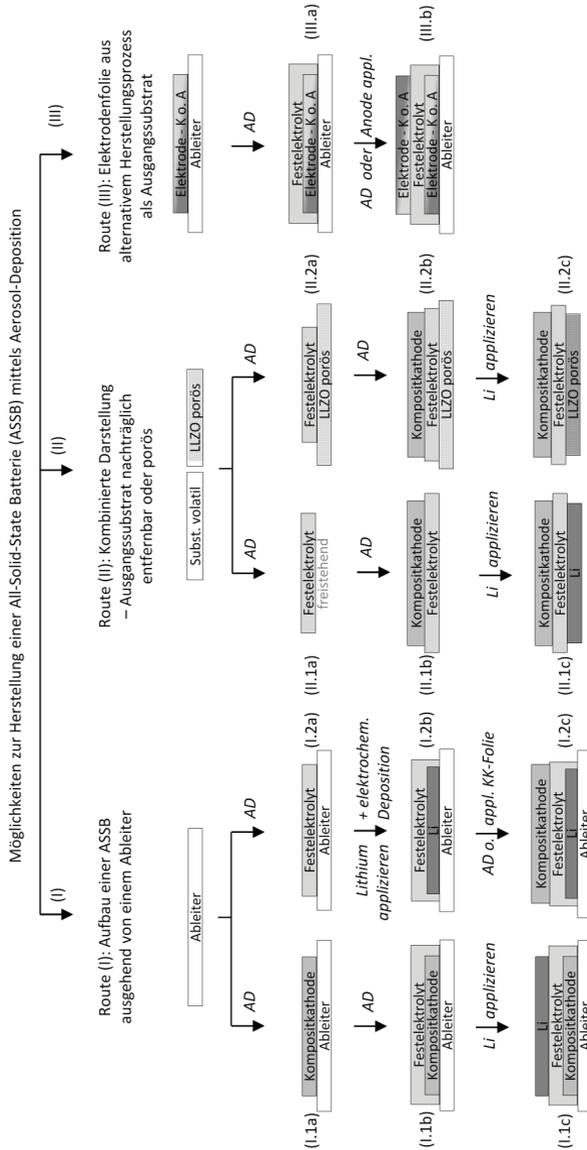
Für die Herstellung einer Batterie sind verschiedenste Prozesstechnologien erforderlich [266]. Es ist grundsätzlich denkbar, die Aerosol-Deposition nicht nur für den Festelektrolyten zu nutzen. Vielmehr ist es naheliegend, auch z. B. Kathodenschichten mittels Aerosol-Deposition herzustellen. Für hohe Energiedichten ist in Kathodenschichten entsprechend ein hoher Anteil an Speicherkomponente erforderlich. Durch die meist ungenügende Leitfähigkeit für Ionen und Elektronen besteht die Notwendigkeit der Beimischung von zusätzlichem elektronisch leitendem Additiv (z. B. Leitruß) und eines Ionenleiters, um eine hohe Ausnutzung der Aktivkomponente durch elektronische und ionische Leitungspfade zu gewährleisten [12]. Mögliche Vorteile des Prozessierens von Feststoffbatterien könnten sich durch Aerosol-Codeposition von Pulvermischungen oder durch die Abscheidung von mit Festelektrolyt beschichteten Kathodenaktivmaterialien ergeben [11]. Durch gezielte Anpassung der Partikelgrößenverteilung der verschiedenen Pulver bei der Codeposition sowie durch Einstellen der Partikelenergie beim Beschichtungsvorgang, in etwa durch geeignete Wahl des Trärgases, der Düsenform und des Volumenstroms, sollte die Abscheidung von Pulvermischungen möglich sein. Durch Einbetten der einen Komponente in eine weitere kann die mechanische Belastung und damit verbundene Gitterstörungen der eingebetteten Partikel verringert werden. Derartige Schichtstrukturen konnten bereits mit einem ähnlichen Beschichtungsverfahren realisiert werden [195]. Auch die sonst übliche Verwendung von Bindern zur Stabilisierung

des Kathodenkomposits wäre hinfällig, was zu einer zusätzlichen Steigerung der Energiedichte von Zellen beitragen kann [11]. Des Weiteren könnte eine direkte Prozessierung von Komponenten miteinander einen positiven Effekt bezüglich der Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Komponenten bieten. Grundsätzlich wäre auch die Herstellung von Gradientenschichten aus Kathodenmaterial über eine Kompositmischung bis hin zum reinen Festelektrolyt-Separator mittels Codeposition in einem Beschichtungsschritt denkbar [21,167,267]. Die niedrigen Prozess- und Auslagerungstemperaturen im Vergleich zu konventionellen Sinterverfahren verringern zudem das Risiko der Reaktion benachbarter Phasen.

Abbildung 8.1 gibt einen schematischen Überblick über die möglichen, AD-basierten Prozessschritte zur Fertigung einer Zellarchitektur aus Li-Metall-Anode, Kompositkathode und Festelektrolyt, wie sie in zukünftigen Feststoffbatterien Anwendung finden könnten. Das Schema ist in drei Routen unterteilt.

(I): Die erste Route beschreibt den Aufbau einer Feststoffzelle ausgehend von einem Ableiter, der entweder mit Kathodenkomposit oder Festelektrolyt beschichtet werden kann. Im Falle der ersten Schicht als Kathode kann direkt die Abdeckung durch einen Festelektrolyten erfolgen und anschließend die Anode aufgebracht werden (I.1a–c). Zusätzliche Auslagerungsschritte zur Einstellung der Leitfähigkeit, wie sie für den in dieser Arbeit untersuchten Festelektrolyten erforderlich sind (s. Abschnitt 7.2.2), sind hier nicht mit aufgezeigt, müssen jedoch zwischen den einzelnen Prozessschritten mit implementiert werden. Eine etwaige Grenzschichtbildung zwischen benachbarten Komponenten muss hier bei allen gezeigten Varianten mit bedacht werden (s. unten) und kann sich je nach Kombination der Werkstoffe und Reihenfolge der Assemblierung unterschiedlich gestalten.

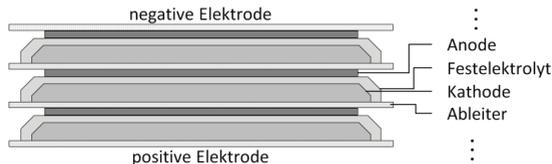
Theoretisch wäre auch eine direkte Abscheidung des Festelektrolyten möglich (I.2a). Eine anschließend aufgebrachte Lithium-Anode müsste elektrochemisch in einem nächsten Schritt vollständig durch den Festelektrolyten verschoben werden (I.2b), ehe dann im letzten Schritt die Kathode aufgebracht werden kann (I.2c). Ein Vorteil hierbei ist, dass vor Aufbringen der Anode eine thermische Auslagerung vor der Gesamtassemblierung stattfinden kann. Dabei müsste „lediglich“ die Grenzschicht zum Ableiter stabil sein. Bei Verwendung von Kupfer als anodenseitiger Ableiter sollte die Stabilität bis 400 °C gegeben sein (s. Abschnitt 7.2.2). Ein weiterer Temperaturbehandlungsschritt für die Kathodenschicht könnte sich in Bezug auf Grenzschichtbildung als problematisch gestalten. Alternativ ist auch die Applikation einer fertigen Kompositkathoden-Folie ohne AD-Prozess denkbar.



**Abbildung 8.1:** AD-basierte Fertigungsmöglichkeiten für Vollzellarchitekturen von Feststoffbatterien bei Verwendung von keramischem Festelektrolyt, Kompositkathode und Li-Metall-Anode. Verwendete Abkürzungen: All-Solid-State-Battery (ASSB), Kompositkathoden-Folie (KK-Folie), Substrat (Subst.), Kathode oder Anode (K o. A).

(II): Als Ausgangssubstrat in Route (II.1) ist ein Werkstoff dargestellt, der nachträglich entfernt werden kann (II.1a), z. B. durch Ablösen, Auflösen, Abbrennen oder Pyrolysieren. Damit kann eine freitragende Festelektrolyt-Schicht erhalten werden. Grundlegende Voraussetzung hierfür ist die Möglichkeit der Handhabung dünner Schichten  $< 50 \mu\text{m}$  und dass der Trennschritt von Substrat und Schicht keine chemische Degradation der Festelektrolyt-Dickschicht nach sich zieht. In darauffolgenden Prozessschritten könnten Kathode und Anode auf die jeweils gegenüberliegenden Seiten des Festelektrolyts appliziert werden (II.1b, c), gefolgt von den erforderlichen Ableitern. Alternativ ist auch eine poröse Festelektrolyt-Schicht (LLZO) als Ausgangssubstrat denkbar (II.2a), welche erhalten bleibt und in einem nachfolgenden Prozessschritt, z. B. mit Lithium infiltriert werden kann [133].

(III): In dieser Route erfolgt die Abscheidung des Festelektrolyten direkt auf eine Anode oder Kompositkathode, welche in einem vorausgegangenen Schritt mit einem weiteren Schichtherstellungsverfahren (z. B. Foliengießen) hergestellt wurde. Anschließend kann die jeweils andere Elektrodenkomponente aufgebracht werden (III.a, b). Prinzipiell ist mit der genannten Vorgehensweise auch ein bipolarer Zellaufbau nach Abbildung 8.2, durch Stapelung und serielle Verschaltung der Komponenten realisierbar [11,129].

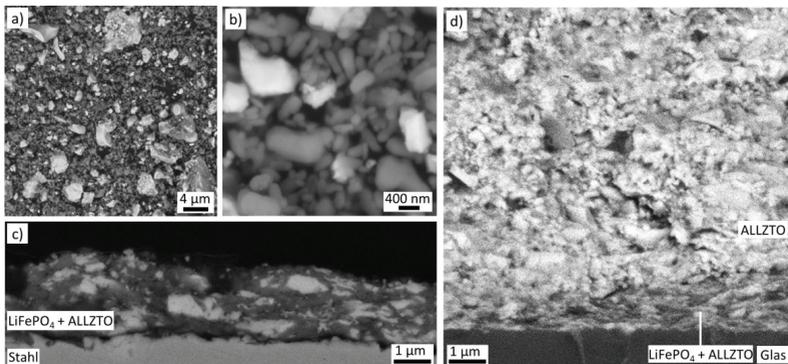


**Abbildung 8.2:** Illustration einer bipolaren Hochvolt-Architektur einer Batterie aus gestapelten, planaren Einzelzellen.

## 8.2 Studie zur Herstellung von Kompositkathoden

Über die Codeposition von Pulvermischungen kann die Abscheidung von Kompositsschichten mittels Aerosol-Deposition erfolgen [188,190,193,194,268]. Erste Beschichtungsversuche wurden mit Mischungen aus  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) und Lithium-Granat (50 % Massenanteil) durchgeführt. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 8.3 zeigen die Pulvermischung aus  $\text{LiFePO}_4$  (dunkle Partikel) und Lithiumgranat (hell). Die Partikelgrößen der beiden gemischten Pulver sind verschieden. Während das Granat-Pulver eine Grobfraction mit Partikeln bis  $5 \mu\text{m}$  enthält, besteht der Feinanteil der Pulvermischung vorwiegend aus  $\text{LiFePO}_4$  mit Partikelgrößen  $< 400 \text{ nm}$  (Abbildung 8.3a,b). Mit dem Komposit konnten Schichten von ca.  $2 \mu\text{m}$  Dicke erzielt werden (Abbildung 8.3c). Es ist gut zu erkennen, dass

zum Teil größere Granat-Partikel ohne Aufbrechen in die Schicht eingebettet werden. Ähnliche Experimente mit Pulvermischungen zeigen, dass die härtere Fraktion auch in eine Matrix des weicheren Stoffes eingebettet wird [167]. Wie bereits im Abschnitt zuvor erwähnt, kann dieser Effekt hier von Vorteil sein. Wenn die Partikel lediglich eingebettet werden, erfahren sie nicht die Belastungen des RTIC-Prozesses und die Leitfähigkeit der eingebetteten Fraktion sollte sich dementsprechend auch weniger stark verändern. Dabei kann es, bedingt durch unterschiedliches Beschichtungsverhalten aufgrund unterschiedlicher Härten oder Partikelgrößenverteilungen der Pulverfraktionen, zu einer Veränderung der Zusammensetzung in der Schicht kommen [168]. Für dickere Schichten ist eine gezielte Anpassung und Abstimmung der Partikelgrößen der beiden Pulverfraktionen erforderlich. Mit dem hohen Anteil an Kleinstpartikeln im LFP-Pulver erfolgt mutmaßlich nur eine ungenügende Konsolidierung der Schicht, die für einen weiteren Schichtaufbau nicht ausreichend Stabilität bietet und somit die Schichtdicke auf die hier gezeigten 2  $\mu\text{m}$  begrenzt [2,170,233].



**Abbildung 8.3:** REM-Aufnahmen (BSE-Detektor) von a,b) Pulver, c) LFP-LLZO-Schicht auf Stahlsubstrat und d) mit LLZO abgedeckter LFP+LLZO-Schicht auf Glas.

In einem zweiten Schritt wurde auf die Kathodenschicht noch eine weitere LLZO Festelektrolyt-Schicht abgeschieden. Die Kathodenschicht ist nach wie vor erkennbar (Abbildung 8.3d), wenn auch nochmals dünner, was eine weitere Kompaktierung der Schicht oder den Abtrag durch die harten Granat-Partikel vermuten lässt.

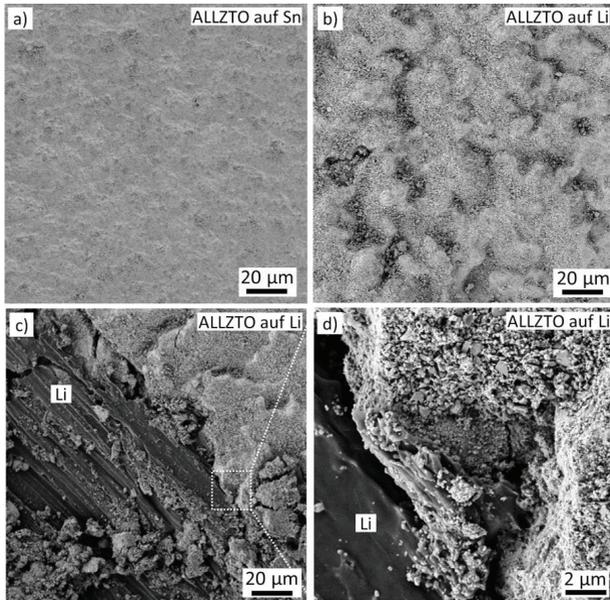
Generell zeigt das Beispiel, dass sowohl die Abscheidung von Kompositmaterialien als auch eine aufeinanderfolgende Abscheidung mehrerer Schichten möglich ist. Um den Anforderungen an eine hohe Kapazität der Kathode nachzukommen, ist eine Erhöhung der Schichtdicken auf ca. 100  $\mu\text{m}$  erforderlich [11]. Um eine hohe Ausnutzung der Aktivkomponente in der Kathodenschicht zu erreichen, dürfte die Beschichtung der Speicher-

komponente oder ein Gradientenaufbau (von Festelektrolyt aus abnehmender Elektrolyt-Anteil und steigender Anteil an Speicherkomponente in die Kathode) nötig sein [267].

Entscheidende Probleme können bei der Temperaturbehandlung des Festelektrolyten auftreten. Gerade bei direktem Kontakt mit Kathodenmaterial besteht bei Temperaturen ab ca. 500 °C das Problem der Grenzschichtbildung durch Interdiffusion [119,122,269–273]. Die Untersuchungen zu den AD-Schichten zeigen, dass eine Temperaturbehandlung zur Einstellung der Leitfähigkeit notwendig ist, wenngleich der Vorteil darin besteht, dass eine Temperatur unterhalb derjenigen von Sinterprozessen ausreichen kann. Die mögliche Maximaltemperatur ist dabei auch von der jeweiligen Stoffpaarung abhängig. Laut Thangadurai *et al.* zeigt der Granat  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  eine höhere Stabilität gegenüber  $\text{LiCoO}_2$  als gegenüber Mn- und Ni-haltigen Kathodenmaterialien [274]. Mischungen aus Granat und Ni- und Mn-haltigen Kathodenmaterialien zeigen bereits ab 400 °C Zersetzungsreaktionen und die Bildung unerwünschter Nebenphasen. Aufgrund der vermuteten elektrochemischen Instabilität im Spannungsbereich gängiger Kathodenmaterialien [275] sind aber grundsätzlich weitere Vorkehrungen zum Schutz der Komponenten vor Degradation zu treffen, z. B. durch Aufbringen zusätzlicher Grenzschichten aus stabilen Materialien [31].

### 8.3 Anodische Schutzschichten und Effekt der Substrathärte

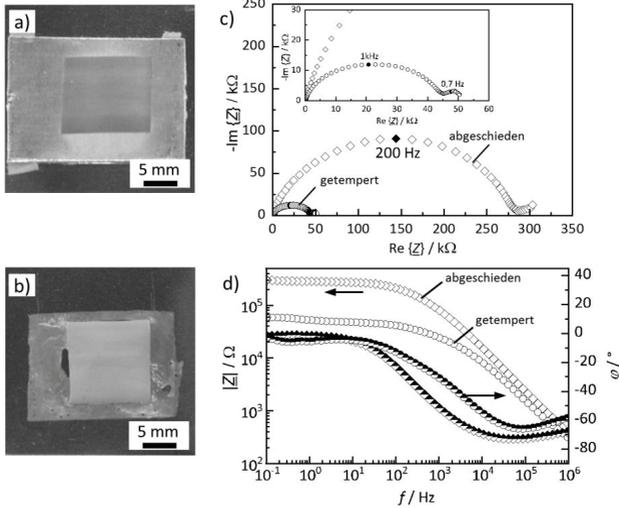
Umgekehrt kann auch ausgehend von der Anodenseite der Aufbau einer Zelle erfolgen (Abbildung 8.1). Neben metallischem Lithium wurde hier auch beispielhaft metallisches Zinn untersucht, da es sich um ein Element mit vergleichsweise hoher theoretischer spezifischer Kapazität handelt ( $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  mit 994 mAh/g) [276,277]. Zudem würden sich sowohl für Zinn als auch für Lithium Vorteile prozesstechnischer Natur hinsichtlich der Temperaturbehandlung ergeben. Aufgrund der niedrigen Schmelztemperatur ( $T_{m,\text{Li}} \approx 180\text{ °C}$ ,  $T_{m,\text{Sn}} \approx 232\text{ °C}$ ) kann die Auslagerung quasi spannungslos erfolgen, ungeachtet möglicher Reaktionen an den Grenzflächen. Im Vergleich zu Kupfer mit einer Mohshärte von 2,5–3,0 sind Lithium mit 0,6 Mohs-Härte und Zinn mit einer Mohs-Härte von 1,5–1,8 deutlich weicher, als das in den vorherigen Kapiteln verwendeten Substratmaterial. REM-Analysen erzeugter Schichten zeigen die Oberfläche der Granatschicht auf dem jeweiligen Substrat (Abbildung 8.4a,b).



