Mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellte Festkörperbatterien mit Kompositkathoden

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Lukas Hennerici, M. Sc.

aus

Köln

Erstgutachter:	**Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos**
Zweitgutachter:	**Prof. Dr. Nella M. Vargas Barbosa**
Tag der mündlichen Prüfung:	**29.10.2026**

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2026

Yesterday is history, tomorrow is a mystery, but today is a gift –
that is why it is called present!“
(Sprichwort, vermittelt durch Oogway, Lehrmeister der fernöstlichen Kampfkunst)

Eidesstattliche Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01.02.2022 bis 22.05.2026 am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth unter Betreuung von Prof. Dr. Ralf Moos angefertigt.

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Arbeit angegeben habe.

Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht.

Erklärung zur Nutzung von KI-Tools

Für die sprachliche Ausformulierung der Textstellen wurde ChatGPT-4 (https://chat.openai.com/) benutzt, um eine bessere Lesbarkeit des Manuskriptes zu ermöglichen. Dabei wurden die Textstellen absatzweise mit dem prompt: “Kannst du mir diesen und alle folgenden Abschnitte für eine bessere Lesbarkeit verbessern? Bitte Inhalte und Stil nicht anpassen.” versehen. Angepasste Textpassagen wurden anschließend von mir editiert und auf inhaltliche Richtigkeit mit der ursprünglichen Textstelle abgeglichen und gegebenenfalls angepasst. Während des Schreibprozesses wurden einzelne Stellen mittels des KI-Tools DeepL übersetzt, um die sprachliche Richtigkeit zu gewährleisten. Es wurde keine generative KI benutzt.

Bayreuth, 22.05.2026

_____

Lukas Hennerici

Zusammenfassung

Lithium-Ionen-Batterien sind aus dem heutigen Alltag nicht mehr wegzudenken. Sie dienen als Energiespeicher in zahlreichen portablen elektronischen Geräten wie Mobiltelefonen und Laptops. Zudem haben Lithium-Ionen-Batterien im Zuge des Klimawandels und des Übergangs von fossilen Brennstoffen zu erneuerbaren Energien auch im Mobilitätssektor erheblich an Bedeutung gewonnen. Auf dem Weg zu immer höheren Energiedichten stoßen Lithium-Ionen-Batterien mit flüssigen Elektrolyten jedoch zunehmend an ihre physikochemischen Grenzen. Um das volle Potenzial der Lithium-Ionen-Technologie auszuschöpfen, sind daher neue Zellkonzepte erforderlich.

Derzeit werden erhebliche Anstrengungen unternommen, Festelektrolyte als Ersatz für flüssige Elektrolyte in Festkörperbatterien zu entwickeln. Dies würde insbesondere den Einsatz von metallischem Lithium als Anodenaktivmaterial ermöglichen, wodurch eine deutliche Steigerung der Energiedichte zu erwarten ist. Ein vielversprechender Kandidat als Festelektrolytmaterial ist das oxidkeramische, granatartige $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO). Für LLZO wurden bereits hohe Ionenleitfähigkeiten von bis zu 10^{-3} S cm^{-1} bei ausgezeichneter chemischer Stabilität und einem breiten elektrochemischen Betriebsfenster erzielt. Zur Herstellung dichter LLZO-Separatoren sind jedoch üblicherweise finale Sinterschritte bei Temperaturen von über 1000°C erforderlich. Im Hinblick auf eine kommerzielle Anwendung würde dies zu hohen Prozesskosten führen.

Die aerosolbasierte Kaltabscheidung, auch als Pulver-Aerosol-Depositionsmethode bezeichnet, ermöglicht hingegen die Herstellung dichter LLZO-Schichten bereits bei Raumtemperatur. So könnten die Kosten zur Schichtherstellung signifikant reduziert werden. Vor diesem Hintergrund ist das Interesse an der aerosolbasierten Kaltabscheidung als Prozessierungsmethode für keramische Festkörperbatterien mit LLZO als Festelektrolyt in den letzten Jahren deutlich gestiegen. Ziel dieser Arbeit war die Weiterentwicklung von mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellter Festkörperbatterien auf Basis von LLZO als Festelektrolytmaterial sowie Katholyt und $LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$ (NMC) als kommerziell etabliertes Kathodenaktivmaterial.

Dazu wurde in einer ersten Studie demonstriert, dass Festkörperbatterien mit relevanten Zelldimensionen mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellt werden

können. Unter Verwendung von LLZO als Katholyt sowie Festelektrolytmaterial und NMC als Kathodenaktivmaterial konnte eine Festkörperbatterie mit einer Gradientenkathodenschicht realisiert werden, bei der die Katholytkonzentration in Richtung Separatorschicht zunimmt. Anhand einer solchen Zelle wurde erstmals gezeigt, dass mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellter Festkörperbatterien mit NMC als Kathodenaktivmaterial zyklisiert werden können.

Ziel einer zweiten Studie war die Bewertung des Einflusses von LLZO als Katholyt in mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellter NMC -Kathoden. Hierzu wurden mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellte Festkörperbatterien mit unterschiedlichen Kathodenkompositionen elektrochemisch charakterisiert und deren Zyklisierperformance vergleichend analysiert. Darüber hinaus wurde der Effekt einer thermischen Nachbehandlung auf die elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden genutzt, um verbleibende Herausforderungen für mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellter Kathoden zu identifizieren.

In einer dritten Studie wurde der Einfluss der mikrostrukturellen Eigenschaften von mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellter Schichten auf die Zyklisierstabilität von LLZO-Separatoren untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die nanokristalline Mikrostruktur mit einem erhöhten Volumenanteil an Korngrenzen die Anfälligkeit für Lithium-Filamentwachstum und damit für ein Kurzschließen der Zelle erhöht. Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse wurde eine Strategie vorgeschlagen, um die Widerstandsfähigkeit gegenüber Filamentbildung durch eine Verringerung des Volumenanteils an Korngrenzen zu steigern und gleichzeitig die Ionenleitfähigkeit zu verbessern.

Insgesamt lieferte diese Arbeit wichtige Erkenntnisse über die elektrochemischen Eigenschaften von mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellter Festkörperbatterien hinsichtlich ihrer Zyklisierperformance. Es wurde erstmals gezeigt, dass mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellter Festkörperbatterien auf Basis von LLZO und NMC zyklisiert werden können. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurden schließlich Optimierungsstrategien formuliert, um die Zyklisierperformance von mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellter Festkörperbatterien im Hinblick auf eine kommerzielle Anwendung weiter zu verbessern.

Summary

Lithium-ion batteries have become an integral part of everyday life. They serve as energy storage devices in numerous portable electronic devices such as cell phones and laptops. In addition, lithium-ion batteries have also gained considerable importance in the mobility sector in the wake of climate change and the transition from fossil fuels to renewable energies. However, in the quest for ever higher energy densities, lithium-ion batteries with liquid electrolytes are reaching their physicochemical limits. New cell concepts are therefore needed to exploit the full potential of lithium-ion technology.

Considerable efforts are currently being made to develop solid electrolytes as a replacement for liquid electrolytes in solid-state batteries. Among other things, this would enable the use of metallic lithium as an anode active material, which is expected to significantly increase the energy density. A promising candidate as solid electrolyte is the oxide ceramic, garnet-like $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO). High ionic conductivities of up to 10^{-3} S cm^{-1} have already been achieved for LLZO with excellent chemical stability and a broad electrochemical operating window. However, the fabrication of dense LLZO separators usually requires a final sintering steps at temperatures above 1000°C. In terms of commercial application, this would lead to high process costs.

The powder aerosol deposition method enables the fabrication of dense LLZO films at room temperature, which could significantly reduce the cost of film fabrication. Consequently, interest in the powder aerosol deposition method as a processing method for ceramic solid-state batteries based on LLZO as solid electrolyte has grown significantly in recent years. The aim of this work was to further develop solid-state batteries fabricated using the powder aerosol deposition method based on LLZO as solid electrolyte as well as catholyte and $LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$ (NMC) as commercially established cathode active material.

To this end, in an initial study it was demonstrated that solid-state batteries with relevant cell dimensions can be fabricated using the powder aerosol deposition method. Using LLZO as the catholyte and solid electrolyte material and NMC as the cathode active material, it was possible to fabricate a solid-state battery with a graded cathode in which the catholyte concentration increases towards the separator layer. Using such a cell, for

the first time, it was shown that solid-state batteries fabricated using the powder aerosol deposition method with NMC as cathode active material can be cycled.

The aim of a second study was to evaluate the influence of LLZO as a catholyte in NMC cathodes fabricated using the powder aerosol deposition method. For this purpose, solid-state batteries with different cathode compositions were electrochemically characterized and their cycling performance was analyzed comparatively. In addition, the effect of thermal post-treatment on the electrochemical properties was investigated. These findings were used to identify remaining challenges for cathodes fabricated using the powder aerosol deposition method.

A third study investigated the influence of the microstructural properties of films fabricated using the powder aerosol deposition method on the cycling behavior of LLZO separators. It was shown that the nanocrystalline microstructure with an increased volume fraction of grain boundaries increases susceptibility to lithium filament growth and thus to short-circuits. Based on these results, a strategy was proposed to increase resistance to filament formation by reducing the volume fraction of grain boundaries while simultaneously improving ion conductivity.

Overall, this work yielded important insights into the electrochemical properties of solid-state batteries fabricated using the powder aerosol deposition method with regard to their cycling performance. For the first time, it was demonstrated that such solid-state batteries based on LLZO and NMC can be cycled. Based on these findings, optimization strategies to further improve cycling performance with respect to a commercial application were discussed.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung **I**

Summary **III**

Inhaltsverzeichnis **V**

Abkürzungsverzeichnis **VII**

Symbolverzeichnis **IX**

1 Einleitung **1**

1.1 Festkörperbatterien als Weiterentwicklung von Lithium-Ionen-Batterien 1

1.1.1 Vorteile von SSB..... 3

1.1.2 Materialien für SSB 5

1.1.3 Herausforderungen von SSB..... 13

1.2 Pulver-Aerosol-Depositionsmethode zur Herstellung von Festkörperbatterien..... 21

1.2.1 Grundlagen der Pulver-Aerosol-Depositionsmethode..... 22

1.2.2 Potenzial der PAD als Herstellungsmethode für SSB 27

1.3 Verbleibende Herausforderungen von PAD-SSB..... 35

2 Zielsetzung **37**

3 Synthese **41**

3.1 Veröffentlichung I: Herstellung und Zyklisieren von PAD-SSB mit gradierten Kathoden 41

3.1.1 Herstellung einer SSB mit gradierter Kathoden-Schicht mit PAD 42

3.1.2 Elektrochemische Charakterisierung einer PAD-SSB mit gradierter Kathoden-Schicht..... 43

3.1.3 Perspektive der PAD für die Herstellung von SSB 45

3.1.4 Beitrag von Veröffentlichung I zu den formulierten wissenschaftlichen Fragestellungen 46

3.2 Veröffentlichung II: Elektrochemische Eigenschaften von PAD-Kathodenschichten in SSB mit LLZO als Katholyt 47

3.2.1 Morphologische Charakterisierung der Schichteigenschaften 48

3.2.2 Zyklisiereigenschaften von PAD-Kathodenschichten mit LLZO als Katholyt 49
3.2.3 Diskussion der Ergebnisse im Kontext des Standes der Technik 53
3.2.4 Beitrag von Veröffentlichung II zu den formulierten wissenschaftlichen Fragestellungen 55
3.3 Veröffentlichung III: Einfluss einer thermischen Nachbehandlung auf die elektrochemischen von PAD-LLZO-Elektrolytschichten 56
3.3.1 Zyklisiereigenschaften von *as-deposited* PAD-LLZO-Schichten 56
3.3.2 Zyklisiereigenschaften von PAD-LLZO-Schichten nach einer Nachbehandlung bei 400°C 58
3.3.3 Mikrostrukturelle Herausforderungen von PAD-LLZO-Schichten in Hinsicht auf ihre Zyklisiereigenschaften 60
3.3.4 Beitrag von Veröffentlichung III zu den formulierten wissenschaftlichen Fragestellungen 63
3.4 Weitere parallel zu dieser Arbeit veröffentlichte Studien zu PAD-SSB 64
3.5 Anknüpfungspunkte zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von PAD-SSB 65
3.5.1 Herstellung von PAD-SSB 66
3.5.2 Optimierung der elektrochemischen Eigenschaften von PAD-Kathodenschichten.....66
3.5.3 Optimierung der elektrochemischen Eigenschaften von PAD-Separatorschichten 68
4 Veröffentlichung I **69**
5 Veröffentlichung II **85**
6 Veröffentlichung III **103**
Literaturverzeichnis **i**
Verzeichnis eigener Publikationen **xv**
Urheberrechtshinweise **xix**
Danksagung **xxi**

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AAM	Anodenaktivmaterial
BSE	Detektion zurückgestreuter Elektronen (engl.: *backscattered electron detection*)
CAM	Kathodenaktivmaterial (engl.: *cathode active material*)
CCD	kritische Stromdichte (engl.: *critical current density*)
DEC	Diethlyencarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DRT	Verteilung der Relaxationszeiten (engl.: *distribution of relaxation times*)
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*)
EIS	elektrochemische Impedanz Spektroskopie
EV	elektrisch betriebene PKWs (engl.: *electric vehicle*)
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl.: *inductively coupled plasma - optical emission spectrometry*)
LAGP	$Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$
LATP	$Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$
LBO	Li_3BO_3
LCO	$LiCoO_2$
LFP	$LiFePO_4$
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiPON	$Li_{3,6}PO_{3,4}N_{0,6}$
LLT	$Li_{0,35}La_{0,55}TiO_3$
LLZO	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$
LNM	$LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$

MIEC	Misch-Ionen-Elektronen-Leiter
NMC	$LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$
PAD	Pulver-Aerosol-Depositionsmethode
REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie
RTIC	Raumtemperaturaufprallverfestigung (engl.: *room temperature impact consolidation*)
SE	Festelektrolytmaterial (engl.: *solid electrolyte*)
SOC	Ladungszustand (engl.: *state-of-charge*)
SSB	Festkörperbatterie (engl.: *solid-state battery*)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: *X-ray diffraction*)

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
C_{grav}	mAh g^{-1}	spezifische gravimetrische Kapazität
D	nm	Korngröße
d	µm	Schichtdicke
e	C	Elementarladung
E_{A}	eV	Aktivierungsenergie
E_{grav}	Wh kg^{-1}	gravimetrische Energiedichte
E_{vol}	Wh L^{-1}	volumetrische Energiedichte
I	A	Stromstärke
j	mA cm^{-2}	Stromdichte
κ	a. U.	Tortuositätsfaktor
k_{B}	eV K^{-1}	Boltzmannkonstante
$n_{\mathrm{Li^+}}$	m^{-3}	Lithium-Ionen Ladungsträgerdichte
η_{CE}	%	Coulomb‘sche Effizienz
µ	$m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$	Ladungsträgerbeweglichkeit
R	Ω	elektrischer Widerstand
σ_0	S cm^{-1}	präexponentieller Faktor (theoretische maximale Leifähigkeit)
σ_{e^-}	S cm^{-1}	elektronische Leitfähigkeit
$\sigma_{\mathrm{Li^+}}$	S cm^{-1}	ionische Leitfähigkeit
T	K	Temperatur
t_{Elektron}	a. U.	elektronische Überführungszahl
$T_{\mathrm{Mess.}}$	°C	Messtemperatur

$T_{\text{Nachbehandlung}}$	K	Nachbehandlungstemperatur
$t_{\text{Nachbehandlung}}$	h	Nachbehandlungszeit
$T_{\text{Schmelztemperatur}}$	K	Schmelztemperatur
U_{OCV}	V	Leerlaufspannung
w	m.-%	Gewichtsanteil

1 Einleitung

Die Einleitung dieser Arbeit hat zum Ziel, ausgehend vom aktuellen Stand der Technik auf die zentrale Problemstellung dieser Arbeit hinzuführen. Dazu wird zunächst im ersten Kapitel auf die Notwendigkeit sowie die Motivation zur Entwicklung von Festkörperbatterien (SSB, engl.: *solid-state batteries*) als Weiterentwicklung bereits kommerziell etablierter Lithium-Ionen-Batterien (LIB) eingegangen. Es werden aktuelle Forschungsaktivitäten zur Identifikation geeigneter Materialien – mit Fokus auf $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) und $LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$ (NMC) – für den Einsatz in SSB, die Unterschiede in den Zelldesigns von LIB und SSB sowie die damit verbundenen Herausforderungen in der SSB-Zellherstellung erörtert.

Darauf aufbauend wird im zweiten Kapitel das Potenzial der aerosolbasierten Kaltabscheidung, auch als Pulver-Aerosol-Depositionsmethode (PAD) bezeichnet, als vielversprechende Prozessiermethode zur Zellherstellung von SSB beschrieben. Es werden die grundlegende Funktionsweise und die charakteristischen Eigenschaften von PAD-Schichten vorgestellt. Abschließend wird der aktuelle Stand der Technik hinsichtlich der Herstellung von SSB mittels PAD zusammengefasst.

In einem dritten Kapitel werden auf Grundlage des Standes der Technik bestehende Herausforderungen identifiziert, die als Ausgangspunkt für die in dieser Arbeit veröffentlichten Studien zur Herstellung von SSB mittels PAD dienen.

1.1 Festkörperbatterien als Weiterentwicklung von Lithium-Ionen-Batterien

LIB sind aus dem alltäglichen Gebrauch nicht mehr wegzudenken. Seit ihrer kommerziellen Einführung im Jahr 1990 durch Sony haben sie weite Teile des Marktes im Bereich der tragbaren elektronischen Geräte wie Laptops oder Mobiltelefone eingenommen [1–4]. Im Zuge des Klimawandels und dem damit verbundenen Umstieg von fossilen Brennstoffen auf erneuerbare Energie nahm die Bedeutung von LIB auch im Transportsektor, insbesondere im Bereich der elektrisch betriebenen PKWs (EV, engl.: *electric vehicles*), in den letzten Jahren immer weiter zu [3,5,6]. Während im Jahr 2014 weltweit nur 0,4 % der verkauften PKWs EV waren, sind es 2024 bereits über 20 % [7]. Dabei basieren rund 94 % der produzierten EVs auf der LIB-Technologie [8]. Die immense Bedeutung der LIB-Technologie wurde im Jahr 2019 durch die Verleihung des Nobelpreises an ihre Erfinder noch einmal unterstrichen. Ausgezeichnet wurden John B. Goodenough für die Entwicklung

des Kathodenmaterials, M. Stanley Whittingham für die Entwicklung der ersten funktionsfähigen LIB sowie Akira Yoshino für die Entwicklung der ersten kommerziell nutzbaren LIB [9].

Grundsätzlich besteht eine LIB aus sechs Komponenten (vgl. Abb. 1). Die zellbestimmenden Redoxreaktionen finden am Kathoden-Aktivmaterial (CAM, engl.: *cathode active material*) und am Anoden-Aktivmaterial (AAM) statt. In ihrer ursprünglichen von Sony kommerzialisierten Form wurden für das CAM das Schichtoxid $LiCoO_2$ (LCO) und für das AAM Graphit verwendet [4,10]. Beide Aktivmaterialien liegen hierbei als poröse Schichten in der Zelle vor, wobei dem CAM noch Leitadditive auf Kohlenstoffbasis beigemischt werden, um für die Kathode (positive Elektrode) in der vollständig aufgebauten Zelle eine ausreichende elektronische Leitfähigkeit zu garantieren. Die Kathoden- und Anoden-Schichten sind jeweils auf Stromableitern aufgebracht. Kathodenseitig kommt eine dünne Aluminiumfolie zum Einsatz. Aufgrund der niedrigen Potentiale an der Anode (negative Elektrode) muss statt des kostengünstigeren Aluminiums Kupfer als Stromableiter an der Anode eingesetzt werden. Zur elektronischen Isolation sind die Kathoden- und Anoden-Schicht durch eine poröse Membran voneinander isoliert. Die drei Komponenten werden in der vollständig aufgebauten Zelle mit einem flüssigen Elektrolyten benetzt, welcher für den Transport der Lithium-Ionen zwischen Kathode und Anode verantwortlich ist. Hier wird üblicherweise ein Gemisch aus einem Leitsalz wie $LiPF_6$ und organischem Lösemittel (z.B. Mischung aus Dimethylcarbonat und Ethylmethylcarbonat) eingesetzt [11].

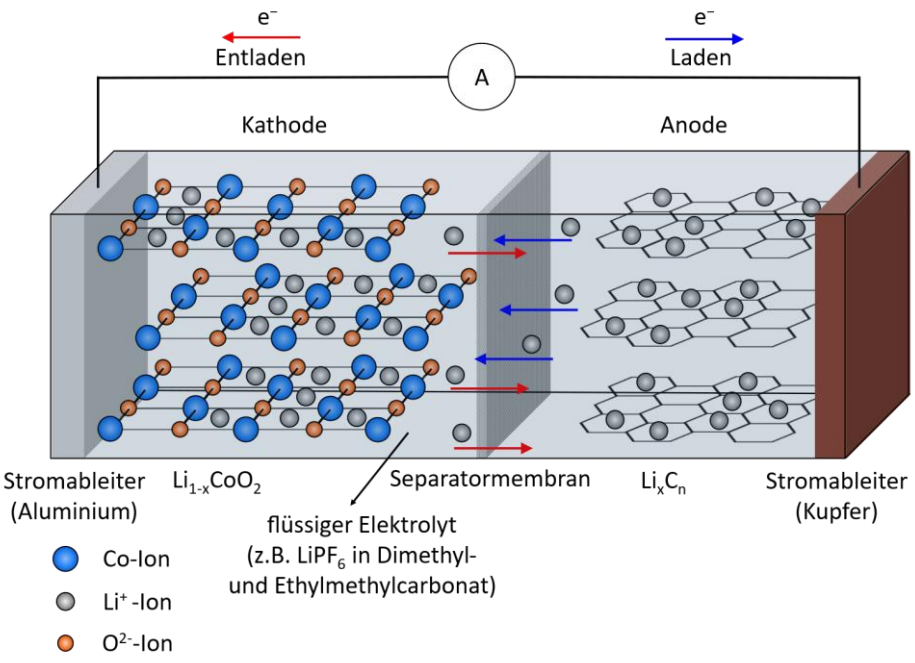


Abb. 1. Vereinfachte schematische Darstellung des grundlegenden Aufbaus einer LIB mit LCO als CAM und Graphit als AAM.

Trotz ihres großen kommerziellen Erfolgs steht die Lithium-Ionen-Technologie weiterhin vor fundamentalen Herausforderungen. Durch den Einsatz von Interkalationsmaterialien kann das volle Potenzial der Lithium-Ionen-Technologie hinsichtlich der Energiedichte (E_{vol} und E_{grav}) nicht voll ausgeschöpft werden. Generell tragen nur die Ladungsträger zur Energiedichte bei, während die Hostmaterialien lediglich als „totes“ Material vorliegen [12]. Folglich nimmt nicht das gesamte Aktivmaterial in Kathode und Anode an den elektrochemischen Zellreaktionen teil. Somit ließen sich höhere Energiedichten erzielen, selbst wenn die physikochemischen Grenzen aktuell kommerziell verfügbarer LIB vollständig ausgeschöpft werden [13]. Zudem stellt die Verwendung organischer, brennbarer Lösungsmittel in Anwendungen, bei denen hohe Stromdichten erforderlich sind, ein erhebliches Sicherheitsrisiko dar. Die Hitzeentwicklung bei hohen Stromdichten sowie die Bildung von Gasen infolge von Zersetzungsreaktionen unter starker Belastung der Batterie können sowohl Brände als auch Explosionen verursachen [11,14]. Die beschriebenen Eigenschaften bzw. Limitierungen werden insbesondere im Zusammenhang mit EV immer wieder aufgeführt [13,14].

Zur Bewältigung dieser Herausforderungen klassischer LIB werden derzeit umfangreiche Ressourcen in die Entwicklung von SSB investiert [15–17]. Bei SSB wird der flüssige Elektrolyt durch ein Festelektrolytmaterial (SE, engl.: *solid electrolyte*) ersetzt. Solche SEs sind in der Regel ausschließlich ionenleitend, sodass sie die Funktion der elektronischen Isolierung der Separator-Membran sowie die des Elektrolyten übernehmen und diesen vollständig ersetzen. Die Verwendung solcher SSB bringt verschiedene Vorteile, aber auch Herausforderungen mit sich.

In den folgenden Abschnitten werden diese Aspekte ausführlich diskutiert werden. Zudem werden vielversprechende Materialien für Elektrolyt-, Kathoden- und Anodenschichten vorgestellt, die für den Einsatz in SSB in Frage kommen. Darauf aufbauend werden abschließend Aspekte diskutiert, welche beim Zelldesign zu beachten sind und welche Herausforderung bei der Herstellung von SSB daraus entstehen.

1.1.1 Vorteile von SSB

Der Vorteil von SSB wird insbesondere in der Möglichkeit von höheren Energiedichten (E_{vol} und E_{grav}) und höheren Stromdichten j gesehen, da sie durch den Einsatz von SE als Separator bzw. Elektrolytschicht die Nutzung von Lithiummetallanoden in einer Batteriezelle ermöglichen [13]. Lithium besitzt die höchste theoretische spezifische gravimetrische Kapazität $C_{\mathrm{grav,theo}}$ von 3860 mAh g^{-1}, welches $C_{\mathrm{grav,theo}}$ von Graphit (370 mAh g^{-1}) um einen Faktor 10 übertrifft [10].

Schätzungen von Janek und Zeier zur Folge ist der Einsatz von Lithiummetallanoden sogar notwendig, um mit SSB die Energiedichten von LIB mit flüssigen Elektrolyten zu

übertreffen [13]. Wie in Abb. 2 dargestellt, führt der Austausch des flüssigen Elektrolyten allein zu keiner Steigerung der Energiedichte (rechts, Li-SSB). Wird hingegen das ursprünglich verwendete Graphit als AAM durch Lithium ersetzt (links, LiM-SSB), kann insbesondere E_{vol} um bis zu 70 % erhöht werden. Allgemein gilt der erfolgreiche Einsatz von Lithiummetallanoden in wiederaufladbaren sekundären Batteriezellen als der „Heilige Gral“, insbesondere aufgrund ihrer hohen spezifischen Kapazität [3,18–20].

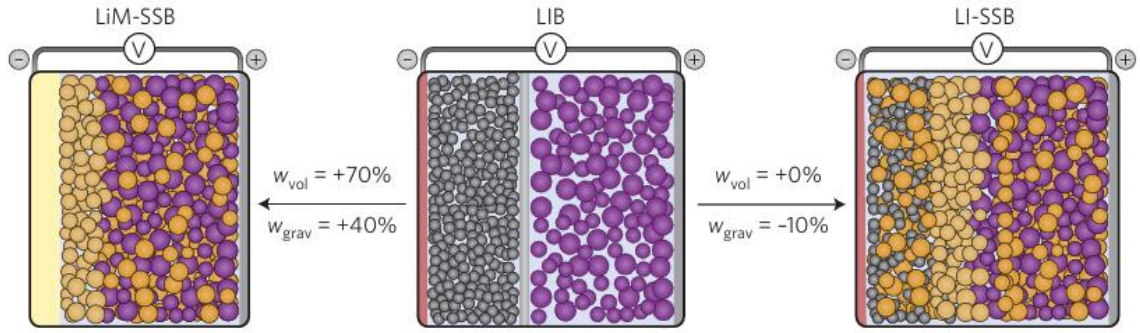


Abb. 2. Auswirkung zweier Zellarchitekturen mit Lithiummetallanode (links, LiM-SSB) und Graphitanode (rechts, Li-SSB) auf die Energiedichten E_{vol} und E_{grav} von SSB im Vergleich zu klassischen LIB. Reproduziert von Janek und Zeier mit freundlicher Genehmigung des *Springer Nature* Verlags [13].

Das hohe Potenzial von Lithiummetall zur Anwendung als Anodenmaterial wurde bereits vor über 100 Jahren, 1913, von Lewis und Keyes erkannt [21]. Daraufhin wurden ab den 1950igern erste primäre Batteriezellen mit Lithiummetallanoden kommerzialisiert [3,18]. Während solche primären Batteriezellen auch heute noch eingesetzt werden, ist der Einsatz von Lithiummetallanoden in sekundären Batteriezellen deutlich herausfordernder. Neben hohen theoretischen spezifischen gravimetrischen Kapazitäten $C_{\mathrm{grav,theo}}$ besitzt Lithium mit -3,04 V (vs. H^+/H) ein niedriges Standardpotenzial, wodurch es im Kontakt mit organischen Elektrolyten zu Zersetzungsreaktionen kommt. Das führt zum einem zu niedrigeren Coulomb-Effizienzen, aber auch zur Entwicklung ungewünschter Nebenprodukte, welche die elektrochemischen Eigenschaften einer Zelle und die Sicherheit der Batteriezellen negativ beeinflussen [3,22–24].

Eine weitere Limitierung ist das sogenannte Dendriten-Wachstum – eine typische Begleiterscheinung bei der Verwendung von Lithiummetallanoden in Kombination mit flüssigen Elektrolyten. Beim wiederholten Laden und Entladen kommt es zu einer ungleichmäßigen Auflösung und Abscheidung von Lithium. Wie in Abb. 3 dargestellt, können sich so über mehrere Zyklen hinweg Dendriten bilden. Dies führt einerseits zur Bildung von „totem Lithium“, welches aufgrund der zunehmenden Abstände zu den Stromableitern nicht mehr an den elektrochemischen Reaktionen teilnehmen kann. Daraus resultiert ein Verlust an Aktivmaterial sowie höhere Widerstände in der Zelle. Andererseits

kann ein übermäßiges Dendriten-Wachstum zum Durchstoß der Dendriten durch die Separator-Membran führen. Die daraus resultierenden Kurzschlüsse verursachen ein Zellversagen und können zusätzlich eine thermische Zersetzung der Batteriezelle herbeiführen [3,10,11,22,25].

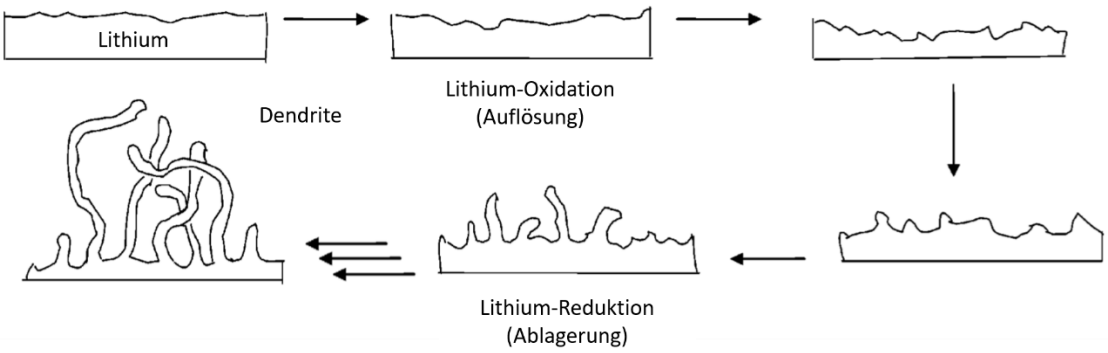


Abb. 3. Schematische Darstellung eines Dendritenwachstums einer Lithiummetallanode durch inhomogenes Auflösen und Abscheidung von Lithium bei wiederholtem Laden und Entladen. Angepasste Abbildung nach Xu mit freundlicher Genehmigung von *ACS Publications* [11].

Insbesondere die Unterdrückung des Dendriten-Wachstums wird dabei als zentrale Herausforderung für den Einsatz von Lithiummetallanoden angesehen [18]. Der eingesetzte SE sollte demnach eine mechanische Stabilität aufweisen, die in der Lage ist, die Bildung von Dendriten zu unterdrücken. In diesem Zusammenhang zeigten Monroe und Newman unter Verwendung eines polymeren SE, dass hierfür ein Schermodul erforderlich ist, das mindestens doppelt so hoch ist wie das von Lithium (4,9 GPa) [26].

Darüber hinaus würde der Einsatz eines SEs auch höhere Stromdichten *j* erlauben. Für Anwendungen wie z.B. den Antrieb von EVs werden hohe Stromdichten *j* für möglichst kurze Ladezeiten oder für ein schnelles Beschleunigen angestrebt. Hierbei sollen Werte für die Stromdichten *j* im Bereich von 3 mA cm^{-2} bis 10 mA cm^{-2} erreicht werden [27,28]. Die Anwendung solcher *j* würden bei flüssigen Elektrolyten die Zersetzungsreaktionen, die aufgrund der elektrochemischen Instabilität der flüssigen Elektrolyte auftreten, deutlich beschleunigen – selbst mit den in LIB standardmäßig eingesetzten Aktivmaterialien [29]. Dadurch würde zum einem die Lebensdauer der Batteriezelle negativ beeinflusst. Zum anderen kann die bei hohen Stromdichten entstehende Wärme eine Entzündung der brennbaren organischen Lösemittel auslösen und in der Folge eine thermische Zersetzung der Zelle bewirken. Der Einsatz nicht brennbarer SE kann hingegen insbesondere das Risiko einer Selbstentzündung sowie thermischer Zersetzungsreaktionen verringern.

1.1.2 Materialien für SSB

Aufgrund der genannten Vorteile wurden in den letzten Jahren eine Vielzahl an verschiedenen Materialklassen untersucht, welche prinzipiell als SE für SSB in Frage

kommen [30,31]. die mit den ionischen Leitfähigkeiten σ_{Li^+} flüssiger Elektrolyte von etwa 10^{-3} S cm^{-1} konkurrieren oder diese idealerweise übertreffen. Möglichst hohe σ_{Li^+} sind erforderlich, um ein schnelles Laden von Zellen bei hohen Stromdichten j und gleichzeitig hohen Flächenkapazitäten bei möglichst geringen Überspannungen zu ermöglichen. Als Zielgröße werden Zellen mit Flächenkapazitäten von etwa 5 mAh cm^{-2} angestrebt, die innerhalb von weniger als 1 h geladen werden können. Daraus ergibt sich für die Stromdichte j ein Mindestwert von mindestens 5 mA cm^{-2} [32]. Aus diesen Parametern lässt sich in Abhängigkeit von der Separatorschichtdicke $d_{\mathrm{Separator}}$ erforderliche Werte für σ_{Li^+} ableiten. In der Literatur werden dafür für $d_{\mathrm{Separator}}$ Werte von unter 50 µm angestrebt [33,34], woraus sich bei einer zulässigen Überspannung von < 100 mV eine notwendige ionische Leitfähigkeit σ_{Li^+} von mindestens 10^{-4} S cm^{-1} ergibt [35–37].

Neben den SE-Materialien wird eine Vielzahl bestehender sowie neuer Materialien für AAM und CAM untersucht bzw. entwickelt, die mit den betrachteten SE in einer SSB kombiniert werden können. Der Trend geht dabei hin zu höheren Kapazitäten der Aktivmaterialien. Für Kathodenmaterialien werden darüber hinaus auch Kandidaten mit höheren Potenzialen untersucht, um höhere Zellspannungen zu realisieren [38].

Insgesamt entsteht so eine umfangreiche Sammlung verschiedener Materialien, die potenziell in SSB als SE, CAM oder AAM eingesetzt werden könnten. Eine detaillierte Diskussion aller Materialien sowie der Forschungstrends wurde bereits in der Literatur durchgeführt und ist daher im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen [13,17,30,33]. Stattdessen werden im Folgenden lediglich die Eigenschaften und Eignung von dem granatartigen LLZO als SE und dem Schichtoxid NMC als CAM vorgestellt, welche auch im Rahmen der Arbeit zur Herstellung von SSB genutzt werden. Hinsichtlich der Anode wird auf Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Eigenschaften davon ausgegangen, dass Lithium das geeignetste Material für das AAM darstellt. Von einer weiteren Diskussion alternativer AAM wird daher abgesehen.

1.1.2.1 LLZO als Festelektrolyt für SSB

Ein geeigneter SE sollte neben einer hohen ionischen Leitfähigkeit σ_{Li^+} das Zyklisieren bei möglichst hohen Stromdichten j erlauben. Zusätzlich sollte er eine mechanische und elektrochemische Stabilität gegen die verwendeten CAM und AAM aufweisen. Schließlich sollte der SE eine möglichst geringe elektronische Leitfähigkeit σ_{e^-} aufweisen, um parasitäre Ströme und eine Selbstentladung der Batteriezelle zu vermeiden [13].

Im Hinblick auf σ_{Li^+} zeigen die sulfidischen Vertreter die höchsten Werte. Bei Raumtemperatur können Werte von bis zu 10^{-2} S cm^{-1} erreicht werden, was die Leitfähigkeiten von flüssigen Elektrolyten sogar übertrifft [39,40]. Allerdings zeigen sulfidische SE nur eine geringe Stabilität gegenüber Kathode und Anode [35].

Ein weiterer vielversprechender Vertreter ist das mit Lithium gefüllte granatartige Oxid LLZO in seiner kubischen Kristallstruktur. Zwar können bei Raumtemperatur für σ_{Li^+} lediglich Werte von bis zu 10^{-3} S cm^{-1} erreicht werden, jedoch ist damit die zuvor definierte Voraussetzung bezüglich σ_{Li^+} für eine industrielle Anwendung bereits erfüllt [28,35,41]. Auch bereits erreichte Stromdichten j von über 10 mA cm^{-2} übertreffen diese Anforderungen [42,43]. LLZO zeichnet sich durch eine Kombination aus hoher mechanischer Stabilität, thermischer und elektrochemischer Stabilität gegen Lithium verbunden mit einem großen elektrochemischen Operationsfenster aus [22,35,44]. Darüber hinaus besitzt LLZO eine hohe Selektivität für den Ionentransport. Bei Bulk-Referenzen liegt σ_{Li^+} um vier bis sieben Dekaden über σ_{e^-} [41,45,46]. Folglich können keine parasitären Ströme fließen, die zu einer Selbstentladung der Batteriezelle führen würden [47].

In der Literatur befassen sich vorhandene Studien zu Untersuchungen an LLZO hauptsächlich mit der Verbesserung von σ_{Li^+} und der Steigerung von erreichbaren Stromdichten j [28,42,48]. Während die ionische Leitfähigkeit σ_{Li^+} von intrinsischen Materialeigenschaften wie Materialzusammensetzung und Mikrostruktur bestimmt wird, hängt die Stromdichte j von weiteren extrinsischen Faktoren, wie z. B. dem Stromprofil, übertragener Ladung, Druck, Ruheintervallen und Grenzflächenchemie, ab [49]. Eine detaillierte Betrachtung dieser extrinsischen Einflussgrößen würde den Rahmen dieser Arbeit überschreiten. Der Fokus wird daher im Folgenden auf die Leiteigenschaften, bzw. σ_{Li^+}, und die darauf wirkenden Einflussfaktoren gelegt.

Erstmals wurde LLZO von Murugan *et al.* im Jahre 2007 als potenzieller SE für SSB synthetisiert und untersucht [50]. Mit gesinterten Volumenkörpern konnten ionische Leitfähigkeiten $\sigma_{\mathrm{Bulk,Li}^+}$ von 10^{-4} S cm^{-1} erreicht werden, wobei in nachfolgenden Studien eine Aluminium-Verunreinigung, ausgelöst durch die Kalziniertiegel, im Material festgestellt wurde [51]. Diese Verunreinigung führte dazu, dass die kubische Phase anstelle der bei Raumtemperatur normalerweise begünstige tetragonale Phase vorlag. Ohne Dotierung würde die Phasenumwandlung von tetragonaler in kubische Phase erst bei Temperaturen über 600°C ablaufen [52]. Aufgrund der deutlich niedrigeren Leitfähigkeit der tetragonalen Phase ($\sigma_{\mathrm{Li}^+} = 10^{-7}$ S cm^{-1}) wurden darauf aufbauend eine Vielzahl von Studien zur Stabilisierung der kubischen Phase und zur Optimierung der Leitfähigkeit durch Dotierung durchgeführt [28,35,41,48,53–55].

Die höhere ionische Leitfähigkeit σ_{Li^+} der kubischen Phase lässt sich dabei auf eine erhöhte Lithium-Leerstellenkonzentration im Kristallgitter zurückführen. Im Gegensatz zu flüssigen Elektrolyten basiert der Ionentransport in oxidischen SE-Materialien nicht auf dem Solvatisieren bzw. Komplexieren von beweglichen Lithium-Ionen in einem Wirtsmaterial, sondern wie in Abb. 4 schematisch dargestellt auf einem sogenanntem

„Leerstellen-Hopping“. Nach Überwindung einer Aktivierungsenergie E_A springen die Lithium-Ionen im starren Kristallgitter von einer Leerstelle zur nächsten [56,57].

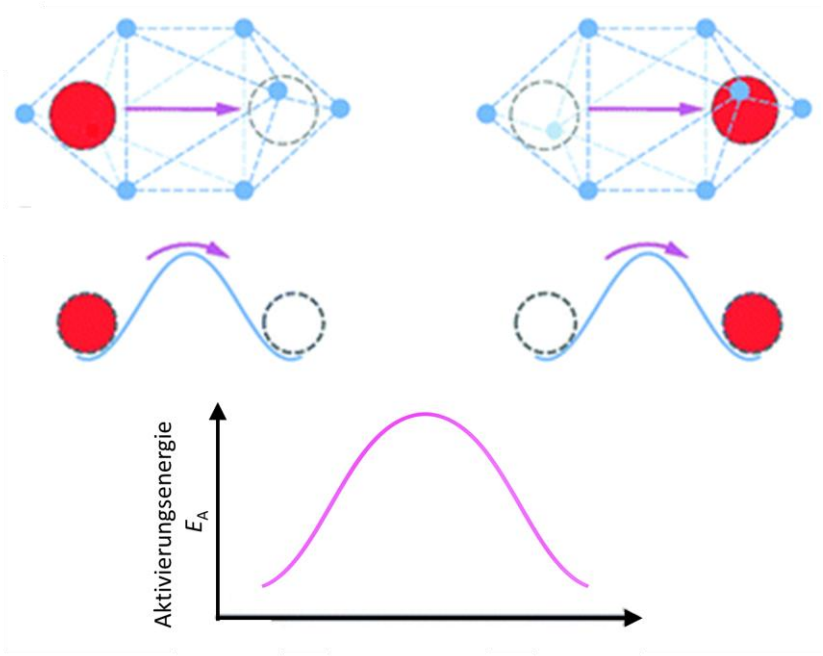


Abb. 4. Schematische Darstellung von Ionenleitung über Leerstellen-Hopping in Kristallgittern für SEs. Angepasste Darstellung nach He *et al.* reproduziert mit freundlicher Genehmigung des *Springer Nature* Verlags nach CC BY 4.0 [58].

E_A ist dabei ein häufig verwendetes Maß zur Bewertung des ionischen Ladungsträgertransportes in SEs. Nach (1.1) wird sie über die Arrhenius-Darstellung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit bestimmt, indem log σ_{Li^+} über 1000/T aufgetragen wird.

$$E_A = -m \cdot k_B \cdot \ln 10 \tag{1.1}$$

Hierbei beschreibt m die Steigung der Kurve und k_B ist die Boltzmannkonstante. Die Höhe der Aktivierungsenergie wird in einem idealen System maßgeblich durch die Wechselwirkungen bzw. Abstoßungskräfte zwischen den Lithium-Ionen im Kristallgitter beeinflusst. Geringe Lithium–Lithium-Abstände führen zu stärkeren Abstoßungskräften und damit zu höheren Aktivierungsenergien, was wiederum eine geringere Ionenbeweglichkeit μ_{Li^+} zur Folge hat [59]. σ_{Li^+} ergibt sich schließlich gemäß (1.2).

$$\sigma_{Li^+} = \mu_{Li^+} \cdot n_{Li^+} \cdot e \tag{1.2}$$

μ_{Li^+} beschreibt die Lithium-Ionenbeweglichkeit, n_{Li^+} die Ladungsträgerdichte und e die Elementarladung. Ein direkter Zusammenhang zwischen E_A und σ_{Li^+} ergibt sich, wie in (1.3), dargestellt aus der Arrhenius-Gleichung.

$$\sigma_{\mathrm{Li^+}} = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_\mathrm{B} T}\right) \tag{1.3}$$

σ_0 ist ein präexponentieller Faktor (vergleichbar mit der theoretischen maximalen Leitfähigkeit), k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur.

Eine Dotierung von LLZO zielt grundlegend auf eine Erhöhung der Lithium-Leerstellen und damit auf eine Verringerung der Lithium–Lithium-Abstoßungskräfte im Kristallgitter ab [59]. In der tetragonalen Phase mit der Raumgruppe *I4₁/acd* ist die Kristallstruktur bzw. das Gerüst der Kristallstruktur aus dodekaedrischen LaO_8- und oktaedrischen ZrO_6-Einheiten aufgebaut. Die Lithium-Ionen besetzen dabei die tetraedrischen 8a- sowie die oktaedrischen 16f- und 32g-Positionen [53]. Die kubische Phase besitzt ein vergleichbares Gerüst, jedoch werden dort ausschließlich die tetraedrischen 24d- und die oktaedrischen 96h-Positionen besetzt, wodurch zusätzliche Leerstellen entstehen [54]. Die erhöhte Konzentration an Leerstellen steigert die Ionenbeweglichkeit $\mu_{\mathrm{Li^+}}$ und führt gemäß Gleichung (1.2) zu einer höheren ionischen Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{Li^+}}$.

Die Dotierung des Granats kann prinzipiell an allen Kationenpositionen (Li^+, La^{3+}, Zr^{4+}) und an der Anionenposition (O^{2-}) erfolgen. Als Dotierungselemente kommen dabei zahlreiche verschiedene Elemente in Frage, die jeweils unterschiedliche Positionen im Kristallgitter besetzen können [35]. Für eine Dotierung mit Gallium (Ga^{3+}) und Tantal (Ta^{5+}) werden die höchsten Werte für $\sigma_{\mathrm{Li^+}}$ mit Werten bis zu $1 \cdot 10^{-3}$ S cm^{-1} erhalten [48]. Gallium und Tantal besetzen dabei unterschiedliche Positionen im Kristallgitter. Bei einer Gallium-Dotierung werden gemäß $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ gleichwertige Li^+-Positionen in der Kristallstruktur substituiert. Zum Erhalt der Gitterladungsneutralität (Li^+ vs. Ga^{3+}) entstehen Lithium-Leerstellen, was zu einer Stabilisierung der kubischen Phase führt [60,61]. Im Gegensatz dazu werden durch die Dotierung mit Tantal vorhandene Zr^{4+}-Gitterplätze gemäß $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ besetzt. Auch hier entstehen zur Aufrechterhaltung der Gitterladungsneutralität Lithium-Leerstellen [62].

Während eine Dotierung mit Gallium oder Tantal zu den höchsten Werten für $\sigma_{\mathrm{Li^+}}$ führt, würde eine derartige Dotierung aufgrund der hohen Kosten der Ausgangsoxide Ga_2O_3 (≥ 99,99 %, 278-323 USD kg^{-1} für Großmengen, Stand 11.11.2025 [63]) oder Ta_2O_5 (≥ 99,5%, 230-325 USD kg^{-1}, Stand 11.11.2025 [64]) zu einer erheblichen Kostensteigerung bei der großtechnischen Herstellung von LLZO führen. Eine deutlich kostengünstigere Variante stellt die Dotierung mit Aluminium über z.B. Al_2O_3 (≥ 98,4 %, 0,32 USD kg^{-1} für Großmengen, Stand 11.11.2025 [65]) dar.

Ähnlich wie bei einer Dotierung mit Gallium werden bei Nutzung von Aluminium als Dopanten gleichwertige Li^+-Positionen substituiert [61,66]. Dabei kann mit Aluminium-dotiertem LLZO $\sigma_{\mathrm{Li^+}}$ von Gallium- oder Tantal-dotiertem LLZO nicht erreicht werden. Die

Werte für σ_{Li^+} von Aluminium-dotiertem LLZO liegen im Bereich von etwa 10^{-4} S cm^{-1} und damit rund eine Dekade niedriger als bei mit Gallium oder Tantal dotiertem LLZO [35,48,61]. Hinsichtlich einer industriellen Anwendbarkeit sind jedoch die deutlich geringeren Rohstoffkosten zu berücksichtigen, zumal ionische Leitfähigkeiten σ_{Li^+} von 10^{-4} S cm^{-1} – wie zuvor beschrieben – als ausreichend für praktische Anwendungen angesehen wird. [35]. Zudem führt der Einsatz einer Aluminium-Dotierung zu einer Verringerung der erforderlichen Sintertemperatur während der Pulversynthese, was sich zusätzlich kostensenkend auf die Herstellung auswirken würde [48,67].

Auf Basis der zuvor diskutierten Anforderungen an Leitfähigkeit und Wirtschaftlichkeit wurde in dieser Arbeit ein LLZO eines industriellen Partners eingesetzt. Details zum verwendeten Material können in den im Rahmen dieser Arbeit veröffentlichten Studien gefunden werden.

1.1.2.2 NMC als Kathodenaktivmaterial für SSB

Auf Seiten der CAM ist die Auswahl an industriell relevanten Materialien deutlich geringer. Zwar existiert eine Vielzahl neuer Materialklassen, die als CAM für SSB untersucht werden, und insbesondere Konversionsmaterialien rücken aufgrund ihrer erheblich höheren theoretischen spezfischen gravimetrischen Kapazität $C_{\mathrm{grav,theo}}$ im Vergleich zu kommerziell etablierten Interkalationsmaterialien in den Fokus [68,69]. Dennoch gelten Konversionsmaterialien derzeit als nicht ausreichend ausgereift, um großtechnisch in SSB eingesetzt zu werden [12]. Zudem kann, wie in Abb. 2 (Abschnitt 1.1.1) gezeigt, bereits durch den erfolgreichen Einsatz von Lithiumanoden in Kombination mit einem geeigneten SE als Separator-Schicht eine deutliche Steigerung der Energiedichte E erzielt werden [13]. Eine Kombination von Lithiumanoden und neuartigen SE-Materialien mit bereits etablierten CAM scheint demnach derzeit als logischer Schritt hin zu SSB, welche die Energiedichte E von LIB übertreffen.

Infolgedessen wird sich in der Forschung derzeit auf die bereits etablierten Materialien $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$ (LFP) und die dotierten Varianten von LCO als CAM für SSB fokussiert [38]. Insbesondere NMC als Weiterentwicklung von LCO zeigt aufgrund seiner hohen spezifischen gravimetrischen Kapazität C_{grav} von bis zu 200 mAh g^{-1} vielsprechende Eigenschaften für den Einsatz in SSB [70,71].

Die Weiterentwicklung von LCO als CAM für LIB wurde notwendig, da mit der zunehmenden technologischen Bedeutung von Batterien gravierende Herausforderungen im Zusammenhang mit diesem Material auftraten. Hierbei waren zum einen die Toxizität von Kobalt, die damit zusammenhängende Umweltschädlichkeit sowie der hohe Preis von Kobalt herausfordernd [70,72]. Zum anderen kann die vollständige theoretische gravimetrische Kapazität von LCO mit $C_{\mathrm{grav,theo,LCO}}$ = 274 mAh g^{-1} nicht ausgenutzt

werden. Die praktisch reversibel nutzbare spezifische gravimetrische Kapazität C_{grav} liegt mit ca. 135 mAh g^{-1} bei lediglich 50 % des theoretisch möglichen Wertes [73]. Ein tieferes Entladen von LCO würde zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust führen, der auf Änderungen in der Kristallstruktur durch einen zu niedrigen Lithiumgehalt zurückzuführen ist.

Diese Limitierung steht im Zusammenhang mit Phasenumwandlungen im Kristallgitter von LCO. Das Material liegt als Schichtoxid in der trigonalen α-$NaFeO_2$ Kristallstruktur mit der Raumgruppe *R(-)3m* vor (vgl. Abb. 5 a)). Hierbei besteht das Kristallgerüst aus kubisch dicht gepackten O^{2-}-Oktaedern. Die Oktaederlücken des Kristallgerüstes sind in abwechselnder Schichtreihenfolge mit Cobalt- oder Lithium-Ionen besetzt [74,75]. Irreversible Phasenumwandlungen treten auf, sobald der Lithiumanteil in Li_xCoO_2 beim Laden mit Ladeschlussspannungen über 4,5 V unter $x = 0{,}5$ sinkt. Neben der eingeschränkten Bewegung der Lithium-Ionen wird die Phasenumwandlung durch fehlende Lithium-Ionen erleichtert, die eine Umordnung der CoO-Oktaeder erlauben. Auch eine höhere Co^{4+}-Konzentration verändert die Co–O-Bindungslänge und begünstigt die Phasenumwandlung zu einem energetisch stabileren Kristallgitter, welches das reversible Ein- und Ausbauen von Lithium-Ionen verhindert [76–79]. Darüber hinaus limitiert die schichtartige Kristallstruktur die Lithium-Ionenbeweglichkeit. Die CoO-Oktaeder besitzen in Bezug auf Lithium-Ionen einen blockierenden Charakter, sodass die Lithium-Ionendiffusion auf zwei Dimensionen vertikal zu der c-Achse ((003)-Ebene) des Kristallgitters beschränkt ist [80].

Zur Stabilisierung der trigonalen α-$NaFeO_2$-Kristallstruktur auch bei geringeren Lithiumanteilen – und damit zur Ermöglichung höherer Kapazitäten sowie Reduktion des Kobaltanteils – wird üblicherweise eine gezielte Elementdotierung eingesetzt. Erneut gibt es eine Vielzahl an verschiedenen Elementen, welche als Dopant in Frage kommen [70,81–83]. Eine der vielversprechendsten und industriell relevantesten ist die Dotierung von Kobalt mit Nickel und Mangan gemäß $LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$ (NMC) [70,81,84]. Die verschiedenen Elemente übernehmen dabei – wie in Abb. 4 b) dargestellt – verschiedene funktionale Rollen im Kristallgitter. Mangan fungiert als struktureller Stabilisator und liegt dabei unabhängig vom Ladungszustand (SOC, engl.: *state-of-charge*) als Mn^{4+} vor, da es im normalen Betriebsfenster nur eine geringe Redoxaktivität aufweist. Der Einsatz von Kobalt fungiert durch Verhinderung von Lithium-Nickel-Kationenmischung als Stabilisator der Gitterordnung während der Synthese. Zusätzlich trägt er zum Erhalt einer ausreichenden elektronischen Leitfähigkeit und hoher Lade-/Entladerate bei. Nickel sorgt durch Stabilisierung des Kristallgitters bei niedrigeren Lithium-Gehalten primär für die Steigerung von C_{grav} [81,85].

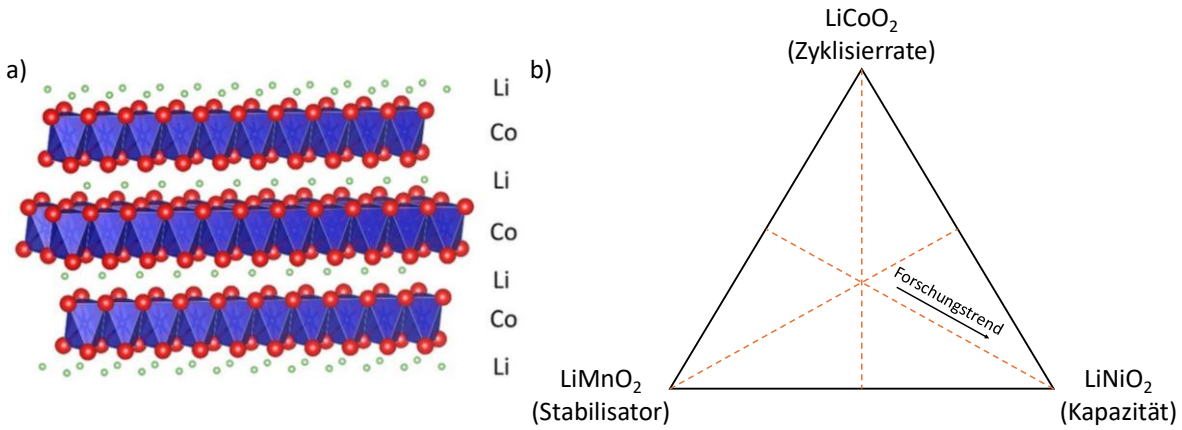


Abb. 5. a) Schematische Kristallstruktur von Schicht-Oxiden mit der Raumgruppe *R(-)3m*; b) Phasendiagramm von NMC-Kompositionen als Mischung aus LCO, $LiMnO_2$ und $LiNiO_2$ mit der in dieser Arbeit verwendeten Zusammensetzung. Angepasste Darstellung nach Schipper *et al.* mit freundlicher Genehmigung des *IOPscience* Verlags nach CC BY 4.0 [81].

Aufbauend auf diesen Eigenschaften geht der allgemeine Forschungstrend zu hohen Nickelanteilen (Ni > 0,6), da diese sowohl Kosten verringern, als auch höhere C_{grav} ermöglichen [84]. Bei Nickelanteilen > 0.8 können so Werte für C_{grav} von über 200 mAh g^{-1} erreicht werden [84,86]. Allerdings ist zu beachten, dass gemäß den oben beschriebenen funktionellen Rollen von Kobalt und Mangan die Kristallstruktur mit zunehmendem Nickelgehalt durch schwächere Ni–O-Bindungen destabilisiert wird. Dies führt zu ausgeprägteren Volumenänderungen und damit zu höheren mechanischen Belastungen während des Zyklisierens. Zudem begünstigt ein hoher Nickelanteil eine Migration von Ni^{2+} in die Lithiumschicht, was die Zyklenstabilität negativ beeinflusst. Im delithierten Zustand kann es darüber hinaus aufgrund der schwächeren Bindungskräfte zu einer Sauerstofffreisetzung kommen, die ebenfalls einen negativen Effekt auf die Kapazitätserhaltung hat und zu Phasenumwandlungen führen kann [84,87]. Insgesamt muss für NMC daher ein Kompromiss zwischen hoher spezifischen gravimetrischer Kapazität0 C_{grav} und struktureller Stabilität gefunden werden, um eine optimale Leistungsfähigkeit bei gleichzeitig hoher Kapazitätserhaltung während des Zyklisierens zu gewährleisten [84].

Im Rahmen dieser Arbeit wird aufgrund der hohen Kapazität von bis zu 200 mAh g^{-1} eine nickelreiche Variante von NMC verwendet. Konkret kommt ein Material mit der Stöchiometrie $LiNi_{0,82}Mn_{0,06}Co_{0,11}O_2$ zum Einsatz. Zur besseren Lesbarkeit wird diese Zusammensetzung im Folgenden als NMC bezeichnet.

1.1.3 Herausforderungen von SSB

Neben der Suche nach geeigneten Materialien für Kathode, Anode und Elektrolyt bringt die Anwendung von SSB auch materialunabhängige Herausforderungen mit sich. Abgesehen von den bereits aufgeführten Anforderungen ergeben sich so durch den Einsatz von nicht fließfähigen SEs insbesondere mikrostrukturelle Herausforderungen sowie spezifische Anforderungen an das Design der Batteriezelle.

Die Grundlage dieser Herausforderungen lässt sich im Allgemeinen anhand dem, in Abb. 6 schematischen dargestellten, Vergleich der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche in LIB und SSB erklären. Ein klassischer flüssiger, fließfähiger Elektrolyt kann die in LIB üblicherweise eingesetzten porösen Elektrodenschichten durchdringen, wodurch eine gute Benetzung der Elektrodenoberfläche resultiert. Darüber hinaus kann das „Atmen“ bzw. die Volumenänderung der Aktivmaterialien – eine Begleiterscheinung des Interkalationsmechanismus – während des Ladens und Entladens der Zelle kompensiert werden [88].

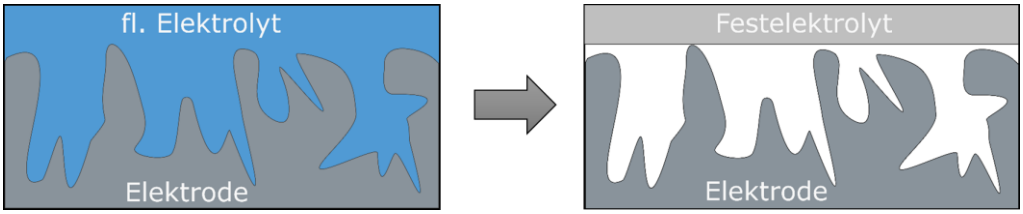


Abb. 6. Schematische Darstellung der Grenzfläche einer LIB mit poröser Elektrode und flüssigem Elektrolyten (links) im Vergleich zu einer SSB mit einer SE-Schicht bei gleichbleibender Porosität der Elektrode (rechts).

Anorganische SE wie z.B. LLZO zeigen hingegen, wenn überhaupt, nur eine minimal ausgeprägte plastische Verformbarkeit [89]. Bei gleichbleibender Mikrostruktur der Elektroden könnten vorhandene Poren sowie Unregelmäßigkeiten in der Elektrodenoberfläche bei der Nutzung solcher SEs nicht gefüllt werden. Die dadurch entstehenden Hohlräume würden den Grenzflächenkontakt zwischen Elektroden und Elektrolyt im Vergleich zu LIB deutlich verringern. Auch eine Volumenänderung der Materialien während des Ladens und Entladens kann zu einer weiteren Verringerung der Grenzfläche führen.

Basierend auf dieser theoretischen Darstellung können nun die Anforderungen an das Zelldesign und an den Herstellungsprozess von SSB definiert werden. Im folgenden Abschnitt wird dabei der Fokus auf Kathoden- und Elektrolytschicht sowie die Grenzfläche zwischen den beiden Komponenten gelegt.

Eine Betrachtung der Anode, bestehend aus metallischem Lithium als AAM, ist im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen. Bis zum jetzigen Zeitpunkt ist noch nicht klar

ersichtlich, ob eine Anode im ursprünglichen Sinne bei der Zellherstellung überhaupt notwendig ist. Insbesondere in industriellen Ansätzen wird sich immer mehr auf die Verwendungen von sogenannten *Anode-free* SSB-Zellkonzepten konzentriert, bei denen das benötigte Aktivmaterial in der Kathode vorliegt und die Anode nach der Zellassemblierung beim Laden der Batteriezelle an der Grenzfläche von anodenseitigem Stromableiter und SE-Schicht gebildet wird [90,91]. Im Rahmen dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass ein solcher Ansatz die größte industrielle Relevanz hat und somit die Betrachtung des Anodendesigns vorerst vernachlässigt werden kann.

1.1.3.1 Herausforderungen beim Zelldesign von SSB

Die zentrale Herausforderung von SSB in Hinsicht auf das Zelldesign besteht in der Herstellung von Batteriezellen, die einen möglichst schnellen Ladungsträgertransport, speziell von Lithium-Ionen, während des Ladens und Entladens ermöglichen [13,32]. Während in LIB insbesondere die Lithiumionendiffusion in den einzelnen Komponenten sowie die Grenzfläche zwischen den Aktivmaterialien (CAM und AAM) und dem flüssigen Elektrolyten einen limitierenden Faktor für den Ladungsträgertransport darstellt, spielen in SSB zusätzliche Faktoren eine Rolle. Hierzu zählen unter anderem Hohlräume bzw. Poren sowie Korngrenzen in den einzelnen Batteriekomponenten und schließlich die Zusammensetzung der Kathode [92–96].

Diese Faktoren beeinflussen dabei hauptsächlich den ionischen Ladungsträgertransport. Der Einfluss auf den elektronischen Ladungstransport ist zweitrangig, sodass die Anforderungen an das Zelldesign in Bezug auf die elektronische Leitfähigkeit σ_{e^-} im Wesentlichen denen konventioneller LIB entsprechen. Für die Separatorschicht wird, wie bereits in Abschnitt 1.1.2.1 beschrieben, ein möglichst geringer Wert für σ_{e^-} angestrebt, um parasitäre Ströme und Selbstentladung zu vermeiden [97]. Zusätzlich sollten die Elektroden einen ausreichend hohen Wert für σ_{e^-} aufweisen, um einen effizienten Elektronentransport zwischen Aktivmaterial und Stromableiter sicherzustellen. Dies wird in LIB üblicherweise durch die Zugabe elektronisch leitfähiger Additive erreicht – ein Ansatz, der prinzipiell auch für SSB geeignet ist [98,99]. Daher konzentriert sich der folgende Abschnitt auf den Einfluss der oben genannten Faktoren auf die ionische Leitfähigkeit σ_{Li^+} bzw. die effektive ionische Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{eff,Li}^+}$ als Bottleneck für ein schnelles Laden und Entladen von SSB [98,100]. Der Fokus wird dabei auf die in dieser Arbeit verwendeten Materialien LLZO als SE und NMC als CAM gelegt.

Generell beschreibt $\sigma_{\mathrm{eff,Li}^+}$ die tatsächliche ionische Leitfähigkeit eines Materials bzw. einer Zellkomponente in prozessierten, polykristallinen Schichten, welche üblicherweise unter der aufgrund von z.B. Korngrenzen oder Poren unter der ionischen Leitfähigkeit σ_{Li^+} eines idealen Sinterkörper ohne Korngrenzen liegt [92,93,100]. Ein limitierender Faktor für

$\sigma_{\mathrm{eff,Li^+}}$ ist eine hohe Porosität in den einzelnen Zellkomponenten. In Poren kann kein Ladungsträgertransport stattfinden, wodurch sich der effektive Transportweg verlängert. Diese Abweichung vom ideal geradlinigen Pfad wird als Tortuosität bezeichnet und geht, wie in (1.4) vereinfacht dargestellt, als Tortuositätsfaktor κ in die Berechnung von $\sigma_{\mathrm{eff,Li^+}}$ ein.

$$\sigma_{\mathrm{eff,Li^+}} = \frac{\sigma_{\mathrm{Li^+}}}{\kappa} \tag{1.4}$$

Darüber hinaus entsteht durch Poren totes Volumen in der Batteriezelle, was zu einer Verringerung der volumetrischen Energiedichte w_{vol} führt. Folglich ist für das Zelldesign eine möglichst hohe Dichte bzw. eine geringe Porosität der einzelnen Komponenten der SSB erforderlich, um die daraus resultierenden Einschränkungen zu minimieren [92].

Ein weiterer limitierender Faktor für $\sigma_{\mathrm{eff,Li^+}}$ in Festkörpern können Korngrenzen sein. Eine Korngrenze in einem polykristallinen Festkörper ist definiert als Grenze zwischen zwei Körnern mit identischer Kristallstruktur, aber unterschiedlicher Orientierung der Kristalle [101,102]. Während der Effekt von Korngrenzen nicht für alle in der Literatur untersuchten Batteriematerialien verallgemeinert werden kann, ist für oxidische Materialien, wie das in dieser Arbeit verwendet LLZO, ein limitierender Effekt zu beobachten. In LLZO kann $\sigma_{\mathrm{Li^+}}$ an den Korngrenzen um bis zu 2 Dekaden niedriger sein, wobei verschiedene Effekte dazu beitragen, dass der Ladungsträgertransport an den Korngrenzen limitiert wird [93]. Dies ist die Folge von auftretenden Kristallgitterspannungen, welche Bindungswinkel und Abstände ändern und so Diffusionspfade stören. Weiterhin kann die Defektdichte bzw. Lithium-Leerstellendichte an Korngrenzen von der im Korn abweichen, wodurch der Hopping-Mechanismus der Ionen gestört ist und eine höhere Aktivierungsenergie für den Ladungstransport benötigt wird. Schließlich können sich an den Korngrenzen sekundäre, weniger leitfähige Phasen anreichern, welche den Ladungsträgertransport an den Korngrenzen hindern [93,95,103,104].

Abgesehen von der ionischen Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{Li^+}}$ können Korngrenzen in oxidischen SEs das Kurzschließen der Schichten durch Lithium-Filamentbildung begünstigen. SEs wie LLZO können aufgrund ihrer hohen mechanischen Stabilität ein klassisches Dendriten-Wachstum zwar unterdrücken, dennoch bleiben polykristalline SE-Schichten anfällig für die Ausbildung von Lithiumfilamenten entlang der Korngrenzen [102,105]. Wie in Abb. 7 gezeigt, kann es während des Zyklisierens an Korngrenzen zu lokalen Anreicherungen an Lithium kommen. Diese entstehen durch die Rekombination von Elektronen und Lithium-Ionen. Korngrenzen in LLZO besitzen typischerweise eine geringere Bandlücke als die Kornbereiche (1-3 eV vs. 6 eV). Aufgrund der ebenfalls geringeren Leitfähigkeit an den Korngrenzen können lokale Überspannungen auftreten, wodurch Elektronen die kleinere Bandlücke überwinden können. Anschließendes rekombinieren dieser Elektronen mit Lithium-Ionen, führt zur

Bildung von metallischem Lithium, das sich filamentartig ausbreiten kann. Mit fortschreitender Zyklen-Anzahl können solche Filamente die gesamte Elektrolytschicht durchwachsen und schließlich zu einem Kurzschluss führen [105].

