

## Schlussbericht 2024



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



**M-ERA.NET**

M.era.NET – Materialwissenschaften und Werkstofftechnologien  
M-era.NET Call 2019 - Batteriematerialien

Verbundprojekt

### **Innovative Grenzschichtlösungen und Charakterisierung für Anoden der nächsten Generation**

**Teilvorhaben NMI**

**Neuartige Beschichtungen und Analytik der Schichtsysteme  
und Grenzflächen**

Kurztitel

**interBATT**

Partner NMI Naturwissenschaftliches und Medizinisches Institut an der  
Universität Tübingen, Reutlingen

Förderkennzeichen 03XP0297D

NMI Projektnummer 121400

Projektleiter Dr. Claus J. Burkhardt

Laufzeit 01.09.2020 - 29.02.2024

Berichtszeitraum 01.09.2020 – 29.02.2024

Berichtsdatum 05.10.2024



## Inhalt

<b>interBATT</b>	<b>1</b>
<b>1 Vorhabensziel, ursprünglicher Arbeits- und Zeitplan</b>	<b>1</b>
<b>2 Arbeitspakete die abgeschlossen sind</b>	<b>2</b>
AP2 Material und Grenzschichtengineering	2
2.1 Design und Herstellung planarer Modelgrenzschichten I. Elektrolyt	2
2.2 Design und Herstellung planarer Modelgrenzschichten II. Zwischenschicht	2
AP 4.1 Probenvorbereitung und Transfer zwischen Geräten / Partnern	3
<b>3 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse</b>	<b>4</b>
3.1 Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse	4
3.2 Wissenschaftlich-technische Teilergebnisse	5
<b>4 Stand des Vorhabens</b>	<b>17</b>
<b>5 Aussichten für Erreichung der geplanten Ziele, Änderungen</b>	<b>17</b>
<b>6 F&amp;E Ergebnisse Dritter</b>	<b>18</b>
<b>7 Änderungen in der Zielsetzung</b>	<b>18</b>
<b>8 Jährliche Fortschreibung des Verwertungsplans</b>	<b>18</b>

# 1 Vorhabensziel, ursprünglicher Arbeits- und Zeitplan

Ziel des Teilvorhabens am NMI war die Entwicklung angepasster und für die Eigenschaften der Batterie optimalen Schichtsysteme und Grenzflächen auf Substraten und Halbzeugen. Es kommen dabei verschiedene Beschichtungstechniken der Dünnschichttechnik wie PVD (Magnetronspütern) mit verschiedenen Materialien zum Einsatz.

Die Beschichtungsparameter werden variiert und die Auswirkung auf die Schichtqualität wurde mit mikroskopischen und spektroskopischen Methoden sowie korrelativ mit elektrischer Messtechnik analysiert.

Die elektrischen Messungen wurden beim Koordinator des Projekts, DLR Stuttgart durchgeführt.

Entwicklung von geeigneten Präparations- und Analysemethoden an Batteriekomponenten sind ein weiterer wesentlicher Inhalt des Vorhabens. Dabei soll erstmals ergänzend zur klassischen Präparation die Kryo-Präparation, d.h. Präparation und Analyse der Proben bei Temperaturen unterhalb von  $-100^{\circ}\text{C}$  stattfinden. Damit wird die Struktur und Chemie an inneren und äußeren Grenzflächen der Batteriekomponenten mit nur kleinen Veränderungen durch die Präparation im Vakuum eines Focused Ion Beam / Scanning Electron Microscopes (FIB/SEM) Gerätes und mit bis zu atomarer Auflösung im Transmissionselektronenmikroskop (TEM, STEM) analysiert.

Das Arbeitspaket Probenvorbereitung und Transfer zwischen den Partnern wurde bereits am Anfang des Projektes komplett geliefert. Der dort entwickelte Prozess wird im Projekt eingesetzt. Aufbau und Inbetriebnahme der Geräte, Arbeitsablauf und Beschreibung für den sicheren Probentransfer zwischen den Partnern und innerhalb des Labors am NMI sind abgeschlossen. Die etablierten Methoden waren im Projekt im Einsatz.

## 2 Arbeitspakete

### AP2 Material und Grenzschichtengineering

Design und Herstellung zugeschnittener Grenz- und Zwischenschichten mittels Dünnschichttechnologie PVD (Magnetronspütern) und nasschemischer Verfahren. Optimierung der Abscheideparameter, um gewünschte Schichteigenschaften zu erhalten.

Involvierte Partner: NMI, DLR

### Design und Herstellung planarer Modelgrenzschichten

#### I. Elektrolyt

Zeitraum	Monat 01 – Monat 36 (August 2023), 4 PM
----------	---

Planare Modellschichten sollen theoretisch entworfen und hergestellt werden, die grundlegenden Untersuchungen der Grenzschichteigenschaften und damit ein besseres Verständnis der komplexeren Systeme ermöglichen. Diese Schichten bestehen aus einer Folie Lithium-Metall, Festelektrolyt und einer Zwischenschicht. Drei Optionen für die Herstellung der Festelektrolytschichten werden untersucht. Am NMI sollte dazu ein Dünnschichtelektrolyt (Schichtdicke  $< 2 \mu\text{m}$ ) mittels PVD hergestellt werden. Dieser Prozess konnte aber nicht umgesetzt werden, so dass hier ein Sol-Gel Verfahren aufgebaut wurde um dünne Schichten des LLZO-Elektrolyt herzustellen.

Die beiden anderen Versionen der Modellschichten werden bei DLR entwickelt und am NMI und LIST analysiert (WP4).

### Design und Herstellung planarer Modelgrenzschichten

#### II. Zwischenschicht

Zeitraum	Monat 04 – Monat 22 (September 2023)
----------	--------------------------------------

Die zweite grundlegende Entwicklung kümmerte sich um die Verbesserung hinsichtlich des optimalen elektrischen Kontaktes und der Stabilität der Grenzflächen zwischen den Schichtsystemen. Dazu wurde der Festelektrolyt mit einer Zwischenschicht beschichtet, welche den elektrischen und mechanischen Kontakt zwischen beiden verbessern und den Grenzschichtwiderstand verringern soll. Am NMI wurden hierfür moderne Technologien zur Dünnschicht-Abscheidung verwendet. Hierzu gehören die physikalische Abscheidung aus der Gasphase (PVD). Als Materialien werden hierfür verschiedene halbleitende oder metallische (Silizium, Zinn; Si, Sn) und nicht-metallische (ZnO, Graphen) verwendet. Dazu wurden Schichten im Nanometerbereich hergestellt, welche sowohl von Lithium als auch Festelektrolyt gut benetzt werden können. Um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten, wurden die Abscheideparameter optimiert. Ebenso wird die Option untersucht, Lithium selbst

mittels PVD als sehr dünne Schicht abzuscheiden, was eine sehr definierte, dünne Schicht hoher Qualität ermöglicht, was zudem vorteilhaft für die anschließende Charakterisierung der Grenzschicht ist.

Weiterhin sollten elektrisch isolierende lithiumhaltige Verbindungen analog solcher in künstlichen SEI-Schichten hergestellt, welche als besonders vielversprechend gelten. Beispiel hierfür ist Li<sub>3</sub>N. Diese können auch mittels Dünnschichtverfahren hergestellt werden.

#### **AP 4.1 Probenvorbereitung und Transfer zwischen Geräten / Partnern**

Zeitraum                      Monat 01 – Monat 07

Festelektrolytschichten, Zellarchitekturen und Zellen wurden am DLR hergestellt, siliziumbasierte Elektrodenschichten bei Aixtron. Für den Transport zwischen den Partnern und den Transfer zwischen den Geräten zur Charakterisierung der Grenzschichten (LIST, NMI) und zur Beschichtung der Oberflächen (NMI) wurde ein etablierter Arbeitsablauf entwickelt. Dadurch können die Grenzschichten intakt und kontaminationsfrei hergestellt und untersucht werden. Diese Schritte sind kritisch, da die Materialien, insbesondere Lithium hochempfindlich gegenüber Kontakt mit Luft und Feuchtigkeit sind.

Die Methoden zur Probenpräparation für eine akkurate Grenzflächenanalyse bzw. für die Beschichtung sind sicher etabliert und wurden im Projekt laufend eingesetzt.

