Schlussbericht zum BMBF Projekt „Laserbasierte Herstellung keramischer Li-S Batterien“ (KeraLiS) — Teilprojekt FZJ

FKZ 13XP0496A

Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2022 - 28.02.2026

I. Kurzbericht

I.1. Aufgabenstellung

Das übergeordnete Ziel des Teilvorhabens des FZJ/IMD-2 (ehemals IEK-1) ist die Herstellung von keramischen Festelektrolyten der Oxid-Klasse sowie die Herstellung von (vor-)Komponenten daraus für die laserbasierte Zellherstellung. Zentral ist dabei die Herstellung von Bi-Lagen aus LATP und LLZO (Anolyt bzw. Katholyt), welche entweder als Stützstruktur oder als Schicht für die Laserbehandlung hergestellt werden. Kritischer Punkt ist dabei die Minimierung des Übergangswiderstandes zwischen LATP und LLZO in diesen Bi-Lagen. Zusätzlich zur Evaluation der Laser-prozessierung zur Reduktion der Nebenphasenbildung ist ein weiteres zentrales Ziel der Arbeiten im Teilvorhaben des IMD-2 (ehemals IEK-1) die Untersuchung von dünnen Zwischenschichten, um den Übergangswiderstand (weiter) zu verringern. Auch die Zwischenschichten sollen dabei auf Prozessierbarkeit mittels Laser untersucht werden, um eine integrale, laserbasierte Zellfertigung für die angestrebten Li-S Festkörperbatterien zu ermöglichen. Die technologische und wirtschaftliche Bewertung der Materialien, Prozesse und erreichbaren Performance, in Zusammenarbeit mit dem Industriebeirat, ist daher ein weiteres übergeordnetes Ziel des Teilprojektes.

I.2. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Li-S-Batterien gelten als vielversprechende Energiespeichertechnologie, weisen jedoch Herausforderungen wie den Polysulfid-Shuttle-Mechanismus, begrenzte Zykleneigenschaften und Dendritenbildung auf. Eine vollständige Festkörper-Li-S-Zelle auf Basis oxidischer Festelektrolyte wurde bislang nicht erfolgreich realisiert.
Ein neuartiges, laserbasiertes Verfahren soll die Vorteile der oxidischen Festelektrolyte LLZO und LATP mit Schwefel-Kohlenstoff-Kompositen verknüpfen. Dabei dient LLZO als dünne Anodenschutzschicht, während LATP als Katholyt und mechanische Stützstruktur fungiert. Diese Materialkombination unterdrückt den Shuttle-Mechanismus, erhöht die Ladeeffizienz und verhindert Selbstentladung. Gleichzeitig bleibt die vorteilhafte Kostenstruktur erhalten, da die benötigte LLZO-Dicke auf wenige 10 µm reduziert werden kann. Zwischenschichten sollen verhindern, dass eine Degradation der beiden Materialien vonstattengeht.
Die Laser-Sinterung ermöglicht eine gezielte und materialschonende Verarbeitung, wodurch eine höhere Prozessflexibilität und eine optimierte Bauteilgestaltung erreicht werden. Herausforderungen bestehen insbesondere in der Ermittlung geeigneter Prozessparameter, um Spannungen und Rissbildungen zu vermeiden.
Zusammenfassend stellt die laserbasierte Fertigung einen vielversprechenden Ansatz zur Weiterentwicklung von Li-S Festkörperbatterien dar. Eine erfolgreiche Umsetzung könnte die industrielle Anwendbarkeit erheblich verbessern und zur Marktreife dieser Technologie beitragen.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt lief mit etwas Verzögerung aufgrund der schwierigen Personalakquise an. Im ersten Schritt sollten LATP und LLZO synthetisiert werden und Eigenschaften wie Partikelgrößenverteilung & Dotierungen der Ausgangspulver für die Laserabsorption optimiert werden. Gleichzeitig sollen Stützstrukturen auf Basis von LLZO und LATP hergestellt werden, die in Dichte und Dicke optimiert werden. Auf diesen Stützstrukturen sollen dann laserbasiert sowohl Anolytstrukturen (LLZO auf LATP-Stützstruktur) aufgebracht werden als auch Katholystrukturen (LATP auf LLZO-Stützstruktur). Auf der Kathodenseite sollten S-C Komposite systematisch mit verschiedenen Eigenschaften hergestellt werden um mit der LATP-Stützstruktur zu harmonieren. Zusätzlich sollen Polymere als Unterstützung der mechanischen Eigenschaften mit untersucht werden. Des weiteren wurden Zwischenschichten

evaluiert mit unterschiedlichen Kompositionen um eine Degradation von LATP und LLZO in Kontakt zueinander zu vermeiden. Zur Finalisierung sollen sowohl Kathodenaktivmaterial in die Trägerstruktur eingebracht werden als auch eine Li-Metall Anode aufgebracht werden um die jeweiligen Zellen zu charakterisieren und zu zeigen, inwieweit die Potentiale und erreichbaren Energiedichten optimiert werden konnten. Das Projekt konnte entsprechend der angepassten Zeit- und Kostenplanung erfolgreich durchgeführt werden. Alle Projektziele konnten erreicht werden.

I.4. Wesentliche Ergebnisse

- LLZO und LATP Pulver und Stützstrukturen wurden erfolgreich synthetisiert und an die Projektpartner für weitere Verarbeitungsschritte geschickt.
- Es wurde LLZO mit Hilfe von Lasern strukturiert (Kooperation ILT) jedoch musste eine thermische Nachbehandlung erfolgen, um akzeptable die Übergangswiderstände zu erhalten.
- Die Zwischenschichten Li_3BO_3, Li_3PO_4, $LiTa_2PO_8$ und $LiTaO_3$ wurden synthetisiert und zwischen LLZO und LATP aufgetragen um potentielle Degradationen zu vermeiden. $LiTaO_3$ war hierfür die am besten gewählte Zwischenschicht, die dann auf Trägerstrukturen an die Projektpartnern zum Lasersintern geschickt wurden.
- Das aufsintern von LLZO-Schichten auf LATP mit Hilfe eines Lasers war weder mit noch ohne Zwischenschichten erfolgreich (Kooperation ILT).
- Auch das aufsintern von LATP auf LLZO mittels Laser war nicht erfolgreich (Kooperation mit dem ifs)
- Trotzdem konnten Li-S Zellen erfolgreich aufgebaut werden, indem eine polymere Zwischenschicht die keramischen LLZO und LATP-Bauteile verbindet, was eine thermische Behandlung überflüssig macht.
- Zelltests an diesen Vollzellen wurden erfolgreich durchgeführt und zeigten akzeptable Leistung. Die hybride Separator-Schicht ist Einzelionenleitend und unterdrückt damit das bekannte „shuttle“ Problem konventioneller Li-S Zellen.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Es fand eine umfangreiche Zusammenarbeit mit den anderen Projektpartnern statt. Diese hatte einen hohen Stellenwert und hat sich sehr positiv auf die Erreichung der Projektziele ausgewirkt.
Besonders folgende Schwerpunkte wurden mit den Partnern bearbeitet:

- ILT (Fraunhofer Institut) – Lieferung von Keramischen Pulvern und Pellets für die Laserstrukturierung von LLZO und Lasersinterung von LLZO auf LATP
- Ifs/iPat (TU Braunschweig) – Lieferung von Keramischen Pulvern und Pellets für die Lasersinterung von LATP und Herstellung Kathode und Vollzellen
- iPat (TU Braunschweig) – direkte Lieferung von LLZO basierten Separatoren für den Zellbau, da Lasersinterung nicht erfolgreich

Schlussbericht zum BMBF Projekt KeraLis– Teilprojekt FZJ

FKZ 13XP0496A

II. Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Nachfolgend sind die im Vorhaben durchgeführten Arbeiten und erzielte Ergebnisse im Detail beschrieben.

AP1: Materialsynthese

UAP 1.1 Synthese LATP, LLZO und Optimierung der Pulvereigenschaften

In Arbeitspaket UAP 1.1 ist die Synthese von LLZO und LATP Pulvern vorgesehen. Zusätzlich sollen verschiedene Dotierungen untersucht und die Partikelgröße des Ausgangspulvers für das Lasersintern optimiert werden. Die Ausgangspulver wurden zunächst hergestellt und charakterisiert.
Mittels Festkörpersynthese wurde das Ausgangspulver $Li_{6.45}Al_{0.05}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$ (LLZO), das mit Aluminium und Tantal dotiert wurde, hergestellt. La_2O_3 wird vor der Verwendung für 10 Stunden bei 900 °C getrocknet. Die Lithiumverdampfung während der Wärmebehandlung verursacht einen Lithiumverlust im Pulver. Um der Li-Verarmung des Pulvers entgegen zu wirken, wurden LLZO Ausgangspulver mit 10 Gew.-% und 20 Gew.-% Li-Überschuss synthetisiert. Für die Synthese wurden Al_2O_3, Ta_2O_5, La_2O_3, ZrO_2, $LiOH*H_2O$ und La_2O_3 stöchiometrisch eingewogen. Die Pulvermischung wurde in einer Mörsermühle für eine Stunde gemischt und gemahlen, anschließend in Pellets (Ø 45 mm) gepresst und in zwei Stufen bei Temperaturen von 850°C und 1000°C für jeweils 10 Stunden in einem Aluminiumoxidtiegel kalziniert. Nach der ersten Kalzinierstufe wurde das Pulver wieder in der Mörsermühle gemahlen, zu Pellets gepresst und in einem zweiten Schritt kalziniert. Nach der Kalzinierung wurden die Pellets gemahlen und aus dem Pulver zu kleineren Pellets (Ø13 mm) verpresst und bei einer Temperatur von 1175°C in Luft gesintert. Die Partikelgrößenverteilung (siehe **Abbildung 1**) des gemahlenen Pulvers wurde mit Hilfe der statischen Lichtstreuung (La-950, HORIBA Europe GmbH, Deutschland) ermittelt. Die mittlere Partikelgröße des Pulvers liegt bei d_{50} = 6,7 µm. Ein Teilziel ist es die Partikelgröße des Pulvers für das Sintern zu minimieren, um den Sintervorgang zu verbessern und Pellets mit hoher Dichte herstellen zu können.
$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}P(O_4)_3$ (LATP-) Pulver wird über eine lösemittelunterstützte Feststoffsyntheseroute hergestellt (engl. = solution assisted solid state reaction; SASSR). Zur Herstellung des Ausgangspulvers wird LiOH*H2O, $HOAl(OOCCH_3)_2$ unter ständigem Rühren in deionisiertes Wasser gegeben. Nach Kristallisation einer festen Phase werden H_3PO_4 und $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ unter ständigem Rühren der Suspension hinzugegeben. Die Suspension wird durch Lagerung in einem Trockenschrank getrocknet und anschließend in einem Aluminiumoxidtiegel bei 600°C kalziniert. Das kalzinierte Pulver wird in der Planetenkugelmühle (PM 400, Retsch GmbH, Deutschland) gemahlen, um die Partikelgröße für das Sintern zu minimieren und Pellets mit hoher Dichte herstellen zu können. Die Partikelgrößenanalyse (statische Lichtstreuung) ergibt, dass die mittlere Partikelgröße bei d_{50} = 3,5 µm liegt (siehe Abbildung 1), wobei zu berücksichtigen ist, dass eine bimodale Verteilung der Partikelgröße vorliegt. Nach dem Kalzinieren und Mahlen wurde das Pulver zu Pellets (Ø13 mm) gepresst und bei einer Temperatur von 960°C für 5 Stunden gesintert.
Ein Teil der Pellets (LLZO und LATP) wurde anschließend gemahlen. Weiterhin wurden Pellets mit der Diamantsäge zu dünnen Scheiben zersägt und für die weitere Probenpräparation verwendet. Das synthetisierte Pulver und die Pellets wurden in der Glovebox gelagert.