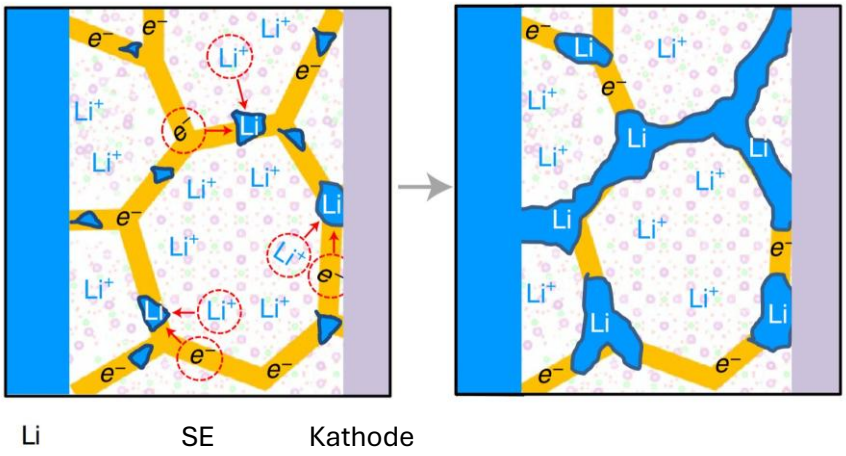


Abb. 7. Schematische Darstellung der Lithium-Filamentbildung in LLZO. Reproduziert von Liu *et al.* mit freundlicher Genehmigung des *Springer Nature* Verlags [105].

Insgesamt ist davon auszugehen, dass die Kontrolle der Korngrenzen und ihres Volumenanteils insbesondere bei der Verwendung oxidischer SEs einen entscheidenden Einfluss auf die Ladungsträgertransport-Eigenschaften von SSB haben. Generell sollte der Volumenanteil der Korngrenzen geringgehalten werden, um den limitierenden Effekt auf die effektive ionische Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{eff,Li^+}}$ zu minimieren. Gleichzeitig kann dadurch die Bildung von Lithiumfilamenten während des Zyklisierens besser kontrolliert werden. Eine vollständige Unterbindung der Filamentbildung ist prinzipiell jedoch nicht möglich. Als Gütemerkmal wird daher häufig die kritische Stromdichte (CCD, engl.: *critical current density*) j_{CDD} für SEs bestimmt. j_{CDD} beschreibt die Stromdichte bis zu welcher SEs ohne das Auftreten von Kurzschlüssen zyklisiert werden können. Für SEs in SSB, die für schnelles Laden ausgelegt sind, werden dabei, wie eingangs in Abschnitt 1.1.2 beschrieben, kritische Stromdichten von > 5 mA cm^{-2} angestrebt [27].

Ein letzter wichtiger Faktor in Bezug auf den ionischen Ladungsträgertransport ist die Zusammensetzung der Kathoden-Schicht. Ähnlich wie für die elektronische Leitfähigkeit σ_{e^-} gilt es für die Kathode eine ausreichende ionische Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{Li^+}}$ mit einer ausreichenden Konnektivität des CAM sicherzustellen. Generell sind CAM wie NMC sogenannte Misch-Ionen-Elektronen-Leiter (MIEC), die sowohl defektelektronenleitende (p-Typ-Polaronen) als auch ionenleitende (Hopping-Mechanismus) Eigenschaften besitzen [106–108]. Die Leitfähigkeit beider Arten ist dabei vom SOC abhängig. Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ beider Spezies steigt mit zunehmendem Delithiierungsgrad, entsprechend einem höheren SOC, aufgrund der erhöhten Konzentration an Leerstellen im Kristallgitter, was gemäß Gleichung (1.2) zu einer höheren Leitfähigkeit führt. Beim

Entladen sinkt die Anzahl an Leerstellen im Gitter, wodurch dieser Effekt wieder egalisiert wird und die Leitfähigkeit sinkt [109]. Dabei ist es wichtig, dass die CAM-Partikel in der Kathodenschicht durch ein perkolierendes Netzwerk sowohl Kontakt zur Elektrolytschicht als auch zum Stromableiter besitzen. Andernfalls können CAM-Partikel isoliert in der Kathodenschicht vorliegen, wodurch sie inaktiv werden und nicht am Lade- bzw. Entladeprozess teilnehmen können. Um dies zu vermeiden, sind perkolierende Netzwerke für beide Ladungsträgerspezies notwendig. Für den ionischen Transport ist insbesondere der Kontakt der CAM-Partikel zum Elektrolyten essenziell, damit Lithium-Ionen zum und vom CAM transportiert werden können. In klassischen LIB wird dies durch den flüssigen Elektrolyten gewährleistet, der die Kathodenoberfläche vollständig benetzt und so alle CAM-Partikel mit dem perkolierenden Netzwerk verbindet. In Kathoden für SSB wird dieser Effekt üblicherweise durch den Einsatz von Kompositkathoden erreicht, bei denen SE als ionenleitendes Additiv (auch als Katholyt bezeichnet) mit in die Kathode eingebaut wird [109,110].

Das Einbringen von SE als Katholyt in die Kathodenschicht kann jedoch auch einen negativen Einfluss auf die Performance der Kathode haben. Ein zu hoher SE-Anteil führt zu einer hohen Verringerung der Energiedichte, da er nicht zur spezifischen Kapazität der Kathode beiträgt. Darüber hinaus kann ein zu hoher SE-Anteil aufgrund des elektronenblockierenden Charakters die Elektronenperkolation in der Kathode stören. Folglich gilt es einen Kompromiss zwischen Energiedichte und ausreichender Konnektivität für beide Ladungsträger des CAM-Materials zu finden [92]. Erneut spielt die Tortuosität eine wichtige Rolle. Nach (1.4) gilt es auch hier einen möglichst geradlinigen Transportweg für eine möglich hohe effektive ionische Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{eff,Li^+}}$ zu gewährleisten. Simulationen zeigen, dass SE-Volumenanteile von mindestens 30 % notwendig sind, um eine ausreichende Perkolation und Konnektivität für den ionischen Ladungsträgertransport zu ermöglichen, während Volumenanteile von über 70 % zu einer drastischen Verringerung der elektronischen Leitfähigkeit führen [110].

Letztlich gibt es neben den Anforderungen an die mikrostrukturellen Eigenschaften des Zelldesigns auch Anforderungen an die generellen Dimensionen in Bezug auf die Schichtdicken d der einzelnen Komponenten der Zelle. Das übergeordnete Ziel dieser Überlegung ist die Maximierung der volumetrischen Energiedichte E_{vol} und gravimetrischen Energiedichte E_{grav} unter Berücksichtigung eines ausreichend schnellen Ladungsträgertransportes. Für die Separator-Schicht gilt der Grundsatz: „so dick wie nötig, so dünn wie möglich“. Zu große Separatorschichtdicken $d_{\mathrm{Separator}}$ führen, wie bereits beschrieben, zu geringen Energiedichten. Ist die Schicht hingegen zu dünn, kann dies die Zyklisierstabilität beeinträchtigen. Zu geringe Separatorschichtdicken $d_{\mathrm{Separator}}$ reduzieren die mechanische Festigkeit der Elektrolytschicht, was das Risiko von Rissen erhöht,

wodurch das klassische Dendritenwachstum nicht mehr ausreichend unterdrückt werden kann [111]. In der Literatur werden für LLZO Werte für $d_{\mathrm{Separator}}$ im Bereich von 20 bis 50 µm als sinnvoll für die Anwendung in SSB beschrieben [33,34].

Für die Kathodenschicht gilt im Grunde das umgekehrte Prinzip wie für den Elektrolyten. Eine möglichst große Kathodenschichtdicke d_{Kathode} ist wünschenswert, da sie einen höheren CAM-Anteil in der Batteriezelle ermöglicht und damit zu einer höheren Flächenkapazität sowie Energiedichte beiträgt. In SSB muss dabei allerdings berücksichtigt werden, dass aufgrund des notwendigen Anteils an SE als Katholyt der Anteil des CAMs mit einem Optimum im Bereich von 60 vol.-% bis 70 vol.-% deutlich geringer ausfällt als in klassischen LIB [92,112,113]. Gleichzeitig darf die Schichtdicke d_{Kathode} nicht zu hoch sein, da sonst CAM-Partikel in der Kathodenschicht vorliegen können, die eine zu große Distanz zum Elektrolyten haben und deshalb nicht mehr effektiv an Lade- und Entladeprozessen teilnehmen. Dies würde zu einer Verringerung der für die Energiedichte ausschlaggebenden gravimetrischen Kapazität C_{grav} führen. Zur Vermeidung dieses Phänomens, werden optimale Werte für d_{Kathode} im Bereich von etwa 45 bis 200 µm genannt [32,114]. Um auch bei größeren Werten für d_{Kathode} eine ausreichende Lithium-Ionen-Perkolation sicherzustellen, wird darüber hinaus der Einsatz gradiert aufgebauter Kathoden vorgeschlagen. Virtuelle Simulationsstudien zeigen, dass eine vom Stromableiter zur Separator-Schicht hin ansteigende Katholytkonzentration den Ionentransport verbessert und dadurch die Elektrodenleistung deutlich gesteigert werden kann [115–117].

Insgesamt lassen sich unter Berücksichtigung der diskutierten Aspekte vier zentrale Anforderungen an das Zelldesign von SSB formulieren:

1. Herstellung dichter Schichten (mit geringer Porosität) zur Maximierung der volumetrischen Energiedichte E_{vol} und Verringerung der Tortuosität,
2. Herstellung von Schichten mit einem geringen Volumenanteil an Korngrenzen zur Verringerung des limitierenden Einflusses von Korngrenzen auf den ionischen Ladungsträgertransport,
3. Herstellung von Kompositkathoden mit variabel einstellbarer Zusammensetzung und Gradierung,
4. Herstellung von Schichten mit Schichtdicken d im Bereich von 50 bis 200 µm für die Kathodenschicht und im Bereich von 20 bis 50 µm für die Elektrolytschicht.

Diese Anforderungen bilden den strukturellen Rahmen für die Herstellung von SSB sowie die Auswahl geeigneter Prozessiermethoden für Zellen auf Basis von NMC als CAM und LLZO als SE bzw. Katholyt.

1.1.3.2 Herausforderungen bei der Herstellung von SSB

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien dienen insbesondere die Anforderungen hinsichtlich der Herstellung von dichten LLZO-Schichten als Separator in SSB mit Schichtdicken $d_{\mathrm{Separator}}$ im Bereich von 20 bis 50 µm als Grundlage bzw. Motivation. Die Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften von LLZO wie ionische Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{Li^+}}$, Aktivierungsenergie E_{A} oder kritische Stromdichte j_{CCD} werden in der Literatur üblicherweise an mm-dicken Sinterkörpern durchgeführt [28,34,35,41]. Nach den beschriebenen Anforderungen an die Zelldimensionen sind solche Elektrolytschichten jedoch nicht geeignet für den Einsatz in kommerziell verwendeten SSB.

Eine geeignete Prozessiermethode, welche die Anforderungen an die Schichteigenschaften erfüllt und gleichzeitig eine kommerziell realisierbare Herstellung in Hinsicht auf die Kosten erlaubt, konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht etabliert werden. Eine der größten Herausforderung stellt dabei die Realisierung von dichten LLZO-Schichten dar. Für die Herstellung von Sinterkörpern und Schichten mittels klassischen keramischen Prozessiermethoden, wie z.B. dem Folienziehen, sind zur Verdichtung der Schichten bzw. Pellets abschließende Sinterschritte notwendig. Dafür werden üblicherweise Temperaturen von über 900°C eingesetzt [32,55,118,119]. Die Schichtherstellung bei solchen Temperaturen ist jedoch für großtechnische Anwendungen nicht geeignet, da die hohen Energiekosten die Wirtschaftlichkeit des Prozesses verringern.

Folglich gilt es, Prozessiermethoden zu identifizieren, welche die Herstellung von dichten LLZO-Schichten auch bei niedrigen Temperaturen erlauben. Neben Prozesstemperatur, Schichtdicke d und Porosität muss dabei auch die Feuchteempfindlichkeit von LLZO berücksichtigt werden. Bei Kontakt mit H_2O, etwa in Form von Luftfeuchtigkeit, kann es zu einem Kationenaustausch zwischen Li^+ und H^+ kommen. Das dabei entstehende LiOH reagiert mit CO_2 zu Li_2CO_3 weiter und lagert sich an der Oberfläche ab. Diese Zersetzungsreaktion beeinflusst die ionische Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{Li^+}}$ auf zwei Weisen. Zum einen wird die Ladungsträgerdichte verringert, was nach (1.2) (Abschnitt 1.1.2.1) zu einer Verringerung der Leitfähigkeit führt. Zum anderen hat das an der Oberfläche entstehende Li_2CO_3 einen isolierenden Charakter in Bezug auf den Lithium-Ionen-Ladungstransport [22,120]. Deshalb muss die gewählte Prozessiermethode zusätzlich eine Verarbeitung des Materials unter Ausschluss von Feuchtigkeit und unter inerten Bedingungen gewährleisten.

In der Literatur werden eine Reihe an verschiedener potenzieller Prozessiermethoden verwendet, welche die Herstellung von LLZO-Schichten unter den beschriebenen Voraussetzungen untersuchen [22,118,121]. In einer von Nazarenus *et al.* durchgeführten Studie werden, wie in Abb. 8 dargestellt, verschiedene Prozessiermethoden miteinander

verglichen, in denen die bei Raumtemperatur erreichten ionischen Leitfähigkeiten σ_{Li^+} gegen die Schichtdicke $d_{Separator}$ und die benötigte Herstellungstemperatur aufgetragen wurden [118]. Dieser Vergleich zeigt, dass eine Vielzahl der untersuchten Methoden die in Abschnitt 1.1.2 und 1.1.3.1 definierten Anforderungen in Hinsicht auf σ_{Li^+} und $d_{Separator}$ nicht erfüllen können.

Werden die erreichten Werte für $d_{Separator}$ betrachtet, kommen nur zwei Verfahren in Frage, welche den gewünschten Schichtdickenbereich für LLZO-Schichten von 20 bis 50 µm realisieren können. Zu den beiden Verfahren zählen das klassische Folienziehen, welches aufgrund des bereits diskutierten abschließenden Sinterschrittes in Hinsicht auf die Wirtschaftlichkeit als kritisch zu betrachten ist, und die sogenannte Pulver-Aerosol-Depositionsmethode (PAD), welche die Abscheidung von dichten Schichten im definierten Schichtdickenbereich bereits deutlich unter den für den Sinterschritt benötigten Temperaturen im Bereich von 1000°C erlaubt. Andere in der Literatur erwähnte Verfahren, wie z.B. Laserstrahlverdampfen oder die Atomlagenabscheidung, sind aufgrund zu dünner Schichtdicken (< 2 µm) und den damit verbundenen Herausforderungen nicht geeignet [118].

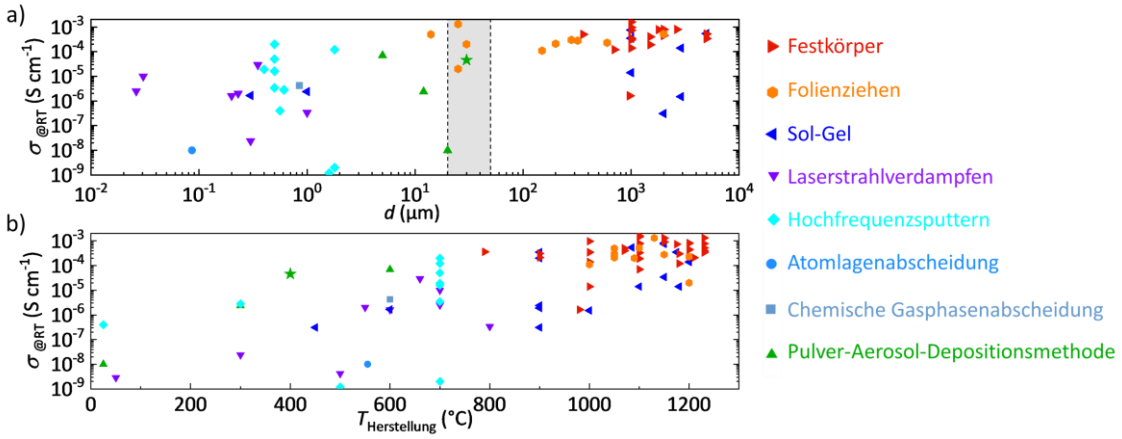


Abb. 8. Vergleich verschiedener Prozessiermethoden zur Herstellung von LLZO-Schichten in Hinsicht der erreichbaren ionischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur als Funktion der a) Schichtdicke und b) notwendigen Temperatur beim Herstellungsprozess. Angepasste Darstellung von Nazarenus *et al.* mit freundlicher Genehmigung des *WILEY* Verlags nach CC BY 4.0 [118].

Ein ähnlicher Zusammenhang zeigt sich für die Herstellung von Kathoden- bzw. Kompositkathodenschichten für oxidische SSB aus NMC als CAM und LLZO als Katholyt. Erneut benötigt die Herstellung von dichten Schichten einen Sinterschritt bei hohen Temperaturen nach der Schichtherstellung. Zusätzlich zu den hohen Kosten ist hierbei die thermische Instabilität von NMC in Kontakt mit LLZO herausfordernd [122]. Beim Co-Sintern von NMC (oder auch LCO) und LLZO kann es zu Kationenaustausch und Phasenumwandlungen der beiden Materialien kommen [123]. Die neu entstehenden

Phasen führen zu einer verminderten Zyklenstabilität und weisen einen hohen Widerstand gegenüber dem Ionentransport auf, wodurch die Batterieleistung beeinträchtigt wird [124]. Diese Zersetzungsreaktionen können schon ab 500°C auftreten, wodurch die üblicherweise eingesetzten Sintertemperaturen von 1000°C nicht praktikabel sind [123]. Zusätzlich zeigt NMC eine thermische Instabilität, insbesondere wenn nickelreiche Materialien, wie das in dieser Arbeit eingesetzte NMC, mit der Stöchiometrie von $LiNi_{0,82}Mn_{0,06}Co_{0,11}O_2$ verwendet werden [125].

Folglich ist auch für die Herstellung der Kathoden ein Verfahren notwendig, das die Schichtherstellung bei möglichst niedrigen Temperaturen erlaubt. Erneut zeigt die PAD vielversprechende Eigenschaften, da die eigentliche Schichtherstellung bereits bei Raumtemperatur durchgeführt wird [126]. Zusätzlich erlaubt die Abscheidung mittels PAD die Herstellung von Kompositschichten. Dabei können zwei oder mehr Pulver im Ausgangspulver gemischt und ohne weitere Additive abgeschieden werden [126–128]. So ließe sich bei der Abscheidung von NMC und LLZO der sonst notwendige Sinterschritt vermeiden, wobei durch eine einfache Anpassung der Pulvermischung die Zusammensetzung der Kathodenschicht variiert werden kann. Aufbauend auf diesen Vorzügen wird im Rahmen dieser Arbeit die PAD als Prozessiermethode zur Herstellung von SSB eingesetzt. Für einen Überblick werden im nächsten Abschnitt die grundlegenden Eigenschaften und Funktionsweise der PAD als Prozessiermethode von keramischen Pulvern im Detail vorgestellt.

1.2 Pulver-Aerosol-Depositionsmethode zur Herstellung von Festkörperbatterien

Die PAD (auch als PADM bzw. ADM abgekürzt und auch unter dem Namen *Vakuum Kinetic Spray* bekannt) ist ein trockenes Sprühbeschichtungsverfahren zur Herstellung von keramischen Schichten. Die PAD als Prozessiermethode von Keramiken wurde erstmals 1984 von Kashu *et al.* unter dem Begriff Gas-Depositionsmethode vorgestellt [126,129–131], wobei Arbeiten von J. Akedo ab den späten 1990iger Jahren maßgeblich zur Etablierung des Prozesses beitrugen [126,130–133]. Im Folgenden werden die grundlegende Funktionsweise der PAD, des Abscheidemechanismus und die daraus resultierenden Schichteigenschaften vorgestellt. Darauf aufbauend wird im Anschluss auf das Potenzial der PAD als Prozessiermethode zur Herstellung von SSB unter Berücksichtigung der bereits beschriebenen Anforderungen an das Zelldesgin eingegangen. Abschließend wird anhand eines Literaturreviews der aktuelle Fortschritt im Bereich der mittels PAD hergestellten SSB vorgestellt.

1.2.1 Grundlagen der Pulver-Aerosol-Depositionsmethode

Eine Variante einer Beschichtungsanlage für die PAD ist schematisch in Abb. 9 dargestellt. Üblicherweise besteht eine PAD-Anlage aus drei Hauptkomponenten: einer Vakuumpumpe, der Abscheidekammer und einer aerosolerzeugenden Einheit. Die Vakuumpumpe dient dazu, die Abscheidekammer unter Vakuum zu setzen. Falls eine inerte Prozessführung erforderlich ist, etwa zur Vermeidung von Luftfeuchtigkeit bei LLZO, kann der gesamte Beschichtungsprozess so unter inerter Atmosphäre durchgeführt werden. Wie in Abb. 9 dargestellt, lässt sich der Standardaufbau einer Beschichtungsanlage dazu durch eine Glovebox erweitern. Diese ermöglicht die Entnahme der Proben nach dem Beschichtungsprozess ohne Kontakt zur Umgebungsatmosphäre. Darüber hinaus kann auch die Einheit zur Aerosolerzeugung in der Glovebox platziert werden, sodass der gesamte Prozess unter inerten Bedingungen durchgeführt werden kann, was die Prozessierung von LLZO unter Ausschluss von Feuchtigkeit erlaubt [118,126]

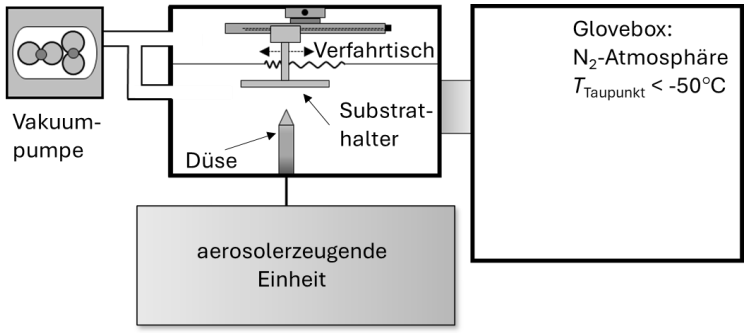


Abb. 9. Schematische Darstellung einer PAD-Anlage. Angepasste Darstellung von Nazarenus *et al.* mit freundlicher Genehmigung des *WILEY* Verlags nach CC BY 4.0 [118].

Ein Beschichtungsprozess beginnt mit dem Evakuieren der Abscheidekammer, wobei im Gegensatz zu anderen Beschichtungsverfahren wie der physikalischen Gasphasenabscheidung oder dem Sputtern jedoch kein Hochvakuum (< 10^{-3} mbar) erforderlich ist, sondern lediglich ein technisches Vakuum im Bereich von etwa 1 mbar. Nachdem die Abscheidekammer evakuiert wurde, erfolgt die Erzeugung des Aerosols wofür prinzipiell verschiedene Verfahren eingesetzt werden können [118,134,135].

Im Labormaßstab werden dabei häufig einfache batchweise Ansätze zur Aerosolerzeugung genutzt. Für erste Studien wird das abzuscheidende Pulver üblicherweise in einer Aerosolflasche auf einer Glasfritte platziert, die auf einer Rüttelplatte steht. Anschließend wird ein Trägergas durch die Aerosolflasche geleitet, wodurch eine Wirbelschicht des abzuscheidenden Pulvers erzeugt wird [135]. Getrieben durch die Druckdifferenz zwischen Aerosol- und Abscheidekammer wird die Wirbelschicht bzw. das Aerosol in die Abscheidekammer transportiert. Ansätze zur Überführung dieses batchweisen Prozesses in einen kontinuierlichen Betrieb für eine Skalierung des Prozess

nutzen kommerzielle Aerosolgeneratoren, die eine kontinuierliche Aerosolerzeugung ermöglichen [118,134].

In der Abscheidekammer wird das Aerosol durch eine Düse geleitet, welche durch eine Querschnittveränderung das Aerosol auf mehrere 100 m s^{-1} beschleunigt, bevor es auf dem Substrat impaktiert und es zur Schichtbildung kommt. Als Düsen können einfache konvergente Düsen [126,127] aber auch deLaval-Düsen zum Einsatz kommen [136,137]. Durch das Bewegen des Substrattisches über der Düse wird eine flächige Beschichtung des Substrats ermöglicht. Die Schichtdicke kann in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer angepasst werden, wodurch Schichtdicken im Bereich von 100 nm bis hin zu mehreren 100 µm möglich werden. Da der gesamte Beschichtungsprozess bei Raumtemperatur abläuft, können eine Vielzahl unterschiedlicher, auch temperatursensibler Substrate eingesetzt werden [126]. Voraussetzung für diesen Schichtbildungsmechanismus ist, dass das verwendete Pulver beziehungsweise die Morphologie der einzelnen Partikel den sogenannten *Room Temperature Impact Consolidation* (RTIC) ermöglichen.

1.2.1.1 Abscheidemechanismus

Der von Akedo erstmals beschriebene RTIC basiert auf dem Aufbrechen von Partikeln in nanometergroße Bruchstücke beim Aufprall auf das Substrat [130]. Beim Aufprall der Partikel mit einer geeigneten kinetischen Energie entstehen lokale Spannungsspitzen, welche die benötigte Energie für ein Aufbrechen sowie Verformung der auftreffenden Partikel bereitstellen. Die Bruchstücke binden sich an die Substratoberfläche und bilden im ersten Schritt die sogenannte Anker-Schicht, welche eine ausreichende Haftung zwischen Substrat und Schicht garantiert [130,138].

Der genaue Ablauf der Anbindung ist dabei noch nicht vollständig geklärt. Aufgrund der hohen Geschwindigkeiten und der geringen Größen der Ausgangspartikel (im µm-Bereich) sind die genau ablaufenden Mechanismen schwer zu beobachten und zu quantifizieren. Es wird davon ausgegangen, dass die frischen, nicht gesättigten Oberflächen der Bruchstücke bei der Anbindung an das Substrat eine wichtige Rolle spielen [130,139]. Aufbauend auf der Ankerschicht tragen nachfolgend impaktierende Partikel mit einer geeigneten kinetischen Energie zum weiteren Schichtaufbau bei. Weiterhin führen die auftreffenden Partikel zu einer Verdichtung der Schicht sowie plastischen Verformung der Partikel in der Schicht, was als *Hammering-Effect* bezeichnet wird [138,140].

Insgesamt wird davon ausgegangen, dass die Bildung einer dichten Schicht im Zusammenhang mit dem Aufbrechen sowie der Deformationsfähigkeit der Partikel steht [130,141]. Dabei trägt stets nur ein kleiner Teil jedes Partikels zur Schichtbildung bei. In einer Studie von Linz *et al.* wurde gezeigt, dass sich bei der Abscheidung von Kern-Schale-Partikeln das Schalenmaterial in der abgeschiedenen Schicht anreichert. Basierend auf

dieser Beobachtung ist davon auszugehen, dass nur ein Teil des äußeren Bereiches eines Partikels an der Schichtbildung teilnimmt, während der Rest des Partikels nach dem Auftreffen und Aufbrechen auf dem Substrat reflektiert wird und nicht am Schichtbildungsprozess teilnimmt [142].

Damit der RTIC-Schichtbildungsmechanismus und das damit verbundene Aufbrechen der Partikel stattfinden kann, ist die kinetische Energie der Partikel entscheidend. Im Gegensatz zu anderen Pulverbeschichtungsverfahren wie dem Kaltgasspritzen (engl. *Cold Spray*), bei dem zusätzliche kinetische Energie durch Erwärmung des Gases und erhöhte Vordrücke bereitgestellt wird, wird bei der PAD die kinetische Energie ausschließlich über den Trägergasstrom auf die Partikel übertragen [143,144]. Folglich hat die Morphologie der Partikel einen maßgeblichen Einfluss auf den Abscheideprozess. Damit beim Aufprall auf das Substrat das gewünschte Aufbrechen und die anschließende Konsolidierung erfolgt, sind, wie in Abb. 10 gezeigt, bestimmte Anforderungen an die Partikelmorphologie zu erfüllen.

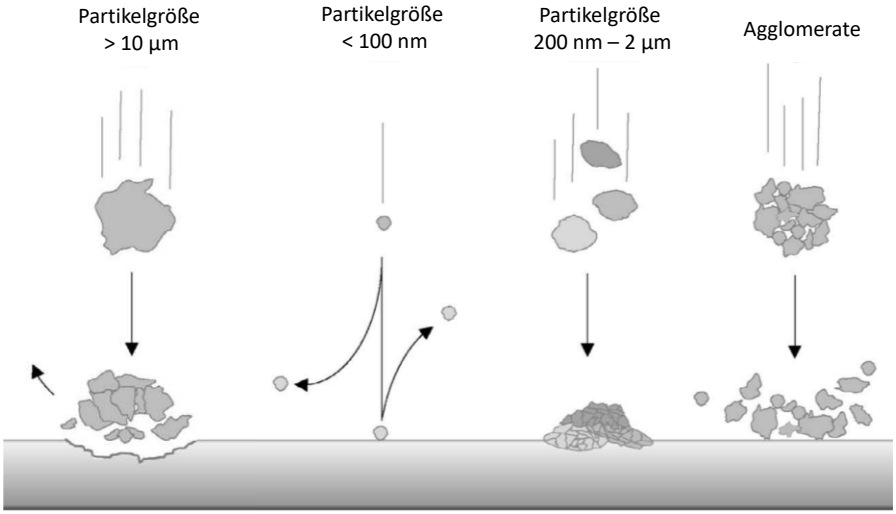


Abb. 10. Schematische Darstellung möglicher Partikel-Substrate-Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Partikelmorphologie nach dem RTIC-Mechanismus. Reproduziert von Hanft *et al.* mit freundlicher Genehmigung des *Göller* Verlags nach CC BY 4.0 [126].

Bei der Abscheidung großer Partikel mit Korngrößen > 10 µm kommt es zu einem abrasiven Verhalten, das mit Sandstrahlen vergleichbar ist. Aufgrund des hohen Impulses brechen die Partikel zwar beim Aufprall, gleichzeitig wird jedoch auch Substratmaterial abgetragen, wobei die entstehenden Bruchstücke aufgrund ausbleibender plastischer Verformung nicht an der Substratoberfläche haften. Sehr kleine Partikel mit Korngrößen < 100 nm werden durch den im Trägergasstrom entstehenden Staudruck bereits vor dem Substrat abgebremst [145,146]. Dies führt zu einer deutlichen Verringerung ihrer kinetischen Energie. Infolgedessen treffen die Partikel entweder nicht auf das Substrat und

folgen dem Trägergasstrom oder weisen beim Auftreffen eine zu geringe kinetische Energie auf, um aufzubrechen und den Anbindungsprozess zu durchlaufen [126].

Als geeignete Partikelgröße wird in der Literatur im Allgemeinen 200 nm bis 2 µm angegeben. Der genaue Korngrößenbereich kann hierbei in Abhängigkeit der Materialeigenschaften wie Dichte, Härte, und Kristallstruktur variieren [126,144]. Hierbei ist zu beachten, dass auch Agglomerate nicht für eine Abscheidung geeignet sind. Beim Aufprall auf das Substrat absorbieren die Agglomerate beim Aufbrechen in Primärpartikel einen Teil ihrer kinetischen Energie und verfügen danach nicht mehr über genügend Energie, um den Abscheidemechanismus vollständig durchzuführen [147].

1.2.1.2 Mikrostrukturelle Eigenschaften von PAD-Schichten

Die hohen Geschwindigkeiten von mehreren 100 m s^{-1} und die daraus resultierenden hohen Kräfte beim Aufprall der Partikel auf die Substratoberfläche, die für den charakteristischen RTIC-Abscheidemechanismus erforderlich sind, führen zu spezifischen Schichteigenschaften, welche die Funktionalität der abgeschiedenen Schichten maßgeblich beeinflussen. In diesem Abschnitt werden diese charakteristischen Schichteigenschaften vorgestellt und deren Auswirkungen im Hinblick auf den Einsatz als Batteriematerialien auf die elektrochemischen Eigenschaften von mittels PAD hergestellten Schichten diskutiert.

PAD-Schichten weisen eine hohe Dichte auf, welche üblicherweise mindestens 95 % der theoretischen Materialdichte erreichen [130,148]. Entsprechend besitzen sie eine geringe Porosität und einen guten Partikel-zu-Partikel-Kontakt. Wie in Abschnitt 1.1.3.1 diskutiert, führt dies zu verkürzten Leitpfaden innerhalb der einzelnen Komponenten. Dadurch wird die effektive Leitfähigkeit σ beider Ladungsträger erhöht, was sich positiv auf die elektrochemischen Eigenschaften der Zelle auswirkt.

Darüber hinaus führt das Aufbrechen der Partikel zu einer nanokristallinen Struktur. Die Körner in der Schicht weisen dabei Größen im 10 nm-Bereich auf, wobei die Partikelgröße des Ausgangspulvers im µm-Bereich liegt [149–151]. Die reduzierten Korngrößen gehen mit einem erhöhten Volumenanteil an Korngrenzen im Vergleich zu gesinterten Volumenkörpern einher. Für PAD-Separatorschichten könnte dies eine erhöhte Anfälligkeit für Lithium-Filamentbildung zur Folge haben. Wie in Abschnitt 1.1.3.1 beschrieben, kann es an Korngrenzen von LLZO aufgrund erhöhter elektronischer Leitfähigkeit σ_{e^-} zur Rekombination von Lithium-Ionen und Elektronen kommen. Darüber hinaus können Korngrenzen in LLZO als zusätzliche Widerstände für den ionischen Ladungsträgertransport wirken und so die effektive ionische Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{eff,Li^+}}$ verringern [93].

Neben dem Aufbrechen der Partikel und der daraus resultierenden nanokristallinen Mikrostruktur treten in PAD-Schichten als Folge des *Hammering-Effects* weitere mikrostrukturelle Effekte auf. Die plastische Verformung durch nachfolgend auftreffende Partikel führt, unabhängig von der Kristallstruktur, zu einem Aspektverhältnis der Körner in der Schicht [142]. Dadurch ist der Korndurchmesser in *Through-plane*-Richtung (vertikal zur Substratoberfläche) kleiner als in *In-plane*-Richtung (horizontal zur Substratoberfläche), was zu einer höheren Korngrenzendichte vertikal zur Oberfläche führt. Für PAD-LLZO könnte dies eine messbare Richtungsabhängigkeit der effektiven ionischen Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{eff,Li^+}}$ bedeuten, wobei die für Batteriezellen relevante *Through-plane*-Richtung eingeschränkt ist. Exner *et al.* zeigten an Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid, dass die *Through-plane*-Leitfähigkeit um eine Dekade geringer ist als die *In-plane*-Leitfähigkeit [152].

Zusätzlich entstehen durch den *Hammering-Effect* mechanische Schichtspannungen in Form von Druckspannungen und einer Verzerrung des Kristallgitters. Der Einfluss von Schichtspannungen, welche üblicherweise im GPa-Bereich liegen, ist in diesem Kontext meist von prozesstechnischer Relevanz [151,153–155]. Hingegen führen Kristallgitterverzerrungen im Vergleich zu gesinterten Volumenkörpern als Referenz zu einer Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften bzw. zur Einschränkung der Ladungsträgerbeweglichkeit [156]. Dies resultiert in einer Verringerung der effektiven Leitfähigkeit, sowohl für den elektronischen als auch für den ionischen Ladungstransport, da die Widerstände an den Korngrenzen durch gestörte Diffusionskanäle zunehmen. Durch einen gezielten Energieeintrag nach der Abscheidung können die Kristallgitterverzerrungen reduziert werden, wodurch sich die elektrochemischen Eigenschaften wieder den Eigenschaften von gesinterten Volumenkörpern annähern [156]. Eine solche Nachbehandlung erfolgt üblicherweise in einem Ofen bei Temperaturen, die gemäß Gleichung (1.5) deutlich unterhalb der Schmelztemperatur des Materials liegen [156].

$$T_{\mathrm{Nachbehandlung}} = \frac{1}{6} \cdot T_{\mathrm{Schmelzpunkt}} + 730\ \mathrm{K} \tag{1.5}$$

$T_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ beschreibt die Temperatur, welche für die Nachbehandlung notwendig ist und $T_{\mathrm{Schmelzpunkt}}$ den Schmelzpunkt des Materials. Neben der thermischen Nachbehandlung im Ofen können auch opto-thermische Verfahren eine Rolle spielen. Nazarenus *et al.* zeigten, dass ein vergleichbarer Effekt sowohl durch die Bestrahlung mit Hochleistungs-Leuchtdioden [157,158] als auch durch Laserbestrahlung [159] erzielt werden kann.

1.2.2 Potenzial der PAD als Herstellungsmethode für SSB

Aus den vorgestellten Prozess- und Schichteigenschaften der PAD lassen sich sowohl die vorteilhaften Eigenschaften als auch die daraus resultierenden Herausforderungen für die Herstellung von SSB mit oxidischen SEs ableiten. Im Rahmen dieser Arbeit wird dabei die Herstellung von SSB mit PAD-Separator- und -Kathodenschichten betrachtet. Die Herstellung der Anode wird hierbei nicht diskutiert, da Lithium, als vielversprechendstes AAM, bzw. Lithiumpartikel aufgrund einer geringen Sprödigkeit den für die PAD erforderlichen Abscheidemechanismus nicht ausführen kann. Entsprechend wird von einem Zellkonzept ausgegangen, welches aus einem PAD-Elektrolyten und einer PAD-Kathode besteht, während die Lithiummetallanode mittels einer alternativen Prozessiermethode hergestellt wird. Zur besseren Lesbarkeit werden diese Zellkonzepte im Folgenden als PAD-SSB bezeichnet.

Das wichtigste Argument für die Herstellung von SSB mit oxidischen SEs mittels PAD ist die niedrige Prozesstemperatur. Zwar ist davon auszugehen, dass die bei der Abscheidung entstehenden Kristallgitterverzerrungen eine vollständige Herstellung bei Raumtemperatur verhindern. Der für die Nachbehandlung der abgeschiedenen Schichten erforderliche Temperaturbereich liegt jedoch weiterhin deutlich unter den für den Sinterprozess notwendigen Temperaturen.

Weiterhin erfolgt die Abscheidung direkt aus dem reinen Ausgangspulver, ohne den Einsatz zusätzlicher Verarbeitungsadditive oder Additive zur Verbesserung der Schichthaftung. Dadurch kann auf den Einsatz von sogenanntem „totem“ Material verzichtet werden, d.h. auf Materialanteile, die nicht an den elektrochemischen Reaktionen während des Ladens und Entladens beteiligt sind. Dies ist insbesondere für die Kathodenherstellung von Vorteil, da bei konventionellen Verfahren wie dem Folienziehen entsprechende Additive erforderlich sind [160].

An dieser Stelle ist zudem die vergleichbar einfache Herstellung von Kompositkathodenschichten mittels PAD hervorzuheben. Mehrere Studien konnten bereits zeigen, dass durch das Mischen verschiedener Pulver die Abscheidung homogener Kompositschichten mittels Co-Deposition möglich ist [127,128,141,161]. Die Zusammensetzung der Schicht kann durch einfache Anpassung der Zusammensetzung des Ausgangspulvers verändert werden [162]. Mittels Co-Deposition können darüber hinaus auch nicht-keramische Materialien verarbeitet werden. Z.B. demonstrierten Kim *et al.* die erfolgreiche Abscheidung einer Pulvermischung aus Graphen und Titanoxid [161]. Für die Herstellung von Kathodenschichten eröffnet dies die Möglichkeit, neben ionenleitenden Additiven auch kohlenstoffhaltige Materialien als elektronenleitende Additive gezielt mit in die Kathode einzubringen.

Während die Vorteile der PAD als Prozessiermethode für SSB insbesondere in der hohen Designflexibilität und den niedrigen Prozesstemperaturen liegen, besteht die zentrale Herausforderung im Hinblick auf eine kommerzielle Anwendung darin, geeignete elektrochemische Eigenschaften zu realisieren. Daher ist zu untersuchen, inwiefern die mikrostrukturellen Eigenschaften von PAD-Schichten die Zyklisiereigenschaften beeinflussen und in welchem Umfang das Zelldesign sowie Nachbehandlungsstrategien angepasst werden müssen. Insbesondere ist dabei der Einfluss der nanokristallinen Struktur mit Korngrößen im 10 nm Bereich zu berücksichtigen.

Zur Einordnung des aktuellen Forschungsstands hinsichtlich der Adressierung dieser Herausforderungen bei PAD-SSB wird in diesem Abschnitt ein Literatur-Review durchgeführt. Dieses Review bildet die Grundlage für die Formulierung der offenen Fragestellungen und stellt den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit dar. Berücksichtigt werden hierbei ausschließlich Publikationen, die bis einschließlich 2022 erschienen sind. Zudem werden nur Arbeiten zu PAD-Kathoden- und -Elektrolytschichten sowie zu PAD-basierten SSB einbezogen, in denen die Materialien für Lithium-Ionen-basierte SSB untersucht werden. Der Fokus liegt auf materialspezifischen Fragestellungen, weshalb ausschließlich originale Forschungsarbeiten berücksichtigt werden. Review-Artikel sowie Studien mit primär technologischem Schwerpunkt, beispielsweise Machbarkeits- oder anwendungsorientierte Untersuchungen zur Herstellung von PAD-SSB, werden nicht mit einbezogen.

1.2.2.1 Stand der Technik zu PAD-SE-Schichten

Über die Herstellung und Charakterisierung von PAD-SE-Schichten können sieben Studien gefunden werden. Dabei wurden mit $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ (LATP) [163], $Li_{1,3}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ (LAGP) [164], $Li_{0,35}La_{0,55}TiO_3$ (LLT) [165], $Li_{3,5}Ge_{0,5}V_{0,5}O_4$ (LGVO) [166] und LLZO [118,149,167–169] bis zum jetzigen Zeitpunkt ausschließlich oxidkeramische SEs untersucht. Eine Übersicht über die wichtigsten Erkenntnisse dieser Studien ist in Tab. 1 gegeben.

Für LATP, LAGP und LLT wurde jeweils eine Studie veröffentlicht. Mit LATP erbrachten Popovici *et al.* 2011 den ersten Proof-of-Concept für eine PAD-SE-Schicht. Sie konnten die erfolgreiche Abscheidung einer PAD-Schicht mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie bestätigen, wobei die elektronische Leitfähigkeit σ_{e^-} ($< 10^{-10}$ S cm^{-1}) der Schicht vier Größenordnungen unter der ionischen Leifähigkeit σ_{Li^+} ($1 \cdot 10^{-6}$ S cm^{-1}) lag. Somit konnte bestätigt werden, dass die abgeschiedene Schicht nahezu ausschließlich ionenleitend ist. Die erreichte ionischen Leitfähigkeiten σ_{Li^+} war jedoch geringer als für andere LATP-Studien, was mit der geringen Dichte der Schicht begründet wurde [163]. Für LAGP und LLT wurden vergleichbare Studie von Inada *et al.* ($\sigma_{Li^+} = 6 \cdot 10^{-6}$ S cm^{-1}) [164] bzw. Choi *et al.*

($\sigma_{Li^+} = 8 \cdot 10^{-6}$ S cm^{-1}) [165] durchgeführt, welche jeweils einen Proof-of-Concept erbrachten. Erneut konnte die Leitfähigkeit des jeweiligen Bulk-Materials mit den abgeschiedenen Schichten nicht erreicht werden. In den beiden Studien wurden die geringeren Leitfähigkeiten im Gegensatz zu der Studie von Popovici *et al.* mit einem erhöhten Widerstand an den Korngrenzen begründet.

Tab. 1. Ergenisse des Literatur-Reviews zu PAD-SE-Schichten als Separator für Lithium-Ionen basierte SSB.

Material	σ / S cm^{-1}	$T_{Mess.}$ / °C	Kommentare	Ref.
LATP	$1 \cdot 10^{-6}$	rt	• Proof-of-concept	[163]
LAGP	$5 \cdot 10^{-5}$	rt	• Proof-of-concept	[164]
LLT	$6 \cdot 10^{-7}$	rt	• Proof-of-concpet	[165]
LGVO	$5 \cdot 10^{-5}$		• Funktion als Zwischenschicht zur Vermeidung von Zersetzungsreaktion zwischen LLZO und LCO beim Sintern	[166]
LLZO	$1 \cdot 10^{-8}$	140	• Proof-of-concept • Herstellung einer reversibel zyklisierbaren PAD-SSB	[168]
LLZO	$2 \cdot 10^{-6}$	rt	• Charakterisierung der mikrostrukturellen Eigenschafen und Leitfähigkeit im *as-deposited* Zustand	[169]
LLZO	$7 \cdot 10^{-5}$	70	• Einfluss einer thermischen Nachbehandlung auf mikrostrukturelle Eigenschafen und Leitfähigkeit	[149]
LLZO	$2 \cdot 10^{-4}$	70	• Einfluss einer thermischen Nachbehandlung auf Leitfähigkeit und Zyklisiereigenschaften • Vergleich PAD-LLZO mit alternativen Prozessiermethoden	[118]
LLZO	$5 \cdot 10^{-5}$	70	• Charakterisierung von *as-deposited* und nachbehandelten PAD-Schichten mittels Analyse der Verteilung der Relaxationszeiten (DRT, engl.: *distribution of relaxation times*)	[167]

Im Anschluss wurde neben Studien zu PAD-LLZO-Schichten lediglich noch eine Studie über den Einsatz von LGVO als Zwischenschichten zwischen Separator- (LLZO) und Kathodenschichten (LCO) durchgeführt [166]. Es wurde untersucht, inwiefern diese Zwischenschicht die bekannten thermischen induzierten Zersetzungsreaktionen von LLZO in Kontakt mit LCO (vgl. Abschnitt 1.1.3.2) bei Sintertemperaturen von 700°C verhindern kann.

Zu PAD-LLZO-Schichten wurden insgesamt fünf Studien veröffentlicht, wobei im Folgenden lediglich die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst werden. Zuerst erbrachten Ahn *et al.* 2015 einen Proof-of-Concept und zeigten, dass PAD-LLZO-Schichten als Separatorschichten in PAD-SSB eingesetzt werden können [168]. Erneut konnte nur eine

geringere ionische Leifähigkeit σ_{Li^+} im Vergleich zum Bulk-Material erreicht werden. Daraufhin untersuchten Hanft *et al.* erstmals den Einfluss einer thermischen Nachbehandlung auf die mikrostrukturellen Eigenschaften und σ_{Li^+} in einer *In-plane*-Konfiguration [149]. Es konnte festgestellt werden, dass die Verringerung der durch den Abscheidemechanismus induzierten Kristallgitterverzerrungen zu einer Steigerung der ionischen Leitfähigkeit σ_{Li^+} führt. Der signifikanteste Anstieg von fast zwei Größenordnungen wurde dabei bei einer Nachbehandlungstemperatur $T_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ von 400°C und einer Nachbehandlungszeit $t_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ von 1 h beobachtet. Bei höheren $T_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ wurde eine weitere, jedoch geringfügigere Steigerung der ionischen Leitfähigkeit σ_{Li^+} beobachtet, welche auf eine abermalige Verringerung der Kristallgitterverzerrung und ein Korngrößenwachstum zurückzuführen ist. Um den Vorteil der PAD in Hinsicht auf die niedrigen Prozessiertemperaturen zu bewahren, wird auf Basis dieser Beobachtungen 400°C als optimale $T_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ festgelegt [118,167]. σ_{Li^+} von gesinterten Volumenkörpern als Referenz von bis zu 10^{-3} S cm^{-1} konnten mit PAD-LLZO-Schichten noch nicht erreicht werden.

Darauf aufbauend untersuchten Nazarenus *et al.* den Effekt einer solchen thermischen Nachbehandlung bei 400°C auf die elektrochemischen Eigenschaften in Bezug auf σ_{Li^+} und die CCD j_{CCD} in einer für die Anwendung in SSB relevanten *Through-plane*-Konfiguration [118]. In einem symmetrischen Halbzellen-Aufbau (Cu|LLZO|Li) wurde ebenfalls eine Steigerung der ionischen Leifähigkeit σ_{Li^+} beobachtet. σ_{Li^+} stieg von 10^{-7} S cm^{-1} im abgeschiedenen Zustand zu 10^{-4} S cm^{-1} nach einer thermischen Nachbehandlung. Eine σ_{Li^+}, welche nach den in Abschnitt 1.1.2 diskutierten Anforderung, grundsätzlich ausreichend für eine industrielle Anwendung ist, wobei auch die verwendete Schichtdicke $d_{\mathrm{Separator}}$ von 30 µm in einem geeigneten Bereich liegt (vgl. Anforderung in 1.1.3.1). Bei der Bestimmung von j_{CCD} für eine bei 400°C und 1 h lang nachbehandelte Probe wurde ein Wert von 300 µA cm^{-2} bei einer Überspannung von 0,01 V erzielt. Jedoch konnte bereits bei deutlich geringeren Stromdichten j von etwa 30 µA cm^{-2} ein Potentialabfall beobachtet werden, sodass davon auszugehen ist, dass bereits bei sehr geringen j Zellschäden auftreten.

Folglich konnte auf Grundlage der bisherigen Studien die mögliche Nutzung von PAD-LLZO-Schichten als Separator in SSB gezeigt werden. Hierbei können σ_{Li^+} erreicht werden, die für eine praktische Anwendung geeignet sind. Die eingesetzten Stromdichte j bzw. erreichten j_{CCD} sind jedoch noch nicht ausreichend und liegen derzeit noch deutlich unter den Werten, welche bei Untersuchungen an Bulk-Proben ermittelt wurden [42,49]. Zukünftige Untersuchungen sollten daher darauf abzielen, die Ursachen der geringeren j_{CCD} zu identifizieren und in Zusammenhang mit der charakteristischen Mikrostruktur von PAD-Schichten zu stellen. Auf Grundlagen der Ergebnisse dieser Untersuchung gilt es

Strategien zu entwickeln, welche zur Steigerung von j_{CCD} beitragen und das Zyklisieren bei höheren j erlauben.

1.2.2.2 Stand der Technik zu PAD-Kathodenschichten

Die Ergebnisse der Literatur-Recherche zu PAD-Kathodenschichten sind in Tab. 2 dargestellt. Für die verschiedenen Studien wurden in Industrie bzw. Wissenschaft etablierte CAM verwendet. Es wurden Untersuchungen an den Schichtoxiden NMC [170–172], LCO [173–177], an dem Spinell $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ (LNM) [178] und an dem Olivin LFP [168,179–181] durchgeführt. Die wichtigsten Erkenntnisse dieser Studien in Hinsicht auf elektrochemischen Eigenschaften wie Kapazität, Kapazitätserhaltung und Leiteigenschaften werden im Folgenden diskutiert.

Tab. 2 Ergebnisse des Literatur-Reviews zu PAD-Kathodenschichten für PAD-SSB.

CAM/ Komposition	$d_{Kathode}$/ µm	SE Material	SE Herstellung	Kommentare	Ref.
NMC	2,6	$LiPF_6$ in EC/DEC		• Proof-of-concept • C_{grav} von 37 mAh g^{-1} • j von 0,001 mA cm^{-2} • 2 Zyklen	[172]
NMC/LATP	20	LLZO	gesinterter Volumen-körper	• LATP als Katholyt • C_{grav} von 60 mAh g^{-1} • j von 1 mA cm^{-2} • 100 Zyklen mit 99,97 % Kapazitätserhaltung bei 0,1 C (j von 0,05 mA cm^{-2}) • 20 Zyklen	[171]
Nb_2O_5@NMC	7	LATP	gesinterter Volumen-körper	• Nb_2O_5 als Additiv, Umsetzung zu $LiNbO_3$ als Katholyt • C_{grav} von 152 mAh g^{-1} • 0,025 C (j von 0,001 mA cm^{-2}) • 20 Zyklen	[170]
LCO	0,8	LiPON	gesinterter Volumen-körper	• *anode-free* • C_{grav} von 110 mAh g^{-1} • j von 0,005 mA cm^{-2} • 100 Zyklen	[177]
LCO/LATP	-	LLZO	gesinterter Volumen-körper	• Untersuchung der thermischen Stabilität der LCO/LATP-Grenzfläche bei 400°C	[176]

LCO/LATP	15	LLZO	gesinterter Volumen-körper	• Einfluss thermische Nachbehandlung auf Grenzflächenwiderstand LCO/LATP-bis 500°C • Charakterisierung nach 350°C Nachbehandlung • C_{grav} von 135 mAh g^{-1} • j von 0,05 mA cm^{-2}	[175]
LCO/LATP	-	LLZO	gesinterter Volumen-körper	• Einfluss thermische Nachbehandlung auf Grenzflächenwiderstand LCO/LATP-bis 400°C • Bei 400°C Bildung von Co_3O_4 mit blockierendem Charakter	[174]
LBO@LCO	5,6	LLZO	gesinterter Volumen-körper	• LBO als Katholyt • C_{grav} von 128 mAh g^{-1} • 0,2 C (j von 0,03 mA cm^{-2}) • 30 Zyklen	[173]
LNM/LATP	9	LiPON	gesinterter Volumen-körper	• Einfluss thermische Nachbehandlung auf Phasenzusammensetzung von LNM/LATP bis 600°C • Zyklisieren nach Nachbehandlung bei 500°C • C_{grav} von 100 mAh g^{-1} • j von 0,01 mA cm^{-2} • 25 Zyklen	[178]
C@LFP	1	LLZO	PAD	• Charakterisierung in PAD-SSB • C_{grav} von 53 mAh g^{-1} • 0,3 C (j von 0,005 mA cm^{-2}) • 2 Zyklen	[168]
LFP	0,6 0,3	LLZO $LiPF_6$ in EC/DMC	gesinterter Volumen-körper	• C_{grav} von 12 µAh cm^{-2} in SSB • C_{grav} von 6 µAh cm^{-2} in LIB • j von 0,035 mA cm^{-2} • 65 Zyklen	[179]
C@LFP	6	$LiPF_6$ in EC/DEC		• C_{grav} von 53 mAh g^{-1} • 0,1 C (j von 0,005 mA cm^{-2}) • 50 Zyklen	[180]
C@LFP	0,7	$LiPF_6$ in EC/DEC		• C_{grav} von 100 mAh g^{-1} • j von 0,035 mA cm^{-2} • 51 Zyklen	[181]

Die erste Studie zu PAD-Kathodenschichten wurde von Kim *et al.* im Jahre 2012 mit NMC als CAM veröffentlicht [172]. In der Studie wurde NMC mit der Zusammensetzung $LiNi_{0,4}Co_{0,3}Mn_{0,3}O_2$ zur Herstellung der Kathodenschichten genutzt und die erreichbare Kapazität in einer Zelle mit einer Lithiummetallanode in Kombination mit einem

kommerziell etablierten, flüssigen Elektrolyten untersucht. Mit der Zelle bei einer Kathodenschichtdicke $d_{Kathode}$ von 2,6 µm konnte eine spezifische gravimetrische Kapazität C_{grav} von 37 mAh g^{-1} bei einer Stromdichte j von 1 µA cm^{-2} erzielt werden. Wie auch bereits für die PAD-SE-Schicht sind die elektrochemischen Eigenschaften der PAD-Schicht im untersuchten *As-deposited*-Zustand unzureichend. Insbesondere der erreichte Wert für C_{grav} liegt deutlich unter dem Wert von 165 mAh g^{-1} für NMC in porösen Schichten in LIB mit derselben Zusammensetzung [182].

Zwei weitere Studien untersuchten den Einfluss von Additiven bzw. Katholyten auf die Zyklisiereigenschaften von PAD-NMC-Schichten als Kathode. Kato *et al.* zeigten anhand von auf gesinterten LLZO-Volumenkörpern abgeschiedenen $LiNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O_2$ (NMC111)/LATP-Kompositschichten eine deutliche Verbesserung der Zyklisiereigenschaften [171]. Bei einer deutlich höheren Stromdichte j von 1 mA cm^{-2} wurde eine C_{grav} von 60 mAh g^{-1} unter Verwendung von Schichten mit d_{Kathode} von 20 µm erreicht. Bei geringeren Stromdichten j von 0,05 mA cm^{-2} wurden sogar 140 mAh g^{-1} für C_{grav} erzielt, wobei die Zelle über 100 Zyklen ohne Kapazitätsverlust zyklisiert werden konnte. Darüber hinaus nutzten Iwasaki *et al.* mit Nb_2O_5 beschichtete NMC111-Partikel zur Herstellung von PAD-NMC-Schichten auf LATP-Sinterkörpern [170]. Das eingesetzte Nb_2O_5 wurde während des Zyklisierens zu $LiNbO_3$ umgesetzt und diente als Katholyt in den Schichten. Bei Raumtemperatur konnte bei einer Stromdichte j von 10 µA cm^{-2} eine C_{grav} von 96 mAh g^{-1} erreicht werden, welche bei 60°C auf 152 mAh g^{-1} anstieg.

In beiden Studien konnte durch Steigern von C_{grav} der positive Effekt des Einsatzes von Katholyten in PAD-NMC-Schichten gezeigt werden. Jedoch werden die mikrostrukturellen Eigenschaften (Schichtspannungen, Kristallgitterverzerrung) von PAD-Schichten und deren Einflüsse auf die elektrochemischen Eigenschaften der Schichten nicht untersucht bzw. diskutiert. Studien zum Zyklisieren von PAD-Kathodenschichten nach einer thermischen Nachbehandlung wurden lediglich mit LCO und LNM als CAM durchgeführt [174,175]. In diesen wurde gezeigt, dass ein LCO/LATP Komposit bis 350°C nachbehandelt werden kann. Bei höheren Temperaturen kommt es zur Bildung von Co_3O_4, was zu einer Erhöhung des Widerstands R führt. Beim Zyklisieren von Schichten mit Dicken $d_{Kathode}$ von 15 µm können gravimetrische Kapazitäten C_{grav} von 135 mAh g^{-1} bei einer Stromdichte j von 0,05 mA cm^{-2} erreicht werden, wobei C_{grav} bei j von 5 mA cm^{-2} immer noch über 60 mAh g^{-1} liegt. Referenzdaten zur Zyklisierperformance wurden nicht vorgestellt, wobei auch keine Experimente zur Untersuchung der Kristallgitterverzerrungen durchgeführt wurden. Für LNM als CAM kann nach einer Nachbehandlung eine gravimetrische Kapazität C_{grav} von 100 mAh g^{-1} bei Stromdichten j von 0,01 mA cm^{-2} erreicht werden [178]. Referenzdaten von Schichten ohne Nachbehandlung mit LNM als CAM liegen hingegen nicht vor, sodass der Effekt der thermischen Nachbehandlung nicht bewertet werden kann.

In Studien zu PAD-LFP-Schichten wurden hinsichtlich der gravimetrischen Kapazität C_{grav} ähnliche Beobachtungen gemacht wie bei den zuvor betrachteten CAM-Materialien [168,179–181]. C_{grav} von bis zu 100 mAh g^{-1} bei vergleichsweise niedrigen Stromdichten j wurden erreicht, während bei höheren j ein ausgeprägter Abfall der gravimetrischen Kapazität C_{grav} auftrat. Der Einsatz von Katholyten oder eine thermische Nachbehandlung wurden in diesen Arbeiten nicht untersucht. Jedoch konnten Ahn *et al.* als Erstes zeigen, dass PAD-Kathodenschichten mit LFP als CAM in PAD-SSB eingesetzt werden können [168]. Es wurde eine PAD-LFP-Kathodenschicht (d_{Kathode} = 1 µm) mit einer PAD-LLZO-Separator-Schicht von 20 µm kombiniert und erfolgreich über drei Zyklen reversibel zyklisiert. Damit konnte ein grundlegender Proof-of-Concept erbracht werden, dass eine komplette mittels PAD hergestellte SSB reversibel zyklisiert werden kann. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer PAD-Studien erfüllten die erzielten elektrochemischen Eigenschaften jedoch nicht die Anforderungen an eine kommerzielle Anwendung.

Zusammenfassend sind PAD-Kathodenschichten grundsätzlich für den Einsatz in SSB geeignet. Die untersuchten Kathodenschichten lassen sich über mehrere Zyklen hinweg mit hoher Kapazitätserhaltung in SSB zyklisieren. Durch den Einsatz von Katholyten können die elektrochemischen Eigenschaften hinsichtlich der erreichbaren spezifischen gravimetrischen Kapazitäten C_{grav} und der nutzbaren Stromdichte j verbessert werden. Erste Studien zu einer thermischen Nachbehandlung wurden durchgeführt, wobei der genaue Effekt einer solchen Nachbehandlung auf die Zyklisierperformance derzeit noch nicht final geklärt werden konnte.

Die morphologischen Eigenschaften sowie die elektrochemische Performance der bislang realisierten Schichten sind jedoch für einen kommerziellen Einsatz noch nicht ausreichend (vgl. Anforderungen in Abschnitt 1.1.2 und 1.1.3.2). Zunächst sind die Dimensionierung und das Design der hergestellten Kathodenschichten zu betrachten. Die bisher realisierten Kathodenschichtdicken d_{Kathode} von maximal 20 µm erfüllen die in Abschnitt 1.1.3.1 definierten Anforderungen an das Zelldesign nicht. Darüber hinaus wurden die Herstellung und der Funktionsnachweis gradierter Kathodenschichten bislang nicht erbracht. Bislang wurde ausschließlich LATP als Katholyt eingesetzt – der Einsatz von LLZO als Katholyt wurde noch nicht untersucht. Im Gegensatz zu LLZO weist LATP jedoch keine ausreichende Stabilität gegenüber Lithiummetall auf [183]. Bei Verwendung von LATP als Katholyt wäre daher neben dem Kathodenaktivmaterial mindestens ein weiteres Festelektrolytmaterial für die Separator-Schicht erforderlich. Aus prozesstechnischer Sicht erscheint der Einsatz eines einzigen Festelektrolytmaterials sowohl als Katholyt als auch als Separator im Hinblick auf eine großskalige Umsetzung zielführender. Der Einsatz von LLZO als SE in der Separator-Schicht sowie als Katholyt in der Kathoden-Schicht wäre aus prozesstechnischer Sicht geeigneter. Darüber hinaus wurde der Einsatz nickelreicher NMC-

Varianten mit gravimetrischen Kapazitäten C_{grav} von bis zu 200 mAh g^{-1} in LIB bislang nicht untersucht (vgl. Abschnitt 1.1.2.2) [84,86].

Des Weiteren wurde der Einfluss der mikrostrukturellen Eigenschaften der PAD-Schichten und deren elektrochemische Eigenschaften bislang nicht hinreichend berücksichtigt. Wie bereits fürs LLZO gezeigt, haben die Kristallgitterverzerrung als Folge des Abscheidemechanismus einen negativen Einfluss auf den ionischen Ladungsträgertransport. Dies könnte die im Vergleich zu porösen Kathoden für LIB geringeren C_{grav} sowie den starken Kapazitätsabfall bei höheren Stromdichten j erklären.

Folglich ist in weiterführenden Studien zu untersuchen, ob die erforderlichen Kathodenschichtdicken $d_{Kathode}$ mit geeigneter Komposition und Gradierung aus CAM und Katholyt realisiert werden können. Darauf aufbauend sind die bisherigen Erkenntnisse zum Einsatz von Katholyten sowie zur thermischen Nachbehandlung auf Kathodenschichten mit nickelreichem NMC als CAM und LLZO als Katholyt zu übertragen. Dabei ist insbesondere ein Zusammenhang zwischen den mikrostrukturellen Eigenschaften und der elektrochemischen Performance der Schichten herzustellen.

1.3 Verbleibende Herausforderungen von PAD-SSB

Aus den Ergebnissen des im vorherigen Kapitel durchgeführten Literatur-Reviews über PAD-SSB bzw. PAD-Schichten als einzelne Bestandteile einer SSB, lassen sich nun die verbleibenden Herausforderungen bzw. verschiedene Anknüpfungspunkte ableiten:

1. *Anpassung der Zellarchitektur und -design*: Die bislang in der Literatur erreichten PAD-Schichten bzw. deren Dimensionen und Design erfüllen noch nicht die Anforderungen für einen kommerziellen Einsatz. Darüber hinaus wurde die Herstellung von PAD-SSB auf Basis nickelreicher NMC-Kathodenmaterialien bislang nicht in Kombination mit LLZO als SE bzw. Katholyt nachgewiesen.

   Herausforderung: Können PAD-SSB mit ausreichend großen Schichtdicken ($d_{Kathode}$ > 45 µm) mit einer geeigneten Zusammensetzung, bestehend aus nickelreichem NMC als CAM und LLZO als SE sowohl für die Separator-Schicht als auch als Katholyt hergestellt werden?

2. *Eignung von PAD-SSB mit NMC/LLZO-Kathoden*: Das Zusammenspiel von nickelreichem NMC als CAM und LLZO als Katholyt wurde bislang noch nicht während des Zyklisierens in Kathodenschichten untersucht.

   Herausforderung: Kann durch den Einsatz von LLZO als Katholyt die elektrochemischen Eigenschaften von PAD-NMC-Kathodenschichten in Hinsicht auf erreichbare Kapazität C_{grav} und einsetzbare Stromdichte j verbessert werden?

3. *Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von NMC/LLZO-Kathoden*: Aufbauend auf den Untersuchungen im *As-deposited*-Zustand gilt es zu untersuchen, wie C_{grav} und j solcher Kompositkathodenschichten gezielt gesteigert werden können. Dabei liegt der Fokus auf dem Einfluss der charakteristischen mikrostrukturellen Eigenschaften von PAD-Schichten auf diese Parameter.

   Herausforderung: Können Schichtspannungen und Kristallgitterverzerrungen durch eine thermische Nachbehandlung reduziert werden, sodass elektrochemische Eigenschaften erreicht werden, die mit denen von gesinterten Volumenkörpern bzw. mit porösen Kathodenschichten für LIB vergleichbar sind?

4. *Zyklisierstabilität von PAD-LLZO-Separatorschichten*: Die bis zum jetzigen Zeitpunkt erreichten CCD j_{CCD} von PAD-LLZO-Schichten sind noch nicht ausreichend für den kommerziellen Einsatz und liegen deutlich unter den Werten, welche für gesinterte LLZO-Volumenkörper in der Literatur erhalten wurden.

   Herausforderung: Inwieweit lassen sich Unterschiede in der Zyklisierstabilität und in der erreichbaren kritischen Stromdichte j_{CCD} zwischen PAD-LLZO-Schichten und gesinterten Volumenkörpern auf deren mikrostrukturelle Eigenschaften zurückführen?

5. *Steigerung der CCD j_{CCD} für PAD-LLZO-Schichten*: Aus den unter Punkt 4 gewonnen Erkenntnissen gilt es geeignete Strategien zu entwickeln, um PAD-LLZO-Schichten so anzupassen, dass für eine kommerzielle Anwendung ausreichende Stromdichten j erreicht werden können.

   Herausforderung: Kann die CCD j_{CCD} von PAD-LLZO-Schichten durch gezielte Modifikation der Mikrostruktur auf > 5 mA cm^{-2} gesteigert werden?

6. *Konzepte zur großtechnischen Herstellung*: Bisher werden PAD-Schichten für SSB im Labormaßstab nur chargenweise mit Zellgrößen im Bereich von wenigen cm^2 hergestellt.

   Herausforderung: Lassen sich bestehende PAD-Prozesse so skalieren, dass Zellflächen von mehreren cm² (Fläche von 510 cm² von kommerziellen Zellen für EV [184]) in einem kontinuierlichen Prozess hergestellt werden können?

2 Zielsetzung

Der Einsatz von SSB, bei denen SEs die in LIB üblicherweise verwendeten flüssigen Elektrolyte ersetzen, verspricht unter anderem eine deutliche Steigerung der Energiedichte von lithiumbasierten Batteriezellen. Die Verwendung einer SE-Schicht als Separator ermöglicht den Einsatz von Lithiummetallanoden, die hinsichtlich erreichbarer Kapazität und Arbeitspotenzial die vielversprechendsten elektrochemischen Eigenschaften unter den AAMs aufweisen. Infolgedessen wurden in den letzten Jahren zahlreiche Materialien und Zellkonzepte für SSB entwickelt und optimiert. Nach wie vor fehlt jedoch eine geeignete Prozessiermethode, die eine wirtschaftliche Herstellung solcher Zellen erlaubt. Insbesondere für oxidische SEs sind abschließende Sinterschritte bei Temperaturen von über 1000°C erforderlich, um dichte Schichten zu erzeugen, die den Anforderungen für den Einsatz in SSB genügen. Zur Adressierung dieser Herausforderung wird PAD derzeit als Prozessiermethode eingesetzt, die die Herstellung der verschiedenen Komponenten einer SSB bereits bei Raumtemperatur ermöglicht.