#### **AP 4.3 Korrelative Analytik und 3D-Charakterisierung (M6 – M42)**

Die abgeschiedenen Schichten und Schichtsysteme sowohl der planaren Modellsysteme als auch der 3D Strukturen wurden im FIB/SEM Gerät am NMI strukturell mit hoher Auflösung im Nanometerbereich analysiert. Nach Abbildung der Oberfläche wurde mittels FIB ein Querschnitt präpariert und anschließend wurde sowohl das Schichtsystem als auch die Grenzflächen im SEM abgebildet. Die chemische Zusammensetzung der Schichten und der Grenzflächen wurde mittels EDX bestimmt.

#### **AP 4.5 Entwicklung und Anwendung einer 3D Analytik mit cryo FIB/SEM und atomarem cryo STEM mit atomarer Auflösung (M3 – M42)**

Komplementär und ergänzend zu den Methoden am LIST wurden am NMI die entwickelten Schichten und Systeme mittels cryo FIB/SEM präpariert und analysiert. Um die insbesondere bei Lithium bekannten Artefakte bei der Analyse zu vermeiden, wurden die Proben in gekühltem Zustand (cryo FIB/SEM) abgebildet. Ausgewählte Proben wurden in atomarer Auflösung nach lift-out Präparation mit STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) EELS und EDX untersucht

### 3 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

#### Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

- **Aufbau eines Sol-Gel Verfahrens zur Herstellung dünner LLZO-Schichten**  
Als Alternative zur Herstellung von LLZO-Keramiken wurde erste dünne Schichten mittels eines Sol-Gel Prozesses hergestellt.
- **Inertgas-Transfer unter Argon und Vakuum-Transfer von Proben (AP 4.1)**  
Eine durchgängige Kette zum Transport von Proben zwischen einer Argon-Glovebox, Beschichtungsanlagen und dem FIB/SEM Mikroskop ist aufgebaut. Dieser Ablauf ist jetzt routinemäßig im Einsatz für verschiedene Halbzeuge (Pellets aus LLZO, LLZTO, Al-LLZO, Pellets mit Beschichtung) die vom Partner DLR geliefert wurden und am NMI weiter prozessiert und analysiert wurden.
- **In-situ und ex-situ Beschichtung auf Garnet-Pellets (AP 2.2)**  
Es wurden weitere Zwischenschichten aus Zinn auf LLZTO und Al-LLZTO Pellets hergestellt und in Stichproben analysiert. Diese Proben wurden an DLR geliefert und dort weiter mit Lithium beschichtet und prozessiert / elektrisch charakterisiert.
- **Aufbau und Anwendung einer Anlage zum thermischen Verdampfen innerhalb einer Glovebox**  
Damit Lithium und Schichten auf Zinn in optimalem Kontakt zum LLZTO Elektrolyt hergestellt werden können, wurde innerhalb der Argon-Glovebox eine Vakuumkammer zum thermischen Aufdampfen dieser Materialien aufgebaut. Dazu konnten teilweise Geräte aus dem NMI-Lager verwendet werden, zusätzlich wurde aber erheblich mehr Materialkosten (Glasglocke, Aufdampfschiffchen, Durchführungen,...) benötigt als ursprünglich geplant. Dazu wurde auch die Umwidmung von Mitteln beantragt und bewilligt.
- **Analyse der Zwischenschichten im analytischen STEM (Scanning Transmission Elektron Microscope), AP 4.5**  
Aus LLZTO Pellets die mit Lithium und Zinn beschichtet waren wurden im FIB/SEM Mikroskop dünne, im STEM durchstrahlbare Lamellen hergestellt. An diesen Proben konnten die Grenzflächen und die Struktur des LLZTO – Elektrolyt mit sehr hoher - bis zu atomarer - Auflösung analysiert werden.

## Wissenschaftlich-technische Teilergebnisse

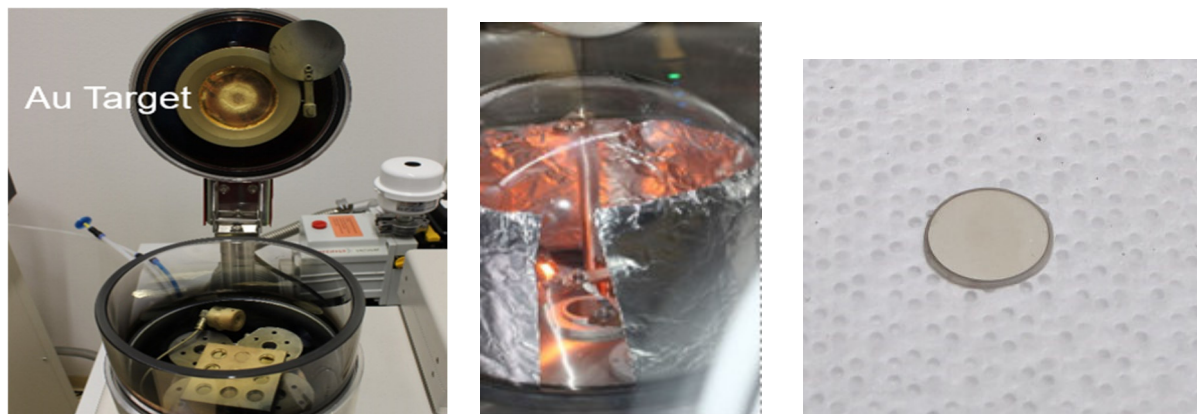
### 3.1.1 AP 2.2 Herstellung planarer Modelgrenzschichten: Zwischenschicht

#### Ziel

Entwicklung einer Zwischenschicht um einen guten elektrischen Kontakt zwischen Lithium und Festkörperelektrolyt zu ermöglichen.

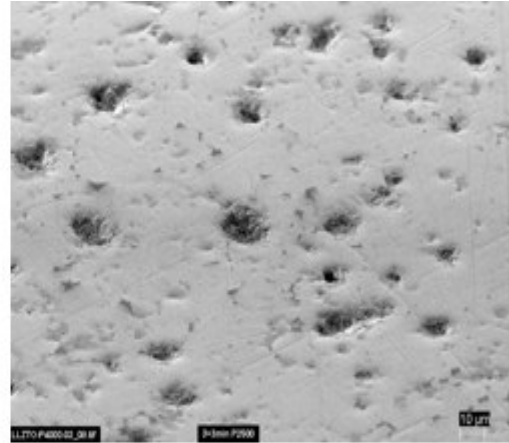
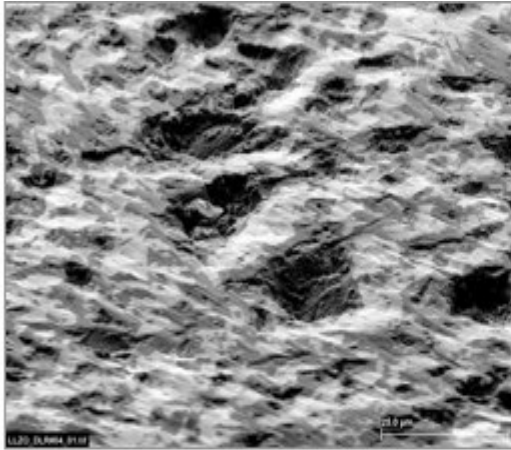
#### Ergebnis

Die aufgebauten Anlagen, Probenhalter und Prozesse um dünne Zwischenschichten auf Lithium-Folien und Festkörperelektrolyt-Pellets aufzubringen sind im Einsatz. Im vorliegenden abschließenden Berichtszeitraum war der Fokus auf Zinn als Zwischenschicht sowie die direkte Verdampfung von Lithium gerichtet. Bei der in-situ Beschichtung wird die Beschichtung in einer Präparationskammer durchgeführt die direkt am FIB/SEM Mikroskop angekoppelt ist. Dies wird verwendet um Lithium-Folien nach Transfer aus der Glovebox zu beschichten. Damit wird vermieden dass die reaktive Lithium-Folie direkt mit Luft in Kontakt kommt.