**Abbildung 8.4:** REM-Aufnahmen abgeschiedenen Granats auf Zinn- und Lithium-Folie mit a) Aufsicht ALLZTO-Schicht auf Zinn, b) Aufsicht ALLZTO-Schicht auf Lithium. Aufsichtsaufnahmen der Schicht auf Lithium nach einem Kratztest mit Metallspitze bei verschiedenen Vergrößerungen sind in c) und d) gezeigt.

Im Vergleich der beiden Schichtoberflächen ist der deutliche Rauheitsunterschied klar ersichtlich. Die vor dem Versuch glatte Oberfläche des Lithiums wurde durch die impaktierenden Partikel stark deformiert, wodurch die kraterartige Oberfläche entsteht. Das härtere Zinn ist demgegenüber formstabiler und bietet den impaktierenden Partikeln Widerstand. Der Kratztest mit einer Metallspitze verdeutlicht die ungenügende Verdichtung und die geringe Stabilität der Schicht auf Lithium (Abbildung 8.4c,d).

Auf Zinn hingegen konnten bis zu 7 µm dicke Schichten abgeschieden werden. Zur Verdeutlichung der Stabilität und zur Verifikation grundlegender Schichteigenschaften wurde eine Schicht oberhalb der Schmelztemperatur von Zinn getempert. Anschließend wurden die ungetemperten und die getemperten Probe mit einer Lithium-Deckelektrode versehen und mittels EIS vermessen (Abbildung 8.5).



**Abbildung 8.5:** Mit Lithium-Granat beschichtete Zinn-Folie a) nach der Beschichtung und b) nach Auslagerung oberhalb der Schmelztemperatur von Zinn, c) Nyquist- und d) Bode-Darstellung der ungetemperten und getemperten Probe.

Die Schicht ist nach der Auslagerung oberhalb der Schmelztemperatur von Zinn noch intakt (Abbildung 8.5b). Dabei verringert sich die Impedanz durch die Temperaturbehandlung um den Faktor 6 (Abbildung 8.5c).

Der Vergleich der beiden Substratmaterialien zeigt, dass die Härte einen erheblichen Einfluss auf das Beschichtungsverhalten hat. Akedo *et al.* stellen fest, dass für die Herstellung stabiler Schichten bei hoher Abscheiderate ein gewisses Verhältnis aus der Bruchfestigkeit der Partikel und der Härte des Substratwerkstoffes erforderlich ist [278]. Bei einem gegebenen Beschichtungswerkstoff ergibt sich für ein sehr weiches bzw. sehr hartes Substrat nur ein langsamer Schichtauftrag, während für eine mittlere Substrathärte die höchste Abscheiderate erzielt werden kann. Im Falle von Lithium als Substratwerkstoff besteht die „Schicht“ mehr oder weniger aus Ausgangspartikeln. Das für die Schichtbildung erforderliche Aufbrechen der Partikel findet nicht statt. Dies lässt darauf schließen, dass der RTIC-Mechanismus bei weichen Substratwerkstoffen, wenn überhaupt, nur unvollständig stattfindet. Eine direkte Nutzung von Lithium-Metall als Substratwerkstoff für die Aerosol-Deposition ist aufgrund der mangelnden mechanischen Stabilität bei Raumtemperatur nicht ohne weiteres möglich.

## 9 Fazit und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von  $\text{Li}^+$ -Ionenleitenden Dickschichten aus Lithium-Granat (allg. Summenformel  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , LLZO) mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung, die auch als Aerosol-Deposition (AD) bezeichnet wird. Da für den Beschichtungsprozess die Eigenschaften des Pulverwerkstoffes (z. B. Partikelgrößenverteilung und Feuchtegehalt) großen Einfluss auf das Schichtbildungsverhalten haben, wurden in der Arbeit auch die Pulversynthese sowie die Weiterverarbeitung untersucht. Der entscheidende Unterschied zu konventionellen Beschichtungsverfahren, die Sinterschritte enthalten, ist, dass für die Aerosol-Deposition ein bereits fertig synthetisierter Werkstoff mit eingestellter Stöchiometrie vorliegen muss. Die Aerosol-Deposition selbst ist ein Raumtemperaturprozess. Aufgrund der Feuchteempfindlichkeit des Beschichtungswerkstoffes LLZO ist dementsprechend auch bei der Handhabung und Weiterverarbeitung auf die Handhabung in kontrollierter Atmosphäre zu achten. Angefangen bei der Entnahme des Kalzinats aus dem Ofen bei erhöhter Temperatur über die Lagerung, die Vorbehandlung durch Mahlen bis hin zum Sprühprozess und der anschließenden Lagerung und Charakterisierung der Proben, ist feuchtfreies Arbeiten unbedingt erforderlich. Dies begründet sich sowohl durch die Degradation des Werkstoffes bei Kontakt mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  unter Bildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Abschnitte 2.3.2 und 5.2) als auch durch die gesteigerte Abscheiderate trockener Pulver (Abschnitt 5.3). Niedrige Kalzinationstemperaturen vermindern das Abdampfen von Lithium. Die bezogen auf die Leitfähigkeit zu bevorzugende kubische Granat-Phase kann durch entsprechende Zugabe von Aluminium und Tantal stabilisiert werden. Ab Zugaben von  $y \geq 0,2$  Atomen Al und  $z \geq 0,3$  Atomen Ta pro Formeleinheit ( $\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{6,1}\text{La}_3\text{Zr}_{1,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_{12}$ ) kann für Kalzinationstemperaturen von 900 bis 1000 °C dabei eine vollständig kubische Granatphase erzielt werden (Abschnitt 5.1). Für Aluminium-Gehalte  $\geq 0,4$  Atomen pro Formeleinheit  $\text{Al}_y\text{Li}_{7-3y-z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{Ta}_z\text{O}_{12}$  (ALLZTO) konnte die Bildung geringfügiger Mengen Al-reicher Nebenphase festgestellt werden. Zur Weiterbehandlung der Pulver für den AD-Prozess wurden drei Mahlverfahren untersucht (Trockenmahlen und Mahlen in Cyclohexan in der Planetenkugelmühle sowie Gegenstrahlmahlen). Das Trockenmahlen zeigt als einziger Mahlprozess die Möglichkeit, die Pulver bei gleichzeitig funktionierender Abscheidung mittels AD-Prozess (Abschnitt 5.3) feuchte- und kontaminationsfrei herzustellen

(Abschnitt 5.2.2), wengleich auch die Chargengrößen vergleichsweise gering sind. Für Mahlen in Lösemittel besteht hingegen der nachträgliche Aufwand der Entfernung des Lösemittels. Das Gegenstrahlmahlen erlaubt prinzipiell einen hohen Pulverdurchsatz, aufgrund der technischen Gegebenheiten zeigte sich aber der höchste Anteil an Nebenphase, bedingt durch Feuchteeinwirkung und Bildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Die Einstellung des Gehalts an Additiven sowie des Überschusses an Lithium war nicht Fokus dieser Arbeit. Für zukünftige Arbeiten kann eine exakte Einstellung des Additivgehalts und des Lithiumüberschusses unter Berücksichtigung des Kostenaspekts relevant sein, natürlich aber auch grundsätzlich unter Berücksichtigung der Kalzinationstemperatur.

Letztendlich konnten mit allen weiterverarbeiteten Pulvern Schichten hergestellt werden, solange diese mit niedrigem Feuchtegehalt vorlagen. Feuchte fördert entscheidend die Agglomeration der Pulverpartikel und verhindert deren Vereinzeln im Aerosol. Es werden dann vorwiegend Agglomerate abgeschieden, die aufgrund ihres losen mechanischen Zusammenhalts lediglich die kinetische Energie beim Aufprall absorbieren, aber keine Schichtverdichtung nach dem RTIC-Mechanismus zulassen [2]. Die Abscheideraten der Pulver lagen mit  $0,05\text{--}0,13\text{ mm}^3/\text{min}$  in der gleichen Größenordnung wie bei anderen Schichten, die mit dem AD-Verfahren hergestellt wurden [138,139]. Dennoch besteht hier noch Steigerungspotential. Damit gibt es auch eine Reihe an Möglichkeiten, die von Prozessseite her weiteres Entwicklungspotential bieten. Verfahrensbedingt ist der Pulverwerkstoff ein entscheidender Ansatzpunkt zur Optimierung der Abscheideeffizienz sowie der Mikrostruktur in der Schicht. Die gezielte Einstellung der Partikelgrößenverteilung sowie der Kristallinität der Partikel und des Feuchtegehalts im Pulverwerkstoff sollten Verbesserungen im Beschichtungsverhalten bringen. Die Beschichtungseffizienz bestimmt auch maßgeblich, wie konkurrenzfähig das Verfahren aus wirtschaftlicher Sicht ist. Bei hohen Werkstoffkosten kann unter Umständen eine Pulverrückgewinnung die Effizienz der Pulvernutzung steigern. Damit einher geht auch die Möglichkeit der prozesstechnischen Skalierung, welche im Allgemeinen mit großflächigem Düsendesign beginnt und vor allem auch eine zuverlässige und kontinuierliche Aerosolerzeugung voraussetzt [153]. Neben der Übertragung der kinetischen Energie auf die Partikel zur Erzeugung und stabiler Schichten über den RTIC-Mechanismus, ist generell die Dispergierung (Vereinzeln) der Partikel bei der Aerosolerzeugung mitentscheidend über die Mikrostruktur. Durch Zerkleinern der Agglomerate und Vereinzeln der Partikel kann der Einbau von Fehlstellen und Porosität, wie sie vereinzelt in den gezeigten Schichten vorlagen, verringert werden. Alle genannten Einflussparameter bilden ein komplexes Zusammenspiel. Grundsätzlich ist daher eine ganzheitliche Betrachtung vom Pulverwerkstoff über die Aerosolerzeugung bis hin zu den Beschichtungsparametern erforderlich.

Die einzigartigen mikrostrukturellen Eigenschaften keramischer AD-Schichten bilden den Ausgangspunkt der Interpretation der funktionellen Eigenschaften der Granatschichten. Teilweise vorhandene, geringfügige Makroporosität wirkt sich nur unwesentlich auf die Leitfähigkeit der Schichten aus, wenngleich auch unter Umständen hierdurch die mechanischen Eigenschaften, z. B. die Schichthärte verringert werden. Entscheidende Einflüsse, welche die ionische Leitfähigkeit der Schichten reduzieren, sind zum einen die vielen Zwischenkornkontakte aufgrund der nanokristallinen Struktur, die Nanoporosität, welche naturgemäß aus dem spröden Bruchverhalten von Keramiken resultiert sowie die prozessbedingte starke Störung der Kristallstruktur abgeschiedener Partikel. Dies führt im untersuchten Material zu ionischen Leitfähigkeiten von  $\approx 10^{-7}$  S/cm. Leitfähigkeiten, gemessen an Sinterkörpern, liegen hier drei Größenordnungen höher ( $10^{-4}$  S/cm) [75]. Die elektronische Leitfähigkeit ist aber in gleichem Maße vermindert, sodass sich eine ionische Transferzahl  $t_{\text{Li}}$  von nahezu 1 ergibt (Abschnitt 6.4.1). Ein direkter Vergleich zu den Leitungseigenschaften von Sinterproben ist nur bedingt sinnvoll, da der Werkstoff durch den Sinterprozess eine zusätzliche stöchiometrische Veränderung erfährt. Erzeugte Schichten konnten trotz reduzierter Leitfähigkeit im abgeschiedenen Zustand in Halbzellen mit Lithium-Metall-Elektrode zyklisiert werden (Abschnitt 6.4.3). Weiterer grundlegender Untersuchungsbedarf ergibt sich hinsichtlich des Zyklieverhaltens mit Blick auf die Fragestellung, inwieweit sich die erzeugten Schichten mit der nanokristallinen Oberfläche von konventionellen Sinterproben unterscheiden. Für die Nutzung mit Li-Metall-Elektrode ist zur Eindämmung dendritenbedingten Zellversagens eine homogene Kontaktfläche erforderlich [102]. Hier spielt die Oberflächenrauheit in Bezug auf die Schichtdicke eine wesentliche Rolle (Abschnitt 6.1).

Die Tatsache, dass vor allem die Gitterspannungen die verminderte Leitfähigkeit im beschichtenden Zustand bedingen, wird in den gezeigten Temperversuchen und der parallelen Analyse der Mikrostruktur und Kristallinität deutlich (Abschnitt 7.2). Eine maßgebliche Erholung der Leitungseigenschaften kann bereits bei Auslagerungstemperaturen bis 400 °C erfolgen. Temperaturabhängige impedanzspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Kornleitfähigkeit bereits bei 400 °C wieder Werte von  $10^{-4}$  S/cm erreicht (Abschnitt 7.2), wobei bei diesen Temperaturen noch kein Versintern der Partikel auftritt. Dies geschieht erst bei Temperaturen über 500 °C. Dennoch können aufgrund der dichten und nanokristallinen Mikrostruktur der Schicht und aufgrund des guten Kontaktes der Partikel bereits Gesamtleitfähigkeiten über  $10^{-5}$  S/cm erreicht werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse über die Zusammenhänge der typischen nanokristallinen Mikrostruktur von AD-Schichten, den Gitterstörungen und der resultierenden Leitfähigkeit lassen erwarten, dass die Leitfähigkeit von Materialien, wie z. B. von ionenleitenden Glaswerkstoffen, nicht oder weniger durch den Partikel-Verformungs-

prozess bei der Aerosol-Deposition beeinflusst wird, da deren Leitungsmechanismen nicht auf einem hochgeordneten Gitter beruhen.

In Kombination mit den erzielbaren Schichtdicken von 10 bis 50  $\mu\text{m}$  ergeben sich theoretisch flächenspezifische Schichtwiderstände von ca. 20 bis 100  $\Omega\text{-cm}^2$ . Die vorliegende Arbeit zeigt damit, dass die AD-basierte Herstellung der  $\text{Li}^+$ -Ionenleitenden Festelektrolyt-Schichten eine potentielle Alternative zu konventionellen sinterbasierten Prozessen bietet. Dabei stellt sich die Frage, ob noch höhere Leitfähigkeiten, bzw. eine weitere Senkung der Auslagerungstemperatur möglich sind. Hier könnte die Nutzung anderer Verfahren zur Temperaturbehandlung hilfreich sein. Des Weiteren könnte eine Anpassung des Ausgangspulvers sowohl bei der Synthese zur Erhöhung der Grundleitfähigkeit des Materials als auch bei der Weiterverarbeitung zur Erhöhung der Dichtheit der Schichten zielführend sein. In Zusammenhang mit der Temperaturbehandlung der Proben zeigt sich das eingangs erwähnte Problem der Feuchteeinwirkung. Der isolierende Charakter oberflächlich gebildeter  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Deckschichten während der Temperaturbehandlung von Schichten ist vermutlich auf einen geringfügigen Anteil von  $\text{CO}_2$  und Feuchte in der Atmosphäre der Glovebox während des Temperns zurückzuführen. Des Weiteren könnte auch eine oberflächliche Segregation bereits aus dem Pulver vorhandener  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Verunreinigung die Ursache sein (Abschnitt 7.2). Dies zeigt eindrücklich, wie zwingend notwendig feuchtefreie Prozesse für diese Art von Werkstoff und für die Umsetzung in eine Anwendung sind. Erst bei Temperaturen zwischen 500 °C und 600 °C kommt es zur Zersetzung dieser Deckschichten. Die thermische Nachbehandlung der Granatproben wirkt sich positiv auf das Benetzungsverhalten mit Lithium aus [100], wodurch zudem auch der Kontaktwiderstand entscheidend verringert werden kann.

Entscheidend für den Einsatz der Aerosol-Deposition als Methode zur Herstellung von Festelektrolytschichten ist die Frage, wie ein derartiges Verfahren in den Produktionsprozess von Feststoffbatterien implementiert werden kann (Abschnitt 8.1). Während sich die hier gezeigten Untersuchungen vorwiegend auf die Charakterisierung der Eigenschaften der Granatschicht beziehen, ist für zukünftige Untersuchungen auch die Frage nach dem Zusammenspiel mit den weiteren Komponenten in der Zelle zu beantworten. Insbesondere spielt hier die Frage nach der Nutzbarkeit realer Elektrodenmaterialien als Substratwerkstoff für den Beschichtungsprozess eine „tragende“ Rolle. Grundlegende Untersuchungen zeigen, dass weiche Werkstoffe unzureichenden Widerstand gegen die Impaktion der Partikel bieten (Abschnitt 8.3). Alternativ kann die Entwicklung freitragender Schichten zielführend sein, wodurch sich andererseits die Fragestellung nach der mechanischen Stabilität der dünnen Folien ergibt. Aufgrund des Anforderungsprofils an die Festigkeit bei gleichzeitig notwendiger Flexibilität und

struktureller Integrität der Schichten ohne Fehlstellen, ist der hier untersuchte Anwendungsfall der Aerosol-Deposition für Festelektrolytdickschichten eine sehr anspruchsvolle Zielsetzung.

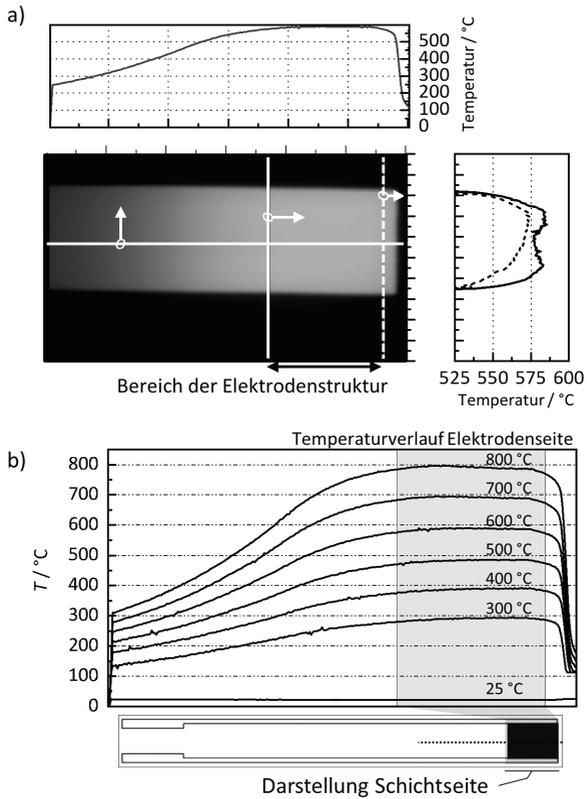
Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern eine Basis für weiterführende Untersuchungen. Ein möglicher Anwendungsfall zur Herstellung von Komposit-Dickschichten für Feststoffbatterien ergibt sich auf Kathodenseite. Interessante Weiterentwicklungen im Bereich der Aerosol-Codeposition in den letzten Jahren zeigen, aufgrund der niedrigen Prozess-temperaturen und der damit verminderten Reaktivität abgediesener Werkstoffe, eine große Zahl an Materialkombinationen und Anwendungsmöglichkeiten. Komposit- und Gradientenschichten, mit hohem Anteil an Aktivkomponenten und hohen Energiedichten, bis hin zum monolithischen Gradientenverbund aus Kathode und Festelektrolytkomponente sind mit dem Verfahren der Aerosol-Deposition denkbar.