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung mittels PAD hergestellter SSB auf Grundlage der in Abschnitt 1.3 definierten und vom aktuellen Stand der Technik abgeleiteten Herausforderungen. Der Fokus liegt dabei auf PAD-SSB, die aus NMC als CAM und LLZO als SE bzw. als Katholyt bestehen.

Als Anknüpfungspunkt zur Erreichung der Zielsetzung werden insbesondere die in Abschnitt 1.3 unter Punkt 1., 2. und 4. definierten Herausforderungen herangezogen. Die Punkte dienen jeweils als Ausgangspunkt für eine der drei im Rahmen dieser Arbeit veröffentlichten Studien. Eine Übersicht über das methodische Vorgehen ist in Abb. 11 dargestellt.

Die Herstellung aller untersuchten Kathoden- und Elektrolytschichten erfolgte mittels PAD. Hierfür kamen zwei unterschiedliche Methoden zur Aerosolerzeugung zum Einsatz. Für die Abscheidung von Kathodenschichten – sowohl reine NMC-Schichten als auch Kompositkathodenschichten aus NMC als CAM und LLZO als Katholyt – wurde das Aerosol in einer Aerosolflasche auf einer Rüttelplatte erzeugt. Die Abscheidung der LLZO-Schichten erfolgte hingegen unter Verwendung eines Aerosolgenerators, in dem das Pulver aus einem Reservoir kontinuierlich in ein Aerosol überführt wurde.

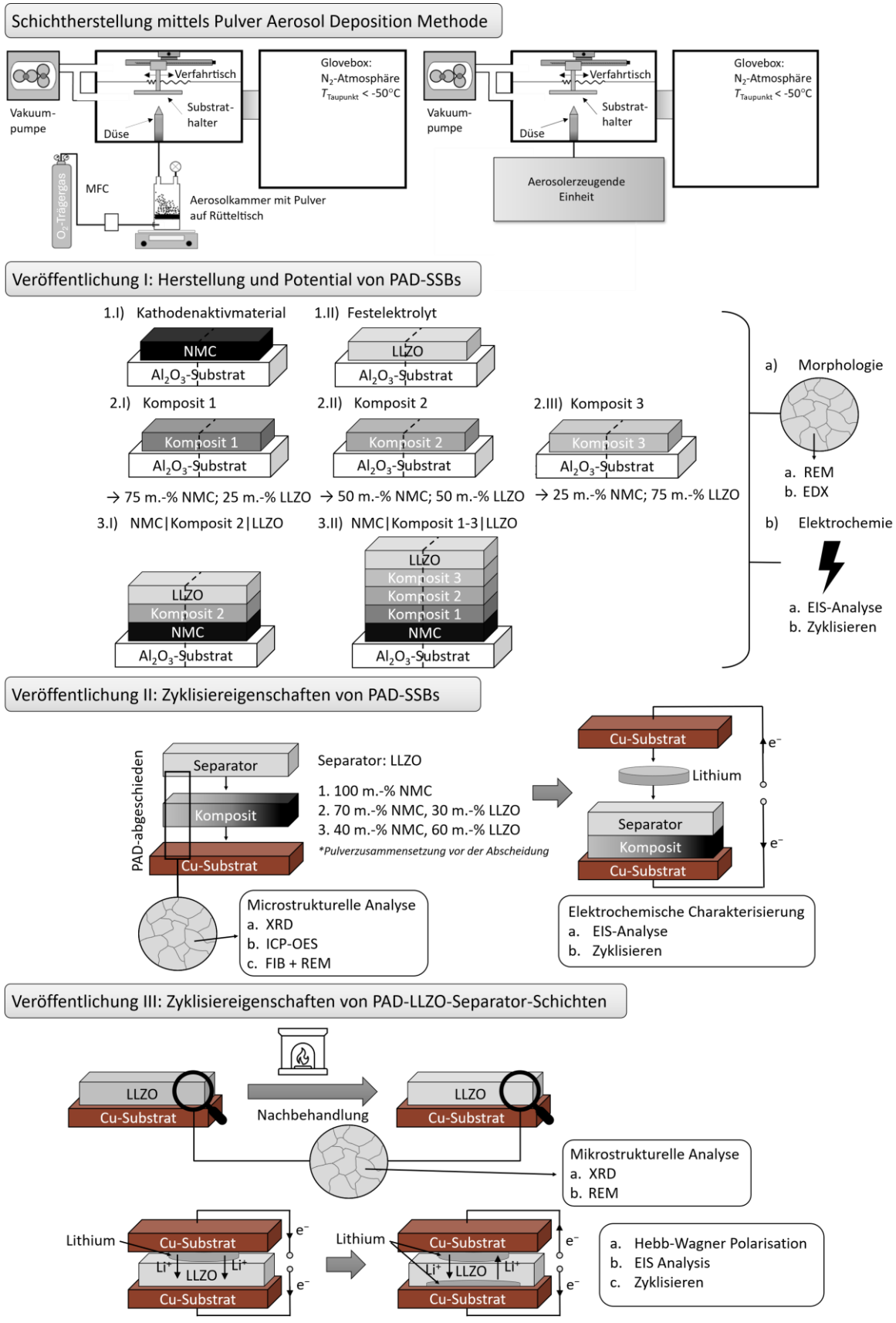


Abb. 11. Schematische Darstellung der Vorgehensweise dieser Arbeit und der im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Veröffentlichungen.

Zur Adressierung der in Abschnitt 1.3 unter Punkt 1 diskutierten Herausforderungen sollte in einer ersten Veröffentlichung (Veröffentlichung I) die Herstellung von Mehrschichtsystemen mittels PAD untersucht werden. Durch die sequentielle Abscheidung von Kathodenschichten mit variierenden Zusammensetzungen aus NMC als CAM (100 m.-% bis 25 m.-%) und LLZO als Katholyt (0 m.-% bis 75 m.-%) sowie einer zusätzlichen LLZO-Schicht als Separator wurde dazu eine PAD-SSB mit gradierter Kathoden-Schicht realisiert. Die erfolgreiche Herstellung dieser PAD-SSB wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*) an Querschnitten der Mehrschichtsysteme verifiziert. Anschließend erfolgte eine elektrochemische Charakterisierung, wobei anhand von Zyklisierexperimenten und elektrochemischer Impedanz Spektroskopie (EIS) ein genereller Proof-of-Concept erbracht wurde.

In einer zweiten Veröffentlichung (Veröffentlichung II) sollte anschließend eine ausführliche elektrochemische Charakterisierung von PAD-SSB mit NMC als CAM und LLZO als Katholyt sowie SE im Zusammenhang mit der unter Punkt 2 in Abschnitt 1.3 beschriebenen Herausforderung durchgeführt werden. Der Fokus lag hierbei auf dem Einfluss von LLZO als Katholyt in der Kathodenschicht auf die elektrochemischen Eigenschaften. Dazu wurden PAD-SSB mit drei verschiedenen Kathodenkompositionen hergestellt und untersucht. Die erfolgreiche Schichtherstellung und Zusammensetzung wurde zunächst mittels EDX, optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, engl.: *inductively coupled plasma - optical emission spectrometry*) und Röntgendiffraktometrie (XRD, engl.: *X-ray diffraction*) bestätigt. Anschließend wurden die elektrochemischen Eigenschaften der drei Zelltypen mithilfe von EIS-Analysen bei verschiedenen SOCs sowie durch Zyklisierexperimente untersucht.

In der dritten Veröffentlichung (Veröffentlichung III) sollte der Einfluss der mikrostrukturellen Eigenschaften von PAD-Schichten auf die Zyklisiereigenschaften von PAD-Separatorschichten (vgl. Herausforderung 4 in Abschnitt 1.3) untersucht werden. Dazu wurden Aktivierungsenergie E_A, elektronische Leitfähigkeit σ_{e^-}, ionische Leifähigkeit σ_{Li^+} und CCD j_{CCD} von PAD-LLZO-Schichten bestimmt. Die ermittelten Parameter wurden sowohl für Schichten im *as-deposited* Zustand als auch nach einer thermischen Nachbehandlung untersucht und miteinander verglichen. Die Beobachtungen wurden anhand der mikrostrukturellen Unterschiede zwischen PAD-Schichten und gesinterten Volumenköpern diskutiert und mechanistisch eingeordnet. Auf Basis der gewonnen Erkenntnisse wurde eine Strategie zur weiteren Steigerung der Zyklisierperformance vorgeschlagen.

In einem letzten Abschnitt sollten zum Abschluss dieser Arbeit die gesammelten Ergebnisse der drei Veröffentlichungen zusammengeführt und mit parallel veröffentlichten Studien verglichen werden. Darauf aufbauend wurden Anknüpfungspunkte für

weiterführende Untersuchungen abgeleitet. Ziel ist es, die in Abschnitt 1.3 unter Punkt 3 und 5 formulierten Herausforderungen zu adressieren. Hierzu werden in Veröffentlichung II und III bereits identifizierte Optimierungsansätze erneut aufgegriffen und in einem erweiterten Kontext diskutiert, um weitere Strategien zur Verbesserung von PAD-SSB zu formulieren.

3 Synthese

In diesem Abschnitt wird eine ausführliche Diskussion des Inhaltes der einzelnen Veröffentlichungen durchgeführt. Dazu werden die wichtigsten von mir erzielten Ergebnisse aller Arbeiten zusammengefasst, diskutiert und in Beziehung zueinander bzw. zu den in Abschnitt 1.3 beschriebenen Herausforderungen gesetzt. Alle Veröffentlichungen wurden von mir als Erstautor verfasst. Meine Anteile an der Erstellung der einzelnen Veröffentlichungen sind in Kapitel 4 (Veröffentlichung I), Kapitel 5 (Veröffentlichung II) und Kapitel 6 (Veröffentlichung III) beschrieben. Abschließend wird auf Basis dieser Betrachtung und unter Berücksichtigung parallel zu dieser Arbeit veröffentlichter Studien ein Ausblick auf mögliche, an diese Arbeit aufbauende Anknüpfungspunkte gegeben.

3.1 Veröffentlichung I: Herstellung und Zyklisieren von PAD-SSB mit gradierten Kathoden

Die Herstellung und Charakterisierung von PAD-SSB sowie von Kathodenschichten für PAD-SSB wird in der Literatur überwiegend an Schichten durchgeführt, deren Schichtdicken nicht für hohe Energiedichten ausreichend sind. Häufig werden die hergestellten PAD-Kathodenschichten zudem mit gesinterten Volumenkörpern als Separator-Schicht kombiniert. Für vollständige PAD-SSB wurde bislang lediglich eine Studie veröffentlicht, in der eine Schichtdicke d_{Kathode} von nur 1 µm für die Kathoden-Schicht verwendet wurde (vgl. Abschnitt 1.2.2). Darüber hinaus wurden Kompositkathodenschichten bereits mittels PAD hergestellt. Eine gezielte Gradierung der Kathodenschicht wurde bislang jedoch nicht realisiert. Ebenso wurde bisher die Kombination aus nickelreichem NMC als CAM und LLZO als Katholyt noch nicht untersucht.

Zur Schließung dieser Forschungslücke bestand das Ziel von Veröffentlichung I im Einklang mit der unter Punkt 1 aufgeführten Herausforderung (vgl. Abschnitt 1.3) darin, das Kathodendesign von PAD-SSB weiterzuentwickeln und die PAD als Prozessiermethode zur Herstellung sowohl für die Kathoden- als auch für die Separator-Schicht mit adäquaten Schichtdicken d einzusetzen. Hierzu wurde nickelreiches NMC als CAM in Kombination mit LLZO als Katholyt und SE verwendet. In einem ersten Schritt wurde ein PAD-SSB-Mehrschichtsystem mit gradiert aufgebauter Kathodenschicht durch sequentielle Abscheidung unterschiedlicher Pulverzusammensetzungen hergestellt und mittels EDX charakterisiert. Anschließend erfolgte eine elektrochemische Charakterisierung der Zellen

durch Zyklisierexperimente, EIS und DRT-Analyse. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde die Zyklisierperformance der hergestellten PAD-SSB mit ihrem theoretischen Potenzial verglichen. Dieser Vergleich diente als Grundlage zur Ableitung gezielter Optimierungsstrategien, um die bestehende Lücke zwischen theoretischem Potenzial und aktuellem Stand der Technik zu reduzieren.

3.1.1 Herstellung einer SSB mit gradierter Kathoden-Schicht mit PAD

Zur Herstellung der SSB mit gradierten Kompositkathodenschichten wurden neben reinem NMC- und LLZO-Pulver drei weitere Kompositkathodenpulver eingesetzt. Hierzu wurden neben reinem NMC- und LLZO-Pulver, Pulvermischungen mit den folgenden Zusammensetzungen genutzt:

1. 75 m.-% NMC, 25 m.-% LLZO (Komposit 1)
2. 50 m.-% NMC, 50 m.-% LLZO (Komposit 2)
3. 25 m.-% NMC, 75 m.-% LLZO (Komposit 3)

Die fünf verschiedenen Pulver wurden in einem ersten Schritt zuerst isoliert voneinander abgeschieden. Zur Überprüfung der Abscheidung wurden Analysen mittels Raster-Elektron-Mikroskopie (REM), Detektion zurückgestreuter Elektronen (BSE, engl.: *backscattered electron detection*) und EDX an Querschnitten der Schichten durchgeführt. Für alle Pulver konnte die erfolgreiche Abscheidung von dichten PAD-Schichten mittels REM-Analyse bestätigt werden.

Anhand von EDX-Mappings wurde die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten durch Vergleich der gemessenen Intensitäten überprüft. Für die reinen NMC- und LLZO-Schichten entsprach die elementare Zusammensetzung jeweils derjenigen der eingesetzten Pulver. In den Kompositschichten zeigte sich eine erhöhte LLZO-Konzentration im Vergleich zur Zusammensetzung der Ausgangspulver, was auf eine Anreicherung von LLZO während der Abscheidung hindeutet.

Im Anschluss wurden zwei unterschiedliche Mehrschichtsysteme hergestellt. Im ersten Ansatz wurde eine zweilagige Kathodenstruktur bestehend aus einer reinen NMC-Schicht und einer Komposit 2-Schicht abgeschieden und mit einer LLZO-Schicht bedeckt. Im zweiten Ansatz wurde eine vierlagige Kathodenstruktur mit der Schichtfolge NMC|Komposit 1|Komposit 2|Komposit 3 hergestellt und ebenfalls mit einer LLZO-Schicht abgedeckt. Repräsentativ für beide Ansätze sind die Ergebnisse der REM- und BSE-Analysen sowie der EDX-Mappings dieses zweiten Ansatzes in Abb. 12 dargestellt.

Die REM-Aufnahmen zeigen mehrlagige, dichte PAD-Schichten. Die erreichten Schichtdicken d für die Abscheidung der NMC-, Komposit 2- und LLZO-Lage sind dabei für

beide Ansätze in einer gleichen Größenordnung. Die Gesamtdicke d für den dreilagigen Aufbau liegt bei 37,9 µm und die für den fünflagigen Aufbau bei 57,3 µm. Mittels EDX-Mapping wurde für beide Schichten die Elementarverteilung für Lathan (gelb) und Nickel (blau) bestimmt (vgl. Abb. 12 a)). Hierbei ist jeweils ein gradueller Anstieg der Lanthan-Konzentration, ausgehend vom Substrat hin zur LLZO-Schicht, erkennbar. Für die fünflagige Schicht ist die Abgrenzung der Komposit 2-, Komposit 3- und der LLZO-Lage anhand der EDX-Mappings aufgrund der kleinen Unterschiede in der Elementkonzentration nicht mehr möglich. Erneut wurde anhand dieser Beobachtung geschlossen, dass es während der Abscheidung zu einer Steigerung der LLZO-Konzentration kommt in den Kompositschichten kommt. Die BSE-Analyse zeigt ein vergleichbares Bild, wobei die LLZO-Schicht hier eindeutiger von der darunterliegenden Komposit-Lage, bestehend aus Komposit 2 und 3, zu unterscheiden ist (vgl. Abb. 12 b)).

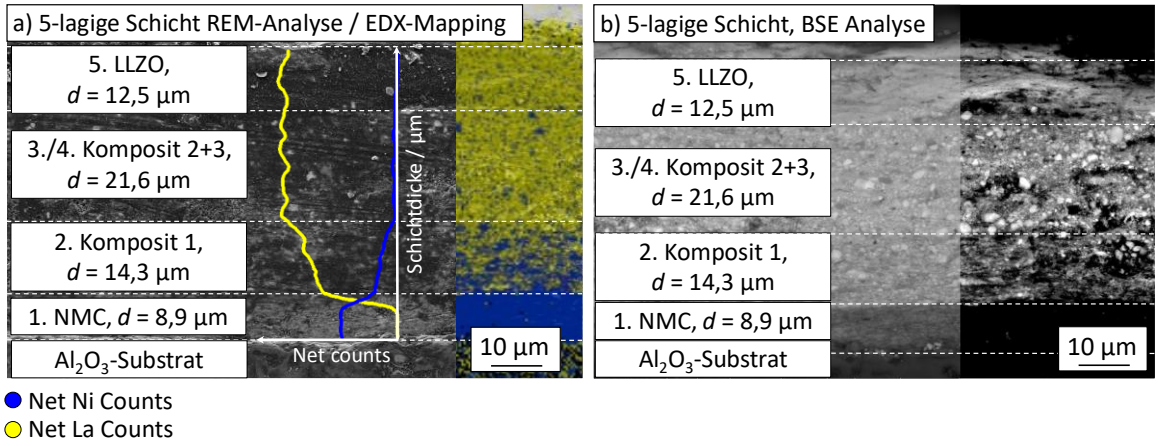


Abb. 12. Charakterisierung einer fünflagigen PAD-Schicht, bestehend aus einer NMC-Schicht, einer Komposit-1-Schicht, einer Komposit-2-Schicht, einer Komposit-3-Schicht und einer LLZO-Schicht auf einem Al_2O_3-Substrat. a) REM mit standardlosem EDX-Mapping (Ni = blau, La = gelb) und Konzentrationsprofil von Ni und La über alle Schichten hinweg. b) BSE-Bild mit zwei unterschiedlichen Kontraststufen zur Hervorhebung der verschiedenen Schichten. Angepasste Darstellung von Hennerici *et al.* mit freundlicher Genehmigung des *WILEY* Verlags nach CC BY 4.0 [185].

Insgesamt konnte die erfolgreiche Herstellung von PAD-SSB mit einer gradierten Kathode gezeigt werden. Hierbei konnte über Anpassung der Zusammensetzung der Ausgangspulver die Zusammensetzung der resultierenden Lage verändert werden.

3.1.2 Elektrochemische Charakterisierung einer PAD-SSB mit gradierter Kathoden-Schicht

Im nächsten Schritt wurde eine solche PAD-SSB mit einer gradierten Kathoden-Schicht mittels Zyklisierversuchen sowie EIS und anschließender DRT-Analyse charakterisiert. Dazu wurde für einen ersten Proof-of-Concept auf eine NMC|Komposit 2|LLZO-Schicht eine

Lithiummetallanode als Kontaktierung appliziert und zur Charakterisierung genutzt. Die Dimensionen der Zelle in Hinsicht auf Dicken d der verschiedenen Lagen der PAD-Schicht und der Durchmesser der applizierten Anode sind in Abb. 13 a) gezeigt. Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung sind in Abb. 13 b) bis Abb. 13 d) dargestellt.

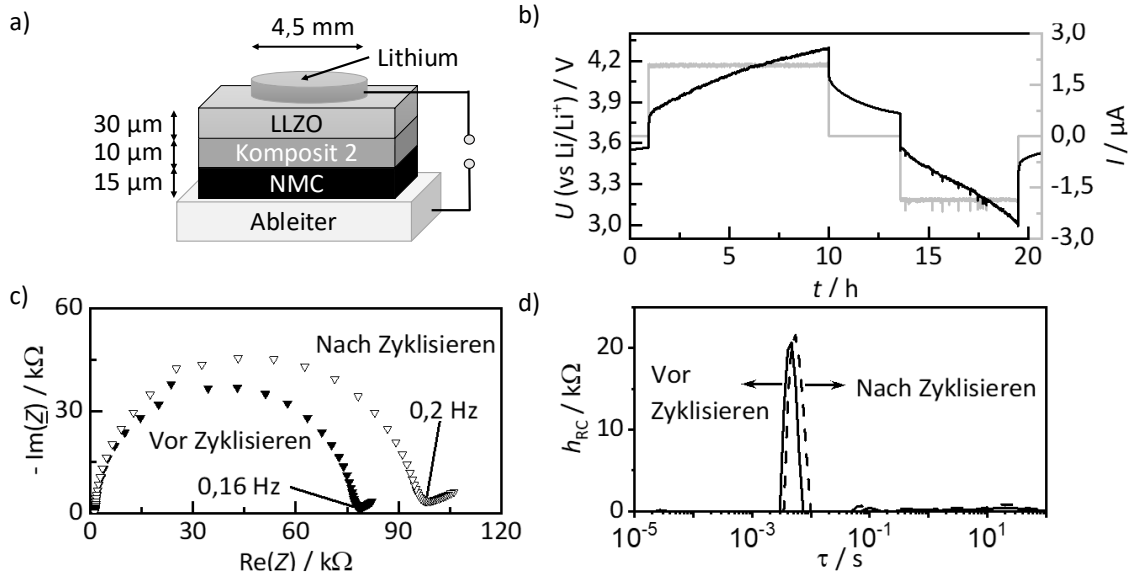


Abb. 13. a) Schematische Darstellung des zur elektrochemischen Charakterisierung genutzten PAD-SSB-Zelldesigns, b) Potentialkurve (schwarz) und angelegter Strom (grau) während des bei 70°C durchgeführten Zyklus, c) EIS-Analyse bei 70°C im Bereich von 10^4 bis 10^{-2} Hz vor dem Zyklisieren der Zelle (schwarz gefüllte Dreiecke) und nach dem Zyklisieren der Zelle (weiß gefüllte Dreiecke) und d) DRT-Analyse des EIS-Spektrums bei 70°C vor dem Zyklisieren der Zelle (gerade Linie) und nach Zyklisieren der Zelle (gestrichelte Linie). Angepasste Darstellung von Hennerici *et al.* mit freundlicher Genehmigung des *WILEY* Verlags nach CC BY 4.0 [185].

Durch Anlegen einer Spannung I von 2 µA und - 2 µA konnte jeweils eine Änderung der Leerlaufspannung U_{OCV} erreicht werden (vgl. Abb. 13 b)). Die gemessenen EIS-Spektren zeigen einen leicht gestauchten Halbkreis und einen Anstieg der Impedanz nach dem Zyklisieren. Die DRT-Analysen deuteten darauf hin, dass die Impedanz jeweils von einem einzelnen Prozess dominiert wird.

Somit konnte gezeigt werden, dass PAD-SSB mit einer gradierten Kathodenschicht bestehend aus NMC als CAM und LLZO als Katholyt erfolgreich zyklisiert werden können. Das volle elektrochemische Potenzial dieses Schichtdesigns kann jedoch bislang nicht ausgeschöpft werden. Die gemessenen Spannungskurven weisen auf signifikante Überspannungen hin, die auf eine unvollständige Delithiierung und Lithiierung des CAM während des Lade- und Entladeprozesses schließen lassen.

Als Ursache für die unzureichende Nutzung des aktiven Materials wurden ausgeprägte kinetische Limitierungen innerhalb der Schicht angenommen, die auf die

mikrostrukturellen Eigenschaften von PAD-Schichten zurückzuführen sind. Insbesondere Kristallgitterverzerrungen sowie der erhöhte Anteil an Korngrenzen, die durch den RTIC-Mechanismus induziert werden, wurden als entscheidend angesehen. Beide Effekte wirken sich negativ auf die Ionenleitung innerhalb der Schicht aus und führen zu erhöhten Widerständen, die die beobachteten Überspannungen erklären.

Die gemessenen EIS-Spektren sowie die DRT-Analysen deuteten darauf hin, dass die Impedanz der Zelle von einem dominanten Einzelprozess bestimmt wird. Durch den Vergleich der ermittelten Widerstandswerte mit Literaturdaten zu PAD-LLZO-Schichten wurde angenommen, dass die Gesamtimpedanz der Zelle maßgeblich von der Separator-Schicht dominiert wird.

3.1.3 Perspektive der PAD für die Herstellung von SSB

Trotz der bislang noch unzureichenden elektrochemischen Performance weist die Herstellung von SSB mittels PAD ein erhebliches Potenzial auf, welches insbesondere auf den prozesstechnischen Eigenschaften der PAD sowie den daraus resultierenden Zelleigenschaften beruht. Die PAD ermöglicht die Herstellung dichter Schichten für SSB bei Raumtemperatur ohne den Einsatz von Prozessadditiven. Aufgrund der hohen Haftfestigkeit der abgeschiedenen Filme sind zudem keine Bindermaterialien erforderlich. Dies führt einerseits zu einem geringeren Energieaufwand während der Herstellung und andererseits zu einer Reduktion des Anteils elektrochemisch inaktiver Materialien. Beide Aspekte wirken sich positiv auf die gravimetrische und volumetrische Energiedichte der Zelle aus (vgl. Abschnitt 1.2.2).

Zur Verdeutlichung dieses Potenzials wurden die mittels PAD-SSB möglichen Energiedichten in Abhängigkeit von der Kathodenschichtdicke d_{Kathode} simuliert. Dazu wurde das Zelldesgin einer kommerziell genutzten LIB als Grundlage genutzt und die Energiedichten für ein PAD-SSB bestehend aus NMC als CAM, LLZO als SE und Lithium als AAM simuliert. Die Ergebnisse dieser theoretischen Überlegungen im Vergleich zu den Energiedichten von kommerziell genutzten LIB sind in Abb. 14 a) dargestellt.

Die Ergebnisse zeigten, dass mit einer PAD-SSB bereits ab einer Kathodenschichtdicke d_{Kathode} von nur 50 µm die Energiedichten E_{vol} und E_{grav} von kommerziellen LIB übertroffen werden können. Bei d_{Kathode} von bis zu 200 µm können Werte von > 400 Wh kg^{-1} für E_{grav} und > 2000 Wh L^{-1} für E_{vol} erreicht werden.

Zur Untersuchung der mit PAD erreichbaren Schichtdicken d_{Kathode} wurde eine NMC-Schicht mit schrittweise zunehmender Schichtdicke d_{Kathode} hergestellt. Ein Linienprofil dieser Schicht ist in Abb. 14 b) dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass Schichtdicken von bis zu $d_{\mathrm{Kathode}} \approx 145$ µm realisierbar sind. Hierbei ist zu erwähnen, dass die

Schichtwachstumsrate auch bei hohen Schichtdicken konstant blieb und somit auch die Herstellung noch größerer d_{Kathode} mittels PAD möglich ist. Demnach können mit PAD-SSB die Energiedichten w von klassischen LIB übertroffen werden.

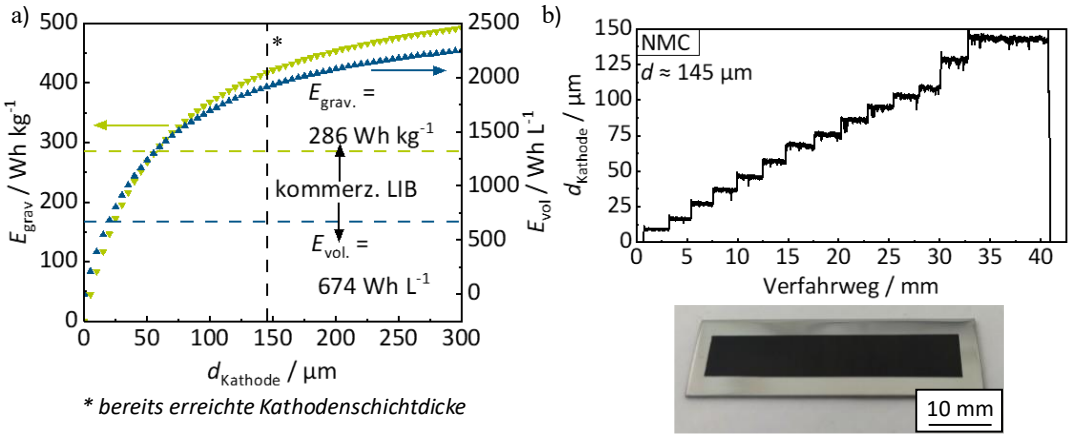


Abb. 14. a) Simulation der gravimetrischen (blau) und volumetrischen (grün) Energiedichte E_{vol} und E_{grav} einer PAD-ASSB in Abhängigkeit von der Kathodenschichtdicke. Die bereits erreichte Kathodenschichtdicke d_{Kathode} von ≈ 145 µm ist hervorgehoben (schwarze gestrichelte Linie). Als Referenz sind die Werte für w_{grav} (grüne gestrichelte Linie) und w_{vol} (blaue gestrichelte Linie) einer handelsüblichen LIB dargestellt [184]. b) Linienprofil eines NMC-PAD-Films mit schrittweise erhöhter Filmdicke bis zu einer Dicke von d_{Kathode} ≈ 145 µm. Angepasste Darstellung von Hennerici *et al.* mit freundlicher Genehmigung des *WILEY* Verlags nach CC BY 4.0 [185].

Abschließend wurden auf Basis von Literaturstudien mögliche Optimierungsstrategien zur Steigerung der elektrochemischen Performance mit Bezug auf NMC als CAM und LLZO als SE diskutiert (vgl. Abschnitt 1.2.2). Im Wesentlichen lag der Fokus dabei auf der Anpassung der Mikrostruktur der PAD-Schichten. In weiterführenden Studien ist zu untersuchen, inwiefern die nanokristalline Mikrostruktur mit einem erhöhten Volumenanteil an Korngrenzen sich auf insbesondere die ionischen Leiteigenschaften auswirken. Vergleichbare Studien wurden bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht durchgeführt. Zusätzlich ist zu untersuchen, welchen Effekt eine thermische Nachbehandlung auf die elektrochemischen Eigenschaften hat. Für PAD-LLZO-Schichten wurde bereits ein positiver Effekt einer solchen Nachbehandlung hinsichtlich der ionischen Leitfähigkeit nachgewiesen, während für PAD-NMC-Schichten solche Studien noch nicht durchgeführt wurden (vgl. Abschnitt 1.2.2).

3.1.4 Beitrag von Veröffentlichung I zu den formulierten wissenschaftlichen Fragestellungen

Mit den Ergebnissen aus Veröffentlichung I konnte die in Abschnitt 1.3 unter Punkt 1 beschriebene Herausforderung erfolgreich adressiert werden. Es konnte gezeigt werden,

dass eine SSB mit geeigneten Dimensionen (d_{Kathode} > 45 µm und $d_{\mathrm{Separator}}$ < 50 µm) hergestellt werden kann. Hierbei konnte durch Variation der Pulverzusammensetzung, bestehend aus NMC als CAM und LLZO als SE bzw. Katholyt, eine SSB mit einer gradierten Kathodenschicht hergestellt werden. Auf Grundlage der Ergebnisse aus Veröffentlichung I kann geschlussfolgert werden, dass die Herstellung von SSB mittels PAD in Bezug auf das Zelldesign ein hohes Maß an Gestaltungsfreiheit bietet und somit eine Anpassung an individuelle Anforderungen möglicher Anwendungsfälle erlaubt.

Darüber hinaus konnte erstmals gezeigt werden, dass eine solche PAD-SSB mit NMC als CAM erfolgreich zyklisiert werden kann. Dieser Proof-of-Concept dient als Ausgangspunkt zur Adressierung der in Abschnitt 1.3 unter Punkt 2 und 4 beschrieben Herausforderung und bildet die Grundlage für die Veröffentlichungen II und III. In diesen Arbeiten wurde die Verbesserung der elektrochemischen Performance durch eine gezielte Anpassung der mikrostrukturellen Eigenschaften der Kathoden- sowie der Separator-Schicht jeweils isoliert voneinander untersucht.

3.2 Veröffentlichung II: Elektrochemische Eigenschaften von PAD-Kathodenschichten in SSB mit LLZO als Katholyt

Der positive Effekt eines Katholyten in PAD-Kathodenschichten konnte bereits mehrfach unter Verwendung von LATP als Katholyt nachgewiesen werden. Die entsprechenden Untersuchungen wurden jedoch ausschließlich an Zellen mit gesinterten Volumenkörpern als Separatorschichten durchgeführt, wobei jeweils unterschiedliche Materialen als Katholyt- und SE eingesetzt wurden. Wie unter Punkt 2 (vgl. Abschnitt 1.3) beschrieben, wurde der Einsatz von LLZO als Katholyt in PAD-Kathodenschichten jedoch bislang noch nicht untersucht, wobei eine umfassende Charakterisierung des Einflusses von Kompositkathoden in PAD-SSBs in der Literatur fehlt.

Um diese Herausforderungen zu adressieren, war das Ziel von Veröffentlichung II die Herstellung und elektrochemische Charakterisierung von PAD-Kathodenschichten mit verschiedenen Kathodenkomposition bestehend aus NMC als CAM und LLZO als Katholyt. In einem ersten Schritt wurde, in Anlehnung an die Beobachtungen aus Veröffentlichung I in Bezug auf die Anreichung von LLZO in den PAD-Kompositkathodenschichten, die einzelnen Kompositionen der Kathodenschichten nach der Abscheidung durch XRD und ICP-OES ermittelt. Anschließend wurden die einzelnen Kathoden in PAD-SSB mittels EIS und Zyklisierexperimenten elektrochemisch charakterisiert. Abschließend wurde eine thermische Nachbehandlung durchgeführt, um explorativ den Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen.

3.2.1 Morphologische Charakterisierung der Schichteigenschaften

In dieser Studie wurden die drei folgenden Zusammensetzungen als Ausgangspulvermischung zur Herstellung der Kathodenschichten sowie PAD-SSB verwendet:

1. 100 m.-% NMC
2. 70 m.-% NMC, 30 m.-% LLZO (Komposit A)
3. 40 m.-% NMC, 60 m.-% LLZO (Komposit B)

Die Auswahl der Komposite erfolgte analog zu in der Literatur durchgeführten Simulationen, welche elektrochemische Eigenschaften wie Leitfähigkeiten, Tortuosität oder Konnektivität in Abhängigkeit der Kathodenzusammensetzungen untersuchten [110]. Zur qualitativen Überprüfung der Zusammensetzung der abgeschiedenen Kathodenschichten wurden diese mittels XRD charakterisiert. Die erhaltenen Beugungsmuster wurden anschließend mit denen von reinem NMC- und LLZO-Pulver verglichen. Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in Abb. 15 a) gezeigt.

Beim Vergleich der Beugungsmuster des NMC-Pulvers mit denen der abgeschiedenen Schicht fällt eine Verschiebung der Reflexintensitäten auf, was auf eine Texturierung der Schicht hindeutet. Für die Kompositschicht können charakteristische Reflexe sowohl von NMC als auch von LLZO identifiziert werden. Die Reflexintensitäten lassen dabei, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Veröffentlichung I, auf eine Anreicherung von LLZO in der Schicht schließen.

Eine Veränderung des LLZO-Gehalts als Katholyt in der Kathoden-Schicht würde die Auswertung der elektrochemischen Charakterisierung hinsichtlich der spezifischen gravimetrischen Kapazität C_{grav} beeinflussen. Damit der LLZO-Gehalt und damit auch der NMC-Gehalt als Basis für eine solche Auswertung bestimmt werden kann, wurde eine Quantifizierung der genauen Zusammensetzung der Kompositschichten mittels ICP-OES durchgeführt. Dazu wurden verschiedene Pulvermischungen mit Zusammensetzungen im Bereich von 10 m.-% bis 90 m.-% NMC bzw. 90 m.-% bis 10 m.-% LLZO hergestellt und abgeschieden. Die verschiedenen Pulver und PAD-Schichten wurden dann mittels ICP-OES charakterisiert. Aus den erhaltenen Daten wurden die NMC-Gewichtsanteile w_{NMC} berechnet, wobei die Ergebnisse in Abb. 15 b) dargestellt sind.

Während für die Pulver die angestrebte Zusammensetzung mittels ICP-OES bestimmt werden konnte, war der NMC-Gehalt für die verschiedenen Schichten jeweils geringer als der Gehalt im Ausgangspulver. Die Ergebnisse decken sich somit mit denen der vorangegangenen EDX- und XRD-Analyse und bestätigten die Anreicherung von LLZO in der

abgeschiedenen Schicht. Als mögliche Ursachen wird eine höhere Abscheiderate von LLZO oder eine erhöhte LLZO-Konzentration im Aerosol angenommen.

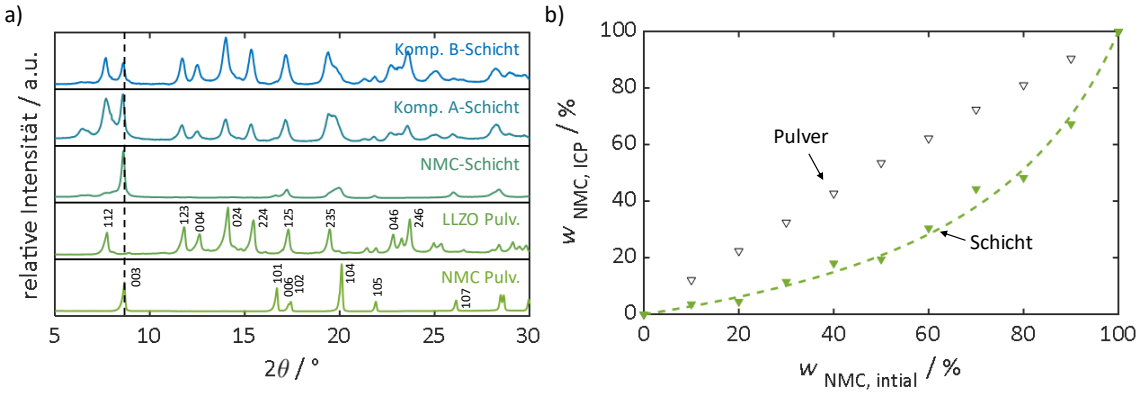


Abb. 15. a) Beugungsmuster von NMC-Pulver, LLZO-Pulver, PAD-NMC-Schicht, PAD-Komposit-A-Schicht und PAD-Komposit-B-Schicht und b) NMC-Gewichtsanteil w_{NMC} in NMC/LLZO-Kompositen, bestimmt durch ICP-OES, relativ zur ursprünglichen Pulverzusammensetzung für Komposit-Pulver (schwarz) und PAD-Kompositschichten (grün). Die grüne gestrichelte Linie stellt eine Anpassung der erhaltenen Daten für die Bestimmung der Zusammensetzung nach der Schicht-Herstellung dar. Angepasste Darstellung von Hennerici *et al.* mit freundlicher Genehmigung des *IOP Publishing* Verlags nach CC BY 4.0 [186].

Zur aussagekräftigen Bestimmung der resultierenden Schichtzusammensetzungen wurden die erhaltenen Daten mittels rationaler Fitfunktion ausgewertet (grüne gestrichelte Linie). Auf Basis der verwendeten Kompositionen wurden die NMC-Gewichtsanteile w_{NMC} für die Zyklisierversuche bestimmt: 38 m.-% (39 vol.-%) für Komposit A und 15 m.-% (15 vol.-%) für Komposit B.

3.2.2 Zyklisiereigenschaften von PAD-Kathodenschichten mit LLZO als Katholyt

Die drei verschiedenen Kathoden wurden als PAD-SSB mit einer PAD-LLZO-Schicht als Separator elektrochemisch charakterisiert. Im Gegensatz zu Veröffentlichung I kamen Kathodenschichtdicken d_{Kathode} von ca. 1 µm zum Einsatz, um die limitierenden Eigenschaften der Mikrostruktur von PAD-Schichten zu begrenzen. Die Zellen wurden bei verschiedenen Stromdichten j über mehrere Zyklen zyklisiert, um die spezifische gravimetrische Kapazität C_{grav} sowie Coulomb'sche Effizienz η_{CE} zu bestimmen. Darüber hinaus wurde nach jedem Zyklus eine EIS-Analyse durchgeführt. Während eines Zyklus wurden gezielt verschiedenen SOCs angefahren, um den Einfluss des Ladungszustands auf die Impedanz der Zelle zu untersuchen. Repräsentativ für die drei untersuchten Zelltypen sind in Abb. 16 die Ergebnisse einer solchen elektrochemischen Charakterisierung einer PAD-SSB mit einer reinen NMC-Kathode gezeigt.

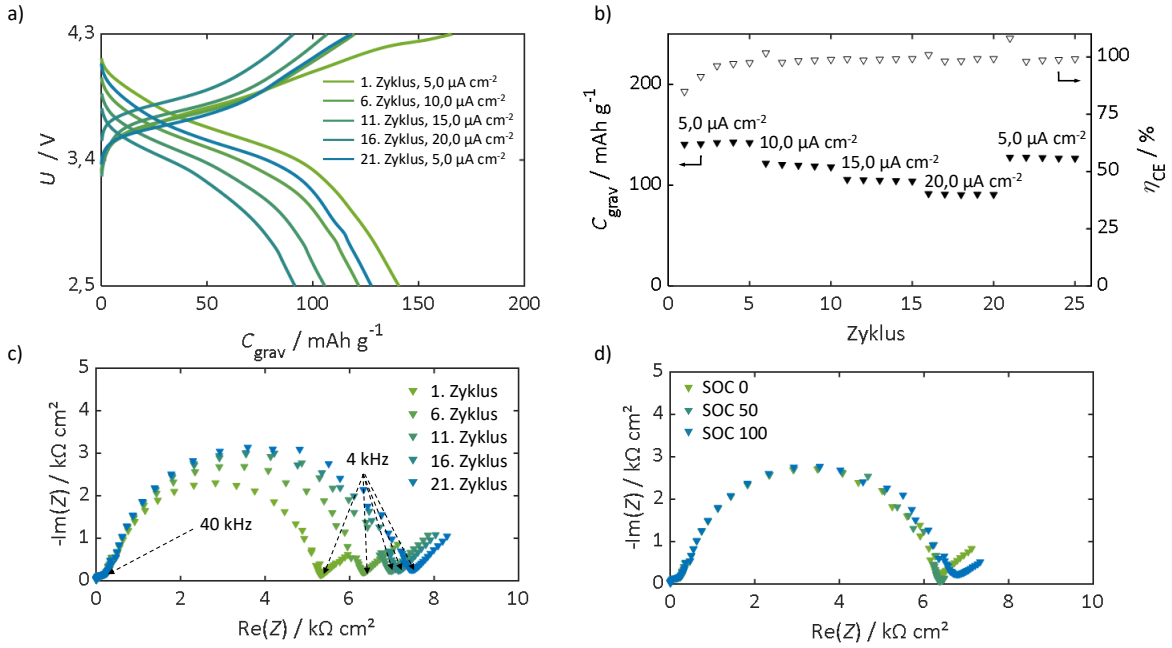


Abb. 16. Elektrochemische Charakterisierung einer PAD-SSB mit einer PAD-NMC-Kathoden-Schicht (d_{Kathode} ≈ 1,5 µm) und einer PAD-LLZO-Elektrolyt-Schicht ($d_{\mathrm{Separator}}$ ≈ 26 µm) im *As-deposited*-Zustand. a) Lade-Entladekurven bei verschiedenen Stromdichten, b) gravimetrische Kapazitäten C_{grav} und Coulomb'sche Effizienz η_{CE}, die während des Zyklisierens ermittelt wurden, c) Auswahl der während des Zyklisierens aufgezeichneten EIS-Spektren (SOC = 0 %) und d) EIS-Spektren der Zelle bei verschiedenen SOCs. Alle Experimente wurden bei 70°C und einem angelegten Druck von ≈ 3 MPa durchgeführt. Angepasste Darstellung von Hennerici et al. mit freundlicher Genehmigung des *IOP Publishing* Verlags nach CC BY 4.0 [186].

Bei einer Stromdichte j von 5,0 µA cm^{-2} wurde eine spezifische gravimetrische Kapazität C_{grav} von 141 mAh g^{-1} erreicht, die bei einer j von 20,0 µA cm^{-2} auf 92 mAh g^{-1} sank. Nach erneutem Reduzieren von j auf 5,0 µA cm^{-2}, stieg die Kapazität wieder auf 128 mAh g^{-1} an. Über 25 Zyklen hinweg wurde eine Kapazitätserhaltung von 90 % erreicht, wobei 69 % der Nennkapazität von 205 mAh g^{-1} genutzt wurden. Die Coulomb'sche Effizienz η_{CE} wurde für den ersten Zyklus mit 85 % bestimmt und stieg nach dem dritten Zyklus auf > 97 % an.

Die gemessenen EIS-Spektren bestehen aus zwei leicht gestauchten Halbkreisen im hohen und mittleren Frequenzbereich mit einem zunehmenden Imaginärteil der Impedanz zu niedrigeren Frequenzen hin. Eine quantitative Untersuchung der Daten mittels einer Modellstruktur von RQ_1-RQ_2-Q_3 ergab einen Anstieg des Gesamtwiderstands (Summe von R_1 und R_2) von etwa 42 % vom 1. bis zum 21. Zyklus, wobei die stärkste Veränderung zwischen dem 1. und 6. Zyklus auftrat. Die Variation des SOC hat keinen signifikanten Einfluss auf die Gesamtimpedanz.

Die Verläufe der gravimetrischen Kapazität C_{grav} der Zellen mit Kathodenschichten bestehend aus Komposit A und B folgten vergleichbaren Trends. Die Zelle mit Komposit A erreichte bei einer Stromdichte j von 6,3 µA cm^{-2} eine Kapazität von 86 mAh g^{-1}, die bei 25,0 µA cm^{-2} auf 39 µA cm^{-2} abnahm und bei erneutem Reduzieren auf 6,3 µA cm^{-2} auf 79 mAh g^{-1} anstieg. Dies entspricht einer Kapazitätserhaltung von 91 % über 25 Zyklen bei einer Ausnutzung der nominellen Kapazität von 42 %. Für die Zelle mit Komposit B wurde bei j von 4,2 µA cm^{-2} eine Kapazität von 76 mAh g^{-1} erreicht. Eine Erhöhung von j auf 16,7 µA cm^{-2} führte zu einer Kapazität von 46 mAh g^{-1}, die nach Rückkehr zu 4,2 µA cm^{-2} wieder auf 70 mAh g^{-1} anstieg. Dies entsprach einer Kapazitätserhaltung von 89 % über 25 Zyklen sowie einer Nutzung von 37 % der nominellen Kapazität. Insgesamt lagen die Kapazitäten unter den Werten der Zelle mit einer reinen NMC-Kathode.

Die Coulomb'sche Effizienz η_{CE} stieg für die Zelle mit Komposit A von 33 % im ersten Zyklus zu 80 % bis 90 % ab dem fünften Zyklus. Für die Zelle mit Komposit B wurden Werte von 28 % im ersten Zyklus und 85 % bis 90 % ab dem fünften Zyklus ermittelt. Wiederum lagen die erhaltenen Werte für die Zellen mit einer Komposit-Kathode unter denen der Zelle mit einer reinen NMC-Kathode.

Die aufgenommenen EIS-Spektren der Zellen mit Kompositkathodenschichten zeigten einen ähnlichen Verlauf wie die Zelle mit reiner NMC-Kathodenschicht. Die Impedanz-Spektren bestanden aus zwei leicht gestauchten Halbkreisen im hohen und mittleren Frequenzbereich mit einem zunehmenden Imaginärteil der Impedanz bei niedrigeren Frequenzen. In den ersten sechs Zyklen wurde ein signifikanter Anstieg der Impedanz beobachtet, mit einem Gesamtanstieg des Widerstands um 45 % (Komposit A) bzw. 80 % (Komposit B). Der SOC hatte hingegen keinen Einfluss auf die Impedanz der Zellen.

Eine Übersicht der erhaltenen Kapazitäten des 1. und 21. Zyklus (grüne Dreiecke) für alle Zellen in Abhängigkeit von der Kathodenzusammensetzung ist in Abb. 17 a) dargestellt. Insgesamt kann für keine Zelle die nominelle Kapazität von 205 mAh g^{-1} erreicht werden, wobei, wie bereits diskutiert, ein erhöhter LLZO-Anteil in der Kathoden-Schicht zu einer geringeren Nutzung des CAMs führte. Trotz dieser Unterschiede in der Anfangskapazität bleibt die Kapazitätserhaltung für alle Zellen mit etwa 90 % weitgehend vergleichbar.

Zur Untersuchung inwiefern die Kristallgitterverzerrung als Folge des Abscheidemechanismus die Zyklisiereigenschaften beeinflussen, wurde abschließend der Effekt einer thermischen Nachbehandlung untersucht. Die Kathodenschichten wurden jeweils 1 h lang bei 400°C nachbehandelt und anschließend mit einer *As-deposited*-LLZO-Separator-Schicht abgedeckt. Die elektrochemische Charakterisierung der so hergestellten Zellen erfolgte analog zu den vorhergehenden Experimenten. Stellvertretend für die Charakterisierung sind in Abb. 17 a) (blaue Dreiecke) die im ersten Zyklus bestimmten

gravimetrischen Kapazitäten C_{grav} der drei Zelltypen dargestellt und denen der im *As-deposited*-Zustand charakterisierten Zellen gegenübergestellt.

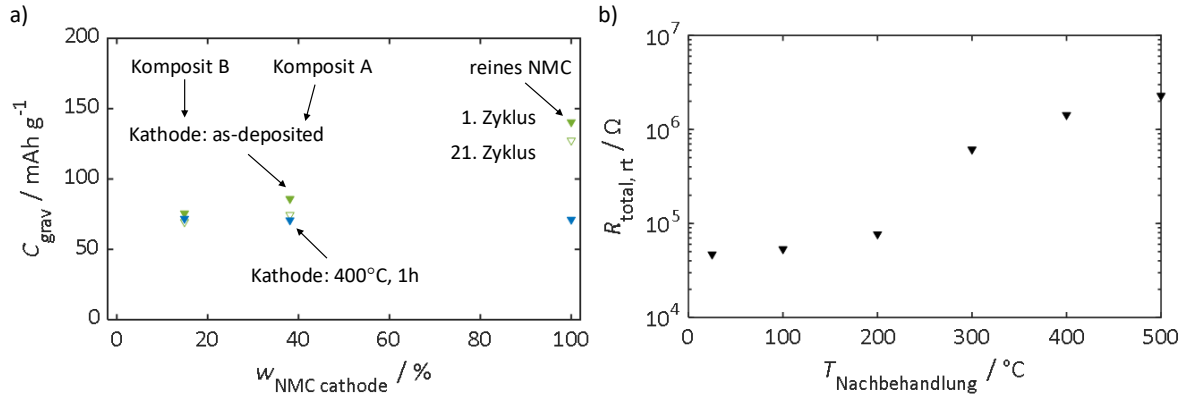


Abb. 17. a) Übersicht über die gemessenen gravimetrischen Kapazitäten C_{grav} für PAD-SSB mit Kathodenschichten (grün) im *As-deposited*-Zustand und Kathodenschichten, die 1 h lang bei 400°C nachbehandelt wurden (blau), in Bezug auf den NMC-Gewichtsanteil (w_{NMC}-Kathode). Die Separator-Schicht der untersuchten Zellen blieb im *As-deposited*-Zustand. b) Widerstand R einer NMC-Schicht in Abhängigkeit von der Nachbehandlungstemperatur $T_{\mathrm{Nachbehandlung}}$, bestimmt durch EIS-Analyse bei Raumtemperatur. Angepasste Darstellung von Hennerici *et al.* mit freundlicher Genehmigung des *IOP Publishing* Verlags nach CC BY 4.0 [186].

Die Kapazität C_{grav} im ersten Zyklus der PAD-SSB mit nachbehandelter NMC-Kathode sinkt von 141 mAh g^{-1} im *As-deposited*-Zustand auf 71 mAh g^{-1} nach dem Tempern. Ein ähnlicher Trend zeigt sich bei der PAD-SSB mit Composite-A-Kathode (Zelle 5), bei der die Kapazität von 86 mAh g^{-1} auf 71 mAh g^{-1} abnimmt. Die PAD-SSB mit Komposit B behält ihre Kapazität bei und scheint vom Temperprozess nicht beeinflusst zu werden.

Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu Literaturbefunden (vgl. Abschnitt 1.2.1.2 und 1.2.2), in denen infolge des Abbaus von Kristallgitterverzerrungen eine Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeit und damit eine Erhöhung der Leitfähigkeit beschrieben werden. Das in dieser Arbeit beobachtete abweichende Verhalten wird auf eine thermische Instabilität des eingesetzten NMC zurückgeführt. Wie in Abb. 17 b) dargestellt, steigt der Widerstand R mit zunehmender Nachbehandlungstemperatur $T_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ an, während gemäß Literaturbefunden eine Verringerung des Widerstandes R zu erwarten wäre. Der stärkste Anstieg wird im Temperaturbereich zwischen 200°C und 300°C beobachtet. Daraus lässt sich schließen, dass die Onset-Temperatur der Zersetzungsreaktion unterhalb der eingesetzten $T_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ der hergestellten PAD-SSB liegt.

3.2.3 Diskussion der Ergebnisse im Kontext des Standes der Technik

Erst zum zweiten Mal konnte gezeigt werden, dass PAD-SSB mit PAD-Kathoden- und Separatorschichten über mehrere Zyklen hinweg ohne Zellversagen betrieben werden können. Unter Verwendung von NMC als CAM wurden spezifische gravimetrische Kapazitäten C_{grav} von bis zu 141 mAh g^{-1} – entsprechend 67 % der nominellen Kapazität C_{grav} des eingesetzten NMC – bei einer hohen Kapazitätserhaltung von 90 % über 25 Zyklen erreicht. Die von Ahn *et al.* erzielten Kapazitäten sowie Kapazitätserhaltung bzw. Zyklisierstabilität konnten so deutlich übertroffen werden [168]. Auch die in der Literatur beschriebenen erzielten spezifischen gravimetrischen Kapazitäten von PAD-Kathodenschichten welche mit gesinterten Volumenkörpern als Separator oder in Verbindung mit flüssigen Elektrolyten charakterisiert wurden, konnten im Rahmen dieser Studie erreicht und stellenweise übertroffen werden (vgl. Abschnitt 1.2.2.2).

Trotz der erzielten Fortschritte verblieben weiterhin mehrere zentrale Herausforderungen zur Entwicklung von PAD-SSB für kommerzielle Anwendungen. Prinzipiell wurde die Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von PAD-Kathoden und -Separatorschichten mit dem Ziel der Maximierung der spezifischen gravimetrischen Kapazität C_{grav} und damit Energiedichten E sowie Stromdichte j identifiziert. Der Fokus dieser Arbeit lag dabei auf der Entwicklung von Strategien zur Verbesserung der Kathodenschichten und deren Performance. Verschiedene Ansätze zur Verbesserung von PAD-Separatorschichten wurden bereits in der Literatur besprochen (vgl. Abschnitt 1.2.2.1) und wurden im Rahmen von Veröffentlichung III erneut aufgenommen und weiterentwickelt.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Studie ergaben sich drei wesentliche Herausforderungen:

1. Höhere Schichtdicken d_{Kathode} der Kathodenfilme für hohe Energiedichten E
2. Eignung von nickelreichem NMC als CAM für PAD-SSB
3. Wechselwirkung von nickelreichem NMC und LLZO als Komposit für Kompositkathoden

In dieser Studie wurden Kathoden-Schichtdicken d_{Kathode} von etwa 1 µm verwendet, welche jedoch nicht ausreichend sind, um die Anforderungen an die hohen Energiedichten E zu erfüllen (vgl. Abschnitt 1.1.3.2). Während dickere Kathodenschichten theoretisch zu höheren E führen, führt die Verwendung dickerer PAD-NMC-Schichten zu einer deutlichen Reduktion der gravimetrischen Kapazität C_{grav}. Wie in Veröffentlichung I bereits gezeigt wurde, konnte mit einer Kathodenschicht mit einer Dicke d_{Kathode} von 25 µm lediglich eine Kapazität C_{grav} von 7 mAh g^{-1} bei einer Stromdichte von 13 µA cm^{-2} erzielt werden.

Unabhängig von d_{Kathode} schien nur ein Teil der spezifischen gravimetrischen Kapazität C_{grav} des CAM ausgenutzt zu werden. Es ist denkbar, dass nur die Bereiche der Kathodenschicht nahe der Elektrolytschicht am Lade- und Entladeprozess teilnahm, während die Bereiche nahe dem Ableiter – bei hohen d_{Kathode} – inaktiv blieben. Diese Beobachtung und die daraus abgeleitete Hypothese wurden im Einklang mit Beobachtung aus der Literatur auf mikrostrukturelle Eigenschaften der PAD-NMC-Schichten, insbesondere Kristallgitterverzerrungen und Texturierung, zurückgeführt.

Die üblicherweise durchgeführte thermische Nachbehandlung zur Verringerung der Kristallgitterverzerrungen und damit auch des Widerstandes für den Ladungsträgertransport führte zu höheren Widerständen R für PAD-NMC-Schichten. Es ist bekannt, dass NMC ($LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$) im delithiierten Zustand thermisch instabil ist, wobei die Zersetzungstemperatur mit steigendem Nickelgehalt sinkt (vgl. Abschnitt 1.1.2.2). Während vollständig lithiiertes NMC als thermisch stabiler als delithiiertes NMC gelten, deuteten die experimentellen Ergebnisse darauf hin, dass das verwendete nickelreiche NMC für eine thermische Nachbehandlung nicht geeignet ist.

Darüber hinaus wurde die beobachtete Texturierung der NMC-Schicht diskutiert, welche zusätzlich zu einer Limitierung der Leiteigenschaften führen kann. Die gemessenen Beugungsmuster lassen auf eine bevorzugte Ausrichtung der (003)-Ebene parallel zum Stromableiter schließen. Wie in Abschnitt 1.1.2.2 beschrieben, weist die (003)-Ebene ionenblockierende Eigenschaften auf. Somit kann diese bevorzugte Orientierung in PAD-NMC-Schichten ein weiterer Faktor sein, der den Lithium-Ionentransport durch die Kathodenschicht zur Elektrolytschicht behindert und insbesondere bei größeren Schichtdicken problematisch wird.

Vor dem Hintergrund der diskutierten Phänomene wurde die Eignung des eingesetzten, nickelreichen NMC als CAM für PAD-SSB hinterfragt. Auf diese Studie folgende Untersuchungen sollten klären, inwiefern diese material- und strukturbedingten Eigenschaften das Zyklisierverhalten von PAD-NMC-Schichten als Kathode beeinflussen und wie eine thermische Nachbehandlung ermöglicht werden kann.

Auch der Einsatz von LLZO als Katholyt konnte die mikrostrukturellen Limitierungen nicht kompensieren, wobei der Einsatz sogar eine Verringerung der nutzbaren Kapazität C_{grav} herbeiführte. Zusätzlich lagen die Coulomb'schen Effizienzen η_{CE} der Zellen mit den Kompositen unter der der Zelle mit einer reinen NMC-Kathode. Dies warf die Frage auf, welche Effekte die elektrochemische Performance in den Kompositkathodenschichten eingeschränkt haben.

Als mögliche Faktoren wurden Kristallgitterverzerrungen im LLZO sowie mögliche elektrochemische Zersetzungsreaktionen zwischen NMC und LLZO identifiziert. Es wurde

angenommen, dass LLZO in PAD-Schichten als Katholyt im Vergleich zu NMC als CAM anfälliger für eine durch Kristallgitterverzerrungen verursachte Verringerung der ionischen Leitfähigkeit σ_{Li^+} ist. Infolgedessen beeinträchtigte die Zugabe von LLZO zur Kompositkathode den Ladungsträgertransport im *As-deposited*-Zustand eher, als ihn zu verbessern.

Ein zweiter möglicher Faktor waren die beobachteten Wechselwirkungen zwischen LLZO und NMC während des Zyklisierens. Wie die Verringerung der Coulomb'schen Effizienzen η_{CE} der Zelle mit reinem NMC im Vergleich zur Zelle mit Komposit A (> 97 % vs. 80 – 90 %) verdeutlicht, scheint ein erhöhter LLZO-Gewichtsanteil w_{LLZO} – und die daraus resultierende größere Grenzfläche zwischen NMC- und LLZO – unerwünschte Nebenreaktionen zu fördern. Diese Nebenreaktionen könnten auch für den erheblichen Anstieg der Zellimpedanz verantwortlich sein, der bei allen in dieser Studie charakterisierten Zellen beobachtet wurde.

In weiterführenden Studien ist daher insbesondere zu klären, inwiefern LLZO als Katholyt für PAD-Kathodenschichten mit NMC als CAM geeignet ist. Zudem gilt es, Strategien zu entwickeln, um elektrochemische Zersetzungsreaktionen an der Grenzfläche zwischen Katholyt und CAM zu minimieren.

3.2.4 Beitrag von Veröffentlichung II zu den formulierten wissenschaftlichen Fragestellungen

Das Ziel von Veröffentlichung II war die Adressierung der in Abschnitt 1.3 unter Punkt 2 beschriebenen Herausforderungen. Zwar konnte gezeigt werden, dass Kompositkathoden bestehend aus NMC als CAM und LLZO als Katholyt prinzipiell zyklisiert werden können. Die Zyklisierperformance ist jedoch noch nicht ausreichend für eine kommerzielle Anwendung. Mit den eingesetzten PAD-SSB mit Kompositkathoden konnten über verschiedene Stromdichten j nur geringere gravimetrische Kapazitäten C_{grav} als für eine PAD-SSB mit reiner NMC-Kathode erreicht werden. Dabei deuten die in dieser Studie generierten Ergebnisse auf eine elektrochemische Instabilität von NMC und LLZO hin. Unabhängig von den in dieser Arbeit definierten Herausforderungen für PAD-SSB konnte zudem eine thermische Instabilität des eingesetzten nickelreichen NMCs festgestellt werden. Diese verhinderte die Durchführung einer thermischen Nachbehandlung, die notwendig wäre, um die durch den Abscheidemechanismus induzierten Kristallgitterverzerrungen für eine ausreichende Ladungsträgermobilität zu reduzieren.

Es kann geschlussfolgert werden, dass das in dieser Studie eingesetzte Design der Kompositkathoden für PAD-SSB nicht geeignet ist, um Zellen mit hohen Energiedichten E herzustellen, die für eine kommerzielle Anwendung erforderlich sind. Die gewonnenen Ergebnisse liefern jedoch eine wichtige Grundlage für weitere Untersuchungen, in denen

Strategien zu entwickeln sind, welche die in dieser Studie identifizierten Herausforderungen adressieren. Insbesondere gilt es, das Kathodendesign so anzupassen, dass elektrochemische Zersetzungsreaktionen zwischen CAM und Katholyt vermieden werden und eine thermische Nachbehandlung ermöglicht wird, um die mikrostrukturellen Limitierungen auf den Ladungsträgertransport zu verringern.

3.3 Veröffentlichung III: Einfluss einer thermischen Nachbehandlung auf die elektrochemischen von PAD-LLZO-Elektrolytschichten

Über den Zusammenhang von mikrostrukturellen Eigenschaften und den Einfluss dieser auf die ionische Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{Li^+}}$ von PAD-LLZO-Schichten als Separator für SSB wurden bereits erste Studien durchgeführt (vgl. Abschnitt 1.2.2.1). Hierbei wurde festgestellt, dass insbesondere die durch den Abscheidemechanismus induzierten Kristallgitterverzerrungen einen negativen Einfluss auf die Ladungsträgermobilität und damit die ionische Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{Li^+}}$ haben. Durch eine thermische Nachbehandlung konnten die Kristallgitterverzerrungen verringert werden und $\sigma_{\mathrm{Li^+}}$ von 10^{-4} S cm^{-1} wurden erreicht. Die bis zum jetzigen Zeitpunkt erzielten CCD j_{CCD} sind dahingehend noch nicht ausreichend, wobei auch noch kein Nachweis des reversiblen Transports von Lithium durch PAD-LLZO-Schichten erbracht wurde.

Auf Basis der in Abschnitt 1.3 unter Punkt 4 definierten Herausforderungen war daraufhin das Ziel von Veröffentlichung III, die Auswirkungen der mikrostrukturellen Eigenschaften auf die Zyklisiereigenschaften von PAD-LLZO-Schichten systematisch zu untersuchen. Dazu wurden Aktivierungsenergie E_{A}, elektronische Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{e^-}}$, ionische Leifähigkeit $\sigma_{\mathrm{Li^+}}$ und CCD j_{CCD} von *As-deposited* sowie bei 400°C nachbehandelten Schichten verglichen. Die gesammelten Daten wurden anschließend genutzt, um anhand von Referenzwerten aus der Literatur die Unterschiede in den Zyklisiereigenschaften der beiden Probentypen zu analysieren und die Abweichungen gegenüber gesinterten Volumenkörpern herauszuarbeiten.

3.3.1 Zyklisiereigenschaften von *as-deposited* PAD-LLZO-Schichten

Eingangs wurde mittels *Operando*-REM nachgewiesen, dass Lithium durch Anlegen einer Spannung reversibel durch PAD-LLZO-Schichten transportiert werden kann. Das Experiment wurde im Rahmen einer Studie von Lang *et al.* durchgeführt, welche die Auflösung und Abscheidung von Lithium auf LLZO als Elektrolyt untersuchte [187]. Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse kann in der Veröffentlichung der genannten Autoren gefunden werden.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung einer *As-deposited*-PAD-LLZO-Schicht zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_{A}, elektronischer Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{e^-}}$,

ionischer Leifähigkeit σ_{Li^+} und CCD j_{CCD} sind in Abb. 18 dargestellt. Die Bestimmung von E_A wurde anhand temperaturabhängiger Messungen von σ_{Li^+} in einem Arrhenius-Plot durchgeführt (Abb. 18 a)). Zur Bestimmung von σ_{e^-} wurde eine Hebb-Wagner-Polarisation bei verschiedenen Spannungen U durchgeführt (Abb. 18 b)). j_{CCD} wurde unter Verwendung einer Cu|Li|LLZO|Li|Cu-Zellkonfiguration und schrittweiser Steigerung der Stromdichte ermittelt (Abb. 18 c)). Nach jedem Schritt wurde eine EIS-Analyse durchgeführt, wobei eine Auswahl der gemessenen Spektren in Abb. 18 d) gezeigt ist. Der Zeitpunkt der gezeigten EIS-Spektren ist jeweils in Abb. 18 c) markiert.

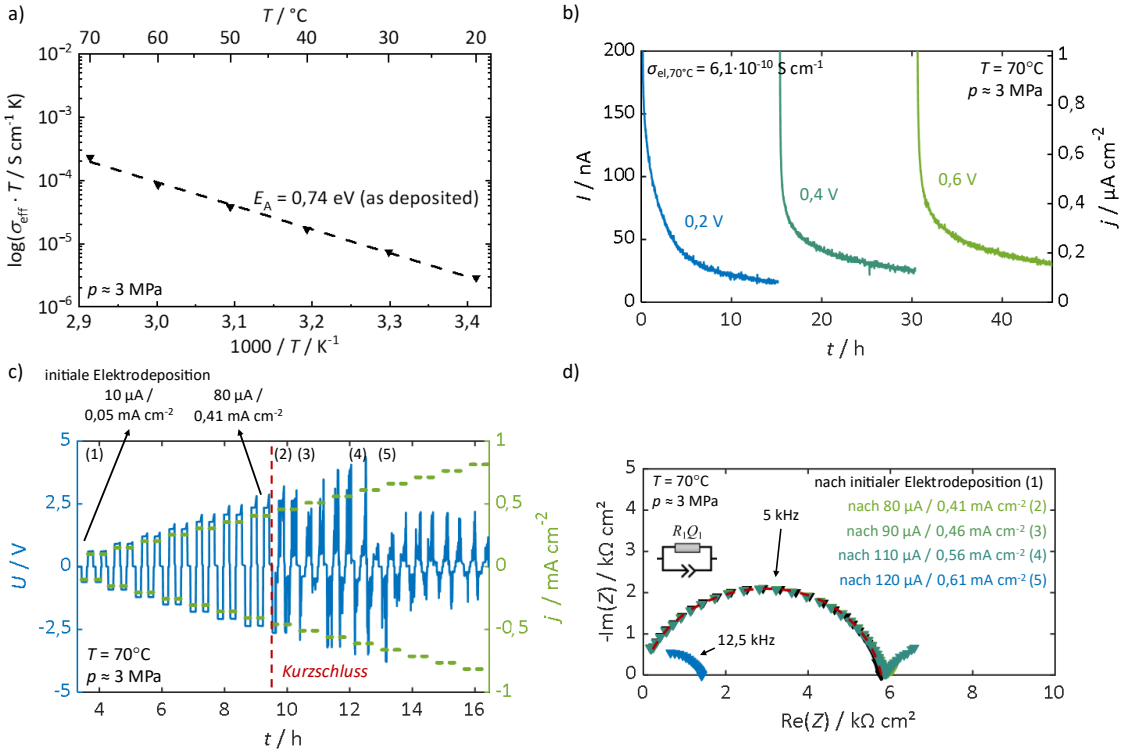


Abb. 18. Elektrochemische Charakterisierung von *as-deposited* PAD-LLZO-Schichten in einer Cu|Li|LLZO|Li|Cu-Zellkonfiguration: a) Arrhenius-Plot der effektiven Leitfähigkeit zur Bestimmung von E_A, b) Hebb-Wagner-Polarisation bei verschiedenen Potentialen, c) Bestimmung der CCD j_{CCD} mit 0,41 mA cm^{-2} und d) während der CCD-Bestimmung gemessene EIS-Spektren. Die entsprechenden Messzeitpunkte sind in c) mit (1) bis (5) gekennzeichnet. Alle Messungen wurden bei einem Druck von ca. 3 MPa durchgeführt. Die Messung zur Bestimmung von σ_{e^-} und j_{CCD} wurden bei einer Temperatur von 70°C durchgeführt. Angepasste Darstellung von Hennerici *et al.* mit freundlicher Genehmigung des *Springer* Verlags nach CC BY 4.0 [188].