*Bild 1. Ex-situ Beschichtung (links) in einer Sputteranlage und Beschichtung innerhalb der Glovebox (Mitte). LLZTO Pellet mit Lithium beschichtet in der Glovebox, Durchmesser 12mm (rechts)*

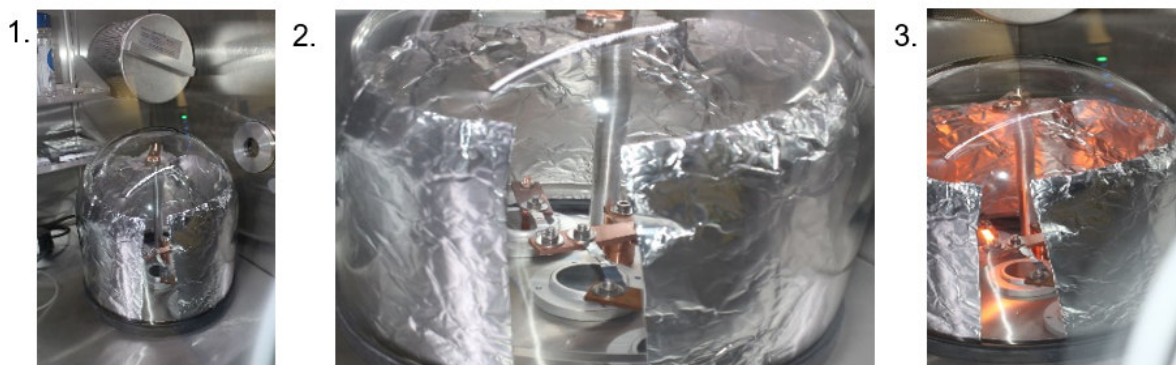
Die in-situ mittels Magnetronspattern aufgebraachte Schicht (Gold, Zinn, Lithium) oder auf einer Lithiumfolie kann direkt nach der Beschichtung mit FIB (Focused Ion Beam) im Querschnitt präpariert werden. Schichtdicke und Qualität der aufgebrachten Schicht kann so zuverlässig mit SEM und EDX analysiert werden.



*Bild 2. SEM-Aufnahme an LLZO-Pellet nach Reinigung der Oberfläche mit einem Argon Ionenstrahl (links) und nach Polieren der Oberfläche mittels Siliziumkarbid Schleifpapier (rechts).*

Erst nach Reinigung der oxidierten Oberfläche durch Schleifen ist eine zuverlässige Beschichtung mit einer dünnen Zwischenschicht sinnvoll.

Der innerhalb der Glovebox aufgebaute Hochvakuum-Rezipient hat zwei thermische Verdampferquellen (siehe Bild 3, Mitte). In diesem Aufbau können nun dünne, wenige 100nm dicke Schichten aus Lithium auf die LLZO-Pellets aufgedampft werden. Dadurch ist ein enger Kontakt zwischen Lithium, Lithium-Lanthan-Zirkon-Oxid Keramik und den optionalen Zwischenschichten zum Beispiel aus Zinn gewährleistet. Dies Arbeiten liefen, es wurden Substrate die so prozessiert wurden an Partnern DLR zur Weiterverarbeitung und Zyklieren / elektrochemischen Analyse geschickt. Der Probentransport vom NMI zu DLR und der Rücktransport ans NMI geschieht in versiegelten Pouch Bags.



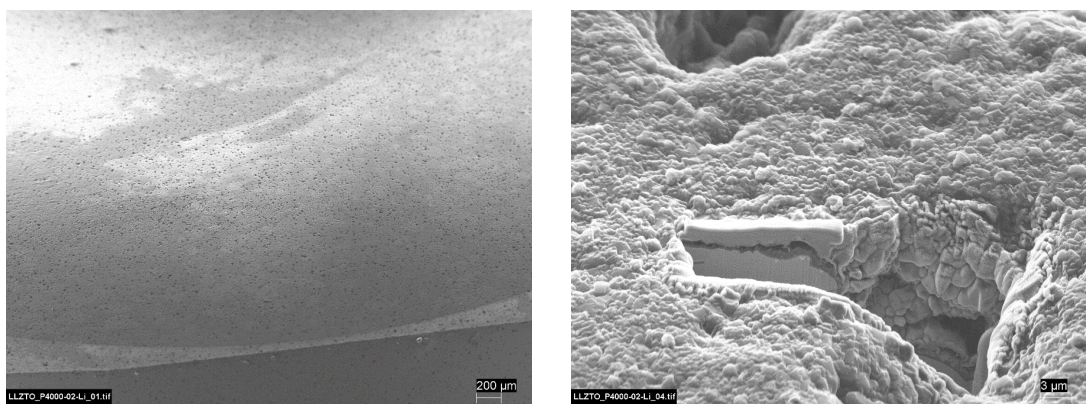
*Bild 3. Aufgebaute Aufdampfanlage innerhalb der Argon Glovebox. Hier ist die Beschichtung von dünnen Lithiumschichten und Beschichtung mit dünnen Zwischenschichten möglich.*

Im Bild zu sehen ist die Übersicht zur Aufdampfglocke (1) innerhalb der Glovebox, Blick auf die beiden Quellen für thermische Verdampfung (2) sowie eine Aufnahme mit den beiden

geheizten Quellen (3). Die Aufdampfglocke aus Glas wurde innen mit einer Aluminium Folie abgedeckt die nur ein Fenster zur Beobachtung frei lässt.

Die LLZO-Keramiken werden dabei in einen eigens dafür entwickelten Halter so in der Aufdampfkammer montiert dass nur eine Seite mit abgedecktem Rand beschichtet wird. Durch diese Anordnung wurde vermieden dass der Rand des Pellets ebenfalls beschichtet wird. Damit ist die Herstellung eines klar definierten Schichtsystems aus Zwischenschicht, aufgebrachtem Lithium und Festkörperelektrolyt gewährleistet.

Die nächsten Abbildungen zeigen eine Übersicht zum Pellet und einen ersten FIB-Schnitt an der dünnen Ausdampfschicht.



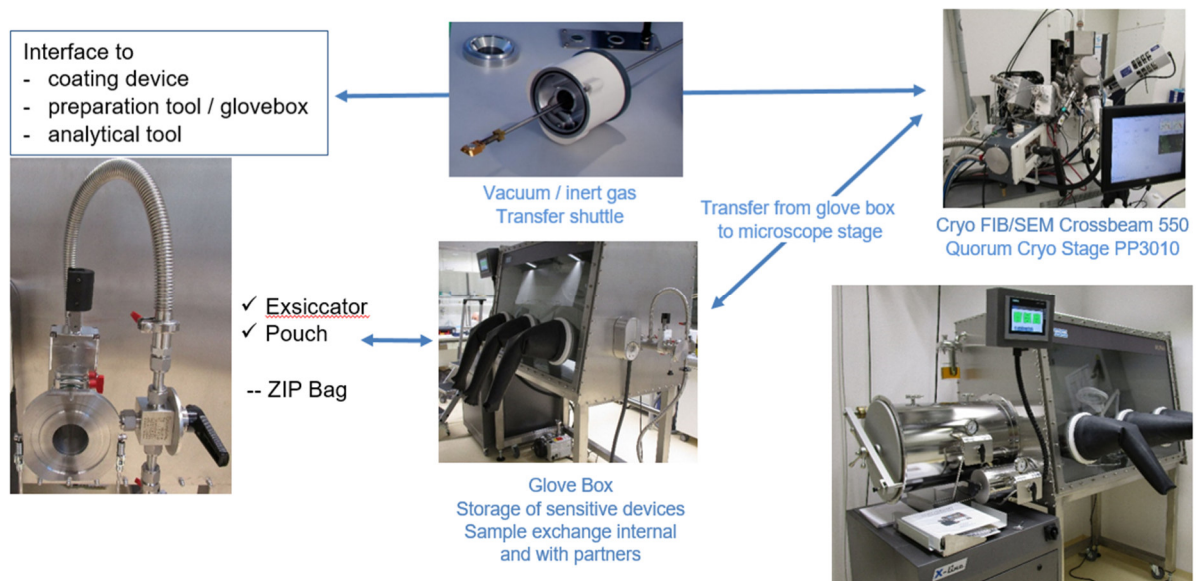
*Bild 4. Mit Lithium beschichtetes LLZO-Pellet, Übersicht am Rand (links) und FIB-Querschnitt an einer Stelle mit größerer Pore in der LLZO-Keramik.*

Bild Nummer 4 zeigt eine Übersicht zum LLZO-Substrat (unten) und einer dünnen aufgedampften Schicht aus Lithium. Die Schichtdicke betrug dabei nur einige 10nm.

Im rechten Bild ist ein FIB-Schnitt durch diese Beschichtung zu sehen. Man sieht hier dass das LLZO-Substrat bereits eine sehr große Rauigkeit besitzt mit Löcher mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern.