## A Anhang

### A.1 Bestimmung des Temperaturprofils von Interdigital-Elektroden

Die Kammelektroden-Struktur von Interdigital-Elektroden kann über eine rückseitig aufgebrachte resistive Heizerstruktur mit Temperatur beaufschlagt werden. Zur Verifikation einer homogenen Temperaturverteilung im vorgesehenen Beschichtungsbereich der Kammelektroden-Struktur wurden Wärmebildaufnahmen der in Abbildung 4.3 gezeigten Anordnung mit einer stehenden Interdigital-Elektrode bei unterschiedlichen Temperatureinstellungen durch den rückseitigen Pt-Heizer gemacht. Abbildung A.1 zeigt ein repräsentatives Wärmebild bei einer eingestellten Temperatur von 600 °C. Die vertikalen Linien (Temperaturprofile) begrenzen den Bereich der Kammelektroden-Struktur. Das horizontale Profil verläuft entlang der Mittelachse der Kammstruktur. Eine Auswertung des Temperaturprofils entlang der Mittelachse für verschiedene Temperaturen auf der Elektrodenseite ist in Abbildung A.1b gezeigt. Im Bereich der Kammstruktur, dargestellt als grau eingefasster Bereich, ist die Temperatur nahezu konstant und weicht nur geringfügig zum Rand hin ab. Die maximale Abweichung für eine eingestellte Proben temperatur von 800 °C liegt bei ca. 26 °C. Die größte relative Abweichung von ca. 4,4 % vom Maximalwert ergibt sich für eine eingestellte Temperatur von 300 °C.

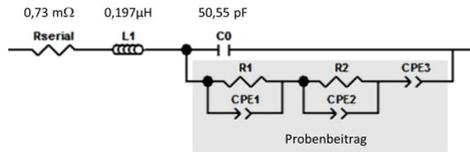


**Abbildung A.1:** a) Wärmebildaufnahme und Temperaturprofile eines bei 600 °C beheizten IDE-Probensträgers in stehender Ausrichtung und b) Temperaturverläufe über den IDE-Probensträger (Mittelachse) im Temperaturbereich von 300 °C bis 800 °C in stehender Ausrichtung.

## A.2 Kompensationsmessungen für die Impedanzspektroskopie

Um kapazitive und induktive Einflüsse des Messaufbaus zu korrigieren und somit eine genauere Anpassung der Messdaten zur Bestimmung der eigentlichen Werkstoffeigenschaften zu erhalten, wurden Kompensationsmessungen am Messaufbau ohne Probe durchgeführt. Die Vorgehensweise ist in [279] (Abschnitt 4-4) beschrieben. Es wurde jeweils ein Datensatz in offener und in kurzgeschlossener Anordnung des Probenträgers aufgenommen und mittels *ZView* eine Anpassung dieser Datensätze vorgenommen.

Für die Zyklermessungen in Abschnitt 6.4.3 wurden die aus der offenen Kompensationsmessungen gewonnene Streukapazität  $C_0$  und die aus der Kurzschlussmessung gewonnene Serieninduktivität  $L_1$  und der Serienwiderstand  $R_{\text{Serial}}$  nach dem in Abbildung A.2 gezeigten Ersatzschaltbild in den Fit mit implementiert und die Werte für den Probenbeitrag durch Annäherung bestimmt.



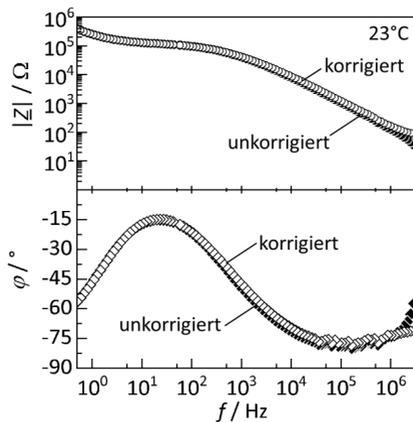
**Abbildung A.2:** Das in der Näherung verwendete Ersatzschaltbild besteht aus dem Beitrag der Probe und der dazu parallelen Streukapazität sowie der Serieninduktivität und dem Serienwiderstand. Die zugehörigen Werte wurden durch Messung in offener und kurzgeschlossener Anordnung bestimmt.

Für die Tieftemperaturmessungen in Abschnitt 7.2.2 wurden für jeden Messdatensatz nach der Vorgehensweise aus [279] (Abschnitt 4-4) mit der Gleichung (A.2), aus der gemessenen Impedanz  $\underline{Z}_m$  der Probenmessdaten die korrigierte Impedanz  $\underline{Z}_{\text{Korr}}$  berechnet. Dabei ist  $\underline{Z}_s$  die Serienimpedanz aus der Messung in Kurzschlussanordnung und  $\underline{Y}_0$  die Streuadmittanz (Kehrwert der Streuimpedanz  $\underline{Z}_0$  (A.1)) aus der offenen Messung.

$$\underline{Y}_0 = \frac{1}{\underline{Z}_0} \quad (\text{A.1})$$

$$\underline{Z}_{\text{Korr}} = \frac{\underline{Z}_m - \underline{Z}_s}{1 - \left( \frac{\underline{Z}_m - \underline{Z}_s}{\underline{Z}_m - \underline{Z}_s} \right) \cdot \underline{Y}_0} \quad (\text{A.2}),$$

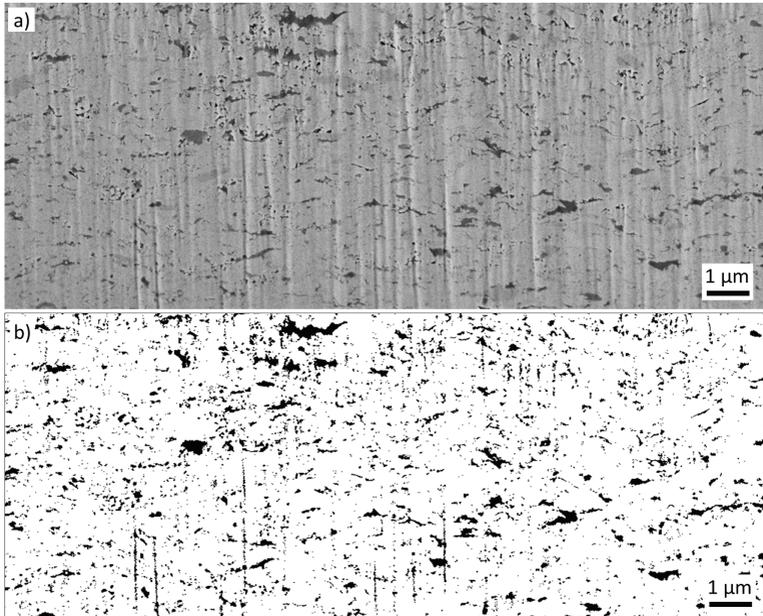
In Abbildung A.3 ist beispielhaft die Bode-Darstellung einer Messung bei 23 °C an der ungetemperten Probe vor und nach der vorgenommenen Korrektur der Messdaten gezeigt. Der Einfluss des Messaufbaus ist vor allem bei hohen Frequenzen erkennbar. Hier ergeben sich merkliche Unterschiede im Impedanzverlauf.



**Abbildung A.3:** Bode-Darstellung von Impedanzdaten aus der Messung mittels Tieftemperatur-Messaufbau. Die schwarzen Symbole zeigen die gemessenen Daten, die weißen Symbole ergeben sich nach der Korrektur der Daten um den Einfluss des Probenträgers.

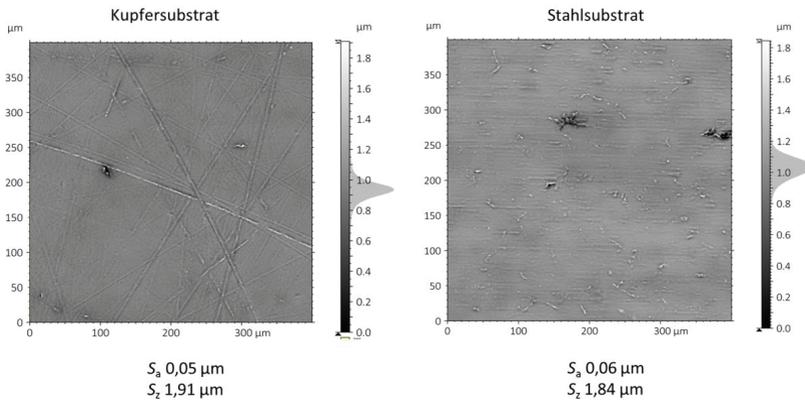
### A.3 Weitere Abbildungen

Analyse der Porosität an einer mittels Focused Ion Beam präparierten Granat-Schicht.

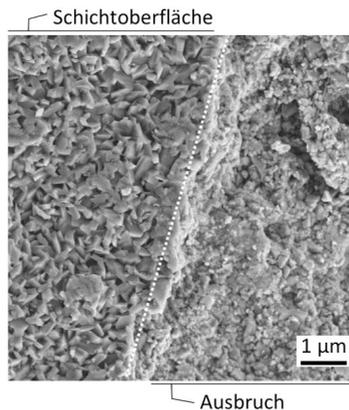


**Abbildung A.4:** Porositätsanalyse an der REM-Aufnahme einer mittels Focused Ion Beam präparierten Schichtmikrostruktur. a) REM-Aufnahme, b) Extrahiertes Schwarz-Weiß-Bild. Der schwarze Bereich entspricht der aus der REM-Aufnahme extrahierten Porosität. Im Mittel ergibt sich für die gezeigte Probe eine Porosität von ca. 7,4 %.

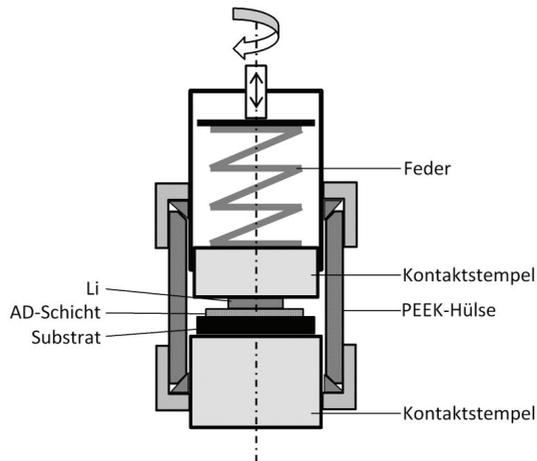
Repräsentatives Höhenprofil eines Kupfer- und Stahlsubstrats, aufgenommen mittels 3D-Laser-Scanning-Mikroskop.



**Abbildung A.5:** 3D-Laser-Scanning-Mikroskop-Aufnahme der Oberflächenstruktur von Kupfer- und Stahlsubstraten.



**Abbildung A.6:** Aufsicht-REM-Aufnahme auf eine bei 400 °C getemperten Schicht. Links im Bild ist die ursprüngliche Oberfläche der Schicht gezeigt, rechts die Mikrostruktur des Schichtinneren nach Ausbruch der Oberfläche. Die Probe wurde in Glovebox-Atmosphäre getempert (Taupunkt < -50 °C).



**Abbildung A.7:** Schematische Darstellung der Messzelle, welche für Lithium-Zyklermessungen verwendet wurde. Die Kontaktierung der Probe erfolgt über die beiden Stahl-Kontaktstempel. Die Druckaufgabe kann über die Vorspannung der Feder erfolgen.

#### A.4 Identifikation von Material- und Grenzflächenbeiträgen aus Impedanzdaten

Anhand der unterschiedlichen kapazitiven Effekte von Körnern, Korngrenzen und Grenzflächen zwischen Elektrode und Elektrolyt können Material- und Grenzflächenbeiträge unterschieden werden. Die mittels Anpassung von Impedanzspektren bestimmten Kapazitäten dienen als Entscheidungskriterium, ob es sich um Grenzflächenbeiträge oder Festelektrolyt-Materialbeiträge handelt. Es erfolgt zunächst eine Verrechnung der mittels Anpassung ermittelten Kapazität  $C$  bzw.,  $C_{\text{eff}}$  mit der für den jeweiligen Fall erforderlichen Geometrie. Im Falle eines Materialbeitrages wird die Kapazität mit dem Geometriefaktor  $F_{\text{Geo}}$  multipliziert (A.3). Im Falle eines Grenzflächenbeitrages wird die Kapazität mit der Elektrodenfläche  $A$  verrechnet (A.4).

$$C_{\text{eff,b}} = C_{\text{eff}} \cdot F_{\text{Geo}} \quad (\text{A.3})$$

$$C_{\text{eff,int}} = C_{\text{eff}} \cdot \frac{2}{A} \quad (\text{A.4})$$

Für einen Materialbeitrag ergeben sich somit längenbezogene Kapazitäten im ein- bis zweistelligen pF/cm-Bereich, während Interfacekapazitäten zwischen 0,1 und 10  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  liegen sollten [258] (S. 61). Ein Vergleich der errechneten Werte mit der genannten Literatur sollte für den einen oder anderen Fall gute Übereinstimmung bezüglich des Größenbereichs der Kapazitäten geben und lässt damit auf einen Material- (Korn, bzw. Korngrenzen) oder Grenzflächenbeitrag schließen.

Für die gezeigten Untersuchungen aus Abbildung 6.10, S. 79 ergeben sich die aus der Anpassung ermittelten Werte und die damit bestimmten Kapazitäten in Tabelle A.1.

Verwendetes Ersatzschaltbild:  $R_s - R_1 \parallel C_1 - R_2 \parallel CPE_1 - CPE_2$

**Tabelle A.1:** Daten der Anpassung der Impedanzen von Granat-Schichten auf Stahlsubstrat.

Element	Wert
$R_s$	130 $\Omega$
$R_1$	1,37 k $\Omega$
$C_1$	493 pF
$C_{\text{eff}1,\text{b}}$	35 pF/cm
$C_{\text{eff}1,\text{int}}$	0,02 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
$R_2$	1,23 M $\Omega$
$Q_1$	$2,39 \cdot 10^{-9}$
$n_1$	0,77
$C_{\text{eff}2}$	430 pF
$C_{\text{eff}2,\text{b}}$	31 pF/cm
$C_{\text{eff}2,\text{int}}$	0,02 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
$Q_2$	$1,14 \cdot 10^{-6}$
$n_2$	0,83
$C_{\text{eff}3}$	75 nF
$C_{\text{eff}3,\text{b}}$	5,3 nF/cm
$C_{\text{eff}3,\text{int}}$	3,1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
$\sigma_{\text{eff}}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$ S/cm

Die errechneten Werte für  $C_{\text{eff}1,\text{b}}$  und  $C_{\text{eff}2,\text{b}}$  liegen im Wertebereich der Literatur [258] und lassen darauf schließen, dass damit der gesamte Halbkreis der Leitung im Festelektrolyten zuzuschreiben ist. Der ansteigende Ast, repräsentiert durch  $C_{\text{eff}3}$ , befindet sich sowohl für Korngrenzeffekt, als auch Grenzflächeneffekt in richtigen Größenbereich, sodass mit diesem Hilfsmittel keine Zuweisung erfolgen kann.

Für die EIS-Spektren aus der Zyklisierung mit Lithium-Elektrode in Abschnitt 6.4.3 ergeben sich die in Tabelle A.2 mittels Anpassung und Kapazitätsberechnung bestimmten Werte.

**Tabelle A.2:** Berechnete Werte aus der Anpassung der Cu|ALLZTO|Li-Zelle vor und nach der ersten Zyklisierung.

Element	Spektrum 1	Spektrum 2
$R_s / \Omega$	28	28
$R_1 / k\Omega$	24,2	23,0
$Q_1$	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$
$n_1$	0,88	0,89
$C_{eff1} / nF$	1,1	1,2
$C_{eff1,b} / pF/cm$	17	18
$C_{eff1,int} / nF/cm^2$	16	17
$\omega_{max1} / kHz$	37	37
$R_2 / k\Omega$	53,7	50,6
$Q_2$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$
$n_2$	0,77	0,80
$C_{eff2} / nF$	8	9
$C_{eff2,b} / nF/cm$	0,12	0,14
$C_{eff2,int} / \mu F/cm^2$	0,06	0,13
$\omega_{max2} / kHz$	2,3	2,2
$Q_3$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	
$n_3$	0,84	
$C_{eff3} / \mu F$	6,1	

### A.5 Herstellung von Sinterkörpern

Für die Herstellung von Sinterkörpern wurde in Lösemittel gemahlenes Lithium-Granat-Pulver der nominellen Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,4}\text{Li}_{5,3}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$  ( $T_{\text{Kalz}} = 1000\text{ °C}$ ) verwendet. Das Pulver wurde in einer Uniaxial-Handpresse zu Grünkörpern gepresst. Das anschließende Sintern der Presslinge erfolgte in Mutterpulver mit 50 % Massenanteil  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Heizrate: 200 °C/h, Haltezeit: 12 Std. bei 1150 °C).

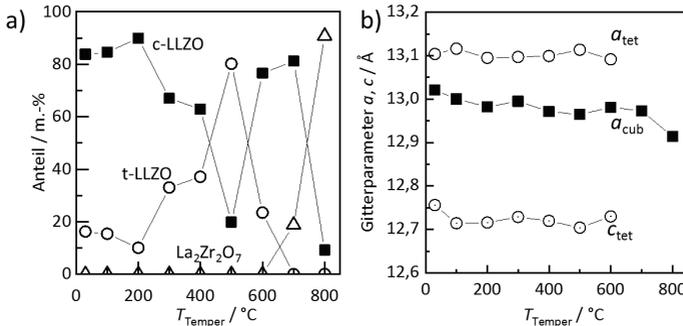
### A.6 HT-XRD Messungen

Untersuchung abgeschiedener Schichten mittels HT-XRD zwischen Raumtemperatur und 800 °C. Die Messung wurde unter Vakuum ( $p < 0,1$  mbar) durchgeführt. Die Schicht bestand ursprünglich aus kubischer und tetragonaler Granatphase (Tabelle A.3). Ab 700 °C ist zusätzlich eine  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Nebenphase nachweisbar, welche mit zunehmender Auslagerungstemperatur ansteigt.