Die ermittelte Aktivierungsenergie E_A lag bei 0,74 eV mit einer ionischen Leitfähigkeit σ_{Li^+} von 7,5·10^{-7} S cm^{-1} bei 70°C. Für σ_{e^-} wurde ein Wert von 6,1·10^{-10} S cm^{-1} bestimmt woraus sich eine elektronische Überführungszahl $t_{Elektron}$ von 2·10^{-3} ergab. Folglich ist der Ionentransport der dominierende Prozess. Für j_{CCD} wurde ein Wert von 0,41 mA cm^{-2} ermittelt. Die Überspannung während des Zyklisierens stieg von 0,6 V bei 0,10 mA cm^{-2} auf mehr als 2,3 V beim CCD-Wert j_{CCD} von 0,41 mA cm^{-2} an.

Die während des Zyklisierens aufgenommenen EIS-Spektren bestanden aus einem einzelnen abgeflachten Halbkreis. Für das nach der initialen Lithium-Elektrodeposition gemessene EIS-Spektrum (schwarz, 1) wurde eine quantitative Analyse durchgeführt. Aus physikalischer Sicht sollte eine Modellstruktur aus mindestens zwei nichtidealen resistiv-kapazitiven Elementen (*RQ*) angenommen werden, welche den Beitrag des Korns und der Korngrenzen mit einer Modellstruktur R_1Q_1–R_2Q_2 repräsentieren. Der Verlauf des Spektrums legte jedoch nahe, dass einer dieser Prozesse die Gesamtimpedanz der gesamten Zelle dominiert oder dass unterschiedliche Prozesse mit ähnlichen Zeitkonstanten vorlagen, was durch das Auftreten nur eines abgeflachten Halbkreises belegt wurde. Folglich wurde die quantitative Analyse mit der Modellstruktur R_1Q_1 durchgeführt (rot, gestrichelt). Für R_1 konnte ein Widerstand R von $5{,}8 \cdot 10^3$ Ω cm² mit einer Kapazität im Bereich von 10^{-9} F für Q_1 bestimmt werden.

Nach den in Abschnitt 1.1.2 beschriebenen Anforderungen an die Leitfähigkeit war die ermittelte $\sigma_{\mathrm{Li^+}}$ mindestens drei Größenordnungen zu niedrig und führte zu den beobachteten hohen Überspannungen, welche für eine kommerzielle Anwendung nicht praktikabel sind. Die Ergebnisse deckten sich mit denen der Literatur über *As-deposited*-PAD-LLZO-Schichten.

3.3.2 Zyklisiereigenschaften von PAD-LLZO-Schichten nach einer Nachbehandlung bei 400°C

Zum Steigern der ionischen Leitfähigkeit wird üblicherweise eine thermische Nachbehandlung durchgeführt, um eine Relaxation der Kristallgitterverzerrungen zu induzieren (vgl. Abschnitt 1.2.1.2 und 1.2.2.1). In Übereinstimmung mit Literaturdaten wurde eine PAD-LLZO-Schicht 1 h lang bei 400°C nachbehandelt und elektrochemisch charakterisiert. Die Ergebnisse dieser elektrochemischen Charakterisierung sind in Abb. 19 dargestellt. Die Charakterisierung wurde analog zu der *As-deposited*-Schicht durchgeführt.

Für die bei 400°C nachbehandelte PAD-LLZO-Schicht konnte eine Aktivierungsenergie E_{A} von 0,54 eV mit einer ionischen Leitfähigkeit $\sigma_{\mathrm{Li^+}}$ von $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ S cm^{-1} bei 70°C ermittelt werden. $\sigma_{\mathrm{e^-}}$ lag bei $3{,}8 \cdot 10^{-9}$ S cm^{-1}, was eine elektronische Überführungszahl t_{Elektron} von $4 \cdot 10^{-4}$ ergab. Folglich ist der Ionentransport der dominierende Prozess. Eine Bestimmung der CCD j_{CCD} durch stufenweise Steigerung der Stromdichte j konnte für die nachbehandelte PAD-LLZO-Schicht nicht durchgeführt werden. Bereits bei der initialen Elektrodeposition von Lithium zur Bildung eines Lithiumreservoirs an der Cu|LLZO-Grenzfläche zur Herstellung einer Cu|Li|LLZO|Li|Cu-Zellkonfiguration konnte ein Kurzschluss beobachtet werden. Als CCD j_{CCD} ergibt sich demnach ein Wert von 0,05 mA cm^{-2}. Diese Beobachtung wurde durch zusätzliche Untersuchungen weiterer bei 400°C nachbehandelter PAD-LLZO-Schichten bestätigt.

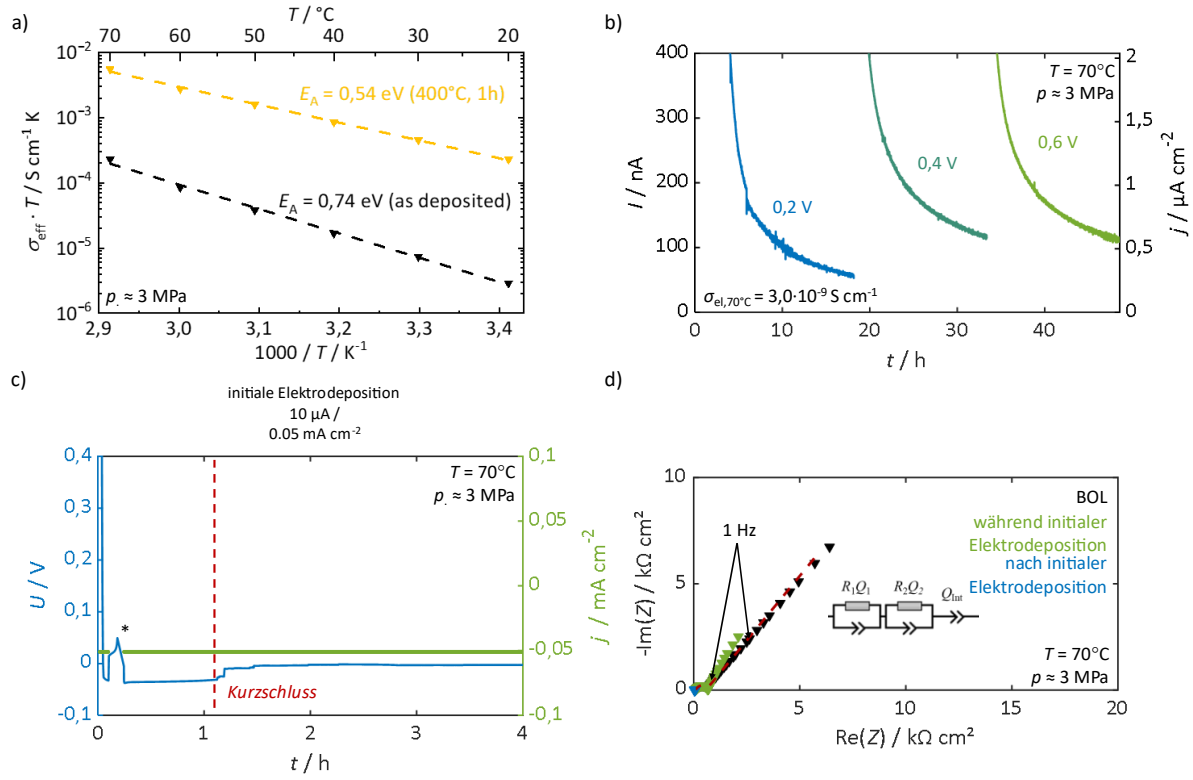


Abb. 19. Elektrochemische Charakterisierung einer bei 400°C nachbehandelten PAD-LLZO-Schicht in einer Cu|LLZO|Li|Cu-Zellkonfiguration: a) Arrhenius-Plot der effektiven Leitfähigkeit zur Bestimmung von E_A, b) Hebb-Wagner-Polarisation bei verschiedenen Potentialen, c) Potentialkurve bei der initialen Elektrodeposition bei einer Stromdichte j = 0,41 mA cm^{-2} und d) während der CCD-Bestimmung gemessene EIS-Spektren. Alle Messungen wurden bei einem Druck von ca. 3 MPa durchgeführt. Die Messung zur Bestimmung von σ_{e^-} und j_{CCD} wurden bei einer Temperatur von 70°C durchgeführt. Angepasste Darstellung von Hennerici *et al.* mit freundlicher Genehmigung des *Springer* Verlags nach CC BY 4.0 [188].

Die während der initialen Elektrodeposition aufgenommenen EIS-Spektren zeigten einen dominanten, abgeflachten Halbkreis im mittleren Frequenzbereich sowie einen zunehmenden Imaginärteil bei niedrigen Frequenzen. Im Hochfrequenzbereich war zudem der Ansatz eines zweiten Halbkreises erkennbar. Nach der initialen Lithium-Elektrodeposition war hingegen lediglich ein Realteil der Impedanz zu beobachten, was auf einen internen Kurzschluss hindeutet. Eine qualitative Analyse wurde mit R_1Q_1–R_2Q_2-Q_{Int} als Ersatzschaltbild für das vor Beginn der initialen Elektrodeposition gemessene Spektrum durchgeführt. Die Widerstände der *RQ*-Elemente betrugen 114 Ω cm² bzw. 460 Ω cm², mit entsprechenden Kapazitäten von 10^{-10} F und 10^{-8} F.

Insgesamt führte die thermische Nachbehandlung bei 400°C zu einer Verbesserung der Transporteigenschaften der PAD-LLZO-Schicht. Bei geringerer Aktivierungsenergie E_A konnte eine Steigerung der ionischen Leitfähigkeit σ_{Li^+} um mehr als eine Größenordnung erzielt werden. Die elektronische Leitfähigkeit σ_{e^-} nahm hingegen lediglich um etwa den

Faktor vier zu, sodass t_{Elektron} im Vergleich zur *As-deposited*-Probe geringer war. Demgegenüber wurde jedoch ein signifikant niedrigerer Wert für j_{CCD} ermittelt. Diese Beobachtung wirft die Frage auf, welchen Einfluss die während der thermischen Nachbehandlung ablaufenden Prozesse auf die Zyklisiereigenschaften haben. Die Reduktion von Schichtspannungen und Kristallgitterverzerrungen scheint die Zyklisierperformance der PAD-LLZO-Schicht negativ zu beeinflussen und deren Anfälligkeit für ein Dendritenwachstum zu erhöhen.

3.3.3 Mikrostrukturelle Herausforderungen von PAD-LLZO-Schichten in Hinsicht auf ihre Zyklisiereigenschaften

Die elektrochemischen Eigenschaften von *As-deposited*-PAD-LLZO-Schichten – E_{A} von 0,74 eV und σ_{Li^+} von 7,5·10^{-7} S cm^{-1} – führten zu hohen Überspannungen während des Zyklisierens, was die Anwendbarkeit der Schichten als Separator in SSB begrenzt. Zudem wurde eine etwas höhere elektronische Überführungszahl t_{Elektron} festgestellt. In Übereinstimmung mit der Literatur wurden diese Beobachtungen der charakteristischen Mikrostruktur von PAD-LLZO-Filmen zugeschrieben. Wie zuvor beschrieben, besitzen PAD-Schichten eine nanokristalline Struktur mit einem deutlich höheren Volumenanteil an Korngrenzen im Vergleich zu gesinterten Volumenkörpern. Zudem führt der PAD-Abscheidemechanismus zu Schichtspannungen und Kristallgitterverzerrungen in den Schichten (vgl. Abschnitt 1.2.1.2).

Diese charakteristische Mikrostruktur beeinflusste die Zellperformance in zweifacher Hinsicht. Zum einen wurde die Impedanz durch den Korngrenzenwiderstand dominiert, was durch die im Bereich von 10^{-9} F liegende Kapazität – typisch für Korngrenzenprozesse – belegt wurde. Diese Beobachtung wurde dem erhöhten Volumenanteil an Korngrenzen und den dort lokalisierten Kristallgitterverzerrungen zugeschrieben. Dadurch war die ionische Ladungsträgermobilität an den Korngrenzen deutlich geringer als innerhalb der Körner, was zu hohen Widerständen R und einer geringeren ionischen Leitfähigkeit σ_{Li^+} führte. Zum anderen wurde davon ausgegangen, dass der erhöhte Volumenanteil an Korngrenzen die vergleichsweise hohe elektronische Überführungszahl t_{Elektron} verursachte. Korngrenzen können mit lokalen Störungen der chemischen Bindungen im LLZO verbunden sein, was laut Literatur zu kleineren Bandlücke an LLZO-Korngrenzen (1 bis 3 eV) im Vergleich zum Korn (6 eV) (vgl. Abschnitt 1.1.3.1) führt. Die kleineren Bandlücken können zu einer erhöhten elektronischen Leitfähigkeit σ_{e^-} führen.

Die Verbesserung der ionischen Leiteigenschaften nach einer Nachbehandlung bei 400°C wurde der Relaxation des Kristallgitters bzw. dem Abbau der Kristallgitterverzerrungen an den Korngrenzen zugeschrieben. Die Korngröße blieb währenddessen unverändert. Interessanterweise stieg nur die ionische Leitfähigkeit σ_{Li^+}

um mehr als eine Größenordnung, während die elektronische Leitfähigkeit σ_{e^-} im Vergleich zum abgeschiedenen Film nur geringfügig um etwa den Faktor 4 zunahm.

Der Effekt der thermischen Nachbehandlung zeigte sich auch im Impedanzverhalten der PAD-LLZO-Schichten. Nach dem Tempern wurde bei hohen Frequenzen ein zweiter Prozess deutlich sichtbar. In der Literatur wird der Beitrag bei hohen Frequenzen üblicherweise dem ionischen Transport innerhalb der Körner zugeordnet, während der Beitrag bei mittleren Frequenzen den resistiveren Korngrenzen zugeschrieben wird. Diese Daten stützte die Annahme, dass die Nachbehandlung insbesondere den Ladungstransfer über die Korngrenzen erleichterte, da der Widerstand des Beitrags bei mittleren Frequenzen um etwa eine Größenordnung abnahm.

Trotz der deutlichen Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit nach der Nachbehandlung blieben die in dieser Studie erzielten Werte für σ_{Li^+} unter der Mindestanforderung von 10^{-4} S cm^{-1} für den praktischen Betrieb von Festkörperbatterien. Diese Einschränkung war wahrscheinlich mit dem weiterhin hohen Volumenanteil an Korngrenzen verbunden, der aus der nanokristallinen Mikrostruktur resultierte und auch nach Verringerung der Kristallgitterverzerrungen einen resistiven Charakter behielt.

Die Zyklisierstabilität wurde im Gegensatz zu den Leiteigenschaften durch eine Nachbehandlung nicht verbessert. Im Idealfall würde die verbesserte Ionenleitfähigkeit die Überspannung während des Zyklus reduzieren und zu einer Erhöhung der CCD j_{CCD} führen. In dieser Studie wurde jedoch ein gegenteiliger Trend beobachtet. Mit 0,05 mA cm^{-2} lag j_{CCD} der nachbehandelten Schicht deutlich unter der Schicht im *As-deposited*-Zustand.

Um die CCD j_{CCD} von PAD-LLZO-Filmen zu erhöhen und gleichzeitig eine hohe Ionenleitfähigkeit aufrechtzuerhalten, ist ein Verständnis des spezifischen Versagensmechanismus während des Zyklisierens erforderlich. Wie in Abschnitt 1.1.3.1 bereits beschrieben, kann es in polykristallinen SE-Schichten an Korngrenzen zur Bildung von Lithiumfilamenten kommen. Breiten sich diese Filamente während des Zyklisierens durch die gesamte Schicht aus, führt dies zu Kurzschlüssen. Aufgrund dieser Tatsache wurde angenommen, dass ein erhöhter Volumenanteil an Korngrenzen das Wachstum von Lithiumfilamenten begünstigt. Bei Betrachtung der Mikrostruktur von PAD-Filmen mit typischen Korngrößen im Bereich von einigen 10 nm ist das Volumen an Korngrenzen deutlich höher als in gesinterten Volumenkörpern oder Schichten mit Korngrößen im µm-Bereich. Folglich könnte der erhöhte Volumenanteil an Korngrenzen PAD-Filme besonders anfällig für Filamentwachstum machen, sodass bereits bei sehr kleinen Stromdichten j Kurzschlüsse auftreten können.

Unter Berücksichtigung dieser Annahme und der Schichtspannungen, die durch den Abscheidemechanismus eingebracht werden, lässt sich das beobachtete elektrochemische

Verhalten erklären: Die Filamentbildung setzte in der bei 400°C nachbehandelten PAD-LLZO-Schicht bereits bei niedrigeren Stromdichten ein als in der *As-deposited*-Schicht, obwohl beide eine vergleichbare Korngröße aufwiesen. Dies deutet darauf hin, dass die Diskrepanz auf die unterschiedlichen Schichtspannungen zurückzuführen ist. In der *As-deposited*-Probe kann die Filamentausbreitung entlang der Korngrenzen durch die höheren Spannungen eingeschränkt sein. Durch eine thermische Nachbehandlung werden diese Schichtspannungen als Barriere für das Filamentwachstum vollständig abgebaut, sodass die nachbehandelten Proben schon bei geringeren Stromdichten j kurzschließen.

Um die Widerstandsfähigkeit der Schichten gegenüber Lithium-Filamentwachstum weiter zu erhöhen und gleichzeitig eine ausreichend hohe ionische Leitfähigkeit σ_{Li^+} sicherzustellen, war die Identifikation einer geeigneten Nachbehandlungsmethode erforderlich. Eine solche Methode sollte darauf abzielen, die Korngröße in PAD-LLZO-Schichten gezielt zu erhöhen, um den Volumenanteil an Korngrenzen zu verringern. Die kontrollierte Anpassung der Korngröße könnte dabei nicht nur die Robustheit gegenüber einem Filamentwachstum erhöhen, sondern auch zu einer höheren ionischen Leitfähigkeit σ_{Li^+} führen, sodass die angestrebte Mindestanforderung an σ_{Li^+} von 10^{-4} S cm^{-1} erreicht werden kann.

In einem explorativen Ansatz wurde zur Steigerung der Korngrößen in PAD-LLZO-Schichten die Nachbehandlungstemperatur $T_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ und Haltezeit $t_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ der thermischen Nachbehandlung in Anlehnung an Literaturdaten angepasst [149]. In der Literatur wurde gezeigt, dass eine Nachbehandlungstemperatur $T_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ oberhalb von 500°C zu einer Steigerung der Korngrößen in PAD-LLZO-Schichten führt. Für eine erste Untersuchung wurde eine $T_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ von 700°C gewählt, wobei eine Haltezeit $t_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ von 48 h vorgesehen war, um ein ausreichendes Kornwachstum zu gewährleisten.

Zur Untersuchung des Effektes einer solchen Nachbehandlung wurden LLZO-Pulver, eine *As-deposited*-PAD-LLZO-Schicht, eine 1 h lang bei 400°C nachbehandelte PAD-LLZO-Schicht und eine 48 h lang bei 700°C nachbehandelte PAD-LLZO-Schicht mittels XRD charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Charakterisierung sind in Abb. 20 dargestellt.

Die Lage der Reflexe in den Beugungsmustern aller Proben wies auf die gewünschte kubische Granatstruktur hin, die charakteristisch für LLZO ist. Die Beugungsmuster des Pulvers sowie der 48 h lang bei 700°C nachbehandelten Schicht zeigten schmale Reflexe, während bei der *As-deposited*-Schicht sowie bei der 1 h lang bei 400°C nachbehandelten Schicht breitere Reflexe beobachtet wurden. Breite Reflexe weisen typischerweise auf kleine Korngrößen und das Vorhandensein von Kristallgitterverzerrungen hin – beides Eigenschaften welche charakteristisch für PAD-Schichten sind. Die schmalen Reflexe der

bei 700°C nachbehandelten Schicht wiesen auf ein Korngrößenwachstum infolge der Wärmebehandlung hin.

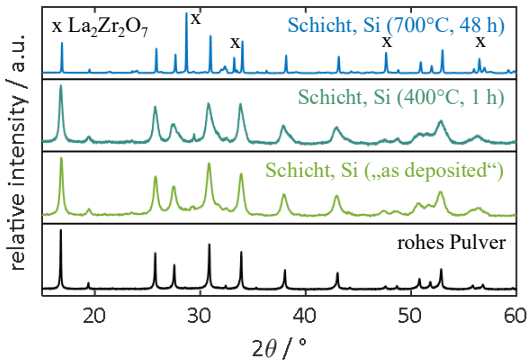


Abb. 20. Beugungsmuster von LLZO-Pulver (schwarz), einer *as-deposited* PAD-LLZO-Schicht (hellgrün), einer PAD-LLZO-Schicht nachbehandelt 1 h lang bei 400°C (dunkelgrün), und PAD-LLZO-Schicht nachbehandelt 48 h lang bei 700°C (blau). Angepasste Darstellung von Hennerici *et al.* mit freundlicher Genehmigung des *Springer* Verlags nach CC BY 4.0 [188]

Zur Quantifizierung der Korngröße *D* wurde eine Rietveld-Analyse durchgeführt. *D* des Ausgangspulvers beträgt > 500 nm und entspricht damit der oberen Auflösungsgrenze. Nach der Abscheidung verringert sich *D* auf 38 nm und bleibt nach der Nachbehandlung bei 400°C mit 34 nm nahezu unverändert. Nach der Nachbehandlung bei 700°C steigt *D* signifikant auf 194 nm an.

Da das Kornvolumen mit der dritten Potenz von *D* skaliert, führt die Wärmebehandlung bei 700°C zu einer Erhöhung des Kornvolumens der PAD-LLZO-Schicht um etwa den Faktor 130 im Vergleich zum Ausgangszustand, berechnet als $(194\ \text{nm} / 38\ \text{nm})^3$. Unter der Annahme einer Korngrenzendicke von 1 nm reduziert sich das Verhältnis von Korngrenzvolumen zu Kornvolumen – berechnet als Quotient aus dem Volumen der Korngrenzen und dem Volumen der Körner – von 15,0 % (*As-deposited*) auf 3,1 % (nach Nachbehandlung bei 700°C). Folglich konnte die Mikrostruktur von PAD-LLZO-Schichten hinsichtlich der Korngröße durch Anpassung der Nachbehandlungsbedingungen gezielt eingestellt werden.

3.3.4 Beitrag von Veröffentlichung III zu den formulierten wissenschaftlichen Fragestellungen

Die in Veröffentlichung III gewonnenen Erkenntnisse ermöglichten es, die reduzierten Zyklisierstabilitäten und geringeren kritischen Stromdichten j_{CCD} von PAD-LLZO-Schichten im Vergleich zu gesinterten Volumenkörpern auf mikrostrukturelle Unterschiede zurückzuführen. Auf Grundlage der Beobachtungen sowie unter Einbeziehung von in der Literatur beschriebenen mikrostrukturellen Eigenschaften von PAD-Schichten konnten

Hypothesen formuliert werden, die die elektrochemischen Eigenschaften mit dem erhöhten Volumenanteil an Korngrenzen in Beziehung setzen. Der gesteigerte Korngrenzenanteil in PAD-Schichten führt zu einer erhöhten Anfälligkeit für Lithium-Filamentwachstum, was ein Kurzschließen der Zelle begünstigt. Hierbei konnte auch ein Einfluss der mechanischen Schichtspannung festgestellt werden. Das Filamentwachstum setzte bei thermisch nachbehandelten Schichten früher ein als bei *as-deposited* Schichten. Dies lässt sich durch die im abgeschiedenen Zustand vorhandenen Schichtspannungen erklären, die offenbar als mechanische Barriere gegenüber dem Filamentwachstum durch die Schicht wirken.

Somit konnte die in Abschnitt 1.3 unter Punkt 4 formulierte Herausforderung adressiert werden. Im Hinblick auf die unter Punkt 5 formulierte Herausforderung eine wurde eine erste Strategie zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegenüber Lithium-Filamentwachstum entwickelt. Durch die gezielte Anpassung der Parameter der thermischen Nachbehandlung konnte ein signifikantes Kornwachstum und damit eine Verringerung des Volumenanteils der Korngrenzen erzielt werden. Auf Grundlage dieser Ergebnisse sollten weiterführende, auf dieser Arbeit aufbauende Studien darauf ausgerichtet werden, systematisch zu untersuchen, inwiefern die angepasste Mikrostruktur der PAD-LLZO-Schichten deren elektrochemische Eigenschaften und insbesondere die Zyklisiereigenschaften beeinflusst.

3.4 Weitere parallel zu dieser Arbeit veröffentlichte Studien zu PAD-SSB

Insgesamt konnten im Rahmen dieser Arbeit wesentliche Erkenntnisse zu den elektrochemischen Eigenschaften von PAD-SSB im Hinblick auf deren Zyklisierperformance gewonnen werden. Es konnte gezeigt werden, dass PAD-SSB auf Basis von NMC als CAM und LLZO sowohl als Katholyt als auch als Separator reversibel zyklisiert werden können, was einen signifikanten Fortschritt im Bereich der mittels PAD hergestellten Festkörperbatterien darstellt. Bevor nun weiterführende Anknüpfungspunkte identifiziert werden, werden zunächst die neuen Erkenntnisse aus parallel veröffentlichten Studien zusammengefasst, welche potentiell bei der Ableitung zukünftiger Forschungsansätze zu berücksichtigen sind.

Parallel zu dieser Arbeit wurden drei weitere Studien zu PAD-SSB veröffentlicht [158,189,190]. Die bedeutendsten Erkenntnisse wurden dabei von Cheng *et al.* publiziert. [189]. Sie setzten mit LBO (Li_3BO_3) beschichtetes NMC mit einer Zusammensetzung von $Li_{1,2}Ni_{0,13}Mn_{0,54}Co_{0,13}O_2$ ein, um PAD-Kathodenschichten auf einem gesinterten LLZO-Volumenkörper herzustellen. Nach einer 2 h langen thermischen Nachbehandlung bei $T_{\mathrm{Nachbehandlung}} = 500°C$ konnte bei einer C-Rate von 0,1 C eine spezifische gravimetrische Kapazität C_{grav} von 223 mAh g^{-1} erreicht werden. Die gezeigten C_{grav} übertreffen die bis

zum jetzigen Zeitpunkt erreichten Werte (vgl. Abschnitt 1.2.2.2) und liegen im Bereich der nominellen Kapazität des Materials. Dabei scheint insbesondere die thermische Nachbehandlung einen positiven Einfluss auf die Zyklisierperformance und erreichbare Kapazität C_{grav} zu haben. Für das eingesetzte NMC mit einem deutlich niedrigeren Nickelanteil wurde im Vergleich zu dem in dieser Arbeit genutzten Material keine thermische Zersetzung beobachtet.

Die beiden weiteren Studien befassten sich mit PAD-LLZO-Schichten. Nazarenus *et al.* beschrieben den positiven Effekt einer thermischen Nachbehandlung von PAD-Schichten mittels LED und bestimmten den Energieeintrag, der während der Nachbehandlung in die Schicht eingebracht wird [158]. Untersuchungen zu mikrostrukturellen Veränderungen, etwa hinsichtlich Kristallgitterverzerrungen oder Korngrößen, wurden jedoch nicht durchgeführt. Han *et al.* untersuchten den Einfluss der Partikelgröße des LLZO-Pulvers auf die Herstellung von PAD-LLZO-Schichten [190]. In einer *In-plane*-Konfiguration wurden Leitfähigkeiten $\sigma_{\mathrm{Li^+}}$ von bis zu 10^{-5} S cm^{-1} erreicht. Erneut wurden keine Untersuchungen zur Mikrostruktur oder Zyklisiereigenschaften durchgeführt.

Für weiterführende, an diese Arbeit anknüpfende Studien ist insbesondere die Arbeit von Cheng *et al.* relevant [189], da die dort gezeigten Ergebnisse das Potenzial einer thermischen Nachbehandlung von PAD-NMC-Schichten als Kathode in SSB deutlich unterstreichen.

3.5 Anknüpfungspunkte zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von PAD-SSB

Abschließend werden in diesem Abschnitt verschiedene Anknüpfungspunkte im Sinne eines Ausblicks diskutiert, die darauf abzielen, die in Veröffentlichung II und III identifizierten Herausforderungen systematisch zu adressieren und die Zyklisierperformance von PAD-SSB weiter in Richtung einer kommerziellen Anwendung zu entwickeln. Die dargestellten Ansätze basieren auf Überlegungen, die bereits in Veröffentlichung II und III sowie im Abschlussbericht des vom BMBF geförderten Projekts FestBatt-II-AdBatt diskutiert wurden [186,188,191].

Die Anknüpfungspunkte werden in drei thematisch gegliederten Abschnitten behandelt. Zunächst werden prozesstechnische Aspekte im Hinblick auf die Skalierung der Herstellung von SSB mittels PAD erörtert. Im zweiten und dritten Abschnitt werden Strategien zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von PAD-Kathoden auf Basis von NMC als CAM und LLZO als Katholyt sowie von PAD-LLZO-Schichten als Separator vorgestellt. Übergeordnetes Ziel ist dabei die Maximierung der Energiedichte sowie der Lade- und Entladegeschwindigkeit.

3.5.1 Herstellung von PAD-SSB

Die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Schichten und SSB insbesondere der Kathodenschichten wurde chargenweise in einem Labormaßstab mit Probengrößen < 1 cm² durchgeführt. Unter Berücksichtigung der unter Punkt 6 in Abschnitt 1.3 formulierten Herausforderung ergeben sich daraus zwei zentrale Anknüpfungspunkte im Hinblick auf eine Skalierung des Prozesses für großtechnische Anwendungen:

1. Entwicklung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung von PAD-Schichten
2. Etablierung eines Prozesses zur Beschichtung größerer Flächen

Ein kontinuierlicher Herstellungsprozess für PAD-SSB könnte durch den Einsatz von Aerosolgeneratoren realisiert werden. Der Einsatz entsprechender Generatoren wurde im Rahmen dieser Arbeit bereits erfolgreich für die Herstellung von PAD-LLZO-Schichten demonstriert. Denkbar wäre ein Konzept, bei dem zwei separate Generatoren eingesetzt werden – einer zur Erzeugung eines Aerosols mit CAM und ein weiterer zur Generierung eines Aerosols mit Katholyt bzw. SE. Durch gezielte Anpassung der Aerosolkonzentration ließen sich mit einem solchen Ansatz sowohl Kathodenschichten mit variabel einstellbarer Komposition als auch Separatorschichten in einem kontinuierlichen Prozess herstellen.

Für die Beschichtung größerer Flächen ist sowohl eine Weiterentwicklung der bestehenden Schlitzdüsen als auch eine Anpassung der Aerosolerzeugung erforderlich, um größere Pulvermengen effizient in ein Aerosol zu überführen und abzuscheiden. In kommerziell eingesetzten Batteriepacks werden Zellen mit Dimensionen im Bereich von 100 mm × 5100 mm verwendet [184]. Entsprechend sollte eine Prozessanpassung Beschichtungsflächen dieser Größenordnung ermöglichen. Eine Möglichkeit zur Vergrößerung der Beschichtungsfläche besteht im Einsatz von Schlitzdüsen mit einer größeren Breite als die in dieser Arbeit verwendeten Düsen mit einer Breite von 10 mm. Alternativ könnte durch eine Optimierung des Überfahrmusters und das präzise Aneinandersetzen mehrerer Beschichtungsbahnen die Beschichtung breiterer Flächen realisiert werden.

3.5.2 Optimierung der elektrochemischen Eigenschaften von PAD-Kathodenschichten

Zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von PAD-Kathodenschichten in Bezug auf die in Abschnitt 1.3 unter Punkt 3 aufgeführten Herausforderungen gilt es, die folgenden beiden Problemstellungen zu adressieren:

1. Eignung von (nickelreichem) NMC als CAM
2. Ermittlung einer geeigneten Kathodenkomposition

Nickelreiches NMC gilt nach wie vor als einer der vielversprechendsten CAM für die Anwendung in SSB. Die in Veröffentlichung II beobachtete thermische Instabilität des eingesetzten Materials verhinderte jedoch eine thermische Nachbehandlung, welche jedoch für ausreichend hohe Leiteigenschaften von PAD-Schichten notwendig ist. Eine mögliche Strategie zur Minderung thermischer Instabilität könnte in der Reduzierung des Nickelgehalts im NMC bestehen (z. B. zu $LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_2$). Wie bereits in Abschnitt 3.4 beschrieben, konnten Cheng *et al.* [189] für eine NMC-Konfiguration mit einem geringerem Nickelanteil eine thermische Nachbehandlung bei einer Temperatur $T_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ von 500°C ohne eine thermische Zersetzung durchführen.

Eine weitere vielversprechende Strategie stellt die optothermische Nachbehandlung dar, bei der PAD-Filme der Strahlung leistungsstarker LEDs ausgesetzt werden (vgl. Abschnitt 1.2.1.2). Dieses Verfahren könnte niedrigere Temperaturen $T_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ und kürzere Nachbehandlungszeiten $t_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ im Vergleich zur konventionellen thermischen Nachbehandlung ermöglichen und dadurch die Zersetzung begrenzen – oder idealerweise vollständig vermeiden. Insbesondere die deutlich kürzeren $t_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ von nur wenigen Sekunden könnten hierfür vorteilhaft sein. Für die Nachbehandlung von PAD-LLZO-Schichten konnte eine solche Nachbehandlung bereits erfolgreich von Nazarenus *et al.* nachgewiesen werden [158].

Darüber hinaus ist zu klären, welchen Einfluss die texturierte Mikrostruktur von PAD-NMC-Schichten auf deren elektrochemische Eigenschaften ausübt. Bislang wurden keine systematischen Untersuchungen durchgeführt, die den Einfluss der Textur auf die anisotrope Leitfähigkeit von PAD-NMC-Schichten – insbesondere im Vergleich zwischen *In-plane*- und *Through-plane*-Leitfähigkeit – analysieren. Es ist daher zu prüfen, ob die beobachtete Anisotropie den ionischen Ladungstransport behindert und somit die Eignung schichtartig kristallisierender CAM, wie NMC oder LCO ($LiCoO_2$), für PAD-SSB mit hohen Stromdichten j für hohe Lade- und Entladegeschwindigkeiten einschränkt. Alternativ könnten CAM wie LFP ($LiFePO_4$) oder LMN ($LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$) eingesetzt werden, die nach der Abscheidung mittels PAD mutmaßlich keine ausgeprägte Texturierung aufweisen.

In Bezug auf das Kathodendesgin gilt es, eine geeignete Kathodenkomposition zu finden, welche die beobachteten elektrochemischen Zersetzungsreaktionen zwischen NMC als CAM und LLZO als Katholyt vermeidet. Solche Zersetzungsreaktionen könnten durch Verringerung der Grenzflächen zwischen beiden Materialen vermieden werden. Eine häufig angewandte Strategie hierfür besteht in der Beschichtung der CAM- bzw. NMC-Partikel. Allerdings zeigten Linz *et al.*, dass während der PAD-Abscheidung die ursprüngliche Partikelarchitektur nicht erhalten bleibt, da nur ein kleiner Teil der jeweiligen Partikelschale in den Film eingebaut wird [142]. Folglich wären CAM-Partikel im abgeschiedenen PAD-Film nicht mehr vollständig von der ursprünglichen Schutzschicht

bedeckt. Ein geeigneterer Ansatz für PAD-Filme könnte daher darin bestehen, LLZO als Katholyt durch ein Material zu ersetzen, welches eine höhere elektrochemische Stabilität im Kontakt mit NMC als CAM aufweist. Zusätzlich könnte eine dünne Zwischenschicht (ca. 1 µm) zwischen Kathode und LLZO-Elektrolytschicht, bestehend aus dem Ersatzmaterial, eingeführt werden, um den direkten Kontakt zwischen CAM und LLZO weiter zu reduzieren. Dadurch würden die Vorteile von LLZO als Elektrolytschicht – insbesondere die Stabilität gegenüber Lithium und die mechanische Robustheit gegenüber Dendritenwachstum – erhalten bleiben, während eine elektrochemische Degradation vermieden würde. Ein geeigneter Kandidat als Ersatz für LLZO könnten das NASICON-ähnliche LATP ($Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$) oder LBO ($Li_3BO_3$) sein. Wie in Abschnitt 1.2.2.2 und 3.4 aufgeführt, konnten Kathoden bestehend aus NMC als CAM und LATP oder LBO als Katholyt in Kombination mit LLZO als SE bereits erfolgreich zyklisiert werden. Hierbei gilt es zu beachten, dass der Einsatz von weiteren Materialien zu einem höheren prozesstechnischen Aufwand führen würde.

3.5.3 Optimierung der elektrochemischen Eigenschaften von PAD-Separatorschichten

Für die Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von PAD-LLZO-Schichten als Separator-Schicht in Hinsicht auf eine höhere Zyklisierstabilität konnten in Veröffentlichung III bereits erste Erkenntnisse erzielt werden. Mit dem Ziel, den Volumenanteil an Korngrenzen zu verringern, konnte gezeigt werden, dass bei höheren Nachbehandlungstemperaturen $T_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ und Nachbehandlungszeiten $t_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ ein signifikantes Kornwachstum erreicht werden kann.

Im nächsten Schritt ist im Hinblick auf die in Abschnitt 1.3 unter Punkt 5 formulierte Herausforderung systematisch zu untersuchen, inwiefern diese mikrostrukturelle Modifikation die Zyklisierstabilität von PAD-LLZO-Schichten beeinflusst. Aufbauend auf diesen Untersuchungen sollte der Nachbehandlungsprozess weiter optimiert werden. Für eine möglichst ökonomisch effiziente Prozessführung ist im Rahmen einer Optimierungsstudie zu analysieren, in welchem Umfang $T_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ und $t_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ reduziert werden können, ohne dabei die Zyklisierstabilität der Schichten zu beeinträchtigen.

Hierbei könnte auch der Einsatz eines Sinteradditives zur weiteren Verringerung von $T_{\mathrm{Nachbehandlung}}$ beitragen. Ein geeigneter und bereits untersuchter Kandidat hierfür ist γ-Al_2O_3. Dessen Wirkung als Sinteradditiv für LLZO wurde in der Literatur bereits bestätigt, wobei neben einer verbesserten Verdichtung auch positive Effekte auf die Zyklisiereigenschaften, insbesondere im Hinblick auf die erreichbare CCD j_{CCD} beobachtet wurden [192,193].

4 Veröffentlichung I

„Lithium All-Solid-State Batteries Fabricated at Room Temperature by the Powder Aerosol Deposition Method with Garnet-Type Electrolyte and Graded Composite Cathode“

Autoren: Lukas Hennerici, Paula Ficht, Maximilian Schamel, Ulrich Mansfeld, Mario Linz, Daniel Paulus, Jaroslaw Kita, Michael A. Danzer, Ralf Moos

Das Konzeptionieren und Verfassen dieser Veröffentlichung wurden von mir durchgeführt. Die Herstellung der Schichten erfolgte durch Paula Ficht im Rahmen ihrer von mir betreuten Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft. Die Aufnahme der REM-Bilder und EDX-Mappings wurde von mir durchgeführt, während die Diskussion und Auswertung der Ergebnisse in Zusammenarbeit von Ulrich Mansfeld, Mario Linz, Daniel Paulus und mir erfolgten. Die elektrochemischen Charakterisierungen wurden von Maximilian Schamel und mir durchgeführt und ausgewertet. Die Einordnung und Diskussion der gesammelten Ergebnisse zur Identifikation verbleibender Herausforderungen von PAD-SSB wurde von mir durchgeführt, wobei die einzelnen Punkte in Bezug auf die Eigenschaften von PAD-Schichten mit Daniel Paulus und Mario Linz diskutiert wurden. Jaroslaw Kita, Michael A. Danzer und Ralf Moos waren an der Betreuung der Arbeit sowie der Fertigstellung des Manuskripts beteiligt.

Der Artikel wurde am 23.08.2024 im Journal *„Advanced Materials Technologies“* veröffentlicht. [185]

Nachdruck unter freundlicher Genehmigung des Verlags nach CC BY 4.0 aus: L. Hennerici, P. Ficht, M. Schamel, U. Mansfeld, M. Linz, D. Paulus, J. Kita, M.A. Danzer, R. Moos: Lithium All-Solid-State Batteries Fabricated at Room Temperature by the Powder Aerosol Deposition Method with Garnet - Type Electrolyte and Graded Composite Cathode, *Adv. Mater. Technol.*, **10**, 2400745 (2024), doi: 10.1002/admt.202400745. Es wurden keine Änderungen vorgenommen.

RESEARCH ARTICLE

ADVANCED MATERIALS TECHNOLOGIES
www.advmattechnol.de

Lithium All-Solid-State Batteries Fabricated at Room Temperature by the Powder Aerosol Deposition Method with Garnet-Type Electrolyte and Graded Composite Cathode

Lukas Hennerici, Paula Ficht, Maximilian Schamel, Ulrich Mansfeld, Mario Linz, Daniel Paulus, Jaroslaw Kita, Michael A. Danzer, and Ralf Moos**

Lithium-based all-solid-state batteries (ASSBs) are attracting worldwide attention as the next step in the evolution of Li-ion batteries (LIBs). They have the potential to address safety concerns and limited energy densities, which are key challenges for LIBs. The current focus is on enhancing the electrochemical properties of ASSBs. However, a suitable economic method for fabricating them remains to be established, especially when ceramic materials are used as solid electrolytes. The powder aerosol deposition method (PAD or ADM) is a ceramic processing method that uses raw ceramic powders to fabricate dense, several micrometer thick ceramic films. The entire process takes place at room temperature and in the absence of additional binders. Therefore, PAD is used in this study to fabricate ASSBs with $LiNi_{0.83}Mn_{0.11}Co_{0.06}O_2$ (NMC) as the cathode active material and $Al_{0.2}Li_{6.025}La_3Zr_{1.625}Ta_{0.375}O_{12}$ (LLZO) as the solid electrolyte. The cathode is fabricated as a composite with a gradient in the electrolyte concentration. The successful fabrication is confirmed through scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis. Electrochemical characterization shows that a PAD-ASSB can be cycled. Furthermore, it can be shown that 145 µm thick NMC films can be fabricated by PAD. The electrochemical results are compared with the theoretical potential of PAD-ASSBs, and methods to further improve the achieved state are discussed.

1. Introduction

In the context of climate change and the necessary transition from fossil fuels to electrical energy sources, all-solid-state batteries (ASSBs) based on the Li-ion technology are promising future electrical energy storage devices. Replacing the liquid electrolyte used in commercial Li-ion batteries (LIBs) by a solid electrolyte may allow for increased safety and improved performance in terms of energy density as well as charging time.[1–4] As a result, the interest in research and industry has increased over the past decade, leading to a variety of different innovative approaches to enable the fabrication of a commercially viable ASSBs.[5–7]

As one of the new approaches, the powder aerosol deposition method (PAD), in literature also known as aerosol deposition method (ADM), has emerged as a method for film fabrication from raw powders especially for ceramic-based ASSBs. The PAD enables the fabrication of dense ceramic films directly at room temperature based on the room temperature impact consolidation (RTIC) mechanism.[8,9] The thickness of PAD films can range from a few µm to ≈100–200 µm depending on the utilized powder.[10,11] The PAD process and films offer several benefits for fabricating batteries. Starting with the process temperature, the fabrication cost of batteries could be drastically reduced using PAD, since the entire process takes place at

L. Hennerici, P. Ficht, M. Linz, D. Paulus, J. Kita, R. Moos
Department of Functional Materials
University of Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Germany
E-mail: functional.materials@uni-bayreuth.de

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under https://doi.org/10.1002/admt.202400745

© 2024 The Author(s). Advanced Materials Technologies published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

[Correction added on August 29, 2024, after first online publication: Email ID has been changed for both the corresponding authors.]

DOI: 10.1002/admt.202400745

L. Hennerici, M. Schamel, M. Linz, M. A. Danzer, R. Moos
Bayerisches Zentrum für Batterietechnik
Weiherstraße 26, 95448 Bayreuth, Germany

M. Schamel, M. A. Danzer
Chair of Electrical Energy Systems
University of Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Germany

U. Mansfeld
Bavarian Polymer Institute (BPI)
University of Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Germany

ADVANCED SCIENCE NEWS
www.advancedsciencenews.com

ADVANCED MATERIALS TECHNOLOGIES
www.advmattechnol.de

room temperature. Other commonly used fabrication processes for ceramic-based ASSBs with, e.g., an oxide electrolyte, such as tape casting, require significantly higher temperatures during the fabrication process (>1000 °C).[7,12] In addition to that, no supplementary processing additives are required. This simplifies material preparation and reduces process costs.[11] In terms of electrochemical performance, the PAD-ASSBs electrodes would make the use of binders obsolete, as PAD films generally exhibit very high adhesion.[13] This would not only remove poorly conductive binder material but also would allow for higher energy densities. The high density of PAD films, typically >95% of the bulk density (with no open porosity), would enable higher energy densities while eliminating the need for a postprocess densification step.[8,14] Besides that, the high density of PAD films would lead to higher particle-to-particle contact compared to other fabrication processes, resulting in lower interfacial resistance and reduced tortuosity.

To date, a wide variety of different materials already have been deposited and characterized using the PAD process. For cathode active materials (CAMs), the commercially used layered oxides $LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$ (NMC),[15–18] $LiCoO_2$,[19–21] and $LiFePO_4$ (LFP)[22–25] are mainly investigated. In the field of solid electrolytes the garnet-like $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) has received most attention,[12,25–30] while there are only few studies present for other solid electrolytes, namely, $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP),[31] $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$,[32,33] and $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$[34] Si is the most investigated anode active material[35–42] followed by Sn_4P_3[43,44] and Mg_2Ge[35,45,46] Li metal, considered the most promising anode active material, cannot be deposited successfully with PAD due to its softness, making it unable to get densified by the RTIC mechanism.

Despite the numerous studies, up to now, it has only been demonstrated once that a subsequent PAD deposition of electrode and electrolyte film on a current collector substrate can act as ASSBs. Ahn et al. deposited an LFP-PAD film ($d = 1$ µm) on a stainless-steel substrate covered with an LLZO-PAD film ($d = 20$ µm) and finally applied a Li-foil as anode. Using a C-rate of 0.3 C at 140 °C, a gravimetric capacity of 53 mAh g^{-1} was obtained.[25] Based on this study, several challenges can be identified that need to be addressed before PAD-ASSBs can be considered suitable for commercial use. One of them is the further development of the cell architecture, especially the cathode layer design. To enable energy densities higher than 300 Wh kg^{-1} and 1000 Wh L^{-1}, a significantly thicker cathode layer, more than 1 µm, would be required. Additionally, the application of a composite cathode layer in which conductive additives are introduced into the cathode in ASSBs, is inevitable.[47] Different studies show that the microstructure of the composition of the cathode layer plays a crucial role for optimizing the performance of ASSBs.[48–50] Building on that, virtual simulation studies indicate that, in theory, layered or graded electrodes with an increased electrolyte concentration toward the separator can significantly enhance the electrode performance due to improved ionic transport.[51–53] Three approaches were made to fabricate a composite cathode using LATP as solid electrolyte and NMC,[16] $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$[54] or LCO[20] as CAM, showing that in principle the fabrication of PAD composite cathodes is possible. However, these studies solely utilized the PAD to fabricate the cathode layer. When an electrolyte layer was added, a different fabrication process was used.

In this work, we aimed to further improve the cathode layer design of PAD-ASSBs, while using PAD as processing method for both cathode and electrolyte layers. For this, we used Ni-rich NMC ($LiNi_{0.83}Mn_{0.11}Co_{0.06}O_2$) as already commercially proven CAM, along with Al- and Ta-doped LLZO ($Al_{0.2}Li_{6.025}La_3Zr_{1.625}Ta_{0.375}O_{12}$), as one of the most promising oxide solid electrolyte materials. The fabricated ASSBs contained a gradient cathode layer, achieved by stepwise increasing the solid electrolyte concentration toward the electrolyte layer. The materials were individually studied as single layer films before a multilayer film was fabricated and investigated. The film compositions were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Within this work, we also showed that the fabricated PAD-ASSBs with a graded cathode can be cycled. Based on these results, we compared the performance of the current state-of-the-art PAD-ASSBs to its theoretical potential by simulating possible energy densities. Finally, different methods to improve the electrochemical performance of the current state-of-the-art PAD-ASSBs were discussed.

2. Experimental Section

The experimental approach of this study is illustrated in **Figure 1**. Initially, the raw powders NMC and LLZO were deposited, and the films were subsequently characterized (step 1, 1.I, 1.II). In the next step, the PAD films of the composite materials were analyzed. Three different compositions, namely, 75:25 wt% NMC:LLZO (Composite 1), 50:50 wt% NMC:LLZO (Composite 2), and 25:75 wt% NMC:LLZO (Composite 3) were investigated (step 2, 2.I–III). In the third step, two multilayer films were fabricated and characterized, containing a cathode setup with a gradient (step 3, 3.I, 3.II). The respective films were deposited on Al_2O_3 substrates to investigate them in SEM and EDX. Finally, a film setup according to 3.I in Figure 1 was fabricated and covered with a Li-foil as anode for electrochemical characterization. A Hastelloy substrate was used as the current collector on the cathode side for step 4.

2.1. Powder Synthesis

2.1.1. Cathode Material

Ni-rich NMC CAM with a composition of $LiNi_{0.83}Mn_{0.11}Co_{0.06}O_2$ was received from MSE supplies LLC. The received powder was ball milled for 35 min in cyclohexane. The solvent was evaporated at room temperature after milling. The powder was subsequently sieved with a mesh size of 90 µm, dried at 120 °C in a furnace, and stored in dry argon until further use.

2.1.2. Solid Electrolyte Material

Al- and Ta-doped LLZO with the composition $Al_{0.2}Li_{6.025}La_3Zr_{1.625}Ta_{0.375}O_{12}$ was synthesized using the mixed-oxide route reported by Nazarenus et al.[12] The powder was stored in dry argon until further use.

© 2024 The Author(s). Advanced Materials Technologies published by Wiley-VCH GmbH

ADVANCED SCIENCE NEWS
www.advancedsciencenews.com

ADVANCED MATERIALS TECHNOLOGIES
www.advmattechnol.de

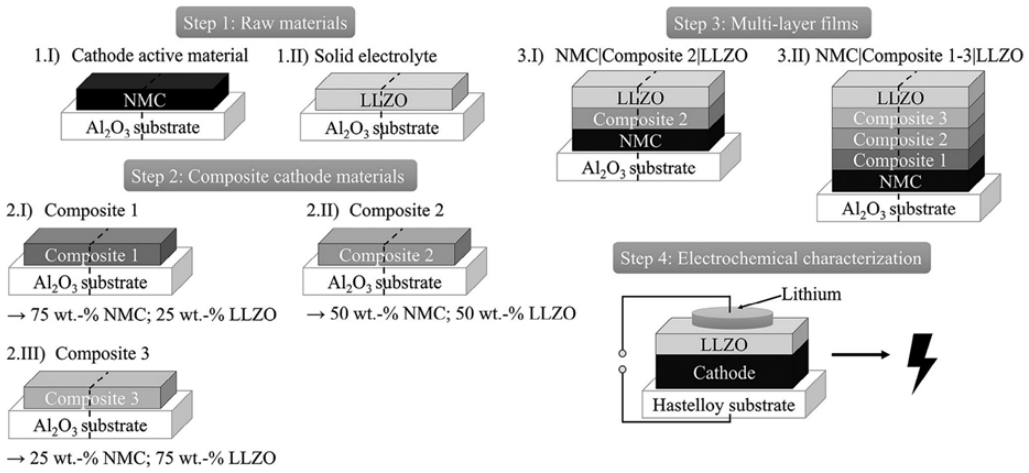


Figure 1. Experimental approach of this study: (step 1) analysis of the raw material PAD films: I) NMC (Cathode active material), II) LLZO (Solid electrolyte). (step 2) analysis and comparison of NMC/LLZO composite PAD films: I) 75:25 wt% NMC:LLZO (Composite 1), II) 50:50 wt% NMC:LLZO (Composite 2), III) 25:75 wt% NMC:LLZO (Composite 3). (step 3) fabrication and analysis of multilayer PAD films: I) NMC|Composite 2|LLZO, II) NMC|Composite 1|Composite 2|Composite 3|LLZO. (step 4) electrochemical characterization of a multilayer PAD-ASSB.

2.1.3. Cathode Composite Material

To prepare Composite 1 (75:25 wt% NMC:LLZO), Composite 2 (50:50 wt% NMC:LLZO), and Composite 3 (25:75 wt% NMC:LLZO), the corresponding compositions were weighed, and the powders were ground in a mortar for homogenization. The prepared composites were stored in dry argon until further use.

2.2. Film Fabrication

The films were fabricated using a custom-made PAD apparatus, the working principle of which has been reported elsewhere.[11,12] Two types of aerosol generators were used (cf. **Figure 2**). To fabricate the cathode layer/film (NMC and composites), an aerosol chamber was placed on a vibrating table. An O_2 gas flow was used to generate the aerosol (Figure 2a). To fabricate the electrolyte layer/film, an aerosol generator was placed in a glovebox with inert N_2 atmosphere. A dispersing O_2 gas flow in the Venturi nozzle ensures that the ceramic particles are converted into a powder aerosol. Driven by the pressure gradient between glovebox and vacuum in the deposition chamber, the aerosol flows toward the nozzle and the particles are subsequently deposited on the substrate material (Figure 2b).

2.3. Sample Preparation

2.3.1. SEM and EDX

For cross-sectional analysis, the deposited films on the Al_2O_3 substrate were bisected along a predefined breaking edge. The cross-section was dry polished with sandpaper without additive (1200 grit, SiC, 5 µm grain size) to obtain a plane surface with low roughness.

2.3.2. Electrochemical Characterization

For electrochemical characterization, an NMC layer ($d \approx 15$ µm) and a Composite 2 layer ($d \approx 10$ µm) as cathode were consecutively deposited and covered with an LLZO layer ($d \approx 30$ µm) as electrolyte (cf. 3.I). The thickness of each individual layer was determined on an additional substrate. The additional substrates were coated in the same representative deposition step by extending the scanning distance to enable a representative measurement of coating thickness. The surface of the electrolyte was polished with sandpaper without additive (1200 grit, SiC, 5 µm grain size) to obtain a plane surface with low roughness and remove any impurities. Finally, a Li-metal anode (ø3 mm, 0.75 mm thickness) was applied on top of the PAD film.

2.4. Characterization Methods

2.4.1. Scanning Electron Microscopy

A Zeiss Leo Gemini 1530 (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany) was used for SEM with SE and BSE imaging. An acceleration voltage of 3 keV for SE imaging and 10 keV for BSE imaging was applied. Additionally for the SEM–BSE imaging of the multilayer films 3.I and 3.II, an FEI Quanta FEG 250 (FEI Company, Hillsboro, OR, USA) with a concentric BSE detector was used (acceleration voltage 30 keV). All samples were coated with a conductive carbon layer that was ≈20 nm thick.

© 2024 The Author(s). Advanced Materials Technologies published by Wiley-VCH GmbH

ADVANCED SCIENCE NEWS
www.advancedsciencenews.com

ADVANCED MATERIALS TECHNOLOGIES
www.advmattechnol.de

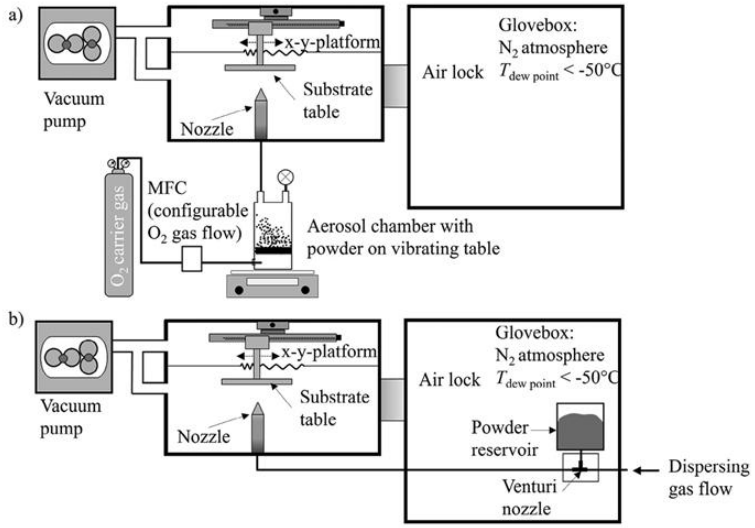


Figure 2. Schematic illustration of the PAD apparatuses used for film fabrication. a) PAD apparatus with aerosol chamber on a vibrating table as aerosol generating unit for cathode film fabrication. b) PAD apparatus with aerosol generator and venturi nozzle as aerosol generating unit for electrolyte film fabrication.[12] Reproduced under the terms of the CC-BY license.[12] Copyright 2021, Wiley-VCH.

2.4.2. Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy

EDX analysis was performed with a Thermo Fisher Scientific NS7 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA; acceleration voltage 15 keV). The samples were coated with a conductive carbon layer that was ≈20 nm thick. Standardless EDX mapping and the quantitative analysis was performed with the Pathfinder version 2.8 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) software.

2.4.3. Electrochemical Characterization

The samples were electrochemically characterized in a CompreDrive system (rhd instruments, Darmstadt, Germany), allowing for active force and temperature control. The force was set to 0.03 kN throughout all experiments resulting in a pressure of ≈2.4 MPa. The electrochemical characterization was carried out at 70 °C. For galvanostatic cycling and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), an Arbin LBTX20084 cell tester in combination with a Gamry Interface 1010E was used. EIS was conducted in galvanostatic mode with an amplitude of 1.5 µA within the frequency range of 10 kHz to 10 mHz with ten steps per decade.

2.4.4. Surface Characterization

To determine the thickness of the PAD films, a Mahr S2 Perthometer (Carl Mahr Holding GmbH, Göttingen, Germany) was utilized to obtain surface profiles.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of the PAD Films of the Raw Materials (Step 1)

The results of the SEM analysis in form of SE images as well as standardless EDX maps of the NMC- (1.I) and LLZO-PAD films (1.II) are shown in **Figure 3**. Standardless EDX was used to detect Ni (blue), Mn (cyan), and Co (orange) for NMC (Figure 3b) as well as Al (green), La (yellow), Zr (red), and Ta (violet) for LLZO (Figure 3d).

The SEM images show that dense films of several µm thickness could be deposited for both films. Yet, as a result of the polishing step before SEM analysis, the characteristic nanocrystalline morphology cannot be detected using SEM–SE imaging. The standardless EDX mapping for both films shows a homogenous distribution of almost all analyzed elements. Ta as part of LLZO could not be observed in the EDX mapping of the LLZO-PAD film (Figure 3b).

In order to determine the elemental composition of the PAD films, the molar fractions χ_i of the examined elements were calculated for both films using the standardless EDX data. The determined values for χ_i are shown in Tables S1 and S2 of the Supporting Information. Based on χ_i, the elemental distributions of each material were estimated. For NMC, it was assumed that the sum of all χ_{tot} (χ_{Ni}, χ_{Mn}, χ_{Co}) is 100 at% according to $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ ($x + y + z = 1$). By following this assumption, the amount of the respective element per formula $\dot{n}$ for the used NMC powder can be calculated using Equation (1)

$$\dot{n}(\mathrm{Ni},\ \mathrm{Mn},\ \mathrm{Co}) = \frac{\chi_i}{\chi_{tot}} \tag{1}$$

© 2024 The Author(s). Advanced Materials Technologies published by Wiley-VCH GmbH

ADVANCED SCIENCE NEWS
www.advancedsciencenews.com

ADVANCED MATERIALS TECHNOLOGIES
www.advmattechnol.de

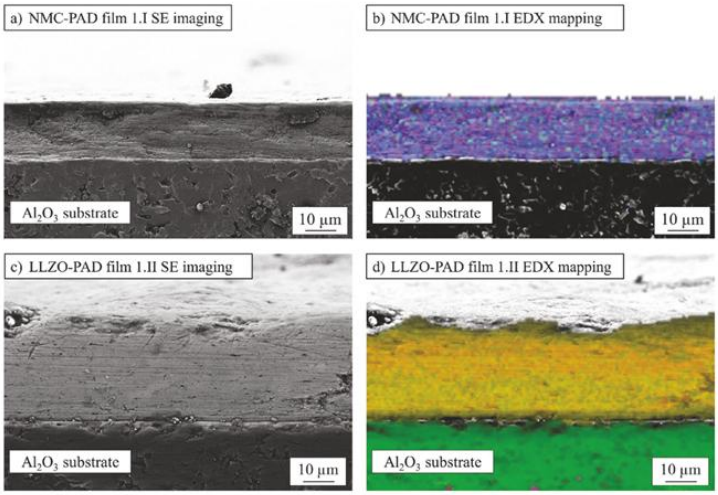


Figure 3. a) SE image of an NMC-PAD film (1.I) as cross-section. b) Standardless EDX mapping (Ni = blue, Mn = cyan, Co = orange) of an NMC-PAD film (1.I) as cross-section. c) SE image of an LLZO-PAD film (1.II) as cross-section. d) Standardless EDX mapping (Al = green, La = yellow, Zr = red, Ta = violet) of an LLZO-PAD film (1.II) as cross-section.

For LLZO, it was defined that the molar fraction of La equals 3 atoms per formula unit according to $Al_{0.2}Li_{6.025}La_3Zr_{1.625}Ta_{0.375}O_{12}$. From that, the amount of the respective element per formula unit $\dot{n}$ of the remaining elements can be calculated with Equation (2)

$$\dot{n}(\mathrm{Al},\ \mathrm{Ta},\ \mathrm{Zr}) = \frac{\chi_i}{\chi_{\mathrm{La}}} \cdot 3 \tag{2}$$

The resulting film compositions are shown in **Table 1** for the NMC film and in **Table 2** for the LLZO film in contrast to the nominal compositions.

The composition of the NMC-PAD film is determined to be identical to the nominal composition of the raw material. For the LLZO-PAD film, the Al and Zr shares are in the range of the respective share in the nominal composition, while Ta could not be detected within the film. This result is consistent with the observation made for the mapping of the film in Figure 3d. One possible explanation for this observation is the inhomogeneous distribution of elements within the starting powder (Figure S1, Supporting Information), which shows that Ta is not uniformly distributed within the LLZO starting powder. Linz et al. have demonstrated that only a portion of the powder is deposited in the RTIC mechanism that occurs during the deposition process using PAD.[18] Consequently, it is plausible that only the Ta-poor phase within the powder is deposited during the film fabrication process. To substantiate this hypothesis, further investigation is necessary. However, this is beyond the scope of this study. Still, the SEM images and the standardless EDX data demonstrate the formation of dense and thick films of NMC and LLZO by PAD.

3.2. Characterization of the PAD Films of the Composites (Step 2)

SEM–SE images and standardless EDX maps of the Composite 1 (2.I), Composite 2 (2.II), and Composite 3 (2.III) PAD films are shown in Figure S2a,c,e of the Supporting Information. Standardless EDX was used to detect only Ni and La to determine the proportion of NMC and LLZO in the films. The selection of Ni and La is because they have the largest mass fraction in the respective raw material. Equation (3) (for Composite 1 PAD film (2.I)) and Equation (4) (for Composite 2 (2.II) and 3 (2.III) PAD film) are used to determine the mass ratio of each material within the three composite PAD films

$$\frac{m_{\mathrm{LLZO}}}{m_{\mathrm{NMC}}} = \frac{\chi_{\mathrm{La}}}{\chi_{\mathrm{Ni}}} \cdot \frac{M_{\mathrm{LLZO}}}{M_{\mathrm{NMC}}} \cdot \frac{0.83}{3} \tag{3}$$

Table 1. Composition of NMC-PAD film 1.I calculated from standardless EDX analysis in contrast of the nominal one ($LiNi_{0.83}Mn_{0.11}Co_{0.06}O_2$).

	$\dot{n}_{\mathrm{Ni}}$ [au]	$\dot{n}_{\mathrm{Mn}}$ [au]	$\dot{n}_{\mathrm{Co}}$ [au]
Nom. comp.	0.83	0.06	0.11
Film comp.	0.83	0.06	0.11

Table 2. Composition of LLZO-PAD film 1.II calculated from standardless EDX analysis in contrast of the nominal one ($Al_{0.2}Li_{6.025}La_3Zr_{1.625}Ta_{0.375}O_{12}$).

	$\dot{n}_{\mathrm{Al}}$ [au]	$\dot{n}_{\mathrm{La}}$ [au]	$\dot{n}_{\mathrm{Zr}}$ [au]	$\dot{n}_{\mathrm{Ta}}$ [au]
Nom. comp.	0.20	3.00	1.625	0.375
Film comp.	0.13	3.00	1.45	–

© 2024 The Author(s). Advanced Materials Technologies published by Wiley-VCH GmbH

ADVANCED SCIENCE NEWS
www.advancedsciencenews.com

ADVANCED MATERIALS TECHNOLOGIES
www.advmattechnol.de

Table 3. Results of the standardless EDX analysis for the analysis of the Composite 1, Composite 2, and Composite 3 PAD film to determine the composition in respect to the proportion of LLZO and NMC within the film.

Layer	$\chi_{\text{Ni K line}}$ [at%]	$\chi_{\text{La L line}}$ [at%]	Mass ratio (meas.) [au]	Mass ratio (nominal) [au]
Composite 1	76.50	23.50	1.3:1	3:1
Composite 2	48.49	51.51	1:2.6	1:1
Composite 3	24.23	75.77	1:7.7	1:3

$$\frac{m_{\text{NMC}}}{m_{\text{LLZO}}} = \frac{\chi_{\text{Ni}}}{\chi_{\text{La}}} \cdot \frac{M_{\text{NMC}}}{M_{\text{LLZO}}} \cdot \frac{3}{0.83} \tag{4}$$

The mass ratio determined for each PAD film is listed in **Table 3**, together with the desired mass ratio and the measured χ for Ni and La from the standardless EDX analysis.

The proportion of LLZO within the film appears to be higher than in the original composition of the starting powders. It may be assumed that the deposition of LLZO is favored using a composite powder consisting of NMC and LLZO. Here, either a higher deposition rate of LLZO or a higher powder discharge from the powder chamber may explain the higher LLZO proportion within the PAD films (cf. Figure 2a). Further analysis is required to determine the composition of PAD films more accurately in terms of NMC and LLZO concentration. Quantitative analytical methods such as inductively coupled plasma combined with optical emission spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy or time-of-flight secondary ion mass spectrometry could be used.

However, the focus of this study is on a proof of concept for fabricating ASSBs with a graded cathode. Looking at the BSE images of the three composite films presented in Figure S2 b,d,f of the Supporting Information, it is evident that two different phases are present within the film. The BSE detector is sensitive to atomic mass. Therefore, the grayscale image displays LLZO as a brighter gray and NMC as a darker gray. Consequently, it is demonstrated that PAD is suitable to prepare films containing two phases using a composite powder of NMC and LLZO.

3.3. Characterization of the Multilayer PAD Films (Step 3)

As last fabrication step, the results of the single layer film fabrication are combined to obtain multilayer films containing a graded cathode and an electrolyte layer. In a first approach, a 3-layer PAD film (3.I) consisting of an NMC layer, a Composite 2 layer, and an LLZO layer was fabricated and analyzed. The resulting images including SEM and as well as a standardless EDX mapping are shown in **Figure 4**. Furthermore, the concentration curve for Ni and La throughout the three different layers is presented as net counts measured by standardless EDX.

Figure 4a illustrates the successful subsequent deposition of an NMC layer ($d \approx 8.2$ µm), a composite layer ($d \approx 15.5$ µm), and an LLZO layer ($d \approx 14.2$ µm) with PAD. Additionally, the standardless EDX analysis shows that a decreasing Ni concentration as well as an increasing La concentration toward the electrolyte layer is present within the fabricated film. The observation is supported by the BSE image in **Figure 5b**. Figure 5b reveals a homogeneous dark gray layer of NMC and a light gray layer of LLZO. In contrast, the Composite 2 displays a mixture of lighter and darker parts.