#### AP 4.1 Probenvorbereitung und Transfer zwischen Geräten und Partnern

Es wurden ein System aufgebaut mit dem Proben mit einem Durchmesser von bis zu 20mm zwischen einer Argon-Glovebox, Beschichtungsanlagen und Analysegeräten transferiert werden. Der Austausch der Proben mit den Projektpartnern erfolgt über luftdichte, mit Argon gefüllten vakuumdichten Behältern oder die Probe wird verschweißt unter Argon-Atmosphäre in Pouch Bags. Dieser Arbeitsablauf war seit Mitte des Projektes im Einsatz und funktioniert recht gut und zuverlässig.

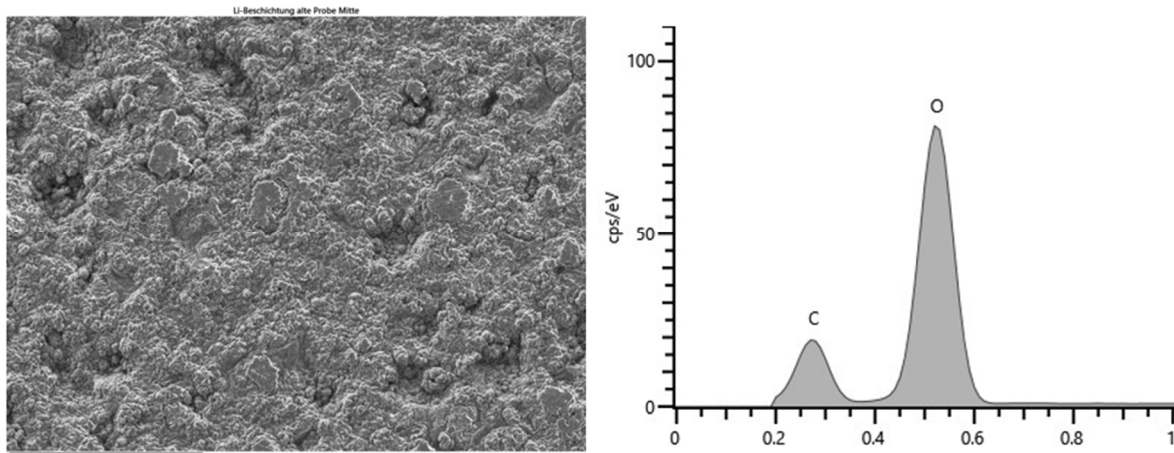


*Bild 5. Übersicht zum aufgebauten Workflow für den Probenaustausch zwischen Glovebox, FIB/SEM Mikroskop und Beschichtungsanlagen.*

Im Jahr 2023 wurde ein zweites Transfersystem aufgebaut mit dem größere oder mehrere Proben unter Vakuum oder inert unter Argon-Atmosphäre zwischen Mikroskopen, Glovebox und Beschichtungsanlagen transportiert werden können. Damit haben wir größere Flexibilität und mehr Möglichkeiten bei der Verbindung von Beschichtung und Analyse.

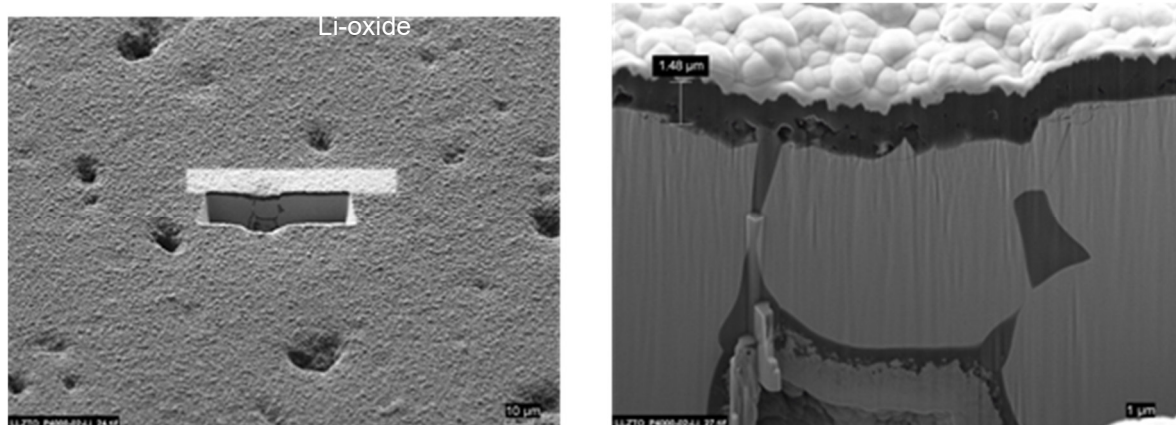
### AP 4.3 Korrelative Analytik und 3D-Charakterisierung

Die folgende Bildserie zeigt eine FIB/SEM Analyse an einem LLZO-Pellet das von DLR geliefert und am NMI innerhalb der Glovebox mit Lithium beschichtet wurde. Um die Lithium Beschichtung genau vermessen zu können wurde der Bereich mit einem Schutzstreifen aus Platin-Kohlenstoff (hell in Bilde 7) lokal mittels Elektronen- und Ionenstrahl induzierter Materialabscheidung aufgebracht.



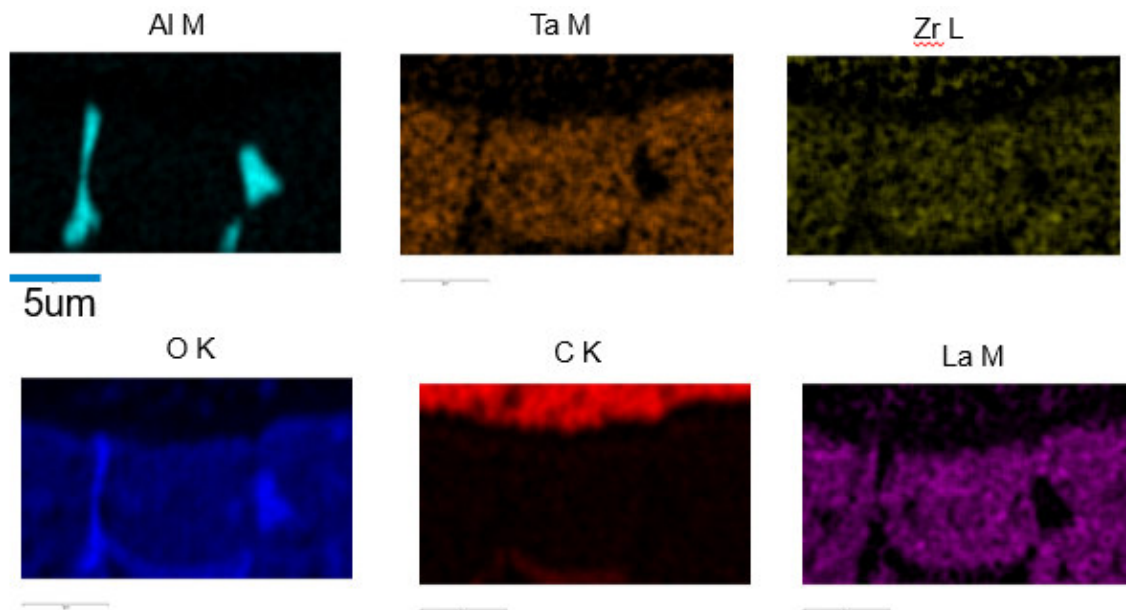
*Bild 6. LLZO-Pellet mit einer dünnen Schicht aus Lithium. SEM-Bild (links) und EDX-Aufnahme (rechts). Mit EDX wurde Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O) nachgewiesen. Im EDX kann Lithium nicht nachgewiesen werden da die Energie der Röntgenquanten von Lithium zu gering ist, sie werden in der dünnen Fensterfolie des EDX-Detektors absorbiert.*

Die folgenden Bilder zeigen die EDX-Analyse mit Element-Verteilung an diesem Querschnitt. Die Verteilung der Elemente Aluminium, Tantal, Zirkon, Lanthan sowie Sauerstoff und Kohlenstoff ist dargestellt.,



*Bild 7. LLZO-Pellet mit einer dünnen Schicht aus Lithium. SEM-Bild mit FIB-Schnitt in der Übersicht (links) und Detailaufnahme des Querschnitts (rechts)*

Die dünne Lithiumschicht von etwa 1.4µm (rechtes Bild) kann mit EDX nicht nachgewiesen werden. Die anderen Elemente sind aber in der Verteilung gut zu erkennen (Bild 8).



