



# Herstellung und Charakterisierung von Lithiumlanthanzirkonat-Funktionsschichten für Lithium-Festkörperbatterien

Thorsten Reppert

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 425

ISBN 978-3-95806-331-0

Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

# **Herstellung und Charakterisierung von Lithiumlanthanzirkonat-Funktionsschichten für Lithium-Festkörperbatterien**

Thorsten Reppert

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 425

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-331-0

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>i</b>
<b>Abkürzungen und Formelzeichen .....</b>	<b>v</b>
<b>1. Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Theorie und Grundlagen.....</b>	<b>9</b>
2.1. Kenngrößen von Batteriezellen.....	9
2.2. Lithium- und Lithiumionenbatterien.....	11
2.2.1. Funktionsprinzip: Primäre und sekundäre LIB.....	12
2.2.2. Stand der Technik.....	15
2.3. Festkörperelektrolyte für Lithiumionenbatterien (LIB).....	16
2.3.1. Sulfid-basierte Elektrolyte.....	19
2.3.2. Phosphat-basierte Elektrolyte.....	19
2.3.3. Oxidische Elektrolyte - Lithiumlanthanzirkonate ( $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ).....	20
2.4. Herstellungsmethoden von keramischen Werkstoffen.....	24
2.4.1. Festkörperreaktionen.....	24
2.4.2. Mechanisches Legieren.....	25
2.4.3. Sol-Gel-Prozess und Pechini-Synthese.....	26
2.4.4. Sprühtrocknung und -Pyrolyse.....	26
2.5. Prozesstechnische Anwendung von Festkörperelektrolyten.....	28
2.5.1. Dünnschichtabscheidung für LIB.....	28
2.5.2. Folienguss von Funktionsschichten.....	29

2.5.3.	Schlickerzusammensetzung .....	33
2.5.4.	Allgemeines Sintern.....	38
<b>3.</b>	<b>Experimentelle Methoden .....</b>	<b>43</b>
3.1.	Elektrolytpulversynthese.....	43
3.1.1.	Festkörperreaktionen.....	43
3.1.2.	Sprühpyrolyse .....	44
3.1.3.	Sintern von Elektrolytpellets.....	45
3.2.	Folienguss von Funktionsschichten .....	45
3.2.1.	Gießanlage .....	45
3.2.2.	Schlickerentwicklung.....	47
3.2.3.	Dispergierstudie .....	47
3.2.4.	Deflokkulationsversuch .....	48
3.2.5.	Schlickerherstellung.....	48
3.2.6.	Sintern von Folien.....	49
3.3.	Charakterisierungsmethoden.....	50
3.3.1.	Kristallstrukturbestimmung .....	50
3.3.2.	Chemische Charakterisierung .....	57
3.3.3.	Mikrostruktur und Materialeigenschaften.....	58
<b>4.</b>	<b>Synthese und Charakterisierung von Lithiumlanthan-zirkonaten (LLZO) .....</b>	<b>65</b>
4.1.	Charakterisierung der synthetisierten Pulver .....	66
4.1.1.	Partikelgrößenverteilung und spezifische Oberfläche .....	67
4.1.2.	Zusammensetzung der LLZO-Festkörperelektrolyte.....	70
4.1.3.	pH-Wert und Zeta-Potential der LLZO-Pulver.....	73
4.1.4.	Vergleich der Synthesemethoden .....	73
4.1.5.	Fazit Synthese und Charakterisierung I.....	77
4.2.	LLZO-Presslinge – Einfluss von Prozessparametern.....	78
4.2.1.	Einstellen der thermischen Prozessparameter.....	78

---

4.2.2.	Auswahl von Substrat- und Tiegelmateriale.....	84
4.2.3.	Einfluss der Atmosphäre.....	86
4.2.4.	Wasserfreie Elektrolytverarbeitung .....	92
4.2.5.	Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften von LLZO-Presslingen.....	93
4.2.6.	Einfluss der Substitution auf die sinterbedingte ionische Leitfähigkeit ....	101
4.2.7.	Fazit Synthese und Charakterisierung II.....	106
4.3.	Einfluss der Substitution auf Kristallstruktur und Lithiumleitfähigkeit.....	107
4.3.1.	Kristallstruktur der LLZO-Festkörperelektrolyte .....	107
4.3.2.	Einfluss der Substitution auf die Kristallstruktur.....	113
4.3.3.	Lithiumionenleitung der LLZO-Festkörperelektrolyte.....	121
4.3.4.	Einfluss der Substitution auf Lithiumionenleitung.....	127
4.3.5.	Fazit Synthese und Charakterisierung III .....	132
<b>5.</b>	<b>Funktionsschichten für Li-ASSB.....</b>	<b>135</b>
5.1.	Schlickerentwicklung.....	135
5.2.	Anpassung der Schlickerkomponentenverhältnisse für Folien-guss .....	143
5.3.	Sinterversuche von foliengegossenen LLZO-Filmen .....	146
5.4.	Fazit Funktionsschichten.....	154
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>155</b>
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>161</b>
<b>8.</b>	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>171</b>
<b>9.</b>	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>179</b>
<b>10.</b>	<b>Anhänge .....</b>	<b>181</b>
10.1.	Tabelle der Atompositionen und Besetzungszustand der mittels Rietveld-Methode verfeinerten tetragonalen LLZO-Phasen .....	182
10.2.	Tabelle der Atompositionen und Besetzungszustand der mittels Rietveld-Methode verfeinerten kubischen Al-substituierten LLZO-Phasen .....	183

10.3. Atompositionen und Besetzungszustand der mittels Rietveld-Methode verfeinerten kubischen Tantal substituierten LLZO-Phasen .....	184
10.4. Übersicht der Schlickerversuche .....	185
10.5. Foliengieß-Sintermatrix .....	187

Energie & Umwelt / Energy & Environment  
Band / Volume 425  
ISBN 978-3-95806-331-0

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