Building on these results, in a second approach, a 5-layer PAD film (3.II) including all the investigated composite materials was prepared. The results of the film analysis are shown in Figure 5. Again, the samples were analyzed by SEM (SE and BSE) and a standardless EDX mapping and a concentration profile of Ni and La in the five layers is presented.

The SEM images in Figure 5 show four different layers. The bottom layer above the substrate is the NMC layer ($d \approx 8.9$ µm), followed by the Composite 1 layer ($d \approx 14.9$ µm). As there is no clear demarcation, the third layer with a thickness of $d \approx 21.6$ µm can be assigned to the Composite 2 and 3 layers. The layer at the top can be identified as LLZO ($d \approx 12.5$ µm). This is supported by the BSE image in Figure 5b), where a homogeneous layer is observed for the first and last layers (NMC and LLZO). For the second and third layers, a mixture of two phases can be detected. Again, the darker gray within the film can be attributed to NMC and the lighter gray to LLZO. The concentration profile of Ni and La based on the EDX analysis shows an increase in La and a decrease in Ni toward the LLZO layer.

Both approaches demonstrate that a multilayer PAD film with a graded cathode layer and a covering LLZO layer can be fabricated. The thickness of the cathode layer can be adjusted to

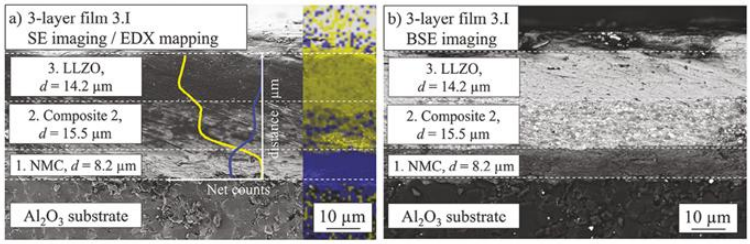


Figure 4. Characterization of a 3-layer PAD film (3.I) consisting of an NMC layer, a Composite 2 layer, and an LLZO layer on an Al_2O_3 substrate. a) SE imaging with standardless EDX mapping (Ni = blue, La = yellow) and concentration profile of Ni and La throughout the layers. b) BSE analysis.

© 2024 The Author(s). Advanced Materials Technologies published by Wiley-VCH GmbH

ADVANCED SCIENCE NEWS
www.advancedsciencenews.com

ADVANCED MATERIALS TECHNOLOGIES
www.advmattechnol.de

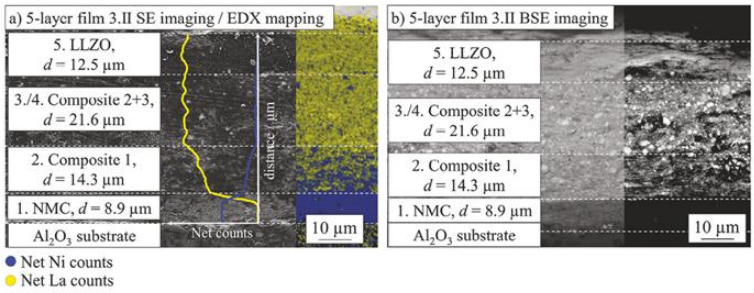


Figure 5. Characterization of a 5-layer PAD film (3.II) consisting of an NMC layer, a Composite 1 layer, a Composite 2 layer, a Composite 3 layer, and an LLZO layer on an Al_2O_3 substrate. a) SE imaging with standardless EDX mapping (Ni = blue, La = yellow) and concentration profile of Ni and La throughout the layers. b) BSE image with two different contrast levels to emphasize the different layers.

the required specification, while different film compositions in terms of NMC and LLZO concentration can be introduced as required. Furthermore, it is shown that the thickness of the raw NMC (8.2 µm vs 8.9 µm) and LLZO (14.2 µm vs 12.5 µm) layers in the two approaches is comparable, indicating good reproducibility of the deposition process.

3.4. Electrochemical Characterization of a PAD-ASSB (Step 4)

In **Figure 6**, the electrochemical properties of a PAD-ASSB are investigated. Therefore, a 3-layer film (cf. 3.I) consisting of a PAD-NMC (d = 15 µm) and PAD-Composite 2 (d = 10 µm) cathode layer, a PAD-LLZO (d = 30 µm) electrolyte layer with Li metal foil as anode (cf. Figure 6a) were charged and discharged with a current of I = 2 µA.

The potential curve in Figure 6b shows a change in open-circuit voltage (OCV) after each step. The impedance spectra in Figure 6c both show a slightly depressed semicircle with a marginal increase of the polarization after cycling. A quantitative investigation of the displayed spectra is conducted by the commonly used method of equivalent circuit fitting. Therefore, the model structure R_0–RQ–W is assumed with an ohmic resistance (R_0) in series to one nonideal resistive-capacitive element (RQ) and a finite-space Warburg element (W). A detailed overview of the fitted parameters is given in Table S4 of the Supporting Information. The results reveal an increase in the resistance of the RQ element by 23.5%. In comparison, the pure ohmic part of the impedance is nearly unaltered after cycling (+0.7%). The obtained phase angle of the RQ element is higher than 0.96 in both spectra, denoting a highly homogeneous process with one distinct time constant, which is further supported by the distribution of relaxation times analysis (DRT) in Figure 6d, showing one dominating peak at time constants of 4.7 ms before cycling and 5.4 ms after cycling, respectively. For more details on the DRT method, the reader is referred to the literature.[55,56] The findings are contrary to what is commonly expected for battery full cells where at least two processes with diverging time constants are overlapping.[56,57]

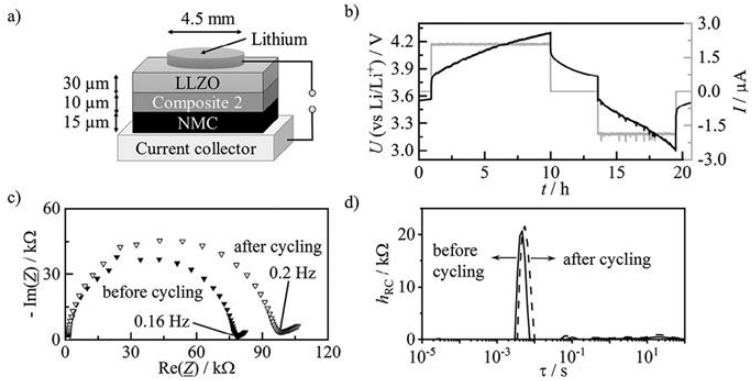


Figure 6. a) Schematic illustration of the electrochemically characterized PAD-ASSB cell structure. b) Potential curve (black) and applied current (gray) during cycling carried out at 70 °C. c) Impedance spectrum at 70 °C in the range of 10^4 to 10^{-2} Hz before cycling (black filled triangles) and after cycling (white filled triangles). d) DRT analysis of the impedance spectra at 70 °C before cycling (straight line) and after cycling (dashed line).

© 2024 The Author(s). Advanced Materials Technologies published by Wiley-VCH GmbH

ADVANCED SCIENCE NEWS
www.advancedsciencenews.com

ADVANCED MATERIALS TECHNOLOGIES
www.advmattechnol.de

The gathered data indicate that PAD-ASSBs with a PAD cathode and PAD electrolyte layer can be cycled. However, it can be assumed that in this experiment, the full potential of PAD-ASSBs cannot be utilized. The potential curve suggests a significant overpotential during charging and discharging, leading to an incomplete delithiation and lithiation of the CAM in the cathode. This is evident from the distinct decrease in voltage during relaxation. After a relaxation time of 2.5 h after charging to the cutoff voltage (4.3 V), the cell potential drops to $U_{ch,relax} = 3.82$ V, although the process of relaxation is not yet complete, as implied by the slope of the voltage curve. After discharging to 3.0 V, the cell potential reaches a value of $U_{dch,relax} = 3.56$ V after identical relaxation time. This indicates that the degree of lithiation of the active material is only slightly changed during cycling in this setup since the theoretical OCV window of NMC between the fully lithiated and fully delithiated state is in the range of ≈3.0–4.3 V.[58] Strong kinetic limitations in the LLZO electrolyte layer and the two cathode layers are assumed to be the reason for the insufficient utilization of active material. It might be conceivable that only the upper part of the cathode close to the electrolyte layer is engaged in the delithiation and lithiation process. Further experiments employing varying cathode layer thicknesses may provide better insight into the utilization of the CAM within the cathode layer.

The observed cell characteristics could be attributed to several intrinsic properties of PAD films in their as-deposited state. First, it is known that the RTIC mechanism, which occurs during the PAD deposition results in film stresses and high microstrain in the applied films.[8,59] It has been demonstrated on several occasions that the microstrain in PAD films has a detrimental effect on the conductivity of PAD films when compared to the properties of the corresponding bulk materials.[28,33,60,61] In addition, it should be noted that during the deposition process, the micrometer-sized particles break up into nanometer-sized fragments in the films.[8,18,59,60] The resulting nanocrystalline structure therefore provides much more grain boundaries compared to the respective bulk materials. It is known that, at least for solid electrolytes, a nanocrystalline structure with an increased amount of grain boundaries can have a negative effect on the ionic conductivity.[62,63] For CAM materials, modeling results show that although a small grain size may have a positive influence on electronic conductivity, it also impedes ion conduction.[64]

The combination of the two phenomena mentioned above seems to significantly restrict the conductive properties of the fabricated cell, resulting in high overpotential during charging/discharging and therefore limited rate capability. Based on the impedance data, it seems that only one process dominates the kinetic properties of the cell. Different studies on PAD-LLZO films demonstrate that the ionic conductivity in the as deposited state is only in the range of 10^{-8}–10^{-7} S cm^{-1}.[12,26,28,29] Assuming an ionic conductivity in the aforementioned range for the LLZO film within the investigated ASSB, it would be plausible that the overall impedance is dominated by the resistance of the LLZO films. However, similar studies on cathode PAD films containing NMC as CAM are currently lacking. Given the current state of the science, it is not possible to clearly identify the process and assign it to a component in the cell. Therefore, further electrochemical characterization experiments to highlight the benefits of PAD-ASSBs would not be beneficial at this stage. First, the individual components (cathode and electrolyte layer) need to be thoroughly studied to gain a deeper understanding of the impact of the characteristics of PAD-based films on the electrochemical performance. Based on these results, the film properties should then be modified toward a more suitable electrochemical performance.

3.5. Perspective of PAD for the Fabrication of ASSBs

3.5.1. Potential of PAD ASSBs

The electrochemical performance of the PAD-ASSBs examined in this study does not yet meet the requirements for commercial applications. As already mentioned earlier, only one additional study is present to date where a PAD-ASSB was fabricated and tested, showing a limited performance.[25] All in all, it is necessary to improve the overall performance of the state-of-the-art PAD-ASSBs to push the technology toward a commercial application. The beneficial properties of PAD for the fabrication of ASSBs were already described in the Introduction. Briefly summarizing these properties in terms of process control the PAD works at room temperature, no processing additives are needed and because of high film adhesion, no binder materials are necessary. In terms of cell characteristics high energy densities are possible due to high film densities and the absence of a binder material.[8,14] Adding to that, high adhesion of PAD films could be beneficial for the interfacial contact between cathode and electrolyte layer.

Based on this, the potential of PAD-ASSBs can further be highlighted with simulating possible energy densities. **Figure 7a** shows a simulation of the gravimetric (E_{grav}, green) and volumetric (E_{vol}, blue) energy density E with respect to the cathode layer thickness. Cell characteristics considered for the simulation are listed in Table S3 of the Supporting Information. The results are compared to the energy density of a commercial LIB characterized by Günter and Wassiliadis.[65]

Figure 7a shows that E_{grav} of a commercial lithium-ion battery is achieved with a cathode layer thickness of 50 µm for PAD-ASSB. For E_{vol}, this point is already reached with a cathode layer as low as 25 µm. In Figure 7b, a line profile of an NMC-PAD film is shown, where the film thickness was gradually increased. By doing so, a film thickness of ≈145 µm was obtained. In theory, PAD-ASSBs could achieve an E_{grav} of 417 Wh kg^{-1} as well as an E_{vol} of 1916 Wh L^{-1}.

3.5.2. Improving the Electrochemical Performance of PAD-ASSBs

To enhance the electrochemical properties of state-of-the-art PAD-ASSBs to the energy densities mentioned above, the properties of the electrolyte layer and the cathode layer must be improved. This section discusses possible steps to improve the individual electrochemical properties of electrolyte and cathode PAD films. With respect to this study, the steps mentioned are focused on NMC as CAM and LLZO as solid electrolyte.

Starting with the solid electrolyte layer, Hanft et al. already showed that a thermal annealing of LLZO-PAD films can increase the ionic conductivity for up to 2 decades.[28] Additionally,

© 2024 The Author(s). Advanced Materials Technologies published by Wiley-VCH GmbH

ADVANCED SCIENCE NEWS
www.advancedsciencenews.com
ADVANCED MATERIALS TECHNOLOGIES
www.advmattechnol.de

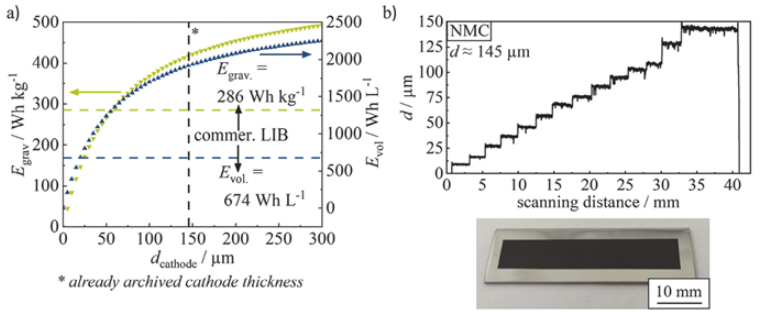


Figure 7. a) Simulation of the gravimetric (blue) and volumetric (green) energy density E of a PAD-ASSB in respect to the cathode layer thickness. The already achieved cathode layer thickness of ≈145 µm is highlighted (black dashed line). As reference the values for E_{grav} (green dashed line) and E_{vol} (blue dashed line) of an commercial LIB are shown.[65] b) Line profile of an NMC-PAD film with stepwise increased film thickness up to a thickness $d \approx 145$ µm.

Nazarenus et al. showed first cycling experiments of PAD-LLZO with Li metal in a symmetrical cell setup. Yet, the cycling stability is not sufficient enough and the current densities are limited.[12] The first step should focus on decreasing interfacial resistance at the Li||LLZO interface as well as improving the cycling stability of PAD-LLZO films. To reduce the interfacial resistance, the surface of the film could be modified. Several studies have shown that the introduction of an interlayer between LLZO and Li can improve the stability of LLZO toward Li and thus decreases the interfacial resistance.[66–76] In addition, the microstructure of LLZO could be modified. As mentioned above, PAD films are nanocrystalline, resulting in an increased number of grain boundaries compared to the bulk material. Yet, it is known that Li dendrite growth preferentially takes place at the grain boundaries in LLZO films.[77–79] Therefore, it is possible that increasing the crystallite size within LLZO films could improve the cycling stability, since the amount of grain boundaries is reduced.

For the cathode layer, studies on the electrochemical performance of NMC as CAM in PAD films have shown that such films can be cycled.[15–17] However, there is a lack of research aiming for their improvement to enhance the overall electrochemical performance. A first step could be the in-depth analysis of the microstructure of a PAD cathode film. Commonly, the grain size of CAM used in cathode layers is in the µm range, while the crystallite size in PAD films does not exceed 100 nm.[80,81] It could be important to understand the impact of the increased amount of grain boundaries on the conducting performance in NMC-PAD films. As previously stated, modeling results for ion transport indicate a negative impact of small grain sizes in CAM on the conductive properties.[64] In addition to the grain size microstructure of the cathode, the microstructure of the cathode composition should be adjusted. Unlike in LIB, the electrolyte material in ASSBs cannot be introduced into the cathode layer after the fabrication of the cathode. To ensure sufficient ionic conductivity and, with that, sufficient current densities within the cathode of the ASSBs the solid electrolyte should be introduced during the cathode film fabrication.[48] Kato et al. already showed that NMC/LATP composite cathodes can be fabricated and cycled using PAD.[16] Yet, the composition still needs to be optimized with respect to overall electrochemical performance. As Clausnitzer et al. suggest that the implementation of a gradient with a decreasing amount of CAM toward the separator could be beneficial for the electrochemical properties.[48] Finally, the post-treatment of cathode PAD films with NMC as CAM must be investigated. As already described earlier, it is known that due to the deposition mechanism film stresses and high microstrain are present in the as-deposited film, which negatively influence the conducting properties.[8,28,33,59–61] Therefore, it is necessary to identify an appropriate post-treatment method to reduce the film stress and to optimize the conducting properties of cathode PAD films.

4. Conclusion

The identification of new processing methods for the economical fabrication of ASSBs containing ceramic materials is crucial to achieving a commercial breakthrough. In the present study, the PAD was used to demonstrate that ASSBs can be fabricated at room temperature with sufficient cell dimensions. Using NMC as CAM and LLZO as solid electrolyte, it was demonstrated that an ASSB with a graded cathode layer with increasing solid electrolyte concentration toward the electrolyte layer can be fabricated. The results were confirmed by SEM and standardless EDX analysis. In the next step, for the first time, it was demonstrated that a PAD-ASSB based on NMC as CAM can be successfully cycled using both cycling experiments and EIS. It is worth noting that, to our knowledge, there is no evidence to date that a stepped cathode has been successfully manufactured or used in a PAD-ASSB. The data obtained from the electrochemical characterization was put into perspective with the identification of the theoretical potential of PAD-ASSBs. Therefore, the possible energy densities of a PAD-ASSB were simulated and compared with the energy density of a commercial LIB. In light of these findings, the remaining challenges for PAD-ASSBs were discussed. Building on this, potential strategies to enhance the energy densities of PAD-ASSBs and bridge the gap between their practical and theoretical potential were presented.

© 2024 The Author(s). Advanced Materials Technologies published by Wiley-VCH GmbH

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors thank the Bavarian Polymer Institute (BPI, Keylab Electron and Optical Microscopy) for providing the SEM and EDX equipment. In this regard, the authors gratefully acknowledge the contribution of M. Heider for the acquisition of the SEM images and EDX data. Support by the BayBatt Cell Technology Center is gratefully acknowledged, funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) – INST 91/452-1 LAGG. The authors would like to thank the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) within the framework of the FestBatt2 cluster (BMBF Grant No. 03XP0441A) and the Bavarian Center for Battery Technology (BayBatt) for funding this research work.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Author Contributions

L.H. performed the experiments and evaluated the results. P.W. was responsible for the film fabrication. M.L. and U.M. provided support in the evaluation of the gathered SEM and EDX data. D.P. provided detailed knowledge about PAD film characteristics. L.H. and M.S. performed the electrochemical characterization and the subsequent evaluation of the data for the battery cells. J.K., M.A.D. as well as R.M. supervised the work. L.H. and R.M. prepared the submitted the manuscript. All authors discussed the received results, have read, and agreed to the published version of the manuscript.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Keywords

all-solid-state batteries, aerosol deposition method, battery fabrication, graded cathode, garnets, powder aerosol deposition method, solid electrolyte

Received: May 10, 2024
Revised: August 9, 2024
Published online: August 23, 2024

[1] J. Janek, W. G. Zeier, *Nat. Energy* **2023**, *8*, 230.
[2] C. Li, Z. Wang, Z. He, Y. Li, J. Mao, K. Dai, C. Yan, J. Zheng, *Sustain. Mater. Technol.* **2021**, *29*, 00297.
[3] A. Manthiram, X. Yu, S. Wang, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 16103.
[4] A. Varzi, R. Raccichini, S. Passerini, B. Scrosati, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 17251.
[5] K. Kerman, A. Luntz, V. Viswanathan, Y.-M. Chiang, Z. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A1731.
[6] N. Boaretto, I. Garbayo, S. Valiyaveettil-SobhanRaj, A. Quintela, C. Li, M. Casas-Cabanas, F. Aguesse, *J. Power Sources* **2021**, *502*, 229919.
[7] J. Schnell, T. Günther, T. Knoche, C. Vieider, L. Köhler, A. Just, M. Keller, S. Passerini, G. Reinhart, *J. Power Sources* **2018**, *382*, 160.
[8] J. Akedo, *J. Therm. Spray Technol.* **2008**, *17*, 181.
[9] K. Žiberna, M. Šadl, A. Drnovšek, G. Dražić, H. Uršič, A. Benčan, *Crystals* **2023**, *13*, 536.
[10] J. Akedo, M. Ichiki, K. Kikuchi, R. Maeda, *Sens. Actuator A* **1998**, *69*, 106.
[11] D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos, *J. Ceram. Sci. Tech.* **2015**, *6*, 147.
[12] T. Nazarenus, Y. Sun, J. Exner, J. Kita, R. Moos, *Energy Technol.* **2021**, *9*, 2100211.
[13] M. Linz, J. Exner, J. Kita, F. Bühner, M. Seipenbusch, R. Moos, *Coatings* **2021**, *11*, 844.
[14] J. Akedo, *Mater. Sci. Forum* **2004**, *449–452*, 43.
[15] S. Iwasaki, T. Hamanaka, T. Yamakawa, W. C. West, K. Yamamoto, M. Motoyama, T. Hirayama, Y. Iriyama, *J. Power Sources* **2014**, *272*, 1086.
[16] T. Kato, S. Iwasaki, Y. Ishii, M. Motoyama, W. C. West, Y. Yamamoto, Y. Iriyama, *J. Power Sources* **2016**, *303*, 65.
[17] I. Kim, T.-H. Nam, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, D.-S. Park, C. Ahn, B. S. Chun, G. Wang, H.-J. Ahn, *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 64.
[18] M. Linz, F. Bühner, D. Paulus, L. Hennerici, Y. Guo, V. Mereacre, U. Mansfeld, M. Seipenbusch, J. Kita, R. Moos, *Adv. Mater.* **2023**, *36*, 2308294.
[19] E. J. Cheng, Y. Kushida, T. Abe, K. Kanamura, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 40881.
[20] S. Muto, Y. Yamamoto, M. Sakakura, H.-K. Tian, Y. Tateyama, Y. Iriyama, *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 98.
[21] T. Yamamoto, M. Motoyama, Y. Iriyama, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* **2020**, *67*, 200.
[22] 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, *J. Power Sources* **2014**, *272*, 554.
[23] C.-W. Ahn, J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, D.-S. Park, *Carbon* **2015**, *82*, 135.
[24] I. Kim, J. Park, T.-H. Nam, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, D.-S. Park, C. Ahn, G. Wang, H.-J. Ahn, *J. Power Sources* **2013**, *244*, 646.
[25] C.-W. Ahn, J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, D.-S. Park, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A60.
[26] T. Nazarenus, J. Schneider, L. Hennerici, R. Moos, J. Kita, *Funct. Mater. Lett.* **2023**, *16*, 2350014.
[27] R. Inada, T. Okada, A. Bando, T. Tojo, Y. Sakurai, *Prog. Nat. Sci.* **2017**, *27*, 350.
[28] D. Hanft, J. Exner, R. Moos, *J. Power Sources* **2017**, *361*, 61.
[29] M. Hahn, D. Rosenbach, A. Krimalowski, T. Nazarenus, R. Moos, M. Thelakkat, M. A. Danzer, *Electrochim. Acta* **2020**, *344*, 136060.
[30] J. Han, A. Vu, J. J. Kim, J. Gim, J. R. Croy, T. H. Lee, E. Lee, *Chem. Eng. J.* **2024**, *481*, 148645.
[31] D. Popovici, H. Nagai, S. Fujishima, J. Akedo, *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, 3847.
[32] R. Inada, K. Ishida, M. Tojo, T. Okada, T. Tojo, Y. Sakurai, *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 11136.
[33] A. Khan, C.-W. Ahn, J. Ryu, W.-H. Yoon, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, J.-W. Kim, D.-S. Park, *Met. Mater. Int.* **2014**, *20*, 399.
[34] J.-J. Choi, C.-W. Ahn, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, D.-S. Park, *J. Korean Phys. Soc.* **2016**, *68*, 12.
[35] T. Iida, T. Hirono, N. Shibamura, H. Sakaguchi, *Electrochemistry* **2008**, *76*, 644.
[36] H. Usui, Y. Kiri, H. Sakaguchi, *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 7006.
[37] H. Usui, H. Nishinami, T. Iida, H. Sakaguchi, *Electrochemistry* **2010**, *78*, 329.
[38] H. Usui, K. Nouno, Y. Takemoto, K. Nakada, A. Ishii, H. Sakaguchi, *J. Power Sources* **2014**, *268*, 848.
[39] H. Usui, M. Shibata, K. Nakai, H. Sakaguchi, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2143.
[40] H. Usui, N. Uchida, H. Sakaguchi, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 10244.
[41] H. Usui, N. Uchida, H. Sakaguchi, *Electrochemistry* **2012**, *80*, 737.

 © 2024 The Author(s). Advanced Materials Technologies published by Wiley-VCH GmbH

[42] H. Usui, K. Wasada, M. Shimizu, H. Sakaguchi, *Electrochim. Acta* **2013**, *111*, 575.
[43] D. Azuma, R. Inada, *Thin Solid Films* **2022**, *761*, 139537.
[44] T. Moritaka, Y. Yamashita, T. Tojo, R. Inada, Y. Sakurai, *Nanomaterials* **2019**, *9*, 1032.
[45] T. Esaka, H. Sakaguchi, Y. Miyashita, *Electrochemistry* **2010**, *78*, 611.
[46] H. Sakaguchi, T. Toda, Y. Nagao, T. Esaka, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, J146.
[47] J. Janek, W. G. Zeier, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16141.
[48] M. Clausnitzer, R. Mücke, F. Al-Jaljouli, S. Hein, M. Finsterbusch, T. Danner, D. Fattakhova-Rohlfing, O. Guillon, A. Latz, *Batter. Supercaps* **2023**, *6*, 202300167.
[49] X.-D. Zhang, F.-S. Yue, J.-Y. Liang, J.-L. Shi, H. Li, Y.-G. Guo, *Small Struct.* **2020**, *1*, 2000042.
[50] P. Minnmann, F. Strauss, A. Bielefeld, R. Ruess, P. Adelhelm, S. Burkhardt, S. L. Dreyer, E. Trevisanello, H. Ehrenberg, T. Brezesinski, F. H. Richter, J. Janek, *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2201425.
[51] M. Clausnitzer, T. Danner, B. Prifling, M. Neumann, V. Schmidt, A. Latz, *Batter. Supercaps* **2024**, *7*, 202300522.
[52] A. Shodiev, M. Chouchane, M. Gaberscek, O. Arcelus, J. Xu, H. Oularbi, J. Yu, J. Li, M. Morcrette, A. A. Franco, *Energy Storage Mater.* **2022**, *47*, 462.
[53] Y. Qi, T. Jang, V. Ramadesigan, D. T. Schwartz, V. R. Subramanian, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A3196.
[54] Y. Iriyama, M. Wadaguchi, K. Yoshida, Y. Yamamoto, M. Motoyama, T. Yamamoto, *J. Power Sources* **2018**, *385*, 55.
[55] M. A. Danzer, *Batteries* **2019**, *5*, 53.
[56] C. Plank, T. Rüther, L. Jahn, M. Schamel, J. P. Schmidt, F. Ciucci, M. A. Danzer, *J. Power Sources* **2024**, *594*, 233845.
[57] C. König, A. Ramanayagam, J. Kraus, B. Roling, *Batter. Supercaps* **2024**, *7*, 202300578.
[58] D. Lu, M. S. Trimboli, G. L. Plett, *J. Electrochem. Soc.* **2022**, *169*, 07524.
[59] D. Paulus, J. Kita, R. Moos, *Ceram. Int.* **2023**, *49*, 38375.
[60] J. Exner, T. Nazarenus, D. Hanft, J. Kita, R. Moos, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1908104.
[61] J. Exner, P. Fuierer, R. Moos, *Thin Solid Films* **2014**, *573*, 185.
[62] J. A. Dawson, P. Canepa, T. Famprikis, C. Masquelier, M. S. Islam, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 362.
[63] S. Yu, D. J. Siegel, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 9639.
[64] A. Bielefeld, D. A. Weber, J. Janek, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 12821.
[65] F. J. Günter, N. Wassiliadis, *J. Electrochem. Soc.* **2022**, *169*, 030515.
[66] J. Dai, C. Yang, C. Wang, G. Pastel, L. Hu, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1802068.
[67] H. Huo, Y. Chen, N. Zhao, X. Lin, J. Luo, X. Yang, Y. Liu, X. Guo, X. Sun, *Nano Energy* **2019**, *61*, 119.
[68] Y. Ruan, Y. Lu, X. Huang, J. Su, C. Sun, J. Jin, Z. Wen, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 14565.
[69] X. Han, Y. Gong, K. K. Fu, X. He, G. T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E. D. Wachsman, L. Hu, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 572.
[70] K. Liu, R. Zhang, M. Wu, H. Jiang, T. Zhao, *J. Power Sources* **2019**, *433*, 226691.
[71] J. Fu, P. Yu, N. Zhang, G. Ren, S. Zheng, W. Huang, X. Long, H. Li, X. Liu, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 1404.
[72] Y. Lu, X. Huang, Y. Ruan, Q. Wang, R. Kun, J. Yang, Z. Wen, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 18853.
[73] A. Banerjee, X. Wang, C. Fang, E. A. Wu, Y. S. Meng, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6878.
[74] H. Xu, Y. Li, A. Zhou, N. Wu, S. Xin, Z. Li, J. B. Goodenough, *Nano Lett.* **2018**, *18*, 7414.
[75] C.-L. Tsai, V. Roddatis, C. V. Chandran, Q. Ma, S. Uhlenbruck, M. Bram, P. Heitjans, O. Guillon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 10617.
[76] W. Luo, Y. Gong, Y. Zhu, Y. Li, Y. Yao, Y. Zhang, K. K. Fu, G. Pastel, C.-F. Lin, Y. Mo, E. D. Wachsman, L. Hu, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606042.
[77] E. J. Cheng, A. Sharafi, J. Sakamoto, *Electrochim. Acta* **2017**, *223*, 85.
[78] Y. Ren, Y. Shen, Y. Lin, C.-W. Nan, *Electrochem. Commun.* **2015**, *57*, 27.
[79] X. Liu, R. Garcia-Mendez, A. R. Lupini, Y. Cheng, Z. D. Hood, F. Han, A. Sharafi, J. C. Idrobo, N. J. Dudney, C. Wang, C. Ma, J. Sakamoto, M. Chi, *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 1485.
[80] P.-C. Tsai, B. Wen, M. Wolfman, M.-J. Choe, M. S. Pan, L. Su, K. Thornton, J. Cabana, Y.-M. Chiang, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 860.
[81] J. Li, H. Li, W. Stone, R. Weber, S. Hy, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A3529.

© 2024 The Author(s). Advanced Materials Technologies published by Wiley-VCH GmbH

WILEY-VCH

Supporting Information

Lithium All-Solid-State Batteries Fabricated at Room Temperature by the Powder Aerosol Deposition Method with Garnet-Type Electrolyte and Graded Composite Cathode

Lukas Hennerici, Paula Waldmüller, Maximilian Schamel, Ulrich Mansfeld, Mario Linz, Daniel Paulus, Jaroslaw Kita, Michael A. Danzer, Ralf Moos**

Table S1. Molar fractions χ_i for the investigated elements in NMC PAD film 1.I determined with standardless EDX analysis.

	χNi K, line	χMn K, line	χCo K, line
χ_i / at.-%	82.73	6.48	11.15

Table S2. Molar fractions χ_i for the investigated elements in LLZO PAD film 1.II determined with standardless EDX analysis.

	χAl L, line	χLa L, line	χZr L, line	χTa, M line
χ_i / at.-%	2.87	65.39	31.71	0.04

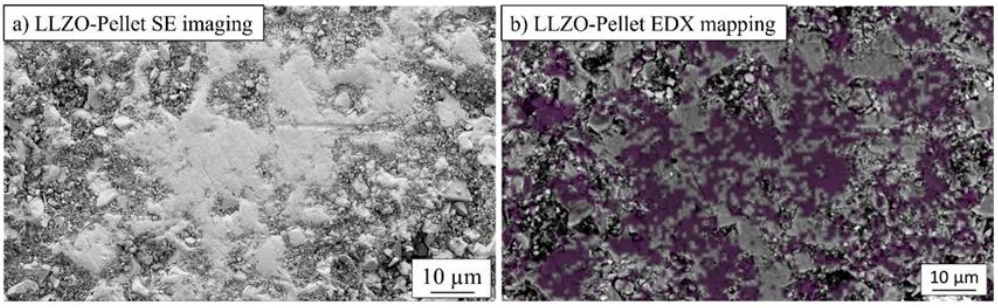


Figure S1. a) SE imaging and b) EDX mapping of Ta (violet) of raw LLZO powder as sintered pellet.

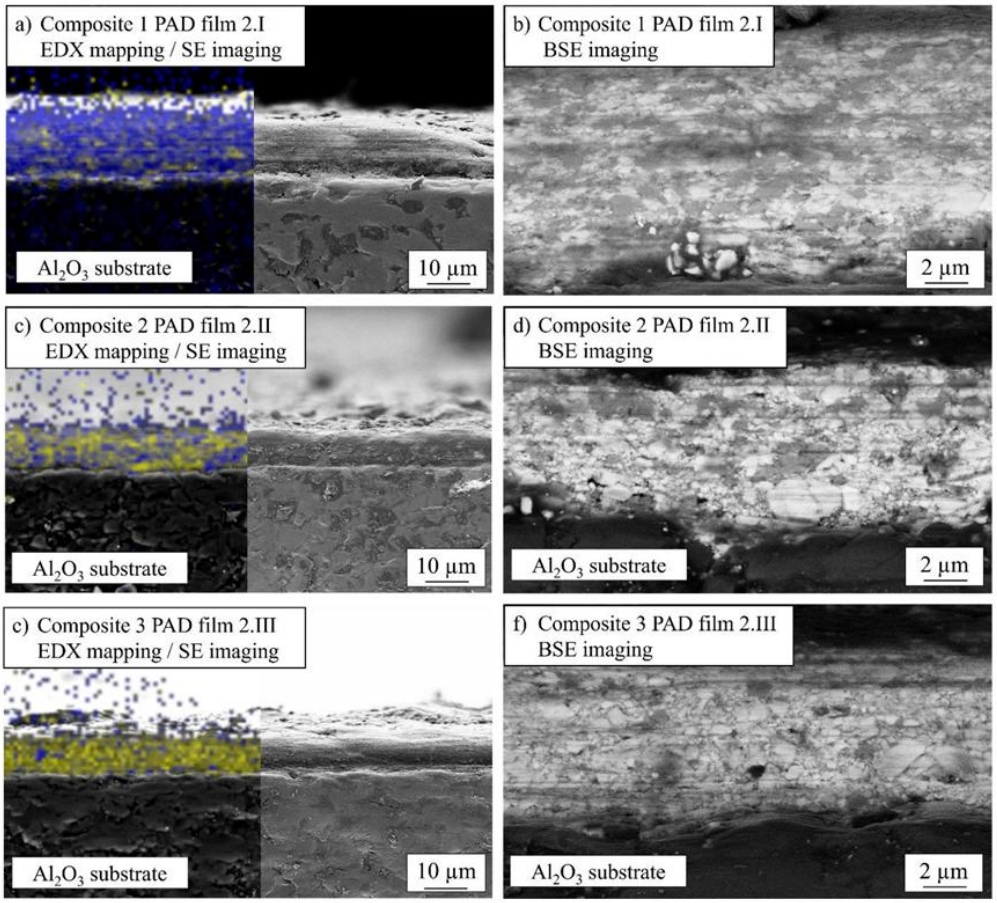


Figure S2 . a) Standardless EDX mapping (Ni = blue, La = yellow) and SE imaging image of Composite 1 PAD film (2.I) as cross section. b) BSE imaging of composite 1 PAD film (2.I) as cross section. c) standardless EDX mapping (Ni = blue, La = yellow) and SE imaging of Composite 2 PAD film (2.II) as cross section. d) BSE imaging of composite 2 PAD film (2.II) as cross section. e) standardless EDX mapping (Ni = blue, La = yellow) and SE imaging of Composite 3 PAD film (2.III) as cross section. f) BSE imaging of composite 3 PAD film (2.III) as cross section.

Table S3. Cell dimensions used for the simulation of the energy density of PAD ASSBs. The data shown for the commercial LIB were reported by Günter and Wassiliadis.[65]

Component	Commercial LIB[65]	PAD ASSBs
Cathode active material	NMC 622 (170 mAh g^{-1})	
Cathode layer thickness / µm	87.3	varied
Current collector thickness (cathode) / µm	14	14

Current collector material (cathode)	Aluminum (Al)	
Separator material	?	LLZO
Separator thickness / µm	17.6	20
Anode material	Graphite	Lithium
Anode thickness / µm	115.3	10 wt.-% excess
Current collector thickness (anode) / µm	12	12
Current collector material (anode)	Copper (Cu)	
Cell Stacks	18	

* 1 cell stack =

Electrolyte || Cathode || Al || Cathode || Electrolyte || Anode || Cu || Anode || Electrolyte

Table S4. Results of the equivalent circuit fits of the EIS measurements displayed in Figure 6c). The applied model structure is R_0-RQ-W.

	R_0 / Ω	R_{RQ} / Ω	τ_{RQ} / s	φ_{RQ} / -	R_W / Ω	τ_W / s	φ_W / -
Before cycling	915.6	$7.4 \cdot 10^4$	$4.527 \cdot 10^{-3}$	1.00	$1.4 \cdot 10^4$	161.9	0.234
After cycling	921.9	$9.1 \cdot 10^4$	$5.627 \cdot 10^{-3}$	0.996	$5.3 \cdot 10^4$	1177.1	0.285

5 Veröffentlichung II

„*Progress in the Cycling Performance of Solid-State Batteries Fabricated at Room Temperature by Powder Aerosol Deposition*“

Autoren: Lukas Hennerici, Dominik Bröse, Maximilian Schamel, Sabrina Lang, Paula Ficht, Dominik Kramer, Reiner Mönig, Michael A. Danzer, Ralf Moos

Das Konzeptionieren und Verfassen dieser Veröffentlichung wurden von mir durchgeführt. Die Studie zur Quantifizierung der Schichtzusammensetzung wurde von mir durchgeführt, wobei die ICP-OES Analyse von Birgit Brunner als externe Dienstleistung durchgeführt wurde. Die Herstellung der Schichten für alle Zyklisierexperimente erfolgte durch Dominik Bröse. Die Durchführung sowie Auswertung der Zyklisierexperimente wurden von Maximilian Schamel und mir durchgeführt. Die Herstellung und Charakterisierung der Schichten zur thermischen Nachbehandlung erfolgten durch Paula Ficht. Die dadurch erhaltenen Ergebnisse wurden von mir ausgewertet. Die Präparation der FIB-Schnitte und die Aufnahme der REM-Bilder erfolgte durch Sabrina Lang. Die Auswertung der Bilder wurde von mir durchgeführt. Dominik Kramer, Reiner Mönig, Michael A. Danzer und Ralf Moos waren an der Betreuung der Arbeit sowie Fertigstellung des Manuskriptes beteiligt.

Der Artikel wurde am 12.02.2026 in „*Journal of the Electrochemical Society*“ veröffentlicht. [186]

Nachdruck unter freundlicher Genehmigung des Verlags nach CC BY 4.0 aus: L. Hennerici, D. Bröse, M. Schamel, S. Lang, P. Ficht, D. Kramer, R. Mönig, M. A. Danzer, R. Moos: Progress in the Cycling Performance of Oxidic Solid-State Batteries Fabricated at Room Temperature by Powder Aerosol Deposition, *J. Electrochem. Soc.*, **173**, 40517 (2026), doi: 10.1149/1945-7111/ae4543. Es wurden keine Änderungen vorgenommen.

Journal of The Electrochemical Society, 2026 **173** 040517

Progress in the Cycling Performance of Oxidic Solid-State Batteries Fabricated at Room Temperature by Powder Aerosol Deposition

Lukas Hennerici,[1,2,z] Dominik Bröse,[1] Maximilian Schamel,[2,3] Sabrina Lang,[4] Paula Ficht,[1] Dominik Kramer,[4] Reiner Mönig,[4] Michael A. Danzer,[2,3] and Ralf Moos[1,2]

[1]*Department of Functional Materials, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Germany*
[2]*Bavarian Center for Battery Technology (BayBatt), University of Bayreuth, Weiherstraße 26, 95448 Bayreuth, Germany*
[3]*Chair of Electrical Energy Systems, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Germany*
[4]*Institute of Applied Materials, Karlsruhe Institute of Technology, Herrmann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany*

The fabrication of solid-state batteries (SSBs) without the need for high-temperature sintering significantly requires less energy. The powder aerosol deposition (PAD) method enables direct film formation at room temperature, bypassing the conventional thermal densification step. This study presents an overview of recent advancements in the cycling properties of SSBs fabricated via PAD. Employing $LiNi_{0.82}Mn_{0.07}Co_{0.11}O_2$ (NMC) as cathode active material (CAM) and $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) as solid electrolyte, a capacity of 141 mAh g^{-1} with 90 % capacity retention over 25 cycles is demonstrated with no thermal post-treatment applied after film fabrication. Based on these results, the role of LLZO as catholyte in the cathode layer is investigated. The findings suggest an electrochemical instability between nickel-rich NMC and LLZO during cycling. To enhance the capacity, the aggregated results are used to discuss various strategies for optimizing cathode layer design, particularly with respect to the composition and choice of the CAM.

© 2026 The Author(s). Published on behalf of The Electrochemical Society by IOP Publishing Limited. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted reuse of the work in any medium, provided the original work is properly cited. [DOI: 10.1149/1945-7111/ae4543]

Manuscript submitted December 11, 2025; revised manuscript received January 27, 2026. Published February 27, 2026.

Supplementary material for this article is available online

Lithium-ion batteries (LIB) employing liquid electrolytes are approaching their intrinsic limit in terms of achievable energy density.[1] To unlock the full potential of the lithium-ion technology, new cell concepts are required. Considerable research efforts have been directed toward the development of solid electrolytes (SEs) for the use both as electrolytes and catholytes, with the aim of replacing conventional liquid electrolytes in solid-state batteries (SSBs) as next-generation lithium-ion-batteries.[2–4]

One of the most promising candidates as SE material is the lithium-stuffed garnet-type oxide $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO). It combines high ionic conductivity of 10^{-3} S cm^{-1} with excellent chemical stability and a wide electrochemical operating window.[5–7] Currently, many resources are invested into tailoring the interface of LLZO toward active materials to decrease the interface resistance.[8–10]

However, an economic and environment-friendly processing method for the large-scale fabrication of LLZO electrolyte layers has yet to be established. Conventional processing methods such as tape-casting require a final sintering step at temperatures above 1000 °C to achieve dense films suitable for the application in SSBs.[11,12] Establishing a method that significantly reduces the required processing temperatures would therefore represent a major step towards sustainable and cost-effective cell fabrication.

Utilizing the powder aerosol deposition method (PAD, also referred to as aerosol deposition method (ADM) or vacuum kinetic spraying (VKS)) allows for the fabrication of dense (>95% of the bulk density) thick films already at room temperature in the thickness range from ca. 1 to 100 µm. Furthermore, no additional binder materials, which are not participating in the cell reactions during charging and discharging, are required for the deposition process.[13–17]

These process characteristics are advantageous not only for the fabrication of electrolyte layers but also for cathode layers. Eliminating dead volumes caused by binder materials allows for higher energy densities. Since PAD films are fully dense, their low porosity promotes good particle-to-particle contact reducing tortuosity.[13,16] This also extends to the fabrication of composite cathodes, i.e., to mixtures of cathode active material (CAM) and catholyte (SE). They are widely discussed in literature as a promising approach to ensure high ionic conductivity across all states of charge (SOC).[1,18–20]

Several studies have already investigated the properties of PAD-LLZO films[11,21–26] as well as PAD-cathodes films using widely applied CAMs such as $LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$ (NMC),[27–30] $LiCoO_2$ (LCO)[31–35] and $LiFePO_4$ (LFP).[36–38] However, only two studies have reported the combination of a PAD-fabricated cathode layer with a PAD-fabricated electrolyte layer extended with a manually applied lithium metal anode. For better readability, such a cell configuration will be referred to as "PAD-SSB" in the following. Ahn et al. demonstrated a PAD-SSB using a plain PAD-LFP cathode and a PAD-LLZO electrolyte layer.[39] More recently, we reported a PAD-SSB featuring an NMC/LLZO composite cathode layer in combination with an LLZO electrolyte layer.[13] While both studies provide a proof of concept, the obtained cell performances in terms of capacity and overall cell resistance do not meet the requirements for commercial application.

Consequently, to move forward, the aforementioned properties have to be improved. The aim of this study is to provide an overview of the current progress of the cycling performance of PAD-SSBs. The focus lies on evaluating the capacity during cycling. For the first time, PAD-SSBs incorporating nickel-rich NMC with the composition $LiNi_{0.82}Mn_{0.07}Co_{0.11}O_2$ as CAM are cycled over multiple cycles. The nickel-rich composition was selected due to its potential to deliver higher capacities. Furthermore, the influence of the catholyte fraction in composite cathodes — comprising nickel-rich NMC as CAM and LLZO as catholyte — on the aforementioned cycling performance is investigated. Based on the results, various approaches are discussed to enhance the cell characteristics of PAD-SSBs, particularly regarding capacity and charge carrier transport, aiming toward a more advanced and optimized cell design.

Experimental

Powder preparation.—NMC powder as CAM and LLZO powder as SE were obtained from industrial partners. The NMC powder was

[z]E-mail: functional.materials@uni-bayreuth.de

in a Bragg-Brentano arrangement. The samples were analyzed in the 2Θ range of 5° to 30°. For the powders, a point range of 0.015° for a hold time of 60 s and for the films the same point range with a hold time of 80 s was applied.

ICP-OES analysis.—9 different NMC/LLZO compositions were prepared with NMC contents from 10 wt-% (11 vol-%) to 90 wt-% (91 vol-%) with a 10 wt-% increase between each composition. For each composition, a powder sample and three PAD-films were prepared and characterized.

Prior to characterization by ICP-OES, the samples were dissolved via microwave-assisted acid digestion using an aqueous HNO_3/HCl solution (2 ml/6 ml). The digestion was performed in a Multiwave 3000 system (Anton Paar GmbH, Graz, Austria) at 1400 W (ramp rate 10 W min^{-1}) for 60 min, with a maximum pressure of 60 bar (ramp 0.5 bar s^{-1}) and a temperature of 240 °C.

Subsequently, an ICP-OES Optima 7300 DV (PerkinElmer, Connecticut, USA) equipped with an unbaffled cyclonic chamber nebulizer and a Meinhard nebulizer (Colorado, USA) was used to quantify the concentrations of lanthanum (La 379 nm) and nickel (Ni 221 nm). The obtained counts were then used to determine the compositions of the analyzed powders and films.

Focused ion beam milling and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).—EDS was performed on FIB cross-sections of films used for cycling. Therefore, the films were removed from the PAT-Cells and the lithium was carefully removed from the film surface. The FIB cross-sections were prepared using a Helium-Ion-Microscope (NanoFab, Zeiss, Oberkochem, Germany) with a gallium-FIB column. For EDS measurements the samples were transferred to a scanning electron microscope (Merlin, Zeiss, Oberkochem, Germany) under argon using an air-thight transfer system (VCT 100, Leica Microsystems, Wetzlar Germany). The EDS measurements were conducted with an X-Max 80 detector (Oxford Instruments, Abingdon, UK) and an acceleration voltage of 20 kV.

Determination of the film thicknesses.—Film thicknesses of the samples used for electrochemical characterization were determined using a Mahr S2 Perthometer (Carl Mahr Holding GmbH, Göttingen, Germany). For each batch fabricated, an additional sample not used for electrochemical characterization was employed for thickness measurements, in order to prevent sample contact with humid air prior to other characterization methods. An overview of the measured film thicknesses of the fabricated PAD-SSBs used in the cycling experiments is displayed in the supporting information (Table S2, section S3).

Electrochemical characterization.—Galvanostatic cycling and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to characterize the fabricated PAD-SSBs were conducted with an Arbin LBTX20084 cell tester (Arbin Instruments, Texas, USA) in combination with a Gamry Interface 1010E (Gamry Instruments Inc., Pennsylvania, USA). Currents in the range of 1 μA to 4 μA were applied for cycling experiments, and the corresponding current densities were calculated based on the area of the lithium anode determined post-mortem. An overview of the determined lithium anode areas can be found in the supporting information in Table S2 in section S3. EIS during cycling experiments was conducted in potentiostatic mode with an amplitude of 25 mV within the frequency range of 1 MHz to 0.1 Hz with ten steps per decade. The EIS spectra were analyzed using the software Relaxis 3 (rhd instruments, Darmstadt, Germany).

To investigate the influence of thermal annealing on the resistance of PAD-NMC, EIS analyses in potentiostatic mode were performed in the range of 10 MHz to 1 Hz with an amplitude of 20 mV using a Novocontrol α-Analyzer (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Montabaur, Germany). The pure ohmic resistance was then extracted from the intersection of the spectrum with the real axis.

Results

Structural and compositional film characterization.—In order to characterize the film composition, XRD and ICP-OES analyses were carried out. XRD measurements were performed on the raw NMC and LLZO powders, as well as on the three cathode films used for cycling experiments: NMC, Composite A, and Composite B. The results are shown in Fig. 2a.

The diffraction patterns of the powders as well as the deposited films show reflections that indicate the desired layered oxide crystal structure for NMC and the desired garnet-type crystal structure characteristic for LLZO. The pattern of the PAD-NMC film reveals a distinct shift in intensity distribution in contrast to the NMC powder pattern. The (003) reflection becomes clearly pronounced, while the intensity of the other reflections is significantly reduced. This observation suggests a texture of the NMC film, indicating a preferential orientation of the crystallites with their *c*-axis perpendicular to the substrate plane. This finding is in line with results reported for other layered oxide materials deposited with PAD.[27,30,40–42] In addition, the reflections observed for PAD films are noticeably broadened compared to those of the initial powders. This broadening is attributed to the characteristic microstructure of PAD-deposited films. As a result of the deposition mechanism, the films exhibit a decreased crystallite size and an enhanced microstrain.[15,43]

The diffraction patterns of the PAD composite films show the desired reflections of both NMC and LLZO phases suggesting a

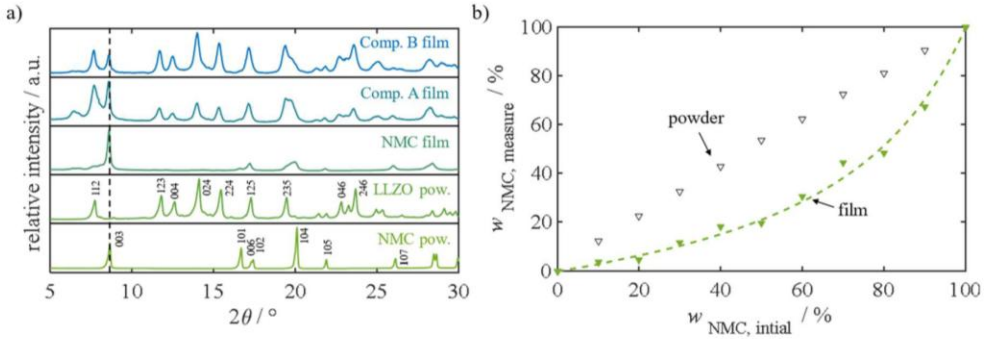


Figure 2. (a) XRD diffraction pattern of NMC powder, LLZO powder, PAD-NMC film, PAD-Composite A film, and a PAD-Composite B film, and (b) NMC weight content determined by ICP-OES relative to the initial powder composition for composite powders (black) and PAD-composite films (green). The green dashed line represents a fit of the obtained data for the determination of the composition after film fabrication. A detailed description of the fit is provided in section S1 in the supporting information.

Journal of The Electrochemical Society, 2026 173 040517

successful co-deposition of Composite A and B. Reflection broadening is observed owing to already discussed decreased crystallite size and increased microstrain as result of the deposition mechanism.[15,43]

For quantitative analysis of the film compositions after film deposition, ICP-OES measurements were performed. To evaluate changes in composition during the film manufacturing process, the measured compositions of the as-deposited films were compared to that of the initial powders. For the quantitative analysis, lanthanum and nickel contents were determined and used to calculate the NMC content in the respective samples. The experimentally determined NMC weight content in the films ($w_{NMC,\ measure}$) was correlated with the NMC weight content ($w_{NMC,\ initial}$) that was weighed in. The results are shown in Fig. 2b.

The powder compositions (black triangles) remain consistent to the intended powder compositions used for the preparation of the composite powders. In contrast, the PAD films (green triangles) exhibit a reduced NMC weight content. This deviation could be attributed to two factors: First, the deposition rate of NMC may be lower than that of LLZO, resulting in preferential deposition of LLZO. Second, LLZO may have a more pronounced tendency for aerosol formation, leading to an increased LLZO concentration in the aerosol used for film fabrication.

The resulting film compositions were fitted (green dashed line) to enable a reliable determination of the compositions applied in the subsequent stages of this study. A detailed description of the fit is provided in section S1 in the supporting information. From the fit function (green dashed line), the NMC weight contents for the cycling experiments were derived as 38 wt-% (39 vol-%) for Composite A and 15 wt-% (15 vol-%) for Composite B.

To confirm successful cell fabrication of the multilayer films, EDS was performed on FIB cross-sections prepared from cells used for electrochemical characterization. The EDS measurements were conducted after the completion of the electrochemical tests. The results are shown in Fig. 3 for the PAD-SSB with a pure NMC cathode layer (cell 1) and in figure S1 and S2 in section S2 of the supporting information for the PAD-SSBs with a Composite A (cell 2) and Composite B (cell 3) cathode. For EDS-mapping nickel (blue) and lanthanum (green) were used representing the CAM and the SE, respectively. EDS mapping confirmed the desired cell architecture with a (composite) cathode layer and an electrolyte layer for all cells.

Cycling performance of PAD-SSB with a plain NMC cathode.—The results of the electrochemical characterization of the PAD-SSB with a pure NMC cathode layer (cell 1) are displayed in Fig. 4. Figures 4a and 4b show the charge-discharge curves, obtained capacities ($q_{dischr.}$), and the coulombic efficiencies (η_{CE}) at different current densities. A specific capacity of 141 mAh g^{-1} is achieved at a current density of 5.0 µA cm^{-2} dropping to 92 mAh g^{-1} at a current density of 20.0 µA cm^{-2}. When the current density is reduced back to 5.0 µA cm^{-2}, the capacity partially recovers to 128 mAh g^{-1}. Over 25 cycles, a capacity retention of 90 % is obtained, while 69 % of the nominal capacity of 205 mAh g^{-1} (according to the data sheet provided by the manufacturer) can be utilized. The coulombic efficiency is determined to be 85 % for the first cycle and increases to > 97 % after the third cycle.

The EIS spectra shown in Figs. 4c and 4b consist of two slightly depressed semicircles in the high and mid frequency range with an increasing imaginary part of the impedance towards lower frequencies. A quantitative investigation of the data is performed using the commonly used method of equivalent circuit fitting. A model structure of RQ_1-RQ_2-Q_3 with two non-ideal resistive-capacitive elements (RQ) in series to a constant phase element (Q) seems appropriate. A detailed overview of the fit parameters is given in Table S3 in section S3 of the supporting information. The recorded spectra during cycling reveal an overall resistance increase (sum of R_1 and R_2) of approximately 42 % from the 1st to the 21st cycle, with the most pronounced change occurring between the 1st and 6th cycle. Notably, only the resistance associated with the RQ element in the mid-frequency range (R_2Q_2) increases throughout cycling. The variation of the SOC shown in Fig. 4d does not exhibit any significant influence on the overall impedance. The various SOCs were determined and approached based on the time elapsed during the initial cycle. The EIS spectra remain largely unchanged across different SOC of 0%, 50% and 100%. The various SOCs for this and for the following experiments were determined and approached based on the time elapsed during the initial cycle.

Cycling performance of PAD-SSB with composite cathodes.—To investigate the effect of LLZO as catholyte in the cathode, PAD-SSBs with a Composite A (cell 2) and a Composite B (cell 3) cathode layer were electrochemically characterized. An overview of the data for cell 2 is shown in Fig. 5. Charge-discharge curves as well as EIS spectra to investigate the effect of the SOC are shown in the supporting information (Fig. S3, section S3). At a current density of 6.3 µA cm^{-2}, a capacity of 86 mAh g^{-1} is achieved, which decreases to 39 mAh g^{-1} at 25.0 µA cm^{-2}. When the current density is reduced back to 6.3 µA cm^{-2}, capacities of 79 mAh g^{-1} can be obtained corresponding to a capacity retention of 91 % over 25 cycles. This accounts for 42 % of the nominal capacity. The coulombic efficiency for the first cycle is 33 % and increases to values between 80 % and 90 % after the fifth cycle.

The EIS spectra in Fig. 5b exhibit a similar trend to that observed for cell 1. Once more, two slightly depressed semicircles can be observed with the imaginary part of the impedance increasing towards lower frequencies. A quantitative analysis of the data was carried out with a model structure of RQ_1-RQ_2-Q_3. A detailed overview of the fit parameters is given in Table S4 in section S3 of the supporting information. The overall resistance increases by 45%

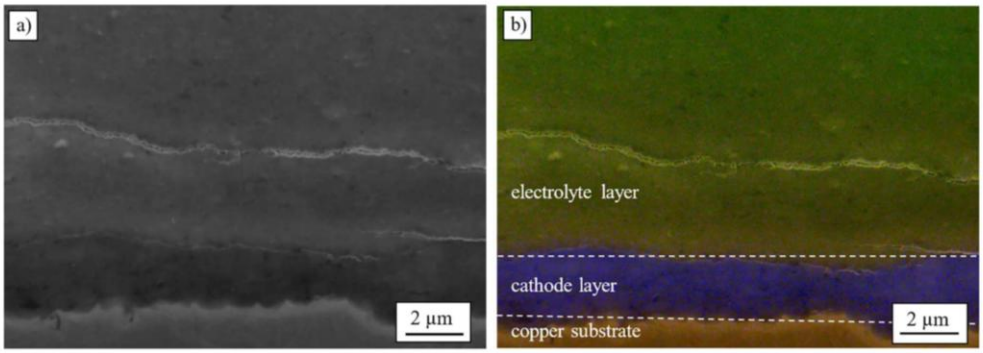


Figure 3. (a) SEM image of a FIB cross-section of cell 1 with an NMC cathode layer. (b) EDS mapping showing the distribution of copper (orange), nickel (blue), and lanthanum (green), representing the substrate, the CAM, and the SE, respectively.

Journal of The Electrochemical Society, 2026 **173** 040517

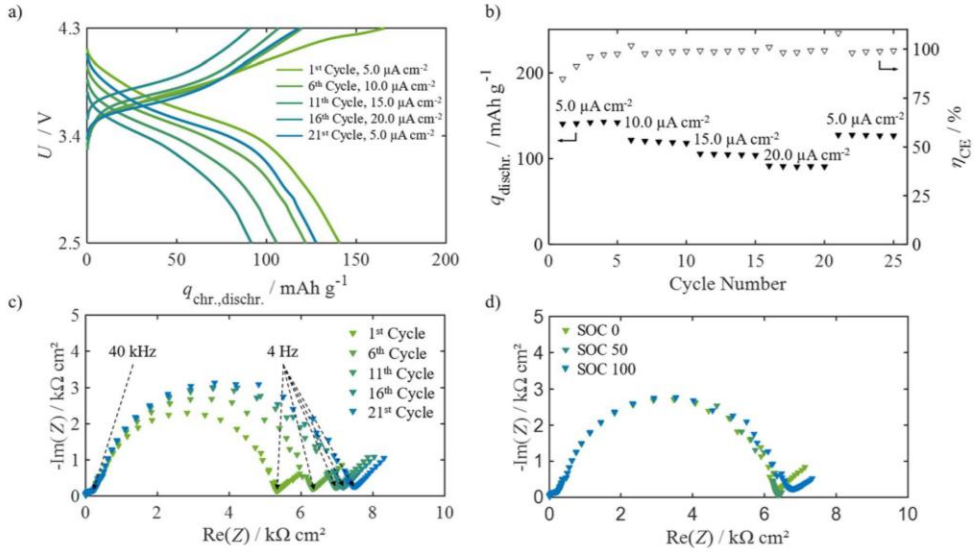


Figure 4. Electrochemical characterization of a PAD-SSB with a PAD-NMC cathode layer ($d \sim 1.5$ µm) and a PAD-LLZO electrolyte layer ($d \sim 26$ µm) in the as-deposited state (cell 1). (a) Charge-discharge curves at different current densities. (b) Discharge capacities and coulombic efficiencies obtained during cycling. (c) Selection of EIS spectra recorded during cycling (SOC = 0%) and (d) EIS spectra of the cell at different SOCs. All experiments were conducted at 70 °C with an applied external pressure of ~3 MPa.

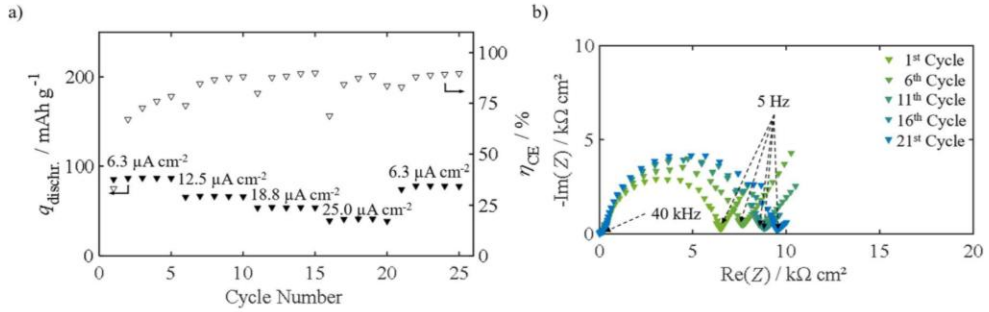


Figure 5. Electrochemical characterization of a PAD-SSB with a PAD-Composite A cathode layer ($d \sim 0.9$ µm) and a PAD-LLZO electrolyte layer ($d \sim 26$ µm) in the as-deposited state (cell 2). (a) Discharge capacities and coulombic efficiencies obtained during cycling. (b) selection of EIS spectra recorded during cycling (SOC = 0%). All experiments were conducted at 70 °C with an applied external pressure of ~3 MPa.

from the 1st to the 21st cycle with the most significant increase taking place between the 1st and 6th cycle. Again, the increase in resistance throughout cycling only affects the *RQ* element in the mid-frequency range (R_2Q_2). EIS analyses across varying SOC show no notable differences in the overall cell impedance (cf Fig. S3b, section S3 in the supporting information).

A selection of the data retrieved for the electrochemical characterization for cell 3 is displayed in Fig. 6, while additional data can be found in Fig. S4 in section S3 in the supporting information. At a current density of 4.2 µA cm^{-2}, a capacity of 76 mAh g^{-1} can be obtained. Increasing the current density to 16.7 µA cm^{-2} results in a capacity of 46 mAh g^{-1}, which increases back to 70 mAh g^{-1} after decreasing the current density back to 4.2 µA cm^{-2}. This equals a capacity retention of 89 % over 25 cycles and a utilization of 37 % of the nominal capacity. A coulombic efficiency of only 28 % is determined for the 1st cycle, but it increases to values between 85 % and 96 % after the fifth cycle.

The EIS spectra displayed in Fig. 6b were analyzed according to the procedure conducted for cell 1 and cell 2. Again, the spectra consist of two slightly depressed semicircles with an increasing imaginary part at low frequency. Quantitative analyses were performed with a model structure of RQ_1-RQ_2-Q_3. The results show an increase in resistance of approximately 80 % from the 1st to the 21st cycle, with the most pronounced change occurring once more between the 1st and 6th cycle. Only the resistance associated with the *RQ* element in the mid-frequency range is affected throughout cycling. Again, the variation of the SOC (cf Fig. S6b, supporting information section S4) has no effect on the ohmic resistance of the cell. The various SOCs were determined and approached based on the time elapsed during the initial cycle.

Overview on cycling properties and effect of thermal annealing.—The capacities of cell 1 to cell 3 are summarized in Fig. 7a, showing the determined capacities of the 1st and 21st cycle (green triangles) as function of the cathode composition. The highest capacity is achieved for cell 1, reaching 67 % of the nominal capacity of 205 mAh g^{-1}. An increase in LLZO weight content within the cathode layer results in reduced utilization of the cathode active material. Despite these differences in initial capacity, the capacity retention across all cells remains largely comparable at around 90 %.

Journal of The Electrochemical Society, 2026 **173** 040517

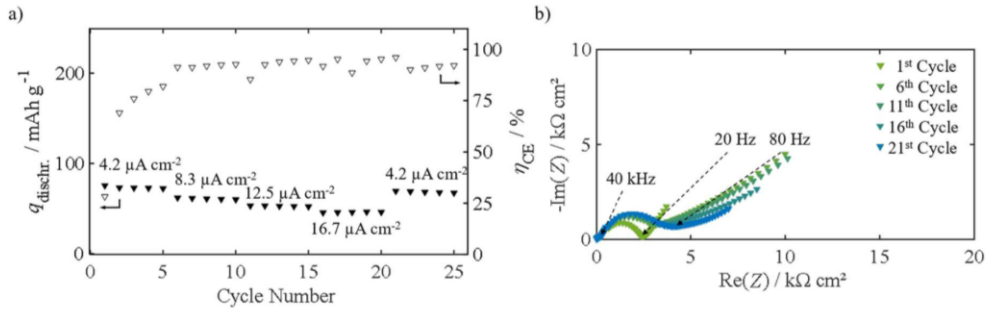


Figure 6. Electrochemical characterization of a PAD-SSB with a PAD-Composite B cathode layer ($d \sim 1.5$ µm) and a PAD-LLZO electrolyte layer ($d \sim 22$ µm) in the as-deposited state (cell 3). (a) Discharge capacities and coulombic efficiencies obtained during cycling. (b) selection of EIS spectra recorded during cycling (SOC = 0%). All experiments were conducted at 70 °C with an applied external pressure of ~3 MPa.

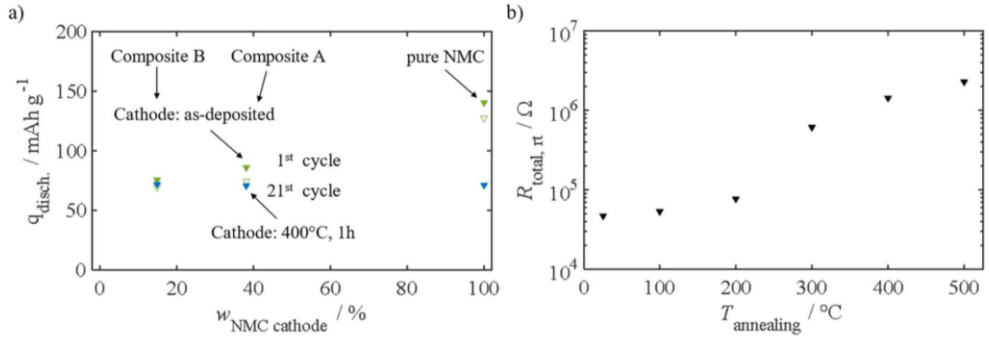


Figure 7. (a) Overview of the measured capacity for PAD-SSBs with cathodes layers (green) in the as-deposited state and cathode layers annealed at 400 °C for 1 h (blue) with respect to the NMC weight content ($w_{NMC\ cathode}$). The electrolyte layer of the investigated cells remained in the as-deposited state. (b) Resistance of an NMC film with respect to the annealing temperature determined by EIS analysis at room temperature.

It is well known that microstrain, resulting from the characteristic deposition mechanism of the PAD process, negatively affects the electrochemical properties of the films. Microstrain correlates with reflex broadening observed in XRD and originates from variations of the lattice parameter, i.e., from local strains and stresses including gradients. The high strains alter electronic and ionic properties and lead to reduced conductivities compared to the corresponding unstrained bulk material. Microstrain in the films can be reduced by thermal annealing at mild temperatures well below the melting point or sintering temperature.[16,17,43,44] To investigate the impact of thermal annealing on the capacity of PAD-SSBs, cycling experiments were performed with cells that include cathode layers that were annealed for 1 h, while the electrolyte layer remains in the as-deposited state since it was deposited after annealing. In terms of annealing temperature, Hanft et al. identified 400 °C as being optimal for reducing microstrain in LLZO films.[21] Since LLZO is used as an additive in the composite cathodes investigated in this study, the same annealing temperature was applied. As in previous experiments, PAD-SSBs including pure NMC (cell 4), Composite A (cell 5) as well as Composite B (cell 6) cathode layers were investigated. A detailed overview of the collected data on the cells with annealed electrodes is given in Figs. S5 to S7 (section S4 in the supporting information) and the determined capacity of the 1st cycle as function of the cathode composition is displayed in Fig. 7a (blue triangles).