*Bild 8. Elementverteilung im FIB-Querschnitt eines LLZO-Pellets gemessen mit EDX*

In der EDX-Elementverteilung ist klar zu erkennen, dass in dem Al-LLZO eine deutliche Verteilung des Aluminiums zu sehen ist. Dabei ist das Aluminiumoxid (das im SEM Bild Nr. 7 als dunkler Bereich zu sehen ist) klar von den anderen Bereichen im Bild getrennt.

Da das LLZO Pelett bereits eine 3D Struktur durch die Rauheit besitzt, wurde diese Struktur auch im Projekt benutzt, um eine größere Oberfläche anzubieten. Dies ist auch im Bericht von DLR erwähnt.

Weiterhin wurde an einzelnen Proben im EDX-Spektrum auch Stickstoff (N) in der aufgetragenen Schicht nachgewiesen. Da aber unklar ist, ob der Stickstoff beim Transport oder bei der Beschichtung in der Glovebox aufgenommen wurde, wurden diese Messungen nicht in den Bericht aufgenommen.

## Korrelative Analytik und 3D Charakterisierung

Die nächsten Bilder zeigen eine weitere Beschichtung mit anschließender FIB-SEM und TEM-Analyse.

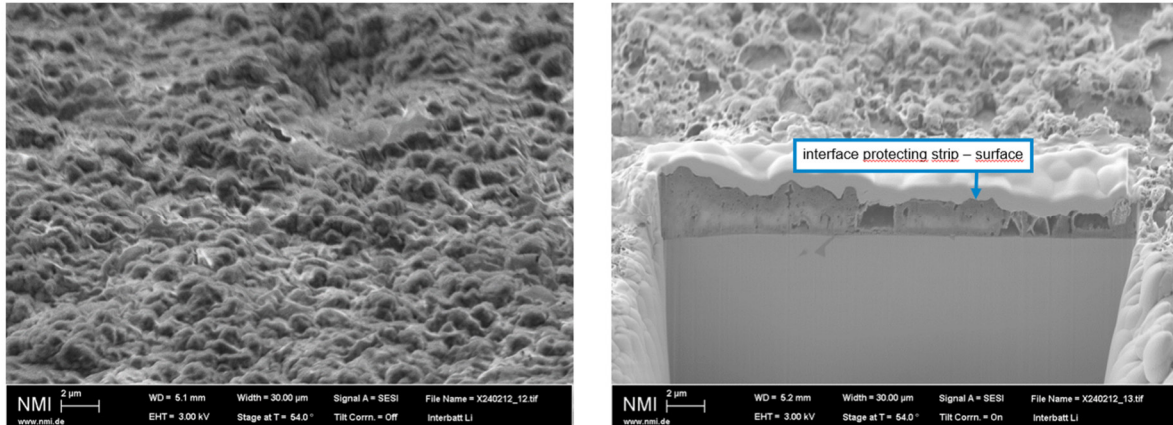


Bild 9. SEM-Abbildungen vor und nach FIB-Schnitt inklusive dünnem Schutzstreifen aus Platin-Kohlenstoff (rechts).

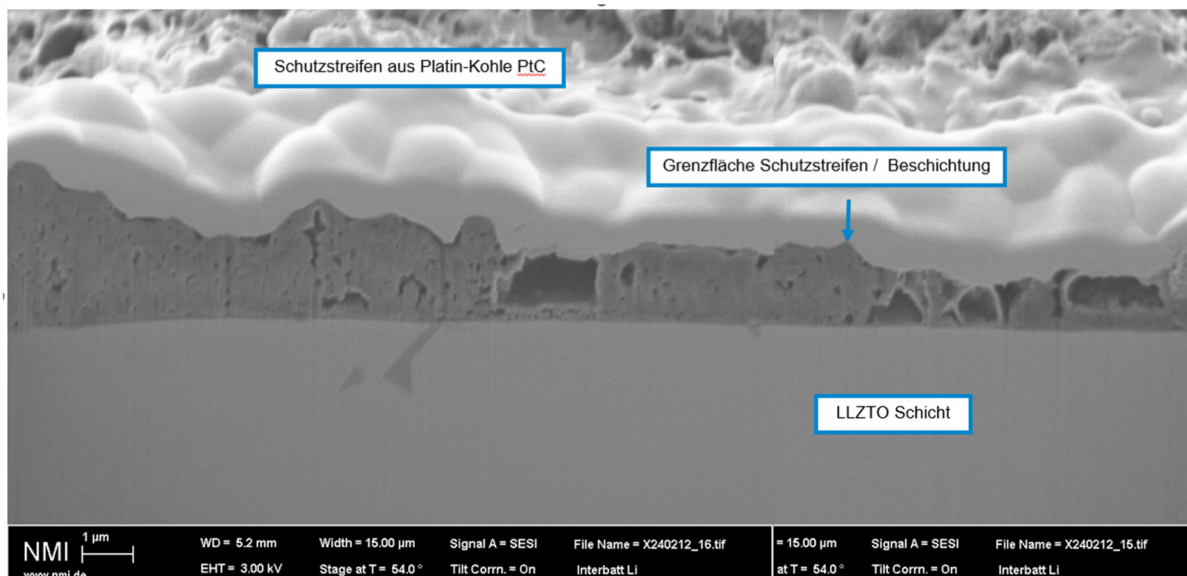
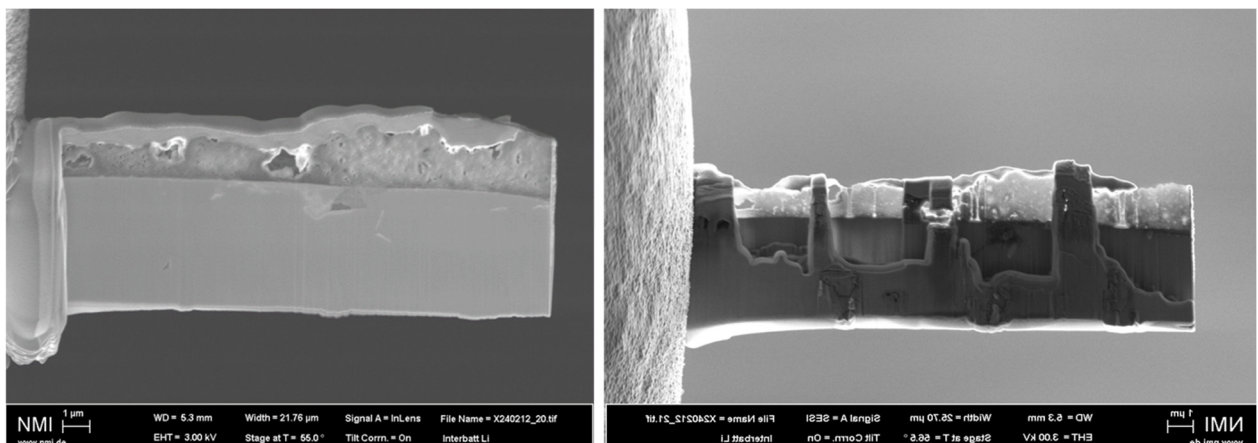


Bild 10. SEM-Abbildung am FIB-Schnitt mit Schutzstreifen auf einer dünnen Silizium-Schicht auf dem LLZTO Substrat. Vergrößerung aus vorheriger Abbildung.