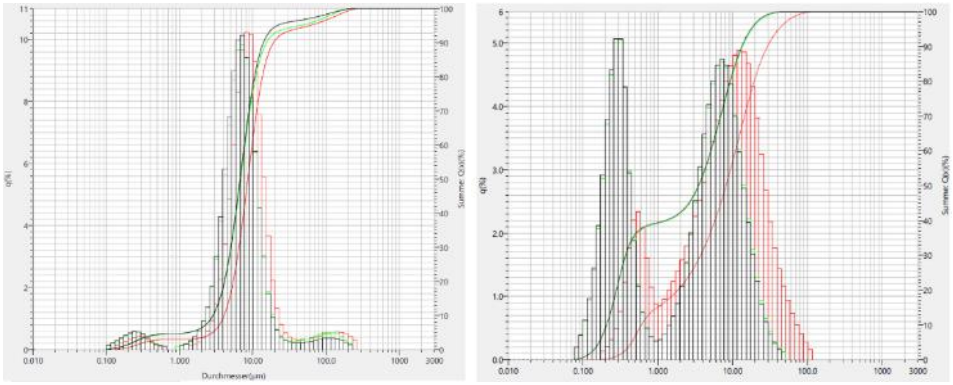

Abbildung 1: *links: Partikelgrößenverteilung des synthetisierten LLZO Pulvers nach dem Kalzinieren und Sintern des Materials rechts: Partikelgrößenverteilung des synthetisierten LATP Pulvers nach dem Kalzinieren des Materials*

Des weiteren wurde LLZO mit einer Ga-Dotierung untersucht, zeigte jedoch im weiteren Verlauf eine hohe Degradation (UAP 2.4), weswegen die Dotierung auf Al:Ta im LLZO beschränkt wurde. Um die Sinterung des LATP-Pulvers, das unter anderem zur Herstellung der Kathoden benötigt wird, zu optimieren soll die Partikelgrößenverteilung des Materials reduziert werden. Hierzu wird das gesinterte LATP-Pulver in weiteren Prozessschritten aufgemahlen. In einer Hochleistungskugelmühle (E_{max}, Retsch GmbH, Deutschland) wird das Pulver mit Ethanol (wasserfrei) gemahlen, anschließend getrocknet und in Schutzgasatmosphäre verpackt. Durch den zusätzlichen Mahlschritt, kann die Partikelgröße des Pulvers reduziert werden, sodass eine mittlere Partikelgröße von d_{50}= 0,229 µm erzielt wird. Probenmaterial wurde an die Projektpartner verschickt um die Eigenschaften während des Sinterns zu untersuchen. Unterschiedlich gemahlene Pulver (insgesamt 400 g) wurden für weitere Untersuchungen an das iPAT und das ifs geschickt. Insgesamt wurden 315 g LLZO-Pulver an das ILT geschickt. Darüber hinaus wurden Suspensionen für die nasschemische Beschichtung am ILT bereitgestellt, verteilt auf fünf Lieferungen mit insgesamt 157,54 g Suspension und einem LLZO-Anteil von 73,8 g.

AP2: Komponentenherstellung und Evaluation

UAP 2.1 Herstellung freitragender Stützstrukturen aus LATP/LLZO

Im Arbeitspaket 2 sollten LLZO und LATP Substrate hergestellt werden. Zur Evaluierung geeigneter Prozessparameter werden Substrate mit einer Dicke von etwa 300 µm an das ILT geliefert. Zur Herstellung der Substrate werden gesinterte LLZO und LATP Substrate mit einer Diamantsäge in Pellets mit einer maximalen Dicke von 500 µm zersägt und durch verschiedene Schleif- und Polierstufen auf die Zieldicke gebracht. Das Schleifen der Pellets mit SiC-Schleifpapier der Körnung #400 ist notwendig, um planparallele Oberflächen zu erhalten. Die Reduktion der Oberflächenrauheit und die Entfernung von Karbonaten wurden durch weiteres Schleifen und Polieren mit SiC-Schleifpapier der Körnung #800 bis #4000 erzielt. Nach der Endbearbeitung der Pellets werden diese in vakuumierten Beuteln in der Glovebox gelagert, um die Karbonatbildung auf der Oberfläche der Pellets zu verhindern. Basierend auf dem Feedback der Projektpartner zur mechanischen Stabilität der Pellets in den nachfolgenden Prozessschritten wurden diese Parameter bis zum Projektende beibehalten. Insgesamt wurden 152 LLZO-Pellets und 72 LATP-Pellets an die Projektpartner ILT, iPAT und ifs geliefert. Zusätzlich wurden für eine erste Evaluierung der neuen Zwischenschicht jeweils 3 Trägerstrukturen (LLZO und LATP) mit einer modifizierten Beschichtung geliefert. (Details zur Beschichtung: siehe UAP 2.4)

UAP 2.4 Evaluation der Zwischenschichten

Um die Notwendigkeit von Zwischenschichten zu analysieren wird in einer ersten Versuchsreihe die Stabilität einer LATP-LLZO-Pulvermischung (1:1) mittels DTA/TG (Differentialthermoanalyse/Thermogravimetrie) untersucht. Die Ergebnisse der Messung (vgl. Abbildung 2) zeigen, dass bei 200 °C und zwischen 500 °C und 1100 °C exotherme Reaktanten ablaufen, die mit einem Verlust der Masse von insgesamt 2,58 % einhergehen. Über den gesamten Temperaturbereich hinweg reagieren beide Materialien, ohne dass ein stabiler Zustand erreicht wird. Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Wärmebehandlung auf die Phasenzusammensetzung der Pulvermischung werden ex-situ XRD Messungen an Proben durchgeführt, die zwischen 600 °C und 1100 °C wärmebehandelt wurden.

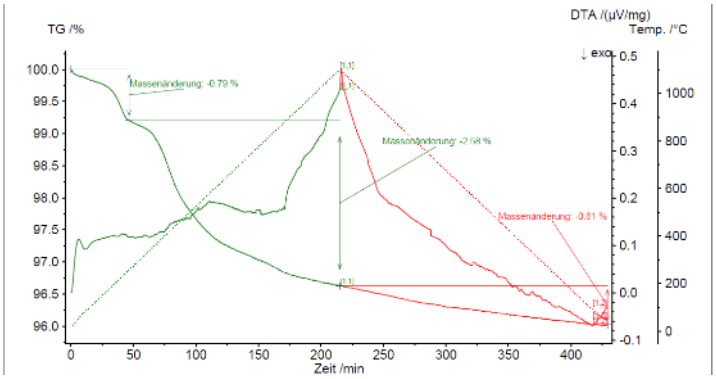

Abbildung 2: *Differentialthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) bis 1100 °C von einer LLZO und LATP Pulvermischung aus kalziniertem Pulver*

Zur Untersuchung der Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur werden Mischpellets aus sowohl aus gesintertem LLZO und LATP als auch aus kalziniertem LLZO und LATP hergestellt. Das Pulver wird zu einem Anteil von 1:1 Vol.-% gemischt, um eine möglichst große Kontaktoberfläche der beiden Pulverfraktionen zu erhalten und zu Pellets verpresst. Anschließend werden bei 600 °C, 700 °C, 800 °C und 1100 °C jeweils Mischpellets in Luft (vgl. **Abbildung 3**) wärmebehandelt und mittels XRD auf ihre Phasenzusammensetzung analysiert. Die XRD-Messungen der Mischpellets zeigen, dass im gesamten Temperaturbereich von 600 °C bis 1100 °C keine Stabilität der Mischpellets gegeben ist. Bis zu einer Temperatur von 700 °C bei dem gesinterten Pulver kann eine LATP Phase identifiziert werden. LLZO hingegen kann bereits bei 600 °C nicht mehr detektiert werden, was für eine Zersetzung des Materials spricht. Auch wenn LATP bis zu einer höheren Temperatur als LLZO stabil ist, zersetzen sich beide Materialien bereits vor Erreichen der Sintertemperatur von LLZO und LATP (1175 °C und

960 °C). Die gebildeten Phasen lassen sich in Nebenphasen aus LLZO und Nebenphasen aus LATP unterscheiden. LLZO zerfällt hauptsächlich in La2Zr2O7, eine Li-arme Pyrochlorphase, die häufig als Nebenphase auftritt, wenn nicht genügend Li vorhanden ist. Zusätzlich wird LaPO4 gebildet, das aus dem stöchiometrisch verbleibenden La des LLZO und der Zersetzungsprodukte des LATP entsteht.