**Tabelle A.3:** Phasenzusammensetzung von Granatpulver der nominellen Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  nach Rietveld-Verfeinerung.

$T_{\text{mess}} / ^\circ\text{C}$	Volumenanteil in %			$a_{\text{cub}} / \text{Å}$	$a_{\text{tet}} / \text{Å}$	$c_{\text{tet}} / \text{Å}$
	c-LLZO	t-LLZO	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$			
25	87,8	12,2	0	12,966	13,106	12,685

Die Entwicklung des Massenanteils an kubischer und tetragonaler Granatphase sowie an  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  Nebenphase ist in nachfolgender Abbildung gezeigt.



**Abbildung A.8:** a) Entwicklung des Massenanteils an kubischer Granatphase c-LLZO und tetragonaler Granatphase t-LLZO sowie an  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  über die Auslagerungstemperatur  $T_{\text{Temper}}$  und b) zugehöriger Gitterparameter für die kubische Granat-Phase  $a_{\text{cub}}$  und tetragonale Granat-Phase  $a_{\text{tet}}$ ,  $c_{\text{tet}}$  in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur  $T_{\text{Temper}}$ . Die Daten entstammen der Rietveld-Verfeinerung von XRD-Messungen bei 60 °C.

## Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
AD / ADM	Aerosol-Deposition / Aerosol-Depositions-Methode
LLZO	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
ALLZO	$\text{Al}_y\text{Li}_{7-3y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
ALLZTO	$\text{Al}_y\text{Li}_{7-3y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{Ta}_z\text{O}_{12}$
ALD	Atomic Layer Deposition
ASR	Flächenspezifischer Widerstand (area specific resistance)
ASSB	Feststoffbatterie (All-Solid-State Battery)
bzw.	beziehungsweise
BSE	rückgestreute Elektronen (back-scattered electrons)
ca.	circa
CPE	Constant-Phase-Element
CVD	Chemical Vapor Deposition
d. h.	das heißt
<i>et al.</i>	und andere ( <i>et alii</i> )
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FE	Festelektrolyt
FWHM	Halbwertsbreite
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (Focused Ion Beam)
HT-XRD	Hochtemperatur-Röntgenbeugung
IDE	Interdigital-Elektrode
LATP	Lithium-Aluminium-Titan-Phosphat
LLTO	Lithium-Lanthan-Titanat (z.B. $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ )
Lisicon	Lithium Superionic conductor ( $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ )
LFP	Lithium-Eisen-Phosphat
MFC	Massendurchflussmesser

MS	Massenspektroskopie
ND	Neutronendiffraktometrie
NCM	Lithium-Nickel-Kobalt-Mangan-Oxid
PEO	Polyethylenoxid
PAN	Polyacrylnitril
PVD	Physical Vapor Deposition
$R  C$	Parallelschaltung aus Widerstand und Kondensator
$R  CPE$	Parallelschaltung aus Widerstand und Constant-Phase-
REM	Rasterelektronenmikroskop
RTIC	Room Temperature Impact Consolidation
RT	Raumtemperatur
SEI	Solid Electrolyte Interface
TG	Thermogravimetrie
c-LLZO	Lithium-Granat kubischer Kristallstruktur
t-LLZO	Lithium-Granat tetragonaler Kristallstruktur
Partikelgrößenverteilung	Partikelgrößenverteilung
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
$A$	$m^2$	Fläche
$A_s$	$m^2$	Eindringfläche des Prüfkörpers bei der Härtmessung
$a$	Å	Gitterparameter
$ASR$	$\Omega m^2$	Flächenspezifischer Widerstand
$b$	m	Breite
$c$	Å	Gitterparameter
$b_D$	m	Düsenbreite
$b_F$	m	Länge Fingerelektroden
$C$	F	Elektrische Kapazität
$C_{eff,b}$	$Fm^{-1}$	effektive Kapazität für Material
$C_{eff,int}$	$Fm^{-2}$	effektive Kapazität für Grenzfläche
$C_{leer}$	F	Leerkapazität
$d$	m	Gitterebenenabstand
$d_{D-S}$	m	Düsenabstand zum Substrat
$D$	m	Durchmesser

$d_p$	m	Partikelgröße
$D_{10}$	m	Volumenanteil der Partikelgröße kleiner 10 %
$D_{50}$	m	Volumenanteil der Partikelgröße kleiner 50 %
$D_{90}$	m	Volumenanteil der Partikelgröße kleiner 90 %
$E_{Zell}$	J	Energie
$E_A$	eV	Aktivierungsenergie
$E_{A,k}$	eV	Aktivierungsenergie Kornleitung
$E_{A,kg}$	eV	Aktivierungsenergie Korngrenzleitung
$E_{A,eff}$	eV	Gesamtaktivierungsenergie
$f$	s <sup>-1</sup>	Frequenz
$F_{Geo}$	m <sup>-1</sup>	Geometriefaktor
$F_{Geo,IDE}$	m <sup>-1</sup>	Geometriefaktor einer Interdigital-Elektrode
$F_{Geo,p}$	m <sup>-1</sup>	Geometriefaktor einer planaren Probe
$F$	N	Kraft
$h$	m	Eindringtiefe
$H$	Nm <sup>-2</sup>	Härte
$j$	Am <sup>-2</sup>	Stromdichte
$I$	A	Strom
$\text{Im}(Z)$	$\Omega$	Imaginärteil der Impedanz
$k_B$	eVK <sup>-1</sup>	Boltzmann-Konstante ( $\approx 8,617330 \cdot 10^{-5}$ )
$l$	m	Elektrodenlänge
$I_{eff}$	A	Effektivwert des Stromes
$l_F$	m	Abstand Fingerelektroden
$m$	g	Masse
$m_s$		Steigung
$n$		Parameter eines CPE-Elements
$n_w$		Anzahl Überfahrten
$n_F$		Anzahl Fingerelektroden
$P_{el}$	W	elektrische Leistung
$p_{Kammer}$	bar	Druck in der Vakuumkammer
$Q$	Fs <sup>n-1</sup>	Parameter eines CPE-Elements
$Q_{el}$	As	Elektrische Ladung
$r$	mm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	Abscheiderate
$R$	$\Omega$	Ohmscher Widerstand
$R_a$	m	arithmetischer Mittenrauwert

$R_{DC}$	$\Omega$	Gleichstromwiderstand
$\text{Re}(\underline{Z})$	$\Omega$	Realteil der Impedanz
$R_{\text{tot}}$	$\Omega$	Gesamtwiderstand
$R_z$	m	gemittelte Rautiefe
$S_a$	m	mittlere arithmetische Höhe
$S_z$	m	maximale Höhe
$t_s$	m	Schichtdicke
$T$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
$T_m$	$^{\circ}\text{C}$	Schmelztemperatur
$T_{\text{kalz}}$	$^{\circ}\text{C}$	Kalzinationstemperatur
$T_{\text{mess}}$	$^{\circ}\text{C}$	Messtemperatur
$T_{\text{temper}}$	$^{\circ}\text{C}$	Auslagerungstemperatur
$t$	s	Zeit
$t_e$		Elektronentransferzahl
$t_{\text{Li}}$		Lithium-Ionen-Transferzahl
$U$	V	Spannung
$U_0$	V	Leerlaufspannung
$U_{\text{eff}}$	V	Effektivwert der Spannung
$U_{\text{Pol}}$	V	Polarisationsspannung
$V_{\text{ae}}$	$\text{lmin}^{-1}$	Aerosolvolumenstrom
$v_s$	$\text{ms}^{-1}$	Verfahrgeschwindigkeit
$v_{\text{Drift}}$	$\text{ms}^{-1}$	Driftgeschwindigkeit
$w_F$	m	Breite Fingerelektroden
$\underline{Z}$	$\Omega$	Impedanz, Wechselstromwiderstand
$Z'$	$\Omega$	Realteil der Impedanz
$ \underline{Z} $	$\Omega$	Betrag der Impedanz
$Z''$	$\Omega$	Imaginärteil der Impedanz
$\underline{Z}_e$	$\Omega$	Impedanz des Elektrodenanteils
$\underline{Z}_{R  C}$	$\Omega$	Impedanz eines $R  C$ -Elements
$\underline{Z}_{R  CPE}$	$\Omega$	Impedanz eines $R  CPE$ -Elements
$\alpha_{\text{lin}}$	$\text{K}^{-1}$	linearer Wärmeausdehnungskoeffizient
$\theta$	$^{\circ}$	Bragg-Winkel
$\varphi$	$^{\circ}$	Phasenverschiebung
$\lambda$	nm	Wellenlänge
$\sigma$	$\text{Sm}^{-1}$	Leitfähigkeit

---

$\sigma_{DC}$	$S\,m^{-1}$	Gleichstromleitfähigkeit
$\sigma_{ion}$	$S\,m^{-1}$	ionische Leitfähigkeit
$\sigma_{el}$	$S\,m^{-1}$	elektronische Leitfähigkeit
$\sigma_{eff}$	$S\,m^{-1}$	effektive Leitfähigkeit
$\sigma_K$	$S\,m^{-1}$	Kornleitfähigkeit
$\epsilon_0$	$As\,(Vm)^{-1}$	Elektrische Feldkonstante ( $\approx 8,854 \cdot 10^{-12} As/Vm$ )
$\epsilon_r$		Relative Permittivität
$\rho$	$\Omega m$	spezifischer Widerstand
$\rho_{eff}$	$\Omega m$	effektiver spezifischer Widerstand
$\omega$	$s^{-1}$	Kreisfrequenz
$\varphi_{el}$	V	Elektrisches Potential
$\varphi_K$	V	Elektrisches Potential der Kathode
$\varphi_A$	V	Elektrisches Potential der Anode

---

## Urheberrechtshinweise

Vereinzelte wurden in dieser Arbeit Daten verwendet, welche bereits zuvor in begutachteten, englischsprachigen Fachzeitschriften veröffentlicht wurden. Nachfolgend sind die Tabellen und Abbildungen genannt, welche in ähnlicher Form bereits vorher veröffentlicht wurden. Das Recht zur Wiederverwendung wurde von den entsprechenden Verlagen eingeholt und gewährt. Auf einen gesonderten Verweis in der jeweiligen Abbildungsbeschreibung wurde daher verzichtet.

### **Kapitel 2.3:**

Abbildung 2.6 entnommen aus [63]. Nachgedruckt mit freundlicher Genehmigung der *Chemical Society of Japan*.

### **Kapitel 2.4:**

Abbildung 2.7 entnommen aus [165] (Open Access)

Abbildung 2.9 entnommen aus [21] (Open Access)

### **Kapitel 4.2:**

Abbildung 4.1 entnommen aus [21] (Open Access)

### **Kapitel 6.2:**

Abbildung 6.4 und Abbildung 6.7 entnommen aus [107]. Nachgedruckt mit der Genehmigung von Elsevier.

### **Kapitel 7.2:**

Abbildung 7.4, 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 7.10 und 7.11. Nachgedruckt mit der Genehmigung von Elsevier.

## Literaturverzeichnis

- [1] J. Akedo: Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature: Densification Mechanism of Ceramic Layers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1834–1839 (2006), 10.1111/j.1551-2916.2006.01030.x
- [2] J. Akedo: Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices, *J. Therm. Spray Technol.*, **17**, 181–198 (2008), 10.1007/s11666-008-9163-7
- [3] D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S.F. Lux, F. Maglia, O. Paschos, B. Stiaszny: Future generations of cathode materials, an automotive industry perspective, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 6709–6732 (2015), 10.1039/c5ta00361j
- [4] J.B. Goodenough, Y. Kim: Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chem. Mater.*, **22**, 587–603 (2010), 10.1021/cm901452z
- [5] J.-K. Park: Principles and applications of lithium secondary batteries, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2012)
- [6] L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, B. Yrieix, J.-M. Tarascon: Lithium metal stripping/plating mechanisms studies, A metallurgical approach, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1639–1649 (2006), 10.1016/j.elecom.2006.07.037
- [7] Z. Li, J. Huang, B. Yann Liaw, V. Metzler, J. Zhang: A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries, *J. Power Sources*, **254**, 168–182 (2014), 10.1016/j.jpowsour.2013.12.099
- [8] J.M. Tarascon, M. Armand: Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, **414**, 359–367 (2001), 10.1038/35104644
- [9] C. Monroe, J. Newman: Dendrite Growth in Lithium/Polymer Systems, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1377 (2003), 10.1149/1.1606686
- [10] J. Wolfenstine, H. Jo, Y.-H. Cho, I.N. David, P. Askeland, E.D. Case, H. Kim, H. Choe, J. Sakamoto: A preliminary investigation of fracture toughness of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  and its comparison to other solid Li-ion conductors, *Mater. Lett.*, **96**, 117–120 (2013), 10.1016/j.matlet.2013.01.021
- [11] T. Placke, R. Kloepsch, S. Dühnen, M. Winter: Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density, *J. Solid State Electrochem.*, **21**, 1939–1964 (2017), 10.1007/s10008-017-3610-7
- [12] J. Janek, W.G. Zeier: A solid future for battery development, *Nat. Energy*, **1**, 16141 (2016), 10.1038/nenergy.2016.141
- [13] N.J. Taylor, S. Stangeland-Molo, C.G. Haslam, A. Sharafi, T. Thompson, M. Wang, R. Garcia-Mendez, J. Sakamoto: Demonstration of high current densities and extended cycling in the garnet  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte, *J. Power Sources*, **396**, 314–318 (2018), 10.1016/j.jpowsour.2018.06.055

- [14] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner: Schnelle Lithiumionenleitung in granatartigem  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Angew. Chem.*, **119**, 7925–7928 (2007), 10.1002/ange.200701144
- [15] V. Thangadurai, S. Narayanan, D. Pinzarú: Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 4714–4727 (2014), 10.1039/c4cs00020j
- [16] Y. Ren, K. Chen, R. Chen, T. Liu, Y. Zhang, C. - W. Nan: Oxide Electrolytes for Lithium Batteries, *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 3603–3623 (2015), 10.1111/jace.13844
- [17] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto; *et al.*: A lithium superionic conductor, *Nat. Mater. (Nature Materials)*, **10**, 682–686 (2011), 10.1038/NMAT3066
- [18] Y. Li, J.-T. Han, C.-A. Wang, H. Xie, J.B. Goodenough: Optimizing  $\text{Li}^+$  conductivity in a garnet framework, *J. Mater. Chem.*, **22**, 15357 (2012), 10.1039/c2jm31413d
- [19] J.E. Ni, E.D. Case, J.S. Sakamoto, E. Rangasamy, J.B. Wolfenstine: Room temperature elastic moduli and Vickers hardness of hot-pressed LLZO cubic garnet, *J. Mater. Sci.*, **47**, 7978–7985 (2012), 10.1007/s10853-012-6687-5
- [20] B.D. McCloskey: Attainable Gravimetric and Volumetric Energy Density of Li-S and Li Ion Battery Cells with Solid Separator-Protected Li Metal Anodes, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 4581–4588 (2015), 10.1021/acs.jpcllett.5b01814
- [21] D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications, *J. Ceram. Sci. Technol.*, **6**, 147–182 (2015), 10.4416/JCST2015-00018
- [22] A. Jossen, W. Weydanz: Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen, Reichardt, Untermeitingen (2006)
- [23] A. Kraysberg, Y. Ein-Eli: Higher, Stronger, Better... A Review of 5 Volt Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 922–939 (2012), 10.1002/aenm.201200068
- [24] Y. Iriyama, M. Wadaguchi, K. Yoshida, Y. Yamamoto, M. Motoyama, T. Yamamoto: 5V-class bulk-type all-solid-state rechargeable lithium batteries with electrode-solid electrolyte composite electrodes prepared by aerosol deposition, *J. Power Sources*, **385**, 55–61 (2018), 10.1016/j.jpowsour.2018.03.017
- [25] 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**, 21343–21350 (2015), 10.1039/c5ta06379e
- [26] Y. Zhao, L.L. Daemen: Superionic conductivity in Lithium-Rich Anti-Perovskites, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15042–15047 (2012), 10.1021/ja305709z
- [27] 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**, 1089–1097 (2011), 10.1021/ic101914e
- [28] F. Han, Y. Zhu, X. He, Y. Mo, C. Wang: Electrochemical Stability of  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Solid Electrolytes, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1501590 (2016), 10.1002/aenm.201501590
- [29] 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**, 21064–21074 (2013), 10.1021/jp4051275

- [30] S. Wenzel, S. Randau, T. Leichtweiß, D.A. Weber, J. Sann, W.G. Zeier, J. Janek: Direct Observation of the Interfacial Instability of the Fast Ionic Conductor Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> at the Lithium Metal Anode, *Chem. Mater.*, **28**, 2400–2407 (2016), 10.1021/acs.chemmater.6b00610
- [31] Y. Zhu, X. He, Y. Mo: Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials, Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 23685–23693 (2015), 10.1021/acsami.5b07517
- [32] A.C. Luntz, J. Voss, K. Reuter: Interfacial challenges in solid-state Li ion batteries, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 4599–4604 (2015), 10.1021/acs.jpcclett.5b02352
- [33] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno: High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nat. Energy*, **1**, 16030 (2016), 10.1038/nenergy.2016.30
- [34] L. Porz, T. Swamy, B.W. Sheldon, D. Rettenwander, T. Frömling, H.L. Thaman, S. Berendts, R. Uecker, W.C. Carter, Y.-M. Chiang: Mechanism of Lithium Metal Penetration through Inorganic Solid Electrolytes, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1701003 (2017), 10.1002/aenm.201701003
- [35] M. Wang, J. Sakamoto: Correlating the interface resistance and surface adhesion of the Li metal-solid electrolyte interface, *J. Power Sources*, **377**, 7–11 (2018), 10.1016/j.jpowsour.2017.11.078
- [36] G. Fasching: Werkstoffe für die Elektrotechnik: Mikrophysik, Struktur, Eigenschaften, Springer-Verlag/Wien, Wien (2005), 10.1007/b138728, 10.1007/b138728
- [37] S.R. Narayanan, A.K. Manohar, B.V. Ratnakumar: Fundamental Aspects of Ion Transport In Solid Electrolytes, veröffentlicht in: L.C. Feldman (Hrsg.), *Handbook of Solid State Batteries*, World Scientific (2015); Volume 6, 3–48,
- [38] J.R. Macdonald, W.B. Johnson: Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, Fundamentals of Impedance Spectroscopy, veröffentlicht in: E. Barsoukov, J.R. Macdonald (Hrsg.), *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Wiley-Interscience a John Wiley & Sons Inc. publication, Hoboken, New Jersey (2005), 1–26,
- [39] C.A. Schiller, W. Strunz: The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models, *Electrochim. Acta*, **46**, 3619–3625 (2001), 10.1016/S0013-4686(01)00644-2
- [40] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani: Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, C452-C457 (2010), 10.1149/1.3499564
- [41] M.E. Orazem, P. Shukla, M.A. Membrino: Extension of the measurement model approach for deconvolution of underlying distributions for impedance measurements, *Electrochim. Acta*, **47**, 2027–2034 (2002), 10.1016/S0013-4686(02)00065-8
- [42] M.R. Shoar Abouzari, F. Berkemeier, G. Schmitz, D. Wilmer: On the physical interpretation of constant phase elements, *Solid State Ionics*, **180**, 922–927 (2009), 10.1016/j.ssi.2009.04.002
- [43] C.H. Hsu, F. Mansfeld: Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y<sub>0</sub> into a Capacitance, *Corrosion*, **57**, 747–748 (2001), 10.5006/1.3280607
- [44] J. Exner, R. Moos: Ermittlung spezifischer Materialkennwerte von Schichten mittels Interdigital-Elektroden, In G. Gerlach, A. Schütze (Hrsg.), *12. Dresdner Sensor-Symposium*, 7.-9.12.2015, Dresden, 256–259, 10.5162/12dss2015/P7.10
- [45] D. Schönauer, R. Moos: Detection of water droplets on exhaust gas sensors, *Sens. Actuators, B*, **148**, 624–629 (2010), 10.1016/j.snb.2010.05.060