Diese Proben wurden mithilfe der lift-out Technik im FIB/SEM Mikroskop weiter präpariert. Dabei wird mit einem Mikromanipulator der im FIB/SEM montiert ist, die Probe entnommen. Dazu wird die Probe zunächst mittels Elektronenstrahl- und anschließender Ionenstrahlabscheidung einer Platinschicht mit einer Wolframnadel entnommen. Die Nadel wird hierzu mit Hilfe eines Mikromanipulators ([www.nanotechnik.com](http://www.nanotechnik.com)) der mit vier Piezomotoren geführt wird an die Probe bewegt. Dort wird die Lamelle mit der Nadel

verbunden. Dies geschieht durch Abscheidung eines dünnen Streifens aus Platin. Hierzu wird über ein Gasinjektionssystem (GIS) ein platin- oder wolframhaltiges Gas auf die Probe gesprüht. Durch Auftrennung der chemischen Verbindung im Elektronen- oder Ionenstrahl wird eine feste Verbindung auf der Probe geschaffen. Anschließend wird die so festgehaltene dünne Probe mit Hilfe des FIB-Ionenstrahls vom Substrat entfernt. Diese dünne Probe wird dann mit dem Mikromanipulator zu einem TEM-Probenhalter transportiert und dort mittels Elektronenstrahl-Abscheidung an dem TEM-Probenhalter befestigt. Hier geschieht wie in der nächsten Abbildung gezeigt die finale Dünnung der Probe mit einer Dicke von weniger als 100 Nanometern. Da sich diese dünne Probe aufgrund mechanischer Spannungen in der dünnen Schicht gerne verbiegt wird der untere Teil der Lamelle stehen gelassen. Siehe rechtes Bild in der folgenden Abbildung. Beim Dünnen der Probe auf eine Dicke von weniger als 100nm wird auch der obere Schutzstreifen aus Platin (linkes Bild) durch den Beschuss mit 30 keV Gallium-Ionen abgebaut, so



*Bild 11. SEM-Abbildung der lift-out Probe nach Präparation im FIB/SEM Gerät. Links ist die Lamelle zu sehen, wie sie am 3mm TEM Halter durch Elektronen- und Ionenstrahlabscheidung befestigt ist. Rechts ist das Bild der Lamelle mit 3 Fenstern für die Durchstrahlung im STEM gezeigt.*

Die so hergestellte Probe wurde nach Transfer in das TEM mit EDX und EELS (beide Detektoren sind am TEM vorhanden) noch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung und der Mikro- und Nanostruktur analysiert.

Bei EELS kann im Gegensatz zu EDX auch das Lithium im Spektrum bei einer Energie im 40eV Bereich analysiert werden.

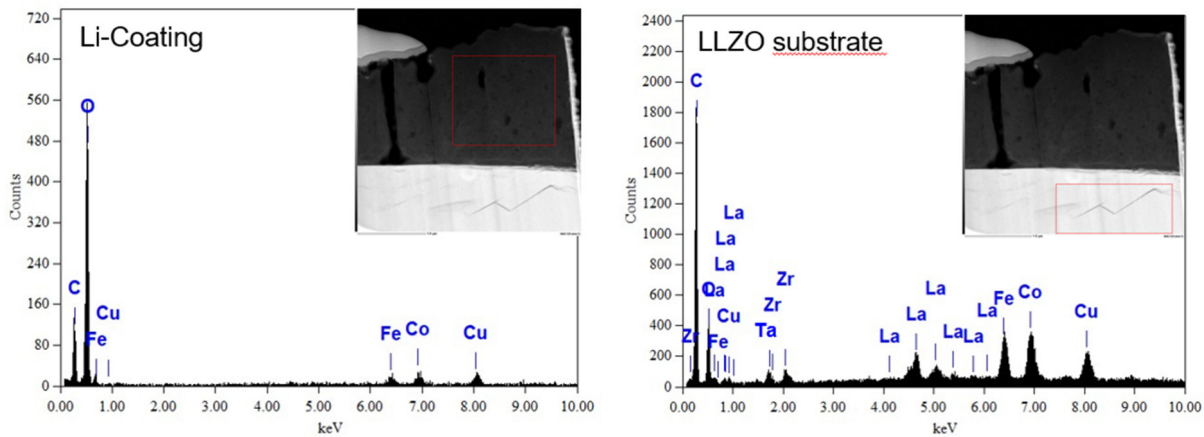


Bild 12. EDX-Spektrum der Lithium-Beschichtung auf Ta-LLZO (links, dunkler Bereich im Bild) und EDX-Spektrum des LLZO-Substrates (rechts), heller Bereich im SEM-Bild.

Im EDX-Spektrum im TEM sehen wir ein ähnliches Resultat wie beim EDX im FIB/SEM Mikroskop. Allerdings sind neben den Linien vom Substrat Ta-LLZO auch die Linien von Eisen, Kobalt und Kupfer zu sehen. Dies liegt an der engen Geometrie im TEM: die Probe auf dem 3mm TEM-Netz aus Kupfer ist im nahen Kontakt mit dem Polschuh, der aus Eisen und Kobalt besteht. Dies ist wegen des großen Arbeitsabstandes von 5mm vom Polschuh im SEM nicht der Fall.

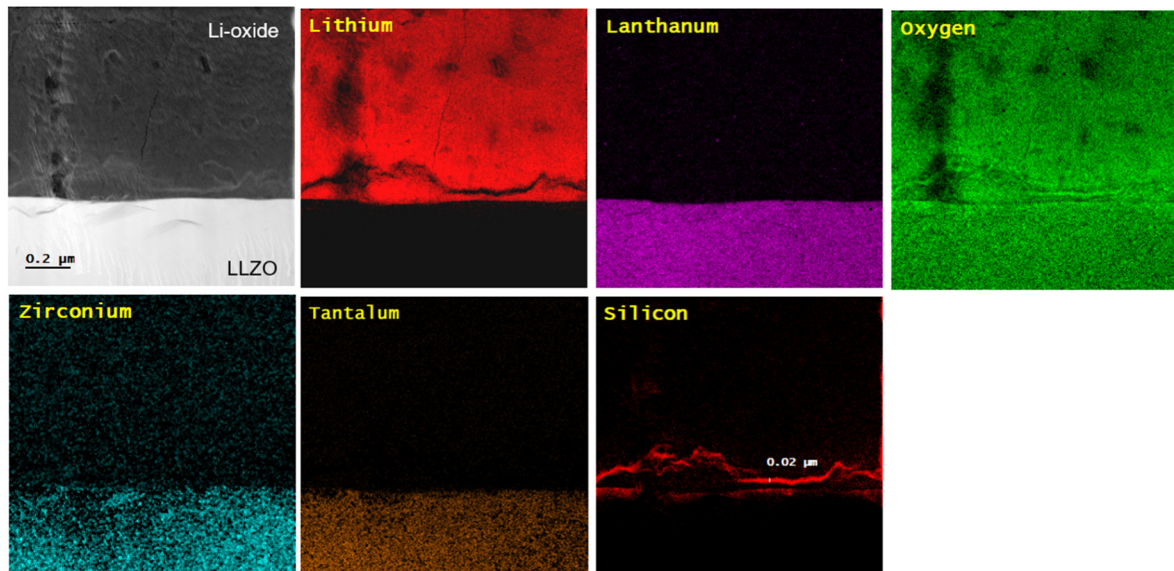
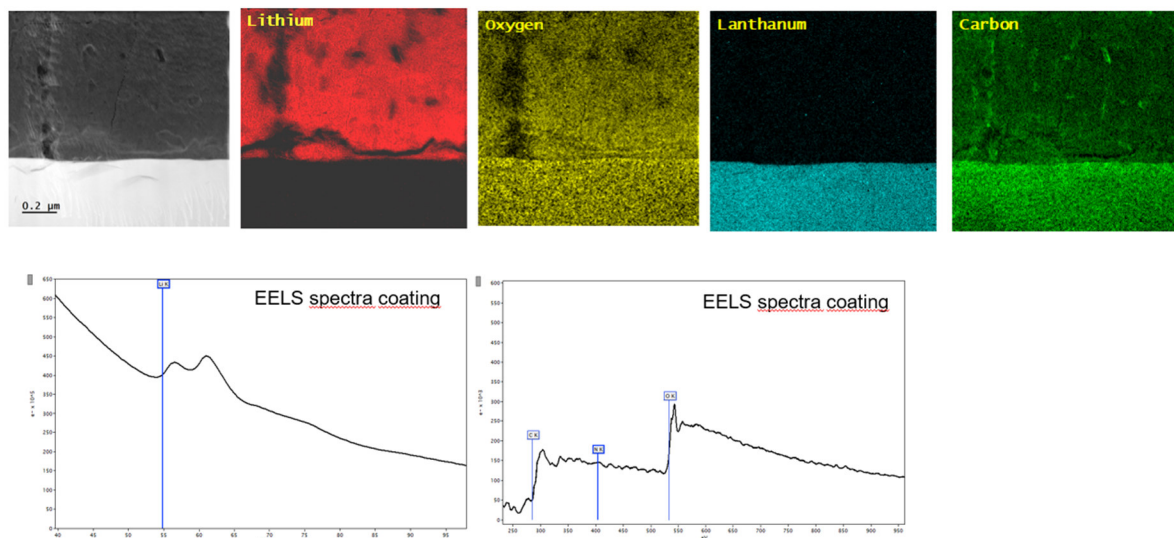


Bild 13. EELS-Spektrum der Lithium-Beschichtung auf Ta-LLZO. Hier ist auch das Lithium der Beschichtung auf dem LLZO zu sehen. Als Vermittler zu LLZO wurde eine dünne Schicht aus Silizium eingesetzt.