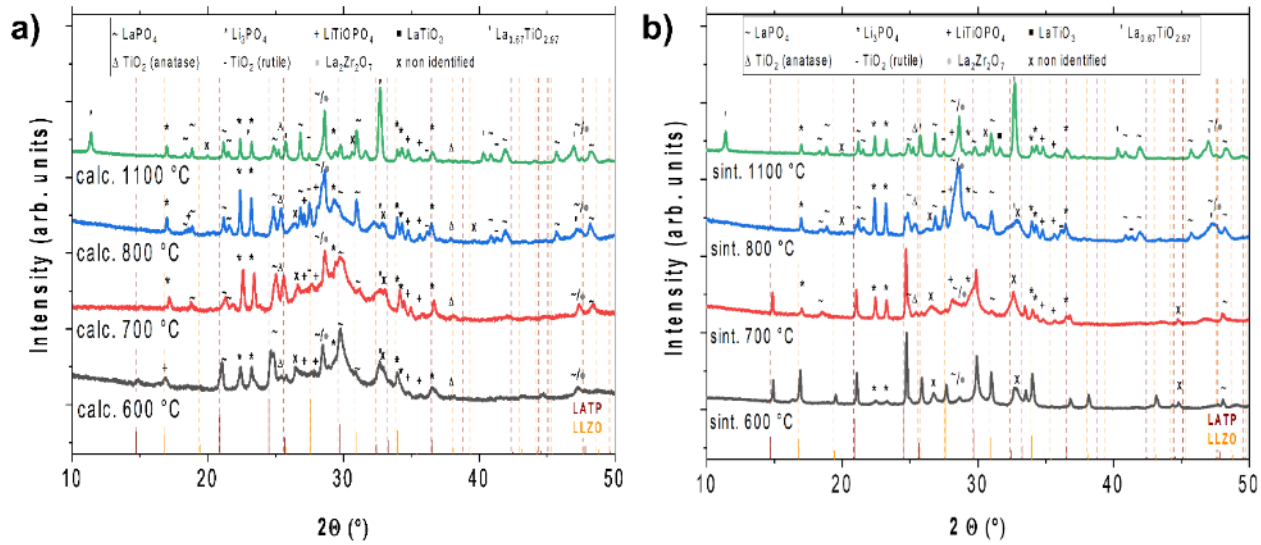

Abbildung 3: *Detaillierte XRD Analyse von allen möglichen Nebenprodukten und Zwischenprodukten in Mischpellets von LATP und LLZO bei unterschiedlichen Temperaturen im konventionellen Ofen gesintert. Hier werden gesintertes und kalziniertes Pulver untersucht.*

In einer weiteren Versuchsreihe werden die Mischpellets unter Argon wärmebehandelt, um herauszufinden, ob sich die Atmosphäre auf die Phasenzusammensetzung der Mischpellets auswirkt und gegebenenfalls die Zersetzung des Materials verhindert. Das XRD-Diffraktogramm in **Abbildung 4** zeigt die Phasenzusammensetzung der Mischpellets bei einer Wärmebehandlung bei 800 °C in Argon und Luft mit einem 10 Gew.-% Li Überschuss. Es ist kein sichtbarer Unterschied zwischen einer Behandlung an Luft oder in Argon sichtbar.
Weiterhin wird untersucht, ob sich der Lithium-Überschuss des LLZO-Pulvers auf die Zersetzung der Mischpellets auswirkt. Dazu werden jeweils Mischpellets aus LATP-Pulver und LLZO-Pulver mit 10 Gew.-% Li-Überschuss oder 20 Gew.-% Li-Überschuss hergestellt. Die Mischpellets werden bei einer Temperatur von 800 °C in Argon wärmebehandelt und mittels XRD analysiert. Ein Vergleich der Kurven zeigt, auch hier keine nennenswerten Unterschiede. Deswegen wurde eine andere Sintermethode gewählt (FAST) um zu sehen ob eine deutliche Verringerung der Sinterzeit die Degradation der Materialien unterdrücken kann. Diese wurde bei 700°C und 800°C durchgeführt und zeigen zueinander keinen Unterschied. Jedoch sind die XRD-Diffraktogramme charakteristisch unterschiedlich zu der konventionellen Sintermethode. Es ist klar erkennbar eine LATP Phase, eine minimale Verunreinigung von Li_3PO_4 und LLZO hat sich komplett zu $La_2Zr_2O_7$ zersetzt. Interessanterweise ist LLZO ohne LATP stabil in der FAST. Das lässt darauf schließen, dass die Degradation trotz minimaler Zeiten nicht unterdrückt werden kann, vor allem die Affinität des Li zum LATP nicht minimiert wird, was zu einer Zersetzung von LLZO führt.

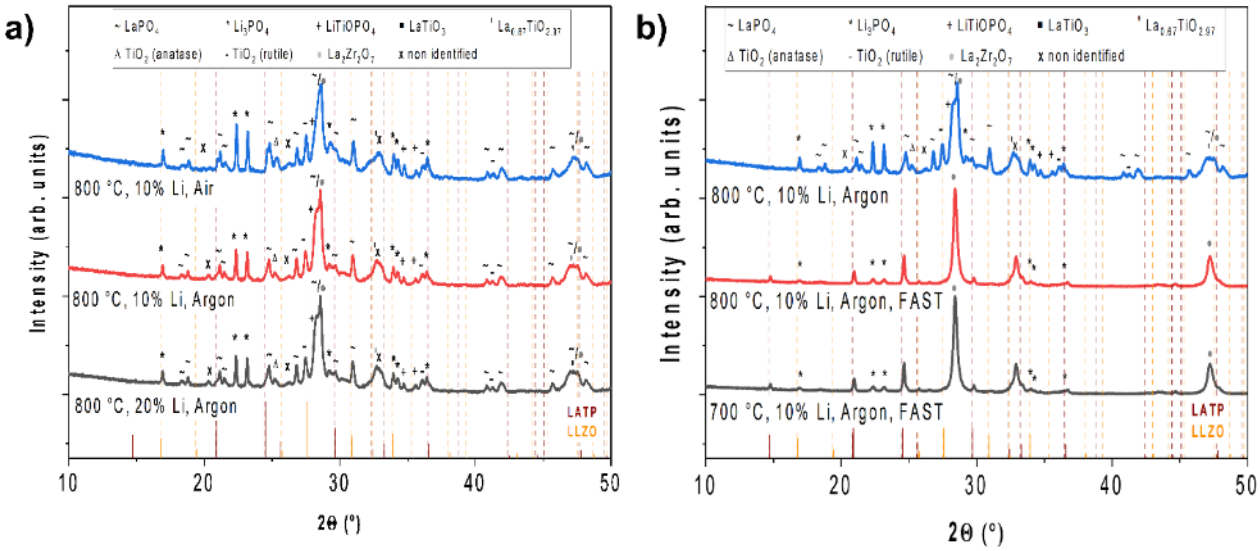

Abbildung 4: *Detaillierte XRD Analyse von allen möglichen Nebenphasen in Mischpellets von LATP und LLZO mit 10% und 20% Li-Überschuss an Luft und in Argon im konventionellen Ofensintern und in der FAST/SPS*

Ein weiterer Ansatz die chemische Stabilität zwischen LLZO und LATP zu optimieren ist die Verwendung eines LLZO, das mit Ga und Si anstatt mit Al und Ta dotiert ist. In einem Versuch wurde das Ga, und Si-dotierte LLZO mit LATP Pulver bestreut und für 2 Stunden bei 950 °C wärmebehandelt. Die anschließende XRD-Messung in **Abbildung 5** hat gezeigt, dass eine Reaktion zwischen beiden Materialien stattgefunden hat und insbesondere die charakteristischen LATP Peaks zwischen 2θ-Winkeln von 15° und 25° nicht mehr vorhanden sind oder minimiert wurden. Zusätzlich hat sich das Pellet lila/bläulich verfärbt.

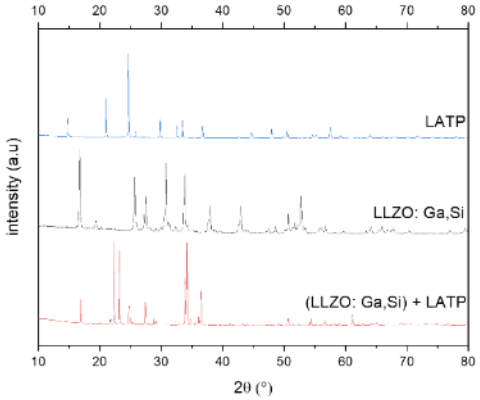

Abbildung 5: *XRD Diffraktogramm von reinem LATP, LLZO(Ga,Si) und Kombination beider Materialien nach Wärmebehandlung*

Um die chemische Stabilität von LATP und LLZO zu gewährleisten, sollen Zwischenschichten verwendet werden, die einen direkten Kontakt zwischen beiden Materialien verhindern und dadurch die chemische Zersetzung und eine resultierende schlechtere Leitfähigkeit vermeiden. Als Zwischenschichten wurden Li_3BO_3 (LBO), Li_3PO_4 und $LiTa_2PO_8$ (LTP) verwendet. LTP und LBO wurden jeweils auf ein LATP Pellet und LLZO Pellet gestreut und bei 950°C (LTP + LATP), 1050 °C (LTP + LLZO) und 750 °C (LBO + LATP, LBO + LLZO) für 2 Stunden wärmebehandelt. Anschließend wurde mittels XRD-Messung überprüft, ob die Materialien reagierten. Ausschließlich bei der LLZO/LBO Proben konnte noch LLZO detektiert werden. In allen anderen Proben sind sowohl die LLZO als auch die LATP-Phase nicht mehr oder nur noch teilweise auffindbar (vgl. Abbildung 6).