- [46] J.H. Shu, H.C. Wikle, B.A. Chin: Passive chemiresistor sensor based on iron (II) phthalocyanine thin films for monitoring of nitrogen dioxide, *Sens. Actuators, B*, **148**, 498–503 (2010), 10.1016/j.snb.2010.05.017
- [47] I. Riess: Review of the limitation of the Hebb-Wagner polarization method for measuring partial conductivities in mixed ionic electronic conductors, *Solid State Ionics*, **1996**, 221–232
- [48] M.H. Hebb: Electrical Conductivity of Silver Sulfide, *J. Chem. Phys.*, **20**, 185 (1952), 10.1063/1.1700165
- [49] C. Wagner: Investigations on Silver Sulfide, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1819 (1953), 10.1063/1.1698670
- [50] M.P. O'Callaghan, D.R. Lynham, E.J. Cussen, G.Z. Chen: Structure and Ionic-Transport Properties of Lithium-Containing Garnets  $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$  (Ln = Y, Pr, Nd, Sm–Lu), *Chem. Mater.*, **18**, 4681–4689 (2006), 10.1021/cm060992t
- [51] H. Salmang, H. Scholze: *Keramik*, Springer, Berlin (2007)
- [52] D. Mazza: Remarks on a ternary phase in the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Me}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$  system (Me=Nb, Ta), *Mater. Lett.*, **7**, 205–207 (1988), 10.1016/0167-577X(88)90011-0
- [53] H. Hyooma, K. Hayashi: Crystal structures of  $\text{La}_3\text{Li}_5\text{M}_2\text{O}_{12}$  (M=Nb, Ta), *Mater. Res. Bull.*, **23**, 1399–1407 (1988), 10.1016/0025-5408(88)90264-4
- [54] E.J. Cussen: Structure and ionic conductivity in lithium garnets, *J. Mater. Chem.*, **20**, 5167 (2010), 10.1039/b925553b
- [55] L. van Wüllen, T. Echelmeyer, H.-W. Meyer, D. Wilmer: The mechanism of Li-ion transport in the garnet  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 3298–3303 (2007), 10.1039/b703179c
- [56] V. Thangadurai, S. Adams, W. Weppner: Crystal Structure Revision and Identification of  $\text{Li}^+$ -Ion Migration Pathways in the Garnet-like  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  (M = Nb, Ta) Oxides, *Chem. Mater.*, **16**, 2998–3006 (2004), 10.1021/cm031176d
- [57] 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), *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 437–440 (2003), 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03318.x
- [58] E.J. Cussen: The structure of lithium garnets, Cation disorder and clustering in a new family of fast  $\text{Li}^+$  conductors, *Chem. Commun.*, **86**, 412–413 (2006), 10.1039/B514640B
- [59] M.P. O'Callaghan, A.S. Powell, J.J. Titman, G.Z. Chen, E.J. Cussen: Switching on Fast Lithium Ion Conductivity in Garnets: The Structure and Transport Properties of  $\text{Li}_{3+x}\text{Nd}_3\text{Te}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_{12}$ , *Chem. Mater.*, **20**, 2360–2369 (2008), 10.1021/cm703677q
- [60] R. Murugan, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann, V. Thangadurai: Structure and lithium ion conductivity of bismuth containing lithium garnets  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Bi}_2\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Bi}_2\text{O}_{12}$ , *Mater. Sci. Eng., B*, **143**, 14–20 (2007), 10.1016/j.mseb.2007.07.009
- [61] J. Percival, P.R. Slater: Identification of the Li sites in the Li ion conductor,  $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ , through neutron powder diffraction studies, *Solid State Commun.*, **142**, 355–357 (2007), 10.1016/j.ssc.2007.02.036
- [62] J. Awaka, N. Kijima, Y. Takahashi, H. Hayakawa, J. Akimoto: Synthesis and crystallographic studies of garnet-related lithium-ion conductors  $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ , *Solid State Ionics*, **180**, 602–606 (2009), 10.1016/j.ssi.2008.10.022
- [63] J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto, J. Akimoto: Crystal Structure of Fast Lithium-ion-conducting Cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Chem. Lett.*, **40**, 60–62 (2011), 10.1246/cl.2011.60

- [64] J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto: Synthesis and structure analysis of tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with the garnet-related type structure, *J. Solid State Chem.*, **182**, 2046–2052 (2009), 10.1016/j.jssc.2009.05.020
- [65] H. Xie, J.A. Alonso, Y. Li, M.T. Fernández-Díaz, J.B. Goodenough: Lithium Distribution in Aluminum-Free Cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Chem. Mater.*, **23**, 3587–3589 (2011), 10.1021/cm201671k
- [66] H. Buschmann, J. Dölle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk; *et al.*: Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 19378–19392 (2011), 10.1039/c1cp22108f
- [67] J. Wolfenstine, E. Rangasamy, J.L. Allen, J. Sakamoto: High conductivity of dense tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *J. Power Sources*, **208**, 193–196 (2012), 10.1016/j.jpowsour.2012.02.031
- [68] S. Adams, R.P. Rao: Ion transport and phase transition in  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $x = 0, 0.25$ ), *J. Mater. Chem.*, **22**, 1426–1434 (2012), 10.1039/c1jm14588f
- [69] N. Bernstein, M.D. Johannes, K. Hoang: Origin of the structural phase transition in  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 205702 (2012), 10.1103/PhysRevLett.109.205702
- [70] D. Rettenwander, P. Blaha, R. Laskowski, K. Schwarz, P. Bottke, M. Wilkening, C.A. Geiger, G. Amthauer: DFT Study of the Role of  $\text{Al}^{3+}$  in the Fast Ion-Conductor  $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_{3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Garnet, *Chem. Mater.*, **26**, 2617–2623 (2014), 10.1021/cm5000999
- [71] J.H. Ahn, S.-Y. Park, J.-M. Lee, Y. Park, J.-H. Lee: Local impedance spectroscopic and microstructural analyses of Al-in-diffused  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *J. Power Sources*, **254**, 287–292 (2014), 10.1016/j.jpowsour.2013.12.115
- [72] E. Rangasamy, J. Wolfenstine, J. Sakamoto: The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Solid State Ionics*, **206**, 28–32 (2012), 10.1016/j.ssi.2011.10.022
- [73] Y. Matsuda, K. Sakamoto, M. Matsui, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi: Phase formation of a garnet-type lithium-ion conductor  $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Solid State Ionics*, **277**, 23–29 (2015), 10.1016/j.ssi.2015.04.011
- [74] M. Kotobuki, K. Kanamura, Y. Sato, T. Yoshida: Fabrication of all-solid-state lithium battery with lithium metal anode using  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -added  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte, *J. Power Sources*, **196**, 7750–7754 (2011), 10.1016/j.jpowsour.2011.04.047
- [75] H. Buschmann, S. Berendts, B. Mogwitz, J. Janek: Lithium metal electrode kinetics and ionic conductivity of the solid lithium ion conductors “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ” and  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  with garnet-type structure, *J. Power Sources*, **206**, 236–244 (2012), 10.1016/j.jpowsour.2012.01.094
- [76] T. Thompson, J. Wolfenstine, J.L. Allen, M. Johannes, A. Huq, I.N. David, J. Sakamoto: Tetragonal vs. cubic phase stability in Al – free Ta doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO), *J. Mater. Chem. A*, **2**, 13431–13436 (2014), 10.1039/C4TA02099E
- [77] Y. Wang, W. Lai: Phase transition in lithium garnet oxide ionic conductors  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ : the role of Ta substitution and  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  exposure, *J. Power Sources*, **275**, 612–620 (2015), 10.1016/j.jpowsour.2014.11.062
- [78] R. Inada, K. Kusakabe, T. Tanaka, S. Kudo, Y. Sakurai: Synthesis and properties of Al-free  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  garnet related oxides, *Solid State Ionics*, **262**, 568–572 (2014), 10.1016/j.ssi.2013.09.008
- [79] S. Mukhopadhyay, T. Thompson, J. Sakamoto, A. Huq, J. Wolfenstine, J.L. Allen, N. Bernstein, D.A. Stewart, M.D. Johannes: Structure and Stoichiometry in Supervalent Doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Chem. Mater.*, **27**, 3658–3665 (2015), 10.1021/acs.chemmater.5b00362

- [80] L. Robben, E. Merzlyakova, P. Heitjans, T.M. Gesing: Symmetry reduction due to gallium substitution in the garnet  $\text{Li}_{6.43(2)}\text{Ga}_{0.52(3)}\text{La}_{2.67(4)}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **72**, 287–289 (2016), 10.1107/S2056989016001924
- [81] I. Kokal, M. Somer, P.H.L. Notten, H.T. Hintzen: Sol–gel synthesis and lithium ion conductivity of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with garnet-related type structure, *Solid State Ionics*, **185**, 42–46 (2011), 10.1016/j.ssi.2011.01.002
- [82] Y. Shimonishi, A. Toda, T. Zhang, A. Hirano, N. Imanishi, O. Yamamoto, Y. Takeda: Synthesis of garnet-type  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-1/2x}$  and its stability in aqueous solutions, *Solid State Ionics*, **183**, 48–53 (2011), 10.1016/j.ssi.2010.12.010
- [83] S. Ohta, T. Kobayashi, T. Asaoka: High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0-2$ ), *J. Power Sources*, **196**, 3342–3345 (2011), 10.1016/j.jpowsour.2010.11.089
- [84] M. Huang, T. Liu, Y. Deng, H. Geng, Y. Shen, Y. Lin, C.-W. Nan: Effect of sintering temperature on structure and ionic conductivity of  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-0.5x}$  ( $x=0.5\sim 0.7$ ) ceramics, *Solid State Ionics*, **204-205**, 41–45 (2011), 10.1016/j.ssi.2011.10.003
- [85] J.-F. Wu, E.-Y. Chen, Y. Yu, L. Liu, Y. Wu, W.-K. Pang, V.K. Peterson, X. Guo: Gallium-Doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Garnet-Type Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2016), 10.1021/acsami.6b13902
- [86] L. Buannic, B. Orayech, J.-M. López Del Amo, J. Carrasco, N.A. Katcho, F. Aguesse, W. Manalastas, W. Zhang, J. Kilner, A. Llordés: Dual Substitution Strategy to Enhance  $\text{Li}^+$  Ionic Conductivity in  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Solid Electrolyte, *Chem. Mater.*, **29**, 1769–1778 (2017), 10.1021/acs.chemmater.6b05369
- [87] J.-F. Wu, W.K. Pang, V.K. Peterson, L. Wei, X. Guo: Garnet-Type Fast Li-Ion Conductors with High Ionic Conductivities for All-Solid-State Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 12461–12468 (2017), 10.1021/acsami.7b00614
- [88] C. Galven, J.-L. Fourquet, M.-P. Crosnier-Lopez, F. Le Berre: Instability of the Lithium Garnet  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Sn}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  Exchange and Structural Study, *Chem. Mater.*, **23**, 1892–1900 (2011), 10.1021/cm103595x
- [89] S. Toda, K. Ishiguro, Y. Shimonishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi: Low temperature cubic garnet-type  $\text{CO}_2$ -doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Solid State Ionics*, **233**, 102–106 (2013), 10.1016/j.ssi.2012.12.007
- [90] 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**, 11419–11428 (2013), 10.1039/c3ta11996c
- [91] M. Matsui, K. Sakamoto, K. Takahashi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi: Phase transformation of the garnet structured lithium ion conductor:  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Solid State Ionics*, **262**, 155–159 (2014), 10.1016/j.ssi.2013.09.027
- [92] C. Galven, J. Dittmer, E. Suard, F. Le Berre, M.-P. Crosnier-Lopez: Instability of Lithium Garnets against Moisture. Structural Characterization and Dynamics of  $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Sn}_2\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_{5-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ , *Chem. Mater.*, **24**, 3335–3345 (2012), 10.1021/cm300964k
- [93] Y. Jin, P.J. McGinn:  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  electrolyte stability in air and fabrication of a  $\text{Li}/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{Cu}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$  solid-state battery, *J. Power Sources*, **239**, 326–331 (2013), 10.1016/j.jpowsour.2013.03.155
- [94] W. Xia, B. Xu, H. Duan, X. Tang, Y. Guo, H. Kang, H. Li, H. Liu: Reaction mechanisms of lithium garnet pellets in ambient air, The effect of humidity and  $\text{CO}_2$ , *J. Am. Ceram. Soc.*, **100**, 2832–2839 (2017), 10.1111/jace.14865

- [95] L. Cheng, C.H. Wu, A. Jarry, W. Chen, Y. Ye, J. Zhu, R. Kostecki, K. Persson, J. Guo, M. Salmeron; *et al.*: Interrelationships among Grain Size, Surface Composition, Air Stability, and Interfacial Resistance of Al-Substituted  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Solid Electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 17649–17655 (2015), 10.1021/acsami.5b02528
- [96] D.D. Williams, R.R. Miller: Effect of Water Vapor on the  $\text{LiOH-CO}_2$  Reaction. Dynamic Isothermal System, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**, 454–457 (1970), 10.1021/i160035a024
- [97] L. Cheng, E.J. Crumlin, W. Chen, R. Qiao, H. Hou, S. Franz Lux, V. Zorba, R. Russo, R. Kostecki, Z. Liu; *et al.*: The origin of high electrolyte-electrode interfacial resistances in lithium cells containing garnet type solid electrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 18294–18300 (2014), 10.1039/c4cp02921f
- [98] J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Saito, K. Uchida, M. Tezuka: Lithium carbonate as a solid electrolyte, *Solid State Ionics*, **53-56**, 791–797 (1992), 10.1016/0167-2738(92)90256-0
- [99] L. Cheng, W. Chen, M. Kunz, K. Persson, N. Tamura, G. Chen, M. Doeff: Effect of Surface Microstructure on Electrochemical Performance of Garnet Solid Electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 2073–2081 (2015), 10.1021/am508111r
- [100] A. Sharafi, E. Kazyak, A.L. Davis, S. Yu, T. Thompson, D.J. Siegel, N.P. Dasgupta, J. Sakamoto: Surface Chemistry Mechanism of Ultra-Low Interfacial Resistance in the Solid-State Electrolyte  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Chem. Mater.*, **29**, 7961–7968 (2017), 10.1021/acs.chemmater.7b03002
- [101] J. Wolfenstine, J.L. Allen, J. Read, J. Sakamoto: Chemical stability of cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with molten lithium at elevated temperature, *J. Mater. Sci.*, **48**, 5846–5851 (2013), 10.1007/s10853-013-7380-z
- [102] C.-L. Tsai, V. Roddatis, C.V. Chandran, Q. Ma, S. Uhlenbruck, M. Bram, P. Heitjans, O. Guillon:  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Interface Modification for Li Dendrite Prevention, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 10617–10626 (2016), 10.1021/acsami.6b00831
- [103] C. Wang, Y. Gong, B. Liu, K. Fu, Y. Yao, E. Hitz, Y. Li, J. Dai, S. Xu, W. Luo; *et al.*: Conformal, Nanoscale ZnO Surface Modification of Garnet-Based Solid-State Electrolyte for Lithium Metal Anodes, *Nano Lett.*, **17**, 565–571 (2017), 10.1021/acs.nanolett.6b04695
- [104] W. Luo, Y. Gong, Y. Zhu, K.K. Fu, J. Dai, S.D. Lacey, C. Wang, B. Liu, X. Han, Y. Mo; *et al.*: Transition from Superlithiophobicity to Superlithiophilicity of Garnet Solid-State Electrolyte, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 12258–12262 (2016), 10.1021/jacs.6b06777
- [105] X. Han, Y. Gong, K.K. Fu, X. He, G.T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff; *et al.*: Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries, *Nat. Mater. (Nature Materials)*, **16**, 572–579 (2017), 10.1038/nmat4821
- [106] A.A. Hubaud, D.J. Schroeder, B.J. Ingram, J.S. Okasinski, J.T. Vaughey: Thermal expansion in the garnet-type solid electrolyte  $(\text{Li}_{7-x}\text{Al}_x/3)\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  as a function of Al content, *J. Alloys Compd.*, **644**, 804–807 (2015), 10.1016/j.jallcom.2015.05.067
- [107] D. Hanft, J. Exner, R. Moos: Thick-films of garnet-type lithium ion conductor prepared by the Aerosol Deposition Method: The role of morphology and annealing treatment on the ionic conductivity, *J. Power Sources*, **361**, 61–69 (2017), 10.1016/j.jpowsour.2017.06.061
- [108] M. Saccoccio, J. Yu, Z. Lu, S.C.T. Kwok, J. Wang, K.K. Yeung, M.M.F. Yuen, F. Ciucci: Low temperature pulsed laser deposition of garnet  $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$  films as all solid-state lithium battery electrolytes, *J. Power Sources*, **365**, 43–52 (2017), 10.1016/j.jpowsour.2017.08.020
- [109] J. Tan, A. Tiwari: Fabrication and Characterization of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Thin Films for Lithium Ion Battery, *ECS Solid State Lett.*, **1**, Q57–Q60 (2012), 10.1149/2.013206ssl