In Transmission kann die Analyse mit EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) im STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) erfolgen. Die Probe wurde zunächst im FIB/SEM Mikroskop als eine dünne Lamelle präpariert.

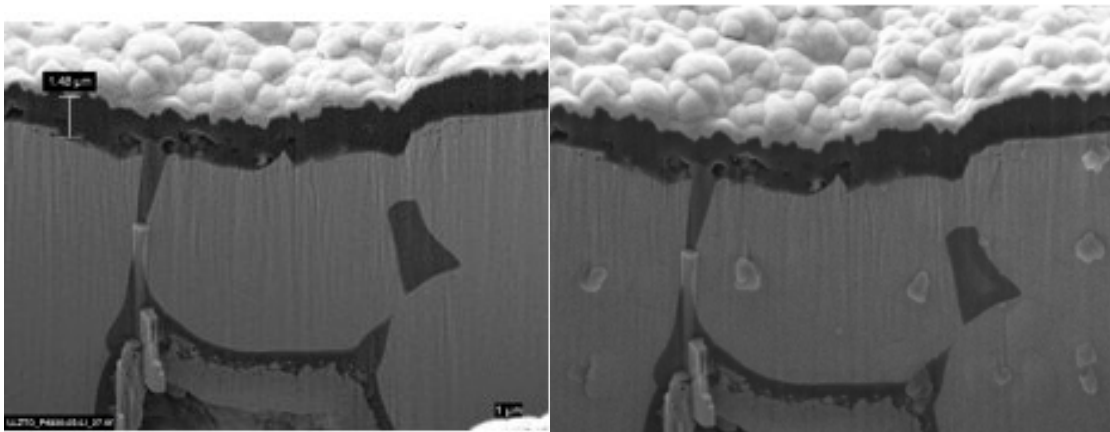


**Bild 14.** Neben den erwarteten Elementen Sauerstoff, Lanthan und Kohlenstoff kann man in EELS bei geringer Energie (56 eV) auch die Linie von Lithium sehen. Damit ist auch eine Abbildung von Lithium im EELS möglich.

Man sieht in der EELS-Elementverteilung, dass auch ein erheblicher Sauerstoff-Anteil im Lithium vorhanden ist, ebenso wie Kohlenstoff. Das spricht für eine Verbindung von Lithium mit Sauerstoff und Kohlenstoff. Dieser hohe Sauerstoffanteil im Spektrum ist entweder schon bei der Präparation im FIB/SEM-Mikroskop vorhanden oder kommt beim Transport und Transfer in das Transmissionselektronenmikroskop zustande. Der Effekt wird hierzu noch in Zukunft näher untersucht.

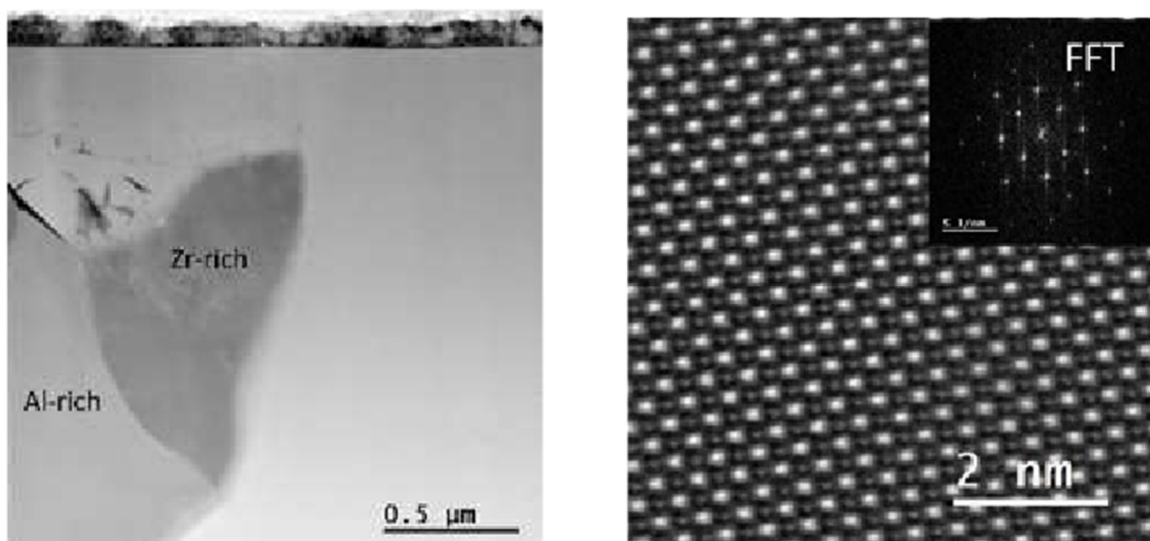
## AP 4.5 Entwicklung und Anwendung einer 3D Analytik mit cryo FIB/SEM und analytischem cryo-STEM mit atomarer Auflösung

Durch den Energieeintrag des Elektronenstrahls kommt es bei der EDX-Abbildung zu einer Veränderung der Schicht durch das Aufschmelzen von Lithium. Lithium selbst kann mit EDX wegen der geringen Energie der EDX-Linie von Lithium nicht nachgewiesen werden. Das Aufschmelzen von Lithium kann aber im SEM-Bild dargestellt werden. Die Tropfen von aufgeschmolzenem Lithium sind auf der rechten Seite in Bild 15 in der Mitte des Bildes und am rechten Bildrand (4 einzelne helle Punkte) zu sehen.

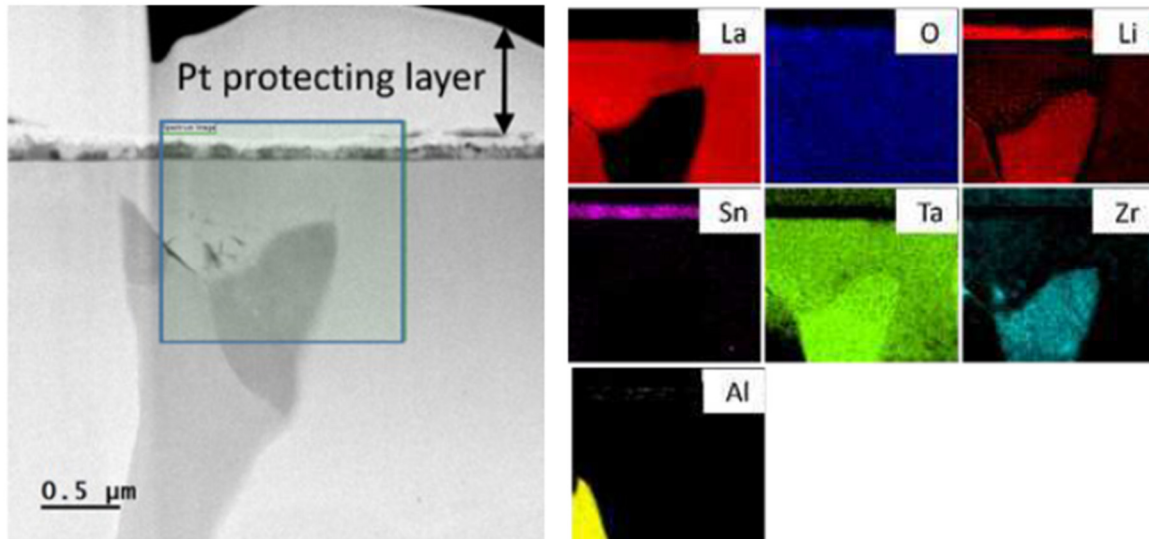


*Bild 15. SEM-Abbildung vor und nach der EDX-Analyse am FIB-Schnitt. Durch den Energieeintrag bei der EDX-Analyse kommt es zum Aufschmelzen und lokaler Anreicherung von Lithium-Verbindungen (rechts)*

Deshalb wurde die Probe im cryo-FIB/SEM näher untersucht. In diesem Fall beträgt die Temperatur an der Probe weniger als  $-100^{\circ}\text{C}$  wodurch ein Aufschmelzen der Probe / Austreten von Lithiumtröpfchen verhindert wird.