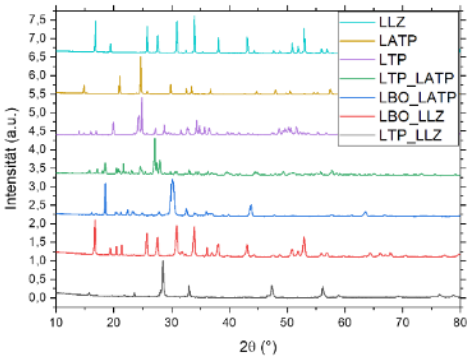

Abbildung 6: *XRD Diffraktogramm von reinem LATP, LLZO (Al, Ta) und Kombination beider Materialien mit verschiedenen Zwischenschichten, die bei Temperature zwischen 750 °C und 1050 °C wärmebehandelt wurden.*

Eine genauere Betrachtung der Proben im Rasterelektronenmikroskop (REM) (**Abbildung 7**, **Abbildung 9**, **Abbildung 11**) zeigt jedoch, dass auch zwischen LLZO und LBO eine chemische Reaktion stattgefunden hat. Gleichzeitig gibt es mikrostrukturelle Änderungen die auf eine Flüssigphase schließen lasse. Da LBO bei 750 °C flüssig vorliegen kann wird der Transport von Elementen in einer Flüssigphase gesteigert, sodass eine extreme Degradation sichtbar wird. EDX Analysen (**Abbildung 8**, **Abbildung 10**, **Abbildung 12**) zeigen, dass vor allem La in der erstarrten Flüssigphase zu finden ist. Schaut man sich LTP mit LLZO und LATP an, sieht man auch hier eine extreme Degradation in der Mikrostruktur. Die Schicht (LLZO und LTP in Kontakt) zeigt mikrostrukturelle Änderungen auf und das EDX dazu zeigt, dass alle Elemente vom LLZO Richtung LTP diffundiert sind. LATP mit LTP in Kontakt zeigt auch eine sich abgrenzende mikrostrukturelle Zwischenschicht mit einer Anreicherung von Ti.

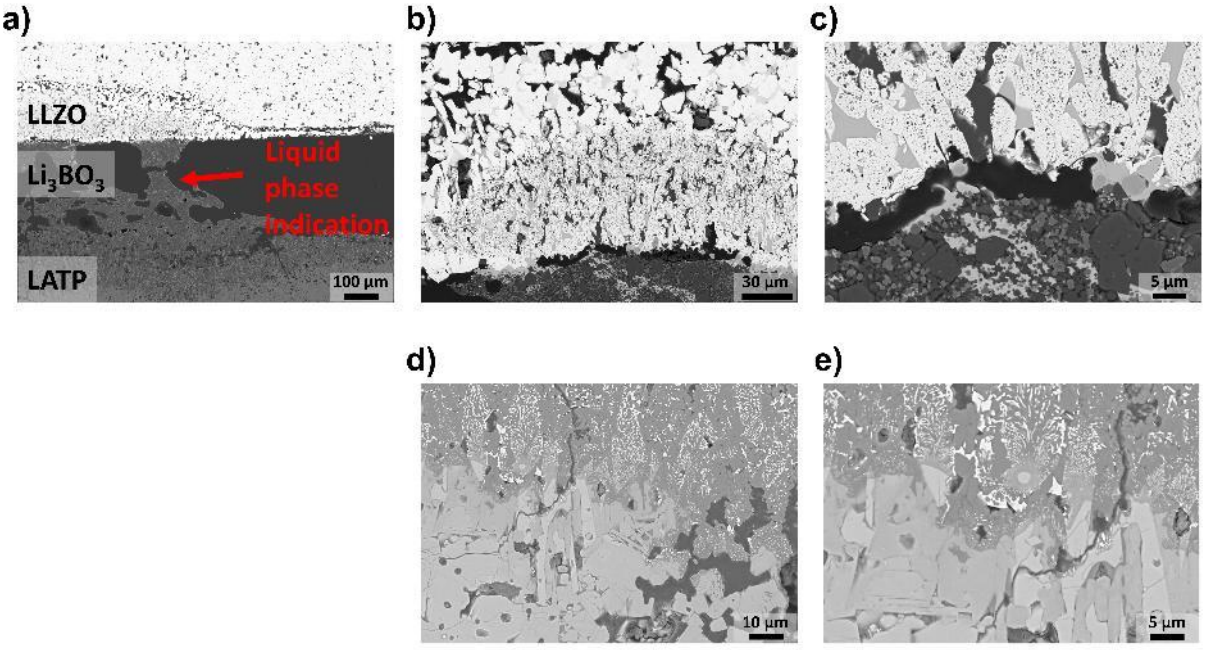

Abbildung 7: *BSE-SEM Querschliff Bild in unterschiedlichen Vergrößerungen von LLZO und LATP mit LBO als Zwischenschicht.*

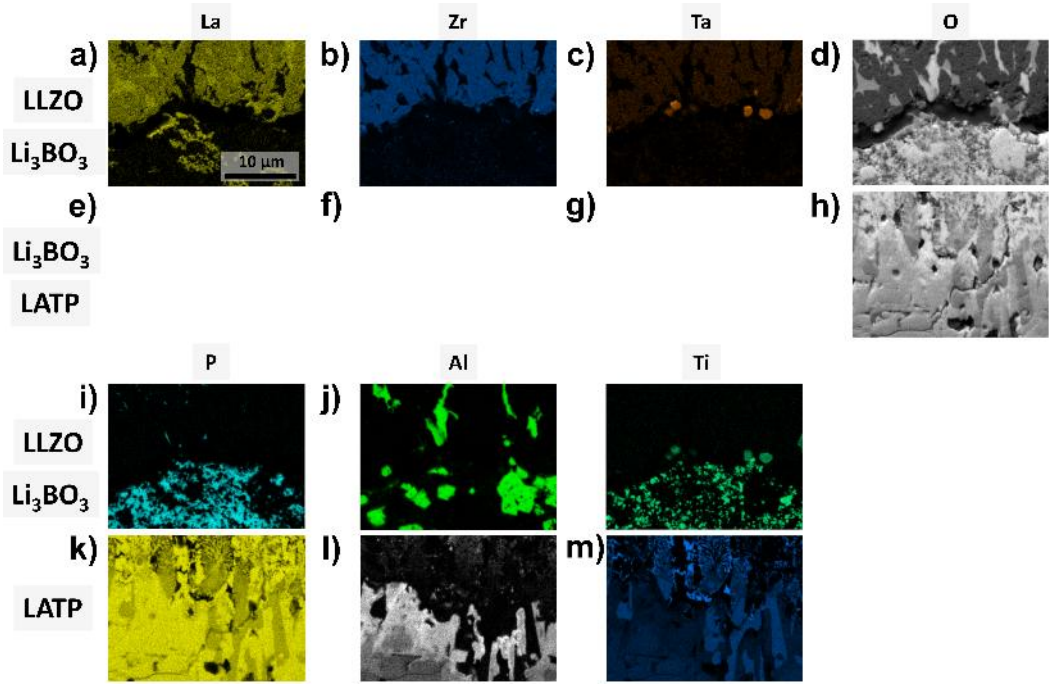

Abbildung 8: *EDX Karte von einem Querschliff eines BSE-SEM Bildes mit der höchsten Auflösung von LLZO und LATP mit LBO als Zwischenschicht.*

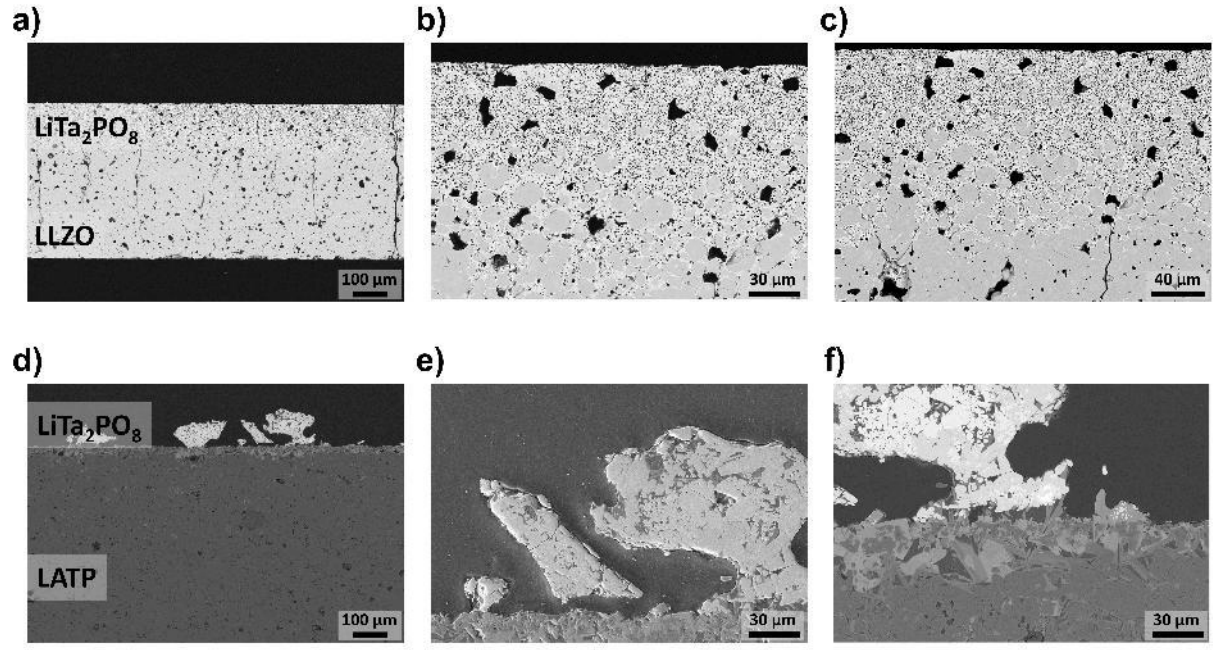

Abbildung 9: *BSE-SEM Querschliff Bild in unterschiedlichen Vergrößerungen von LLZO und LATP mit LTP als Zwischenschicht.*