The capacity during the first cycle of the PAD-SSB with an annealed NMC cathode layer (cell 4) decreases from 141 mAh g^{-1} in the as-deposited state to 71 mAh g^{-1} in the annealed state. A similar trend can be observed for the PAD-SSB with a Composite A cathode layer (cell 5), where the capacity decreases from 86 mAh g^{-1} in the as-deposited state to 71 mAh g^{-1} in the annealed state. The PAD-SSB with a Composite B cathode layer (cell 6) maintains its capacity and seems not affected by the annealing process.

It is well known that annealing can release microstrain and that microstrain negatively affects the mobility of charge carriers. Consequently, annealing usually leads to improved electrochemical properties. A phenomenon, that has been already demonstrated across various material systems, especially for LLZO.[21,35,45–47] However, the observations made in this study contradict this literature findings.

To further investigate the effect of annealing on the electrochemical properties of a PAD-NMC film, EIS spectra of PAD-NMC films after annealing at different temperatures were taken. The results are displayed in Fig. 7b, showing the ohmic resistances ($R_{total,\ rt}$) as function of the annealing temperature. EIS analyses were conducted at room temperature after each annealing step. The resulting EIS spectra are shown in Fig. S8a (section S5, supporting information).

The resistance gradually increases up to 200 °C. Between 200 °C and 300 °C, the resistance increases by one order of magnitude, followed by a continued gradual increase up to 500 °C. Beyond 500 °C, no meaningful EIS spectra can be obtained after annealing at 600 °C and 700 °C. Inspection of the PAD-NMC film post-annealing (Fig. S8b, section S5, supporting information) reveals that platinum from the contacting 4-wire structure has diffused through the film onto its surface. A similar experiment using a PAD-NMC film deposited on Al_2O_3 with a copper 4-wire structure yielded comparable results (cf Fig. S9 section S5, supporting information). As already observed for platinum, copper appears to diffuse through the film during annealing.

Table I. Overview on data reported in literature on PAD-SSBs and PAD-cathode layers in comparison to the data achieved in this study.

Cathode layer		$d_{cathode}$/µm	Electrolyte layer		$q_{dischr.}$/mAh g^{-1}	j/µA cm^{-2}	T/°C	References
LFP	PAD	1	LLZO	PAD	53	5	140	37
NMC/LATP	PAD	20	LLZO	bulk	135	50	100	25
LCO	PAD	1	LGVO LLZO	PAD bulk	83	2.9	60	31
LCO/LBO	PAD	5.6	LLZO	bulk	128	30	60	28
LCO/LATP	PAD	15	LLZO	bulk	130	50	100	32
cell 1	PAD	1.5	LLZO	PAD	141	5	70	this work
cell 2	PAD	0.9	LLZO	PAD	110	6.3	70	this work
cell 3	PAD	1.5	LLZO	PAD	73	4.2	70	this work

Discussion

Benchmarking against the current state of the art.—The aim of this study was to give an overview of the current progression of the cycling performance in terms of capacity and impedance behavior for PAD-SSBs. For only the second time, it was demonstrated that SSBs with a cathode and electrolyte layer fabricated via PAD can be cycled over multiple cycles without cell failure. Capacities of up to 141 mAh g^{-1} – 67 % of the nominal capacity of the utilized CAM — with high capacity retentions of 90 % over 25 cycles were achieved using NMC as CAM.

The only other PAD-SSB cycled over multiple cycles was reported by Ahn et al.[39] They utilized a PAD-SSB consisting of an LFP cathode layer and an LLZO electrolyte layer achieving capacities of 53 mAh g^{-1} — which is 33 % of the nominal capacity of the utilized CAM. The capacity drastically decreased by almost 75 % in the second cycle at a current density of 5 µA cm^{-2} at 140 °C.

Apart from that, comparable studies were usually conducted with PAD cathode films deposited on electrolyte pellets to form SSBs. Kato et al. utilized an NMC/$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP) composite deposited on an LLZO pellet. At 50 µA cm^{-2} and 100 °C, a capacity of 135 mAh g^{-1} (75 % of the nominal capacity) was achieved, while the cell could be cycled over 90 cycles, maintaining a capacity retention of 97%.[28] Sakakura et al. prepared a PAD-LCO cathode layer on an LLZO substrate equipped with a PAD deposited LISICON-type $Li_{3.5}Ge_{0.5}V_{0.5}O_4$ (LGVO) interlayer. After annealing at 700 °C, they achieved a capacity of approximately 40 µAh cm^{-2} which corresponds to 83 mAh g^{-1} (55 % of the nominal capacity) — assuming a film density of 95 % — at a current density of 2.9 µA cm^{-2} and 60 °C.[34] Cheng et al. used LCO precoated with Li_3BO_3 to form PAD films on a LLZO pellet. At a current density of 30 µA cm^{-2} and a temperature of 60 °C, a specific capacity of 128 mAh g^{-1} (85 % of the nominal capacity) was achieved. Over 30 cycles, a capacity retention of 84 % with coulombic efficiencies of approximately 99 % was reported.[31] Finally, Sakakura et al. utilized LCO/LATP composites on LLZO pellets, achieving 130 mAh g^{-1} (87 % of the nominal capacity) at a current density of 50 µA cm^{-2} and a temperature of 100 °C.[35] The literature results are summarized and compared in Table I.

Even though complete comparability is not always possible due to differences in measurement temperature, applied current densities or cell design in terms of cathode film thickness and cathode composition, the data presented here demonstrate a substantial progress in cycling performance for SSBs with both PAD-cathode and -electrolyte layer. The capacities achieved match — and in some cases even surpass — those reported in previous studies employing PAD-fabricated cathodes in combination with bulk electrolyte architectures, underscoring the potential of PAD-SSBs.

Challenges for PAD-SSBs.—Despite the progress made by the results presented, several key challenges remain to be addressed. These challenges can be divided into two categories, improvements with respect to the electrolyte layers and to cathode layers. While previous studies have demonstrated that thermal annealing can improve the ionic conductivity and reduce the resistance of PAD-LLZO films,[11,21] the focus of this work lies on strategies to enhance the cathode layers and their performance — specifically aiming to achieve higher capacities for improved energy densities. For a broader context on PAD electrolyte films the studies of Hanft et al., Nazarenus et al. and Hennerici et al. are referred to.[11,13,21]

Based on the findings of this study, three main challenges need to be addressed:

I. Film thickness of cathode films for high energy densities
II. Suitability of nickel-rich NMC as CAM for PAD-SSBs
III. Interaction of nickel-rich NMC and LLZO as composite for the cathode layer

The following section discusses these challenges in detail with respect to the specific results obtained from the experiments conducted in this study.

It should be noted that further in-depth evaluation of the EIS data will not be considered. The characteristic microstructure — particularly the grain sizes in the 10 nm range and the presence of microstrain — has a significant influence on the impedance. The precise effects of this characteristic on the impedance have not yet been investigated in literature. Therefore, the individual systems should first be examined in isolation. Building on these findings, an evaluation of a multilayer system containing material mixtures as a composite, as investigated in the present study, would then be feasible. However, this would go beyond the scope of the current work.

Film thickness of cathode films for high energy densities.—In this study, cathode film thicknesses of around 1 µm were utilized. However, a cathode layer thickness in this range is not sufficient to meet the requirements for high capacities and high energy densities. To surpass the energy densities achieved by conventional LIB, target values of at least 800 Wh L^{-1} and 300 Wh kg^{-1} must be reached.[1,13] To fully exploit the potential of SSBs and particularly lithium metal as anode active material even higher values for energy densities are required.

Suitability of NMC as CAM.—While thicker cathode layers could in theory lead to higher energy densities, the utilization of thicker PAD-NMC films leads to a significant reduction in specific capacity, resulting in lower energy densities. As reported previously, utilizing a PAD-SSB with a cathode layer based on NMC as CAM with film thickness of 25 µm only a capacity of 7 mAh g^{-1} at a current density of 13 µm cm^{-2} can be obtained.[13] This may lead to the assumption that, regardless of cathode thickness and the resulting CAM loading, only a portion of the capacity of the active material can be utilized. It is conceivable that, at higher thicknesses, only the regions of the cathode layer close to the electrolyte layer participate in the charge–discharge process, while the areas near the current collector remain inactive.

This observation and hypothesis may be attributed to two phenomena, namely microstrain and the texture of the electrode. First, the reduction of microstrain introduced during the deposition of PAD-NMC films must be considered. As previously discussed, such microstrain negatively impacts the film's conductive properties and low-temperature annealing can be employed to mitigate these effects. However, as shown in Fig. 7b, annealing PAD-NMC films yields results contrary to expectations: instead of reducing resistance and thereby enhancing conductivity, the overall resistance increases with rising annealing temperature.

It is known that NMC ($LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$) is thermally unstable in its delithiated state, with the onset temperature for decomposition decreasing as the nickel content increases.[48,49] While fully lithiated NMC is assumed to exhibit higher thermal stability compared to its delithiated counterpart, the experimental results suggest that metal from the screen-printed four-wire structures may diffuse through the films at elevated temperatures as indicated by the changes observed after annealing (cf Figs. S8b and S9b, section S5 supporting information). This suggests a certain thermal instability of fully lithiated NMC in contact with Pt and Cu. To date, no literature has reported decomposition reactions of nickel-rich NMC in direct contact with Pt or Cu as well as for other metal materials used for contacting of the cathode layer. Consequently, any assumptions regarding the exact processes occurring at elevated temperatures would be premature without further investigation.

Besides microstrain, a second phenomenon that negatively influences the cycling properties of PAD-NMC films may be the texture observed during XRD analysis, as shown in Fig. 2a. This preferential orientation results in the (003)-plane alignment parallel to the current collector. In the layered oxide crystal structure of NMC, described by the *R*–3*m* space group, the (003)-plane corresponds to the stacking of oxide layers, in which lithium and transition metal ions (nickel, manganese, cobalt) occupy distinct and alternating octahedral layers. Lithium resides in one layer, while the transition metal ions occupy the other layer, resulting in a well-defined layered structure.[50]

A consequence of this crystal structure is that lithium-ion diffusion is largely confined to two dimensions, parallel to the oxide layers, due to the ion blocking nature of the transition metal layers.[51] With respect to the preferential orientation observed in PAD-NMC films, the alignment of the ion blocking layer parallel to the current collector may impede lithium ion transport through the cathode layer toward the electrolyte layer and may be problematic, particularly for thicker films.

After all, the phenomena under discussion provide a satisfactory explanation for the data obtained, particularly considering the findings that have been previously published. However, the hypotheses are based on data reported in literature. Further investigation would be required for validation, which would go beyond the scope of this work.

Interaction of nickel-rich NMC and LLZO as composite for cathodes.—Introducing the LLZO as SE into the cathode layer did not yield the intended effect. Instead of increasing the capacity through enhancing ionic conductivity, the capacity decreased from 141 mAh g^{-1} for the NMC cathode to 86 mAh g^{-1} for the Composite A cathode (38 wt-% (39 vol-%) NMC; 62 wt-% (61 vol-%) LLZO) and to 75 mAh g^{-1} for the Composite B (15 wt-% (15 vol-%) NMC; 85 wt-% (85 vol-%) LLZO) cathode. However, for cell 3 with Composite B, it should be noted that the low amount of CAM may also result in poor connectivity of CAM particles. Potentially, this could lead to electronically inactive CAM particles, as suggested by simulations from Clausnitzer et al.[17] Furthermore, the addition of LLZO to the cathode leads to a significant decrease in the coulombic efficiency from cell 1 to cell 2. A partial recovery is observed from cell 2 to cell 3, although the efficiency does not reach the values achieved for cell 1.

In addition, the EIS spectra measured with respect to varying SOC do not indicate any effect of the solid electrolyte addition to the cathode. It is evident that the impedance response is not dominated by the cathode layer and that a single process governs the impedance behavior across all SOCs. Since the typical influence of the SOC on the impedance of a battery is not present, it can be assumed that the process is most likely related to a contribution of the electrolyte layer like electrode/electrolyte interface or grain boundary effects.

Generally, simulations by Clausnitzer et al. show that high CAM fractions (> 70 vol-%) would lead to a significant drop in capacity due to increased ionic tortuosity and decreased connectivity of the CAM to the SE phase.[19] Especially at low SOC, the addition of LLZO is meant to compensate for the decreased lithium ion diffusivity in the CAM.[52] Literature on the subject is scarce when it comes to experimental data on LLZO/NMC composites with the specific composition used in this study and LLZO/CAM composites in general.[8] Existing studies typically do not include a direct comparison of the cycling performance of cathodes with and without a solid electrolyte additive as catholyte.[53–55]

This raises the question of what impedes the electrochemical performance in the composite cathode layers. Once again, a possible factor contributing to the reduced capacity may be the microstrain in as-deposited PAD films. It is conceivable that PAD-LLZO films are more susceptible to this microstrain-induced degradation of the conductive properties than PAD-NMC films. As a result, the addition of LLZO to the composite cathode may impair charge carrier transport rather than enhance it.

A second possible factor may be the interaction between LLZO and NMC during cycling. As indicated by the decrease in coulombic efficiency from cell 1 to cell 2 (> 97 % vs 80 % – 90 %) and the overall lower efficiency during the initial cycles, the increased LLZO weight content — and the resulting larger interfacial area between NMC and LLZO particles — appears to promote unwanted side reactions. These side reactions may also be responsible for the substantial increase in cell impedance observed across all cells characterized in this study.

Similar observations and assumptions were reported in the literature with respect to the observation made during the initial cycles.[8,54–56] These observations were attributed to the electrochemical instability of LLZO in the presence of CAMs. Especially at higher SOC, interphase formation as a result of cation diffusion between LLZO and CAM may result in the formation of interfacial layers with higher resistances, as shown by Ihrig et al. using LLZO and LCO.[56]

However, the behavior of the cells investigated in this study differs from previously reported data on LLZO/LCO composites beyond the initial cycles. While literature reports significantly higher coulombic efficiencies after the initial cycles, substantial capacity fading is observed.[53–56] This behavior is typically associated with mechanical degradation, such as volume changes during delithiation of the CAM, which can lead to contact loss between CAM and LLZO within the cathode layer beyond the initial cycles.[8] Although volume changes may contribute to the observed trends, the results presented in this study are more likely linked to the continued formation of an insulating interphase beyond the initial cycles as indicated by the low coulombic efficiency. This phenomenon is presumably driven by the electrochemical instability of both LLZO and the nickel-rich NMC employed. It should be emphasized that the discussed hypotheses are based on data reported in literature. Further characterization is needed to validate the hypotheses. However, such investigations would go beyond the scope of this work.

Outlook and Perspective

Following the identification of challenges based on the findings of this study, the subsequent section will present a range of strategies to address these challenges. The individual strategies to overcome each of the three challenges discussed in the previous sections are discussed separately.

Film thickness of cathode films for high energy densities.—In an effort to determine suitable cathode layer thicknesses for

achieving higher energy densities, we recently demonstrated that such energy densities require cathode layers of at least 50 μm.[14] Building on this prerequisite, we aimed to maximize the thickness of PAD-NMC films. By employing a step-like film architecture, we showed that PAD-NMC films with thicknesses of at least 145 μm can be fabricated simply by increasing the deposition duration. Notably, no saturation in film growth was observed, suggesting that even higher thicknesses can be achieved.[13] Consequently, the film thickness can already be readily adapted to meet specific energy density demands using PAD as fabrication method.

Suitability of NMC as CAM.—Thermal instability and the textured microstructure of PAD-NMC films were identified as a possible challenge for NMC as CAM. A possible strategy to mitigate such thermal instability or decomposition in contact with metallic materials could be to reduce the nickel content in NMC (e.g. to $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$). Although thermal stability is primarily studied in the delithiated state, lower nickel contents may also improve the stability in the lithiated state. Another strategy involves optothermal post-treatment, in which PAD films are exposed to radiation emitted by high-power LEDs.[57] This method may allow for lower temperatures and shorter durations compared to conventional thermal annealing, thereby limiting decomposition—ideally avoiding it entirely. Especially, the significantly shorter annealing durations of only a few seconds could be beneficial for this purpose.

Additionally, alternative experimental setups could be employed to investigate the effect of thermal annealing on PAD-NMC films while avoiding direct contact with metallic materials. For instance, PAD-NMC films could be deposited onto bulk electrolyte samples. Thereby, the contacting of the cathode layer with metallic materials could be performed after the annealing step preventing contact at elevated temperatures.

In terms of the textured microstructure of PAD-NMC films, up to now, no investigations have been conducted to analyze the impact of texture on the anisotropic conductivity of PAD-NMC electrodes, specifically comparing in-plane and through-plane conductivity. Further efforts could therefore be devoted to studying the effects of this anisotropy. It should be examined whether such anisotropy could hinder ionic charge transport, thereby limiting the application CAM with layered crystal structure, i.e. NMC or LCO, for high-energy-density PAD-SSBs.

Interaction of nickel-rich NMC and LLZO as composite for cathodes.—As indicated by the lower coulombic the electrochemical instability of LLZO in contact with NMC was identified as a potential challenge. To address this challenge, further work should investigate the effect of a reduced area between LLZO and NMC as CAM.

A frequently used strategy to do so involves coated CAMs particles. However, Linz et al. demonstrated that during PAD deposition, the initial particle architecture is not maintained throughout the deposition, as only a small portion of each particle shell is incorporated into the film.[29] Consequently, CAM particles would no longer be fully covered by the original protective layer in the as-deposited PAD film.

A more suitable approach for PAD films could therefore involve replacing LLZO as catholyte with a material that exhibits greater electrochemical stability in contact with CAMs. Additionally, introducing a thin interlayer (~1 μm) between the cathode and LLZO electrolyte layer, composed of the replacement material, could further reduce direct contact between the CAM and LLZO. This would preserve the advantages of LLZO as an electrolyte layer, particularly its stability against lithium and its mechanical robustness against dendrite growth, while avoiding electrochemical degradation. A suitable candidate replacing LLZO could be the NASCION-like LATP. As already mentioned, Kato et al. reported the fabrication of a PAD-NMC/LATP composite film on a LLZO substrate showing a high capacity with a cathode layers thickness of 20 μm and an excellent capacity retention of 97 % over 90 cycles.[28]

Building on that, the influence of thermal annealing on composite PAD-cathodes should be investigated. PAD-LLZO films have been shown to benefit from thermal annealing, with conductivity increases of one to two orders of magnitude reported after treatment at 400 °C, likely due to microstrain relaxation.[11,21] In order to carry out such a study, the experimental setup should be adjusted in two key aspects. First, the PAD-LLZO electrolyte layer should be replaced with a bulk solid electrolyte. The use of PAD-electrolyte films introduces additional complexity and need of optimization to the system, as indicated by the different EIS analysis performed with respect to the SOC. Second, an NMC composition with a reduced amount of Ni may be more suitable for such investigations, as previously discussed.

Conclusions

In this study, we investigated the capacity of PAD-SSBs with nickel-rich NMC as CAM and LLZO as solid electrolyte and catholyte. A capacity of 141 mAh g^{-1} with a retention of 90 % over 25 cycles at 70 °C for a pure NMC cathode was achieved — a performance that has not been previously reported for PAD-SSBs in the literature. Notably, to this point no thermal post-treatment was applied after the film fabrication. Adding LLZO as catholyte for the fabrication of composite cathode layers led to an unexpected drop in capacity accompanied by an overall lower coulombic efficiency throughout cycling. Finally, the effect of a thermal annealing at 400 °C was investigated. It was demonstrated that the thermal annealing of the cathode layers resulted in reduced capacities during cycling. Further investigations of the effect of thermal annealing on the resistance of PAD-NMC films suggests a thermal instability of nickel-rich NMC in contact with pure metals. In light of these findings, remaining challenges for PAD-SSBs with the goal of maximizing energy density were identified and potential strategies for cathode layer optimization were discussed. To enhance capacity and cycle life of PAD-SSBs, potential strategies could involve (i) the reduction of the nickel content of NMC to enable thermal annealing to reduce microstrain and (ii) the utilization of an alternative catholytes as replacement for LLZO.

Acknowledgments

The authors would like to thank the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) within the framework of the FestBatt2 cluster (BMBF grant 03XP0441A and 03XP0441C) and the Bavarian Center for Battery Technology (BayBatt) for funding this research work. Support of the BayBatt Cell Technology Center is gratefully acknowledged, funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation)—INST 91/452–1 LAGG. The authors gratefully acknowledge the contribution of P. Hawe for the acquisition of the XRD data and C. Roth (Department of Electrochemical Process Engineering, University of Bayreuth) for providing the STOE STADI MP diffractometer. The instrument is funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) - Project number 549313731. Furthermore, the authors would like to thank B. Brunner for performing the ICP-OES and A. Jess (Chair of Chemical Engineering, University of Bayreuth) for providing the ICP-OES equipment. The authors thank T. Wöhrl for the fabrication of Al_2O_3 substrates equipped with screen-printed platinum and copper 4-wire structures.

Author Contributions

Conceptualization, L.H., Methodology L.H. and R.M., Data Evaluation L.H., Film Fabrication L.H., D.B. and P.F., Film characterization L.H., and S.L., Electrochemical Characterization L.H., M.S. and P.F, Writing—Original Draft, L.H., Review & Editing L.H. and R.M., Supervision, D.K., R.Moe., M.A.D and R.M.

Declaration of Interests

The authors declare no competing interests.

ORCID

Lukas Hennerici https://orcid.org/0000-0002-1388-7662
Dominik Bröse https://orcid.org/0009-0008-8074-8196
Maximilian Schamel https://orcid.org/0000-0001-7527-3466
Sabrina Lang https://orcid.org/0009-0001-0450-1529
Paula Ficht https://orcid.org/0009-0003-0553-8600
Dominik Kramer https://orcid.org/0000-0002-9761-0627
Reiner Mönig https://orcid.org/0000-0003-1048-9973
Michael A. Danzer https://orcid.org/0000-0002-4135-7263
Ralf Moos https://orcid.org/0000-0001-7622-0120

References

1. J. Janek and W. G. Zeier, *Nat. Energy*, **1**, 16141 (2016).
2. A. Manthiram, X. Yu, and S. Wang, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 16103 (2017).
3. Z. Wu, Z. Xie, A. Yoshida, Z. Wang, X. Hao, A. Abudula, and G. Guan, *Renew. Sust. Energ.*, **109**, 367 (2019).
4. T. Ye, L. Li, and Y. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 2000077 (2020).
5. Y. Wang, Z. Chen, K. Jiang, Z. Shen, S. Passerini, and M. Chen, *Small*, **20**, e2402035 (2024).
6. X. Shen, Q. Zhang, T. Ning, T. Liu, Y. Luo, X. He, Z. Luo, and A. Lu, *Mater. Today Chem.*, **18**, 100368 (2020).
7. Q. Liu, Z. Geng, C. Han, Y. Fu, S. Li, Y. He, F. Kang, and B. Li, *J. Power Source*, **389**, 120 (2018).
8. Y. Ren et al., *Adv. Energy Mater.*, **13**, 2201939 (2023).
9. E. Kurian, J. Pitchai, S. Neelanarayanan, and K. Ramesha, *RSC Appl. Interfaces*, **1**, 868 (2024).
10. Y. Zhao, L. Chen, Y. Su, H. Jin, and C. Wang, *J. Mater. Sci.*, **60**, 629 (2025).
11. T. Nazarenus, Y. Sun, J. Exner, J. Kita, and R. Moos, *Energy Technol.*, **9**, 2100211 (2021).
12. J. Schnell, T. Günther, T. Knoche, C. Vieider, L. Köhler, A. Just, M. Keller, S. Passerini, and G. Reinhart, *J. Power Source*, **382**, 160 (2018).
13. L. Hennerici, P. Ficht, M. Schamel, U. Mansfeld, M. Linz, D. Paulus, J. Kita, M. A. Danzer, and R. Moos, *Adv. Mater. Technol.*, **10**, 2400745 (2024).
14. J. Akedo, M. Ichiki, K. Kikuchi, and R. Maeda, *Sens. Actuators A: Phys.*, **69**, 106 (1998).
15. D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, and R. Moos, *J. Ceram Sci. Technol.*, **6**, 147 (2015).
16. J. Akedo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1834 (2006).
17. J. Akedo, *J. Ceram. Soc. Japan*, **128**, 101 (2020).
18. S. Y. Kim, H. Cha, R. Kostecki, and G. Chen, *ACS Energy Lett.*, **8**, 521 (2023).
19. M. Clausnitzer, R. Mücke, F. Al-Jaljouli, S. Hein, M. Finsterbusch, T. Danner, D. Fattakhova-Rohlfing, O. Guillon, and A. Latz, *Batter. Supercaps*, **6**, e202300167 (2023).
20. P. Minnmann et al., *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2201425 (2022).
21. D. Hanft, J. Exner, and R. Moos, *J. Power Source*, **361**, 61 (2017).
22. R. Inada, T. Okada, A. Bando, T. Tojo, and Y. Sakurai, *Prog. Nat. Sci.-Mater.*, **27**, 350 (2017).
23. M. Hahn, D. Rosenbach, A. Krimalowski, T. Nazarenus, R. Moos, M. Thelakkat, and M. A. Danzer, *Electrochim. Acta*, **344**, 136060 (2020).
24. T. Nazarenus, J. Schneider, L. Hennerici, R. Moos, and J. Kita, *Funct. Mater. Lett.*, **16**, 2350014 (2023).
25. J. Han, A. Vu, J. J. Kim, J. Gim, J. R. Croy, T. H. Lee, and E. Lee, *Chem. Eng. J.*, **481**, 148645 (2024).
26. S. Lang, L. Hennerici, D. Kramer, D. Avadanii, S. Mück, M. Linz, J. Kita, R. Moos, and R. Mönig, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **17**, 56980 (2025).
27. S. Iwasaki, T. Hamanaka, T. Yamakawa, W. C. West, K. Yamamoto, M. Motoyama, T. Hirayama, and Y. Iriyama, *J. Power Sources*, **272**, 1086 (2014).
28. T. Kato, S. Iwasaki, Y. Ishii, M. Motoyama, W. C. West, Y. Yamamoto, and Y. Iriyama, *J. Power Source*, **303**, 65 (2016).
29. M. Linz, F. Bühner, D. Paulus, L. Hennerici, Y. Guo, V. Mereacre, U. Mansfeld, M. Seipenbusch, J. Kita, and R. Moos, *Adv. Mater.*, **36**, 2308294 (2023).
30. I. Kim, T.-H. Nam, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, D.-S. Park, C. Ahn, B. S. Chun, G. Wang, and H.-J. Ahn, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 64 (2012).
31. E. J. Cheng, Y. Kushida, T. Abe, and K. Kanamura, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 40881 (2022).
32. T. Yamamoto, M. Motoyama, and Y. Iriyama, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **67**, 200 (2020).
33. S. Muto, Y. Yamamoto, M. Sakakura, H.-K. Tian, Y. Tateyama, and Y. Iriyama, *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 98 (2022).
34. M. Sakakura, K. Mitsuishi, T. Okumura, N. Ishigaki, and Y. Iriyama, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 48547 (2022).
35. M. Sakakura, Y. Suzuki, T. Yamamoto, Y. Yamamoto, M. Motoyama, and Y. Iriyama, *Energy Technol.*, **9**, 2001059 (2021).
36. C.-W. Ahn, J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, J.-S. Lee, and D.-S. Park, *J. Power Source*, **272**, 554 (2014).
37. C.-W. Ahn, J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, and D.-S. Park, *Carbon*, **82**, 135 (2015).
38. I. Kim, J. Park, T.-H. Nam, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, D.-S. Park, C. Ahn, G. Wang, and H.-J. Ahn, *J. Power Source*, **244**, 646 (2013).
39. C.-W. Ahn, J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, and D.-S. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A60 (2015).
40. D. Paulus, S. Bresch, R. Moos, and D. Schönauer-Kamin, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **44**, 116717 (2024).
41. W.-H. Yoon, J. Ryu, J.-J. Choi, B.-D. Hahn, J. H. Choi, B.-K. Lee, J.-H. Cho, and D.-S. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 2125 (2010).
42. Y. Nakamura, Y. Matsufuji, and M. Inoue, *J. Phys. Conf. Ser.*, **352**, 12026 (2012).
43. J. Akedo, *J. Therm. Spray. Tech.*, **17**, 181 (2008).
44. J. Exner, T. Nazarenus, D. Hanft, J. Kita, and R. Moos, *Adv. Mater.*, **32**, e1908104 (2020).
45. J. Akedo, N. Minami, K. Fukuda, M. Ichiki, and R. Maeda, *Ferroelectrics*, **231**, 285 (1999).
46. Y. Iriyama, M. Wadaguchi, K. Yoshida, Y. Yamamoto, M. Motoyama, and T. Yamamoto, *J. Power Source*, **385**, 55 (2018).
47. M. Sozak, T. Nazarenus, J. Exner, J. Kita, and R. Moos, *J. Mater. Sci.*, **58**, 10108 (2023).
48. H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun, *J. Power Source*, **233**, 121 (2013).
49. S.-M. Bak, E. Hu, Y. Zhou, X. Yu, S. D. Senanayake, S.-J. Cho, K.-B. Kim, K. Y. Chung, X.-Q. Yang, and K.-W. Nam, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 22594 (2014).
50. F. Schipper, E. M. Erickson, C. Erk, J.-Y. Shin, F. F. Chesneau, and D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A6220 (2017).
51. D. Uxa, E. Hüger, K. Meyer, L. Dörrer, and H. Schmidt, *Chem. Mater.*, **35**, 3307 (2023).
52. I. McClelland, S. G. Booth, N. N. Anthonisamy, L. A. Middlemiss, G. E. Pérez, E. J. Cussen, P. J. Baker, and S. A. Cussen, *Chem. Mater.*, **35**, 4149 (2023).
53. M. Ihrig et al., *J. Power Source*, **482**, 228905 (2021).
54. M. Rosen, M. Finsterbusch, O. Guillon, and D. Fattakhova-Rohlfing, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 2320 (2022).
55. C.-L. Tsai et al., *Sustainable Energy Fuels*, **3**, 280 (2019).
56. M. Ihrig et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 11288 (2022).
57. T. Nazarenus, K. Schlesier, S. Biberger, J. Exner, J. Kita, A. Köhler, and R. Moos, *Int. J. Applied Ceramic Tech.*, **19**, 1540 (2022).

Supplemental Information

Current Progress in the Cycling Performance of Solid-State Batteries Fabricated by the Powder Aerosol Deposition

Lukas Hennerici[1,2,z], Dominik Bröse[1], Maximilian Schamel[2,3], Sabrina Lang[4], Paula Ficht[1], Dominik Kramer[4], Reiner Mönig[4], Michael A. Danzer[2,3], Ralf Moos[1,2]

[1] *Department of Functional Materials, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Germany*

[2] *Bayerisches Zentrum für Batterietechnik, Weiherstraße 26, 95448 Bayreuth, Germany*

[3] *Chair of Electrical Energy Systems, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Germany*

[4] *Institute of Applied Materials, Karlsruhe Institute of Technology, Herrmann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany*

[z] *Corresponding Author E-mail Address: Lukas.Hennerici@uni-bayreuth.de*

S1 Fitting of film compositions determined via ICP-OES — The fitting process was performed using MatLab R2021b (MathsWork Inc., Natick, Massachusetts, USA). A rational function was applied:

$$y = \frac{x}{(1-P)\frac{x}{100}+P}$$

The optimized parameters were determined as

$$P = 3.796$$

The NMC weight content calculated from the fit results for the compositions analyzed in this study is summarized in **Table S1**.

Table S1. NMC content of PAD-composite films relative to the intended powder composition, determined by fitting. w_i describes the proportion of NMC in weight percent.

$w_{NMC,\ initial}$ %	$w_{NMC,\ measure}$ %	$w_{NMC,\ fit}$ %
0	–	0.0
10	3.5	2.8
20	4.4	6.1
30	11.5	10.1
40	18.0	14.9
50	19.4	20.9
60	30.4	28.3
70	44.3	38.1
80	48.2	51.3
90	67.2	70.3
100	–	100.0

S2 HIM-SEM/EDS Analysis of PAD-SSBs in the as-deposited state

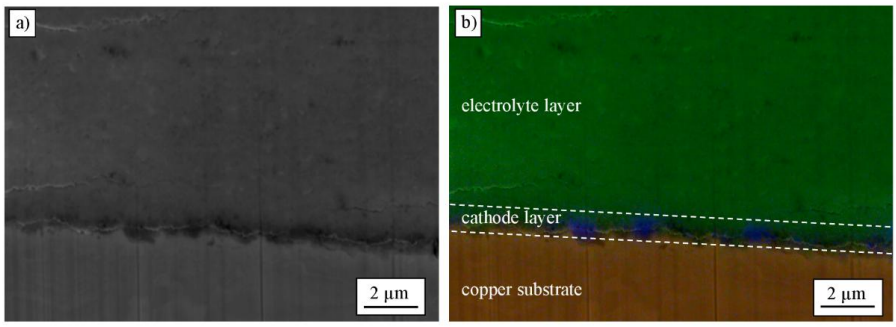


Figure S1. a) SEM image of a FIB cross-section of cell 2 with a Composite A cathode layer. b) EDS mapping showing the distribution of copper (orange), nickel (blue), and lanthanum (green), representing the substrate, the CAM, and the SE, respectively.

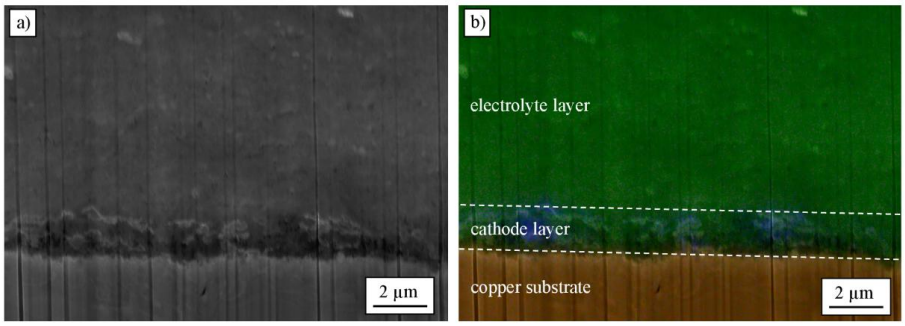


Figure S2. a) SEM image of a FIB cross-section of cell 3 with a Composite B cathode layer. b) EDS mapping showing the distribution of copper (orange), nickel (blue), and lanthanum (green), representing the substrate, the CAM, and the SE, respectively.

S3 Overview of data used for investigation of the PAD-SSBs cells in the as-deposited state

Table S2. Summary of considered cell parameters utilized for the evaluation of the data obtained from cycling experiments.

Cell Nr.	1	2	3	4	5	6
cathode material	NMC	Composite A	Composite B	NMC	Composite A	Composite B
$d_{cathode}$ / µm	1.5	0.9	1.5	1.5	0.9	1.9
Annealing	-	-	-	400°C, 1h	400°C, 1h	400°C, 1h
$d_{electrolyte}$ / µm	25.5	25.5	22.0	25.5	36.2	22.0
A_{Li} /cm²	0.20	0.16	0.24	0.20	0.20	0.28

Table S3. Results of the equivalent circuit fitting performed for the EIS spectra of cell 1. The applied model structure was R_1Q_1-R_2Q_2-Q_3.

Cycle	R_1 / Ω cm²	Q_1 / F	α_1	R_2 / Ω cm²	Q_2 / F	α_2	Q_3 / Ss$^{\alpha-1}$	α_3
1	250	$2.3\cdot10^{-9}$	0.97	$5.0\cdot10^{3}$	$2.4\cdot10^{-8}$	0.92	$2.7\cdot10^{-4}$	0.50
6	266	$2.6\cdot10^{-9}$	0.95	$5.9\cdot10^{3}$	$2.3\cdot10^{-8}$	0.93	$2.0\cdot10^{-4}$	0.48
11	254	$2.1\cdot10^{-9}$	0.97	$6.5\cdot10^{3}$	$2.3\cdot10^{-8}$	0.92	$1.7\cdot10^{-4}$	0.48
16	250	$2.3\cdot10^{-9}$	0.96	$6.8\cdot10^{3}$	$2.5\cdot10^{-8}$	0.92	$1.8\cdot10^{-4}$	0.53
21	258	$2.2\cdot10^{-9}$	0.97	$7.1\cdot10^{3}$	$2.4\cdot10^{-8}$	0.92	$1.8\cdot10^{-4}$	0.54

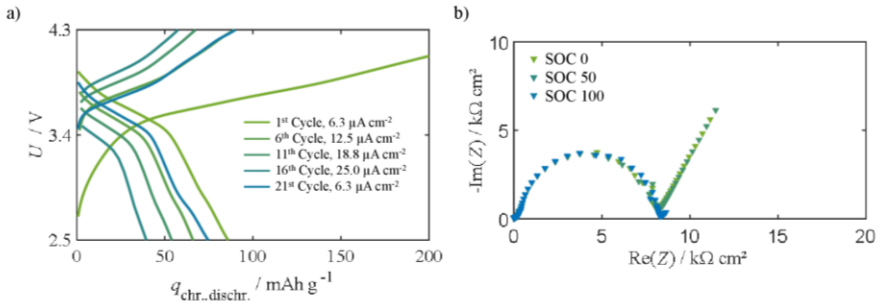


Figure S3. Electrochemical characterization of a PAD-SSB with a PAD-Composite A cathode layer ($d \sim 0.9$ µm) and a PAD-LLZO electrolyte layer ($d \sim 26$ µm) in the as-deposited state (cell 2). a) Charge-discharge curves at different current densities. b) EIS spectra of the cell at different SOCs. All experiments were conducted at 70°C with an applied external pressure of ~ 3 MPa.

Table S4. Results of the equivalent circuit fitting performed for the EIS spectra of cell 2. The applied model structure was R_1Q_1-R_2Q_2-Q_3.

Cycle	R_1 / Ω cm²	Q_1 / F	α_1	R_2 / Ω cm²	Q_2 / F	α_2	Q_3 / Ss$^{\alpha-1}$	α_3
1	224	$2.3\cdot10^{-9}$	0.96	$6.2\cdot10^{3}$	$1.9\cdot10^{-8}$	0.94	$7.5\cdot10^{-5}$	0.68
6	222	$1.9\cdot10^{-9}$	0.97	$7.3\cdot10^{3}$	$2.0\cdot10^{-8}$	0.94	$4.2\cdot10^{-5}$	0.64
11	234	$2.1\cdot10^{-9}$	0.96	$8.2\cdot10^{3}$	$1.7\cdot10^{-8}$	0.95	$6.4\cdot10^{-5}$	0.58
16	221	$1.7\cdot10^{-9}$	0.98	$8.3\cdot10^{3}$	$1.8\cdot10^{-8}$	0.95	$1.3\cdot10^{-4}$	0.45
21	234	$2.3\cdot10^{-9}$	0.96	$9.0\cdot10^{3}$	$1.7\cdot10^{-8}$	0.95	$1.9\cdot10^{-4}$	0.46

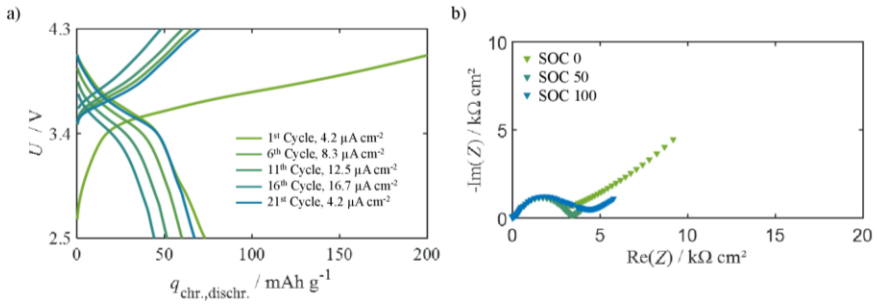


Figure S4. Electrochemical characterization of a PAD-SSB with a PAD-Composite B cathode layer ($d \sim 1.5$ µm) and a PAD-LLZO electrolyte layer ($d \sim 26$ µm) in the as-deposited state (cell 3). a) Charge-discharge curves at different current densities. b) EIS spectra of the cell at different SOCs. All experiments were conducted at 70°C with an applied external pressure of ~ 3 MPa.

Table S5. Results of the equivalent circuit fitting performed for the EIS spectra of cell 3. The applied model structure was R_1Q_1-R_2Q_2-Q_3.

Cycle	R_1 / Ω cm²	Q_1 / F	α_1	R_2 / Ω cm²	Q_2 / F	α_2	Q_3 / Ss$^{\alpha-1}$	α_3
1	146	$1.3 \cdot 10^{-8}$	0.93	$2.0 \cdot 10^{3}$	$4.5 \cdot 10^{-8}$	0.90	$3.1 \cdot 10^{-5}$	0.31
6	127	$9.6 \cdot 10^{-9}$	0.93	$2.9 \cdot 10^{3}$	$7.0 \cdot 10^{-8}$	0.85	$3.2 \cdot 10^{-5}$	0.36
11	117	$6.6 \cdot 10^{-9}$	0.97	$3.4 \cdot 10^{3}$	$6.9 \cdot 10^{-8}$	0.85	$3.3 \cdot 10^{-5}$	0.34
16	123	$7.6 \cdot 10^{-9}$	0.96	$3.4 \cdot 10^{3}$	$6.8 \cdot 10^{-8}$	0.85	$4.5 \cdot 10^{-5}$	0.32
21	155	$2.0 \cdot 10^{-8}$	0.86	$3.6 \cdot 10^{3}$	$6.3 \cdot 10^{-8}$	0.86	$6.6 \cdot 10^{-5}$	0.30

S4 Overview of data obtained for investigation of PAD-SSBs cells with post-treated cathode layers

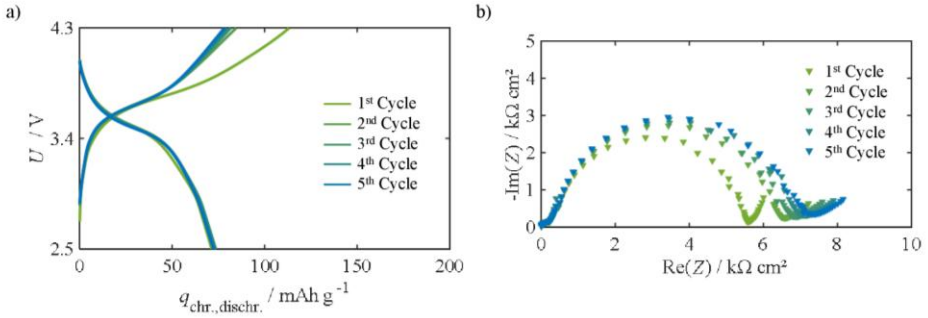


Figure S5. Electrochemical characterization of a PAD-SSB with a PAD-NMC cathode layer ($d \sim 1.5$ µm) annealed at 400°C for 1 h and a PAD-LLZO electrolyte layer ($d \sim 26$ µm) in the as-deposited state (cell 4). a) Charge-discharge curves at measured at a current density of 5.0 mA cm^{-2}. b) EIS spectra recorded before each cycle. All experiments were conducted at 70°C with an applied external pressure of ~ 3 MPa.

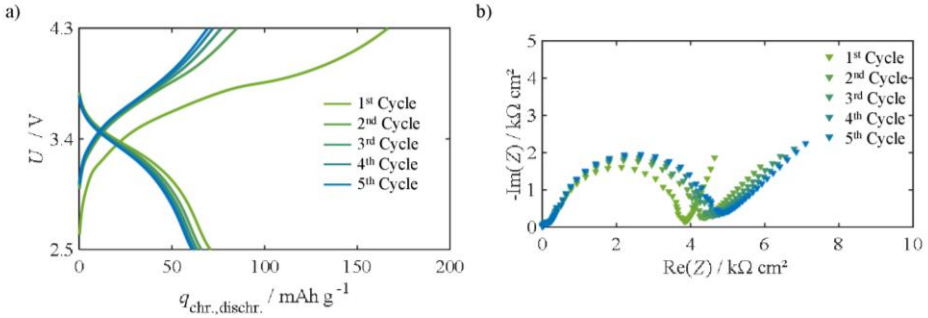


Figure S6. Electrochemical characterization of a PAD-SSB with a PAD- Composite A cathode layer ($d \sim 0.9$ µm) annealed at 400°C for 1 h and a PAD-LLZO electrolyte layer ($d \sim 36$ µm) in the as-deposited state (cell 5). a) Charge-discharge curves at a current density of 5.0 mA cm^{-2}. b) EIS spectra recorded before each cycle. All experiments were conducted at 70°C with an applied external pressure of ~ 3 MPa.

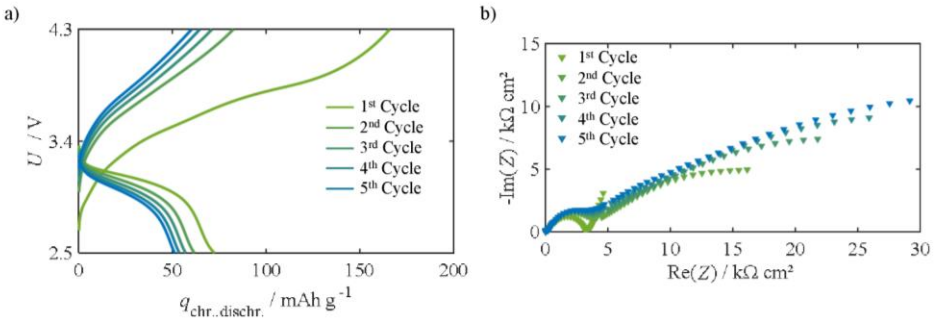


Figure S7. Electrochemical characterization of a PAD-SSB with a PAD-Composite B cathode layer ($d \sim 1.9$ µm) annealed at 400°C for 1 h and a PAD-LLZO electrolyte layer ($d \sim 22$ µm) in the as-deposited state (cell 6). a) Charge-discharge curves at a current density of 3.6 mA cm^{-2}. b) EIS spectra recorded before each cycle. All experiments were conducted at 70°C with an applied external pressure of ~ 3 MPa.

S5 EIS data related to the annealing of a PAD-NMC film

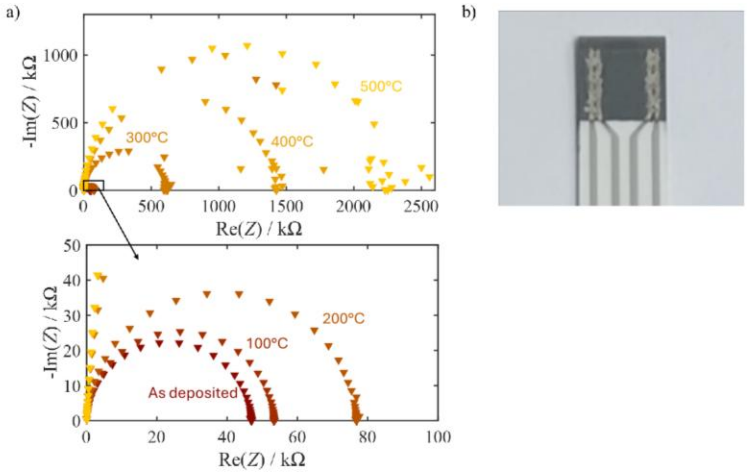


Figure S8. a) EIS spectra of a PAD-NMC film on a screen-printed platinum 4-wire structure measured after annealing at different temperatures. The EIS analysis was performed at room temperature. The different annealing steps were performed with the same sample. b) Photography of a PAD-NMC film on an Al_2O_3 equipped with a screen-printed platinum 4-wire setup after annealing the process.

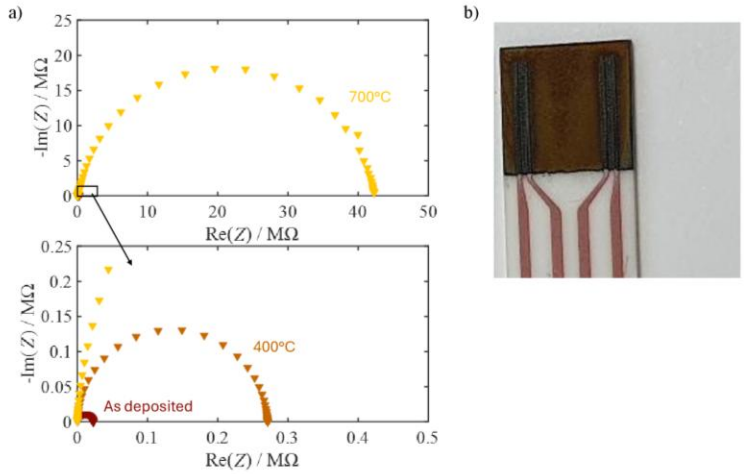


Figure S9. a) EIS spectra of a PAD-NMC film on a screen-printed copper 4-wire structure measured after annealing at different temperatures. The EIS analysis was performed at room temperature. The different annealing steps were performed with the same sample. b) Photography of a PAD-NMC film on an Al_2O_3 equipped with a screen-printed copper 4-wire setup after the annealing process.

6 Veröffentlichung III

“On the electrochemical behavior of 30 µm thick dense LLZO electrolyte films prepared at Room Temperature by the Powder Aerosol Deposition Method”

Autoren: Lukas Hennerici, Till Fuchs, Sabrina Lang, Daniel Paulus, Mario Linz, Dominik Kramer, Reiner Mönig, Jürgen Janek, Daniela Schönauer-Kamin, Ralf Moos

Das Konzeptionieren und Verfassen dieser Veröffentlichung wurden von mir durchgeführt. Die *operando*-REM-Aufnahmen zur Beobachtung des Auflösens und Abscheidung von Lithium auf den hergestellten Schichten wurden von Sabrina Lang erstellt. Die sonstige Durchführung aller Versuche zur Herstellung sowie Charakterisierung der hergestellten Schichten wurde von mir durchgeführt. Die Auswertung und Diskussion über die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierungen erfolgte durch Till Fuchs, Mario Linz und mich. Die erhaltenen XRD-Daten wurden von Daniel Paulus und mir ausgewertet. Dominik Kramer, Reiner Mönig, Jürgen Janek, Daniela Schönauer-Kamin und Ralf Moos waren an der Betreuung der Arbeit sowie Fertigstellung des Manuskriptes beteiligt.

Der Artikel wurde am 26.04.2026 zur Veröffentlichung in „*Journal of Thermal Spray Technology*“ akzeptiert [188].

Nachdruck unter freundlicher Genehmigung des Verlags nach CC BY 4.0 aus: L. Hennerici, T. Fuchs, S. Lang, D. Paulus, M. Linz, D. Kramer, R. Mönig, J. Janek, D. Schönauer-Kamin, R. Moos: Powder Aerosol Deposition and Electrochemical Characterization of 30 µm thick LLZO Solid Electrolyte as a Separator Layer for Solid State Batteries, *J. Therm. Spray Tech.*, **35**, 2736 (2026), doi: 10.1007/s11666-026-02240-3. Es wurden keine Änderungen vorgenommen.

J Therm Spray Tech (2026) 35:2736–2750
https://doi.org/10.1007/s11666-026-02240-3

ORIGINAL RESEARCH ARTICLE

Powder Aerosol Deposition and Electrochemical Characterization of 30 µm thick LLZO Solid Electrolyte as a Separator Layer for Solid-State Batteries

Lukas Hennerici[1,2] · Till Fuchs[3] · Sabrina Lang[5] · Daniel Paulus[1,2] · Mario Linz[1,2] · Dominik Kramer[5] · Reiner Mönig[5] · Jürgen Janek[4] · Daniela Schönauer-Kamin[1,2] · Ralf Moos[1,2]

Submitted: 6 March 2026 / in revised form: 15 April 2026 / Accepted: 26 April 2026 / Published online: 21 June 2026
© The Author(s) 2026

Abstract Garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) is a promising solid electrolyte (SE) for solid-state batteries (SSBs). However, identifying a suitable processing method to allow dense film fabrication without high sintering temperatures remains challenging. Powder aerosol deposition method (PAD, a.k.a. ADM) enables the fabrication of dense LLZO films at room temperature. To date, studies on PAD-LLZO films primarily addressed the electrical properties in terms of conductivity, while their cycling performance remains largely unexplored. In this study, we show that PAD-LLZO films can be used for the reversible transport of lithium with current densities up to 0.41 mA cm^{-2} with no thermal post-treatment of pristine films after deposition, albeit at high overvoltage. A mild annealing at 400 °C is performed to reduce microstrain, which is known to lead to high overvoltage during cycling in the as-deposited state. Higher ionic conductivities are achieved after annealing, while the cycling stability deteriorates. These phenomena are attributed to reduced compressive stress as well as microstrain after annealing of the PAD-LLZO films with a nanocrystalline microstructure. Based on these assumptions, we propose a possible strategy to improve cycling stability by adapting a post-treatment process to reduce the volume fraction of grain boundaries by controlled grain growth.

Keywords battery fabrication · cycling stability · garnet-type oxides · lithium metal electrode · powder aerosol deposition method (PAD) · solid electrolyte (SE) · solid-state batteries (SSBs)

✉ Lukas Hennerici
Lukas.Hennerici@uni-bayreuth.de

✉ Ralf Moos
functional.materials@uni-bayreuth.de

[1] Department of Functional Materials, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Germany

[2] Bayerisches Zentrum für Batterietechnik, Weiherstraße 26, 95448 Bayreuth, Germany

[3] Institute of Experimental Physics I and Center for Materials Research, Justus-Liebig-University Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen, Germany

[4] Institute of Physical Chemistry and Center for Materials Research, Justus-Liebig-University Gießen, Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Gießen, Germany

[5] Institute for Applied Materials, Karlsruhe Institute of Technology, Herrmann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Introduction

Thriving toward large-scale application of solid-state batteries (SSBs) in industry and especially in the transportation sector, various solid electrolytes (SE)—sulfides, thiophosphate, oxides, or polymers—to name a few, have demonstrated encouraging characteristics. In general, the application of a SE separator may enable the utilization of lithium metal anodes by avoiding the use of flammable liquid electrolytes (Ref 1-4). Suitable separator SEs must exhibit properties like high ionic conductivity and stability against dendrite growth essential for increased safety. Furthermore, they must support high current densities for high power densities, as well as large energy densities of SSBs to compete with their conventional liquid-based lithium-ion battery (LIB) counterparts. Finally, an economically viable fabrication process for processing the SE material must be established to enable large-scale use.

The lithium-stuffed garnet-type oxide $L_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) with its cubic crystal structure exhibits high mechanical and thermodynamic stability, as well as a wide

electrochemical stability window (voltage range) (Ref 4-6). Several studies have shown that LLZO can reach ionic conductivities up to 10^{-3} S cm^{-1} even at room temperature (Ref 4, 7, 8). Such ionic conductivities of the separator electrolyte exceed the minimum requirement of at least 10^{-4} S cm^{-1} needed when cells with an area loading of 5 mAh cm^{-2} and charging rates with C-rates above 1 C are targeted.

The electrochemical properties, especially the maximum current densities and ionic conductivities, of LLZO are commonly investigated using mm-thick pellets that have to be sintered and densified at temperatures exceeding 1000 °C, which is far from realistic industrial application. Two challenges are evident for commercial application in SSBs: On the one hand, the thickness of the SE separator layer should be drastically reduced to a level suitable for commercial applications to allow for optimized energy densities, while retaining a sufficient ionic conductivity. Therefore, Randau et al. suggested that a film thickness less than 50 µm is required (Ref 9). On the other hand, the sintering step at high temperatures (> 1000 °C) significantly increases the cost of fabrication, especially for large-scale applications. Consequently, from an economic perspective, a process with significantly lower processing temperatures is required—especially for large areas such as those needed for batteries—in order to avoid even higher energy costs in addition to those for the high temperatures already required for powder synthesis.

The use of the powder aerosol deposition method (PAD, also referred to as aerosol deposition method (ADM) or vacuum kinetic spray (VKS)) for the fabrication of LLZO-SE films addresses the aforementioned challenges. PAD enables the fabrication of dense ceramic films (> 95 % of the bulk density) at room temperature, which would significantly reduce the fabrication costs of LLZO films. In addition, thicknesses of a few hundreds of nm to several hundreds of µm can be achieved (Ref 10).

To date, several studies have been published on the fabrication and use of PAD-LLZO films as the SE separator (Ref 11-18). The following summarizes most significant findings: Ahn et al. and Hennerici et al. demonstrated that PAD-LLZO films can be utilized as separator layers for PAD-SSBs, providing a proof of concept (Ref 13, 16). Very recently, Han et al. reported the so far highest ionic conductivity of 10^{-5} S cm^{-1} (determined from the overall resistance of the film) at room temperature in the as-deposited state using an Al-doped LLZO in an in-plane cell setup (Ref 18). The highest conductivity in a through-plane setup with lithium metal as reversible electrode (Cu|LLZO|Li)—meaningful for the application of PAD films in SSBs—was reported by Nazarenus et al. and Hahn et al. (Ref 11, 15). Ionic conductivities of up to 10^{-7} S cm^{-1} at 70 °C were achieved in as-deposited state with an Al/Ta-doped LLZO.

Overall, ionic conductivities reported for PAD-LLZO films in the as-deposited state have not reached the values achieved for bulk LLZO, with a minimum ionic conductivity of 10^{-4} mS cm^{-1} as it is required for a separator layer. Hanft et al. explained this with the influence of the deposition mechanism on the electrochemical properties of PAD-LLZO films (Ref 14). It was shown that the PAD deposition mechanism, in which particles break down into several tens of nanometer-sized particles upon impact with the substrate, leads to a nanocrystalline microstructure as validated by XRD analyses combined with Rietveld refinement. This leads to an increased grain boundary volume fraction in the films, which may be a reason for the reduced effective ionic conductivity in LLZO (Ref 19). In addition, the XRD analyses show that the deposition mechanism induces microstrain, i.e., local variations of the lattice parameters as well as compressive stresses into the film, which is a common feature of PAD films (Ref 14, 20, 21). Especially the microstrain resulting from lattice distortions affects the diffusion channels and leads to reduced ionic conductivity of as-deposited PAD films compared to a typical bulk material (Ref 14).

In literature, different post-treatment methods are suggested to counteract this effect by introducing energy into the film (Ref 12, 14). Doing so, the ionic conductivity for PAD-LLZO films increased up to two orders of magnitude as a result of decreased microstrain. In a half-cell setup (Cu|LLZO|Li) conductivities of up to 10^{-4} S cm^{-1} were achieved after a conventional thermal post-treatment at 400 °C for 1 h (Ref 11, 15).

Nazarenus et al. investigated the cycling behavior in terms of critical current densities (CCD) of PAD-LLZO films in a Cu|LLZO|Li cell setup. A CCD of 300 µA cm^{-2} at an overvoltage of 0.01 V was achieved for a PAD-LLZO film with a thickness of 30 µm annealed at 400 °C for 1 h. However, a voltage drop during earlier stages of the cycling experiment indicates damage of the separator layer already at much lower current densities of only 30 µA cm^{-2} (Ref 11). Such cycling stability remains insufficient for practical applications. Especially, the cycling behavior indicates dendrite growth already at low current densities.

The present study therefore aims to investigate the underlying reasons for the significantly lower cycling stability and CCD of PAD-LLZO films compared to sintered bulk materials. For this purpose, the cycling performance of as-deposited PAD-LLZO films is compared to that of films that were annealed at 400 °C for 1 h, with a particular focus on differences in the film microstructure in terms of grain size and microstrain characterized by XRD. Based on the findings, a potential adaptation of the post-treatment

process—aimed at modifying the film microstructure—is proposed, which may improve the cycling stability of PAD-LLZO films.

Experimental Section

Sample Preparation

Film Fabrication

The cubic phase LLZO powder used for film fabrication was provided by Schott AG, Mainz. It was synthesized with a method based on the procedure described by Hoinkis et al. (Ref 22). The films were fabricated using PAD. Details of the applied PAD process have previously been reported elsewhere (Ref 11, 23). Samples for EIS analysis, Hebb-Wagner polarization, and cycling experiments were deposited on copper metal sheets with a thickness of 500 µm. For XRD analyses, films were fabricated on silicon wafer cuts with (911) orientation (wafer thickness 500 µm).

Thermal Post-treatment of the As-Deposited Films

The samples were annealed in a custom-made tube furnace in inert N_2 atmosphere. Heating and cooling rates were kept at 1 K min^{-1}. Annealing temperature and dwell time were varied between 400 °C and 700 °C as well as 1 h and 48 h for the different samples and will be specified for each individual experiments.

Cell Assembly

Prior to EIS, Hebb-Wagner polarization, and cycling experiments, a lithium metal anode (Ø 3 mm, 0.75 mm thickness) was manually pressed on top of the PAD-LLZO film. A copper substrate was added on top of the lithium metal and served as current collector. Finally, the samples were placed in a PAT-Cell (EL-Cell, Hamburg, Germany). All steps before were conducted in an argon-filled glovebox. A spring force of approximately 50 N (in accordance with data retrieved from the manufacturer, assuming an overall sample thickness of 1.5 mm) was applied. This resulted in an overall pressure of approximately 3 MPa. The PAT-Cell was placed in a PAT-Stand-4 (EL-Cell, Hamburg, Germany), which was located in a climate chamber to maintain a constant temperature during the individual characterization steps.

Characterization Methods

Determination of Film Thickness

Film thicknesses d_{LLZO} for the samples used for electrochemical characterization were determined using a Mahr S2 Perthometer (Carl Mahr Holding GmbH, Göttingen, Germany). For each batch of PAD-LLZO films fabricated, an additional sample was prepared for film thickness measurement, in order to prevent sample contact with surrounding atmosphere prior to other characterization methods. The measured film thickness of samples used in the individual experiments is reported in the supporting information (Table S1).

Determination of the Ionic Conductivity

To determine the activation energy E_A from Arrhenius plots, the temperature was varied in the range from 70 °C to 20 °C. EIS analysis was conducted at different temperatures in potentiostatic mode with an amplitude of 25 mV within the frequency range of 100 kHz to 100 mHz with ten frequency points per decade. The intersection of the real axis of the complex impedance in the Nyquist representation was used to calculate the ionic conductivity σ_{eff} (through-plane).

Determination of the Electronic Conductivity (Hebb-Wagner Polarization)

The electronic conductivity σ_{el} was determined using the Hebb-Wagner polarization method, which polarizes the PAD layer between an ion-blocking electrode (copper) and a reversible electrode (lithium metal). At 70 °C potentials of 0.2, 0.4, and 0.6 V were applied for 15 h each. The electronic current I_{el} was then determined using the current value obtained at the end of the polarization. Before each polarization step and after the last step, EIS analyses were conducted in the galvanostatic mode with an amplitude of 10 µA within the frequency range of 100 kHz to 100 mHz with ten steps per decade. The intersection of the real axis in the Nyquist representation of the complex impedance was used to calculate the ionic conductivity σ_{eff}.

Cycling Experiments

The cycling experiments and EIS analysis during the cycling experiments were performed at 70 °C. Prior to each cycling experiment, a lithium reservoir was electrodeposited into the Cu|LLZO interface to form a symmetrical cell with stacking sequence Cu|Li|LLZO|Li|Cu. To form the lithium reservoir (initial lithium electrodeposition), a current I = 10 µA (ca. 0.05 mA cm^{-2}) was applied for

approximately 3 h, which corresponds to ca. 0.74 µm Li metal.

For the CCD determination, the current density was increased from 20 µA (ca. 0.10 mA cm^{-2}) in steps of 10 µA and afterward in steps of 20 µA until a short circuit occurred. EIS experiments prior to and during cycling experiments were conducted in potentiostatic mode with an amplitude of 25 mV within the frequency range of 100 kHz to 100 mHz with ten steps per decade. Quantitative analyses of the EIS spectra were performed with the software Relaxis 3 (rhd instruments, Darmstadt, Germany).

X-Ray Diffraction

The as-received LLZO powder and the PAD-LLZO films deposited on silicon wafers were analyzed with a D8 Advance X-ray diffractometer XRD (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany) with a copper anode operated at 2.2 kW, a Ge(111) monochromator (λ = 1.5406 Å), and a 1D-Lynxeye-detector in a Bragg-Brentano arrangement. The samples were analyzed in the range between 15° and 60° (2Θ). For the powders, steps of 0.01° for a hold time of 1 s and for the films steps of 0.015° with a hold time of 3 s were used.

Line shapes and positions for the structures were determined using a silicon standard (NIST SRM 640 g). Rietveld refinement to evaluate the received data was performed with the TOPAS-Academic 64 V 7.24 (Coelho Software, Brisbane, Australia) software. Lattice parameters, crystallite size D, and microstrain ε_0 were refined. To model reflex broadening due to size and strain, the double Voigt approach according to Balzar available in the software was employed (Ref 24, 25). Additionally, the texture was modeled using spherical harmonics to minimize the impact of the texture on the intensities of the reflexes (Ref 26). A detailed description of the refinement procedure can be found elsewhere (Ref 27).

Operando Scanning Electron Microscopy

The operando SEM imaging of lithium stripping and plating on a PAD-LLZO film was conducted inside an SEM (Merlin by Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany). The cells were mounted on a 45° SEM holder and transferred from the argon glovebox to the SEM using a transfer system (Leica EM VCT 100). A micromanipulator (Kleindiek Nanomanipulator MM3A) was used to contact the lithium metal electrodes inside the SEM. The copper substrate was connected through the SEM stage to a galvanostat (CompactStat, Ivium Technologies BV, Eindhoven, Netherlands). Backscattered electrons (BSE) with an energy of 18 keV were used for imaging. The large number of BSEs of LLZO led to bright regions in the images. Darker regions in the images correspond to the light elemental lithium metal. The brightness of these regions decreases with the lithium thickness, i.e., with the number of BSEs that are generated in the LLZO and are absorbed on their way through the lithium metal. For stripping and plating, a current of 5 nA (corresponding to roughly 25 nA cm^{-2}) was used. A more detailed description of the experiment can be found elsewhere (Ref 28).

Results and Discussion

Characterization of PAD-LLZO Films in the As-Deposited State

Investigations of PAD-LLZO films are usually performed using electrochemical characterization like cycling experiments and EIS analysis, which indicate that the reversible transport of lithium is possible. Figure 1 displays the visual proof in the form of operando SEM observations of the electrochemical deposition and dissolution of lithium through the PAD layer. A video corresponding to Fig. 1(b and c) can be found in the supporting information (Video S1). In addition to the SEM images, the current-voltage data are shown in Fig. 1(a) where the individual values corresponding to the SEM images from 1 (begin of life (BOL)) to 6 (after plating) are highlighted by blue dots. These results were obtained as part of the study conducted by Lang et al. (Ref 28).

As illustrated in the SEM images and explained in the experimental section, lithium appears dark depending on its thickness, while LLZO appears bright. Upon applying a negative current (stripping, image 1-3, Fig. 1), lithium is dissolved into the electrolyte and forms voids, leading to an increasing exposure of the underlying LLZO film surface. This process can be reversed by applying a positive current (plating image 4-6). Notably, no temperature treatment was applied to the film after powder aerosol deposition. A more detailed evaluation of the operando SEM and an interpretation in terms of the underlying mechanisms of lithium stripping and plating on PAD-LLZO films can be found in the study by Lang et al. (Ref 28). Additional SEM investigations of PAD-LLZO films, including cross-sectional analyses confirming uniformity, continuity, and adhesion, are provided in the studies by Hanft et al. and Nazarenus et al. (Ref 11, 14). Moreover, PAD films are generally believed to reach approximately 95 % of the theoretical material density (Ref 10, 29). However, determining the density of the films within the scope of this study is challenging due to the abrasive nature of the PAD process and the predominantly closed-porosity character of the films, which prevents meaningful density measurements.

