

Tobias Nazarenus

Aerosolbasierte Kaltabscheidung
zur industriellen Produktion von
oxidkeramischen Festelektrolyten
für metallische Lithium-
akkumulatoren

**Aerosolbasierte Kaltabscheidung
zur industriellen Produktion
von oxidkeramischen Festelektrolyten
für metallische Lithiumakkumulatoren**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Tobias Nazarenius

aus

Lauf a.d. Pegnitz

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr. Kyle G. Webber

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.2022

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2023

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 21

Tobias Nazareus

**Aerosolbasierte Kaltabscheidung zur industriellen
Produktion von oxidkeramischen Festelektrolyten
für metallische Lithiumakkumulatoren**

Shaker Verlag
Düren 2023

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2022

Copyright Shaker Verlag 2023

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-9142-7

ISSN 1866-5047

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

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

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

Li-Ionen-Batterien mit Festkörperionenleitern und Lithium-Metall-Anoden (All-Solid-State Batterien, ASSB) werden als vielversprechende Hochleistungsspeicher für zukünftige Anwendungsfelder z.B. in der Elektromobilität angesehen. Allerdings existiert trotz einer signifikanten Erhöhung der Forschungsaktivitäten innerhalb der letzten Jahre und der Darstellung der technischen Funktionalität im universitären Labormaßstab bis heute noch keine Prozesstechnologie, um solche Li-Ionen-Batterien in Massenfertigung herzustellen. Dieser Fragestellung widmet sich diese Arbeit.

Die Festelektrolytschichten werden mit dem Verfahren der aerosolbasierten Kaltabscheidung, das auch als Pulver-Aerosol-Depositionsmethode (PAD) bekannt ist, gefertigt. Bei der PAD entstehen fest anhaftende dichte Beschichtungen von etwa 1 µm bis 100 µm Dicke, und zwar ohne jeglichen Sinterprozess. Die Funktionseigenschaften der erzeugten Schicht ähneln dabei dem Ausgangsmaterial.

Hanft konnte in einer Vorgängerarbeit (Bd. 14 dieser Reihe) bereits die grundsätzliche Abscheidbarkeit von dotiertem LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) zeigen. Dort wurde auch gefunden, dass nach sehr mildem Tempern bei max. 400 °C die ionische Leitfähigkeit der LLZO-Schichten beinahe die Werte von Bulk-Materialien erreicht. Somit sollte das Verfahren für ASSB geeignet sein. Bei Hanft wurden jedoch weder zyklisierbare Zellen aufgebaut noch wurde die Kathodenaktivschicht (CAM) berücksichtigt.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Aus Vorbetrachtungen zum Zelldesign werden die notwendigen Schichtdicken von Kathode und Festelektrolyt abgeleitet. Danach spannt die Arbeit spannt den Bogen von der Pulversynthese über das Gangbarmachen der Pulver für die PAD und die anschließende Schichtabscheidung bis hin zur morphologischen und elektrischen Charakterisierung und gezielten thermischen Nachbehandlung der Schichten mit dem Ziel, die ionische Leitfähigkeit zu erhöhen. Zudem wird das PAD-Verfahren mit anderen Beschichtungsmethoden verglichen, wobei Fragen von Leitfähigkeit und Schichtdicke bei möglichst niedriger Prozesstemperatur besonders hervorgehoben werden. Eine erste ökonomische Bewertung des Verfahrens beschließt die Arbeit.

Bayreuth im Januar 2023

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

Zusammenfassung

Primärbatterien und Akkumulatoren ermöglichen als elektrochemische Energiespeicher die direkte Umwandlung von chemisch gespeicherter Energie in elektrische Energie und vice versa mit hohen Wirkungsgraden. Aufgrund der hohen Skalierbarkeit und ohne Emission von Schadstoffen nehmen Absatzmärkte für mobile und stationäre Anwendungen stetig zu.

Wiederaufladbare Festkörperbatterien mit einer metallischen Lithiumelektrode werden als Batterietyp der nächsten Generation angesehen, wobei die höheren erreichbaren Energiedichten in der hohen spezifischen Kapazität von Lithium begründet liegen. Aufgrund von Sicherheitsbedenken können metallische Lithiumelektroden jedoch nicht in derzeitigen kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien mit einem flüssigen Elektrolyten eingesetzt werden. Hinderungsgründe hierfür sind die hohe Reaktivität von Lithium mit den flüssigen Elektrolyten und die Ausbildung von Dendriten während des Betriebs, welche zum Kurzschluss der Batterie führen. Die Hoffnung, bei der Entwicklung von konkurrenzfähigen Festkörperbatterien (engl. „All Solid State Batteries“, kurz ASSB) liegt in der Unterdrückung des Dendritenwachstums durch einen elektrochemisch und thermisch stabilen festen Elektrolyten. Zentrale Herausforderung für die kommerzielle Einführung dieser Technik sind unzureichende Fest-fest-Kontakte der Elektroden zum Elektrolyten sowie die Herstellung dünner und dichter Festelektrolytschichten.