- [110] S. Ohta, T. Kobayashi, J. Seki, T. Asaoka: Electrochemical performance of an all-solid-state lithium ion battery with garnet-type oxide electrolyte, *J. Power Sources*, **202**, 332–335 (2012), 10.1016/j.jpowsour.2011.10.064
- [111] S. Kim, M. Hirayama, S. Taminato, R. Kanno: Epitaxial growth and lithium ion conductivity of lithium-oxide garnet for an all solid-state battery electrolyte, *Dalton Trans.*, **42**, 13112–13117 (2013), 10.1039/c3dt51795k
- [112] J.S. Park, L. Cheng, V. Zorba, A. Mehta, J. Cabana, G. Chen, M.M. Doeff, T.J. Richardson, J.H. Park, J.-W. Son; *et al.*: Effects of crystallinity and impurities on the electrical conductivity of Li–La–Zr–O thin films, *Thin Solid Films*, **576**, 55–60 (2015), 10.1016/j.tsf.2014.11.019
- [113] M. Rawlence, I. Garbayo, S. Buecheler, J.L.M. Rupp: On the chemical stability of post-lithiated garnet Al-stabilized  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid state electrolyte thin films, *Nanoscale*, **8**, 14746–14753 (2016), 10.1039/c6nr04162k
- [114] E. Hanc, W. Zając, L. Lu, B. Yan, M. Kotobuki, M. Ziąbka, J. Molenda: On fabrication procedures of Li-ion conducting garnets, *J. Solid State Chem.*, **248**, 51–60 (2017), 10.1016/j.jssc.2017.01.017
- [115] J. Reinacher, S. Berendts, J. Janek: Preparation and electrical properties of garnet-type  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  lithium solid electrolyte thin films prepared by pulsed laser deposition, *Solid State Ionics*, **258**, 1–7 (2014), 10.1016/j.ssi.2014.01.046
- [116] E. Kazyak, K.-H. Chen, K.N. Wood, A.L. Davis, T. Thompson, A.R. Bielinski, A.J. Sanchez, X. Wang, C. Wang, J. Sakamoto; *et al.*: Atomic Layer Deposition of the Solid Electrolyte Garnet  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Chem. Mater.*, **29**, 3785–3792 (2017), 10.1021/acs.chemmater.7b00944
- [117] M. Rawlence, A.N. Filippin, A. Waeckerlin, T.-Y. Lin, E. Cuervo-Reyes, A. Remhof, C. Battaglia, J. Rupp, S. Buecheler: The Effect of Gallium Substitution on Lithium Ion Conductivity and Phase Evolution in Sputtered  $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 13720–13728 (2018), 10.1021/acsami.8b03163
- [118] D.J. Kalita, S.H. Lee, K.S. Lee, D.H. Ko, Y.S. Yoon: Ionic conductivity properties of amorphous Li–La–Zr–O solid electrolyte for thin film batteries, *Solid State Ionics*, **229**, 14–19 (2012), 10.1016/j.ssi.2012.09.011
- [119] S. Lobe, C. Dellen, M. Finsterbusch, H.-G. Gehrke, D. Sebold, C.-L. Tsai, S. Uhlenbruck, O. Guillon: Radio frequency magnetron sputtering of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  thin films for solid-state batteries, *J. Power Sources*, **307**, 684–689 (2016), 10.1016/j.jpowsour.2015.12.054
- [120] C. Lohö, R. Djenadic, M. Bruns, O. Clemens, H. Hahn: Garnet-Type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Solid Electrolyte Thin Films Grown by  $\text{CO}_2$ -Laser Assisted CVD for All-Solid-State Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A6131–A6139 (2016), 10.1149/2.0201701jes
- [121] R.-J. Chen, M. Huang, W.-Z. Huang, Y. Shen, Y.-H. Lin, C.-W. Nan: Sol–gel derived Li–La–Zr–O thin films as solid electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 13277 (2014), 10.1039/C4TA02289K
- [122] M. Zarabian, M. Bartolini, P. Pereira-Almao, V. Thangadurai: X-ray Photoelectron Spectroscopy and AC Impedance Spectroscopy Studies of Li-La-Zr-O Solid Electrolyte Thin Film/ $\text{LiCoO}_2$  Cathode Interface for All-Solid-State Li Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A1133–A1139 (2017), 10.1149/2.0621706jes
- [123] K. Tadanaga, H. Egawa, A. Hayashi, M. Tatsumisago, J. Mosa, M. Aparicio, A. Duran: Preparation of lithium ion conductive Al-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  thin films by a sol–gel process, *J. Power Sources*, **273**, 844–847 (2015), 10.1016/j.jpowsour.2014.09.164

- [124] X. Yan, Z. Li, H. Ying, F. Nie, L. Xue, Z. Wen, W.-Q. Han: A novel thin solid electrolyte film and its application in all-solid-state battery at room temperature, *Ionics*, **24**, 1545–1551 (2018), 10.1007/s11581-017-2353-x
- [125] F. Langer, I. Bardenhagen, J. Glenneberg, R. Kun: Microstructure and temperature dependent lithium ion transport of ceramic–polymer composite electrolyte for solid-state lithium ion batteries based on garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Solid State Ionics*, **291**, 8–13 (2016), 10.1016/j.ssi.2016.04.014
- [126] T. Yang, J. Zheng, Q. Cheng, Y.-Y. Hu, C.K. Chan: Composite Polymer Electrolytes with  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Garnet-Type Nanowires as Ceramic Fillers: Mechanism of Conductivity Enhancement and Role of Doping and Morphology, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 21773–21780 (2017), 10.1021/acsami.7b03806
- [127] P. Buvana, K. Vishista, D. Shanmukaraj, R. Murugan: Lithium garnet oxide dispersed polymer composite membrane for rechargeable lithium batteries, *Ionics*, **23**, 541–548 (2017), 10.1007/s11581-016-1830-y
- [128] K. Karthik, R. Murugan: Lithium garnet based free-standing solid polymer composite membrane for rechargeable lithium battery, *J. Solid State Electrochem.*, **22**, 2989–2998 (2018), 10.1007/s10008-018-4010-3
- [129] K. Yoshima, Y. Harada, N. Takami: Thin hybrid electrolyte based on garnet-type lithium-ion conductor  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  for 12 V-class bipolar batteries, *J. Power Sources*, **302**, 283–290 (2016), 10.1016/j.jpowsour.2015.10.031
- [130] A. Gutiérrez-Pardo, A.I. Pitillas Martínez, L. Otaegui, M. Schneider, A. Roters, A. Llordés, F. Aguesse, L. Buannic: Will the competitive future of solid state Li metal batteries rely on a ceramic or a composite electrolyte?, *Sustainable Energy Fuels*, **2**, 2325–2334 (2018), 10.1039/C8SE00273H
- [131] E. Yi, W. Wang, J. Kieffer, R.M. Laine: Flame made nanoparticles permit processing of dense, flexible,  $\text{Li}^+$  conducting ceramic electrolyte thin films of cubic- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (c-LLZO), *J. Mater. Chem. A*, **4**, 12947–12954 (2016), 10.1039/C6TA04492A
- [132] S. Xu, D.W. McOwen, C. Wang, L. Zhang, W. Luo, C. Chen, Y. Li, Y. Gong, J. Dai, Y. Kuang; *et al.*: Three-Dimensional, Solid-State Mixed Electron-Ion Conductive Framework for Lithium Metal Anode, *Nano Lett.*, **18**, 3926–3933 (2018), 10.1021/acs.nanolett.8b01295
- [133] G.T. Hitz, D.W. McOwen, L. Zhang, Z. Ma, Z. Fu, Y. Wen, Y. Gong, J. Dai, T.R. Hamann, L. Hu; *et al.*: High-rate lithium cycling in a scalable trilayer Li-garnet-electrolyte architecture, *Mater. Today* (2018), 10.1016/j.mattod.2018.04.004
- [134] C.-W. Ahn, J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, D.-S. Park: Microstructure and Ionic Conductivity in  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Film Prepared by Aerosol Deposition Method, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A60-A63 (2014), 10.1149/2.0411501jes
- [135] R. Inada, T. Okada, A. Bando, T. Tojo, Y. Sakurai: Properties of garnet-type  $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$  solid electrolyte films fabricated by aerosol deposition method, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **27**, 350–355 (2017), 10.1016/j.pnsc.2017.06.002
- [136] C.B. Carter, M.G. Norton: Ceramic materials: Science and engineering, Springer, New York (2007)
- [137] P.L. Fauchais, J.V.R. Heberlein, M.I. Boulos: Thermal Spray Fundamentals, Springer US, Boston, MA (2014), 10.1007/978-0-387-68991-3, 10.1007/978-0-387-68991-3

- [138] M. Schubert, M. Hahn, J. Exner, J. Kita, R. Moos: Effect of substrate hardness and surface roughness on the film formation of aerosol-deposited ceramic films, *Funct. Mater. Lett.*, **10**, 1750045 (2017), 10.1142/S179360471750045X
- [139] J. Exner, M. Hahn, M. Schubert, D. Hanft, P. Fuierer, R. Moos: Powder requirements for aerosol deposition of alumina films, *Adv. Powder Technol.*, **26**, 1143–1151 (2015), 10.1016/j.apt.2015.05.016
- [140] T. Miyoshi: Evaluation of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ceramics Prepared by Aerosol Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 7018–7023 (2007), 10.1143/JJAP.46.7018
- [141] K. Sahner, M. Kaspar, R. Moos: Assessment of the novel aerosol deposition method for room temperature preparation of metal oxide gas sensor films, *Sens. Actuators, B*, **139**, 394–399 (2009), 10.1016/j.snb.2009.03.011
- [142] W. Schafbauer, F. Schulze-Küppers, S. Baumann, W.A. Meulenber, N.H. Menzler, H.P. Buchkremer, D. Stöver: Tape Casting as a Multi Purpose Shaping Technology for Different Applications in Energy Issues, *Mater. Sci. Forum*, **706-709**, 1035–1040 (2012), 10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.1035
- [143] M. Bektas, D. Hanft, D. Schönauer-Kamin, T. Stöcker, G. Hagen, R. Moos: Aerosol-deposited BaFe<sub>0.7</sub>Ta<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> for nitrogen monoxide and temperature-independent oxygen sensing, *J. Sens. Sens. Syst.*, **3**, 223–229 (2014), 10.5194/jsss-3-223-2014
- [144] G. Hagen, M. Feulner, R. Werner, M. Schubert, A. Müller, G. Rieß, D. Brüggemann, R. Moos: Capacitive soot sensor for diesel exhausts, *Sens. Actuators, B*, **236**, 1020–1027 (2016), 10.1016/j.snb.2016.05.006
- [145] M. Bektas, T. Stöcker, A. Mergner, G. Hagen, R. Moos: Combined resistive and thermoelectric oxygen sensor with almost temperature-independent characteristics, *J. Sens. Sens. Syst.*, **7**, 289–297 (2018), 10.5194/jsss-7-289-2018
- [146] J. Exner, G. Albrecht, D. Schönauer-Kamin, J. Kita, R. Moos: Pulsed Polarization-Based NO<sub>x</sub> Sensors of YSZ Films Produced by the Aerosol Deposition Method and by Screen-Printing, *Sensors*, **17**, 1715 (2017), 10.3390/s17081715
- [147] D. Hanft, M. Bektas, R. Moos: Powder Pre-Treatment for Aerosol Deposition of Tin Dioxide Coatings for Gas Sensors, *Materials*, **11**, 1342 (2018), 10.3390/ma11081342
- [148] M. Schubert, J. Exner, R. Moos: Influence of Carrier Gas Composition on the Stress of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings Prepared by the Aerosol Deposition Method, *Materials*, **7**, 5633–5642 (2014), 10.3390/ma7085633
- [149] N. Leupold, M. Schubert, J. Kita, R. Moos: Influence of High Temperature Annealing on the Dielectric Properties of Alumina Films Prepared by the Aerosol Deposition Method, *Funct. Mater. Lett.*, **11**, 1850022 (2018), 10.1142/S1793604718500224
- [150] M. Schubert, N. Leupold, J. Exner, J. Kita, R. Moos: High-Temperature Electrical Insulation Behavior of Alumina Films Prepared at Room Temperature by Aerosol Deposition and Influence of Annealing Process and Powder Impurities, *J. Therm. Spray Technol.*, **27**, 870–879 (2018), 10.1007/s11666-018-0719-x
- [151] N. Seto, K. Endo, N. Sakamoto, S. Hirose, J. Akedo: Hard α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Film Coating on Industrial Roller Using Aerosol Deposition Method, *J. Therm. Spray Technol.*, **23**, 1373–1381 (2014), 10.1007/s11666-014-0135-9
- [152] S. Kauffmann-Weiss, W. Hässler, E. Guenther, J. Scheiter, S. Denneler, P. Glosse, T. Berthold, M. Oomen, T. Arndt, T. Stöcker; *et al.*: Superconducting Properties of Thick Films on Hastelloy

- Prepared by the Aerosol Deposition Method With *Ex Situ* MgB<sub>2</sub> Powder, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **27**, 1–4 (2017), 10.1109/TASC.2017.2669479
- [153] D. Hanft, P. Glosse, S. Denneker, T. Berthold, M. Oomen, S. Kauffmann-Weiss, F. Weis, W. Häßler, B. Holzappel, R. Moos: The Aerosol Deposition Method: A Modified Aerosol Generation Unit to Improve Coating Quality, *Materials*, **11**, 1572 (2018), 10.3390/ma11091572
- [154] B.B. Sinha, K.C. Chung: Fabrication and Properties of MgB<sub>2</sub> Coated Superconducting Tapes, *J. Supercond. Novel Magn.*, **26**, 1507–1511 (2013), 10.1007/s10948-012-1957-7
- [155] T. Maki, S. Sugimoto, T. Kagotani, K. Inomata, J. Akedo: Effect of Applied Magnetic Field on Magnetic Properties of Sm-Fe-N Films Prepared by Aerosol Deposition Method, *Mater. Trans.*, **45**, 2626–2629 (2004)
- [156] T. Maki, S. Sugimoto, T. Kagotani, K. Inomata, J. Akedo, T. Ishikawa, K. Ohmori: Influence of deposition angle on the magnetic properties of Sm-Fe-N films fabricated by aerosol deposition method, *J. Alloys Compd.*, **408-412**, 1409–1412 (2006), 10.1016/j.jallcom.2005.04.040
- [157] T. Stöcker, J. Xner, M. Schubert, M. Streibl, R. Moos: Influence of Oxygen Partial Pressure during Processing on the Thermoelectric Properties of Aerosol-Deposited CuFeO<sub>2</sub>, *Materials*, **9**, 227 (2016), 10.3390/ma9040227
- [158] S. Baba, H. Sato, L. Huang, A. Uritani, R. Funahashi, J. Akedo: Formation and characterization of polyethylene terephthalate-based (Bi<sub>0.15</sub>Sb<sub>0.85</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric modules with CoSb<sub>3</sub> adhesion layer by aerosol deposition, *J. Alloys Compd.*, **589**, 56–60 (2014), 10.1016/j.jallcom.2013.11.180
- [159] M. Schubert, C. Münch, S. Schuurman, V. Poulain, J. Kita, R. Moos: Characterization of nickel manganite NTC thermistor films prepared by aerosol deposition at room temperature, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **38**, 613–619 (2018), 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.005
- [160] M. Schubert, J. Kita, C. Münch, R. Moos: Analysis of the characteristics of thick-film NTC thermistor devices manufactured by screen-printing and firing technique and by room temperature aerosol deposition method (ADM), *Funct. Mater. Lett.*, **10**, 1750073 (2017), 10.1142/S1793604717500734
- [161] J.-E. Kang, J. Ryu, G. Han, J.-J. Choi, W.-H. Yoon, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, C.-W. Ahn, J.H. Choi, D.-S. Park: LaNiO<sub>3</sub> conducting particle dispersed NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite NTC thermistor thick films by aerosol deposition, *J. Alloys Compd.*, **534**, 70–73 (2012), 10.1016/j.jallcom.2012.04.038
- [162] J. Akedo, J.-H. Park, Y. Kawakami: Piezoelectric thick film fabricated with aerosol deposition and its application to piezoelectric devices, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 07LA02 (2018), 10.7567/JJAP.57.07LA02
- [163] Y. Kawakami, M. Watanabe, K.-I. Arai, S. Sugimoto: Piezoelectric Properties and Microstructure of BaTiO<sub>3</sub> Films on Heat-Resistant Stainless-Steel Substrates Deposited Using Aerosol Deposition, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **41**, 279–283 (2016), 10.14723/tmrj.41.279
- [164] S.-C. Lin, W.-J. Wu: Fabrication of PZT MEMS energy harvester based on silicon and stainless-steel substrates utilizing an aerosol deposition method, *J. Micromech. Microeng.*, **23**, 125028 (2013), 10.1088/0960-1317/23/12/125028
- [165] F. Panzer, D. Hanft, T.P. Gujar, F.-J. Kahle, M. Thelakkat, A. Köhler, R. Moos: Compact Layers of Hybrid Halide Perovskites Fabricated via the Aerosol Deposition Process—Uncoupling Material Synthesis and Layer Formation, *Materials*, **9**, 277 (2016), 10.3390/ma9040277
- [166] S.H. Cho, Y.J. Yoon: Multi-layer TiO<sub>2</sub> films prepared by aerosol deposition method for dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films*, **547**, 91–94 (2013), 10.1016/j.tsf.2013.04.107

- [167] J. Exner, P. Fuierer, R. Moos: Aerosol Codeposition of Ceramics: Mixtures of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ , *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 717–723 (2014), 10.1111/jace.13364
- [168] J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: Tuning of the electrical conductivity of  $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$  oxygen sensing films by aerosol co-deposition with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Sens. Actuators, B*, **230**, 427–433 (2016), 10.1016/j.snb.2016.02.033
- [169] J. Exner, P. Fuierer, R. Moos: Aerosol deposition of (Cu,Ti) substituted bismuth vanadate films, *Thin Solid Films*, **573**, 185–190 (2014), 10.1016/j.tsf.2014.11.037
- [170] J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, J. Kita, R. Moos: How to treat powders for the room temperature aerosol deposition method to avoid porous, low strength ceramic films, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **39**, 592–600 (2018), 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.008
- [171] J.-J. Choi, K.-S. Cho, J.-H. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon, J.-W. Kim, C.-W. Ahn, J. Yun, D.-S. Park: Low temperature preparation and characterization of LSGMC based IT-SOFC cell by aerosol deposition, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 115–121 (2012), 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.036
- [172] J.-J. Choi, D.-S. Park, B.-D. Hahn, J. Ryu, W.-H. Yoon: Oxidation Behavior of Ferritic Steel Alloy Coated with Highly Dense Conducting Ceramics by Aerosol Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 2601–2606 (2008), 10.1111/j.1551-2916.2008.02506.x
- [173] J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, J.-H. Choi, D.-S. Park: Oxidation behavior of ferritic steel alloy coated with LSM–YSZ composite ceramics by aerosol deposition, *J. Alloys Compd.*, **492**, 488–495 (2010), 10.1016/j.jallcom.2009.11.146
- [174] J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, D.-S. Park: Dense spinel  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  film coating by aerosol deposition on ferritic steel alloy for protection of chromic evaporation and low-conductivity scale formation, *J. Mater. Sci.*, **44**, 843–848 (2009), 10.1007/s10853-008-3132-x
- [175] J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, J.-H. Choi, D.-S. Park: Ni-Containing Conducting Ceramic as an Oxidation Protective Coating on Metallic Interconnects by Aerosol Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 1614–1618 (2010), 10.1111/j.1551-2916.2010.03646.x
- [176] H. Usui, Y. Kiri, H. Sakaguchi: Effect of carrier gas on anode performance of Si thick-film electrodes prepared by gas-deposition method, *Thin Solid Films*, **520**, 7006–7010 (2012), 10.1016/j.tsf.2012.07.093
- [177] M. Shimizu, H. Usui, T. Suzumura, H. Sakaguchi: Analysis of the Deterioration Mechanism of Si Electrode as a Li-Ion Battery Anode Using Raman Microspectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 2975–2982 (2015), 10.1021/jp5121965
- [178] H. Usui, K. Nouno, Y. Takemoto, K. Nakada, A. Ishii, H. Sakaguchi: Influence of mechanical grinding on lithium insertion and extraction properties of iron silicide/silicon composites, *J. Power Sources*, **268**, 848–852 (2014), 10.1016/j.jpowsour.2014.06.105
- [179] R. Inada, S. Yasuda, M. Tojo, K. Tsuritani, T. Tojo, Y. Sakurai: Development of Lithium-Stuffed Garnet-Type Oxide Solid Electrolytes with High Ionic Conductivity for Application to All-Solid-State Batteries, *Front. Energy Res.*, **4**, 336 (2016), 10.3389/fenrg.2016.00028
- [180] R. Inada, K. Shibukawa, C. Masada, Y. Nakanishi, Y. Sakurai: Characterization of as-deposited  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  thin film electrode prepared by aerosol deposition method, *J. Power Sources*, **253**, 181–186 (2014), 10.1016/j.jpowsour.2013.12.084
- [181] M. Shimizu, H. Usui, H. Sakaguchi: Functional ionic liquid for enhancement of Li-ion transfer, Effect of cation structure on charge–discharge performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 5139–5147 (2016), 10.1039/C5CP05008A