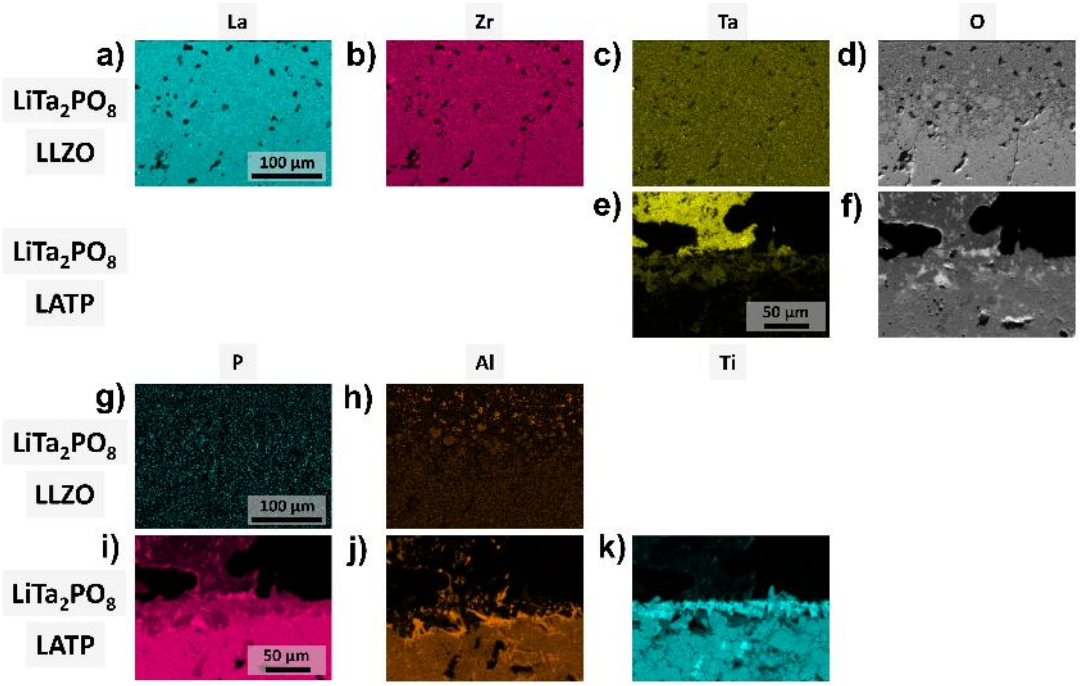

Abbildung 10: *EDX Karte von einem Querschliff eines BSE-SEM Bildes mit der höchsten Auflösung von LLZO und LATP mit LTP als Zwischenschicht.*

Aufgrund der hohen Degradation der Zwischenschichten von LBO und LTP wurde für Li_3PO_4 ein anderer Ansatz gewählt. Mit Hilfe der Field Assisted Spark Plasma Sintering Technique (Fast/SPS) wurden 3-lagige Schichten aus LLZO/Li_3PO_4/LATP hergestellt. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass durch Anlegen eines elektrischen Feldes hohe Heizraten eingestellt werden können. Die Kombination aus hohem Druck und geringer Temperatur ermöglichen das Sintern der Probe auch in kurzer Zeit. Für den Versuch wird die 3-lagige Schicht mit einer Kraft von 400 Mpa bei 700 °C wärmebehandelt. Nach dem Versuch wird die Probe mittels REM analysiert (vgl. **Abbildung 11** und **Abbildung 12**). Auffällig war hierbei, dass sich an der LATP/Li_3PO_4 Grenzfläche eine Schicht mit einer Dicke von 5 – 10 µm ausgebildet hat, die stark an P, Al und Ti verarmt ist. Auf der Li_3PO_4-Seite hat sich eine ca. 1 µm dicke Schicht ausgebildet, die an Al angereichert ist. Auch die XRD-Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine starke Reaktion zwischen den Materialien abläuft. Weiterhin ist eine Verunreinigung im LATP mit LLZO sichtbar. Die Präparation der Pulver ist nicht immer einfach und eine Kontamination lässt sich nicht immer ausschließen.

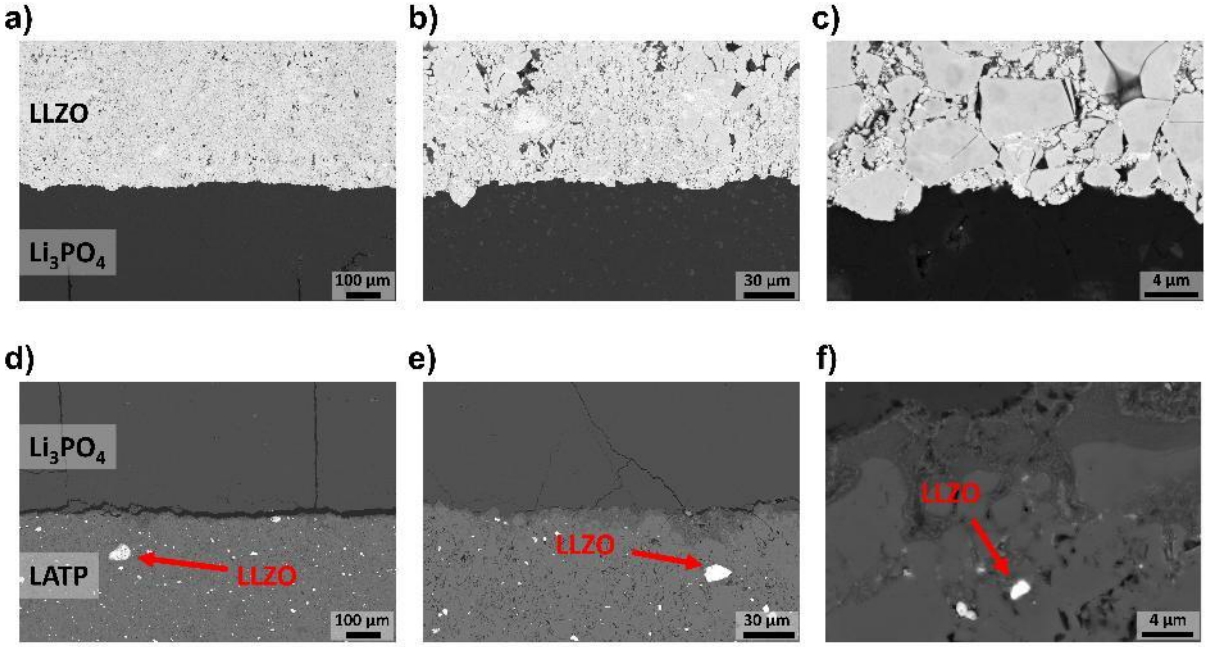

Abbildung 11: *BSE-SEM Querschliff Bild in unterschiedlichen Vergrößerungen von LLZO und LATP mit LPO als Zwischenschicht.*

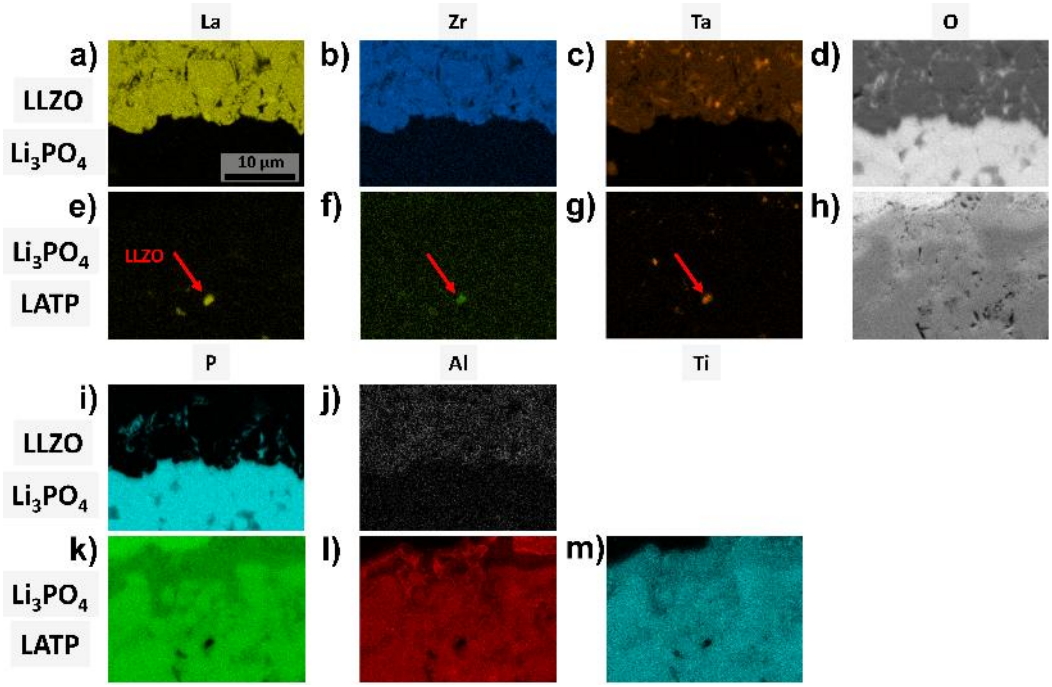

Abbildung 12: *EDX Karte von einem Querschliff eines BSE-SEM Bildes mit der höchsten Auflösung von LLZO und LATP mit LPO als Zwischenschicht.*

Um die chemische Stabilität von LATP und LLZO zu gewährleisten, müssen Zwischenschichten verwendet werden, die einen direkten Kontakt zwischen den beiden Materialien und damit eine chemische Zersetzung und eine daraus resultierende Verschlechterung der Leitfähigkeit verhindern. Als Zwischenschichten wurden Li_3BO_3 (LBO), Li_3PO_4 und $LiTa_2PO_8$ (LTP) eingesetzt. Alle drei verschiedenen Zwischenschichten reagierten mit LLZO und/oder LATP und bildeten, wie im letzten Bericht gezeigt, Nebenphasen. Diese wurden im Hinblick auf die Mobilität der einzelnen Materialien eingehend untersucht und in der folgenden Abbildung zusammengefasst:

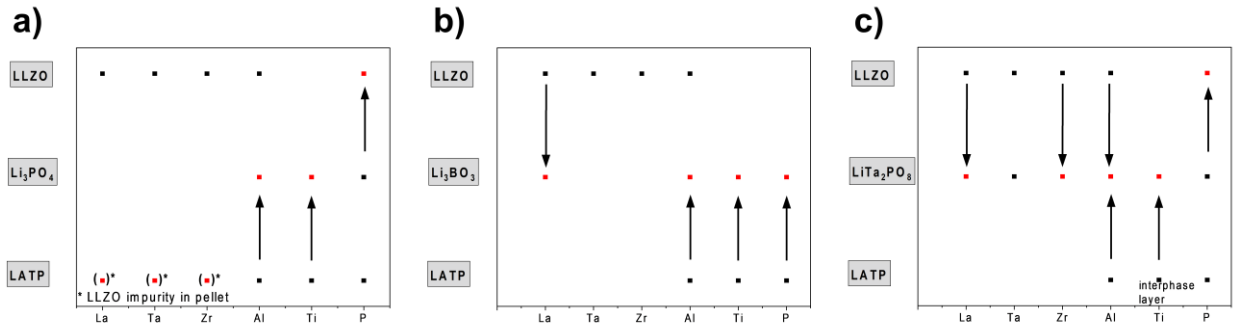

Abbildung 13: *Veranschaulichung der Elemente in den EDX Schichten von LLZO – Zwischenschicht – LATP und deren Angabe, welche mobil sind während des Sintervorganges.*

Nach einer detaillierten Analyse auf Elementebene wurde Ta als das einzige Element identifiziert, das in keiner der anderen Schichten vorkommt. Die folgende Zwischenschicht wurde auf der Basis von Ta entwickelt und soll zur Stabilisierung beitragen.