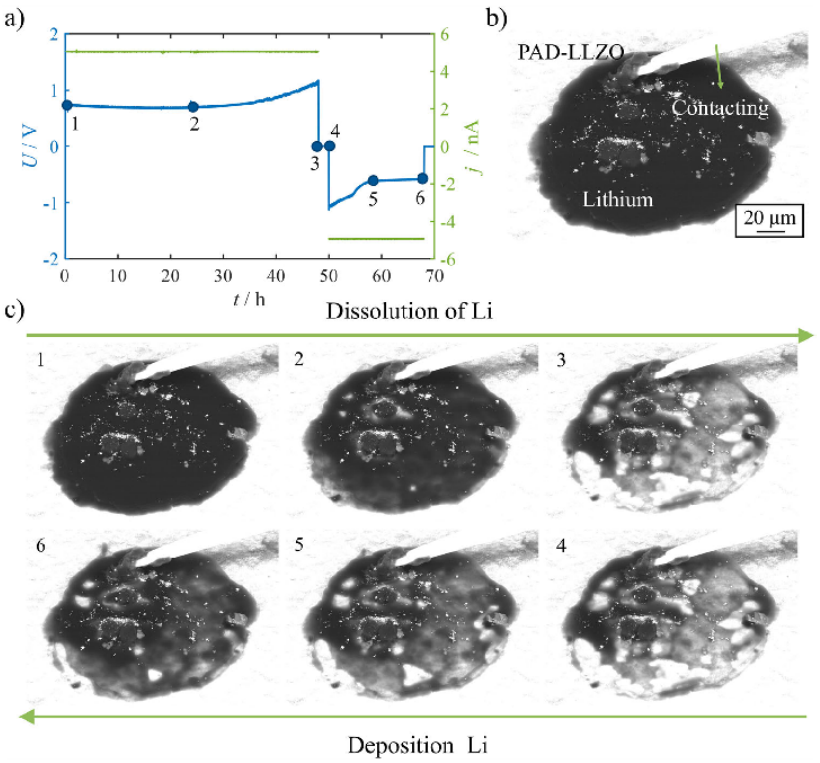


Fig. 1 Operando SEM observation of lithium dissolution and deposition performed on an as-deposited PAD-LLZO film: (a) current-voltage curve during lithium dissolution and deposition, (b) overview SEM image of the investigated sample, and (c) selection of SEM images during lithium dissolution and deposition at 1 BOL, 2 during dissolution, 3 after dissolution, 4 before deposition, 5 during deposition, and 6 after deposition. The experiment was conducted at room temperature with no external pressure applied

In summary, it can be concluded that lithium ions can be transported reversibly through a PAD-LLZO film. Therefore, we consider PAD-LLZO films as suitable for use as separator electrolyte layer in SSB cells.

The result of the electrochemical characterization with respect to the activation energy E_A of the ion transport via temperature-dependent measurements and electronic conductivity of an as-deposited PAD-LLZO films is displayed in Fig. 2. Figure 2(a) shows the value for E_A with the corresponding EIS spectra shown in Fig. S1(a) and (b) in the supporting information.

An activation energy E_A of 0.74 eV with an effective conductivity of $\sigma_{eff,70\ °C}$ = 7.5·10^{-7} S cm^{-1} at 70 °C is derived. Figure 2(b) shows the results of the Hebb-Wagner polarization experiment for another PAD-LLZO film. At 70 °C, an electronic conductivity of $\sigma_{el,eff,20\ °C}$ = 6.1-10^{-10} S cm^{-1} was obtained. However, the curve suggests that even lower values would be achieved with longer polarization times, so the value determined should be regarded as an upper limit. $\sigma_{eff,70\ °C}$ = 4.4·10^{-7} S cm^{-1} for the same sample was obtained with EIS analysis (cf. Fig. S1c). Consequently, the electronic conductivity is three orders of magnitude lower than the effective conductivity measured with EIS, suggesting that ionic conduction dominates with an electronic transference number of $t_{electron}$ = 2·10^{-3}.

The measurements to determine the critical current density j_{CCD} conducted on a further as-deposited PAD-LLZO film are shown in Fig. 3(a). The data recorded during the initial lithium electrodeposition can be found in Fig. S2 in the supporting information. For the as-deposited PAD-LLZO film, a j_{CCD} of 0.41 mA cm^{-2} is determined at 70 °C. The corresponding overvoltage during cycling increases from 0.6 V at 0.10 mA cm^{-2} to more than 2.3 V at the CCD value of 0.41 mA cm^{-2}.

EIS spectra measured during the determination of the CCD are shown in Fig. 3(b). Each spectrum consists of a single depressed semicircle. After cycling at 0.61 mA cm^{-2} (5), the EIS spectrum shows a strong decrease of the overall resistance. Despite the significant decline of the real part of the impedance, it remains at approximately 1.4 kΩ cm^2 at low frequencies, while a depressed semicircle can be observed. It is also noteworthy that, although a decrease in impedance would be expected after cycling at 0.41 mA cm^{-2} based on the data gathered during the CCD determination, a decrease is only observed after 0.61 mA cm^{-2}. This behavior may be attributed to dendrite growth occurring only in a portion of the film—

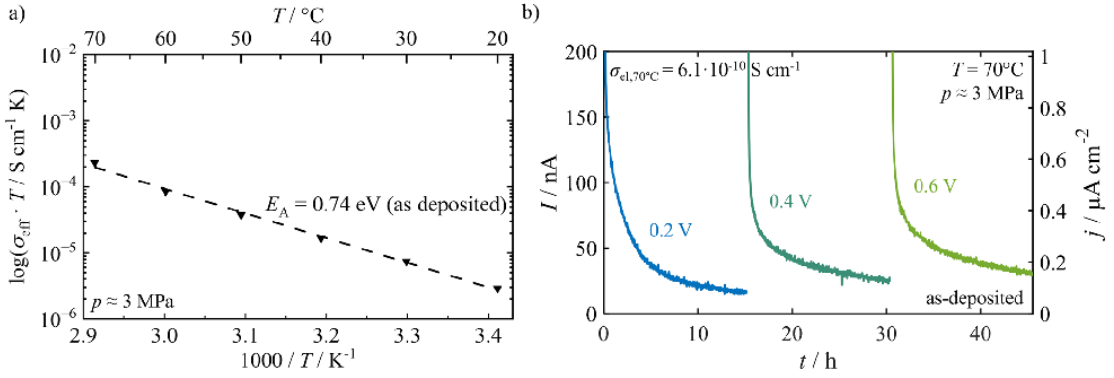


Fig. 2 Electrochemical characterization of the conductive properties of as-deposited PAD-LLZO films in a Cu|Li|LLZO|Li|Cu cell setup: (a) Arrhenius plot of the effective conductivity to determine E_A, the corresponding EIS spectra are shown in Fig. S1 in the supporting information, and (b) Hebb-Wagner polarization measurements at various potentials performed at 70 °C. The applied external pressure throughout all characterizations steps was ~ 3 MPa

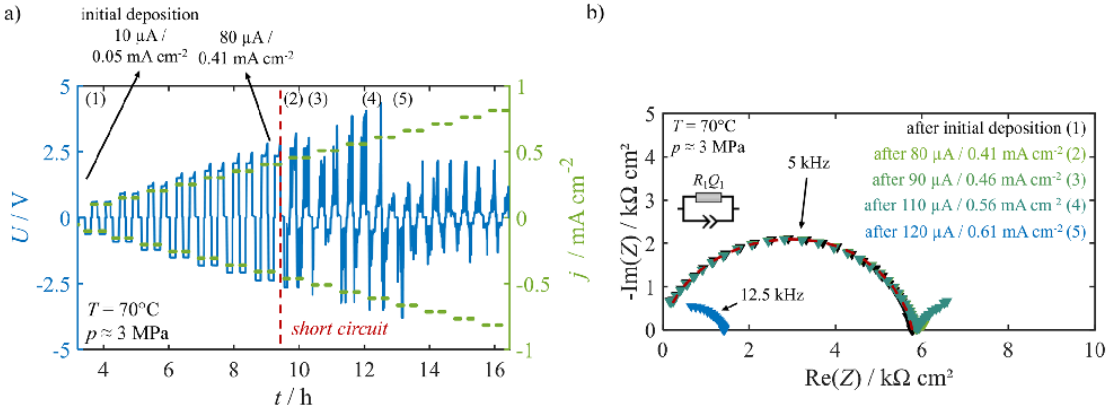


Fig. 3 Determination of the CCD of an as-deposited PAD-LLZO film in a Cu|Li|LLZO|Li|Cu cell setup: (a) stripping and plating of lithium with a CCD of j_{CCD} = 0.41 mA cm^{-2}, (b) EIS spectra measured during the CCD determination, points in time of measurement are indicated as (1) to (5) in (a). The applied external pressure throughout all characterization steps was ~ 3 MPa at 70 °C

likely near the electrode interface—effectively reducing the relevant electrode-to-electrode distance. In the literature, this phenomenon of an incomplete short is referred to as a partial or soft short circuit and has also been reported for LLZO pellet-based cells (Ref 30-36). A conceivable secondary scenario pertains to the penetration of thin filaments—exhibiting a resistance that is similar to that of the film itself—through the entirety of the film.

A quantitative analysis is performed for the EIS spectrum measured after the initial lithium electrodeposition (black, 1). From a physical point of view, a model structure of at least two non-ideal resistive-capacitive elements (RQ) should be assumed, representing the grain and the grain boundary contribution with a model structure of R_1Q_1-R_2Q_2. However, the shape of the spectrum suggests that one of these processes dominates the overall impedance of the cell or different processes with similar time constants are present, as evidenced by the presence of only one depressed semicircle. Consequently, the quantitative analysis is conducted with the model structure R_1Q_1, the results of which are shown as red dashed lines for the respective spectra. An overview of the fitted parameters is given in Table S2 in the supporting information. The determined resistance R_1 is 5.8·10^3 Ω cm^2 after the initial lithium electrodeposition. The corresponding capacitance is determined to be in the range of 10^{-9} F.

Similar results were achieved for the CCD determination of another as-deposited film. The data collected for this sample are shown in Fig. S3 in the supporting information.

Characterization of PAD-LLZO Films After Thermal Post-treatment

To improve the ionic conductivity, thermal post-treatment is commonly performed to induce relaxation of the lattice distortions and thus reduce microstrain in the film (Ref 20). Hanft et al. investigated the effect of thermal post-treatment at different temperatures on the electrochemical properties of PAD-LLZO films (Ref 14).

Their most significant findings in the context of this study are summarized in Fig. S4 in the supporting information. Hanft et al. showed that as a result of microstrain reduction the effective in-plane conductivity $\sigma_{\text{eff, ip}}$ can be increased. The most significant increase was achieved at an annealing temperature of 400 °C where $\sigma_{\text{eff,ip}}$ was increased from approximately 10^{-7} S cm^{-1} to approximately 10^{-5} S cm^{-1}. On the basis of this observation, T_{anneal} = 400 °C is often considered as the preferred annealing temperature for PAD-LLZO films, even though at higher annealing temperatures a further yet minor increase of $\sigma_{\text{eff, ip}}$ can be observed as a result of further microstrain reduction and grain growth (Ref 14). This assumption is made with the objective of limiting the energy requirements for sample preparation and maximizing the advantage of PAD as a fabrication process (Ref 11, 15).

In line with these previous findings, a PAD-LLZO film annealed at 400 °C for 1 h was electrochemically characterized to further investigate the challenges associated with the cycling stability. SEM images comparing the microstructure of as-deposited PAD-LLZO films and films annealed at different temperatures up to 700 °C can be found in the study of Hanft et al. (Ref 14). Figure 4 shows the activation energies E_A and the measurement of the electronic conductivity determined by Hebb-Wagner polarization. Once again, the measurements were conducted on two separate post-treated PAD-LLZO films.

Figure 4(a) shows the activation energies E_A of a first PAD-LLZO film annealed at 400 °C for 1 h in comparison with the data obtained for the as-deposited sample (c.f. Fig. 2(a). The corresponding EIS spectra can be found in Fig. S1 and S5 in the supporting information. After annealing at 400 °C, E_A was found to be decreased to 0.54 eV with an effective conductivity of $\sigma_{\text{eff,70 °C}}$ = 1.6·10^{-5} S cm^{-1}. The electronic conductivity of another PAD-LLZO film annealed at 400 °C for 1 h was determined to be $\sigma_{\text{el, eff, 70 °C}}$ = 3.8·10^{-9} S cm^{-1} at 70 °C (cf. Fig. 4b). Once again, the trajectory of the curve suggests that even lower values would be obtained if the polarization time would have been extended. Consequently, the determined value is regarded as an upper limit. The effective conductivity obtained through EIS analysis for the same sample is $\sigma_{\text{eff, 70 °C}}$ = 9.7·10^{-6} S cm^{-1} (cf. Fig. S5**c**) leading to an electronic transference number of t_{electron} = 4·10^{-4}. At first glance, this increase in ionic conductivity and decrease of E_A seems promising, especially since the ionic transfer number t_{ion} remains at close to 1.

The critical current densities of PAD-LLZO films annealed at 400 °C for 1 h were determined for a series of samples. A summary of the collected results is provided in Table S4 in the Supporting Information, while data for a representative sample are shown in Fig. 5(a).

Already at a low current density of only 0.05 mA cm^{-2}, a potential drop can be observed during the initial lithium electrodeposition within the first two hours. The overvoltage drops from − 0.03 V at 1.1 h to − 0.002 V at 2.1 h.

The EIS spectra measured during the CCD determination are shown in Fig. 5(c). The spectra at BOL (black) and

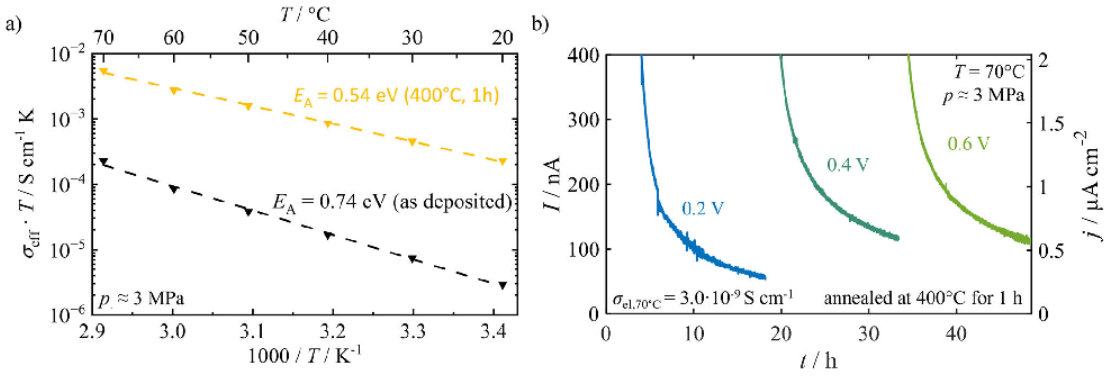


Fig. 4 Electrochemical characterization of PAD-LLZO films annealed at 400 °C for 1 h in a Cu|LLZO|Li|Cu cell setup: a) Arrhenius plot of the effective conductivity to determine E_A, the corresponding EIS spectra are shown in Fig. S3 in the supporting information, and b) Hebb-Wagner polarization measurements at various potentials performed at 70 °C. The applied external pressure throughout all characterization steps was ~ 3 MPa

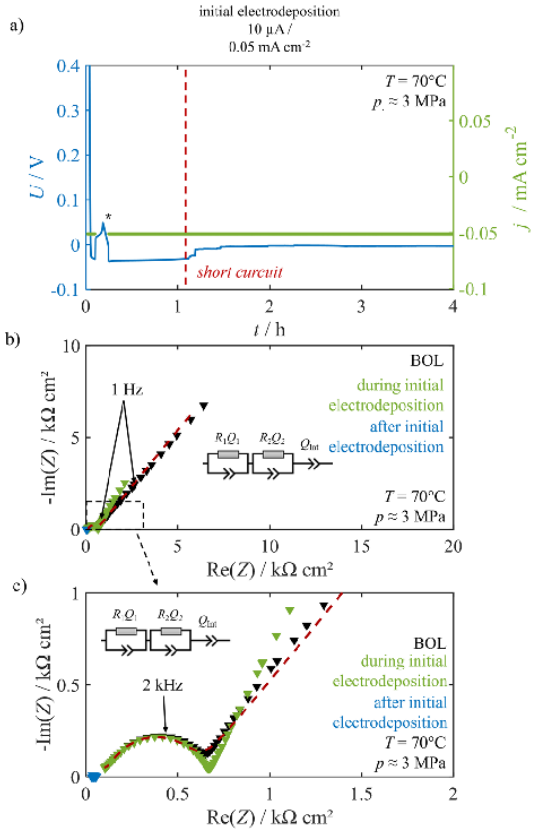


Fig. 5 Electrochemical characterization of a PAD-LLZO film annealed at 400 °C for 1 h in a Cu|LLZO|Li|Cu cell: a) initial lithium electrodeposition with a current density of j = 0.05 mA cm^{-2}, c) and d) EIS spectra measured after cell assembly (BOL, black), during initial lithium electrodeposition (green, marked with * in b)) and after the initial lithium electrodeposition was finished (blue). The applied external pressure throughout all characterization steps was ~ 3 MPa, and the temperature was kept at 70 °C

during the initial lithium electrodeposition (green) seem to consist of only one semicircle with an increasing imaginary part at low frequency. However, at high frequencies, the indication of a second semicircle can be observed, which becomes more apparent at lower temperatures (cf. Fig. S5b). For the spectra measured after the initial lithium electrodeposition, only a real part of the impedance can be observed.

A qualitative analysis is performed for the EIS spectra measured before the initial lithium electrodeposition (black). In comparison with the as-deposited sample, an additional semicircle appears at high frequencies in the EIS spectra, which becomes more pronounced at lower temperatures (cf. Fig. S5b). Additionally, in the Cu|LLZO|Li cell setup, a blocking electrode is present, which is assumed to be responsible for the increasing imaginary part at low frequency. Consequently, an equivalent circuit model extended with a second R_2Q_2 element and Q_{Int} representing the blocking contribution of the cell at the Cu|LLZO is found to fit the EIS data. The results of the fit are displayed as red dotted line, and an overview of the fit parameters can be found in Table S3 in the supporting information. The resistances for the RQ elements are 114 Ω cm^2 and 4.6·10^2 Ω cm^2, respectively, with corresponding capacitances of 10^{-10} F and 10^{-8} F.

These results raise the question of what occurs during thermal annealing. Although the ionic conductivity increases, it appears that the reduction in film stress and microstrain negatively affects the cycling performance of PAD-LLZO films. In particular, the vulnerability of the films to dendrite growth seems to increase.

Microstructural Challenges of PAD-LLZO Films for SSBs Applications

PAD-LLZO Film in the As-Deposited State

The reversible lithium transport utilizing a PAD-LLZO film as an SE layer has been observed at ambient temperatures (c.f. Fig. 1). At 70 °C, current densities of up to 0.41 mA cm^{-2} are achieved in a symmetrical cell setup (c.f. Fig. 3). To the best of our knowledge, such observations have not been demonstrated for any other film fabrication process reported in the literature, particularly for films with thicknesses in the 10-µm range and below 50 µm. The data collected here suggest that PAD-LLZO films might be suitable for use as electrolyte layers in SSBs as previously demonstrated in the literature—once the ionic conductivity could be further increased. In the as-deposited state, the ionic conductivity is still too low, being 3 orders of magnitude lower than the minimum requirement of 10^{-4} S cm^{-1}.

In view of these results, the electrochemical properties of the as-deposited PAD-LLZO film need to be improved to be sufficient for application in SSBs. While it can be assumed that the film is mostly ionically conducting (transfer number of $t_{electron}$ = 2·10^{-3}), both effective conductivity ($\sigma_{eff,\ 70\ °C}$ = 6.7·10^{-7} S cm^{-1}) and E_A (0.74 eV) are inferior compared to the values reported in the literature for sintered bulk materials, which typically range from 0.2 eV to 0.5 eV for E_A and 10^{-3} S cm^{-1} to 10^{-5} S cm^{-1} for σ (Ref 4, 7). These limitations result in excessive overvoltage during cycling restricting the applicability of the layers in SSBs. In addition, PAD-LLZO films exhibit somewhat higher electronic conductivities compared to their sintered counterparts. Usually, ratios in ionic and electronic conductivity for LLZO are found to be in the

range of 4 to 7 orders of magnitude with transfer numbers of $t_{electron} < 10^{-4}$ (Ref 7, 37, 38).

In accordance with the data reported in the literature, we attribute these observations to the distinctive microstructure of PAD-LLZO films. As described previously, PAD films are of a nanocrystalline structure with a significantly higher number of grain boundaries compared to bulk materials. In addition, the PAD deposition mechanism leads to microstrain and stresses within the films (Ref 14, 39, 40). This microstructure—in particular the nanocrystalline structure and microstrain—influences the cell performance in two ways. First, the impedance is dominated by the grain boundary contribution as indicated by the capacitance in the range of 10^{-9} F obtained for the *RQ*-element which corresponds to ionic transport across grain boundaries in the literature (Ref 41-43). We attribute this to an increased volume fraction of grain boundaries and lattice distortions that are predominantly localized there. As a result, the ionic charge carrier mobility at the grain boundaries is significantly lower than within the grains themselves, leading to high resistance to ion diffusion and thus to a lower ionic conductivity.

Second, the increased grain boundary volume fraction may account for the observed increased electronic conductivity. Grain boundaries may be associated with local disorder in the chemical bonds of LLZO and therefore are expected to lead to deteriorated electrochemical properties of the electrolyte, i.e., decreased ionic and increased electronic transport. According to literature, the band gap for electronic conduction at LLZO grain boundaries (1 to 3 eV) is narrower than in the bulk material (6 eV) (Ref 30). Therefore, the higher volume fraction of grain boundaries and near-boundary regions in PAD films compared to bulk materials may facilitate electron transport, ultimately contributing to the observed increased electronic conductivity.

Other studies utilizing PAD-LLZO films with a cell setup containing a reversible lithium electrode report similar values of 0.50 eV and 0.65 eV for E_A with conductivities of around

10^{-7} S cm^{-1} at a temperature of 70 °C confirming the results of this study (Ref 11, 15). In essence, PAD-LLZO films in the as-deposited state exhibit reduced ionic conductivity and increased electronic conductivity as a result of their microstructural features.

Overall, these findings prove that the microstructure of PAD-LLZO films plays a crucial role in determining their electrochemical performance. This aligns with results previously reported in the literature for LLZO and other materials processed via PAD (Ref 14, 20).

PAD-LLZO Film Annealed at 400 °C for 1 h

After annealing the PAD-LLZO film at 400 °C for 1 h, the effective conductivity increased by nearly two orders of magnitude to $\sigma_{eff,70\ °C} = 1.6{\cdot}10^{-5}$ S cm^{-1}, while E_A decreased to 0.54 eV in contrast to the as-deposited film. The ionic conduction remains to be dominant with an electronic transference number of $t_{electron} = 4{\cdot}10^{-4}$, as the measured electronic conductivity is approximately four orders of magnitude lower than the σ_{eff} determined by EIS analysis. Interestingly, the ionic conductivity increases by almost two orders of magnitude, while the electronic conductivity exhibits only a marginal increase by a factor of 4 in comparison with the as-deposited film.

Based on the results reported by Hanft et al., this increase in ionic conductivity is attributed to the recovery of an unstrained crystalline lattice in the grain. As shown in Fig. S4a and b, the crystallite size remains constant up to an annealing temperature of 400 °C, while the microstrain is reduced by roughly a factor of two. Consequently, it can be assumed that the volume fraction of grain boundaries remains essentially unchanged and therefore does not contribute to the observed increase in ionic conductivity. For a more detailed analysis of the underlying mechanism of the annealing effect, the authors refer the reader to the study of Exner et al. (Ref 20). Taken together, these results suggest that in isolated PAD-LLZO films, ionic conductivity is impaired by microstrain, while electronic conductivity appears to be less affected by this phenomenon.

The effect of thermal post-treatment can also be observed for the impedance of the PAD-LLZO films. After annealing, a second distinct process becomes visible at high frequencies. In the literature, the contribution at high frequencies is usually assigned to the ionic transport within the grain while the contribution at intermediate frequencies is assigned to the (more resistive) grain boundary contributions (Ref 41, 42, 44-46). Under this assumption, we conclude that annealing enhances charge-transfer processes across grain boundaries due to the reestablishment of an undistorted lattice and therefore reduced microstrain, as evidenced by the approximately one-order-of-magnitude decrease in the resistance associated with the intermediate-frequency contribution.

Despite the significant improvement in ionic conductivity after annealing, the achieved values for σ_{eff} still fall short of the minimum requirement of 10^{-4} S cm^{-1} for practical solid-state battery operation. This limitation is likely linked to the high grain-boundary volume fraction in PAD-LLZO films, which results from the nanocrystalline microstructure and imposes a substantial resistive contribution even after microstrain relaxation.

In contrast to the improved conductivity, the cycling stability of PAD-LLZO films is not enhanced by thermal

annealing. For the post-treated film, a short circuit indicated by the potential drop after approximately 1 h occurred already during the initial lithium electrodeposition at a current density of 0.05 mA cm^{-2}. This represents a drastic decrease in the CCD compared to the as-deposited film. This agrees well with the results obtained from the EIS analyses and cycling experiments conducted for a series of other PAD-LLZO films investigated after a thermal annealing at 400 °C for 1 h. (c.f. Table S4). This raises the question of what happens during annealing that leads to the degradation of cycling stability.

Susceptibility of PAD-LLZO Films to Lithium-Filament Formation

Ideally, the improved ionic conductivity would reduce the overvoltage during cycling and lead to an increase in CCD. However, an opposite trend is observed in this study. The data of the PAD-LLZO films annealed at 400 °C for 1 h suggest that the reduction in film stress and the relaxation of lattice deformation may facilitate lithium penetration through the PAD-LLZO film during cycling, resulting in short circuits at relatively low current densities.

In order to increase the CCD of PAD-LLZO films while maintaining high ionic conductivity, the failure mechanism during cycling has to be understood. Contrary to the classical dendrite growth mechanism observed in LIB with liquid electrolytes (in the literature referred to as mode 1 (Ref 47)), recent studies suggest that the grain boundaries within PAD-LLZO films play an important role in the lithium dendrite or so-called lithium "filament" formation during cycling (Ref 30, 48). It has been proposed that grain boundaries may possess a smaller bandgap compared to the bulk material. Therefore, they can show enhanced electronic conductivity and can trap electrons if they are close to a plating lithium electrode. This may result in local overvoltage that exceeds the threshold required for the electrochemical reduction of lithium ions. As a result, metallic lithium filaments grow along the grain boundaries progressing through the separator layer during cycling. In the literature, this second failure mechanism is referred to as mode 2 (Ref 47).

This leads to the assumption that an increased grain boundary volume fraction will promote the growth of lithium filaments. Looking at the microstructure of PAD films with typical grain sizes around some 10 nm, grain boundary volume fraction in PAD films is considerably higher compared to bulk materials or films with grain sizes in the µm range (Ref 39, 49). This may make PAD films particularly vulnerable to lithium-filament growth, leading to short circuits already at low current densities. This assumption is further supported by the results obtained and discussed in this study.

Assuming the validity of this specific failure mechanism, the electrochemical behavior observed in the cells characterized so far can be explained. The as-deposited PAD-LLZO films exhibit a pronounced drop in resistance at current densities above 0.41 mA cm^{-2}, although the real part of the impedance remains in the kΩ range even after this decrease (c.f. Fig. 3 and Fig. S2 in the supporting information). As already discussed earlier, this behavior might be attributed to localized filament growth in a section of the film—likely near the electrode interface—or full penetration of the film by highly resistive filaments (Ref 30-36). In contrast, the PAD-LLZO film annealed at 400 °C exhibits a stepwise decrease in overvoltage during the initial stages of the lithium electrodeposition (j = 0.05 mA cm^{-2}), ultimately resulting in a complete short circuit which is also supported by the EIS analyses (c.f. Fig. 5 and Table S4 in the supporting information). This suggests that, in this case, lithium filaments penetrate the entire film.

This leads to the conclusion that filament formation in the PAD-LLZO film annealed at 400 °C occurs at lower current densities compared to the as-deposited film, despite the similar microstructures in terms of grain sizes, which can be assumed as a result of the data by Hanft et al. (c.f. Fig. S4a) (Ref 14). We speculate that this discrepancy may be attributed to internal compressive film stresses—particularly at grain boundaries—present in the as-deposited state, phenomena which have been characterized in the literature (Ref 14, 40). As a result, the grain boundary pathways for filament propagation may be compromised for the as-deposited samples, while for the annealed samples those pathways are more accessible as a result of reduced stresses. For a more detailed analysis of the effect of annealing on compressive stresses in PAD films, the reader is referred to our previous study by Paulus et al. (Ref 40).

This speculation aligns with findings by Fincher et al., who demonstrated that lithium dendrite propagation in LLZO is strongly influenced by mechanical stress (Ref 50). In their study, the application of uniaxial pressure led to dendrite growth preferentially along the loading direction. They specify a critical stress of approximately 150 MPa, while the intrinsic compressive stress of PAD films is usually in the GPa range (Ref 40, 50-53). A thermal post-treatment relieves these compressive stresses, therefore facilitating filament growth along the grain boundaries in the annealed film.

In the light of our observations and previous reports, we conclude that PAD-LLZO films annealed at 400 °C cannot be used as separator layers in SSBs, owing to their nanocrystalline microstructure. To further enhance the resistance of the films against lithium-filament growth and improve the CCD, while simultaneously ensuring

sufficiently high ionic conductivity, a suitable post-treatment method has yet to be identified. Such a method should aim to modify the characteristic microstructure of PAD-LLZO films with respect to the grain size and the grain-boundary volume fraction. Adjusting these parameters may not only improve the robustness against filament penetration but may also further increase the ionic conductivity and reduce the electronic conductivity by reducing the proportion of resistive grain boundaries, helping to approach the minimum requirement of 10^{-4} S cm^{-1} and further reduce $t_{electron}$.

Modification of the Microstructure of PAD-LLZO Films

To modify the microstructure of PAD-LLZO films, two strategies may be considered. In a straightforward approach, the grain size is increased in the film to reduce the grain boundary volume fraction, thereby shifting the microstructure toward that of dense ceramic pellets. Alternatively, the grain boundaries themselves could be modified to minimize their negative impact on the stability against lithium-filament formation during cycling.

In an attempt to reduce the volume fraction of grain boundaries within the PAD-LLZO films, temperature and dwell time of the thermal annealing step were increased according to the results of Hanft et al. (c.f. Fig. S4c). They showed that temperatures above 500 °C yield increased crystallite sizes in PAD-LLZO films (green markers) (Ref 14). To apply these findings to the present study, we assume that in PAD films each grain consists only of a single domain, so that the terms grain size and crystallite size can be used synonymously (Ref 39, 49). Accordingly, it is assumed that with increasing crystallite sizes, the volume fraction of grain boundaries is reduced.

Based on the data shown in Fig. S4(c), a post-treatment temperature of 700 °C was selected for the initial investigation. This temperature is expected to promote sufficient grain growth while avoiding excessively high temperatures that could lead to lithium loss, a phenomenon known to occur at elevated temperatures (Ref 54, 55). To allow for sufficient grain growth, a dwell time of 48 h was chosen for an initial investigation. The extended dwell time at this temperature is anticipated to promote diffusion-driven grain growth and to reduce the gap between the grain sizes of PAD-LLZO films and those observed in sintered bulk reference materials as far as possible without requiring higher temperatures.

Doing so, LLZO powder, an as-deposited PAD-LLZO film, a PAD-LLZO film annealed at 400 °C for 1 h, and a PAD-LLZO film annealed at 700 °C for 48 h were characterized using XRD. The results are shown in Fig. 6. To avoid distorting reflections from the substrate in the diffraction patterns, the films for XRD were deposited on silicon wafers with a (911) orientation.

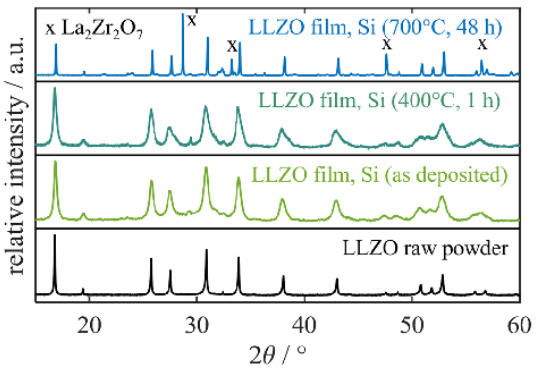


Fig. 6 XRD patterns of LLZO powder (black), as-deposited PAD-LLZO film (light green), PAD-LLZO film annealed at 400 °C for 1 h (dark green), and PAD-LLZO film annealed at 700 °C for 48 h (blue)

Table 1 Crystallite size D and microstrain ε_0 of the samples analyzed in Fig. 6 determined via rietveld refinement of the diffraction patterns

	Raw powder	As-deposited	400 °C, 1 h	700 °C, 48 h
D/nm	> 500	38	34	194
ε_0/%	0.02	1.05	1.58	0.16

The position of the reflections in diffraction patterns of all samples indicates the desired cubic garnet-type structure characteristic for LLZO. In addition, the pattern of the film annealed at 700 °C for 48 h also shows reflections of the pyrochlore phase $La_2Zr_2O_7$ (marked with x). This may be due to lithium loss during the post-treatment for 48 h at 700 °C, which is a phenomenon known to occur at elevated temperatures (Ref 54-56). The diffraction patterns of the powder and of the film annealed at 700 °C for 48 h show narrow reflections, whereas for the as-deposited film and the film annealed at 400 °C for 1 h broad reflections can be observed. Typically, broader reflections are due to a smaller grain size and the presence of lattice strain, i.e., mechanical stress inhomogeneities, which are very common phenomena for films deposited by PAD (Ref 20, 40, 57, 58). The narrow reflections observed for the PAD-LLZO film annealed at 700 °C indicate crystallite growth during annealing.

In order to obtain further information regarding the crystallite size denoted as D and microstrain denoted as ε_0, Rietveld refinement was performed. The results of this refinement are shown in Table 1.

The crystallite size D of the raw powder is > 500 nm, which corresponds to the upper resolution limit of resolution. After deposition, the crystallite size decreases to

Table 2 Overview on the key findings of this study in terms of microstructural and electrochemical properties of the different sample types investigated

	$f_{V,\text{as-deposited}}$, a.u.	$f_{\varepsilon 0,\text{as-deposited}}$, a.u.	$\sigma_{\text{eff, 70 °C}}$, S cm^{-1}	$\sigma_{\text{el, 70 °C}}$, S cm^{-1}	$j_{\text{CCD, 70 °C}}$, mA cm^{-2}
As-deposited	1	1	$7.5 \cdot 10^{-7}$	$6.1 \cdot 10^{-10}$	0.41
400 °C, 1 h	1 (Ref 14)	0.47 (Ref 14)	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-9}$	0.05
700 °C, 48 h	130	0.15	…	…	…

*The microstructural properties are presented as dimensionless relative volume factor $f_{V,\text{as-deposited}}$, referenced respect to the as-deposited state, and relative microstrain factor $f_{\varepsilon 0,\text{as-deposited}}$, likewise referenced to the as-deposited state

38 nm, and after annealing at 400 °C for 1 h, it remains essentially unchanged at 34 nm. After being annealed at 700 °C for 48 h, the crystallite size increased significantly to 194 nm. The microstrain ε_0 is determined to be 0.02 % for the raw powder, 1.05 % for the as-deposited sample, 1.58 % after annealing at 400 °C for 1 h, and 0.16 % after annealing at 700 °C for 48 h.

Since the grain volume scales cubically with the crystallite size D, the heat treatment leads to an increase in grain volume for the PAD-LLZO film annealed at 700 °C for 48 h by a factor of $\sim$ 130—(194 nm/38 nm)^3—in relation to the as-deposited state. With regard to the grain boundary volume fraction, the ratio of grain boundary volume to grain volume reduces from 15.0 % (as-deposited) to 3.1 % (after annealing at 700 °C), when assuming a grain boundary "thickness" of 1 nm. An assumption consistent with Liu et al., who report values below 1.5 nm for LLZO (Ref 30). We conclude that the microstructure with respect to the grain size of PAD-LLZO films can be tuned by modifying the post-treatment conditions. It should be noted that, following a proof-of-concept regarding the effect of the post-treatment on cycling stability, further studies should focus on optimizing the post-treatment conditions. The dwell time and potentially also the annealing temperature should be reduced in order to lower energy consumption and preserve the intrinsic processing advantages of PAD. Furthermore, the formation conditions and the influence of the observed $La_2Zr_2O_7$ pyrochlore phase on the electrochemical properties must be considered. This is particularly important, as this phase is well known to detrimentally affect electrochemical performance due to its insulating character (Ref 56).

In terms of microstrain ε_0, the results for the raw powder, the as-deposited film, and the film annealed at 700 °C for 48 h are similar to values previously reported in literature (Ref 14, 57). For the raw powder, a low ε_0 of 0.02 % is determined, which increases to 1.05 % for the as-deposited film as a result of lattice distortions. After annealing at 700 °C for 48 h, ε_0 is significantly reduced to 0.16 %, which can be attributed to the recovery of an undistorted lattice.

However, ε_0 determined for the PAD-LLZO film annealed at 400 °C for 1 h deviates from the literature. Based on literature data, one would expect a value lower than that of the as-deposited sample, which is also supported by the electrochemical behavior discussed above. In contrast, an increase in microstrain is observed after annealing at 400 °C. At present, no conclusive explanation for this deviation can be given, and further investigations are required to clarify this behavior.

To summarize the findings of this study, the key properties of the investigated samples are presented once again in Table 2. Therefore, the microstructural properties are presented as dimensionless relative volume factor $f_{V,\text{as-deposited}}$, referenced with respect to the as-deposited state, and relative microstrain factor $f_{\varepsilon 0,\text{as-deposited}}$, likewise referenced to the as-deposited state. It should be noted that the factors shown for the PAD-LLZO film annealed at 400 °C were determined with respect to the data reported by Hanft et al. to allow for a meaningful comparison (Ref 14). The electrochemical properties measured at 70 °C are represented by the effective ionic conductivity $\sigma_{\text{eff, 70 °C}}$, the electronic conductivity $\sigma_{\text{el, 70 °C}}$, and the CCD $j_{\text{CCD, 70 °C}}$.

Conclusions

Identifying a suitable processing method to fabricate dense LLZO electrolyte layers remains one of the key challenges for their implementation in SSBs for commercial applications. In the present study, the potential for overcoming this challenge using the powder aerosol deposition method (PAD)—a room temperature deposition method—was examined. Using operando SEM, it was demonstrated that PAD-LLZO films can be utilized for the reversible transport of lithium, however, still at high overvoltage. In addition, current densities of up to 0.41 mA cm^{-2} were achieved with no temperature treatment applied. To further improve the cycling properties, a thermal post-treatment at mild conditions (400 °C for 1 h) was investigated. Following this thermal post-treatment, a critical current density of only 0.05 mA cm^{-2} was observed. It is assumed

that the reduction in compressive film stresses and microstrain resulted in a deterioration of the cycling stability in terms of CCD. This hypothesis can be justified by the unique nanocrystalline microstructure of PAD films with small crystallite sizes in the 10-nm range. The resulting large volume fraction of grain boundaries, in contrast to bulk LLZO, may accelerate lithium-filament formation during cycling. Considering these findings, a possible strategy to improve the resistance against filament formation and further increase ionic conductivity through the reduction of grain boundary volume fraction was proposed. Initial results indicate that increasing the annealing temperature and dwell time leads to a significant increase in grain size that reduces the grain boundary volume fraction within the film. Accordingly, it is suggested that in a primary effort future studies should focus on evaluating the electrochemical properties of PAD-LLZO films subjected to the adapted post-treatment.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at https://doi.org/10.1007/s11666-026-02240-3.

Acknowledgments Support by the BayBatt Cell Technology Center is gratefully acknowledged, funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation)—INST 91/452-1 LAGG. The authors thank the Bavarian Polymer Institute (BPI, KeyLab Electron and Optical Microscopy) for providing the SEM equipment. Furthermore, we thank the Department of Metal and Alloys (Prof. U. Glatzel) for providing the equipment for XRD measurements.

Author Contribution L.H. was responsible for film fabrication as well as sample and cell preparation, performed the electrochemical characterization experiments, and evaluated the generated data. L.H., T.F., and M.L. evaluated and discussed the data retrieved through electrochemical characterization. L.H. and D.P. performed the evaluation of the XRD data. S.L. was responsible for conducting the operando SEM observation. D.K., R.Moe., D.S.K., J. J. as well as R.M. supervised the work. L.H., D.S.K., and R.M. prepared the submitted manuscript. All authors discussed the results received, have read, and agreed to the published version of the manuscript.

Funding Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL. The authors would like to thank the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) within the framework of the FestBatt2 cluster (BMBF grant 03XP0441A and 03XP0441C) and the Bavarian Center for Battery Technology (BayBatt) for funding this research work. T.F. and J.J. acknowledge financial support from the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) under the project "CatSE 2" (grant identifier 03XP0510E).

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

References

1. A. Manthiram, X. Yu, and S. Wang, Lithium Battery Chemistries Enabled by Solid-State Electrolytes, *Nat. Rev. Mater.*, 2017, **2**, p 16103. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103
2. T. Ye, L. Li, and Y. Zhang, Recent Progress in Solid Electrolytes for Energy Storage Devices, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**, p 2000077. https://doi.org/10.1002/adfm.202000077
3. Z. Wu, Z. Xie, A. Yoshida, Z. Wang, X. Hao, A. Abudula, and G. Guan, Utmost Limits of Various Solid Electrolytes in All-solid-state Lithium Batteries: A Critical Review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2019, **109**, p 367-385. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.035
4. Y. Wang, Z. Chen, K. Jiang, Z. Shen, S. Passerini, and M. Chen, Accelerating the Development of LLZO in solid-state Batteries Toward Commercialization: A Comprehensive Review, *Small*, 2024, **20**, p e2402035. https://doi.org/10.1002/smll.202402035
5. Q. Liu, Z. Geng, C. Han, Y. Fu, S. Li, Y. He, F. Kang, and B. Li, Challenges and Perspectives of Garnet Solid Electrolytes for All solid-state Lithium Batteries, *J. Power. Sources*, 2018, **389**, p 120-134. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.019
6. X. Shen, Q. Zhang, T. Ning, T. Liu, Y. Luo, X. He, Z. Luo, and A. Lu, Critical Challenges and Progress of Solid Garnet Electrolytes for All-solid-state Batteries, *Mater. Today Chem.*, 2020, **18**, p 100368. https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100368
7. J.-F. Wu, E.-Y. Chen, Y. Yu, L. Liu, Y. Wu, W.K. Pang, V.K. Peterson, and X. Guo, Gallium-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ garnet-type Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, p 1542-1552. https://doi.org/10.1021/acsami.6b13902
8. F. Flatscher, M. Philipp, S. Ganschow, H.M.R. Wilkening, and D. Rettenwander, The Natural Critical Current Density Limit for $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Garnets, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, p 15782-15788. https://doi.org/10.1039/c9ta14177d
9. S. Randau, D.A. Weber, O. Kötz, R. Koerver, P. Braun, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, T. Adermann, J. Kulisch, W.G. Zeier, F.H. Richter, and J. Janek, Benchmarking the Performance of All-solid-state Lithium Batteries, *Nat. Energy*, 2020, **5**, p 259-270. https://doi.org/10.1038/s41560-020-0565-1
10. D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, and R. Moos, An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications, *J. Ceram. Sci. Technol.*, 2015, **6**, p 147-182. https://doi.org/10.4416/JCST2015-00018
11. T. Nazarenus, Y. Sun, J. Exner, J. Kita, and R. Moos, Powder Aerosol Deposition as a Method to Produce garnet-type Solid Ceramic Electrolytes: A Study on Electrochemical Film Properties and Industrial Applications, *Energy Technol.*, 2021, **9**, p 2100211. https://doi.org/10.1002/ente.202100211
12. T. Nazarenus, J. Schneider, L. Hennerici, R. Moos, and J. Kita, Energy Estimation of the Post-treatment Process for Powder Aerosol Deposited Solid Electrolyte Films, *Funct. Mater. Lett.*,

2023, **16**, p 2350014. https://doi.org/10.1142/S1793604723500145
13. L. Hennerici, P. Ficht, M. Schamel, U. Mansfeld, M. Linz, D. Paulus, J. Kita, M.A. Danzer, and R. Moos, Lithium All-solid-state Batteries Fabricated at Room Temperature by the Powder Aerosol Deposition Method with garnet-type Electrolyte and Graded Composite Cathode, *Adv. Mater. Technol.*, 2024, **10**, p 2400745. https://doi.org/10.1002/admt.202400745
14. D. Hanft, J. Exner, and 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*, 2017, **361**, p 61-69. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.06.061
15. M. Hahn, D. Rosenbach, A. Krimalowski, T. Nazarenus, R. Moos, M. Thelakkat, and M.A. Danzer, Investigating Solid Polymer and Ceramic Electrolytes for Lithium-Ion Batteries by Means of an Extended Distribution of Relaxation Times analysis, *Electrochim. Acta*, 2020, **344**, p 136060. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136060
16. C.-W. Ahn, J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, and D.-S. Park, Microstructure and Ionic Conductivity in $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Film Prepared by Aerosol Deposition Method, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, p A60-A63. https://doi.org/10.1149/2.0411501jes
17. R. Inada, T. Okada, A. Bando, T. Tojo, and Y. Sakurai, Properties of Garnet-Type $Li_6La_3ZrTaO_{12}$ Solid Electrolyte Films Fabricated by Aerosol Deposition Method, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 2017, **27**, p 350-355. https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.06.002
18. J. Han, A. Vu, J.J. Kim, J. Gim, J.R. Croy, T.H. Lee, and E. Lee, Room-Temperature Fabrication of garnet-type Solid-Electrolyte: Optimizing Particle Size for High Ionic Conductivity, *Chem. Eng. J.*, 2024, **481**, p 148645. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148645
19. S. Yu and D.J. Siegel, Grain Boundary Contributions to Li-Ion Transport in the Solid Electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO), *Chem. Mater.*, 2017, **29**, p 9639-9647. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02805
20. J. Exner, T. Nazarenus, D. Hanft, J. Kita, and R. Moos, What Happens during Thermal Post-treatment of Powder Aerosol Deposited Functional Ceramic Films? Explanations Based on an Experiment-Enhanced Literature Survey, *Adv. Mater.*, 2020, **32**, p e1908104. https://doi.org/10.1002/adma.201908104
21. M. Lebedev, J. Akedo, A. Iwata, S. Sugimoto and K. Inomata, NiZnCu Ferrite Thick Film with Nano Scale Crystallites Formed by the Aerosol Deposition Method, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**, p 1621-1624. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01621.x
22. N. Hoinkis, J. Schuhmacher, S. Leukel, C. Loho, A. Roters, F.H. Richter, and J. Janek, Particle Size-Dependent Degradation Kinetics of garnet-type $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ Solid Electrolyte Powders in Ambient Air, *J. Phys. Chem. C*, 2023, **127**, p 8320-8331. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01027
23. D. Hanft, P. Glosse, S. Denneler, T. Berthold, M. Oomen, S. Kauffmann-Weiss, F. Weis, W. Häßler, B. Holzapfe,l and R. Moos, The Aerosol Deposition Method: A Modified Aerosol Generation Unit to Improve Coating Quality, *Materials*, 2018, **11**, p 9. https://doi.org/10.3390/ma11091572
24. D. Balzar and H. Ledbetter, Accurate Modeling of Size and Strain Broadening in the Rietveld Refinement: The "Double-Voigt" Approach, *Adv. X-ray Anal.*, 1994, **38**, p 397-404. https://doi.org/10.1154/S0376030800018048
25. D. Balzar and H. Ledbetter, Voigt-Function Modeling in Fourier analysis of Size- and Strain-Broadened X-ray Diffraction Peaks, *J. Appl. Crystallogr.*, 1993, **26**, p 97-103. https://doi.org/10.1107/S0021889892008987
26. M. Järvinen, Application of Symmetrized Harmonics Expansion to Correction of the Preferred Orientation Effect, *J. Appl. Crystallogr.*, 1993, **26**, p 525-531. https://doi.org/10.1107/S0021889893001219
27. D. Paulus, M. Linz, A.-L. Hansen, S. van Smaalen, R. Moos, A.S. Ulrich, and D. Schönauer-Kamin, Structure Matters: A Synchrotron Study Reveals How Crystallite Structure Influences the Deposition Mechanism for the Powder Aerosol Deposition Method, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2026, **46**, p 118127. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2026.118127
28. S. Lang, L. Hennerici, D. Kramer, D. Avadanii, S. Mück, M. Linz, J. Kita, R. Moos, and R. Mönig, Formation, Growth, and Shrinkage of Voids in Lithium Metal in Contact with an LLZO Electrolyte, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2025, **17**, p 56980-56990. https://doi.org/10.1021/acsami.5c09594
29. J. Akedo, Aerosol Deposition Method for Fabrication of Nano Crystal Ceramic Layer, *MSF*, 2004, **449-452**, p 43-48. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.449-452.43
30. X. Liu, R. Garcia-Mendez, A.R. Lupini, Y. Cheng, Z.D. Hood, F. Han, A. Sharafi, J.C. Idrobo, N.J. Dudney, C. Wang, C. Ma, J. Sakamoto, and M. Chi, Local Electronic Structure Variation Resulting in Li 'filament' Formation within Solid Electrolytes, *Nat. Mater.*, 2021, **20**, p 1485-1490. https://doi.org/10.1038/s41563-021-01019-x
31. Y. Lu, X. Huang, Y. Ruan, Q. Wang, R. Kun, J. Yang, and Z. Wen, An in situ Element Permeation Constructed High Endurance Li-LLZO Interface at High Current Densities, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, p 18853-18858. https://doi.org/10.1039/c8ta07241h
32. X. Huang, Y. Lu, Z. Song, K. Rui, Q. Wang, T. Xiu, M.E. Badding, and Z. Wen, Manipulating Li_2O Atmosphere for Sintering Dense $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte, *Energy Storage Mater.*, 2019, **22**, p 207-217. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.01.018
33. A. Sharafi, C.G. Haslam, R.D. Kerns, J. Wolfenstine, and J. Sakamoto, Controlling and Correlating the Effect of Grain Size with the Mechanical and Electrochemical Properties of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid-state Electrolyte, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, p 21491-21504. https://doi.org/10.1039/c7ta06790a
34. R.H. Basappa, T. Ito, and H. Yamada, Contact between garnet-type Solid Electrolyte and Lithium Metal Anode: Influence on Charge Transfer Resistance and short Circuit Prevention, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, **164**, p A666-A671. https://doi.org/10.1149/2.0841704jes
35. F.M. Pesci, R.H. Brugge, A.K.O. Hekselman, A. Cavallaro, R.J. Chater, and A. Aguadero, Elucidating the Role of Dopants in the Critical Current Density for Dendrite Formation in Garnet Electrolytes, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, p 19817-19827. https://doi.org/10.1039/c8ta08366e
36. Y. Lu, C.-Z. Zhao, H. Yuan, X.-B. Cheng, J.-Q. Huang, and Q. Zhang, Critical Current Density in Solid-State Lithium Metal Batteries: Mechanism, Influences, and Strategies, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31**, p 2009925. https://doi.org/10.1002/adfm.202009925
37. J.-F. Wu, W.K. Pang, V.K. Peterson, L. Wei, and X. Guo, garnet-type Fast Li-Ion Conductors with High Ionic Conductivities for All-solid-state Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, p 12461-12468. https://doi.org/10.1021/acsami.7b00614
38. E. Rangasamy, J. Wolfenstine, and J. Sakamoto, The Role of Al and Li Concentration on the Formation of Cubic Garnet Solid Electrolyte of Nominal Composition $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, *Solid State Ion.*, 2012, **206**, p 28. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.10.022
39. J. Akedo, Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices, *J. Therm. Spray Tech.*, 2008, **17**, p 181-198. https://doi.org/10.1007/s11666-008-9163-7
40. D. Paulus, J. Kita, and R. Moos, Relaxation Behavior of Intrinsic Compressive Stress in Powder Aerosol Co-deposited Films:

Rethinking PAD Films as Nanomaterials, *Ceram. Int.*, 2023, **49**, p 38375-38381. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.065
41. O. Sharifi, M. Golmohammad, M. Soozandeh, and A.S. Mehranjani, Improved Ga-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ garnet-type Solid Electrolytes for solid-state Li-ion Batteries, *J. Solid State Electrochem.*, 2023, **27**, p 2433-2444. https://doi.org/10.1007/s10008-023-05522-w
42. D. Rettenwander, G. Redhammer, F. Preishuber-Pflügl, L. Cheng, L. Miara, R. Wagner, A. Welzl, E. Suard, M.M. Doeff, M. Wilkening, J. Fleig, and G. Amthauer, Structural and Electrochemical Consequences of Al and Ga Cosubstitution in $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolytes, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, p 2384-2392. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00579
43. J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, and A.R. West, Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Adv. Mater.*, 1990, **2**, p 132-138. https://doi.org/10.1002/adma.19900020304
44. D. Rettenwander, A. Welzl, L. Cheng, J. Fleig, M. Musso, E. Suard, M.M. Doeff, G.J. Redhammer, and G. Amthauer, Synthesis, Crystal Chemistry, and Electrochemical Properties of $Li_{(7-2x)}La_3Zr_{(2-x)}Mo_{(x)}O_{12}$ (x = 0.1-0.4): Stabilization of the Cubic Garnet Polymorph via Substitution of Zr^{4+} by Mo^{6+}, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, p 10440-10449. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01895
45. R. Hongahally Basappa, T. Ito, T. Morimura, R. Bekarevich, K. Mitsuishi, and H. Yamada, Grain Boundary Modification to Suppress Lithium Penetration through garnet-type Solid Electrolyte, *J. Power. Sources*, 2017, **363**, p 145-152. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.088
46. T. Krauskopf, H. Hartmann, W.G. Zeier, and J. Janek, Toward a Fundamental Understanding of the Lithium Metal Anode in Solid-State Batteries-an Electrochemo-Mechanical Study on the Garnet-Type Solid Electrolyte $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, p 14463-14477. https://doi.org/10.1021/acsami.9b02537
47. T. Krauskopf, F.H. Richter, W.G. Zeier, and J. Janek, Physicochemical Concepts of the Lithium Metal Anode in solid-state Batteries, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, p 7745-7794. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00431
48. C. Zhu, T. Fuchs, S.A.L. Weber, F.H. Richter, G. Glasser, F. Weber, H.-J. Butt, J. Janek, and R. Berger, Understanding the Evolution of Lithium Dendrites at $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ Grain Boundaries via Operando Microscopy Techniques, *Nat. Commun.*, 2023, **14**, p 1300. https://doi.org/10.1038/s41467-023-36792-7
49. M. Linz, F. Bühner, D. Paulus, L. Hennerici, Y. Guo, V. Mereacre, U. Mansfeld, M. Seipenbusch, J. Kita, and R. Moos, Revealing the Deposition Mechanism of the Powder Aerosol Deposition Method Using Ceramic Oxide Core-Shell Particles, *Adv. Mater.*, 2024, **36**, p 2308294. https://doi.org/10.1002/adma.202308294
50. C.D. Fincher, C.E. Athanasiou, C. Gilgenbach, M. Wang, B.W. Sheldon, W.C. Carter, and Y.-M. Chiang, Controlling Dendrite Propagation in solid-state Batteries with Engineered Stress, *Joule*, 2022, **6**, p 2794-2809. https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.10.011
51. N.H. Khansur, U. Eckstein, K. Riess, A. Martin, J. Drnec, U. Deisinger, and K.G. Webber, Synchrotron X-ray Microdiffraction Study of Residual Stresses in $BaTiO_3$ Films Deposited at Room Temperature by Aerosol Deposition, *Scripta Mater.*, 2018, **157**, p 86-89. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.07.045
52. J. Adamczyk and P. Fuierer, Compressive Stress in Nano-crystalline Titanium Dioxide films by Aerosol Deposition, *Surf. Coat. Tech.*, 2018, **350**, p 542-549. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.015
53. M. Schubert, J. Exner, and R. Moos, Influence of Carrier Gas Composition on the Stress of Al_2O_3 Coatings Prepared by the Aerosol Deposition Method, *Materials*, 2014, **7**, p 5633-5642. https://doi.org/10.3390/ma7085633
54. J. Neises, W.S. Scheld, A.-R. Seok, S. Lobe, M. Finsterbusch, S. Uhlenbruck, R. Schmechel, and N. Benson, Study of Thermal Material Properties for Ta- and Al-Substituted $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) solid-state Electrolyte in Dependency of Temperature and Grain Size, *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**, p 12177-12186. https://doi.org/10.1039/d2ta00323f
55. M. Huang, T. Liu, Y. Deng, H. Geng, Y. Shen, Y. Lin, and C.-W. Nan, Effect of Sintering Temperature on Structure and Ionic Conductivity of $Li_{7-x}La_3Zr_2O_{12-0.5x}$ (x=0.5 ~ 0.7) Ceramics, *Solid State Ionics*, 2011, **204-205**, p 41-45. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.10.003
56. 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, and W.-S. Hong, Effects of Crystallinity and Impurities on the Electrical Conductivity of Li-La-Zr-O Thin Films, *Thin Solid Films*, 2015, **576**, p 55-60. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.019
57. J. Exner, P. Fuierer, and R. Moos, Aerosol Deposition of (Cu,Ti) Substituted Bismuth Vanadate Films, *Thin Solid Films*, 2014, **573**, p 185-190. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.037
58. F. Zhuo, U.R. Eckstein, N.H. Khansur, C. Dietz, D. Urushihara, T. Asaka, K. Kakimoto, K.G. Webber, X. Fang, and J. Rödel, Temperature-Induced Changes of the Electrical and Mechanical Properties of Aerosol-Deposited $BaTiO_3$ Thick Films for Energy Storage Applications, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2022, **105**, p 4108-4121. https://doi.org/10.1111/jace.18377

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Supporting Information

Table S1. Film thickness d_{LLZO} used for the evaluation of the data gathered during electrochemical characterization of the samples utilized in this study. The data presented were obtained from representative substrates that were included in each fabrication batch and not used during electrochemical characterization but. d_{LLZO} was measured at six distinct locations, and the average value was used for the evaluation of the data.

figure	characterization method	d_{LLZO} / µm	
3	As-deposited PAD-LLZO film: • Hebb-Wagner Polarization	33.0 29.3 32.3 37.3 34.8 34.7	33.4
3, 4	As-deposited PAD-LLZO film: • determination of activation energy (Arrhenius plot) • CCD determination	29.6 31.0 33.5 31.7 29.9 31.0	31.1
6	PAD-LLZO film annealed at 400 °C for 1 h: • Hebb-Wagner Polarization	41.8 45.0 39.5 43.5 47.8 35.5	42.1
6, 7	PAD-LLZO film annealed at 400 °C for 1 h: • determination of activation energy (Arrhenius plot) • CCD determination	27.1 27.1 40.0 25.7 29.1 42.9	32.0

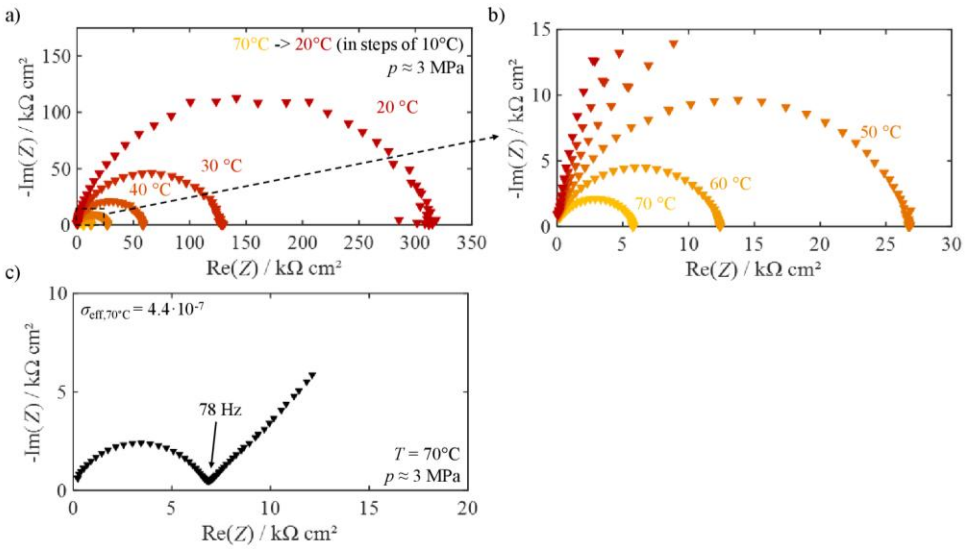


Figure S1: a), b) Temperature-dependent EIS spectra of an as-deposited PAD-LLZO film in the temperature range 70°C (yellow) to 20°C (red). c) EIS spectrum measured at 70°C of an as-deposited PAD-LLZO film during Hebb-Wagner polarization to determine σ_{eff}. The applied external pressure was ~ 3MPa.

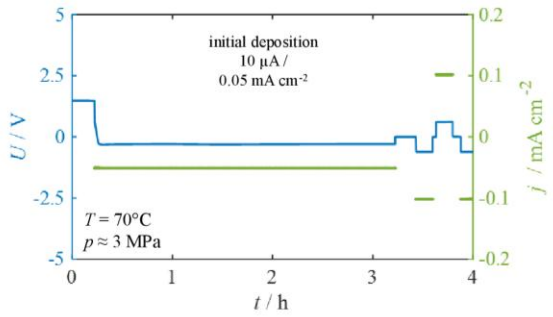


Figure S2. Initial lithium electrodeposition for the PAD-LLZO electrochemically characterized in the as-deposited state (**Figure 3**). The applied external pressure was ~ 3MPa at a temperature of 70°C.

Table S2. Results of the equivalent circuit fitting of the EIS measurements displayed in Figure 3 c). The applied model structure is R_1Q_1.

R_1 / Ω cm²	Q_1 / F	α_1
$5.8 \cdot 10^3$	$5.4 \cdot 10^{-9}$	0.82

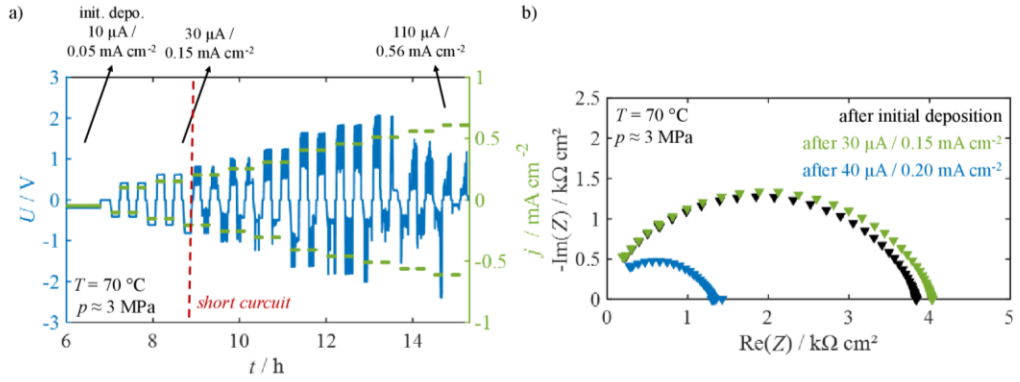


Figure S3: Determination of the CCD of an as-deposited PAD-LLZO film in a Cu|Li|LLZO|Li cell setup: a) Stripping and plating of lithium (the duration of the initial deposition was extended to approximately 7 h), c) EIS spectra measured during the CCD determination. The applied external pressure throughout all characterizations steps was ~ 3 MPa at 70°C.

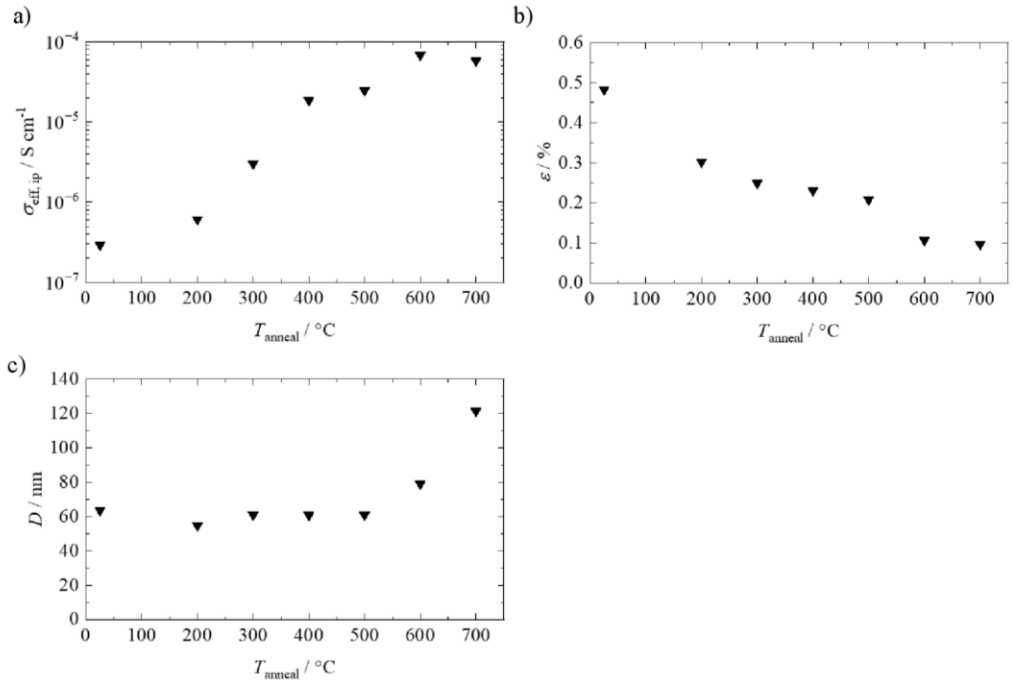


Figure S4. Graphical representation of the study by Hanft et al. on the effect of thermal annealing on various properties of PAD-LLZO films. a) In-plane conductivity ($\sigma_{eff, ip}$) measured at room temperature, b) microstrain ε_0, and c) crystallite size D of PAD-LLZO films as a function of the annealing temperature (T_{anneal}) in the range from 25°C to 700°C. The graphical representation presented herein is created based on data from Hanft et al..

In **Figure S4** the in-plane conductivity $\sigma_{\text{eff, ip}}$, the microstrain ε_0, and the crystallize size D as a function of the annealing temperature, ranging from 25°C to 700°C with dwell times of 1 h as obtained in a study by Hanft et al. are given. The values for $\sigma_{\text{eff, ip}}$, were measured at room temperature on screen-printed gold interdigital electrodes and are assigned to the ionic conductivity of the film. The ε_0 and D were determined by a Rietveld refinement of XRD data acquired on PAD-LLZO films deposited on silicon wafers.

Figure S4 a) shows that the conductivity $\sigma_{\text{eff, ip}}$ can be increased up to two orders of magnitude from approximately 10^{-7} S cm^{-1} to approximately 10^{-5} S cm^{-1} by annealing the samples at 400°C. At higher temperatures, there is a further, but less pronounced increase in $\sigma_{\text{eff, ip}}$. For the microstrain ε_0, a continuous decrease is observed over the entire range of T_{anneal}. The microstrain decreases from 0.48 % in the as-deposited state to 0.23 % at 400°C and 0.10 % at 700°C, respectively (c.f. **Figure S4 b)**). The crystallite size D (**Figure S4 c)**) is not affected by annealing up to 500°C. At T_{anneal} = 600°C and 700°C, D increases from approximately 60 nm to 80 nm and 120 nm, respectively (green markers).

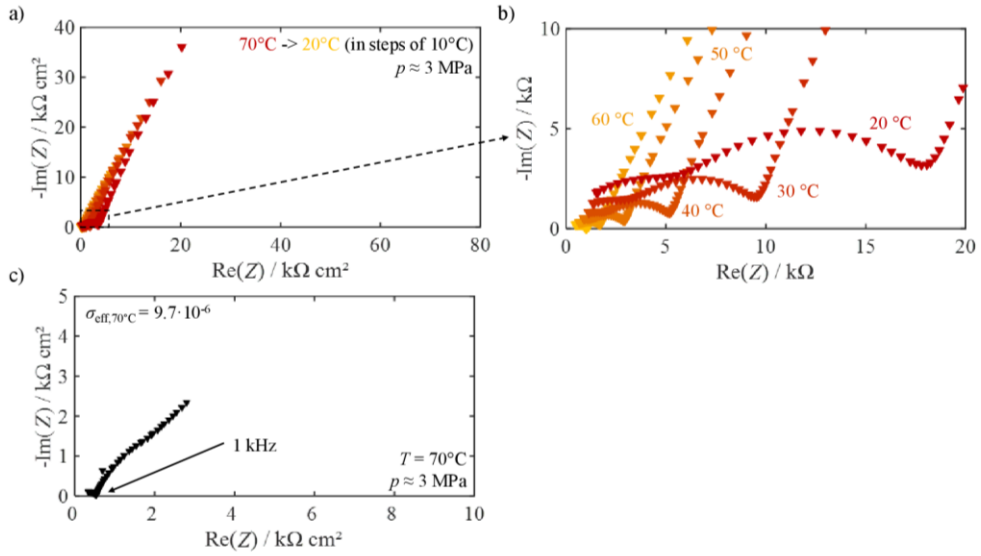


Figure S5: a), b) Temperature-dependent EIS spectra of a PAD-LLZO film annealed at 400°C for 1 h in the temperature range 70°C (yellow) to 20°C (red). c) EIS spectrum measured at 70°C of a PAD-LLZO film annealed at 400°C for 1 h during Hebb-Wagner polarization to determine σ_{eff}. The applied external pressure was ~ 3 MPa.