Trotz hohem Forschungs- und Entwicklungsaufwand in den vergangenen zehn Jahren fehlen noch immer Prozesstechniken zur industriellen Herstellung von Festkörperbatterien und insbesondere von Festelektrolytschichten auf oxidkeramischer Basis.

An dieser Stelle setzt diese Arbeit an. Mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung (engl. Powder Aerosol Deposition Method, kurz PAD) wird ein neuartiges Beschichtungsverfahren zur Herstellung von Kathoden- und Festelektrolytschichten bei Raumtemperatur im Dickenbereich von wenigen Mikrometern hinsichtlich seiner funktionellen und ökonomischen Eignung geprüft.

$\text{Al}_{0,02}\text{Li}_{6,025}\text{La}_3\text{Zr}_{1,625}\text{Ta}_{0,375}\text{O}_{12}$ -Pulver, als Vertreter der hoch Li-Ionen leitenden oxidkeramischen Festelektrolyte, wird für die Verarbeitung mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung über die Mischoxid-Route hergestellt. Der Beschichtungsprozess wird

hinsichtlich der erzielbaren Schichtqualität und prozesstechnischer Einflussgrößen bewertet. Mittels elektrochemischer Messungen an symmetrischen Zellen mit metallischen Lithiumelektroden konnte die funktionale Eignung der PAD-Schichten nachgewiesen werden. Die abgeschiedenen Schichten weisen aufgrund des Beschichtungsmechanismus ein hohes Maß an Gitterdeformationen auf, wodurch mutmaßlich eine verringerte Mobilität der Ladungsträger vorliegt, die zu einer reduzierten elektrischen Leitfähigkeit führt. Eine moderate thermische Nachbehandlung der abgeschiedenen Schichten bei 400°C stellt Schichtleitfähigkeiten nahezu von gesinterten Vollkörpern wieder her. Strahlungsinduzierte Nachbehandlungen der Festelektrolytschichten ermöglichen einen sehr lokalen Energieeintrag und eine Beeinflussung der morphologischen sowie funktionalen (Deck-)schichteigenschaften. Die Resultate unterschieden sich dabei hinsichtlich der Strahlungsquelle. So wurden sowohl ein frequenzverdreifachter Nd:YAG-Laser als auch kostengünstige Hochleistungsleuchtdioden verwendet. Durch die Verwendung dieser Methoden können innerhalb weniger Sekunden die Schichteigenschaften lokal eingestellt werden.

Eine grundlegende ökonomische Betrachtung des Prozesses identifiziert zentrale Einflussgrößen im Hinblick auf die Kosten der Beschichtung im Labormaßstab.

Diese Arbeit soll so Lesern aus der Industrie als Entscheidungsgrundlage für eine Adaptation des Prozesses dienen und Forschern und Entwicklern Ansatzpunkte für eine Weiterentwicklung des Prozesses bieten.

Summary

As electrochemical energy storage devices, primary batteries and accumulators enable the direct conversion of chemically stored energy into electrical energy and vice versa with high efficiency. Due to the high scalability and without emission of pollutants, sales markets for mobile and stationary applications are steadily increasing.

Rechargeable solid-state batteries with a metal lithium electrode are considered the next-generation battery type, with higher achievable energy densities due to the high specific capacity of lithium. However, due to safety concerns, metal lithium electrodes cannot be used in current commercial lithium-ion batteries with a liquid electrolyte. Obstacles are the high reactivity of lithium with liquid electrolytes and the formation of dendrites during operation, which leads to short-circuiting of the battery. The hope for developing competitive all solid-state batteries (ASSB) lies in suppressing dendrite growth by an electrochemically and thermally stable solid electrolyte. The main challenges for the commercial implementation of this technology are insufficient solid-solid contacts between the electrodes and the electrolyte as well as the production of dense thin solid electrolyte films.

Despite high research and development efforts in the past decade, process technologies for the industrial production of solid-state batteries, particularly solid electrolyte films based on oxide ceramics, are still lacking.

This is where this work comes in. With the Powder Aerosol Deposition Method (PAD) a novel coating process for the production of cathode and solid electrolyte films at room temperature in the thickness range of a few micrometers is tested for its functional and economic suitability.