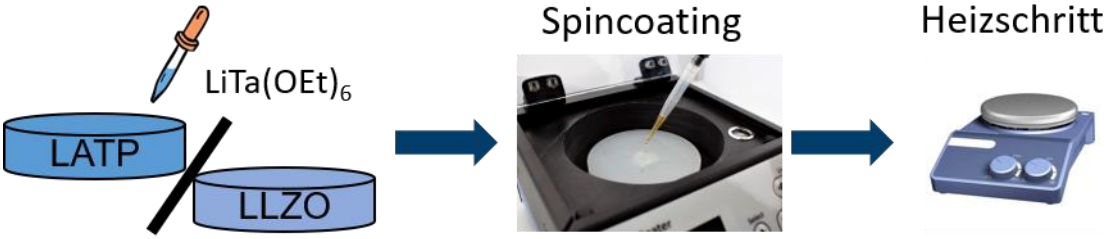

Abbildung 14: *Schema der Synthese zur Entwicklung der Zwischenschicht LiTaO3 auf den Pellets.*

$LiTaO_3$ wird über ein Ethoxid in der Glovebox hergestellt, was eine einfache Anwendung der Lösung im Spin-Coating-Prozess gewährleistet. Die Lösung wurde einer DTA-TG-Analyse unterzogen, die zeigt, dass das Ethoxid bei 350 °C verdampft und das amorphe $LiTaO_3$ bei 600 °C kristallin wird. Da keine kristalline Zwischenschicht erforderlich ist und Reaktionen zwischen LATP und LLZO bereits bei 600 °C beobachtet wurden, wurde hier nur die Verdampfung des Ethanols und die Umwandlung von $LiTa(OEt)_6$ in LiTaO3 bei 350 °C verwendet. Dementsprechend wurde die Heizplatte in der Glovebox unter Ar-Atmosphäre auf 350 °C eingestellt und das Pellet mit Schicht für 3 Minuten erhitzt. Eine sichtbare Verdampfung innerhalb einer Minute zeigte an, dass die Umwandlung stattgefunden hatte. Abbildung 15c zeigt eine XRD-Analyse der Schicht bei 350 °C und 600 °C mit Bezug auf $LiTaO_3$. Sie zeigt deutlich die $LiTaO_3$-Phase, aber auch eine amorphe Phase bei 350 °C.

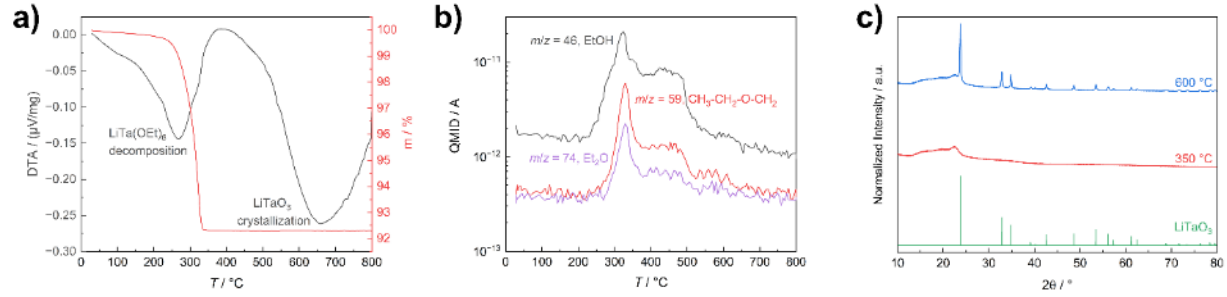

Abbildung 15: *DTA-TG und XRD Messung an der Zwischenschicht $LiTaO_3$, die durch Spin-coating aufgetragen wurde.*

Nach erfolgreicher Synthese der Schicht wurde die Schichtdicke mit SIMS-Messungen bestimmt. Diese lässt sich sehr gut aus dem Ta-Signal und dem späteren Signal (Schichtdicke) von La und Zr bei einer Schichtdicke von 20 nm bestimmen.

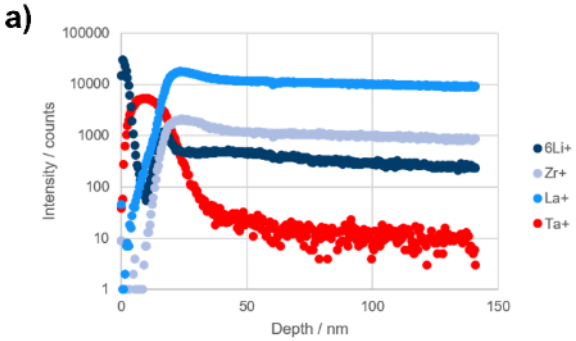

Abbildung 16: *SIMS Messung an der $LiTaO_3$ Schicht aufgetragen auf einem LLZO Pellet.*

Das Auftragen auf LATP erweist sich als schwieriger, da die LATP Pellets poröser sind und deshalb eine homogene Auftragung nicht mehr gegeben ist. Obwohl die Experimente auf eine Dicke von 100 nm ausgelegt waren zeigen Querschliff-Analysen eine Dicke von nur 20 nm.

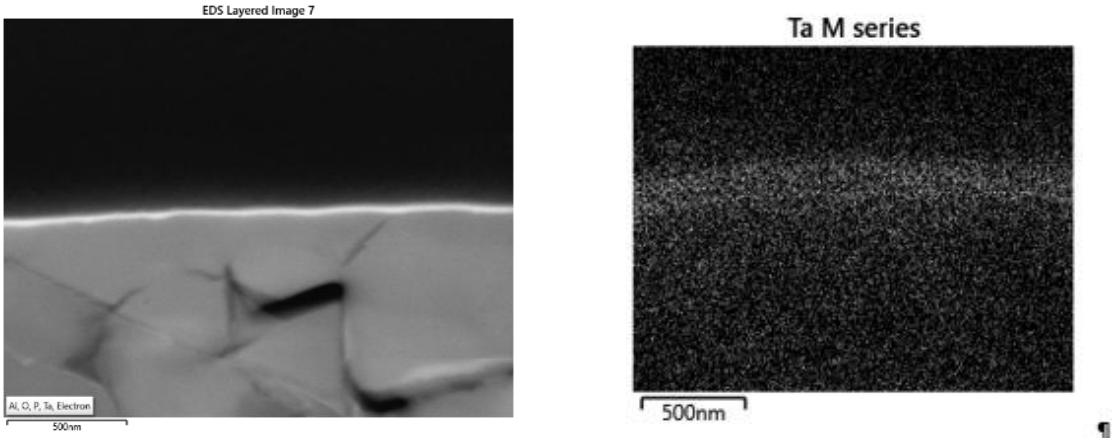

Abbildung 17: *BSE-SEM Querschliff Bild von der $LiTaO_3$ Beschichtung auf einem LATP Pellet mit polierter Oberfläche. EDX Analyse von Ta zeigt eine klare Abtrennung der Schicht mit einer Schichtdicke von 20 nm.*

Die $LiTaO_3$ Schicht wurde auf die Pellets (LLZO und LATP) aufgetragen und dann bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert um zu sehen ob die Degradation einen Unterschied zu den Mischpellets vom Anfang des Kapitels gibt. Da hier zwei gesinterte Pellets mit Zwischenschicht genutzt wurden, wurde simultan das XRD von den Kontaktseiten mit und ohne Schutzschicht gemessen. Der Übersichtshalber sind sowohl jede Temperatur mit jeweils LATP und LLZO mit und ohne Zwischenschicht abgebildet, als auch eine Zusammenfassung der Temperaturen immer mit nur LLZO oder LATP mit und ohne Zwischenschicht. Die Ergebnisse zeigen, dass auch hier eine Degradation stattfindet. Diese fällt zwar mit weniger Nebenphasen aus, ist jedoch immer noch hoch und zeigt keine Veränderung ob mit oder ohne Zwischenschicht.

Trotzdem ist die Methode an sich, solche dünnen Schichten unter Luftabschluss aufzubringen, wissenschaftlich und industriell interessant und eine entsprechende Veröffentlichung ist in Arbeit.