- [182] A. Khan, C.-W. Ahn, J. Ryu, W.-H. Yoon, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, J.-W. Kim, D.-S. Park: Effect of Annealing on Properties of Lithium Aluminum Germanium Phosphate Electrolyte Thick Films Prepared by Aerosol Deposition, *Met. Mater. Int.*, **20**, 399–404 (2014), 10.1007/s12540-014-1018-9
- [183] R. Inada, K.-i. Ishida, M. Tojo, T. Okada, T. Tojo, Y. Sakurai: Properties of aerosol deposited NASICON-type  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte thin films, *Ceram. Int.*, **41**, 11136–11142 (2015), 10.1016/j.ceramint.2015.05.062
- [184] D. Popovici, H. Nagai, S. Fujishima, J. Akedo: Preparation of Lithium Aluminum Titanium Phosphate Electrolytes Thick Films by Aerosol Deposition Method, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3847–3850 (2011), 10.1111/j.1551-2916.2011.04551.x
- [185] R. Inada, S. Yasuda, H. Hosokawa, M. Saito, T. Tojo, Y. Sakurai: Formation and Stability of Interface between Garnet-Type Ta-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Solid Electrolyte and Lithium Metal Electrode, *Batteries*, **4**, 26 (2018), 10.3390/batteries4020026
- [186] J.-J. Choi, C.-W. Ahn, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, D.-S. Park: Li-ion Conducting  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  Electrolyte Thick Films Fabricated by Aerosol Deposition, *J. Korean Phys. Soc.*, **68**, 12–16 (2016), 10.3938/jkps.68.12
- [187] C.-W. Ahn, J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, D.-S. Park: Microstructure and electrochemical properties of graphite and C-coated  $\text{LiFePO}_4$  films fabricated by aerosol deposition method for Li ion battery, *Carbon*, **82**, 135–142 (2015), 10.1016/j.carbon.2014.10.043
- [188] 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**, 554–558 (2014), 10.1016/j.jpowsour.2014.08.110
- [189] I. Kim, J. Park, T.-H. Nam, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, D.-S. Park, C.-W. Ahn, G. Wang, H.-J. Ahn: Electrochemical properties of an as-deposited  $\text{LiFePO}_4$  thin film electrode prepared by aerosol deposition, *J. Power Sources*, **244**, 646–651 (2013), 10.1016/j.jpowsour.2012.12.108
- [190] R. Inada, K. Okuno, S. Kito, T. Tojo, Y. Sakurai: Properties of Lithium Trivanadate Film Electrodes Formed on Garnet-Type Oxide Solid Electrolyte by Aerosol Deposition, *Materials*, **11**, 1570 (2018), 10.3390/ma11091570
- [191] I. Kim, T.-H. Nam, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, D.-S. Park, C.-W. Ahn, B. Chun, G. Wang, H.-J. Ahn:  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  thin film electrode by aerosol deposition, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 64 (2012), 10.1186/1556-276X-7-64
- [192] S. Iwasaki, T. Hamanaka, T. Yamakawa, W.C. West, K. Yamamoto, M. Motoyama, T. Hirayama, Y. Iriyama: Preparation of thick-film  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  electrodes by aerosol deposition and its application to all-solid-state batteries, *J. Power Sources*, **272**, 1086–1090 (2014), 10.1016/j.jpowsour.2014.09.038
- [193] T. Kato, S. Iwasaki, Y. Ishii, M. Motoyama, W.C. West, Y. Yamamoto, Y. Iriyama: Preparation of thick-film electrode-solid electrolyte composites on  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  and their electrochemical properties, *J. Power Sources*, **303**, 65–72 (2016), 10.1016/j.jpowsour.2015.10.101
- [194] S. Takai, H. Sakaguchi, K. Tanaka, Y. Nagao, T. Esaka: Cathode Performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Thick Films Prepared by Gas-Deposition for Lithium Rechargeable Battery, *Electrochemistry*, **76**, 293–296 (2008), 10.5796/electrochemistry.76.293
- [195] Y. Imanaka: Materials and Processes of Microelectronic Packaging including Low-Temperature Cofired Ceramics Technology (Past, Present and Future), *J. Ceram. Sci. Technol.*, **6**, 291–300 (2015), 10.4416/JCST2015-00050

- [196] M.W. Lee, J.J. Park, D.Y. Kim, S.S. Yoon, H.Y. Kim, D.H. Kim, S.C. James, S. Chandra, T. Coyle, J.H. Ryu; *et al.*: Optimization of supersonic nozzle flow for titanium dioxide thin-film coating by aerosol deposition, *J. Aerosol Sci.*, **42**, 771–780 (2011), 10.1016/j.jaerosci.2011.07.006
- [197] J.-J. Park, M.-W. Lee, S.S. Yoon, H.-Y. Kim, S.C. James, S.D. Heister, S. Chandra, W.-H. Yoon, D.-S. Park, J. Ryu: Supersonic Nozzle Flow Simulations for Particle Coating Applications: Effects of Shockwaves, Nozzle Geometry, Ambient Pressure, and Substrate Location upon Flow Characteristics, *J. Therm. Spray Technol.*, **20**, 514–522 (2011), 10.1007/s11666-010-9542-8
- [198] H. Park, H. Kwon, C. Lee: Inflight Particle Behavior in the Vacuum Kinetic Spray Process, *J. Therm. Spray Technol.*, **26**, 1616–1631 (2017), 10.1007/s11666-017-0614-x
- [199] S.D. Johnson, D. Schwer, D.-S. Park, Y.-S. Park, E.P. Gorzkowski: Deposition efficiency of barium hexaferrite by aerosol deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **332**, 542–549 (2017), 10.1016/j.surfcoat.2017.06.085
- [200] P. King, M. Yandouzi, B. Jodoin: Modern Cold Spray, The Physics of Coldspray, veröffentlicht in: J. Villafuerte (Hrsg.), *Modern Cold Spray*, Springer International Publishing, Cham (2015), 31–72,
- [201] M. Yoshida, H. Ogiso, S. Nakano, J. Akedo: Compression test system for a single submicrometer particle, *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 93905 (2005), 10.1063/1.2038187
- [202] P. Sarobol, A.C. Hall, D.A. Urrea, M.E. Chandross, J.D. Carroll, B.L. Boyce, W.M. Mook, P.G. Kotula, B.B. McKenzie, D.C. Bufford: Deformation behavior of sub-micron and micron sized alumina particles in compression, Albuquerque, New Mexico (2014)
- [203] H. Ogawa: Atomistic Simulation of the Aerosol Deposition Method with Zirconia Nanoparticles, *Mater. Trans.*, **47**, 1945–1948 (2006), 10.2320/matertrans.47.1945
- [204] H. Ogawa: Molecular Dynamics Simulation on the Modification of Crystallographic Orientation in Fragmented Particles in the Aerosol-Deposition Process, *Mater. Trans.*, **48**, 2067–2071 (2007), 10.2320/matertrans.MA200712
- [205] H. Ogawa: Molecular Dynamics Simulation on the Single Particle Impacts in the Aerosol Deposition Process, *Mater. Trans.*, **46**, 1235–1239 (2005), 10.2320/matertrans.46.1235
- [206] H. Park, J. Kim, C. Lee: Dynamic fragmentation process and fragment microstructure evolution of alumina particles in a vacuum kinetic spraying system, *Scr. Mater.*, **108**, 72–75 (2015), 10.1016/j.scriptamat.2015.06.020
- [207] B. Daneshian, H. Assadi: Impact Behavior of Intrinsically Brittle Nanoparticles: A Molecular Dynamics Perspective, *J. Therm. Spray Technol.*, **23**, 541–550 (2013), 10.1007/s11666-013-0019-4
- [208] Y. Imanaka, H. Amada, F. Kumasaka, N. Takahashi, T. Yamasaki, M. Ohfuchi, C. Kaneta: Nanoparticulated Dense and Stress-Free Ceramic Thick Film for Material Integration, *Adv. Eng. Mater.*, **15**, 1129–1135 (2013), 10.1002/adem.201300174
- [209] K. Naoe, M. Nishiki, K. Sato: Microstructure and Electron Energy-Loss Spectroscopy Analysis of Interface Between Cu Substrate and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Film Formed by Aerosol Deposition Method, *J. Therm. Spray Technol.*, **23**, 1333–1338 (2014), 10.1007/s11666-014-0172-4
- [210] J. Kim, J.I. Lee, D.S. Park, E.S. Park: Enhancement of interface anchoring and densification of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating by metal substrate manipulation in aerosol deposition process, *J. Appl. Phys.*, **117**, 14903 (2015), 10.1063/1.4905241
- [211] L.-S. Wang, H.-F. Zhou, K.-J. Zhang, Y.-Y. Wang, C.-X. Li, X.-T. Luo, G.-J. Yang, C.-J. Li: Effect of the Powder Particle Structure and Substrate Hardness during Vacuum Cold Spraying of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Ceram. Int.*, **43**, 4390–4398 (2016), 10.1016/j.ceramint.2016.12.085

- [212] D.-W. Lee, H.-J. Kim, Y.-H. Kim, Y.-H. Yun, S.-M. Nam: Growth Process of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic Films on Metal Substrates Fabricated at Room Temperature by Aerosol Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3131–3138 (2011), 10.1111/j.1551-2916.2011.04493.x
- [213] H. Park, J. Kwon, I. Lee, C. Lee: Shock-induced plasticity and fragmentation phenomena during alumina deposition in the vacuum kinetic spraying process, *Scr. Mater.*, **100**, 44–47 (2015), 10.1016/j.scriptamat.2014.12.008
- [214] D.-M. Chun, S.-H. Ahn: Deposition mechanism of dry sprayed ceramic particles at room temperature using a nano-particle deposition system, *Acta Mater.*, **59**, 2693–2703 (2011), 10.1016/j.actamat.2011.01.007
- [215] H.-K. Kim, S.-H. Lee, S.-G. Lee, Y.-H. Lee: Densification mechanism of BaTiO<sub>3</sub> films on Cu substrates fabricated by aerosol deposition, *Electron. Mater. Lett.*, **11**, 388–397 (2015), 10.1007/s13391-015-4419-0
- [216] T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, H. Kreye: Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, *Acta Mater.*, **54**, 729–742 (2006), 10.1016/j.actamat.2005.10.005
- [217] H. Katanoda, K. Matsuo: Gasdynamic Simulation of Aerosol Deposition Method, *Mater. Trans.*, **47**, 1620–1625 (2006), 10.2320/matertrans.47.1620
- [218] D.-M. Chun, J.-O. Choi, C.S. Lee, S.-H. Ahn: Effect of stand-off distance for cold gas spraying of fine ceramic particles (<5 $\mu$ m) under low vacuum and room temperature using nano-particle deposition system (NPDS), *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 2125–2132 (2012), 10.1016/j.surfcoat.2011.09.043
- [219] P. Nieke: Simulationsbasierte Betrachtung der aerosolbasierten Kaltabscheidung von Keramiken, Masterarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth (Februar 2018)
- [220] H. Katanoda, M. Fukuhara, N. Iino: Numerical Simulation on Impact Velocity of Ceramic Particles Propelled by Supersonic Nitrogen Gas Flow in Vacuum Chamber, *Mater. Trans.*, **48**, 1463–1468 (2007), 10.2320/matertrans.T-MRA2007833
- [221] D.-W. Lee, H.-J. Kim, S.-M. Nam: Effects of Starting Powder on the Growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films on Cu Substrates Using the Aerosol Deposition Method, *J. Korean Phys. Soc.*, **57**, 1115–1121 (2010), 10.3938/jkps.57.1115
- [222] T. Miyoshi: Preparation of Full-Dense Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ceramics by Aerosol Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 2098–2104 (2008), 10.1111/j.1551-2916.2008.02422.x
- [223] J.-H. Park, D.-S. Park, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, J. Ryu, S.-Y. Choi, J. Kim, W.-H. Yoon, C. Park: Effect of raw powder particle size on microstructure and light transmittance of  $\alpha$ -alumina films deposited by granule spray in vacuum, *Ceram. Int.*, **42**, 3584–3590 (2015), 10.1016/j.ceramint.2015.11.009
- [224] Y. Park, D.-S. Park, S.D. Johnson, W.-H. Yoon, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, J. Ryu, J.-W. Kim, C. Park: Effect of gas flow rates and nozzle throat width on deposition of  $\alpha$ -alumina films of granule spray in vacuum, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37**, 2667–2672 (2017), 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.021
- [225] W.C. Hinds: Aerosol technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles, Wiley, New York (1999)
- [226] G. Calvert, M. Ghadiri, R. Tweedie: Aerodynamic dispersion of cohesive powders: A review of understanding and technology, *Adv. Powder Technol.*, **20**, 4–16 (2009), 10.1016/j.apt.2008.09.001

- [227] K. Mihara, T. Hoshina, H. Kakemoto, H. Takeda, T. Tsurumi: Effects of Pretreatments on Deposition Rate of Films in Aerosol Deposition Method, *Key Eng. Mater.*, **421-422**, 165–168 (2009), 10.4028/www.scientific.net/KEM.421-422.165
- [228] K. Mihara, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi: Controlling factors of film-thickness in improved aerosol deposition method, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 868–872 (2009), 10.2109/jcersj2.117.868
- [229] J. Akedo, M. Lebedev: Powder Preparation in Aerosol Deposition Method for Lead Zirconate Titanate Thick Films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 6980–6984 (2002), 10.1143/JJAP.41.6980
- [230] J. Akedo, M. Lebedev: Influence of Carrier Gas Conditions on Electrical and Optical Properties of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Aerosol Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 5528–5532 (2001), 10.1143/JJAP.40.5528
- [231] S. Baba, J. Akedo, M. Tsukamoto, N. Abe: Effect of Carrier Gas Species on Ferroelectric Properties of PZT/Stainless-Steel Fabricated by CO<sub>2</sub> Laser-Assisted Aerosol Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1736–1738 (2006), 10.1111/j.1551-2916.2006.00943.x
- [232] S.-F. Wang, Y.-R. Wang, S.-H. Ho: Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> Thick Films Deposited by Novel Aerosol Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 41404 (2009), 10.1143/JJAP.48.041404
- [233] E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, Y. Sakka: Formation of zirconia films by aerosol gas deposition method using zirconia powder produced by break-down method, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118**, 948–951 (2010), 10.2109/jcersj2.118.948
- [234] D.-W. Lee, H.-J. Kim, Y.-N. Kim, M.-S. Jeon, S.-M. Nam: Substrate hardness dependency on properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick films grown by aerosol deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **209**, 160–168 (2012), 10.1016/j.surfcoat.2012.08.012
- [235] F. Cao, H. Park, J. Heo, J. Kwon, C. Lee: Effect of Process Gas Flow on the Coating Microstructure and Mechanical Properties of Vacuum Kinetic-Sprayed TiN Layers, *J. Therm. Spray Technol.*, **22**, 1109–1119 (2013), 10.1007/s11666-013-9963-2
- [236] A. Iwata, J. Akedo: Hexagonal to cubic crystal structure transformation during aerosol deposition of aluminum nitride, *J. Cryst. Growth*, **275**, e1269-e1273 (2005), 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.082
- [237] G.K. Williamson, W.H. Hall: X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall.*, **1**, 22–31 (1953), 10.1016/0001-6160(53)90006-6
- [238] H.M. Rietveld: A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65–71 (1969), 10.1107/S0021889869006558
- [239] D.N. Tarassenkow, E.N. Poloshinzewa: Löslichkeit des Wassers in Benzol, Toluol und Cyclohexan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*, **65**, 184–186 (1932), 10.1002/cber.19320650215
- [240] M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Vorrichtung zur Erzeugung eines Aerosols für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM), Deutsche Offenlegungsschrift, Aktenzeichen DE102015014966A1, Prioritätsdatum 21.11.2015
- [241] S.M. Wiederhorn, R.J. Fields, S. Low, G.-W. Bahng, A. Wehrstedt, J. Hahn, Y. Tomota, T. Miyata, H. Lin, B.D. Freeman; *et al.*: Springer Handbook of Metrology and Testing, Materials Properties Measurement, Mechanical Properties, veröffentlicht in: H. Czichos, T. Saito, L. Smith (Hrsg.), *Springer Handbook of Metrology and Testing*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2011), 339–452,
- [242] G. Hagen, A. Schulz, M. Knörr, R. Moos: Four-Wire Impedance Spectroscopy on Planar Zeolite/Chromium Oxide Based Hydrocarbon Gas Sensors, *Sensors*, **7**, 2681–2692 (2007), 10.3390/s7112681