*Bild 16. STEM-Abbildung einer Probe nach lift-out Entnahme einer durchstrahlbaren Lamelle aus der LLZO-Probe mit Zinn-Beschichtung. Auf der rechten Seite ist das Beugungsbild in kleinem Bereich (Maßstab 2nm!) zu sehen.*



*Bild 17. STEM-Abbildung dieser Probe. Im ausgewählten Bereich (blaues Rechteck, Größe des Bildfeldes / analysierter Bereich etwa 1.2µm) wird die Probe mit EELS analysiert.*

Hier ist die dünne Schicht aus Zinn (Sn) klar zu erkennen. Diese wurde an der Sputteranlage aufgebracht um eine gute Verbindung vom Lithium (rot) zum LLZO-Substrat sicherzustellen.

Gut zu erkennen ist auch hier die inhomogene Verteilung von Aluminium (gelb) und auf dieser Skala auch die inhomogene Verteilung von Lanthan (La).

## **4 Stand des Vorhabens am Ende des Projektes**

Die aufgebaute Prozesskette zum reaktionsfreien Transport der Proben im Labor zwischen einer Argon-Glovebox in einem Shuttle unter Argon-Schutzgas oder Vakuum und einem FIB/SEM Mikroskop (Zeiss Crossbeam 550) wurde weiter ausgebaut und wird im Routinebetrieb im Projekt und anderen Arbeiten eingesetzt.

Um mehrere und größere Proben unter Argon-Schutzgas oder unter Vakuum zwischen Geräten zu transportieren, wurde ein weiteres System für den Probentransport aufgebaut. Das System befand sich noch weiter in der Testphase und stand ab Anfang 2024 dem Labor zur Verfügung.

Transport- und Lagerbehälter zum Austausch von Proben und Halbzeugen mit den Projektpartnern werden im Vorhaben eingesetzt. Weitere Analysen und Beschichtungen an den vom Projektpartner DLR geliefert LLZTO Keramiken wurden mit Lichtmikroskopie, FIB/SEM und EDX-Analytik durchgeführt.

Optional kann die Bearbeitung der Proben im FIB/SEM Mikroskop unter Kryo-Bedingungen (zwischen -50 und -150°C) durchgeführt werden. Dadurch wird verhindert, dass die Lithiumschicht bei Bearbeitung im FIB und bei Abbildung im SEM durch Aufschmelzen beschädigt wird. Dies ist insbesondere bei hoher Vergrößerung bei der Abbildung im SEM durch den Energieeintrag des Elektronenstrahls der Fall.

Für die Erforschung und Entwicklung der dünnen keramischen LLZO-Schichten wurde ein Sol-Gel Prozess aufgebaut und in ersten Tests evaluiert.

## **5 Erreichung der geplanten Ziele, Änderungen**

Ausgehend vom abschließenden Stand des Vorhabens waren die angestrebten Ziele realistisch. Bei der Herstellung des dünnen Festkörper-Elektrolyten gibt es erste Ergebnisse mit einem Sol-Gel-Verfahren. Dieses Verfahren würde in Zukunft erlauben den festen Elektrolyten selbst herzustellen. In Abstimmung mit den Projektpartnern und dem Koordinator DLR Institut für Technische Thermodynamik Stuttgart war eine kostenneutrale Verlängerung des Projekts interBATT bis 29.2.2024 bewilligt.

Durch einen Kontakt zur Firma Dr. Eberl MBE, die eine neue Methode zur Herstellung dünner Beschichtungen entwickelt hat, ergeben sich neue Möglichkeiten. Es können dünne Kohlenstoffschichten mit einem PVD-Verfahren hergestellt werden. Deshalb wurden dünnen Kohlenstoffschichten als Zwischenschicht bis Ende Februar ebenfalls auf die LLZO-Substrate aufgebracht.

## **6 F&E Ergebnisse Dritter**

Wie schon in den Zwischenberichten erwähnt, gibt es in jüngster Zeit viele neue Projekte und Publikationen rund um Lithium und Festkörperelektrolyt. Dies wird vom interBATT Konsortium aufmerksam beobachtet. In den Publikationen werden teilweise auch Konzepte diskutiert, die in interBATT umgesetzt werden. Bisher haben wir keine Arbeiten gefunden, die im Widerspruch zu den von uns im Projekt erzielten Ergebnissen stehen.

## **7 Änderungen in der Zielsetzung**

Die geplanten Ziele sind weiterhin unverändert gültig. Lediglich das schon im Projektantrag als ziemliche Herausforderung beschriebene Herstellung des LLZTO Elektrolyten wurde nicht erreicht und in der Hälfte des Projektes aufgegeben.

Dafür wurden Versuche zur Herstellung des Festelektrolyten mittels Sol-Gel Verfahren unternommen. Hierzu gab es im Projekt erste Ergebnisse.

## **8 Jährliche Fortschreibung des Verwertungsplans**

Der ursprüngliche Verwertungsplan ist mit kleinen Änderungen (Herstellung des LLZO-Pellets in einer eigenen Anlage hat nicht funktioniert, bzw. wäre ein eigenes Projekt gewesen) nach wie vor gültig.

Insbesondere ist die inzwischen (2024) etablierte Kette zum Inert (Argon)- und Vakuum-Transfer von Proben bereits ein wichtiger Bestandteil für unsere innovative Beschichtung und die anschließende mikroskopische Analytik. Damit können jetzt generell empfindliche, reaktive Proben - deren Oberfläche schnell mit Luft reagiert - sicher präpariert und analysiert werden.

Diese Technologie wird am NMI weiter gepflegt und ausgebaut. Dies ist auch eine Grundlage für zukünftige Projekte.

## Publikationen

Interface engineering for solid state batteries: Li/LLZO interface modification and advanced investigation via electrochemical and correlative microscopy techniques

Yanyan Sun et al.,

German Aerospace Center, Stuttgart, Institute of Engineering Thermodynamics, Pfaffenwaldring 38-40, 70569, Germany

Luxembourg Institute of Science and Technology (LIST), Luxembourg

Natural and Medical Sciences Institute (NMI), Germany

Euromat 2021

Insight into LLZTO solid state battery material

C. Warres, C.J. Burkhardt, T. Lutz

Microscopy and Analysis 2022, March 13.

C.J. Burkhardt, C. Warres, T. Lutz

Sample preparation and analysis of LLZO ceramics for solid state batteries with Cryo FIB/SEM and aberration corrected analytical STEM

EUFN Meeting Hamburg 2022

<https://www.eu-f-n.org/wp-content/uploads/2022/08/eufn-workshop-2022-hamburg-abstract-book.pdf>

## Literatur

[1] Baker, L. and J. Rubinstein, Radiation Damage in Electron Cryomicroscopy. *Methods in enzymology*, 2010. 481: p. 371-88.

[2] Lorenz, H., *et al.*, Preparation and structural characterization of SnO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> methanol steam reforming thin film model catalysts by (HR)TEM. *Materials Chemistry and Physics*, 2010. 122: p. 623-629.

[3] Mayo, M. and A.J. Morris, Structure Prediction of Li–Sn and Li–Sb Intermetallics for Lithium-Ion Batteries Anodes. *Chemistry of Materials*, 2017. 29(14): p. 5787-5795.

[4] Obrovac, M.N. and V.L. Chevrier, Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chemical Reviews*, 2014. 114(23): p. 11444-11502.

[5] Buschmann, H., *et al.*, Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor “Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>”. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2011. 13: p. 19378-92.

[6] Persson, Kristin (2014), Materials Data on LaAlO<sub>3</sub> (SG:221) by Materials Project, cif file mp-5304, Available at: <https://materialsproject.org/materials/mp-5304/> (Accessed: 03 May 2022)

[7] Persson, Kristin (2016), Materials Data on Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (SG:142) by Materials Project, cif file mp-942733, Available at: <https://materialsproject.org/materials/mp-942733/>

[8] Solid-State Battery Roadmap 2035+, Fraunhofer ISI, Beauftragt vom BMBF

## **Verwendete Abkürzungen**

FIB	Focused Ion Beam
SEM	Scanning Electron Microscope
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope
Ar	Argon
LLZO	Lithium Lanthan Zirkon Oxid
Al LLZO	Aluminium dotiertes LLZO
LLZTO	Tantal dotiertes LLZO