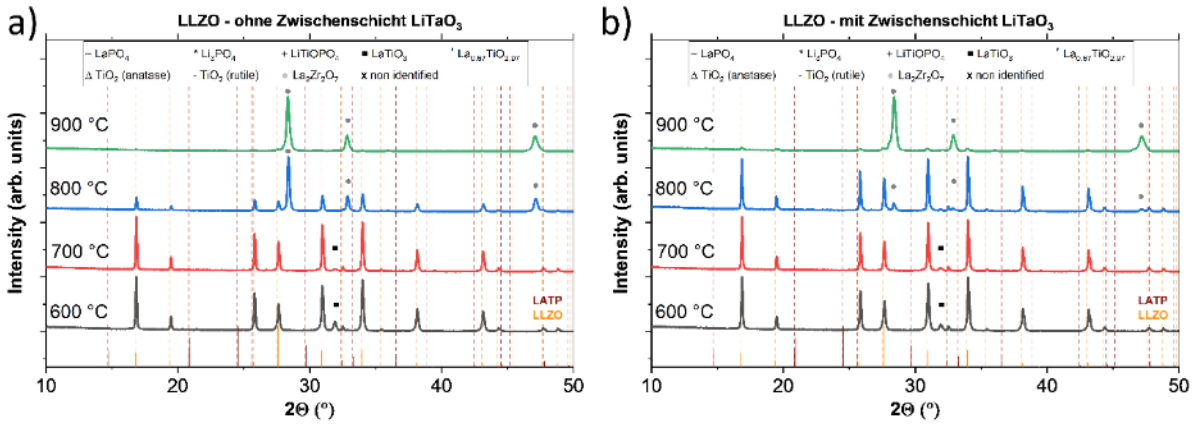

Abbildung 18: *XRD Diffraktogamm von LLZO bei unterschiedlichen Temperaturen als gesinterte Pellets mit und ohne Zwischenschicht nach dem Heizschritt.*

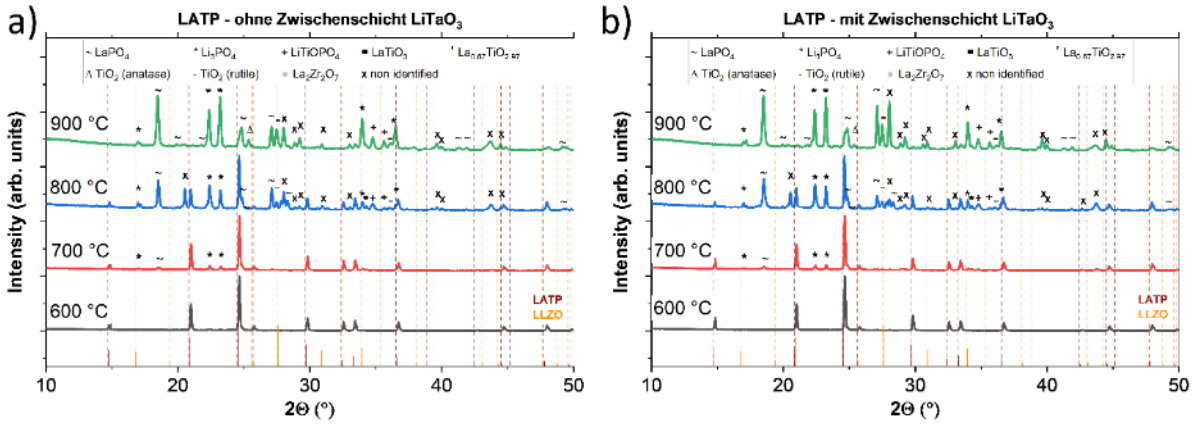

Abbildung 19: *XRD Diffraktogamm von LLZO bei unterschiedlichen Temperaturen als gesinterte Pellets mit und ohne Zwischenschicht nach dem Heizschritt.*

AP3: Vollzellenbau und Evaluation

UAP 3.3 Zellcharakterisierung

Der Übergangswiderstand zwischen LLZO und reinem Li liegt bei etwa 25 Ωcm^2. Die Übergangswiderstände zwischen laserstrukturierter LLZO-Oberfläche und reinem Li liegen bei Werten von bis zu 10^4 Ωcm^2 und größer. Durch verschiedene Vorbehandlungsmethoden der laserstrukturierten Oberfläche und Optimierung der Li-Anbindung an die LLZO-Oberfläche sollen die Widerstände minimiert werden. Hierzu wurde in einem ersten Schritt die LLZO-Oberfläche durch eine Wärmebehandlung mit einer Li-haltigen Quelle relithiiert, da davon auszugehen ist, dass die Laserbehandlung der Oberfläche zu einem Verlust an Li und einer Umwandlung in eine schlechter leitfähige Phase führt. Die Sensitivität der XRD und Raman Analysen ist jedoch nicht ausreichend hoch, um die neu entstandene Phase an der Oberfläche zu identifizieren. Jedoch konnte bestätigt werden, das eine Wärmebehandlung von LLZO, das in einem LiOH-Pulverbett eingebettet ist und für 2 Stunden bei 1050 °C gehalten wird, den Übergangswiderstand um mehr als 50% von verringert (siehe Abbildung 20).

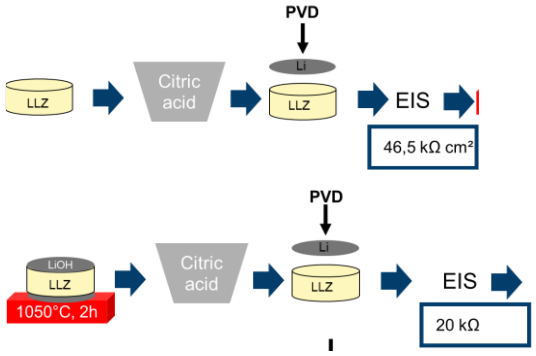

Abbildung 20: *Übergangswiderstände von LLZO und Li mit und ohne Ausheizen des LLZO mit LiOH*

Noch effektiver ist eine Wärmebehandlung mit reinem Li, das vorab auf die LLZO-Oberfläche aufgetragen wurde und dann für 2 Stunden bei 1050 °C wärmebehandelt wird (vgl. Abbildung 21). Hierdurch lässt sich der Übergangswiderstand nahezu auf den Widerstand von unbehandeltem LLZO reduzieren. Da hier jedoch hohe Kosten und ein Ressourcenverlust mit einhergehen, ist diese Methode keine geeignete Alternative.

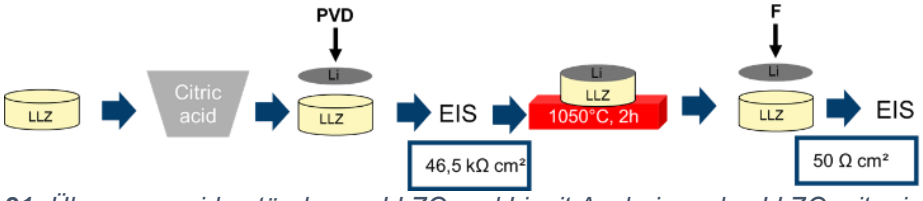

Abbildung 21: *Übergangswiderstände von LLZO und Li mit Ausheizen des LLZO mit reinem Li*

Neben der Vorbehandlung der LLZO-Oberfläche kann ebenfalls durch die Art der Li-Auftragung der Übergangswiderstand optimiert werden. Durch die Auftragung mittels PVD-Verfahren oder RF-Sputtern kann eine dünne Li-Schicht von ca. 2 µm auf der LLZO-Oberfläche abgeschieden werden. Im Vergleich dazu, wird beim Aufbringen von Li-Folie unter Anwendung einer Kraft F eine Schichtdicke von etwa 120 µm erzielt. In beiden Fällen können Übergangswiderstände von < 1,2 kΩ erreicht werden (vgl. Abbildung 22).

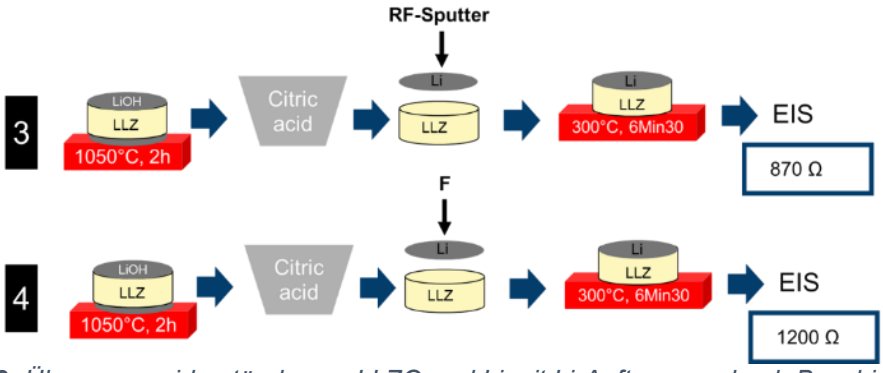

Abbildung 22: *Übergangswiderstände von LLZO und Li mit Li-Auftragung durch Beschichtungs-verfahren und Li-Auftragung durch Aufpressen einer Folie*

Zu beachten ist jedoch, dass das aufgetragene Li in beiden Fällen durch einen weiteren Heizschritt behandelt werden muss, um die Anbindung zwischen Li und LLZO zu verbessern. Durch ein Aufheizen des Verbundes auf 300 °C für 6:30 Minuten, kann der Übergangswiderstand um mehr als 50 % reduziert werden (siehe Abbildung 23).

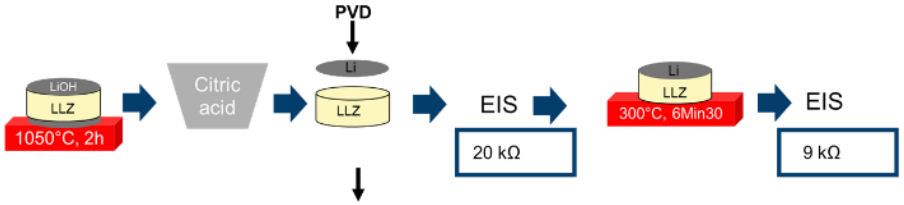

Abbildung 23: *Übergangswiderstände von LLZO und Li mit und ohne Aufheizen des aufgetragenen Li auf Heizplatte*

Zusammenfassend lässt sich zeigen, dass mit Hilfe einer Behandlung mit Zitronensäure, anschließender PVD-Beschichtung mit Li und nachfolgender Wärmebehandlung mit reinem Li konnten die Kontaktwiderstände von 46,5 kΩcm² auf 50 Ωcm² reduziert werden. Aufgrund der hohen Kosten und des Ressourcenverlustes ist diese Methode jedoch keine geeignete Alternative.
Daher wurde die zuvor beschriebene Beschichtung nicht nur als Zwischenschicht zwischen LATP und LLZO vorgesehen, sondern auch separat auf LLZO getestet. Die nachfolgende Impedanz für eine symmetrische Zelle mit Li|$LiTaO_3$|LLZO|$LiTaO_3$|Li ($LiTaO_3$ = 20 nm) wurde gemessen und im Vergleich zu herkömmlichen symmetrischen Zellen von Li|LLZO|Li bei 25 °C gezeigt.

a)

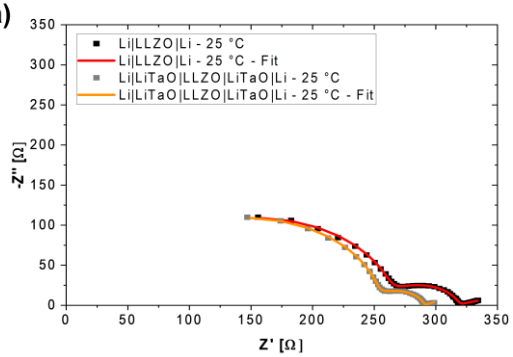

Abbildung 24: *Impedanz Messung (EIS) an symmetrischen Zellen mit Li und LLZO mit und ohne Zwischenschicht $LiTaO_3$ bei 25 °C.*