- [243] J.-W. Kim, H.-G. Lee: Thermal and carbothermic decomposition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , *Metall. Mater. Trans. B*, **32**, 17–24 (2001), 10.1007/s11663-001-0003-0
- [244] A. Logéat, T. Köhler, U. Eisele, B. Stiaszny, A. Harzer, M. Tovar, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, B. Kozinsky: From order to disorder: The structure of lithium-conducting garnets  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Ta}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{12}$  ( $x=0-2$ ), *Solid State Ionics*, **206**, 33–38 (2012), 10.1016/j.ssi.2011.10.023
- [245] R. Djenadic, M. Botros, C. Benel, O. Clemens, S. Indris, A. Choudhary, T. Bergfeldt, H. Hahn: Nebulized spray pyrolysis of Al-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte for battery applications, *Solid State Ionics*, **263**, 49–56 (2014), 10.1016/j.ssi.2014.05.007
- [246] S.-M. Nam, N. Mori, H. Kakemoto, S. Wada, J. Akedo, T. Tsurumi: Alumina Thick Films as Integral Substrates Using Aerosol Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 5414–5418 (2004), 10.1143/JJAP.43.5414
- [247] R. Apetz, Bruggen, Michel P. B.: Transparent Alumina: A Light-Scattering Model, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 480–486 (2003), 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03325.x
- [248] M. Suzuki, T. Tsuchiya, J. Akedo: Effect of starting powder morphology on film texture for bismuth layer-structured ferroelectrics prepared by aerosol deposition method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 06GH02 (2017), 10.7567/JJAP.56.06GH02
- [249] J. Henon, M.A. Piechowiak, O. Durand-Panteix, G. Etchegoyen, O. Masson, C. Dublanche-Tixier, P. Marchet, B. Lucas, F. Rossignol: Dense and highly textured coatings obtained by aerosol deposition method from  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  powder: Comparison to a dense material sintered by Spark Plasma Sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 1179–1189 (2015), 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.012
- [250] Y. Kawakami, S. Aisawa, J. Akedo: Annealing Effect on  $0.5\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.5\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  Thick Film Deposited By Aerosol Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 6934–6937 (2005), 10.1143/JJAP.44.6934
- [251] L. Stöber, J.P. Konrath, S. Krivec, F. Patocka, S. Schwarz, A. Bittner, M. Schneider, U. Schmid: Impact of sputter deposition parameters on molybdenum nitride thin film properties, *J. Micromech. Microeng.*, **25**, 74001 (2015), 10.1088/0960-1317/25/7/074001
- [252] J. Akedo: Aerosol Deposition Method for Fabrication of Nano Crystal Ceramic Layer, *Mater. Sci. Forum*, **449-452**, 43–48 (2004), 10.4028/www.scientific.net/MSF.449-452.43
- [253] A. Sharafi, C.G. Haslam, R.D. Kerns, J. Wolfenstine, J. Sakamoto: Controlling and correlating the effect of grain size with the mechanical and electrochemical properties of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid-state electrolyte, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 21491–21504 (2017), 10.1039/c7ta06790a
- [254] P.B. Ishai, M.S. Talary, A. Caduff, E. Levy, Y. Feldman: Electrode polarization in dielectric measurements: a review, *Meas. Sci. Technol.*, **24**, 102001 (2013), 10.1088/0957-0233/24/10/102001
- [255] J. Jamnik, J. Maier, S. Pejovnik: A powerful electrical network model for the impedance of mixed conductors, *Electrochim. Acta*, **44**, 4139–4145 (1999), 10.1016/S0013-4686(99)00128-0
- [256] Y. Kim, A. Yoo, R. Schmidt, A. Sharafi, H. Lee, J. Wolfenstine, J. Sakamoto: Electrochemical Stability of  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Nb}$  or  $\text{Ta}$ ) against Metallic Lithium, *Front. Energy Res.*, **4**, 1426 (2016), 10.3389/fenrg.2016.00020
- [257] W.E. Tenhaeff, E. Rangasamy, Y. Wang, A.P. Sokolov, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, N.J. Dudney: Resolving the Grain Boundary and Lattice Impedance of Hot-Pressed  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Garnet Electrolytes, *ChemElectroChem*, **1**, 375–378 (2014), 10.1002/celc.201300022

- [258] B.A. Boukamp: Electrochemical Impedance Spectroscopy, In Lorentz Center (Hrsg.), *Workshop Electrocatalysis@nanoscale: techniques and applications*, 24.-28.11.2008, Universität Leiden, Niederlande
- [259] Goodfellow GmbH: Metalle - Thermische Eigenschaften; 2018 (letzter Zugriff am 15. April 2019)
- [260] DuPont: Dupont™ Kapton<sup>(R)</sup>, *Summary of Properties*; 2017 (letzter Zugriff am 15. April 2019)
- [261] J. Exner: Aerosolbasierte Kaltabscheidung von Funktionskeramiken für neuartige Anwendungen im Bereich der Sensorik und Energiewandlung, Shaker, Herzogenrath (2019)
- [262] J.-J. Choi, J.-H. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, C.-W. Ahn, W.-H. Yoon, D.-S. Park: Microstructural evolution of YSZ electrolyte aerosol-deposited on porous NiO-YSZ, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 3249–3254 (2012), 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.024
- [263] T. van Dijk, A.J. Burggraaf: Grain Boundary Effects on Ionic Conductivity in Ceramic  $Gd_xZr_{1-x}O_{2-(x/2)}$  Solid Solutions, *Phys. Status Solidi A*, **63**, 229–240 (1981), 10.1002/pssa.2210630131
- [264] N.M. Beekmans, L. Heyne: Correlation between impedance, microstructure and composition of calcia-stabilized zirconia, *Electrochim. Acta*, **21**, 303–310 (1976), 10.1016/0013-4686(76)80024-2
- [265] N. Bonanos, B.C.H. Steele, E.P. Butler: Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, *Applications of Impedance Spectroscopy*, veröffentlicht in: E. Barsoukov, J.R. Macdonald (Hrsg.), *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Wiley-Interscience a John Wiley & Sons Inc. publication, Hoboken, New Jersey (2005), 205–538,
- [266] J. Schnell, T. Günther, T. Knoche, C. Vieider, L. Köhler, A. Just, M. Keller, S. Passerini, G. Reinhart: All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production, *J. Power Sources*, **382**, 160–175 (2018), 10.1016/j.jpowsour.2018.02.062
- [267] D.H. Kim, T.Y. Kim, K.H. Ryu: Method for manufacturing all solid electrode having solid electrolyte concentration gradient, US Patentanmeldung, Aktenzeichen US 20150340741A1, Prioritätsdatum 26.052014
- [268] C.-W. Ahn, J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, D.-S. Park: Microstructure and electrochemical properties of iron oxide film fabricated by aerosol deposition method for lithium ion battery, *J. Power Sources*, **275**, 336–340 (2014), 10.1016/j.jpowsour.2014.11.033
- [269] K.H. Kim, Y. Iriyama, K. Yamamoto, S. Kumazaki, T. Asaka, K. Tanabe, C.A.J. Fisher, T. Hirayama, R. Murugan, Z. Ogumi: Characterization of the interface between  $LiCoO_2$  and  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  in an all-solid-state rechargeable lithium battery, *J. Power Sources*, **196**, 764–767 (2011), 10.1016/j.jpowsour.2010.07.073
- [270] K. Park, B.-C. Yu, J.-W. Jung, Y. Li, W. Zhou, H. Gao, S. Son, J.B. Goodenough: On the Electrochemical Nature of the Cathode Interface for a Solid-State Lithium-Ion Battery, Interface between  $LiCoO_2$  and Garnet- $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ , *Chem. Mater.*, **28**, 8051–8059 (2016), 10.1021/acs.chemmater.6b03870
- [271] Y. Ren, T. Liu, Y. Shen, Y. Lin, C.-W. Nan: Chemical compatibility between garnet-like solid state electrolyte  $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$  and major commercial lithium battery cathode materials, *J. Materiomics*, **2**, 256–264 (2016), 10.1016/j.jmat.2016.04.003
- [272] 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**, 26842–26850 (2016), 10.1021/acsami.6b09059

- [273] S. Ohta, J. Seki, Y. Yagi, Y. Kihira, T. Tani, T. Asaoka: Co-sinterable lithium garnet-type oxide electrolyte with cathode for all-solid-state lithium ion battery, *J. Power Sources*, **265**, 40–44 (2014), 10.1016/j.jpowsour.2014.04.065
- [274] V. Thangadurai, W. Weppner: Investigations on electrical conductivity and chemical compatibility between fast lithium ion conducting garnet-like  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  and lithium battery cathodes, *J. Power Sources*, **142**, 339–344 (2005), 10.1016/j.jpowsour.2004.11.001
- [275] W.D. Richards, L.J. Miara, Y. Wang, J.C. Kim, G. Ceder: Interface Stability in Solid-State Batteries, *Chem. Mater.*, **28**, 266–273 (2016), 10.1021/acs.chemmater.5b04082
- [276] A.R. Kamali, D.J. Fray: Tin-Based Materials as advanced Anode Materials for Lithium Ion Batteries: A Review, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **27**, 14–24 (2011)
- [277] B. Wang, B. Luo, X. Li, L. Zhi: The dimensionality of Sn anodes in Li-ion batteries, *Mater. Today*, **15**, 544–552 (2012), 10.1016/S1369-7021(13)70012-9
- [278] M. Yasui, J. Akedo, S. Baba: Method for manufacturing film or piezoelectric film, Aktenzeichen US7955647B2
- [279] Agilent Technologies, I.: Agilent Impedance Measurement Handbook, *A guide to measurement technology and techniques*; 2013



## Verzeichnis eigener Publikationen

### Begutachtete Artikel (Erstautor)

- D. Hanft, P. Glosse, S. Denneler, T. Berthold, M. Oomen, S. Kauffmann-Weiss, F. Weis, W. Hässler, B. Holzapfel, R. Moos: The Aerosol Deposition Method: A Modified Aerosol Generation Unit to Improve Coating Quality, *Materials*, **11**, 1572 (2018), doi: 10.3390/ma11091572
- D. Hanft, M. Bektas, R. Moos: Powder Pre-Treatment for Aerosol Deposition of Tin Dioxide Coatings for Gas Sensors, *Materials*, **11**, 1342 (2018), doi: 10.3390/ma11081342
- D. Hanft, J. Exner, R. Moos: Thick-films of garnet-type ion conductor prepared by the Aerosol Deposition Method: The role of morphology and annealing treatment on the ionic conductivity, *J. Power Sources*, **361**, 61-69 (2017), doi: 10.1016/j.powsour.2017.06.061
- D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications, *J. Ceram. Sci. Technol.*, **6**, 147-182 (2015), doi: 10.4416/JCST2015-00018

### Begutachtete Artikel (Co-Autor)

- J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, J. Kita, R. Moos: How to treat powders for the room temperature aerosol deposition method to avoid porous, low strength ceramic films, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **39**, 592–600 (2018), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.008
- S. Kauffmann-Weiss, W. Hässler, E. Guenther, J. Scheiter, S. Denneler, P. Glosse, T. Berthold, M. Oomen, T. Arndt, T. Stöcker, D. Hanft, R. Moos, M. Weiss, F. Weis, B. Holzapfel: Superconducting Properties of Thick Films on Hastelloy Prepared by

the Aerosol Deposition Method With *Ex Situ* MgB<sub>2</sub> Powder, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **27**, 1–4 (2017), doi: 10.1109/TASC.2017.2669479

- J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: Tuning of the electrical conductivity of Sr(Ti,Fe)O<sub>3</sub> oxygen sensing films by aerosol co-deposition with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Sens. Actuators, B*, **230**, 427–433 (2016), doi: 10.1016/j.snb.2016.02.033
- F. Panzer, D. Hanft, T.P. Gujar, F.-J. Kahle, M. Thelakkat, A. Köhler, R. Moos: Compact Layers of Hybrid Halide Perovskites Fabricated via the Aerosol Deposition Process—Uncoupling Material Synthesis and Layer Formation, *Materials*, **9**, 277 (2016), doi: 10.3390/ma9040277
- J. Exner, M. Hahn, M. Schubert, D. Hanft, P. Fuierer, R. Moos: Powder requirements for aerosol deposition of alumina films, *Adv. Powder Technol.*, **26**, 1143–1151 (2015), doi: 10.1016/j.apt.2015.05.016
- M. Bektas, D. Hanft, D. Schönauer-Kamin, T. Stöcker, G. Hagen, R. Moos: Aerosol-deposited BaFe<sub>0.7</sub>Ta<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> for nitrogen monoxide and temperature-independent oxygen sensing, *J. Sens. Sens. Syst.*, **3**, 223–229 (2014), doi: 10.5194/jsss-3-223-2014
- A. Groß, D. Hanft, G. Beulertz, I. Marr, D.J. Kubinski, J.H. Visser, R. Moos: The effect of SO<sub>2</sub> on the sensitive layer of a NO<sub>x</sub> dosimeter, *Sens. Actuators, B*, **187**, 153–161 (2013), doi: 10.1016/j.snb.2012.10.039

#### Tagungsbeiträge (Erstautor)

- D. Hanft, T. Stöcker, P. Glosse, S. Denneker, T. Berthold, M. Oomen, S. Kauffmann-Weiss, E. Günther, F. Weis, M. Weiss, W. Häßler, B. Holzapfel, R. Moos: Aerosol Deposition of MgB<sub>2</sub> as a novel processing method for superconducting tapes, *12<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology*, 21.-26.05.2017, Waikoloa, HI, USA
- D. Hanft, R. Moos: The role of Aerosol Deposition process on the film properties of Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> thick-films, *12<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology*, 21.-26.05.2017, Waikoloa, HI, USA
- D. Hanft, R. Moos: Solid-Electrolyte Garnet-type Thick-Films of Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> fabricated by Aerosol Deposition, *Bunsen-Kolloquium, Solid-State Batteries II*, 23.-25.11.2016, Frankfurt
- D. Hanft, M. Bektas, M. Schubert, J. Exner, R. Moos: Aerosol deposition (AD) of undoped and doped SnO<sub>2</sub>, *The 11<sup>th</sup> Pacific Rim Conference of Ceramic Societies*, 30.08.-04.09.2015, Jeju, Südkorea

- D. Hanft, M. Schubert, J. Exner, R. Moos: Room temperature aerosol deposition (AD) for dense ceramic coatings – overview of a novel process, *90. DKG Jahrestagung, Symposium Hochleistungskeramik 2015*, 15.03.-19.03.2015, Bayreuth, S. 73
- D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, M. Bektas, R. Moos: Room temperature aerosol deposition process for dense ceramic coatings, *Aerosol Technology 2014*, 16.-18.06.2014, Karlsruhe

### Tagungsbeiträge (Co-Autor)

- M. Hahn, L.-C. Triebis, D. Hanft, M. A. Danzer: Distribution of Relaxation Times as a model-free characterization tool for electrochemical systems, *Electrochemistry 2018*, 24.-26.09.2018, Ulm
- F. Weis, D. Hanft, P. Glosse, S. Denneker, T. Berthold, M. Oomen, S. Kauffmann-Weiss, E. Günther, M. Weiss, W. Häßler, B. Holzappel, R. Moos: Synthesis of superconducting MgB<sub>2</sub>-Films by aerosol deposition method (ADM), *Aerosol Technology 2018*, 18.-20.06.2018, Bilbao, Spanien
- M.P. Oomen, T. Arndt, P.v. Hasselt M. Frank, S. Denneker, P. Glosse, T. Stöcker, D. Hanft, S. Kauffmann-Weiss, W. Häßler: HTS Technology for High-Field Persistent-Current Magnet Systems, *Applied Superconductivity Conference 2016*, 04.-09.09.2016, Denver, CO, USA
- S. Denneker, P. Glosse, M. Oomen, T. Berthold, T. Stöcker, D. Hanft, R. Moos, S. Kauffmann-Weiss, B. Holzappel, W. Häßler, M. Weiss, F. Weis: Superconducting MgB<sub>2</sub> films prepared by the AD method, *7<sup>th</sup> Tsukuba International Coating Symposium*, 08.-09.12.2016, Tsukuba, Japan
- P. Glosse, S. Denneker, M. Oomen, T. Berthold, T. Stöcker, D. Hanft, R. Moos, S. Kauffmann-Weiss, B. Holzappel, W. Häßler, M. Weiss, F. Weis: Magnesium diboride (MgB<sub>2</sub>) superconducting films prepared by the Aerosol Deposition Method, *6<sup>th</sup> International Congress on Ceramics*, 21.-25.08.2016, Dresden
- M. Schubert, J. Exner, T. Stöcker D. Hanft, R. Moos: Effect of annealing on the permittivity of ceramic films manufactured by Aerosol Deposition Method, *90. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2015*, 15.03.-19.03.2015, Bayreuth
- M. Bektas, D. Hanft, D. Schönauer-Kamin, T. Stöcker, G. Hagen, R. Moos: Resistive temperature independent oxygen and NO sensor of BaFe<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3-d</sub> produced by aerosol deposition method, *E-MRS 2014 Spring Meeting*, BIX 2, 26.-30.05.2014, Lille, Frankreich

- A. Groß, D. Hanft, M. Richter, G. Beulertz, D.J. Kubinski, J.H. Visser, R. Moos, The influence of SO<sub>2</sub> and the thickness of the sensitive layer on the performance of the Integrating NO<sub>x</sub> Sensor, *The 14<sup>th</sup> International Meeting on Chemical Sensors, IMCS 14*, 436-439, 20.-23.05.2012, Nürnberg, doi: 10.5162/IMCS2012/5.2.2

### Veröffentlichte Patentanmeldungen

- M. Fleischer, T. Gujar, D. Hanft, R. Moos, F. Panzer, M. Thelakkat: Verfahren zur Fertigung einer Schicht mit perowskitischem Material und Vorrichtung mit einer solchen Schicht, Deutsche Offenlegungsschrift, DE102016202607A1, Prioritätsdatum 19.02.2016
- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Vorrichtung zur Erzeugung eines Aerosols für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM), Deutsche Offenlegungsschrift, DE102015014966A1, Prioritätsdatum 20.11.2015
- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker, A. Engelbrecht, 2017: Vorrichtung zur aerosolbasierten Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM), Deutsche Offenlegungsschrift, DE102015012425A1, Prioritätsdatum 25.09.2015
- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Verfahren zur direkten Erzeugung von Porosität in Beschichtungen mit Hilfe der aerosolbasierten Kaltabscheidung, Deutsche Offenlegungsschrift, DE102015010475A1, Prioritätsdatum 14.08.2015
- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Verfahren zur Herstellung von Schichten mit Hilfe der aerosolbasierten Kaltabscheidung Deutsche Offenlegungsschrift, DE102015010476A1, Prioritätsdatum 14.08.2015
- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Selbstreinigende Anlage zur aerosolbasierten Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM), Deutsche Offenlegungsschrift, DE102015009526A1, Prioritätsdatum 27.07.2015
- M. Butzin, C. Engel, D. Hanft, R. Moos, T. Pirk: Method for producing a galvanic element and galvanic element, Internationale Offenlegungsschrift, WO2014102131A2, Prioritätsdatum 27.12.2012