$\text{Al}_{0.02}\text{Li}_{6.025}\text{La}_3\text{Zr}_{1.625}\text{Ta}_{0.375}\text{O}_{12}$ powder, as a representative of oxide ceramic Li ion conducting solid electrolytes, is calcined via the mixed oxide route. The PAD coating process is evaluated concerning the achievable coating quality and process-related influencing variables. Electrochemical measurements on symmetrical cells with metal lithium electrodes enable functional testing of the PAD coatings. Due to the coating mechanism, the deposited films exhibit a high degree of atomic lattice deformation, presumably resulting in reduced mobility of the charge carriers leading to reduced electrical

conductivity. Moderate thermal post-treatment of the deposited layers at 400°C restores film conductivity close to sintered solids. Radiation-induced post-treatments of the solid electrolyte films allow a very local energy input and influence the morphological and functional (top) layer properties. The results differed concerning the radiation source. Thus, a frequency-tripled Nd:YAG laser and low-cost, high-power light-emitting diodes were used. Both methods allow the layer properties to be locally adjusted within a few seconds.

A primary economic consideration of the process identifies key influencing variables concerning the laboratory-scale cost of the coating.

This work is intended to serve readers from the industry as a decision-making basis for adapting the process and to provide researchers and developers with starting points for further development of the process.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Summary	iii
Inhaltsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Lithium-Ionen-Batterien	5
2.2 Aufbau und Funktionsweise von Festkörperbatteriezellen	9
2.3 Eigenschaften und Eignung unterschiedlicher Festelektrolyte	10
2.4 Ionenleitung innerhalb des oxidkeramischen Granatwerkstoffs	11
2.5 Kathodenaktivmaterialien	14
2.6 Aerosolbasierte Kaltabscheidung	16
2.6.1 Apparativer Aufbau	16
2.6.2 Schichtbildungsmechanismus	17
2.6.3 Schichteigenschaften	20
2.6.4 Einfluss einer thermischen Nachbehandlung	21
2.7 Wechselwirkung von Strahlung und Materie	22
3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	25
4 Theoretische Untersuchungen zum Zelldesign	27
4.1 Einfluss der Schichtdicken auf die Energiedichte	27
4.2 Einfluss der Kathodenzusammensetzung auf die Energiedichte	31
5 Experimentelle Durchführung	33
5.1 Pulversynthese von ALLZTO	33
5.2 Beschichtungsanlagen zur Prozessierung der Funktionsschichten	34
5.3 Substratwahl für die elektrochemische Vermessung	38
5.4 Anlagen zur Nachbehandlung von Festelektrolytschichten	40
5.4.1 Ofenbasierte Nachbehandlung	40
5.4.2 Laserbasierte Nachbehandlung	40
5.4.3 LED-basierte Nachbehandlung	41
5.5 Methoden der Charakterisierung	42
5.5.1 Materialwissenschaftliche Methoden	43
5.5.2 Elektrochemische Methoden	44
5.5.1 Optische Methoden	46
6 Schichtherstellung mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung	49
6.1 Pulveranalyse	49

6.1.1 Festelektrolytpulver ALLZTO	49
6.1.2 Kathodenpulver NMC622	53
6.2 Schichtabscheidung	55
6.2.1 Festelektrolytherstellung	55
6.2.2 (Misch-)Kathodenherstellung	60
6.2.3 Halbzellenaufbau	64
7 Elektrochemische Eigenschaften der Festelektrolytschichten	67
7.1 Elektrochemische Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten	67
7.2 Einfluss einer thermischen Nachbehandlung	71
7.3 Einordnung der elektrochemischen Schichteigenschaften	74
8 Laserbasierte Nachbehandlung von Festelektrolytschichten	79
8.1 Morphologischer Einfluss der Laserstrahlung	79
8.2 Einfluss der Laserstrahlung auf die Kristallinität	81
8.3 Reduzierung des Schichtwiderstands	83
8.4 Simulation des Schichtmodells	86
9 Nachbehandlung mittels Hochleistungsleuchtdioden	91
9.1 Einfluss der Bestrahlungsstärke	91
9.2 Einfluss der Bestrahlungsdauer	95
10 Ökonomische Betrachtung der Beschichtungstechnologie	101
11 Fazit	107
12 Anhang	111
A.1 Aufbau und Funktionsweise eines Akkumulators im Lade- und Entladefall	111
A.2 Einfluss der Generatorbandgeschwindigkeit auf die Schichtqualität	112
A.3 Materialparameter zur Bestimmung der theoretischen Energiedichte	113
A.4 Randbedingungen für die Simulation des Zwei-Schicht-Modells	114
A.5 Untersuchungen der LED-Strahlung	115
A.6 Berechnung der Messstellentemperaturen aus Thermospannungen	116
Abkürzungen und Symbole	117
Literaturverzeichnis	121
Verzeichnis eigener Publikationen	133
Danksagung	137