Tabelle 1: *Übersicht der Übergangswiderstände in einer symmetrischen LLZO-Zelle mit Li Metall, mit $LiTaO_3$ Beschichtung und ohne Beschichtung bei 25 °C, basierend auf den Impedanzen aus Abbildung 24.*

Zell-Design	**Li|LLZO|Li**	**Li|$LiTaO_3$|LLZO|$LiTaO_3$|Li**
R_{Bulk} (Ω)	42.1±1.8	36.1±1.3
R_{GB} (Ω)	219.6±2.1	216.4±1.6

C_{GB} (10^{-10} F)	0.98±0.11	1.00±0.08
R_{IF} (Ω)	54.3±1.1	37.6±0.7
C_{IF} (10^{-8} F)	3.48±0.8	5.43±1.3
Areal R_{IF} (Ω·cm^2)	20.9±0.4	14.6±0.3
σ_{total} (mS·cm^{-1})	0.745±0.008	0.783±0.007

Die Zellübergangswiderstände weisen keine signifikanten Änderungen zwischen der nicht-beschichteten symmetrischen Zelle und der Zelle mit $LiTaO_3$-Beschichtung auf, beziehungsweise, es ist eine leicht verbesserter Übergangswiderstand zwischen Li und $LiTaO_3$-LLZO zu sehen (von 54 Ω auf 38 Ω). Diese Beobachtung legt nahe, dass $LiTaO_3$ im Vergleich zu LLZO und Li eine erhöhte Stabilität aufweist, die sich potenziell auch auf LATP übertragen lässt. Zur Validierung der Zwischenschichten auf LTP wurden reine LATP Pellets hergestellt und mit LTO beschichtet. Während die Beschichtung mit reinem Tantal-Oxid starke Ausbildung von unerwünschten Nebenphasen zeigt, welche den Übergangswiederstand zu Li-Metall deutlich erhöhen, konnte durch die Zugabe einer Lithium-Quelle eine phasenreine Beschichtung mit Li-Ta-Oxid erreicht werden.

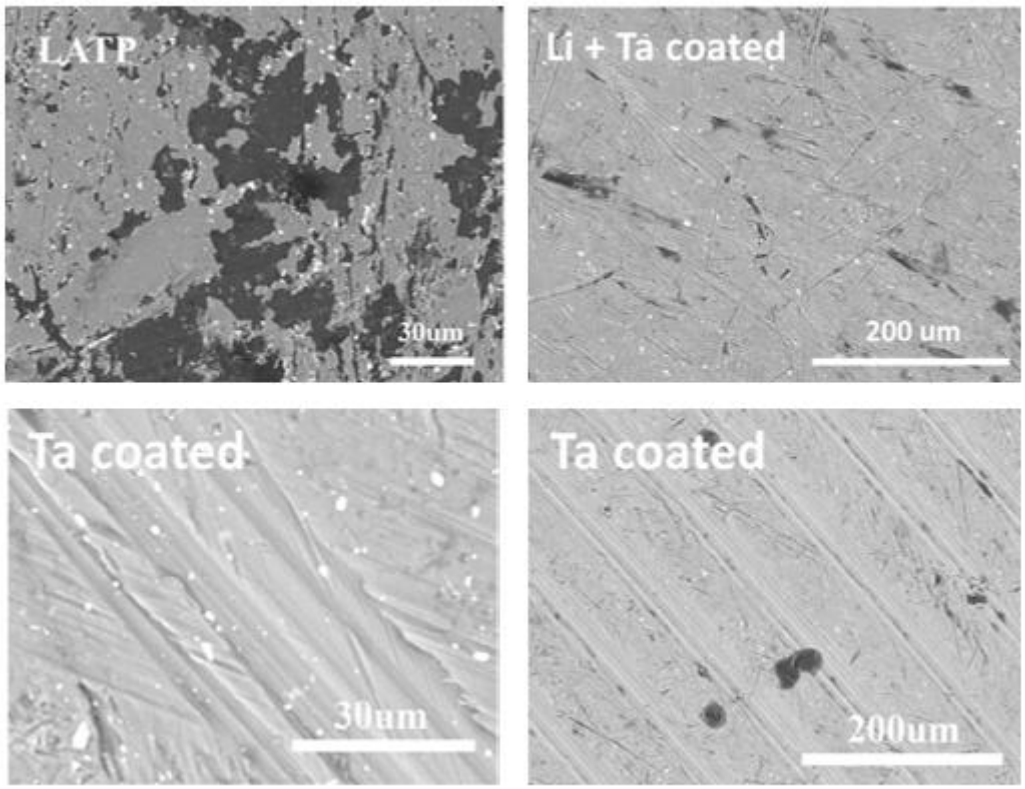

Abbildung 25 unbeschichtetes LATP (oben links) und Li-Ta-O beschichtetes LATP (oben rechts) in der Draufsicht und Vergleich mit einer reinen Tantaloxid Beschichtung (unten).

Impedanzmessungen der erfolgreich beschichteten LATP Pellets im symmetrischen Zellaufbau mit Li-Metall zeigen Zellwiderstände im Bereich von 2kΩ (Abbildung 26 rechts) und bestätigen somit die Wirksamkeit der Beschichtung. Eine Reaktion von LATP mit Lithium-Metall kann somit durch die Beschichtung mit LTO wirksam unterdrückt werden. Anschließend wurde die symmetrische Zelle mit steigenden Stromdichten zykliert. Hierbei konnten Ströme bis 0,15mA cm^{-2} toleriert werden. Eine wissenschaftliche Veröffentlichung basierend auf diesen Ergebnissen ist in Vorbereitung.

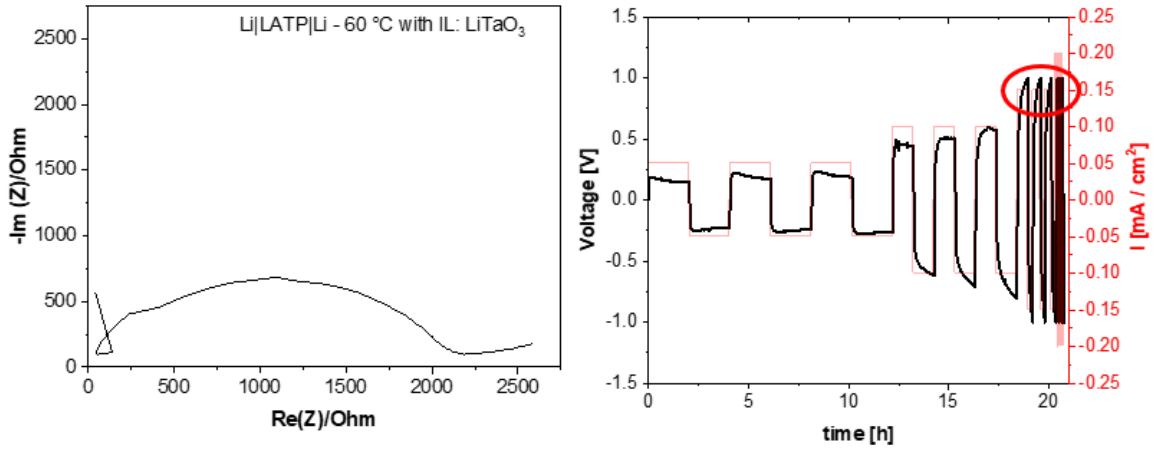

Abbildung 26 EIS Messung einer Li-Ta-O beschichteten LATP Probe (links) und CCD Messung (rechts)

Die vom Projektpartner erhaltenen, per Lasersintern hergestellten Multilagen-Proben weisen jedoch hohe Porosität der aufgetragenen LATP-Schichten auf. Eine defektfreie Beschichtung mit den entwickelten Zwischenschichten war deshalb leider nicht möglich. Die vorhandenen Defekte verhinderten die Kombination mit Lithium-Metall, alle getesteten Proben zeigen direkt nach dem Aufbau Kurzschlüsse aufgrund der Zersetzungsreaktion von LATP in direktem Kontakt mit Li-Metall.

UAP 3.4 Technologische und wirtschaftliche Bewertung

Aufgrund der wenig erfolgreichen Laserbehandlung konnten keine rein keramischen LLZO/LATP Multilagen hergestellt werden. Prinzipiell würde die Laserbehandlung deutliche Vorteile gegenüber der konventionellen ofen-basierten Sinterung darstellen, besonders im Hinblick auf die eingesetzte Energie und Dauer der Wärmebehandlung. Weitere Untersuchungen könnten hier ggf. noch zu Lösungen führen, jedoch müssten diese auf sehr fundamentaler Ebene stattfinden, z.B. die Einkopplung des Laserlichts in die unterschiedlichen Materialien selbst.

Die Kombination verschiedener keramischer Festelektrolyte (als Anolyt bzw. Katholyt) ist ebenfalls weiterhin vor allem wirtschaftlich interessant, da die Materialkosten von LATP und LLZO deutlich differieren, wobei LLZO als dünne Schicht eingesetzt werden muss, da es deutlich teurer ist. LATP hingegen kann umfangreich in der Kathode, z.B. als Stützstruktur, eingesetzt werden.

Das in KeraLiS demonstrierte, hybride polymer-keramische Separatorkonzept ist daher besonders interessant, da es erfolgreich die bekannten Probleme der Li-S Technologie adressiert. Es verbindet die Vorteile der beiden keramischen Festelektrolyte mit den prozesstechnischen Vorteilen polymerer Festelektrolyte und ist damit interessant für die industriellen Anwendung. Hybride Zellkonzepte sollten daher weiterhin intensiv untersucht werden, nicht nur für Anwendungen in der Li-S Technologie.

II.5. Darstellung des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Eine voll-oxidischen Li-S Festkörperbatterie ist uns nicht bekannt.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die Methode der Beschichtung keramischer Separatoren mit Li-Ta-O basierten Filmen unter Luftabschluss wird in einer Fachzeitschrift veröffentlicht (geplant Q4 2026).