Table S3. Results of the equivalent circuit fit of the EIS measurement before the initial lithium electrodeposition displayed in Figure 5 c) and d). The applied model structure is R_1Q_1-R_2Q_2-$Q_{Int.}$

R_1 / Ω cm²	Q_1 / F	α_1	R_2 / Ω cm²	Q_2 / F	α_2	Q_{Int} / F	α_{Int}
114	$5.6 \cdot 10^{-9}$	0.88	$4.6 \cdot 10^{2}$	$7.6 \cdot 10^{-8}$	0.88	$2.8 \cdot 10^{-5}$	0.56

Table S4. Overview on the result of the cycling experiment conducted on PAD-LLZO films annealed at 400°C for 1 h in a Cu|LLZO|Li cell setup.

Cell Nr.	d_{LLZO}/ µm	observation
1	32.0	• intact cell BOL • potential drop after approx. 1 h during initial lithium electrodeposition • after initial lithium electrodeposition only real part of impedance to be observed
2	32.0	• intact cell BOL • potential drop after approx. 0.25 h during initial lithium electrodeposition • after initial lithium electrodeposition only real part of impedance to be observed
3	35.0	• intact cell BOL • potential drop after approx. 0.75 h during initial lithium electrodeposition • after initial lithium electrodeposition only real part of impedance to be observed
4	19.8	• intact cell BOL • potential drop after approx. 1.5 h during initial lithium electrodeposition
5	16.5	• intact cell BOL • constant decrease in potential during initial lithium electrodeposition • potential drop after approx. 8.5 h during initial lithium electrodeposition

		• after initial lithium electrodeposition only real part of impedance to be observed
6	16.5	• intact cell BOL • potential drop after approx. 0.7 h during initial lithium electrodeposition

Literaturverzeichnis

[1] A. Yoshina: Brief History and Future of the Lithium-Ion Battery (2019). Verfügbar unter: https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/yoshino-lecture.pdf (Aufgerufen am: 21 Oktober, 2025).

[2] B. Scrosati, J. Garche: Lithium batteries: Status, prospects and future, *J. Power Sources*, **195**, 2419 (2010), doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048

[3] 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 (2017), doi: 10.1007/s10008-017-3610-7

[4] J.B. Goodenough, K.-S. Park: The Li-ion rechargeable battery: a perspective, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 1167 (2013), doi: 10.1021/ja3091438

[5] I.P.o.C. Change (ed.): Climate Change 2022 - Mitigation of Climate Change, Cambridge University Press (2023), ISBN 9781009157926, doi: 10.1017/9781009157926

[6] IEA: Global EV Outlook 2024 - Moving towards increased affordability (2024). Verfügbar unter: https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2024 (Aufgerufen am: 14 November, 2025).

[7] H. Ritchie: Tracking global data on electric vehicles. Verfügbar unter: https://ourworldindata.org/electric-car-sales (Aufgerufen am: 21 Oktober, 2025).

[8] C.M. Adim Ali: The Evolution of Electric Vehicle Battery Technology (2024). Verfügbar unter: https://www.spglobal.com/automotive-insights/en/blogs/2024/11/the-evolution-of-electric-vehicle-battery-technology (Aufgerufen am: 21 Oktober, 2025).

[9] Nobel Prize Outreach: Nobel Prize in Chemistry 2019 - For the development of lithium-ion batteries (2019). Verfügbar unter: https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/ (Aufgerufen am: 21 Oktober, 2025).

[10] J. Chen: Recent Progress in Advanced Materials for Lithium Ion Batteries, *Materials*, **6**, 156 (2013), doi: 10.3390/ma6010156

[11] K. Xu: Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, **104**, 4303 (2004), doi: 10.1021/cr030203g

[12] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli: A critical review-promises and barriers of conversion electrodes for Li-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.*, **21**, 1907 (2017), doi: 10.1007/s10008-017-3580-9

[13] J. Janek, W.G. Zeier: A solid future for battery development, *Nat. Energy*, **1**, 1 (2016), doi: 10.1038/NENERGY.2016.141

[14] T.M. Bandhauer, S. Garimella, T.F. Fuller: A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, R1 (2011), doi: 10.1149/1.3515880

[15] Z. Wu, Z. Xie, A. Yoshida, Z. Wang, X. Hao, A. Abudula, G. Guan: Utmost limits of various solid electrolytes in all-solid-state lithium batteries: A critical review, *Renew. Sust. Energ.*, **109**, 367 (2019), doi: 10.1016/j.rser.2019.04.035

[16] T. Ye, L. Li, Y. Zhang: Recent Progress in Solid Electrolytes for Energy Storage Devices, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 2000077 (2020), doi: 10.1002/adfm.202000077

[17] A. Manthiram, X. Yu, S. Wang: Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 16103 (2017), doi: 10.1038/natrevmats.2016.103

[18] W.-Z. Huang, P. Xu, X.-Y. Huang, C.-Z. Zhao, X. Bie, H. Zhang, A. Chen, E. Kuzmina, E. Karaseva, V. Kolosnitsyn, X. Zhai, T. Jiang, L.-Z. Fan, D. Wang, Q. Zhang: Lithium metal anode: Past, present, and future, *MetalMat*, **1** (2024), doi: 10.1002/metm.6

[19] Y. Zhang, W. Luo, C. Wang, Y. Li, C. Chen, J. Song, J. Dai, E.M. Hitz, S. Xu, C. Yang, Y. Wang, L. Hu: High-capacity, low-tortuosity, and channel-guided lithium metal anode, *PNAS*, **114**, 3584 (2017), doi: 10.1073/pnas.1618871114

[20] G. Crabtree, E. Kócs, L. Trahey: The energy-storage frontier: Lithium-ion batteries and beyond, *MRS Bull.*, **40**, 1067 (2015), doi: 10.1557/mrs.2015.259

[21] G.N. Lewis, F.G. Keyes: The Potential of the Lithium Electrode, *J. Am. Chem. Soc.*, **35**, 340 (1913), doi: 10.1021/ja02193a004

[22] Q. Liu, Z. Geng, C. Han, Y. Fu, S. Li, Y. He, F. Kang, B. Li: Challenges and perspectives of garnet solid electrolytes for all solid-state lithium batteries, *J. Power Sources*, **389**, 120 (2018), doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.019

[23] F. Ospina-Acevedo, N. Guo, P.B. Balbuena: Lithium oxidation and electrolyte decomposition at Li-metal/liquid electrolyte interfaces, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 17036 (2020), doi: 10.1039/d0ta05132b

[24] J. Lee, Y. Park, J.W. Choi: Navigating interfacial challenges in lithium metal batteries: from fundamental understanding to practical realization, *Nano Converg.*, **12**, 25 (2025), doi: 10.1186/s40580-025-00491-4

[25] A. Varzi, R. Raccichini, S. Passerini, B. Scrosati: Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 17251 (2016), doi: 10.1039/c6ta07384k

[26] C. Monroe, J. Newman: The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A396 (2005), doi: 10.1149/1.1850854

[27] P. Albertus, S. Babinec, S. Litzelman, A. Newman: Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries, *Nat. Energy*, **3**, 16 (2018), doi: 10.1038/s41560-017-0047-2

[28] F. Flatscher, M. Philipp, S. Ganschow, H.M.R. Wilkening, D. Rettenwander: The natural critical current density limit for $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ garnets, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 15782 (2020), doi: 10.1039/C9TA14177D

[29] K. Xu: Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond, *Chem. Rev.*, **114**, 11503 (2014), doi: 10.1021/cr500003w

[30] N. Boaretto, I. Garbayo, S. Valiyaveettil-SobhanRaj, A. Quintela, C. Li, M. Casas-Cabanas, F. Aguesse: Lithium solid-state batteries: State-of-the-art and challenges for materials, interfaces and processing, *J. Power Sources*, **502**, 229919 (2021), doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229919

[31] J.C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.-H. Chang, N. Pour, S.F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, Y. Shao-Horn: Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium

Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction, *Chem. Rev.*, **116**, 140 (2016), doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00563

[32] P. Albertus, V. Anandan, C. Ban, N. Balsara, I. Belharouak, J. Buettner-Garrett, Z. Chen, C. Daniel, M. Doeff, N.J. Dudney, B. Dunn, S.J. Harris, S. Herle, E. Herbert, S. Kalnaus, J.A. Libera, D. Lu, S. Martin, B.D. McCloskey, M.T. McDowell, Y.S. Meng, J. Nanda, J. Sakamoto, E.C. Self, S. Tepavcevic, E. Wachsman, C. Wang, A.S. Westover, J. Xiao, T. Yersak: Challenges for and Pathways toward Li-Metal-Based All-Solid-State Batteries, *ACS Energy Lett.*, 1399 (2021), doi: 10.1021/acsenergylett.1c00445

[33] S. Randau, D.A. Weber, O. Kötz, R. Koerver, P. Braun, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, T. Adermann, J. Kulisch, W.G. Zeier, F.H. Richter, J. Janek: Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries, *Nat. Energy*, **5**, 259 (2020), doi: 10.1038/s41560-020-0565-1

[34] K.V. Kravchyk, F. Okur, M.V. Kovalenko: Break-Even Analysis of All-Solid-State Batteries with Li-Garnet Solid Electrolytes, *ACS Energy Lett.*, **6**, 2202 (2021), doi: 10.1021/acsenergylett.1c00672

[35] Y. Wang, Z. Chen, K. Jiang, Z. Shen, S. Passerini, M. Chen: Accelerating the Development of LLZO in Solid-State Batteries Toward Commercialization: A Comprehensive Review, *Small*, **20**, e2402035 (2024), doi: 10.1002/smll.202402035

[36] J. Liu, T. Wang, J. Yu, S. Li, H. Ma, X. Liu: Review of the Developments and Difficulties in Inorganic Solid-State Electrolytes, *Materials*, **16** (2023), doi: 10.3390/ma16062510

[37] M. Balaish, K.J. Kim, H. Chu, Y. Zhu, J.C. Gonzalez-Rosillo, L. Kong, H. Paik, S. Weinmann, Z.D. Hood, J. Hinricher, L.J. Miara, J.L.M. Rupp: Emerging processing guidelines for solid electrolytes in the era of oxide-based solid-state batteries, *Chem. Soc. Rev.*, **54**, 8925 (2025), doi: 10.1039/d5cs00358j

[38] A. Manthiram: An Outlook on Lithium Ion Battery Technology, *ACS Cent. Sci.*, **3**, 1063 (2017), doi: 10.1021/acscentsci.7b00288

[39] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui: A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.*, **10**, 682 (2011), doi: 10.1038/nmat3066

[40] 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** (2016), doi: 10.1038/nenergy.2016.30

[41] J.-F. Wu, E.-Y. Chen, Y. Yu, L. Liu, Y. Wu, W.K. Pang, V.K. Peterson, X. Guo: Gallium-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Garnet-Type Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 1542 (2017), doi: 10.1021/acsami.6b13902

[42] Y. Lu, C.-Z. Zhao, H. Yuan, X.-B. Cheng, J.-Q. Huang, Q. Zhang: Critical Current Density in Solid-State Lithium Metal Batteries: Mechanism, Influences, and Strategies, *Adv. Funct. Mater.*, **31** (2021), doi: 10.1002/adfm.202009925

[43] H. Zheng, S. Wu, R. Tian, Z. Xu, H. Zhu, H. Duan, H. Liu: Intrinsic Lithiophilicity of Li–Garnet Electrolytes Enabling High-Rate Lithium Cycling, *Adv. Funct. Mater.*, **30** (2020), doi: 10.1002/adfm.201906189

[44] X. Shen, Q. Zhang, T. Ning, T. Liu, Y. Luo, X. He, Z. Luo, A. Lu: Critical challenges and progress of solid garnet electrolytes for all-solid-state batteries, *Mater. Today Chem.*, **18**, 100368 (2020), doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100368

[45] 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 (2017), doi: 10.1021/acsami.7b00614

[46] E. Rangasamy, J. Wolfenstine, J. Sakamoto: The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, *Solid State Ion.*, **206**, 28 (2012), doi: 10.1016/j.ssi.2011.10.022

[47] F. Han, A.S. Westover, J. Yue, X. Fan, F. Wang, M. Chi, D.N. Leonard, N.J. Dudney, H. Wang, C. Wang: High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes, *Nat. Energy*, **4**, 187 (2019), doi: 10.1038/s41560-018-0312-z

[48] N.H. Gaukås, T.O. Sunde, B. Arstad, A.H. Reksten, E. Stefan, A. Thøgersen, M.K. Pedersen, T. Norby, Y. Larring: Effects of Different Doping Strategies on Cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid-State Li-Ion Battery Electrolytes, *ACS Appl. Energy Mater.*, **7**, 12141 (2024), doi: 10.1021/acsaem.4c02708

[49] T. Fuchs, C.G. Haslam, F.H. Richter, J. Sakamoto, J. Janek: Evaluating the Use of Critical Current Density Tests of Symmetric Lithium Transference Cells with Solid Electrolytes, *Adv. Energy Mater.*, **13** (2023), doi: 10.1002/aenm.202302383

[50] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner: Fast lithium ion conduction in garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **46**, 7778 (2007), doi: 10.1002/anie.200701144

[51] 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 "$Li_7La_3Zr_2O_{12}$" garnet: a fast lithium-ion conductor, *Inorg. Chem.*, **50**, 1089 (2011), doi: 10.1021/ic101914e

[52] G. Larraz, A. Orera, M.L. Sanjuán: Cubic phases of garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$: the role of hydration, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 11419 (2013), doi: 10.1039/c3ta11996c

[53] J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto: Synthesis and structure analysis of tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ with the garnet-related type structure, *J. Solid State Chem.*, **182**, 2046 (2009), doi: 10.1016/j.jssc.2009.05.020

[54] M.M. Raju, F. Altayran, M. Johnson, D. Wang, Q. Zhang: Crystal Structure and Preparation of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) Solid-State Electrolyte and Doping Impacts on the Conductivity: An Overview, *Electrochem.*, **2**, 390 (2021), doi: 10.3390/electrochem2030026

[55] V. Thangadurai, S. Narayanan, D. Pinzaru: Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 4714 (2014), doi: 10.1039/c4cs00020j

[56] H. Yang, N. Wu: Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: A review, *Energy Sci. Eng.*, **10**, 1643 (2022), doi: 10.1002/ese3.1163

[57] S.R. Narayanan, A.K. Manohar, B.V. Ratnakumar: Fundamental Aspects of Ion Transport In Solid Electrolytes, Published in: N.J. Dudney, W.C. West, J. Nanda (Hrsg.), *Handbook of Solid State Batteries*, WORLD SCIENTIFIC (2015), 3–50, ISBN 978-981-4651-89-9, doi: 10.1142/9789814651905_0001

[58] X. He, Y. Zhu, Y. Mo: Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors, *Nat. Commun.*, **8**, 15893 (2017), doi: 10.1038/ncomms15893

[59] A.C. Moy, A. Manjón-Sanz, T.C. Caracciolo, M.V. Lobanov, G.M. Veith, J. Sakamoto: Effects of Al concentration on the structure and conductivity of lithium lanthanum zirconium oxide, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 28193 (2024), doi: 10.1039/d4ta04862h

[60] J. Wolfenstine, J. Ratchford, E. Rangasamy, J. Sakamoto, J.L. Allen: Synthesis and high Li-ion conductivity of Ga-stabilized cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, *Mater. Chem. Phys.*, **134**, 571 (2012), doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.03.054

[61] D. Rettenwander, G. Redhammer, F. Preishuber-Pflügl, L. Cheng, L. Miara, R. Wagner, A. Welzl, E. Suard, M.M. Doeff, M. Wilkening, J. Fleig, G. Amthauer: Structural and Electrochemical Consequences of Al and Ga Cosubstitution in $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolytes, *Chem. Mater.*, **28**, 2384 (2016), doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00579

[62] T. Thompson, A. Sharafi, M.D. Johannes, A. Huq, J.L. Allen, J. Wolfenstine, J. Sakamoto: A Tale of Two Sites: On Defining the Carrier Concentration in Garnet-Based Ionic Conductors for Advanced Li Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **5** (2015), doi: 10.1002/aenm.201500096

[63] SMM Information & Technology Co., Ltd.: 4N Gallium Oxide Price, USD/kg. Verfügbar unter: https://www.metal.com/Indium-Germanium-Gallium/202209070002 (Aufgerufen am: 11 November, 2025).

[64] SMM Information & Technology Co., Ltd.: Tantalum Pentoxide (Ta_2O_5 ≥99.5 %) Price USD/kg. Verfügbar unter: https://www.metal.com/Niobium-Tantalum/202107020001 (Aufgerufen am: 11 November, 2025).

[65] SMM Information & Technology Co., Ltd.: Alumina Price FOB Eastern Australia Price, USD/mt. Verfügbar unter: https://www.metal.com/en/prices/202412260002 (Aufgerufen am: 11 November, 2025).

[66] D. Rettenwander, P. Blaha, R. Laskowski, K. Schwarz, P. Bottke, M. Wilkening, C.A. Geiger, G. Amthauer: DFT Study of the Role of Al^{3+} in the Fast Ion-Conductor $Li_{7-3x}Al_{3+x}La_3Zr_2O_{12}$ Garnet, *Chem. Mater.*, **26**, 2617 (2014), doi: 10.1021/cm5000999

[67] M. Kotobuki, K. Kanamura, Y. Sato, T. Yoshida: Fabrication of all-solid-state lithium battery with lithium metal anode using Al_2O_3-added $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte, *J. Power Sources*, **196**, 7750 (2011), doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.04.047

[68] F. Wu, G. Yushin: Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, **10**, 435 (2017), doi: 10.1039/c6ee02326f

[69] S. Permien, S. Indris, U. Schürmann, L. Kienle, S. Zander, S. Doyle, W. Bensch: What Happens Structurally and Electronically during the Li Conversion Reaction of $CoFe_2O_4$ Nanoparticles: An Operando XAS and XRD Investigation, *Chem. Mater.*, **28**, 434 (2016), doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01754

[70] J. Xu, F. Lin, M.M. Doeff, W. Tong: A review of Ni-based layered oxides for rechargeable Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 874 (2017), doi: 10.1039/c6ta07991a

[71] A. Manthiram, J.B. Goodenough: Layered lithium cobalt oxide cathodes, *Nat. Energy*, **6**, 323 (2021), doi: 10.1038/s41560-020-00764-8

[72] M. Akhilash, P.S. Salini, B. John, T.D. Mercy: A journey through layered cathode materials for lithium ion cells – From lithium cobalt oxide to lithium-rich transition metal oxides, *J. Alloys Compd.*, **869**, 159239 (2021), doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159239

[73] G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, L.C. Klein: CoO_2, The End Member of the Li_xCoO_2 Solid Solution, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1114 (1996), doi: 10.1149/1.1836594

[74] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough: Li_xCoO_2 (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980), doi: 10.1016/0025-5408(80)90012-4

[75] E. Antolin: $LiCoO_2$: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties, *Solid State Ion.*, **170**, 159 (2004), doi: 10.1016/j.ssi.2004.04.003

[76] D. Carlier, A. van der Ven, C. Delmas, G. Ceder: First-Principles Investigation of Phase Stability in the O2-$LiCoO_2$ System, *Chem. Mater.*, **15**, 2651 (2003), doi: 10.1021/cm030002t

[77] A. van der Ven, M.K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse, J. Hafner: First-principles investigation of phase stability in Li_xCoO_2, *Phys. Rev. B*, **58**, 2975 (1998), doi: 10.1103/PhysRevB.58.2975

[78] H. Xia, L. Lu, Y.S. Meng, G. Ceder: Phase Transitions and High-Voltage Electrochemical Behavior of $LiCoO_2$ Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A337 (2007), doi: 10.1149/1.2509021

[79] L. Maugeri, L. Simonelli, A. Iadecola, B. Joseph, M. Okubo, I. Honma, H. Wadati, T. Mizokawa, N.L. Saini: Temperature dependent local structure of $LiCoO_2$ nanoparticles determined by Co K-edge X-ray absorption fine structure, *J. Power Sources*, **229**, 272 (2013), doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.127

[80] D. Uxa, E. Hüger, K. Meyer, L. Dörrer, H. Schmidt: Lithium-Ion Diffusion in Near-Stoichiometric Polycrystalline and Monocrystalline $LiCoO_2$, *Chem. Mater.*, **35**, 3307 (2023), doi: 10.1021/acs.chemmater.3c00359

[81] F. Schipper, E.M. Erickson, C. Erk, J.-Y. Shin, F.F. Chesneau, D. Aurbach: Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A6220-A6228 (2017), doi: 10.1149/2.0351701jes

[82] Z. Lin, K. Fan, T. Liu, Z. Xu, G. Chen, H. Zhang, H. Li, X. Guo, X. Zhang, Y. Zhu, P. Hou, H. Huang: Mitigating Lattice Distortion of High-Voltage $LiCoO_2$ via Core-Shell Structure Induced by Cationic Heterogeneous Co-Doping for Lithium-Ion Batteries, *Nano-Micro Lett.*, **16**, 48 (2023), doi: 10.1007/s40820-023-01269-1

[83] Q. Liu, X. Su, D. Lei, Y. Qin, J. Wen, F. Guo, Y.A. Wu, Y. Rong, R. Kou, X. Xiao, F. Aguesse, J. Bareño, Y. Ren, W. Lu, Y. Li: Approaching the capacity limit of lithium cobalt oxide in lithium ion batteries via lanthanum and aluminium doping, *Nat. Energy*, **3**, 936 (2018), doi: 10.1038/s41560-018-0180-6

[84] H.H. Sun, H.-H. Ryu, U.-H. Kim, J.A. Weeks, A. Heller, Y.-K. Sun, C.B. Mullins: Beyond Doping and Coating: Prospective Strategies for Stable High-Capacity Layered Ni-Rich Cathodes, *ACS Energy Lett.*, **5**, 1136 (2020), doi: 10.1021/acsenergylett.0c00191

[85] F.T. Geldasa, M.A. Kebede, M.W. Shura, F.G. Hone: Identifying surface degradation, mechanical failure, and thermal instability phenomena of high energy density Ni-rich NCM cathode materials for lithium-ion batteries: a review, *RSC Adv.*, **12**, 5891 (2022), doi: 10.1039/d1ra08401a

[86] M. Ahangari, B. Szalai, J. Lujan, M. Zhou, H. Luo: Advancements and Challenges in High-Capacity Ni-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Materials*, **17** (2024), doi: 10.3390/ma17040801

[87] S.-M. Bak, E. Hu, Y. Zhou, X. Yu, S.D. Senanayake, S.-J. Cho, K.-B. Kim, K.Y. Chung, X.-Q. Yang, K.-W. Nam: Structural changes and thermal stability of charged $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ cathode materials studied by combined in situ time-resolved XRD and mass spectroscopy, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 22594 (2014), doi: 10.1021/am506712c

[88] K. Ishidzu, Y. Oka, T. Nakamura: Lattice volume change during charge/discharge reaction and cycle performance of $Li[Ni_xCo_yMn_z]O_2$, *Solid State Ion.*, **288**, 176 (2016), doi: 10.1016/j.ssi.2016.01.009

[89] S. Yu, R.D. Schmidt, R. Garcia-Mendez, E. Herbert, N.J. Dudney, J.B. Wolfenstine, J. Sakamoto, D.J. Siegel: Elastic Properties of the Solid Electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO), *Chem. Mater.*, **28**, 197 (2016), doi: 10.1021/acs.chemmater.5b03854

[90] QuantumScape Battery, Inc.: White paper: A deep dive into QuantumScape's fast-charging performance (2022). Verfügbar unter:

https://www.quantumscape.com/resources/blog/white-paper-a-deep-dive-into-quantumscapes-fast-charging-performance/?utm_source=chatgpt.com (Aufgerufen am: 21 November, 2025).

[91] C. Heubner, S. Maletti, H. Auer, J. Hüttl, K. Voigt, O. Lohrberg, K. Nikolowski, M. Partsch, A. Michaelis: From Lithium-Metal toward Anode-Free Solid-State Batteries: Current Developments, Issues, and Challenges, *Adv. Funct. Mater.*, **31** (2021), doi: 10.1002/adfm.202106608

[92] P. Minnmann, F. Strauss, A. Bielefeld, R. Ruess, P. Adelhelm, S. Burkhardt, S.L. Dreyer, E. Trevisanello, H. Ehrenberg, T. Brezesinski, F.H. Richter, J. Janek: Designing Cathodes and Cathode Active Materials for Solid-State Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **12** (2022), doi: 10.1002/aenm.202201425

[93] S. Yu, D.J. Siegel: Grain Boundary Contributions to Li-Ion Transport in the Solid Electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO), *Chem. Mater.*, **29**, 9639 (2017), doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02805

[94] Y. Ren, T. Danner, A. Moy, M. Finsterbusch, T. Hamann, J. Dippell, T. Fuchs, M. Müller, R. Hoft, A. Weber, L.A. Curtiss, P. Zapol, M. Klenk, A.T. Ngo, P. Barai, B.C. Wood, R. Shi, L.F. Wan, T.W. Heo, M. Engels, J. Nanda, F.H. Richter, A. Latz, V. Srinivasan, J. Janek, J. Sakamoto, E.D. Wachsman, D. Fattakhova-Rohlfing: Oxide-Based Solid-State Batteries: A Perspective on Composite Cathode Architecture, *Adv. Energy Mater.*, **13** (2023), doi: 10.1002/aenm.202201939

[95] J.A. Dawson, P. Canepa, T. Famprikis, C. Masquelier, M.S. Islam: Atomic-Scale Influence of Grain Boundaries on Li-Ion Conduction in Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 362 (2018), doi: 10.1021/jacs.7b10593

[96] M. Weiss, R. Ruess, J. Kasnatscheew, Y. Levartovsky, N.R. Levy, P. Minnmann, L. Stolz, T. Waldmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, D. Aurbach, M. Winter, Y. Ein-Eli, J. Janek: Fast Charging of Lithium-Ion Batteries: A Review of Materials Aspects, *Adv. Energy Mater.*, **11** (2021), doi: 10.1002/aenm.202101126

[97] S. Ai, X. Wu, J. Wang, X. Li, X. Hao, Y. Meng: Research Progress on Solid-State Electrolytes in Solid-State Lithium Batteries: Classification, Ionic Conductive Mechanism, Interfacial Challenges, *Nanomater.*, **14**, 1773 (2024), doi: 10.3390/nano14221773

[98] J. Yu, Y. Wang, L. Shen, J. Liu, Z. Wang, S. Xu, H.M. Law, F. Ciucci: Fast-Charging Solid-State Li Batteries: Materials, Strategies, and Prospects, *Adv. Mater.*, **37** (2025), doi: 10.1002/adma.202417796

[99] J. Entwistle, R. Ge, K. Pardikar, R. Smith, D. Cumming: Carbon binder domain networks and electrical conductivity in lithium-ion battery electrodes: A critical review, *Renew. Sust. Energ.*, **166**, 112624 (2022), doi: 10.1016/j.rser.2022.112624

[100] J. Janek, W.G. Zeier: Challenges in speeding up solid-state battery development, *Nat. Energy*, **8**, 230 (2023), doi: 10.1038/s41560-023-01208-9

[101] B. Barry Carter, M. Grant Norton: Ceramic Materials, Science and Engineering, Published in: *Ceramic Materials*, Springer New York, New York, NY (2007), 246–268, ISBN 978-0-387-46270-7, doi: 10.1007/978-0-387-46271-4_14

[102] E. Milan, M. Pasta: The role of grain boundaries in solid-state Li-metal batteries, *Mater. Futures*, **2**, 13501 (2023), doi: 10.1088/2752-5724/aca703

[103] Y. Zhu, S. Wu, Y. Pan, X. Zhang, Z. Yan, Y. Xiang: Reduced Energy Barrier for Li+ Transport Across Grain Boundaries with Amorphous Domains in LLZO Thin Films, *Nanoscale Res. Lett.*, **15** (2020), doi: 10.1186/s11671-020-03378-x

[104] J.A. Dawson: Going against the Grain: Atomistic Modeling of Grain Boundaries in Solid Electrolytes for Solid-State Batteries, *ACS Mater. Au*, **4**, 1 (2024), doi: 10.1021/acsmaterialsau.3c00064

[105] X. Liu, R. Garcia-Mendez, A.R. Lupini, Y. Cheng, Z.D. Hood, F. Han, A. Sharafi, J.C. Idrobo, N.J. Dudney, C. Wang, C. Ma, J. Sakamoto, M. Chi: Local electronic structure variation resulting in Li 'filament' formation within solid electrolytes, *Nat. Mater.*, **20**, 1485 (2021), doi: 10.1038/s41563-021-01019-x

[106] A.E. Bumberger, A. Nenning, J. Fleig: Transmission line revisited - the impedance of mixed ionic and electronic conductors, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **26**, 15068 (2024), doi: 10.1039/D4CP00975D

[107] R. Amin, Y.-M. Chiang: Characterization of Electronic and Ionic Transport in $Li_{1-x}Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ (NMC333) and $Li_{1-x}Ni_{0.50}Mn_{0.20}Co_{0.30}O_2$ (NMC 523) as a Function of Li Content, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A1512-A1517 (2016), doi: 10.1149/2.0131608jes

[108] S.P. Culver, R. Koerver, T. Krauskopf, W.G. Zeier: Designing Ionic Conductors: The Interplay between Structural Phenomena and Interfaces in Thiophosphate-Based Solid-State Batteries, *Chem. Mater.*, **30**, 4179 (2018), doi: 10.1021/acs.chemmater.8b01293

[109] P. Minnmann: Microstructure and Charge Transport in Composite Cathodes for Solid State Batteries, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (2024), doi: 10.22029/jlupub-19757

[110] M. Clausnitzer, R. Mücke, F. Al-Jaljouli, S. Hein, M. Finsterbusch, T. Danner, D. Fattakhova-Rohlfing, O. Guillon, A. Latz: Optimizing the Composite Cathode Microstructure in All-Solid-State Batteries by Structure-Resolved Simulations, *Batter. Supercaps*, **6**, e202300167 (2023), doi: 10.1002/batt.202300167

[111] J. Wu, L. Yuan, W. Zhang, Z. Li, X. Xie, Y. Huang: Reducing the thickness of solid-state electrolyte membranes for high-energy lithium batteries, *Energy Environ. Sci.*, **14**, 12 (2021), doi: 10.1039/d0ee02241a

[112] A. Bielefeld, D.A. Weber, J. Janek: Modeling Effective Ionic Conductivity and Binder Influence in Composite Cathodes for All-Solid-State Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 12821 (2020), doi: 10.1021/acsami.9b22788

[113] A. Bielefeld, D.A. Weber, J. Janek: Microstructural Modeling of Composite Cathodes for All-Solid-State Batteries, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 1626 (2019), doi: 10.1021/acs.jpcc.8b11043

[114] C.-H. Yim, M.S. Houache, E.A. Baranova, Y. Abu-Lebdeh: Understanding key limiting factors for the development of all-solid-state-batteries, *Chem. Eng. J. Adv.*, **13**, 100436 (2023), doi: 10.1016/j.ceja.2022.100436

[115] M. Clausnitzer, T. Danner, B. Prifling, M. Neumann, V. Schmidt, A. Latz: Influence of Electrode Structuring Techniques on the Performance of All-Solid-State Batteries, *Batter. Supercaps*, **7**, e202300522 (2024), doi: 10.1002/batt.202300522

[116] Y. Qi, T. Jang, V. Ramadesigan, D.T. Schwartz, V.R. Subramanian: Is There a Benefit in Employing Graded Electrodes for Lithium-Ion Batteries?, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A3196-A3207 (2017), doi: 10.1149/2.1051713jes

[117] A. Shodiev, M. Chouchane, M. Gaberscek, O. Arcelus, J. Xu, H. Oularbi, J. Yu, J. Li, M. Morcrette, A.A. Franco: Deconvoluting the benefits of porosity distribution in layered electrodes on the electrochemical performance of Li-ion batteries, *Energy Storage Mater.*, **47**, 462 (2022), doi: 10.1016/j.ensm.2022.01.058

[118] T. Nazarenus, Y. Sun, J. Exner, J. Kita, R. Moos: Powder Aerosol Deposition as a Method to Produce Garnet-Type Solid Ceramic Electrolytes: A Study on Electrochemical Film Properties and Industrial Applications, *Energy Tech.*, **9**, 2100211 (2021), doi: 10.1002/ente.202100211

[119] 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 (2018), doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.062

[120] J. Huang, F. Liang, M. Hou, Y. Zhang, K. Chen, D. Xue: Garnet-type solid-state electrolytes and interfaces in all-solid-state lithium batteries: progress and perspective, *Appl. Mater. Today*, **20**, 100750 (2020), doi: 10.1016/j.apmt.2020.100750

[121] J. Schnell, F. Tietz, C. Singer, A. Hofer, N. Billot, G. Reinhart: Prospects of production technologies and manufacturing costs of oxide-based all-solid-state lithium batteries, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 1818 (2019), doi: 10.1039/c8ee02692k

[122] Z. Zeng, J. Cheng, Y. Li, H. Zhang, D. Li, H. Liu, F. Ji, Q. Sun, L. Ci: Composite cathode for all-solid-state lithium batteries: Progress and perspective, *Mater. Today Phys.*, **32**, 101009 (2023), doi: 10.1016/j.mtphys.2023.101009

[123] T. Demuth, T. Fuchs, F. Walther, A. Pokle, S. Ahmed, M. Malaki, A. Beyer, J. Janek, K. Volz: Influence of the sintering temperature on LLZO-NCM cathode composites for solid-state batteries studied by transmission electron microscopy, *Matter*, **6**, 2324 (2023), doi: 10.1016/j.matt.2023.04.022

[124] N. Zhang, X. Long, Z. Wang, P. Yu, F. Han, J. Fu, G. Ren, Y. Wu, S. Zheng, W. Huang, C. Wang, H. Li, X. Liu: Mechanism Study on the Interfacial Stability of a Lithium Garnet-Type Oxide Electrolyte against Cathode Materials, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 5968 (2018), doi: 10.1021/acsaem.8b01035

[125] A. Pokle, S. Ahmed, S. Schweidler, M. Bianchini, T. Brezesinski, A. Beyer, J. Janek, K. Volz: In Situ Monitoring of Thermally Induced Effects in Nickel-Rich Layered Oxide Cathode Materials at the Atomic Level, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 57047 (2020), doi: 10.1021/acsami.0c16685

[126] D. Hanft, 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 (2015), doi: 10.4416/JCST2015-00018

[127] J. Exner, P. Fuierer, R. Moos: Aerosol Codeposition of Ceramics: Mixtures of Bi_2O_3 –TiO_2 and Bi_2O_3–V_2O_5, *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 717 (2015), doi: 10.1111/jace.13364

[128] J.J. Choi, J.H. Jang, D.S. Park, B.D. Hahn, W.H. Yoon, C. Park: Electrical Properties of Lead Zinc Niobate - Lead Zirconate Titanate Thick Films Formed by Aerosol Deposition Process, *SSP*, **124-126**, 169 (2007), doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.124-126.169

[129] S. Kashu, E. Fuchita, T. Manabe, C. Hayashi: Deposition of Ultra Fine Particles Using a Gas Jet, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L910 (1984), doi: 10.1143/JJAP.23.L910

[130] J. Akedo: Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices, *J. Therm. Spray Tech.*, **17**, 181 (2008), doi: 10.1007/s11666-008-9163-7

[131] J. Akedo, Masaakiichiki, R. Maeda: New functional ceramic deposition method for MEMS, *Ferroelectrics*, **224**, 331 (1999), doi: 10.1080/00150199908210584

[132] J. Akedo, M. Ichiki, K. Kikuchi, R. Maeda: Jet molding system for realization of three-dimensional micro-structures, *Sens. Actuators, A.*, **69**, 106 (1998), doi: 10.1016/S0924-4247(98)00059-4

[133] J. Akedo, M. Lebedev: Microstructure and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate ($Pb(Zr_{52}/Ti_{48})O_3$) Thick Films Deposited by Aerosol Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5397 (1999), doi: 10.1143/JJAP.38.5397

[134] 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

[135] 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 (2015), doi: 10.1016/j.apt.2015.05.016

[136] 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, W.H. Yoon, D.S. Park: Optimization of supersonic nozzle flow for titanium dioxide thin-film coating by aerosol deposition, *J. Aerosol Sci.*, **42**, 771 (2011), doi: 10.1016/j.jaerosci.2011.07.006

[137] 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 Tech.*, **20**, 514 (2011), doi: 10.1007/s11666-010-9542-8

[138] J. Kim, J. in Lee, D.S. Park, E.S. Park: Enhancement of interface anchoring and densification of Y2O3 coating by metal substrate manipulation in aerosol deposition process, *J. Appl. Phys*, **117** (2015), doi: 10.1063/1.4905241

[139] 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 (2013), doi: 10.1002/adem.201300174

[140] D.-W. Lee, H.-J. Kim, Y.-H. Kim, Y.-H. Yun, S.-M. Nam: Growth Process of α-Al_2O_3 Ceramic Films on Metal Substrates Fabricated at Room Temperature by Aerosol Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3131 (2011), doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04493.x

[141] J. Akedo: Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature: Densification Mechanism of Ceramic Layers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1834 (2006), doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01030.x

[142] M. Linz, F. Bühner, D. Paulus, L. Hennerici, Y. Guo, V. Mereacre, U. Mansfeld, M. Seipenbusch, J. Kita, R. Moos: Revealing the Deposition Mechanism of the Powder Aerosol Deposition Method Using Ceramic Oxide Core-Shell Particles, *Adv. Mater.*, **36**, e2308294 (2024), doi: 10.1002/adma.202308294

[143] P. King, M. Yandouzi, B. Jodoin: The Physics of Cold Spray, Published in: J. Villafuerte (Hrsg.), *Modern Cold Spray*, Springer International Publishing, Cham (2015), 31–72, ISBN 978-3-319-16771-8, doi: 10.1007/978-3-319-16772-5_2

[144] D. Hanft: Aerosolbasierte Kaltabscheidung Lithium-Ionen leitender Festelektrolytschichten mit Granatstruktur, Dissertation, Universität Bayreuth; Shaker Verlag (2019)

[145] S.D. Johnson, D. Schwer, D.-S. Park, Y.-S. Park, E.P. Gorzkowski: Deposition efficiency of barium hexaferrite by aerosol deposition, *Surf. Coat. Tech.*, **332**, 542 (2017), doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.085

[146] H. Katanoda, K. Matsuo: Gasdynamic Simulation of Aerosol Deposition Method, *Mater. Trans.*, **47**, 1620 (2006), doi: 10.2320/matertrans.47.1620

[147] T. Miyoshi: Preparation of Full-Dense Pb(Zr,Ti)O_3 Ceramics by Aerosol Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 2098 (2008), doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02422.x

[148] J. Akedo: Aerosol Deposition Method for Fabrication of Nano Crystal Ceramic Layer, *MSF*, **449-452**, 43 (2004), doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.449-452.43

[149] 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 (2017), doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.061

[150] J. Exner, P. Fuierer, R. Moos: Aerosol deposition of (Cu,Ti) substituted bismuth vanadate films, *Thin Solid Films*, **573**, 185 (2014), doi: 10.1016/j.tsf.2014.11.037

[151] D. Paulus, J. Kita, R. Moos: Relaxation behavior of intrinsic compressive stress in powder aerosol co-deposited films: Rethinking PAD films as nanomaterials, *Ceram. Int.*, **49**, 38375 (2023), doi: 10.1016/j.ceramint.2023.09.065

[152] J. Exner, J. Kita, R. Moos: In- and through-plane conductivity of 8YSZ films produced at room temperature by aerosol deposition, *J. Mater. Sci.*, **54**, 13619 (2019), doi: 10.1007/s10853-019-03844-7

[153] M. Schubert, J. Exner, R. Moos: Influence of Carrier Gas Composition on the Stress of Al_2O_3 Coatings Prepared by the Aerosol Deposition Method, *Materials*, **7**, 5633 (2014), doi: 10.3390/ma7085633

[154] N.H. Khansur, U. Eckstein, K. Riess, A. Martin, J. Drnec, U. Deisinger, K.G. Webber: Synchrotron x-ray microdiffraction study of residual stresses in $BaTiO_3$ films deposited at room temperature by aerosol deposition, *Scr. Mater.*, **157**, 86 (2018), doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.07.045

[155] J. Adamczyk, P. Fuierer: Compressive stress in nano-crystalline titanium dioxide films by aerosol deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **350**, 542 (2018), doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.07.015

[156] J. Exner, T. Nazarenus, D. Hanft, J. Kita, R. Moos: What Happens during Thermal Post-Treatment of Powder Aerosol Deposited Functional Ceramic Films? Explanations Based on an Experiment-Enhanced Literature Survey, *Adv. Mater.*, **32**, e1908104 (2020), doi: 10.1002/adma.201908104

[157] T. Nazarenus, K. Schlesier, S. Biberger, J. Exner, J. Kita, A. Köhler, R. Moos: Posttreatment of powder aerosol deposited oxide ceramic films by high power LED, *Int. J. Applied Ceramic Tech.*, **19**, 1540 (2022), doi: 10.1111/ijac.13977

[158] T. Nazarenus, J. Schneider, L. Hennerici, R. Moos, J. Kita: Energy estimation of the post-treatment process for powder aerosol deposited solid electrolyte films, *Funct. Mater. Lett.*, **16**, 2350014 (2023), doi: 10.1142/S1793604723500145

[159] T. Nazarenus, J. Kita, R. Moos, J. Exner: Laser-Annealing of Thermoelectric $CuFe_{0.98}Sn_{0.02}O_2$ Films Produced by Powder Aerosol Deposition Method, *Adv. Materials. Inter.*, **7**, 2001114 (2020), doi: 10.1002/admi.202001114

[160] J.H. Teo, F. Strauss, Đ. Tripković, S. Schweidler, Y. Ma, M. Bianchini, J. Janek, T. Brezesinski: Design-of-experiments-guided optimization of slurry-cast cathodes for solid-state batteries, *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2**, 100465 (2021), doi: 10.1016/j.xcrp.2021.100465

[161] D.-Y. Kim, B.N. Joshi, J.-J. Park, J.-G. Lee, Y.-H. Cha, T.-Y. Seong, S. in Noh, H.-J. Ahn, S.S. Al-Deyabe, S.S. Yoon: Graphene–titania films by supersonic kinetic spraying for enhanced performance of dye-sensitized solar cells, *Ceram. Int.*, **40**, 11089 (2014), doi: 10.1016/j.ceramint.2014.03.131

[162] Y. Liu, Y.-Y. Wang, G.-J. Yang, J.-J. Feng, K. Kusumoto: Effect of Nano-Sized TiN Additions on the Electrical Properties of Vacuum Cold Sprayed SiC Coatings, *J. Therm. Spray Tech.*, **19**, 1238 (2010), doi: 10.1007/s11666-010-9544-6

[163] 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 (2011), doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04551.x

[164] R. Inada, K. Ishida, M. Tojo, T. Okada, T. Tojo, Y. Sakurai: Properties of aerosol deposited NASICON-type $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ solid electrolyte thin films, *Ceram. Int.*, **41**, 11136 (2015), doi: 10.1016/j.ceramint.2015.05.062

[165] J.-J. Choi, C.-W. Ahn, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, D.-S. Park: Li-ion conducting $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$ electrolyte thick films fabricated by aerosol deposition, *J. Korean Phys. Soc.*, **68**, 12 (2016), doi: 10.3938/jkps.68.12

[166] M. Sakakura, K. Mitsuishi, T. Okumura, N. Ishigaki, Y. Iriyama: Fabrication of Oxide-Based All-Solid-State Batteries by a Sintering Process Based on Function Sharing of Solid Electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 48547 (2022), doi: 10.1021/acsami.2c10853

[167] M. Hahn, D. Rosenbach, A. Krimalowski, T. Nazarenus, R. Moos, M. Thelakkat, M.A. Danzer: Investigating solid polymer and ceramic electrolytes for lithium-ion batteries by means of an extended Distribution of Relaxation Times analysis, *Electrochim. Acta*, **344**, 136060 (2020), doi: 10.1016/j.electacta.2020.136060

[168] 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 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Film Prepared by Aerosol Deposition Method, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A60-A63 (2015), doi: 10.1149/2.0411501jes

[169] R. Inada, T. Okada, A. Bando, T. Tojo, Y. Sakurai: Properties of garnet-type $Li_6La_3ZrTaO_{12}$ solid electrolyte films fabricated by aerosol deposition method, *Prog. Nat. Sci.-Mater.*, **27**, 350 (2017), doi: 10.1016/j.pnsc.2017.06.002

[170] S. Iwasaki, T. Hamanaka, T. Yamakawa, W.C. West, K. Yamamoto, M. Motoyama, T. Hirayama, Y. Iriyama: Preparation of thick-film $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ electrodes by aerosol deposition and its application to all-solid-state batteries, *J. Power Sources*, **272**, 1086 (2014), doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.038

[171] T. Kato, S. Iwasaki, Y. Ishii, M. Motoyama, W.C. West, Y. Yamamoto, Y. Iriyama: Preparation of thick-film electrode-solid electrolyte composites on Li7La3Zr2O12 and their electrochemical properties, *J. Power Sources*, **303**, 65 (2016), doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.101

[172] I. Kim, T.-H. Nam, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, D.-S. Park, C. Ahn, B.S. Chun, G. Wang, H.-J. Ahn: $LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ thin film electrode by aerosol deposition, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 64 (2012), doi: 10.1186/1556-276X-7-64

[173] E.J. Cheng, Y. Kushida, T. Abe, K. Kanamura: Degradation Mechanism of All-Solid-State Li-Metal Batteries Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 40881 (2022), doi: 10.1021/acsami.2c09841

[174] S. Muto, Y. Yamamoto, M. Sakakura, H.-K. Tian, Y. Tateyama, Y. Iriyama: STEM-EELS Spectrum Imaging of an Aerosol-Deposited NASICON-Type LATP Solid Electrolyte and LCO Cathode Interface, *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 98 (2022), doi: 10.1021/acsaem.1c02512

[175] M. Sakakura, Y. Suzuki, T. Yamamoto, Y. Yamamoto, M. Motoyama, Y. Iriyama: Low-Resistive $LiCoO_2/Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_2(PO_4)_3$ Interface Formation by Low-Temperature Annealing Using Aerosol Deposition, *Energy Tech.*, **9**, 2001059 (2021), doi: 10.1002/ente.202001059

[176] T. Yamamoto, H. Iwasaki, Y. Suzuki, M. Sakakura, Y. Fujii, M. Motoyama, Y. Iriyama: A Li-free inverted-stack all-solid-state thin film battery using crystalline cathode material, *Electrochem. Commun.*, **105**, 106494 (2019), doi: 10.1016/j.elecom.2019.106494

[177] Y. Yamamoto, Y. Iriyama, S. Muto: STEM-EELS analysis of the interface structures of composite ASS-LIB electrodes fabricated via aerosol deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **103**, 1454 (2020), doi: 10.1111/jace.16813

[178] 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 (2018), doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.03.017

[179] 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 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$-based solid state battery, *J. Power Sources*, **272**, 554 (2014), doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.110

[180] 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 $LiFePO_4$ films fabricated by aerosol deposition method for Li ion battery, *Carbon*, **82**, 135 (2015), doi: 10.1016/j.carbon.2014.10.043

[181] I. Kim, J. Park, T.-H. Nam, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, D.-S. Park, C. Ahn, G. Wang, H.-J. Ahn: Electrochemical properties of an as-deposited $LiFePO_4$ thin film electrode prepared by aerosol deposition, *J. Power Sources*, **244**, 646 (2013), doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.108

[182] K.-S. Lee, S.-T. Myung, K. Amine, H. Yashiro, Y.-K. Sun: Structural and Electrochemical Properties of Layered $Li[Ni_{1-2x}Co_xMn_x]O_2$ (x=0.1–0.3) Positive Electrode Materials for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A971 (2007), doi: 10.1149/1.2769831

[183] K.J. Kim, M. Balaish, M. Wadaguchi, L. Kong, J.L.M. Rupp: Solid-State Li–Metal Batteries: Challenges and Horizons of Oxide and Sulfide Solid Electrolytes and Their Interfaces, *Adv. Energy Mater.*, **11** (2021), doi: 10.1002/aenm.202002689

[184] F.J. Günter, N. Wassiliadis: State of the Art of Lithium-Ion Pouch Cells in Automotive Applications: Cell Teardown and Characterization, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 30515 (2022), doi: 10.1149/1945-7111/ac4e11

[185] L. Hennerici, P. Ficht, M. Schamel, U. Mansfeld, M. Linz, D. Paulus, J. Kita, M.A. Danzer, R. Moos: Lithium All-Solid-State Batteries Fabricated at Room Temperature by the Powder Aerosol Deposition Method with Garnet-Type Electrolyte and Graded Composite Cathode, *Adv. Mater. Technol.*, **10**, 2400745 (2025), doi: 10.1002/admt.202400745

[186] L. Hennerici, D. Bröse, M. Schamel, S. Lang, P. Ficht, D. Kramer, R. Mönig, M.A. Danzer, R. Moos: Progress in the Cycling Performance of Oxidic Solid-State Batteries Fabricated at Room Temperature by Powder Aerosol Deposition, *J. Electrochem. Soc.*, **173**, 40517 (2026), doi: 10.1149/1945-7111/ae4543

[187] S. Lang, L. Hennerici, D. Kramer, D. Avadanii, S. Mück, M. Linz, J. Kita, R. Moos, R. Mönig: Formation, Growth, and Shrinkage of Voids in Lithium Metal in Contact With an LLZO Electrolyte, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **17**, 56980 (2025), doi: 10.1021/acsami.5c09594

[188] L. Hennerici, T. Fuchs, S. Lang, D. Paulus, M. Linz, D. Kramer, R. Mönig, J. Janek, D. Schönauer-Kamin, R. Moos: Powder Aerosol Deposition and Electrochemical Characterization of 30 µm thick LLZO Solid Electrolyte as a Separator Layer for Solid State Batteries, *J. Therm. Spray Tech.*, **35**, 2736 (2026), doi: 10.1007/s11666-026-02240-3

[189] E.J. Cheng, R. Oyama, T. Abe, K. Kanamura: High-voltage all-solid-state lithium metal batteries prepared by aerosol deposition, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **43**, 2033 (2023), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.12.023

[190] J. Han, A. Vu, J.J. Kim, J. Gim, J.R. Croy, T.H. Lee, E. Lee: Room-temperature fabrication of garnet-type solid-electrolyte: Optimizing particle size for high ionic conductivity, *Chemical Engineering Journal*, **481**, 148645 (2024), doi: 10.1016/j.cej.2024.148645

[191] R. Moos, M. Danzer, J. Kita, L. Hennerici, M. Schamel, M. Linz: AdBatt: Aerosoldeposition zur Herstellung von Batterien mit gradierter Kathode - Abschlussbericht zum Förderprojekt im BMBF-Rahmenprogramm "Vom Material zur Innovation" und im BMBF-Dachkonzept Batterieforschung (2025). Verfügbar unter: https://doi.org/10.34657/24006

[192] M.S. Jo, S.W. Kim, S.E. Lee, H.C. Lee: Enhancement of critical current density in large-grained $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ solid electrolyte ceramics by γ-Al_2O_3 additives, *J. Korean Ceram. Soc.*, **62**, 281 (2025), doi: 10.1007/s43207-024-00470-1

[193] Y. Wang, P. Yan, J. Xiao, X. Lu, J.-G. Zhang, V.L. Sprenkle: Effect of Al_2O_3 on the sintering of garnet-type $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$, *Solid State Ion.*, **294**, 108 (2016), doi: 10.1016/j.ssi.2016.06.013

Verzeichnis eigener Publikationen

Begutachtete Artikel (Erst-Autor)

- L. Hennerici, P. Ficht, M. Schamel, U. Mansfeld, M. Linz, D. Paulus, J. Kita, M.A. Danzer, R. Moos: Lithium All-Solid-State Batteries Fabricated at Room Temperature by the Powder Aerosol Deposition Method with Garnet - Type Electrolyte and Graded Composite Cathode, *Adv. Mater. Technol.*, **10**, 2400745 (2024), doi: 10.1002/admt.202400745
- L. Hennerici, D. Bröse, M. Schamel, S. Lang, P. Ficht, D. Kramer, R. Mönig, M.A. Danzer, R. Moos: Progress in the Cycling Performance of Oxidic Solid-State Batteries Fabricated at Room Temperature by Powder Aerosol Deposition, *J. Electrochem. Soc.*, **173**, 40517 (2026), doi: 10.1149/1945-7111/ae4543
- L. Hennerici, T. Fuchs, S. Lang, D. Paulus, M. Linz, D. Kramer, R. Mönig, J. Janek, D. Schönauer-Kamin, R. Moos: Powder Aerosol Deposition and Electrochemical Characterization of 30 µm thick LLZO Solid Electrolyte as a Separator Layer for Solid State Batteries, *J. Therm. Spray Tech.*, **35**, 2736 (2026), doi: 10.1007/s11666-026-02240-3

Begutachtete Artikel (Co-Autor)

- T. Nazarenus, J. Schneider, L. Hennerici, R. Moos, J. Kita: Energy estimation of the post-treatment process for powder aerosol deposited solid electrolyte films, *Funct. Mater. Lett.*, **16** (2023), doi: 10.1142/S1793604723500145
- M. Linz, F. Bühner, D. Paulus, L. Hennerici, Y. Guo, V. Mereacre, U. Mansfeld, M. Seipenbusch, J. Kita, R. Moos: Revealing the Deposition Mechanism of the Powder Aerosol Deposition Method Using Ceramic Oxide Core-Shell Particles, *Adv. Mater.*, **36**, e2308294 (2024), doi: 10.1002/adma.202308294
- S. Lang, L. Hennerici, D. Kramer, D. Avadanii, S. Mück, M. Linz, J. Kita, R. Moos, R. Mönig: Formation, Growth, and Shrinkage of Voids in Lithium Metal in Contact With an LLZO Electrolyte, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **17**, 56980 (2025), doi: 10.1021/acsami.5c09594

Tagungsbeiträge (Erstautor)

- S. Lang*, L. Hennerici*, M.A. Danzer, G. Falk, R. Mönig, R. Moos: Aerosolbasierte Kaltabscheidung als Herstellungsverfahren für Lithium-Festkörperbatterien mit gradierter Kathode, *Industrietag Dechema*, 12.09.2022, Frankfurt, Deutschland
- L. Hennerici, S. Lang, M.Sozak, M. Linz, M. Schamel, J. Kita, D. Kramer, M.A. Danzer, R. Mönig, R. Moos: Aerosolbasierte Kaltabscheidung als Herstellungsverfahren für Lithium-Festkörperbatterien mit gradierter Kathode, *International Bunsen Discussion Meeting "Solid-State Batteries V – From Fundamental to Application"*, 22.-24.11.2022, Frankfurt, Deutschland
- L. Hennerici, M. Linz, J. Kita, R. Moos: Powder Aerosol Deposition – An Innovative Fabrication Method for All-Solid-State-Batteries, *FestBatt 2 Retreat*, 08.03.–10.03.2023, Kloster Schöntal, Deutschland
- L. Hennerici, M. Linz, M. Schamel, T. Nazarenus, J. Kita, M.A. Danzer, R. Moos: Powder Aerosol Deposition, a Novel Way for processing Garnet Solid Electrolytes to fabricate All-Solid-State Batteries, *The 4th World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors*, 04.-07.09.2023, Tromso, Norwegen
- L. Hennerici, S. Lang, M.A. Danzer, G. Falk, R. Mönig, R. Moos: Aerosolbasierte Kaltabscheidung zur Herstellung für Lithium-Festkörperbatterien mit gradierter Kathode bei Raumtemperatur, *Industrietag Dechema – Festkörperbatterien*, 01.10.2024, Frankfurt, Deutschland

**geteilte Erstautorenschaft*

Tagungsbeiträge (Co-Autor)

- J. Kita, T. Nazarenus, L. Hennerici, N. Leupold, M. Linz, D. Paulus, M. Sozak, R. Moos: The Powder Aerosol Deposition Method as Supplementary Process for Additive Manufacturing, *Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies 2022*, 13.-15.07.2022, Wien, Österreich
- J. Kita, T. Nazarenus, D. Paulus, N. Leupold, M. Linz, M. Sozak, L. Hennerici, R. Moos, The Powder Aerosol Deposition Method – Possibilities and Actual, *Ceramics in Europe 2022,* 10.-14.07.2022, Krakau, Polen
- M Sozak, L. Hennerici, D. Paulus, J. Kita, R. Moos: The effects of calcination parameters of garnet-type ALLZTO solid electrolyte powders on the deposition of thick films via powder aerosol deposition (PAD) method, *98. DKG Jahrestagung*, 27.-30.03.2023, Jena, Deutschland
- R. Moos, L. Hennerici, E. Kita, N. Leupold, M. Linz, D. Paulus, J. Schneider, D. Schönauer-Kamin, M. Sozak, R. Werner, J. Kita: Powder aerosol deposition (PAD): A

promising coating tool (not only) for functional ceramics, *98. DKG Jahrestagung*, 27.-30.03.2023, Jena, Deutschland

- S. Lang, L. Hennerici, M. Linz, D. Avadanii, J. Kita, D. Kramer, R. Moos, R. Mönig: Characterisation of electrodes, electrolyte and electrode/electrolyte stacks obtained by powder aerosol deposition, *The 4th World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors*, 04.-07.09.2023, Tromso, Norwegen
- M. Sozak, L. Hennerici, M. Linz, J. Kita, R. Moos: Room temperature fabrication of all-solid-state-battery components via powder aerosol deposition, *Advanced Battery Power Conference*, 10.-11.04.2024, Münster, Deutschland
- O. Guillon, C. Roitzheim, M. Finsterbusch, F. Tietz, D. Fattakhova-Rohlfing, K. Wätzig, J.P. Beaupain, C. Baumgärtner, J. Schlaier, S. Yanev, N. Zapp, H. Auer, M. Vinnichenko, K. Nikolowski, M. Partsch, M. Kusnezoff, K. J. Kim, H. Gobena, S. Weinmann, J. L. M. Rupp, L. Hennerici, M. Schamel, J. Kita, M. A. Danzer, and R. Moos: Oxide-Based Solid-State Batteries, *AABC Europe*, 16.-16.05.2024, Strassburg, Frankreich
- R. Moos, L. Hennerici, E. Kita, N. Leupold, M. Linz, D. Paulus, J. Schneider, D. Schönauer-Kamin, M. Sozak, R. Werner, J. Kita: Novel applications of the powder aerosol deposition method in the field of energy conversion and energy storage, *CMCEE14 - 14th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Systems*, 19.-22.08.2024, Budapest, Ungarn
- S. Lang, D. Avadanii, L. Hennerici, M. Linz, J. Kita, R. Moos, R. Mönig: Operando SEM observations of lithium-metal anodes during dissolution and deposition through LLZO, *International Bunsen Discussion Meeting "Solid-State Batteries VI - From Fundamentals to Application"*, 13.-15.11.2024, Frankfurt, Germany
- S. Lang, L. Hennerici, D. Kramer, D. Avadanii, M. Linz, J. Kita, R. Moos, R. Mönig: Void Formation, Growth and Shrinkage in Lithium Metal in contact with an LLZO Electrolyte, *Electrochemistry: From Basic Insights to Sustainable Technologies (76th annual meeting of the ISE)*, 07.-12.09.2025, Mainz, Deutschland
- D. Paulus, L. Hennerici, R. Moos: Powder Aerosol Deposition – Manufacturing Ceramic Films at Room Temperature, *MATRAC-2 School*, 01.-05.03.2024, München, Deutschland
- R. Moos, L. Hennerici, M. Sozak, D. Paulus, J. Schneider, N. Donker, D. Schönauer-Kamin: Producing Solid-State Batteries by the Powder Aerosol Deposition Method: Overview and Recent Progress, *International Symposium on Green Processing for Advanced Ceramics 2025*, 05.-09.10.2025, Mie, Japan

Patentanmeldungen

- M. Linz, R. Moos, J. Kita, L. Hennerici, D. Paulus, J. Schneider, M. Sozak, Verfahren zur Verbesserung der Gleiteigenschaften der Lauffläche eines Wintersportgeräts, Deutsches Patent- und Markenamt Aktenzeichen DE 102024003612.1, Anmeldedatum 11.11.2024
- M. Linz, R. Moos, L. Hennerici, D. Paulus, J. Schneider, M. Sozak, Verfahren zur Verbesserung der aerosolbasierten Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions Methode, ADM), Deutsches Patent- und Markenamt Aktenzeichen DE 102024004104.4, Anmeldedatum 09.12.2024

Urheberrechtshinweise

Teilweise wurden die in dieser Arbeit verwendeten Abbildungen bereits in zuvor begutachteten, englischsprachigen Fachzeitschriften veröffentlich. Die entsprechenden Abbildungen sind im Folgenden aufgeführt. Die Abbildungen wurden jeweils nach CC BY 4.0 Lizenz reproduziert oder es wurde beim jeweiligen Verlag das Recht zur Wiederverwendung eingeholt.

Kapitel 1.1.1

Abb. 2 entnommen aus [13]. Nachgedruckt mit freundlicher Genehmigung des *Springer Nature Verlags*.

Abb. 3 entnommen aus [11]. Nachgedruckt mit freundlicher Genehmigung des *ACS Publications* Verlags.

Kapitel 1.1.2

Abb. 4 entnommen aus [58]. Reproduziert nach CC BY 4.0.

Abb. 6 entnommen aus [81]. Reproduziert nach CC BY 4.0.

Kapitel 1.1.3

Abb. 7 entnommen aus [105]. Nachgedruckt mit freundlicher Genehmigung des *Springer Nature* Verlags.

Abb. 8 entnommen aus [118]. Reproduziert nach CC BY 4.0.

Kapitel 1.1.3

Abb. 9 entnommen aus [118]. Reproduziert nach CC BY 4.0.

Abb. 10 entnommen aus [126]. Reproduziert nach CC BY 4.0.

Kapitel 3.1

Alle in diesem Abschnitt verwendeten Abbildungen (Abb. 12 bis Abb. 14) sind aus [185] entnommen. Reproduziert nach CC BY 4.0.

Kapitel 3.2

Alle in diesem Abschnitt verwendeten Abbildungen (Abb. 15 bis Abb. 17) sind aus [186] entnommen. Reproduziert nach CC BY 4.0.

Kapitel 3.3

Alle in diesem Abschnitt verwendeten Abbildungen (Abb. 18 und Abb. 20) sind aus [188] entnommen. Reproduziert nach CC BY 4.0.

Danksagung

Für die fortwährende Unterstützung während der gesamten Laufzeit meines Promotionsvorhabens möchte ich mich im Folgenden bei allen Beteiligten bedanken. Starten möchte ich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, der schon im Rahmen meines Masterstudium sein Vertrauen in mich gesetzt hat und mir so den Übergang aus der chemischen Fakultät zu den Ingenieuren ermöglichte. Während meines Promotionsvorhaben trug er durch viele kritische Diskussionen und hilfreiche Anmerkung maßgeblich zum Erfolg meiner Promotion bei.

Überdies möchte ich Frau Prof. Dr. Nella M. Vargas-Barbosa vom Lehrstuhl für Elektrochemie der Universität Bayreuth für die Bereitschaft zur Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Rückblickend danke ich auch Dr.-Ing. Tobias Nazarenus, der mich im Rahmen eines Forschungsmoduls in seinem kleinen Arbeitskreis am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien aufnahm und mich in der Welt der PAD-SSB willkommen hieß. Nachdem er auch meine Masterarbeit betreute, trug er schließlich maßgeblich dazu bei, dass ich im Rahmen des FestBatt 2-Clusters und des AdBatt-Projektes meine Promotion hier am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien durchführen konnte. Im Rahmen des AdBatt-Projektes möchte ich natürlich auch allen Kollegen für den regen Austausch, das gute Zusammenarbeiten und die ungezwungene Arbeitsatmosphäre während der gesamten Laufzeit im Projekt und Cluster bedanken. Hier möchte ich insbesondere Dr.-Ing. Mario Linz, Maximilian Schamel, M. Sc., Sabrina Lang, M.Sc., Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer, Prov.-Doz. Dr.-Ing. habil. Guido Falk, Dr. rer. nat. Reiner Mönig und Dr. rer. nat. Dominik Kramer hervorheben.

Neben den Projektkollegen möchte ich auch allen Kollegen danken, die meine Zeit hier am Lehrstuhl begleitet haben. Vor allem meine Bürokollegen Dr.-Ing. Tobias Nazarenus, Dr.-Ing. Mario Linz und zuletzt auch Ferdinand Nibler, M.Sc. sowie Dr.-Ing. Stefanie Walter, und Julia Hermann, M.Sc. bin ich dankbar. Die vielen fachlichen Diskussionen über diverse Problemstellung und Beobachtungen trugen ausschlaggebend zum Erfolg meiner Promotion bei. Darüber hinaus sorgten die nicht immer ganz fachlichen sowie politisch korrekten Gespräche für eine lockere Atmosphäre im Büro und am Lehrstuhl, sodass der alltägliche Wahnsinn ab und an vergessen werden konnte. Hier möchte ich auch eurer unermüdlichen Geduld danken, die der Umgang mit mir manchmal bedarf.

Ich danke Monika Röthel für die Unterstützung bei organisatorischen Aufgaben sowie Monika Daubinger und Karin Hilgert für ihre Unterstützung im Labor. Ich danke Martina Heider für ihre Unterstützung bei der Bedienung des REM und für ihre Geduld, wenn meine Fähigkeiten zur Aufnahme von Bildern mal wieder eingerostet waren. Für die Hilfestellung und die angenehme Atmosphäre während aller meiner Arbeiten im Keylab des BayBatts danke ich Ehsan Emamjomeh, M.Sc. Auch meinen Studenten, insbesondere Paula Ficht (geb. Waldmüller), M. Sc. und Dominik Bröse, M.Sc, möchte ich für tatkräftigen Unterstützung bei der Erstellung meiner Publikationen danken. Hier möchte ich auch Birgit Brunner für die Durchführung der ICP-OES Analyse für Veröffentlichung II und Dr. rer. nat. Till Fuchs sowie Prof. Dr. Dr. h. c. Jürgen Janek für die vielen ausführlichen Diskussionen über die Ergebnisse von Veröffentlichung III herzlich danken.

Christina Schwarz, M. Sc., Stefanie Meier, M. Sc., Lucas Gloxin, M. Sc., Carina Bönisch, M.Sc., Katharina Bode, B. Sc., Simon Krüger, B. Sc., Jonas Barduschky, B. Sc., und Timo Baumann, M. Sc., möchte ich für die unzähligen gemeinsamen Mittagessen danken. Die unterhaltsamen Gespräche und der Austausch von tagesaktuellen Neuigkeiten haben immer wieder von den wissenschaftlichen Problemen im Labor abgelenkt und neue Energie geliefert, um auch die anstrengendsten Arbeitstage zu überstehen. Chrissy und Steffi möchte hierbei auch für die Hilfe bei der kreativen Ausarbeitung und das Korrekturlesen meiner Arbeit danken.

Herzlich möchte ich auch all denjenigen danken, die mich hier in Bayreuth abseits meiner akademischen Laufbahn begleitet haben und mit denen ich viele schöne Stunden verbringen durfte. Neben den bereits erwähnten Mittagsessen-Buddies sind dabei insbesondere meine sportlichen Begleiter hervorzuheben, die mich nach meiner Ankunft hier in Bayreuth in ihren Kreis aufgenommen haben. Mein Dank gilt Sebastian Feser, M.Sc., Yannick Buschhardt, M.Sc., Max Deichsel, M.Sc. und Julia Fankel für die unzähligen, meist entspannten, Freizeitaktivitäten danken.

Teil dieses Weges waren auch die Menschen, die mich während meines Studiums in Jülich und schon davor auf dem ersten Abschnitt meiner akademischen Reise begleitet haben. Besonders freut es mich, dass daraus Freundschaften entstanden sind, die bis heute Bestand haben. Hervorheben möchte ich Dominik Pflüger, Josip Sucic, B.Sc., Lynne Lehmann, Sabrina Dirnberger, M.Sc. und die Velbert-Crew.

Schlussendlich möchte ich meiner Familie danken. Ohne deren ausnahmelose Unterstützung seit Anbeginn meiner Schulzeit hätte ich den Weg nicht so beschreiten können, wie ich es getan habe. Leider dürfen nur mein Vater, Bruder und Onkel den erfolgreichen Abschluss meiner akademischen Laufbahn miterleben. Deswegen stoßen wir in Gedanken an dich an, Mama. Danke dir für alles!